

蒽衍生物自组装膜的制备及其对金属离子的识别作用

邱 琳^{1,2} 刘德军¹ 张 宇³ 何卫江^{*,1}

(¹ 南京大学化学化工学院配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

(² 江苏大学化学化工学院, 镇江 212013)

(³ 淮阴师范学院化学系, 江苏省低维材料重点建设实验室, 淮安 223300)

摘要: 本文制备了石英基片表面的蒽甲基胺自组装膜, 荧光光谱测试结果表明该膜在 450~500 nm 波段产生较强的 excimer 发射峰, 这应与成膜分子的有序排列加强了蒽环间的相互作用有关。利用该自组装膜通过固/液界面相互作用实现了 Zn^{II} 和 Ag^{I} 的荧光识别。不同金属离子与膜分子结合对蒽环排列产生的不同影响是实现识别的主要机制。

关键词: 自组装膜; 荧光; 金属离子; 分子识别; 蒽

中图分类号: O613.72; O614.24¹; O614.122 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)10-1745-05

Preparation of an Anthracene-derived Self-assembled Monolayer and Its Fluorescent Recognition for Metal Ions

QIU Lin^{1,2} LIU De-Jun¹ ZHANG Yu³ HE Wei-Jiang^{*,1}

(¹State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Coordination Chemistry Institute,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013)

(³Jiangsu Key Laboratory for Chemistry of Low-Dimensional Materials, Huaiyin Teachers College, Huai'an, Jiangsu 223300)

Abstract: A self-assembled monolayer of aminomethyl anthracene on quartz plate was prepared. Fluorescent spectroscopic study demonstrated a strong excimer emission band between 450 nm and 500 nm, suggesting the effective-interaction between anthracene planes due to the high order of molecules in the monolayer. The self-assembled monolayer could recognize Zn^{II} and Ag^{I} by fluorescence determination after the interfacial solid/liquid molecular interaction. The variable-interaction between anthracene planes induced by different metal ions may be the origin for the recognition.

Key words: self-assembled monolayer; fluorescence; metal ions; molecular recognition; anthracene

利用分子荧光的高灵敏度和选择性, 设计并合成具有特定目标靶向的荧光受体, 实现对溶液中特定物种如锌离子的检测或监控具有重要的实际应用价值^[1]。该方法一般要求受体与所检测对象能同时溶于某种溶剂, 而溶剂对荧光也有明显的影响, 有可能降低检测的灵敏度, 因此荧光分子的设计与

合成是一项具有挑战性的工作。界面分子修饰的固相体系由于主客体作用发生在固/液界面, 检测过程不破坏试样本体溶液、不需寻找特别溶剂等优势, 近年来在分子检测和分离研究中受到广泛重视。Leblanc 等最近利用偶联金属配位团的荧光类脂分子制备的 LB 膜, 实现了对铜离子的选择性识别^[2]。

收稿日期: 2006-06-05。收修改稿日期: 2006-08-07。

国家自然科学基金资助项目(No.20571043)。

*通讯联系人。E-mail: hewei69@nju.edu.cn

第一作者: 邱琳, 女, 27 岁, 硕士研究生; 研究方向: 生物无机。

但 LB 膜稳定性较差,限制了该方法在实际中的应用。自组装单分子膜(Self-assembled monolayer, SAM)是构膜分子通过与基材间的化学作用及成膜分子间的非共价作用而自发在基材表面形成的一种热力学稳定且排列规则的单层分子膜^[3]。自组装膜兼有化学吸附膜的稳定性和 LB 膜的有序性,使得溶解性不好的受体同样有可能成为性能独特的传感膜。Reinhoudt 等已利用石英表面的荧光分子自组装膜实现了对某些阴离子的荧光传感识别,尤其是利用了固/液界面上客体分子与荧光分子相互作用的特殊性,实现了荧光的不同响应,观察到了不同预组装分子及表面结构对客体选择性的影响^[4]。在这些研究中人们发现,成膜分子间的排列对膜的识别性能有显著的影响,不同的组装分子或不同的组装条件均有可能导致不同的识别性能。

本文利用氨基与芳醛缩合形成 Schiff 碱的性能,将具有荧光性质的蒽负载到了光通透的石英基片上。将 Schiff 碱亚胺还原形成胺不仅提高了膜的稳定性,同时还提供了金属离子的配位位点。初步的研究结果表明该组装体系对金属离子具有明显

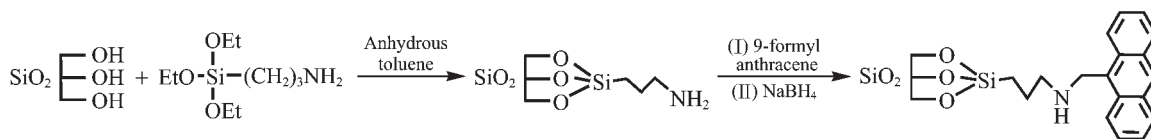
的荧光识别功能。

1 实验部分

溶剂及常用试剂均为分析纯。3-氨丙基三乙氧基硅烷购自 Acros。实验中基片洗涤用水为二次蒸馏水,甲苯经过无水处理,其余溶剂与试剂都直接用于实验。9-蒽甲醛按照文献^[5]方法由蒽和三氯氧磷制得,并经核磁共振谱鉴定。

1.1 蒽甲基胺自组装膜的制备

所有的实验玻璃器皿和石英基片(1.0 cm × 3.0 cm, 厚度 0.1 cm, 购自南京第 55 研究所)均在 90 °C Piranha 溶液(浓硫酸/33% 双氧水, 3:1, V/V)中浸泡 1 h, 然后用大量的二次蒸馏水冲洗, 并且迅速用氮气吹干^[6,7]。吹干后的石英片在 100 °C 的烘箱中处理 1 h 并冷至室温备用。在氮气保护下, 将上述预处理的石英片在 50 °C 3-氨丙基三乙氧基硅烷的无水甲苯溶液中(3 mmol · L⁻¹)浸泡 8 h。处理完毕后, 基片用无水甲苯冲洗 4 次以除去多余的硅烷和聚合物。然后再用甲醇和甲苯超声交替冲洗去除表面吸附物, 氮气吹干后获得氨基化石英片^[8]。



式 1 石英基片表面蒽甲基胺自组装膜的制备

Scheme 1 Preparation of the self-assembled monolayer of 9-aminoethyl anthracene on the surface of hydrophilic quartz slide

氨基化石英片 45 °C 下在 4.4 mmol · L⁻¹ 9-蒽甲醛的乙醇溶液中浸泡 1 d, 用大量乙醇冲洗后在室温下将其浸泡在 110 mL 乙醇中。1 h 内将 0.5 g 硼氢化钠分 4 次加入溶液还原亚胺。维持反应 10 h 后取出石英片并用乙醇超声清洗 20 min。再经乙腈冲洗及氮气吹干后得到蒽甲基胺自组装膜修饰的石英片。

1.2 蒽甲基胺自组装膜修饰的石英片与金属离子的作用及荧光测试

自组装完成后的石英片分别在 Zn^{II}、Cu^{II}、Fe^{III}、Ag^I 的乙腈溶液中浸泡以完成界面主客体作用。为研究自组装膜的敏感性, 分别进行了 1 × 10⁻⁶、1 × 10⁻⁵ 和 1 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ 3 个浓度下的测试。为保证界面主客体作用的充分完成及了解膜的稳定性, 分别对照研究了不同浸泡时间(3 h, 1、3、5、7 d, 金属离子浓度为 1 × 10⁻⁵ mol · L⁻¹)的影响。取出后先后用乙醇和二次蒸馏水超声清洗, 氮气吹干, 然后进行

荧光光谱测试。荧光光谱测试使用 48000DSCF 型荧光光谱仪测定。采用 HECD 激光器作为荧光光谱测定的激发光源。一般蒽类化合物采用 373 nm 光源为激发光, 由于仪器所配置的光源波长所限, 选择相近的 325 nm 作为激发波长。光谱采集时样品面与入射光成 45° 角。每个样品采集 4 个点的荧光光谱并取其平均值。本文还进行了空白乙腈溶液的对照实验。该自组装膜对金属离子混合溶液的识别实验则在 Zn^{II}、Cu^{II}、Fe^{III} 和 Ag^I 浓度均为 1 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ 的乙腈溶液中进行, 浸泡时间为 1 d。

2 结果与讨论

2.1 蒽基自组装膜的制备及其荧光光谱

为保证荧光识别的重复性、可靠性和提高组装效率, 必须对样品进行严格的表面处理和清洗。实验中我们使用 Piranha 溶液对石英片进行清洁处理, 一方面通过强烈氧化清除石英表面的杂质, 另

一方面可使石英表面均匀地羟基化, 有利于下一步与 3-氨丙基三乙氧基硅烷反应实现偶联。同时为了避免器皿带来污染, 因此对所使用的器皿也必须进行同样的清洁处理。

由于 3-氨丙基三乙氧基硅烷可与水反应生成硅胶并沉积在石英表面, 影响自组装膜的均匀性并可能妨碍进一步的界面主客体作用, 因此, 经 Piranha 溶液处理和二次蒸馏水清洗的石英片还必须经过干燥处理去除表面吸附的水分。表面硅烷偶联完成之前样品的氮气保护及无水甲苯的使用都是为了避免这种影响。每一步表面反应后都需要进行彻底的清洗以除去物理吸附的反应物和溶剂, 提高下一步反应的均一性。全部组装结束后必须对样品进行彻底的超声清洗, 并将溶剂脱尽。

荧光光谱测试发现, 空白石英片没有明显荧光, 而表面经自组装修饰的石英片在 400~610 nm 间出现了明显的荧光信号(图 1), 证实荧光团蒽已组装到了石英片上。同时多点测试发现在上述严格组装条件下获得的自组装膜比较均匀, 而未严格进行表面清洗、无水控制和物理附着物去除的组装膜的各点荧光光谱有较大的不同。普通蒽类化合物在溶液中的发射峰一般在 403、420 和 450 nm 附近, 在石英基片上这几个峰虽然仍可以辩识, 但更为明显的发射峰主要是在 450~500 nm 间的宽峰及更高波长的肩峰。这可能是由于自组装膜有较高的有序

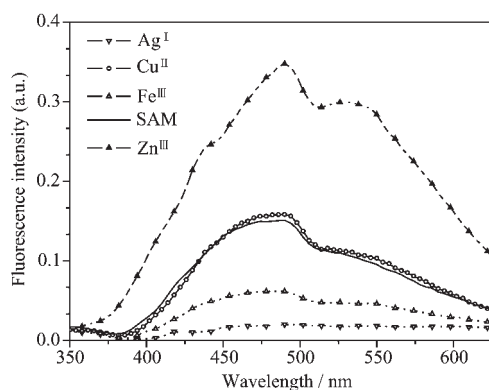


图 1 石英表面蒽自组装膜(SAM)及其经不同金属离子乙腈溶液(金属离子浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)浸泡后的荧光光谱(激发波长 325 nm)

Fig.1 Fluorescence spectra of anthracene-derived self-assembled monolayer on the surface of quartz before and after marination in acetonitrile solutions containing Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ag^+ ($1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), respectively (excitation wavelength 325 nm)

性, 成膜分子蒽平面有序平行排列导致了明显的芳香平面间相互作用, 形成了强烈的 excimer 发射峰(图 2)。事实上人们在硅胶颗粒的荧光分子的自组装中已观察到了类似现象^[8]。类似的芳香化合物蒽在石英片上的自组装膜同样显示了较强的 excimer 发射峰^[7]。

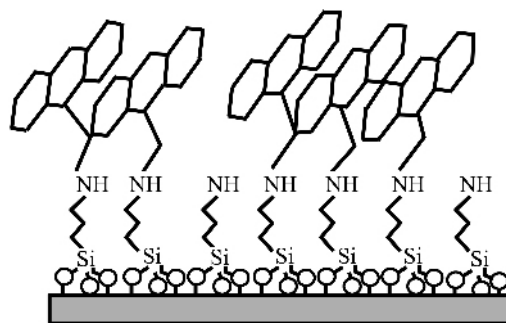


图 2 石英片表面成膜蒽分子排列示意图

Fig.2 Schematic diagram showing possible parallel array of anthracene planes in the self-assembled monolayer on quartz plate

2.2 界面荧光识别研究

该自组装膜修饰的石英片具有很强的疏水性, 水溶液难以浸润, 不利于固/液界面的主客体作用, 因此自组装膜与金属离子的相互作用是在对自组装膜有良好浸润性的乙腈溶液中进行。分别对蒽自组装膜修饰的石英片及其经不同金属离子乙腈溶液或空白溶液浸泡处理的石英片进行荧光光谱测定。对比荧光光谱发现, 用空白溶液浸泡一周并未明显改变自组装膜的荧光光谱, 表明该膜具有较好的稳定性。同一种金属离子溶液($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)不同浸泡时间获得的荧光光谱表明浸泡一天与浸泡一周具有类似的光谱变化, 而 3 h 的浸泡导致的光谱改变相对较小。这表明界面主客体作用在浸泡 1 d 后基本达到平衡。下文中标识实验浸泡时间均为 1 d。

当金属离子浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 自组装膜荧光光谱测定发现经 Fe^{3+} 和 Ag^+ 溶液浸泡后自组装膜荧光出现了不同程度的下降, 其中 Ag^+ 导致的猝灭效应更为明显。 Cu^{2+} 对荧光强度的影响则并不明显。 Zn^{2+} 浸泡处理导致了荧光增强, 无论是蒽单体的发射峰还是 excimer 发射峰, 发射强度都出现了明显的升高, 尤其是单体发射峰增强更为明显, 约增强了 2.5 倍(417 nm), 而 excimer 发射峰增强约为 1.3 倍(图 3)。这应归因于 d^{10} 构型 Zn^{2+} 与 PET 荧光团蒽偶联的氨基配位导致的荧光增强效应(metal

chelation enhancement of fluorescence, MCHEF 效应)。excimer 发射峰的增强则可能与配位导致蒽平面相互作用增强有关。金属离子溶液浸泡引起的不同荧光行为,表明了这种自组装膜对金属离子具有荧光识别性能。不同金属离子对荧光强度的影响见图 3。

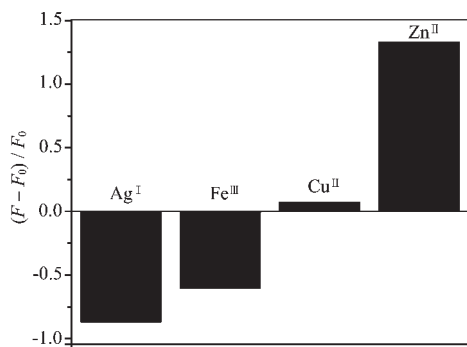


图 3 不同金属离子乙腈溶液浸泡后石英片上蒽自组装膜的荧光强度变化(489 nm, 金属离子浓度 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.3 Different fluorescence intensity of anthracene-derived self-assembled monolayer on quartz slide (489 nm) when treated by acetonitrile solution containing different metal cations with a concentration of $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (excitation wavelength 325 nm)

虽然 Fe^{3+} 和 Ag^+ 导致荧光猝灭的机制与一般溶液中的配位作用类似,但 Cu^{2+} 对荧光强度的影响并不明显。而在一般溶液中 Cu^{2+} 配位导致 PET 荧光团的猝灭作用强于 Fe^{3+} 等^[9]。这表明在自组装膜中的荧光响应未必是直接由金属配位导致的,尤其是对 excimer 峰,更有可能是界面配位导致蒽环芳香平面间排列改变所产生的间接效应。金属的作用很可能是通过与成膜分子的结合(如配位作用)改变了蒽环的排列。这在蒽自组装膜识别阴离子的研究中也提出过类似的观点^[7]。

当浸泡溶液中金属离子浓度降为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Zn^{2+} 引起的荧光增强效应有所减弱,表明在此浓度下 Zn^{2+} 与自组装膜在界面上的相互作用还未达饱和,只有较少的金属离子结合到自组装膜上。 Cu^{2+} 对荧光影响不明显。 Fe^{3+} 对荧光的猝灭作用与 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时相当,表明 Fe^{3+} 与自组装膜间的作用在 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时已基本达到饱和。值得指出的是低浓度的 Ag^+ 不仅未猝灭荧光,反而使荧光增强,增强的倍数约为同浓度 Zn^{2+} 的一半。这种与较高浓度下完全相反的荧光增强效应可能与不同的结

合方式有关。在低浓度下, Ag^+ 可能仅与自组装膜中的氨基配位。这种配位有效降低了电子最高占有轨道的能量,使得具有类似于 Zn^{2+} , Cd^{2+} 的 d^{10} 电子构型的 Ag^+ 也能获得 MCHEF 效应,从而增强了荧光。另一方面, Ag^+ 与多个氨基的配位可能也恰好有利于蒽环间的相互作用,增强了 excimer 峰。在高浓度下, Ag^+ 不仅与氨基配位,还可能直接和蒽环通过 π -cation 作用而结合(图 4),从而减弱了蒽环间的相互作用导致 excimer 峰的下降。在研究 Ag^+ 影响蒽衍生物荧光性质的研究中, Kang 等人也提出了 Ag^+ 与蒽环形成有效的 π -cation 作用的观点^[10]。在浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金属离子溶液中浸泡 1 d 后的自组装膜的荧光光谱中并未显示明显的变化,这表明过低金属离子浓度使得自组装膜结合的金属离子很少,未导致荧光光谱的明显变化,该自组装膜的检出极限大约应在 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

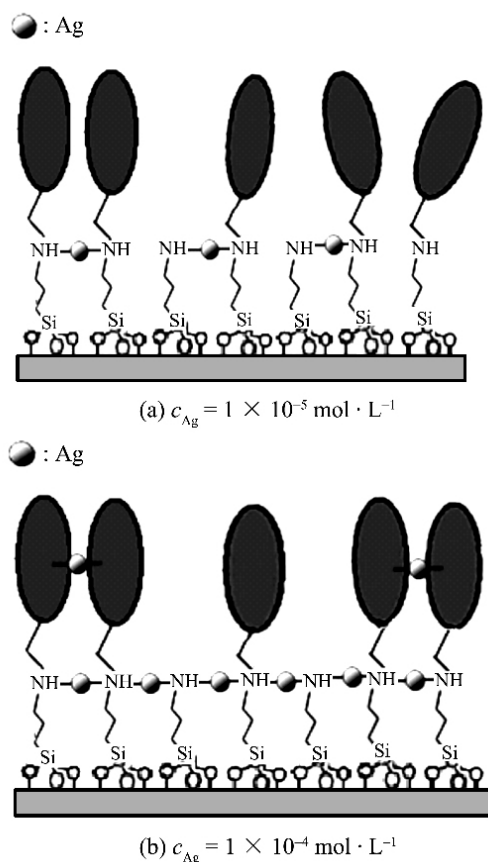


图 4 不同浓度时 Ag^+ 与自组装膜成膜分子可能的作用方式

Fig.4 Possible interaction modes between monolayer molecule and Ag^+ at different concentrations

同时我们也利用该自组装膜对混合金属离子溶液进行了识别研究。浸泡后的自组装膜显示了强

度略有下降的荧光光谱。这表明该自组装膜对这些金属离子没有明显的选择性,尤其是对 Zn^{II} 没有特殊的选择结合能力。这与没有根据不同金属离子的性质设计组装分子有关,同时有文献报道引入非荧光分子进行共组装调节荧光分子的排列有可能提高荧光自组装膜对客体的选择性^[4],而在本文中尚未进行这种研究。

3 结 论

本文通过三步反应在石英基片表面组装了均匀的氨甲基蒽自组装膜。由于自组装膜分子的有序排列导致蒽环靠近并发生相互作用,从而使其荧光光谱在 450~500 nm 间出现了较强的 excimer 发射峰。通过固/液界面相互作用实现了 Zn^{II} 和 Ag^I 的荧光识别。识别的机制可能是金属离子与成膜分子不同的相互作用引起蒽环的排列变化所致。研究表明自组装膜的荧光光谱与其有序排列的有序度紧密相关。由于不同客体离子对成膜分子的排列有不同的影响,从而可以通过测试简单荧光分子的荧光光谱变化实现对不同客体的荧光识别。同时研究还表明该自组装膜的金属离子选择性还有待其他控制

因素的引入来实现。

参考文献:

- [1] Jiang P J, Guo Z J. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**,**248**(1~2):205~229
- [2] Zheng Y J, Orbulescu J, Ji X J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:2680~2686
- [3] Ulman A. *Chem. Rev.*, **1996**,**96**:1533~1554
- [4] Lourdes B D, Joris B, Rebecca S Z, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**(23):7293~7299
- [5] WANG Hai-Zeng(王海增). *Huaxue Shiji*(Chemical Reagents), **2003**,**25**(5):309~310
- [6] Descalzo A B, Jimenez D, Marcos M D, et al. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**:966~969
- [7] Gao L N, Fang Y, Wen X P, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:1207~1213
- [8] Ayadim M, Jiwan J L H, De Silva A P, et al. *Tetrahedron Lett.*, **1996**,**37**(39):7039~7042
- [9] Mei Y J, Bentley P A, Wang W. *Tetrahedron Lett.*, **2006**,**47**:2447~2449
- [10] Kang J, Choi M, Kwon J Y, et al. *J. Org. Chem.*, **2002**,**67**:4384~4386