基于喹啉衍生物的汞离子选择性荧光传感分子的合成与应用

陶文波　胡乃梁*　王　辉
（安徽大学化学化工学院　合肥 230039）

摘　要　合成一种新型开-关（ON-OFF）型汞离子荧光传感分子 triquinolin-8-yl benzene-1,3,5-tri-carboxylate（TQBTC）。采用 FT-IR、元素分析、^{1}H NMR 测试技术对其结构进行了表征。在对其荧光性质的研究中发现，TQBTC 的乙腈-水溶液在 253.0 nm 波长辐射激发下于 616.0 nm 处发射强荧光，且对汞离子络合有较好的选择性。TQBTC 与 Hg（Ⅱ）可形成 1∶3 型络合物，同时使荧光线性猝灭，TQBTC 可作为 Hg（Ⅱ）的荧光传感分子。建立了一种测定 Hg（Ⅱ）的灵敏分析方法。Hg（Ⅱ）浓度在 0～30 μmol/L 的范围内与 TQBTC 的荧光猝灭呈线性关系，方法检出限为 0.838 μmol/L。方法应用于实际样品中 Hg（Ⅱ）的检测，获得满意结果。

关键词　喹啉，汞离子，荧光猝灭，荧光传感分子
中图分类号：O657.3　　文献标识码：A　　文章编号：1000-0518（2010）06-0732-05
DOI：10.3724/SP.J.1095.2010.90588

在化学毒物学和环境科学中，针对过渡金属离子设计的高灵敏度荧光传感分子的合成与应用受到越来越多的关注[1,2]。Hg（Ⅱ）是一种有毒的重金属离子，它可引起生物体严重的神经毒害、遗传毒性和免疫毒性的作用，环境中的汞污染是人类和其它有机体的严重危害。针对无机物 Hg（Ⅱ）或是有机汞化合物，发展和研制高选择性和高灵敏度的 Hg（Ⅱ）荧光传感分子一直受到重视[3,4]。现有的 Hg（Ⅱ）荧光传感分子一般基于当加入目标分析物时会使体系的荧光在某一范围内线性猝灭或线性增强，前者为开-关（ON-OFF）型而后者为关-开（OFF-ON）型[5,6]。8-羟基喹啉（8-HQ）及其衍生物是重要的金属离子螯合剂，而且在合成荧光传感分子、磁性配合物及生物成像等方面有重要应用[7,8]。目前，关于在 8-HQ 的芳环上引入各种官能团来提高对过渡金属离子的选择性，设计新颖的 OFF-ON 型荧光传感分子的报道较多[9]，但对于 8-HQ 的—OH 官能团化的荧光传感分子目前开发较少[3,10]。本文以 8-HQ 和均苯三甲酸为基本原料，使 8-HQ 的—OH 酯化，合成了一种新化合物（triquinolin-8-yl-benzene-1,3,5-tricarboxylate，TQBTC）。试用各种金属离子对其进行络合反应，发现 TQBTC 对汞离子有较好的选择性，络合比为 1∶3，同时对原荧光强度有线性猝灭效应，构建了一种 ON-OFF 型汞离子选择性荧光传感分子。建立了一种测定 Hg（Ⅱ）的新方法，线性范围 0～30 μmol/L，方法检出限 0.838 μmol/L。

1　实验部分

1.1　仪器和试剂

NEXUS-870 型傅里叶变换红外光谱仪（美国 Nicolet 公司）；Bruker AV 400 型核磁共振仪（瑞士 Bruker 公司），内标 TMS，溶剂 DMSO-d_6；Vario EL III 型元素分析仪（德国元素分析系统公司）；F-4500 型荧光光度计（日本 Hitachi 公司）；pHS-2 型 pH 计（上海雷磁仪器厂）。

1,3,5-苯三甲酸（H_3btc）、8-羟基喹啉、二氯亚砜（$SOCl_2$）、*N*,*N*-二甲基甲酰胺（DMF）、四氢呋喃（THF）、三乙胺（TEA）乙腈（MeCN）及各种过渡金属离子的硝酸盐。Hg（Ⅱ）的标准溶液为 0.12 mmol/L。pH＝7的 KH_2PO_4-NaOH 缓冲溶液。

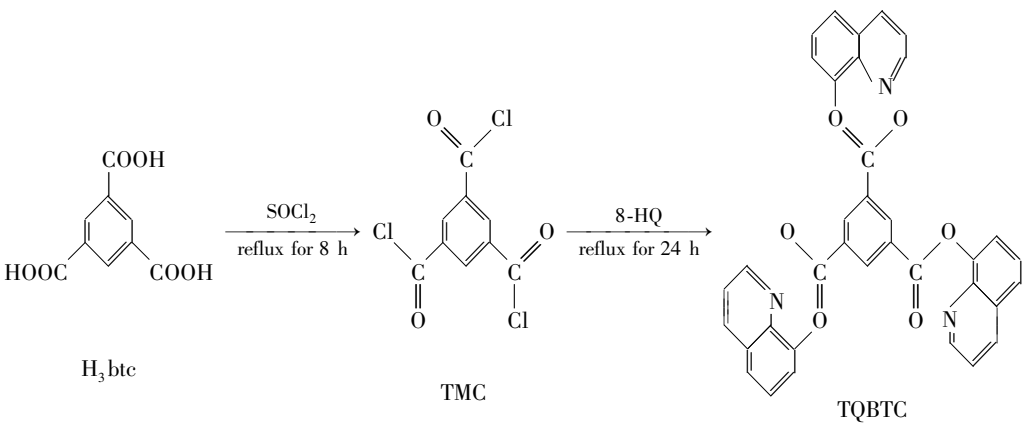
试剂除 MeCN 为色谱纯外其余均为分析纯，除特别说明外，试剂不经处理直接使用。实验用水为二

2009-09-12 收稿，2009-12-25 修回
国家自然科学基金（20871039）资助项目
通讯联系人：胡乃梁，男，教授；E-mail：hnailiang@126.com；研究方向：光谱分析化学

次亚沸蒸馏水。

1.2　中间体 1,3,5-苯三甲酰氯(Trimesoyl chloride,TMC)的合成

参照文献[11]方法,称取 4.2026 g(0.02 mol)干燥的 H_3btc,加入到配有电磁搅拌器的 250 mL 三口圆底烧瓶中,强烈搅拌下加入 50 mL $SOCl_2$ 和催化剂 DMF(1 滴)。混合物在 80 ℃下回流 8 h 得亮黄色溶液。减压蒸出过量的 $SOCl_2$ 得无色液体并缓慢结晶,产物为 TMC。合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1　Synthetic route of TMC and triquinolin-8-yl benzene-1,3,5-tricarboxylate

1.3　TQBTC 的合成

称取干燥的 8.709 2 g(0.06 mol)8-HQ 溶于 50 mL THF 和 9 mL TEA 的混合溶剂中,在 0 ℃下滴加上述 TMC 的 THF(20 mL)溶液,滴完后再补加 2 mL TEA,于 60 ℃下回流 24 h 得白色沉淀,抽滤并依次用 60 ℃蒸馏水、pH = 8.0 的 NaOH 溶液及甲醇溶液洗涤产品,60 ℃真空干燥得 10.20 g 白色固体,产物为 TQBTC,产率 86.21%(按 H_3btc 计算)。合成路线见 Scheme 1。

1.4　汞离子的测定

于 25 mL 容量瓶中,分别加入 6.25 mL 浓度为 40 μmol/L TQBTC 的 $V(MeCN):V(H_2O)$ = 95:5 溶液,加 pH = 7.0 的 KH_2PO_4-NaOH 缓冲溶液 3 mL,然后依次加入不同量的 0.12 μmol/L 汞标准溶液及待测样品溶液,用 $V(MeCN):V(H_2O)$ = 95:5 定溶,摇匀,室温放置 5 min 后,在 1.0 cm 的石英比色皿中,以 $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ = 253.0 nm/616.0 nm(slit = 5/10)处测量溶液的荧光强度,以不加 Hg(Ⅱ)的 TQBTC 的荧光强度 I_0 和加入 Hg(Ⅱ)的 TQBTC 荧光强度 I 的比值(I_0/I)对加入 Hg(Ⅱ)的浓度作工作曲线。最后测定待测样品的荧光强度,按工作曲线计算 Hg(Ⅱ)浓度。

2　结果与讨论

2.1　TQBTC 的表征

TQBTC 的薄层色谱只显示 1 个点。元素分析 $C_{36}H_{21}N_3O_6$ 实验值(计算值)/%:C 74.82(73.09),H 3.66(3.58),N 7.25(7.10),O 16.30(16.23),二者数值基本吻合。FT-IR(KBr disc)[12]:3000 ~ 3200 cm^{-1} 处为芳环上 C—H 伸缩振动吸收峰;1735 cm^{-1} 为芳香酸酚酯的酯羰基 C═O 伸缩振动吸收峰;1630 ~ 1450 cm^{-1} 处为芳环骨架振动吸收峰;1210 cm^{-1} 处为酚酯 CO—O 不对称伸缩振动吸收峰;1000 cm^{-1} 处为 O—C—C 的不对称伸缩振动;730、800 和 900 cm^{-1} 处 3 个峰对应于 1,3,5-三取代的苯环上的 C—H 面外振动和芳环 C—C 骨架振动。^1H NMR(400 MHz,DMSO-d_6),δ:7.630 ~ 7.661(m,1H),7.735(t,1H,J = 7.6 Hz),7.857(d,1H,J = 7.6 Hz),8.027(d,1H,J = 8.4 Hz),8.518(d,1H,J = 8.4 Hz),8.929(d,1H,J = 4.0 Hz),9.273(s,1H)。以上表征结果说明,目标化合物 TQBTC 合成成功。

2.2　TQBTC 的荧光性质

实验发现,TQBTC 比 8-HQ 有较强的荧光,主要因为喹啉的—OH 酯化后抑制了光致电子转移过程(PET)[8,10]。在 $V(MeCN):V(H_2O)$ = 95:5 溶液中,TQBTC 在 253.0 nm 的激发光照射下于 616.0 nm 发射荧光,用不同的金属离子测试,观察它们对荧光强度的影响发现,该溶液的荧光强度对 Hg(Ⅱ)敏感,

而且是明显的猝灭作用,可能是因为荧光物质的激发态分子比基态分子更容易与其它物质的分子或离子发生电荷作用,而 TQBTC 中的 N 和 O 具有给电子效应,Hg(Ⅱ)是电子受体物质,可与激发态 TQBTC 进行电荷转移,使激发态分子的能量降低,故显示出荧光强度下降[13]。进一步试验发现,其荧光猝灭随着 Hg(Ⅱ)浓度的不同,在一定范围内呈线性关系(见图1)。据此,以 TQBTC 对汞的选择性而产生的荧光变化性质,构建了一种 ON—OFF 型荧光传感分子,用该荧光传感分子建立了一种测定 Hg(Ⅱ)的灵敏分析方法。作为荧光传感分子,TQBTC 有如下优点:(1)产物具有对称结构,有多个相同环境的金属离子络合点,可以产生信号放大效应[14];(2)利用酯羰基和喹啉 N 原子共同参与和过渡金属离子的络合,提高了对特定金属离子络合的选择性[15]。

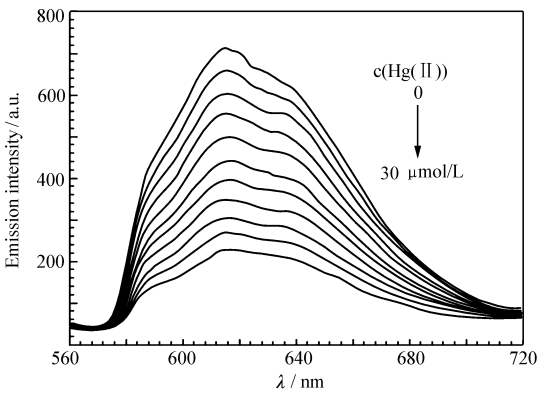


图1 汞对 TQBTC 的荧光猝灭效应

Fig. 1 Fluorescence quenching effect of Hg(Ⅱ) on TQBTC

c(TQBTC) = 10 μmol/L,

c(Hg(Ⅱ))/(μmol·L^{-1}):0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30,

λ_{ex} = 253.0 nm

2.3 试剂用量的影响

实验表明,在 V(MeCN):V(H_2O) = 95:5 混合溶液中(以下实验溶剂相同),当 c(TQBTC) = 10 μmol/L时,体系荧光猝灭值大且保持稳定,浓度大或过小时荧光猝灭值均不稳定,不利于获得良好的线性范围。故本实验选用40 μmol/L 的 TQBTC 溶液,用量为6.25 mL。

2.4 反应温度和时间的影响

测试结果表明,温度对 Hg(Ⅱ)与 TQBTC 的络合速率影响不大,选用室温操作即可。多次实验表明,Hg(Ⅱ)与 TQBTC 在室温下反应5 min 后荧光强度相对稳定(见图2),选用反应时间为5 min。

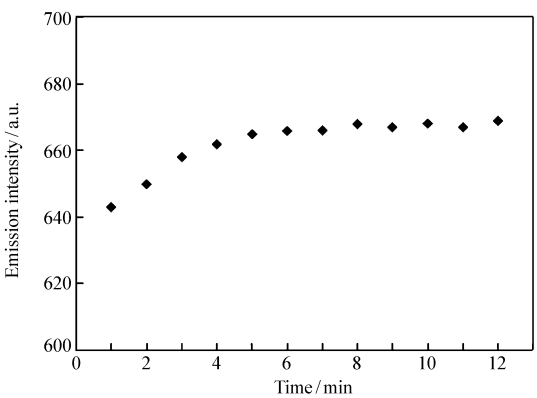


图2 室温下时间对 TQBTC 与汞反应体系的影响

Fig. 2 Effect of time on the emission intensity of TQBTC-Hg(Ⅱ) complex at room temperature

c(TQBTC) = 10 μmol/L,

c(Hg(Ⅱ)) = 3.0 μmol/L, λ_{ex} = 253.0 nm

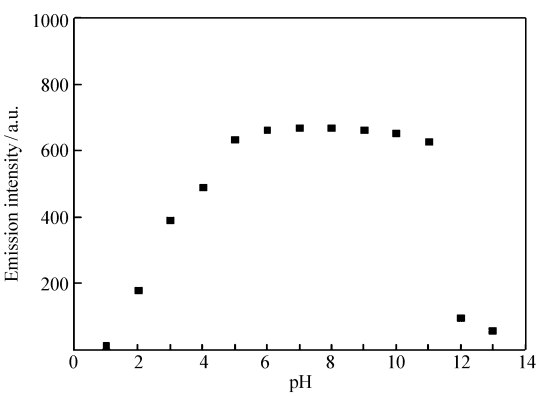


图3 pH 对 TQBTC 荧光强度的影响

Fig. 3 Effect of pH on emission intensity of TQBTC

c(TQBTC) = 10 μmol/L,

λ_{ex} = 253.0 nm

2.5 pH 介质条件的影响

溶液的 pH 值往往对体系荧光光谱的峰形或发射强度会有一定的影响,用不同 pH 值缓冲溶液做介质。实验结果表明,pH 值影响 TQBTC 荧光强度值(见图3)。从图中可见,其最佳 pH 值为6.0~9.0,本实验选择 pH = 7 条件下测试。故加入3 mL pH = 7.0 的 KH_2PO_4-NaOH 缓冲溶液。

2.6 试剂加入顺序和表面活性剂的影响

按实验方法,改变 Hg(Ⅱ)、TQBTC、乙腈的加入顺序。结果表明,对体系的荧光影响不大。表面活

性剂在光度分析中往往会起到增溶、增敏、增效的作用,以常用的阴、阳及非离子表面活性剂试验,未发现对本实验适用的表面活性剂。

2.7　络合物的组成与络合模式

以等摩尔系列法和连续变化法测定了配合物的组成。实验结果表明,c(TQBTC):c(Hg(Ⅱ)) = 1:3。根据测定结果可以推测,络合物的可能结构如图 4 所示。

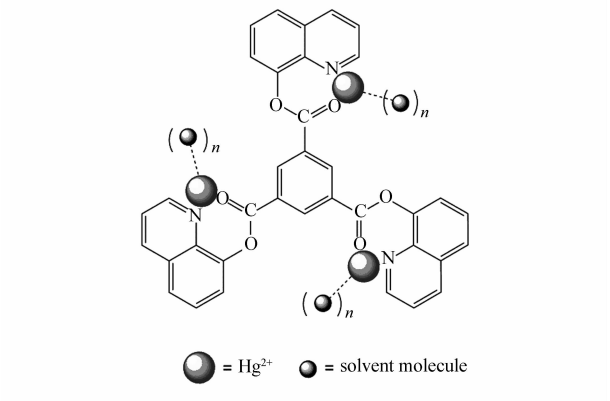


图 4　TQBTC 与 Hg(Ⅱ)的络合模式

Fig. 4　Proposed binding mode of TQBTC with Hg(Ⅱ)

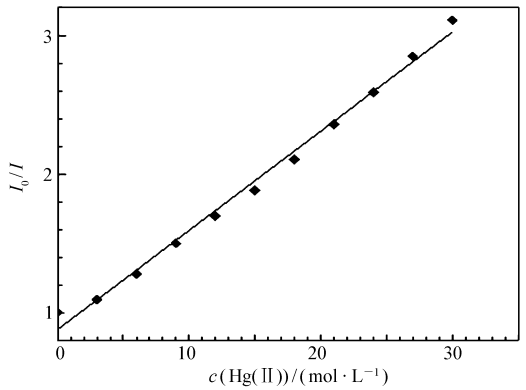


图 5　荧光猝灭法测汞的标准曲线

Fig. 5　Working curve of fluorescence quenching by Hg(Ⅱ)

c(TQBTC) = 10 μmol/L, λ_{ex} = 253.0 nm

2.8　标准曲线的测定与绘制

按实验方法绘制了测定汞的工作曲线。实验表明,Hg(Ⅱ)浓度在 0 ~ 3.0 × 10^{-5} mol/L 范围内与荧光的猝灭呈良好的线性关系,标准曲线如图 5 所示。其回归方程 I_0/I = 0.07157c(Hg(Ⅱ)) + 0.87695;相关系数 r = 0.9961,按 IUPAC 规定的检出限 $c_L = k\sigma/s$,式中,k = 3(置信水平为 90% 时),σ 为试剂空白测定值的标准偏差,s 为工作曲线的斜率。本实验 σ = 0.02(n = 9),s = 0.07157,则检出限为 0.838 μmol/L。

2.9　共存离子的影响

按实验方法研究了常见金属离子对 0.04 g/L Hg(Ⅱ)测定结果的影响,相对误差在 ±5% 以内,共存离子允许量为 Na^+、K^+、Li^+、Mg^{2+}、Ga^{2+}、Cl^-、NO_3^-、ClO_4^-、SO_4^{2-}(1000 μg 以上);CO_3^{2-}(500 μg);Cd^{2+}、Ag^+(200 μg);Zn^{2+}、Co^{2+}、Cr^{3+}、Ni^+(100 μg);Mn^{2+}、Al^{3+}(150 μg);Pb^{2+}(50 μg);Cu^{2+}(45 μg);Fe^{3+}(30 μg)。测定结果显示,Pb^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}这3 个离子干扰会比较严重,可以用质量体积比 2.0% 焦磷酸钠、1.0% 柠檬酸钠和 1.0% 氟化钠的混合溶液隐蔽,提高选择性。

2.10　样品分析

取 2 L 水样,先蒸发至约 50 mL,再经消化处理[16],蒸去大部分溶液(残留 5 ~ 15 mL),取1.0 mL待测液于 25 mL 的容量瓶中,再加入 1.0 mL 混合隐蔽剂,按实验方法测定,结果见表 1。

表 1　实际样品中加入 Hg(Ⅱ)的测定结果(n = 6)

Table 1　Determination results of samples with Hg(Ⅱ) added(n = 6)

Sample	The proposed method/(μg·L^{-1})	RSD/%	Added/(μg·L^{-1})	Found/(μg·L^{-1})	Recovery/%
Tap water	0.000	2.36	5.000	4.990	99.8
Water from swan pond	12.32	2.85	10.00	10.26	102.6
Waste water in lab	67.58	3.79	30.00	30.98	103.3

参　考　文　献

1　Prodi L, Bolletta F, Montalti M, Zaccheroni N. *Coord Chem Rev*[J], 2000, **205**(1): 59

2　Valeur B, Leray I. *Coord Chem Rev*[J], 2000, **205**(1): 3

3 Nolan E M, Lippard S J. *Chem Rev*[J], 2008, **108**(9): 3443
4 Ono A, Togashi H. *Angew Chem Int Ed*[J], 2004, **43**(33): 4300
5 Pallavicini P, Diaz-Fernandez Y A, Pasotti L. *Coord Chem Rev*[J], 2009, **253**(18): 2226
6 Lodeiro C, Pina F. *Coord Chem Rev*[J], 2009, **253**(9): 1353
7 Cheng X N, Zhang W X, Chen X M. *J Am Chem Soc*[J], 2007, **129**(51): 15738
8 JIANG Lin-Ling(蒋林玲), DING Li-Ping(丁立平), HU Dao-Dao(胡道道), FANG Yu(房喻). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2006, **23**(10): 1 069
9 Wang H H, Gan Q, Wang X J, Xue L, Liu S H, Jiang H. *Org Lett*[J], 2007, **9**(24): 4995
10 Zhang H, Han L F, Zachariasse K A, Jiang Y B. *Org Lett*[J], 2005, **7**(19): 4217
11 Davis M C. *Synth Commun*[J], 2007, **37**(9): 1457
12 Pretsch E, Bühlmann P, Affolter C, Auths(著). RONG Guo-Bin(荣国斌) Trans(译), ZHU Shi-Zheng(朱士正) Proof(校). Structure Determination of Organic Compounds Tables of Spectral Data(波普数据表-有机化合物的结构解析)[M]. Shanghai(上海): East China University of Science and Technology Press(华东理工大学出版社), 2002: 10.
13 JIE Nian-Qin(揭念琴), YANG Jing-He(杨景和), FU Wei(傅伟), ZHANG Ren-Xiu(张仁秀). *Chinese J Anal Chem*(分析化学)[J], 1994, **22**(8): 864
14 Swager T M. *Acc Chem Res*[J], 1998, **31**(5): 201
15 Vaswani K G, Keränen M D. *Inorg Chem*[J], 2009, **48**(13): 5797
16 LI Shu-Xin(李述信) Chief-Edr(主编). Pretreatment of Analytic Samples(分析样品的预处理)[M]. Beijing(北京): Press of The Council for Spectroscopy of The Chinese Optical Society(中国光学学会光谱专业委员会出版社), 1985: 371

Synthesis and Application of Selective Fluorescent Chemosensor for Hg(Ⅱ) Based on Quinoline Derivatives

TAO Wen-Bo, HU Nai-Liang*, WANG Hui
(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei* 230039)

Abstract A new ON-OFF fluorescent chemosensor (triquinolin-8-yl benzene-1,3,5-tricarboxylate, TQBTC) has been synthesized and characterized by FT-IR, elemental analysis and ^{1}H NMR. Fluorescence studies indicate that the acetonitrile-H_2O solution of TQBTC shows an emission band centered at 616.0 nm when excited at 253.0 nm. TQBTC could selectively complex with mercury at a coordination ratio of 1∶3 result in a linear quenching of the emission. Consequently, TQBTC can be used as a fluorescent chemosensor for selective sensing of Hg(Ⅱ) and a sensitive method of detection of Hg(Ⅱ) has thus been established. The emission of TQBTC is quenched linearly when Hg(Ⅱ) is added quantitatively in the range of 0 ~ 30 μmol/L. The detection limit is 0.838 μmol/L. Application of this method to the detection of Hg(Ⅱ) in water samples shows satisfactory results.

Keywords quinoline, mercury ion, fluorescence quenching, fluorescent chemosensor