

选择性响应 Cu^{2+} 、 Ag^+ 及阴离子的菲咯啉-水杨醛荧光探针

李 俊¹ 赵远会¹ 牟 兰^{*1} 曾 晞¹ 张建新² 卫 钢³

(¹ 贵州省大环化学及超分子化学重点实验室; 贵州大学化学与化工学院, 贵阳 550025)

(² 中国科学院贵州省天然产物化学重点实验室, 贵阳 550002)

(³ 澳大利亚联邦科学与工业研究组织, 材料科学与工程分部, 悉尼 2070, 澳大利亚)

摘要: 在乙酸酐中用 2,9-二甲基-1,10-菲咯啉与水杨醛缩合反应得到 2,2'-(1*E*,1'*E*)-2,2'-(1,10-菲咯啉-2,9-二基)双(乙烯-2,1-二基)双(2,1-亚苯基)二乙酸酯(探针 **1**); 再将其进一步水解得到 2,2'-(1*E*,1'*E*)-2,2'-(1,10-菲咯啉-2,9-二基)双(乙烯-2,1-二基)二苯酚(探针 **2**)。经 ¹H NMR、¹³C NMR、IR、MS 表征, 探针化合物为大共轭结构, 发光性能良好。两种探针分别表现出对 Cu^{2+} 、 Ag^+ 不同的荧光猝灭作用, 探针 **2** 还能识别阴离子 F^- 和 AcO^- , 具有双功能离子检测性能。光谱滴定、等温滴定量热及质谱等测定了配合物组成、作用常数及热力学参数, 探针与金属离子的配合为放热反应, 作用比为 2:1。

关键词: 2,9-二甲基-1,10-菲咯啉; 水杨醛; 荧光探针; 阳/阴离子

中图分类号: O657 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)08-1855-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.312

Fluorescent Probes of Phenanthroline-Salicylaldehyde for Cu^{2+} , Ag^+ and Anions

LI Jun¹ ZHAO Yuan-Hui¹ MU Lan^{*1} ZENG Xi¹ ZHANG Jian-Xin² WEI Gang³

(¹Key Laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry of Guizhou Province;

School of Chemistry and Chemical engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(²Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and

Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

(³CSIRO Materials Science and Engineering, PO Box 218, Sydney 2070, Australia)

Abstract: 2,2'-(1*E*,1'*E*)-2,2'-(1,10-phenanthroline-2,9-diyl)bis(ethene-2,1-diyl)bis(2,1-phenylene) diacetate (probe **1**) was synthesized by condensation reaction in acetic anhydride from 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline and salicylic aldehyde, then hydrolyzed to yield 2,2'-(1*E*,1'*E*)-2,2'-(1,10-phenanthroline-2,9-diyl)bis(ethene-2,1-diyl) diphenol (probe **2**). The molecular structure of large conjugated were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, IR and MS. Excellent luminescent properties of probes **1** and **2** showed that different fluorescence quenching effect for Cu^{2+} and Ag^+ . Probe **2** with a dual-function ion recognition performance exhibited for F^- and AcO^- anions. The complexes composition, stability constants, thermodynamic parameters and complexation model were evaluated using spectral titration, isothermal titration calorimetry and mass spectrometry. The complexation of probes and metal ions with 2:1 molar ratio were exothermic reaction.

Key words: 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline; salicylic aldehyde; fluorescent probe; cationic/anionic

收稿日期: 2014-01-04。收修改稿日期: 2014-04-18。

国家自然科学基金项目(No.21165006); 教育部“春晖计划”项目(No.Z2011033, Z2012053); 贵州省国际合作项目(No.20137002); 国家重大科学仪器设备开发专项项目(No.2011YQ120035)资助基金。

*通讯联系人。E-mail: sci.lmou@gzu.edu.cn

1,10-菲咯啉是典型的过渡金属离子双齿螯合配体^[1-2]和 *N*-杂环平面螯合剂^[3-5],分子中有 2 个同平面的 sp^2 -杂化氮原子,非共享电子对能够同时与阳离子键合。1,10-菲咯啉及其衍生物由于其多个大环的平面共轭结构使其在超分子化合物^[6]、金属有机化合物^[7]、机电致发光体^[8]、生物探针^[9]、双功能催化剂^[10]及有机发光材料^[11]等领域广为研究。有关菲咯啉 2,9 位共轭修饰的荧光探针已有报道:Li 等^[12]在 1,10-菲咯啉 2,9 位引入共轭的 1-甲基-2-苯基-1*H*-咪唑-5-酮基团获得对 Zn^{2+} 识别探针;Qiao 等^[13]用 1,10-菲咯啉-2,9-二甲醛与 2,4-二硝基苯肼反应得到 2,9-位苯胺类共轭取代衍生物,通过氢键相互作用与 F^- 、 AcO^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 OH^- 形成配合物。反应型荧光探针^[14]的研究中,Chen 等^[15]以苯并噻二唑为母体合成了识别 Hg^{2+} 的反应型荧光探针, Hg^{2+} 使探针分子中的二噻结构反应成醛基而使体系荧光增强;Zang 等^[16]将茛苳醛与邻氨基苯酚反应得到一种能同时检测 F^- 和 CN^- 的席夫碱荧光探针, CN^- 的加入诱导苯并恶唑环的形成使荧光增强。本文以 2,9-二甲基-1,10-菲咯啉为隔离基,水杨醛为连接臂,通过缩合反应^[17-18],在菲咯啉的 2,9 位对称的连接上 2 个水杨醛基团,得到探针 **1**。将探针 **1** 进一步水解得到探针 **2**。合成方法非常简便、成本低廉、产率较高。光谱及微量热滴定研究表明,酯化结构的探针 **1** 和酚羟基结构的探针 **2** 在结构上的细微差异显现对特定离子选择性配合性能的不同。探针 **1** 对 Ag^+ 的配合能力强于 Cu^{2+} ;而探针 **2** 则相反,同时还表现出对阴离子 F^- 和 AcO^- 的识别。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

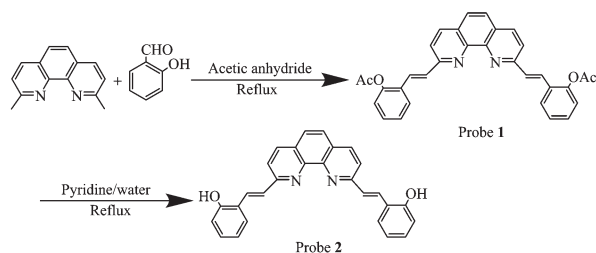
仪器:Cary Eclipse 荧光分光光度计(美国 Varian);Nano ITC 等温滴定量热仪(美国 TA 仪器公司);TU1901 紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器公司);Vertex 70 FT-IR 红外光谱仪(德国 Bruker);Nova-400 核磁共振波谱仪(Varian);WNMR-I 500 MHz NMR(中国科学院武汉物理与数学研究所);LC/MSD 质谱仪(美国 Agilent);X-5 数字显示显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司,温度未校正)。

主要试剂 2,9-二甲基-1,10-菲咯啉、水杨醛、金属硝酸盐、阴离子四丁基铵盐均购于上海晶纯化学试剂公司以及 Aldrich and Alfa Aesar 化学试剂公

司。乙酸酐经五氧化二磷回流至黄色,常压蒸出,加入干燥分子筛保存。所有药品均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

1.2 探针的合成

合成路线如图示 1:



Scheme 1 Synthesis of the probes

N_2 保护的 100 mL 三口烧瓶中,加入 500 mg (2.40 mmol) 2,9-二甲基-1,10-菲咯啉、585 mg (4.80 mmol) 水杨醛和 10 mL 乙酸酐,回流 7 h(薄层色谱跟踪)。反应结束,减压浓缩除去溶剂乙酸酐,经硅胶柱层析纯化,洗脱剂为:氯仿/乙酸乙酯(3:1, V/V),得到 690 mg 白色目标产物探针 **1**,产率 58.0%。m.p. 210~212 °C。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.45(s, 3H, $COCH_3$), 7.16 (dd, 1H, $J=1.2$ Hz, $J=8.0$ Hz, CHCH, ArH), 7.29~7.38 (m, 2H, ArH), 7.70~7.83 (m, 3H, ArH), 7.90~7.94 (m, 2H, ArH), 8.24 (d, 1H, $J=8.4$ Hz, ArH); ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 21.1, 120.3, 122.9, 126.0, 126.4, 126.8, 126.9, 128.0, 129.1, 129.3, 132.0, 136.5, 145.8, 148.6, 155.9, 169.4; IR (KBr, cm^{-1}) ν : 3040, 2925, 1758, 1632, 1600, 1579, 1494, 1451, 1370, 1204, 1178, 1092, 1013, 976, 915, 848, 755; MS-ESI (positive mode, m/z): Calcd. 1 023.34, Found 1 023.00 for $[2M+Na]^+$ 。

N_2 保护下,将上述制得的探针 **1** 约 300 mg (0.60 mmol) 溶于 15 mL 吡啶中,加热回流反应 0.5 h,冷却,再加入蒸馏水 5 mL,继续加热回流 10 h。反应结束后,加入 100 mL 水,析出大量固体,减压过滤,水洗(2~3 次),真空干燥即可得红棕色的固体探针 **2** 约 224 mg,收率 90%。m.p. 164~166 °C; 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 6.90 (t, 1H, $J=7.2$ Hz, ArH), 6.95 (d, 1H, $J=7.6$ Hz, ArH), 7.19 (t, 1H, $J=8.4$ Hz, ArH), 7.65 (d, 1H, $J=16.4$ Hz, CHCH, ArH), 7.72 (d, 1H, $J=6.8$ Hz, ArH), 7.89 (s, 1H, ArH), 8.01 (d, 1H, $J=8.4$ Hz, ArH), 8.14 (d, 1H, $J=16.4$ Hz, CHCH, ArH), 8.41 (d, 1H, $J=8.4$ Hz, ArH); ^{13}C NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 116.3, 119.6, 121.7, 122.9, 126.2, 126.6,

127.9, 128.4, 130.5, 132.8, 138.6, 141.8, 155.6, 156.4; IR (KBr, cm^{-1}) ν : 3 219, 3 059, 2 927, 1 627, 1 599, 1 496, 1 455, 1 422, 1 371, 1 308, 1 249, 1 150, 1 093, 1 039, 973, 848, 751; MS-ESI (positive mode, m/z): Calcd. 417.15, Found 417.15 for $[\text{M}+\text{H}]^{+}$.

1.3 实验方法

1.3.1 溶液配制

探针储备液($0.100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$): 分别称取 5.0 mg 探针 1 和 4.2 mg 探针 2 用 DMSO 溶解, 配成 100 mL 溶液。 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 储备液($0.200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$): 分别称取 4.8 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (或 3.4 mg AgNO_3), 用 DMSO 溶解, 配成 100 mL。其他实验用金属离子配制方法相同。配制四丁基铵盐阴离子 AcO^{-} 、 F^{-} 储备液($2.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$): 分别称取四丁基醋酸铵 60.5 mg (或四丁基氟化铵 63.0 mg), 用 DMSO 溶解, 配成 100 mL。其他实验用阴离子配制方法相同。

1.3.2 光谱测量

分别在 10.0 mL 容量瓶中加入探针 1 或 2 储备液 1.0 mL, 再加入金属离子储备液 1.0 mL, 用 DMSO 稀释至刻度, 摇匀, 放置 0.5 h, 测量荧光和紫外吸收光谱及强度。分别在 10.0 mL 容量瓶中加入探针 2 储备液 1.0 mL, 再加入阴离子储备液 1.0 mL 用 DMSO 稀释至刻度, 摇匀, 放置 0.5 h, 测量荧光和紫外吸收光谱及强度。荧光激发和发射狭缝宽度分别为 5 nm, 测试比色皿厚度 1 cm, 温度 298.15 K。测定探针 1、2 荧光的激发和发射波长(λ_{ex} , λ_{em})分别为 358, 425 nm 和 360, 465 nm。

1.3.3 等温滴定量热测定

探针溶液配制 ($0.100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$): 分别称取 5.0 mg 探针 1 或 4.2 mg 探针 2 用乙腈溶解, 配成 100 mL 溶液。 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 储备液($1.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$): 分别称取

24.3 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (或 17.2 mg AgNO_3), 在 DMSO 溶剂中由于密度较大滴定时易形成气泡故选择乙腈溶解, 配成 100 mL。

在样品池中注入探针溶液 1 mL, 恒温至 288.15 K, 将金属离子溶液装入 250 μL 的滴定注射器, 控制搅拌速率为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 每间隔 300 s 加入 10 μL 金属离子溶液到被滴定的探针溶液中, 连续滴定, 每滴 10 μL , 间隔 300 s, 共滴 13 次。参比池中加入乙腈作为样品池的热平衡参照。峰面积积分并扣除空白稀释热后得到结合反应热, 对金属离子与探针的摩尔比作图得反应等温线。用仪器自带软件进行分析, 以非线性最小方差拟合, 计算出配合作用的结合作用比 n 、作用常数 K 、反应焓变 H , 吉布斯自由能 G 及熵变 S 。

2 结果与讨论

2.1 光谱性质

2.1.1 对金属离子识别

实验发现探针在 DMSO 溶剂中荧光强度最大, 乙腈溶剂中次之, 光谱测试选择 DMSO 介质。如图 1a 所示, 在 358 nm 波长激发下探针 1 在 425 nm 波长处发射强荧光, Ag^{+} 使探针 1 的荧光显著降低 (猝灭率达到 88%); 而 Cu^{2+} 使探针 1 的荧光减弱 (猝灭率为 35%)。在 360 nm 波长激发下探针 2 在 465 nm 产生强荧光, Cu^{2+} 加入使荧光显著减弱 (猝灭率为 90%); 而 Ag^{+} 的加入也使荧光减弱 (猝灭率为 56%), 如图 1b 所示。其它实验金属离子 Li^{+} , Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} 及 Cu^{+} 的加入均无明显的荧光变化, 探针对 Ag^{+} 或 Cu^{2+} 有选择识别作用。按参考文献^[9]方法, 以硫酸奎宁为基准物质 ($\Phi=0.55$), 测定并计算出

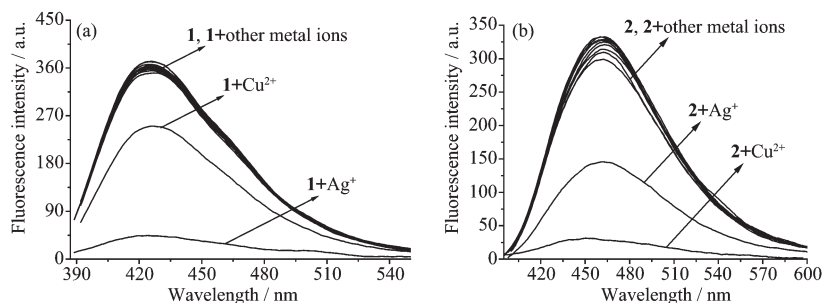


图 1 探针($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, DMSO) 1 (a)、2 (b)对金属离子($20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的荧光发射光谱

Fig.1 Emission spectra of probe ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, DMSO) 1 (a) and 2 (b) solution in presence of different metal ions ($20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), other metal ions: Li^{+} , Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} and Cu^{+} . Probe 1: $\lambda_{\text{ex}}=358 \text{ nm}$, probe 2: $\lambda_{\text{ex}}=360 \text{ nm}$

探针 **1**、**2** 的荧光量子产率分别为 0.54 和 0.42。

紫外吸收光谱测定显示,相对于探针 **2** 倍量的 Ag^+ 使探针 **1** 在 305 nm 处的紫外吸收明显减弱 (图 2a), 358 nm 处的吸收峰略有升高, 其他实验金属离子均无明显的光谱变化。 Cu^{2+} 加入使探针 **2** 在 354 nm 处的吸收峰红移 10 nm, 且明显升高, 285 nm 处的吸收减弱 (图 2b), 其他实验金属离子均无明显光谱变化。说明探针对特定离子具有配合识别作用。

荧光光谱滴定实验 (图 3) 计算出探针与金属离子的配合作用比均为 2:1, 由此计量比, 经非线性拟和计算^[20] 出探针 **1** 与 Ag^+ 、 Cu^{2+} 结合常数分别为 2.043×10^4 、 $5.64 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$; 探针 **2** 与 Cu^{2+} 、 Ag^+ 结合常数分别为 1.63×10^4 、 $8.78 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

常见共存金属离子的干扰实验见图 4, 加入相对于探针 **1** 浓度 2 倍量的 Ag^+ 后, 再分别加入与 Ag^+ 浓度相当的 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^+ 离子共存时, 探针 **1**- Ag^+ 配合物的荧光猝灭不受影响 (图中灰色条, 图 4a)。探针 **2**- Cu^{2+} 配合物的结果相同 (图中灰色条, 图 4b)。说明探针对特定离子具有优良的识别选择性。

2.1.2 探针 **2** 对阴离子识别

在探针 **1** ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, DMSO) 中加入 20 倍的常见阴离子未观察到有明显的光谱变化。而在探针 **2** 的 DMSO 溶液中分别加入 20 倍的 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 PF_4^- 、 ClO_4^- 的 DMSO 溶液时, 其

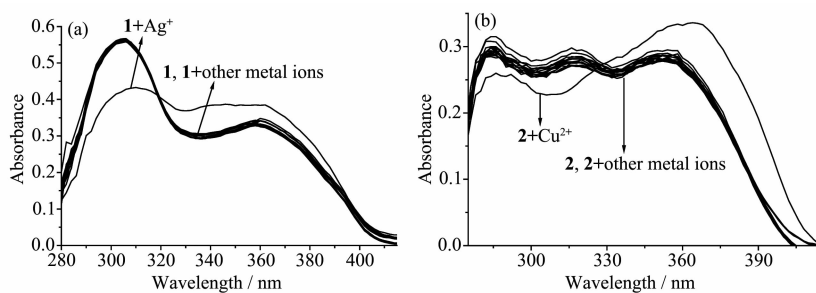
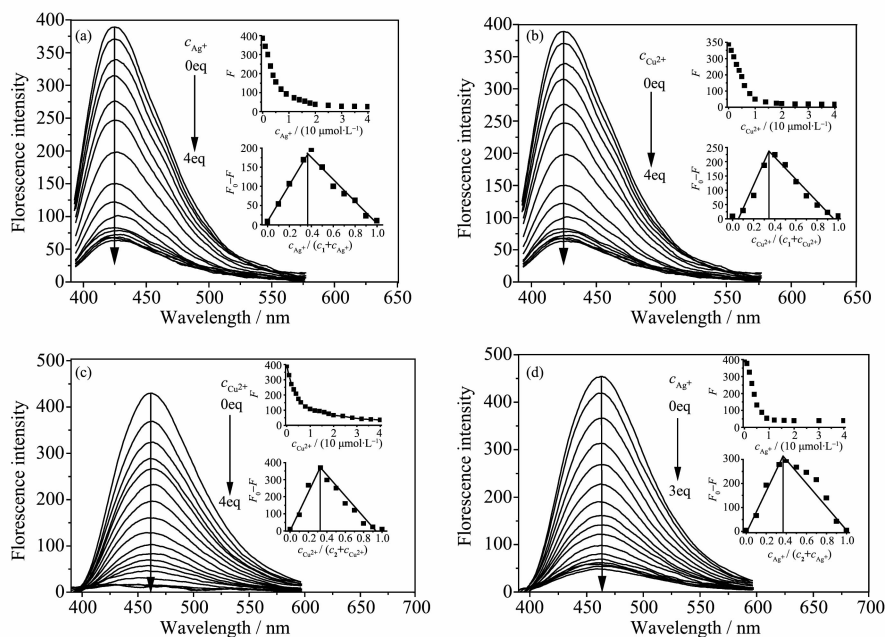


图 2 探针 ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, DMSO) **1** (a)、**2** (b) 对金属离子 ($20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的紫外吸收光谱

Fig.2 UV-Vis spectra of probe ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, DMSO) **1** (a) and **2** (b) solution in presence of different metal ions ($20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Other metal ions: Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} and Fe^{3+}



a: **1**- Ag^+ , b: **1**- Cu^{2+} , c: **2**- Cu^{2+} , d: **2**- Ag^+ ; Inset is the titration profile and Job's plot.

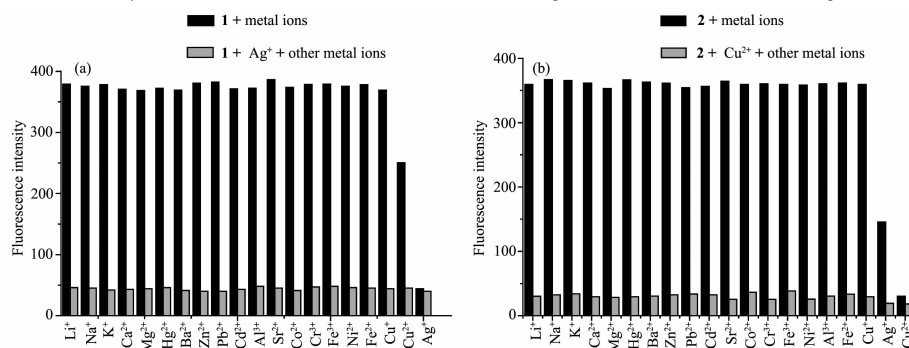
Probe **1**: $\lambda_{\text{ex}}=358 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=425 \text{ nm}$, probe **2**: $\lambda_{\text{ex}}=360 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=465 \text{ nm}$

图 3 探针 ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) **1**、**2** 的荧光滴定曲线

Fig.3 Emission spectra titration of probe ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) **1**, **2**

荧光光谱无明显变化,而分别加入 AcO^{-} 或 F^{-} 能使探针 **2** 的荧光猝灭(图 5a)。紫外吸收光谱显示, AcO^{-} 或 F^{-} 使探针 **2** 在 325 nm、360 nm 处的吸收峰降低

(图 5b)、在 480 nm 处产生新的肩峰,颜色由黄变橙色(图 5b 插图),探针 **2** 对这两种阴离子有配合识别作用。而探针 **1** 则无此性质。由荧光光谱滴定(图 6)



(a) Dark bars represent the emission intensity of probe **1** ($10.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in the presence of **2** equiv different metal ions. The light bars represent the emission intensity of **1**- Ag^{+} complex solution after addition of other metal ions. Other metal ions: Li^{+} , Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{+} and Cu^{2+} , $\lambda_{\text{ex}}=358 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=425 \text{ nm}$; (b) Dark bars represent the emission intensity of probe **2** ($10.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in the presence of **2** equiv different metal ions. The light bars represent the emission intensity of **2**- Cu^{2+} complex solution after addition of other metal ions. Other metal ions: Li^{+} , Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{+} and Ag^{+} , $\lambda_{\text{ex}}=360 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=465 \text{ nm}$

图 4 共存离子对配合物 **1**- Ag^{+} 和 **2**- Cu^{2+} 影响

Fig.4 Effect of coexisting ions to probe **1**- Ag^{+} complex (a) and **2**- Cu^{2+} complex (b)

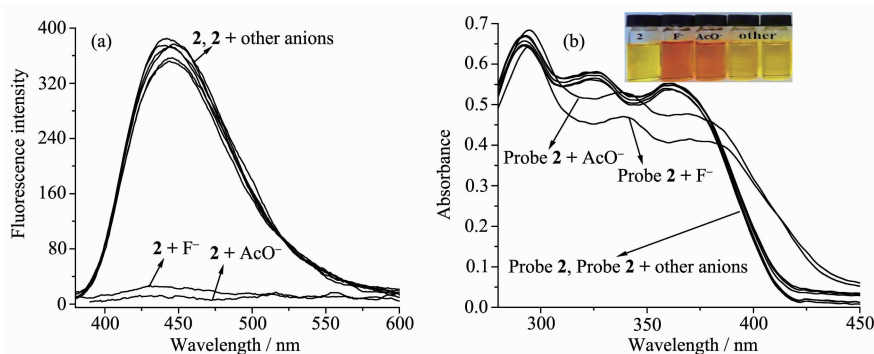
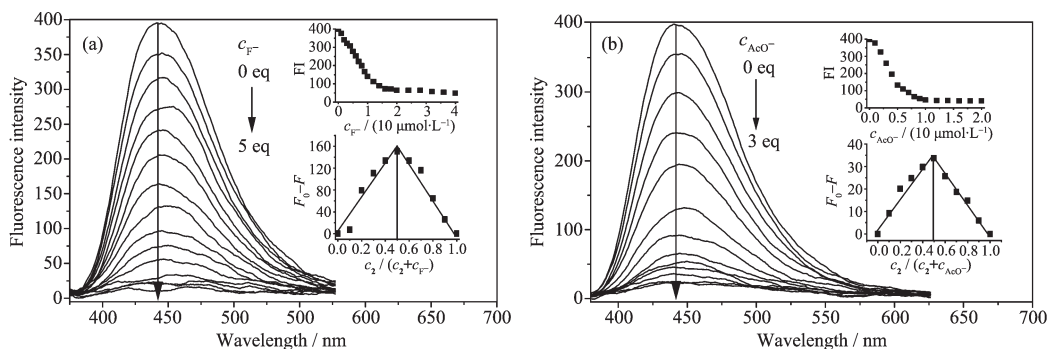


图 5 探针 **2**($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, DMSO)对阴离子($200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的荧光(a)和紫外吸收(b)响应;插图为自然光下探针 **2** 溶液及阴离子存在时的颜色

Fig.5 Emission (a) and UV-Vis (b) spectra of probe **2** ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, DMSO) solution in presence of different anions (Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} , NO_3^{-} , HSO_4^{-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$, PF_4^{-} , ClO_4^{-} , $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $\lambda_{\text{ex}}=360 \text{ nm}$; Inset is the color of probe **2** in different anions in DMSO under natural light



a: F^{-} , b: AcO^{-} ; Inset is the titration profile and Job's plot according the emission at 465 nm , $\lambda_{\text{ex}}=360 \text{ nm}$

图 6 探针 **2**($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, DMSO)的阴离子荧光滴定

Fig.6 Emission spectra of probe **2** ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) obtained upon F^{-} (a) or AcO^{-} (b) titration in DMSO

推测探针 **2** 与 AcO^- 、 F^- 的作用比都为 1:1, 作用常数为 5.378×10^5 、 $3.173 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.2 探针与金属离子配合物性质

探针与金属离子的 IR 光谱(图 7), 对比加入金属离子前后探针的红外谱图发现: $1\ 632 \text{ cm}^{-1}$ 处(C=N 的伸缩振动) 吸收峰发生明显变化; $1\ 314 \text{ cm}^{-1}$ 处(C-N 的伸缩振动) 吸收峰增强; 同时 627 cm^{-1} 出现 C-Ag(Cu) 的振动吸收峰; 在探针 **2** 中除此之外还可以看到加入金属离子后 $3\ 200 \text{ cm}^{-1}$ 处的 -OH 伸缩振动峰并未消失, 由此可知探针 **1**(**2**) 都是利用分子中的亚胺基(C=N)与金属离子进行配位。

图 8 为在 288.15 K 乙腈溶剂中探针 **1** 与 Ag^+ 作用(a)、探针 **2** 与 Cu^{2+} 作用(c)的 ITC 曲线, 其中 b, d 是由实测 ITC 曲线积分得到的结合反应热对探针与金属离子的物质的量之比的非线性拟合曲线。由图可知, 探针与金属离子的配合反应为放热反应, 随

着离子浓度逐渐增大, 配合趋于饱和, 滴定曲线峰面积逐渐减小。采用独立结合位点模型拟合出探针 **1** 与 Ag^+ 、探针 **2** 与 Cu^{2+} 结合过程的作用常数 K_s 、作用位点数 n 、摩尔结合焓 $\Delta H^\ominus$ 、摩尔结合熵 $\Delta S^\ominus$ (见表 1)。计算得出摩尔结合自由能 $\Delta G^\ominus$ 分别为 $-(21.76 \pm 2.05) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-(22.86 \pm 2.21) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明配合反应自发进行。对比光谱与 ITC 的结果, 两者相互吻合。

对配合物 **1**- Ag^+ 、**1**- Cu^{2+} 、**2**- Ag^+ 分别进行电喷雾质谱(API-ES)分析(图 9), 从质谱图中分别获得了质荷比 $m/z=1\ 108.3$ (计算值 $1\ 108.2$)、 $m/z=1\ 064.2$ (计算值 $1\ 063.9$)、 $m/z=940.2$ (计算值 940.2) 的离子峰, 分别对应于配合物 $[\text{2 倍探针 1} + \text{Ag}^+]^+$ 、 $[\text{2 倍探针 1} + \text{Cu}^{2+}]^+$ 、 $[\text{2 倍探针 2} + \text{Ag}^+]^+$ 的分子离子峰。配合作用比与光谱测试结果吻合, 均为 2:1。

根据光谱滴定、ITC、质谱以及红外光谱数据推

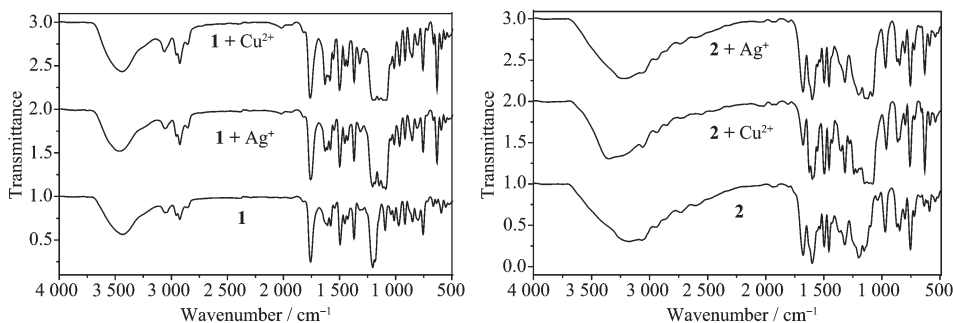


图 7 探针 **1**、**2** 与金属离子作用前后的红外谱图

Fig.7 Infrared spectra of probe **1**, **2** with Ag^+ , Cu^{2+}

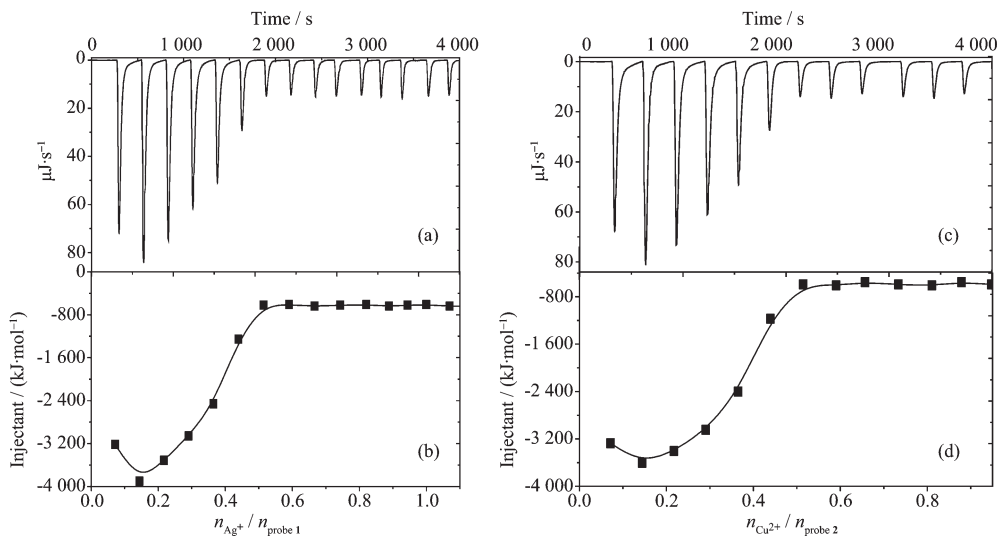
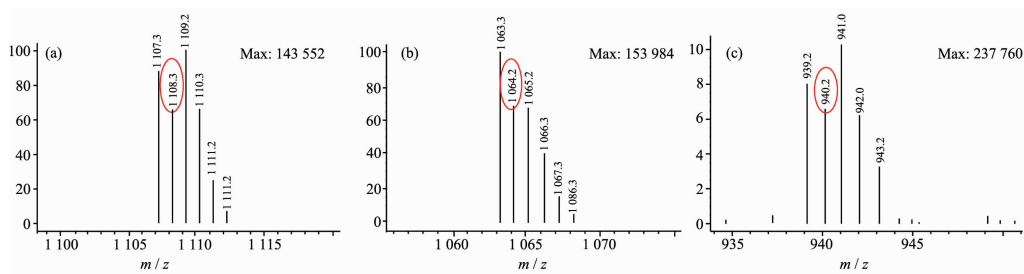


图 8 探针 **1** 与 Ag^+ 、探针 **2** 与 Cu^{2+} 结合的等温滴定量热(a, c)及非线性拟合(b, d)曲线

Fig.8 Isothermal titration calorimetry profile (a, c) and non-linear curve fitting (b, d) for the binding of probe **1** to Ag^+ and probe **2** to Cu^{2+}

表 1 在 288.15 K 的乙腈溶剂中探针 1 与 Ag^+ 、探针 2 与 Cu^{2+} 配合作用的稳定常数(K_s), 焓($\Delta H^\ominus$)及熵变($\Delta S^\ominus$)
Table 1 Complex stability constant (K_s), enthalpy change ($\Delta H^\ominus$), and entropy change ($\Delta S^\ominus$) for the complexation of probe 1 with Ag^+ , probe 2 with Cu^{2+} in acetonitrile solution at 288.15 K

Complex	n	$K_s / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Probe 1+ Ag^+	0.505 ± 0.013	$(1.35 \pm 0.13) \times 10^4$	-17.52 ± 1.81	14.2 ± 0.08
Probe 2+ Cu^{2+}	0.493 ± 0.021	$(1.01 \pm 0.08) \times 10^4$	-18.83 ± 2.03	13.5 ± 0.06

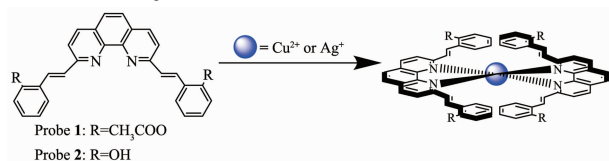


(a) probe 1 with Ag^+ ; (b) probe 1 with Cu^{2+} ; (c) probe 2 with Ag^+

图 9 配合物质谱图

Fig.9 API-MS of complexes

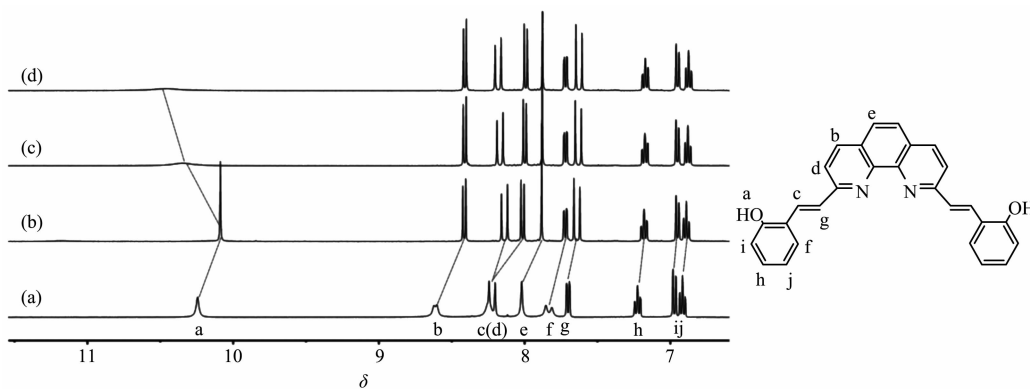
测探针 1、2 分别与 Ag^+ 、 Cu^{2+} 可能的结合方式为:两分子探针相对垂直靠近,通过中心铜离子或银离子与 1,10-非咯啉环上的 4 个氮原子形成四配位的结构,如图示 2 所示。 Cu^{2+} 或 Ag^+ 的配合,碳氮双键的双键性减弱,导致探针的大共轭结构被破坏,从而使其荧光猝灭。



Scheme 2 Proposed bound structures of probe 1, 2 with Cu^{2+} or Ag^+

从探针 2 与阴离子 F^- 作用的核磁谱 (图 10)清晰的观察到当加入相对于探针 0.5 倍量 F^- 时, 探针

分子中 $\text{OH}(\text{H}_a, \delta 10.244)$ 的化学位移值向高场移动了 0.156, 这是由于探针上酚羟基与 F^- 形成氢键而使酚羟基氧电子云密度增加,极性增大所致;当加入相对于探针 1 和 2 倍量 F^- 时,探针的酚羟基质子化学位移值又向低场位移 0.105 和 0.210, 峰型变宽并逐渐消失,表明氢键断裂脱去质子;同时, H_j 、 H_i 、 H_h 、 H_f 等几乎所有芳环质子明显向高场位移。推测探针 2 通过 2 个酚羟基与 F^- 先形成氢键,后发生脱质子反应,属反应型识别模式^[21](如图示 3)。大共轭的探针分子中存在推-拉电子基团,一方面阴离子与两个臂的羟基反应,使结合位点的电子云密度增加,促进整个体系分子内电荷转移,吸收波长红移;另一方面,由于与推电子的酚羟基反应,削弱了它的推电子能力,使其共轭体系电子云密度降低,因此

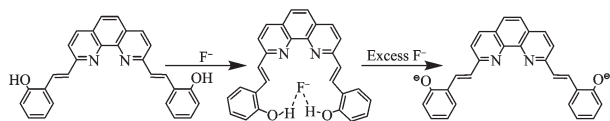


(a) 0 equiv; (b) 0.5 equiv; (c) 1.0 equiv; (d) 2.0 equiv F^- in DMSO-d_6

图 10 探针 2 与 F^- 的核磁滴定

Fig.10 ^1H NMR titration spectral of probe 2 with F^-

荧光强度减弱,为一个典型的羟基向菲咯啉基团的 ICT(分子内电荷转移)过程。核磁滴定同样证明探针 **2** 与 AcO^- 的识别模式为氢键作用。



Scheme 3 Proposed bound structure of probe **2** with F^-

3 结 论

设计合成了 2,9-位水杨醛取代的共轭型 **1**, 10-菲咯啉探针 **1**、**2**。探针能选择性地与 Ag^+ 或 Cu^{2+} 形成 2:1 的配合物, 配合作用的选择性及配合物稳定性取决于探针分子中苯环双键邻位取代基的类型。酯化结构的探针 **1** 与 Ag^+ 的配合作用较强, 而酚型结构的探针 **2** 与 Cu^{2+} 的配合作用较强。通过荧光、紫外光谱及 ITC 滴定, 结合质谱分子离子峰数据确定了探针与金属离子为 2:1 的作用比, 红外特征吸收峰的变化推测了作用位点, 探针与金属的配合反应为自发的放热过程。两种探针分子中酯基和酚羟基结构的差异不仅反映在对金属离子配合作用的不同, 而且体现在对阴离子作用能力的显著差异。探针 **2** 分子中存在酚羟基结构, 以氢键作用和脱质子反应模式对 AcO^- , F^- 表现出光谱识别性能, 分子内电荷转移效应引起光谱变化。本文报道的这两种共轭型菲咯啉-水杨醛荧光探针对于离子识别作用性能优越。

参考文献:

- [1] Andreea P, Vickie M, Orla H, et al. *J. Med. Chem.*, **2013**, *6*: 1-15
- [2] Nolan E D, Robert D H, Christopher L C, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*:2000-2010
- [3] Komal M V, Dipak P, Vivek K G. *Polyhedron*, **2013**, *65*:262-274
- [4] Sammes P G, Yahioğlu G. *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, *23*:327-330
- [5] Sona N, Mozghan K M, Meissam N, et al. *J. Photoch. Photobio. B*, **2012**, *117*:132-139
- [6] Young H K, Eunju K, Ilha H, et al. *Chem. Commun.*, **2007**, *12*:1305-1315
- [7] Jackson D, Megiatto J, David I S. *Org. Lett.*, **2011**, *13*:1808-1811
- [8] LI Gang(李刚), JIE Su-Yun(介素云), TANG Ning(唐宁), et al. *Chinese J. Struct. Chem.*(结构化学), **2006**, *25*:861-865
- [9] Chen S, Tian J N, Jiang Y X, et al. *Anal. Chim. Acta*, **2013**, *787*:181-188
- [10] Malte B, Jonas S, Per J R S, et al. *ACS. Catal.*, **2011**, *1*:1455-1459
- [11] Poopathy K, Sivagnanasundram S, Raghava R V, et al. *Org. Electron.*, **2011**, *12*:666-676
- [12] Li Y, Lei S, Qin L X. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*:4361-4363
- [13] Qiao Y H, Lin H, Lin H K. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **2007**, *59*:211-215
- [14] Yang Y M, Zhao Q, Feng W, et al. *Chem. Rev.*, **2013**, *113*: 192-270
- [15] Chen Y C, Zhu C C, Yang Z H, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*:5094-5096
- [16] Zang L B, Wei D Y, Wang S C, et al. *Tetrahedron*, **2012**, *68*: 636-641
- [17] Yuan G Z, Huo Y P, Nie X L, et al. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*: 2921-2929
- [18] Sun W Q, Yuan G Z, Liu J X, et al. *Spectrochim. Acta A*, **2013**, *106*:275-283
- [19] WEI Yong-Ju(魏永巨), LI Na(李娜), QIN Shen-Jun(秦身钧). *Spectrosc. Spectral Anal.*(光谱学与光谱分析), **2004**, *24*:647-651
- [20] XU Hao(续浩), CHEN Liang(陈亮). *Anal. Test Technol. Instru.*(分析测试技术与仪器), **2001**, *7*:152-155
- [21] FU Yu(傅玉), ZENG Xi(曾晞), MU Lan(牟兰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, *28*:1635-1642