

日光辐射光还原合成左旋多巴胺功能化的 荧光发射的银纳米簇和铁离子检测

夏晓东^{*1} 黄昊文¹ 黄丽琴²

(¹ 湖南科技大学化学化工学院, 理论化学与分子模拟教育部重点实验室, 湘潭 411201)

(² 江麓机电有限公司, 湘潭 411201)

摘要: 以左旋多巴胺(*L*-3,4-dihydroxyphenylalanine, DOPA)为稳定剂, 采用日光辐射光还原法, 合成了强荧光发射的银纳米簇(silver nanoclusters, Ag NCs)。透射电镜分析表明, 所合成的 Ag NCs 表现亚纳米非晶态结构。Ag NCs 在可见-近红外波长范围内(400~750 nm)有明显光吸收带, 最大荧光激发和发射峰分别为 550 和 630 nm, 荧光量子产率为 2.3%(相对于罗丹明 B)。Ag NCs 的荧光强度与合成时的日光辐射时间、DOPA 浓度以及 pH 值等因素有关。进一步优化了合成 Ag NCs 的条件。基于荧光猝灭原理, 所合成的 DOPA 功能化的 Ag NCs 能选择性地灵敏响应 Fe³⁺。修饰在 Ag NCs 表面的配体 DOPA 能够选择性地结合 Fe³⁺, 导致 Ag NCs 显著聚集, 伴随荧光猝灭。Ag NCs 具有的较高量子产率和红荧光发射特性, 有利于提高 Fe³⁺ 的分析灵敏度。

关键词: 日光辐射光还原; 银纳米簇; 荧光; 铁离子

中图分类号: O614.122; O614.81+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)10-2341-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.326

Synthesis of DOPA-Functionalized Fluorescent Silver Nanoclusters via Sunlight Photo-Reduction for Ferric Ion Assay

XIA Xiao-Dong^{*1} HUANG Hao-Wen¹ HUANG Li-Qin²

(¹Key Laboratory of Theoretical Chemistry and Molecular Simulation, Minister of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411201, China)

(²Jianlu Machinery and Electronics Co. Ltd., Xiangtan, Hunan 411201, China)

Abstract: Highly fluorescent silver nanoclusters (Ag NCs) are synthesized by a facile sunlight photo-reduction approach where *L*-3, 4-dihydroxyphenylalanine (DOPA) serves as stabilizers. TEM analyses reveal that the as-prepared Ag NCs is subnanoscaled and noncrystalline. Such Ag NCs possess significant absorption in visible and near-infrared wavelength range of 400~750 nm, and fluoresce at 630 nm (maximum emission) when excited at 550 nm with a quantum yield (QY) of 2.3% (referred to Rhodamine B). The fluorescence intensity highly depends on the synthesis conditions, such as sunlight irradiation time, the DOPA concentration and pH value. Thus the conditions for synthesis of Ag NCs have been further optimized. Moreover, such DOPA-functionalized Ag NCs can sensitively and selectively response ferric ions on the basis of fluorescence quenching. The specific coordination between ferric ions and the DOPA ligands, which stabilizes the as-prepared Ag NCs, allows aggregation of the silver nanoclusters and concomitant significant fluorescence quenching. Both the high brightness and the red-emission of the as-formed Ag NCs provide higher sensitivity for Fe³⁺ assay.

Key words: sunlight photo-reduction; silver nanoclusters; fluorescence; ferric ions

收稿日期: 2014-03-23。收修改稿日期: 2014-06-13。

国家自然科学基金(No.21375036)和理论与分子模拟教育部重点实验室开放基金(No.E21201)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xxdwork@126.com; 会员登记号: S060019186M。

0 前言

基于贵金属银的纳米材料具有广泛的应用。合成和组装水溶性的银纳米结构,可通过选择合适的还原剂和稳定剂实现。由于光辐射能够还原银盐以及含银化合物生成单质银,因此可以采用光辐射还原,简便地合成和组装各种银纳米结构,如银纳米颗粒^[1],银纳米片^[2],银纳米碟等^[3]。特别地,利用日光辐射光还原,直接合成功能性的银纳米材料具有花费小、环境友好等优势。

最近,关于由数个或者数十个银原子构成的荧光发射的银纳米簇(silver nanoclusters, Ag NCs)的研究备受关注。贵金属纳米簇归属于从金属原子(或化合物)到金属纳米材料(>2 nm, 晶体)之间的过渡态^[4]。与金属纳米晶体相比,纳米簇具有独特的几何结构和光电性质^[5-7],如发生分子般的电子跃迁和发射可调的荧光^[4]。近年来,关于金属纳米簇的荧光特性以及催化活性的研究被广泛报道^[4,8-10]。由于具有抗光漂白和高的分子亮度等优势^[4],荧光发射的贵金属纳米簇已发展成为有机荧光团和无机半导体量子点的重要补充。此外,贵金属纳米簇还具有易于合成、尺寸小和生物相容性好等优势。这些优势使得荧光贵金属纳米簇在传感分析和生物荧光成像领域得到了广泛的应用^[11-14]。因此,继续合成具有新功能特性的荧光 Ag NCs 具有重要意义。

左旋多巴胺(L-3,4-dihydroxyphenylalanine, DOPA)功能化的荧光发射的金纳米簇可通过水热法合成^[15]。在该合成方法中,DOPA同时用作还原剂和稳定剂,合成过程简便。然而,该合成方法除了生成细小的荧光发射的金纳米簇外,同时生成非荧光发射的较大的金纳米颗粒副产物。此外,其绿-黄荧光发射特性(最大发射峰 525 nm),不利于应用时获得高的检测灵敏度。因为在此波长范围内,分析体系中往往存在背景荧光以及光散射等干扰,不利于满足高灵敏度检测的需要。同时先前的研究表明,以多巴胺为还原剂和稳定剂,可以合成具有表面等离子共振(surface plasmon resonance, SPR)吸收特性的较大粒径的纳米银^[16]。而 DOPA 修饰的细小的荧光发射的 Ag NCs 还未见报道。最近,利用日光辐射光还原合成法,已成功合成了其它功能基团修饰的荧光发射的 Ag NCs^[17-18]。本工作以 DOPA 为稳定剂,利用日光辐射光还原 AgNO₃,方便地合成了强荧光发射的 Ag NCs。所发展的合成方法简便、经济。与水热

法合成的金纳米簇相比^[15],本工作合成的 Ag NCs 具有较高的量子产率和红荧光发射优势。所合成的 DOPA 功能化的 Ag NCs 被进一步发展成为高灵敏高选择性的 Fe³⁺荧光传感器。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

左旋多巴胺、硝酸银、氯化铁和其它金属盐均为国产分析纯。实验使用二次蒸馏水。

JEM 2100F 场发射透射电子显微镜, Lambda 35 紫外-可见分光光度计和 F4500 荧光光度计。

1.2 合成 Ag NCs

1.0 mmol·L⁻¹ 的 AgNO₃ 和 2.0 mmol·L⁻¹ DOPA 混合溶液 5.0 mL(NaOH 调节 pH 值为 8.0),在日光下照射 1 h。溶液颜色从无色逐渐变为淡红色,指示 Ag NCs 生成。过量的未反应物通过透析纯化。

1.3 检测铁离子

为了获得较高的检测灵敏度,5 倍稀释(醋酸缓冲溶液, 50 mmol·L⁻¹, pH=5.0) 的 Ag NCs 混合不同浓度的 Fe³⁺,反应 10 min 后,测试荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 合成和表征 Ag NCs

小分子配体和大分子模板,都广泛应用于合成 Ag NCs^[4]。用作合成贵金属纳米簇的小分子稳定剂主要是硫醇有机化合物。其原理是基于巯基与过渡金属之间的强亲和性和配位能力。基于巯基化学发展起来的 Brust 方法,可以用于合成 Ag NCs^[19]。Brust 方法使用强还原剂,如 NaBH₄ 还原金属前驱体,合成纳米功能材料。而非硫醇分子功能化的 Ag NCs 也具有潜在的应用价值。同时,光辐射还原法合成功能材料不需要使用额外的还原剂,因而更经济、方便。以非硫醇功能性基团 DOPA 作稳定剂,利用自然能源日光,“一锅法”快速合成 Ag NCs 经济、环保。

先前的报道表明,DOPA 通过氨基和羧基功能团稳定金纳米簇^[15]。同样,DOPA 可以稳定 Ag NCs,如图 1 所示。图 2A 和 B 的 TEM 分析表明,Ag NCs 粒径分布为 1.0~3.0 nm,1.6 nm 的 Ag NCs 占大约 80%。未观察到更大的银纳米颗粒。此合成方法简便、经济,无需加入额外的还原剂或者消耗额外能源。典型的银纳米簇的 HRTEM 分析如图 2A 插图所示,未观察到清晰的晶格结构,表明所合成的银纳米簇可能为非晶态。由数个或者数十个金属原子构成

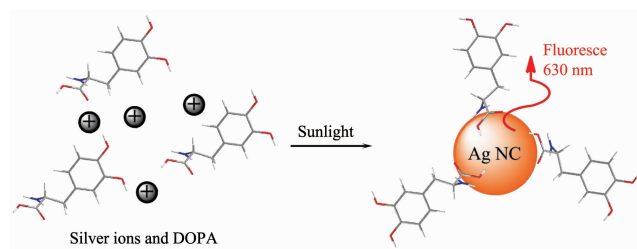


图 1 日光辐射光还原合成 Ag NCs 示意图

Fig.1 Schematics for synthesis of Ag NCs via sunlight photo-reduction

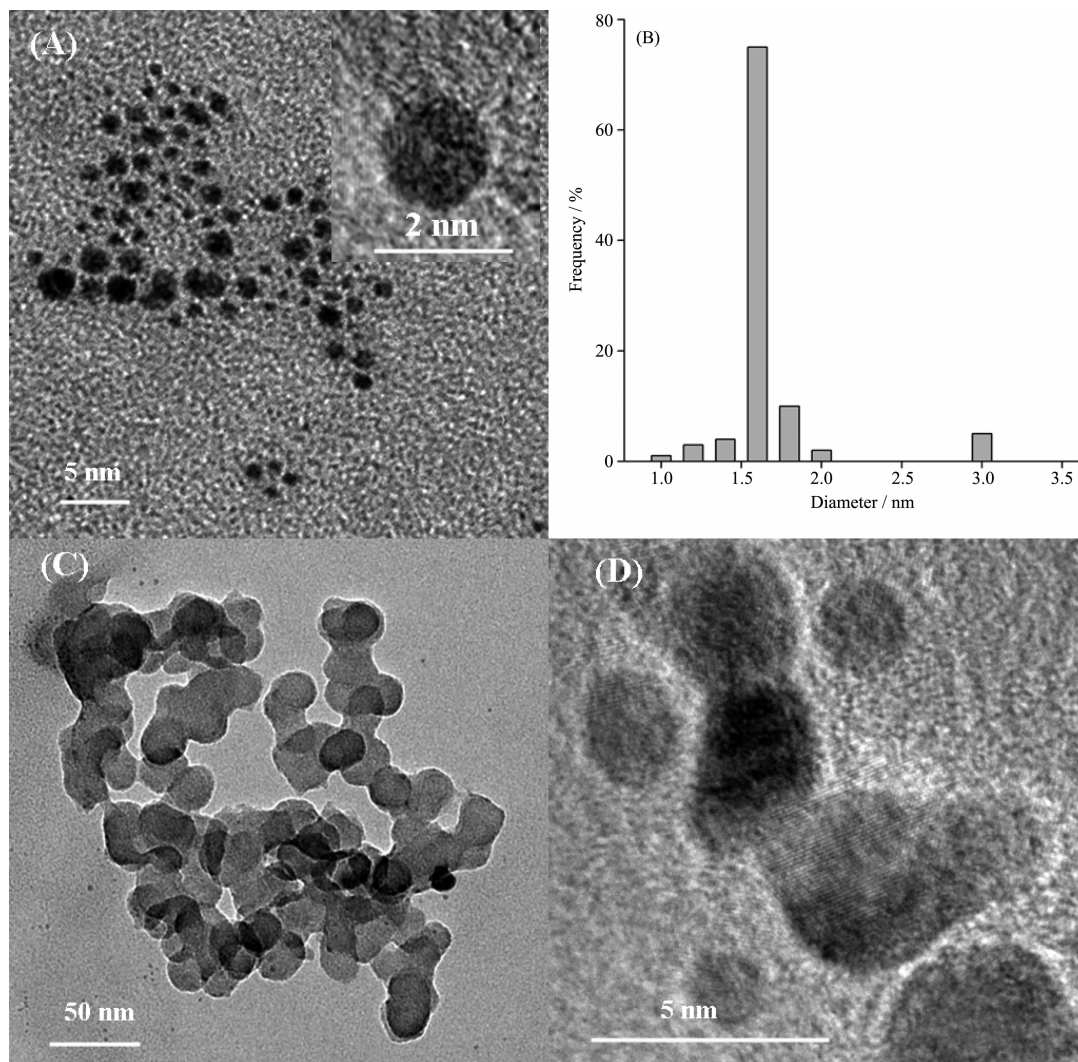
图 2 (A) Ag NCs 的 TEM 和 HRTEM(插图)分析, (B) Ag NCs 的粒径分布, (C) Fe^{3+} 导致的 Ag NC 聚集体的 TEM 分析和(D) HRTEM 分析

Fig.2 (A) TEM and HRTEM (inset) analyses of Ag NCs, (B) size distribution of Ag NCs, (C) TEM and (D) HRTEM analyses of ferric ion-induced aggregation of Ag NCs

的贵金属纳米簇,归属于从金属原子(或化合物)到金属纳米晶体材料之间的过渡态^[4]。与金属纳米晶体相比,纳米簇具有独特的几何结构和光电性质^[5-7]。

2.2 Ag NCs 光谱特性

所合成的 Ag NCs 发射强的红荧光,其激发和

发射光谱如图 3A 所示。与水热法合成的金纳米簇相比^[15],所合成的 Ag NCs 具有更高的量子产率(2.3%,相对于罗丹明 B)和红荧光发射(630 nm,最大发射波长)优势。红发射荧光探针更有利于应用于分析化学应用,可以避免分析体系的背景荧光和减少

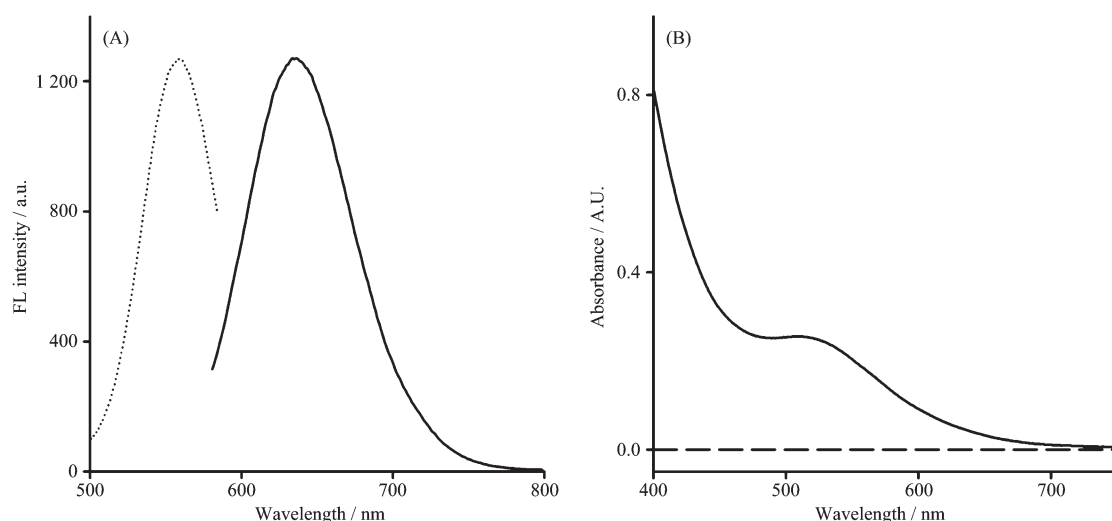


图 3 (A) Ag NCs 激发(虚线)和发射(实线)光谱, (B) Ag NCs(实线)和 DOPA (虚线)吸收光谱
Fig.3 (A) Excitation (dash curve) and emission (solid curve) of Ag NCs, (B) Ag NCs (solid curve) and DOPA (long-dash curve) absorption spectra

光散射等干扰,因而可以提高分析方法的灵敏度。先前的报道表明,氧化还原 DOPA 均未观察到明显荧光^[5],这里包含 DOPA 的透析液也无荧光。同时进一步的控制实验表明,在同样条件下,以 DOPA 为稳定剂,NaBH₄ 为还原剂合成的银纳米颗粒无荧光。此结果表明,结合在纳米银表面的 DOPA 不发光,并且无日光照射,体系也无荧光,此结果表明日光辐射使 AgNO₃ 还原后才产生荧光。上述结果说明,这种红发射荧光归属于 Ag NCs。实验还测试了 DOPA 和 Ag NCs 的吸收光谱,如图 3B 所示。DOPA 在 400~750 nm 范围内无明显光吸收带,而 Ag NCs 却有强吸收,进一步确定了 Ag NCs 的生成。

2.3 合成条件优化

为了合成强荧光发射的 Ag NCs,对合成的实验

条件进行了优化。AgNO₃ 和 DOPA 的比率显著影响 Ag NCs 的荧光强度。以 1.0 mmol·L⁻¹ 的 AgNO₃ 为例,逐步增加 DOPA 的浓度,荧光强度随之增强,如图 4A 所示。当 DOPA 浓度增加到 2.0 mmol·L⁻¹ 时,荧光很强;继续增大其浓度(2.5 mmol·L⁻¹),荧光增强不明显,表明 DOPA 已过量。相对较高浓度的稳定剂有利于合成荧光 Ag NCs。因此,实验选用物质的量的比 $n_{\text{AgNO}_3}:n_{\text{DOPA}}=1:2$ 合成 Ag NCs。但是,无 DOPA 或者无 AgNO₃ 存在,日光辐射数小时后,均未观察到荧光。如图 4B 所示,反应时间也影响 Ag NCs 的荧光强度。结果表明,反应进行 40 min 后,体系的荧光强度增强已不明显。反应 1 h 后,荧光最强。然而继续延长反应时间至 3 h,荧光强度趋向稳定。结果进一步表明,弱碱性环境有利于日光辐射

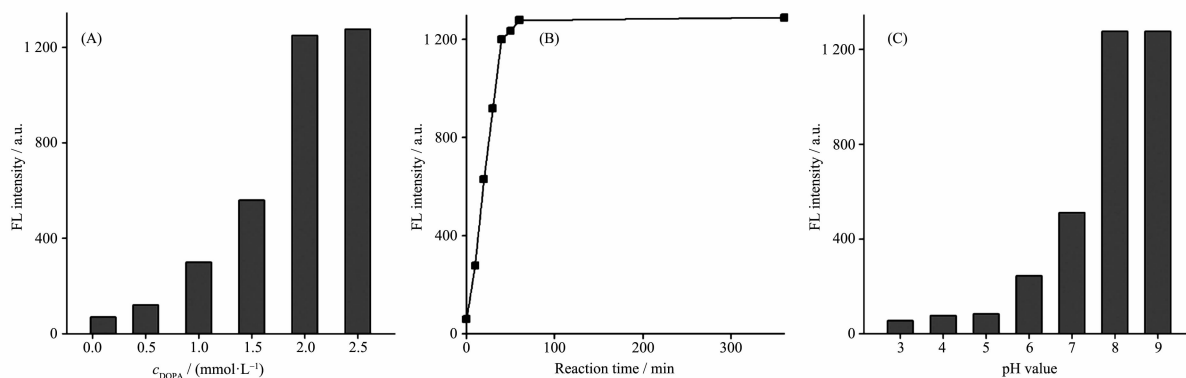


图 4 Ag NCs 荧光强度与 DOPA 浓度 (A), 反应时间 (B) 和 pH 值 (C) 变化的关系

Fig.4 Fluorescence intensity of the as-formed Ag NCs versus DOPA concentration (A), reaction time (B), and pH value (C)

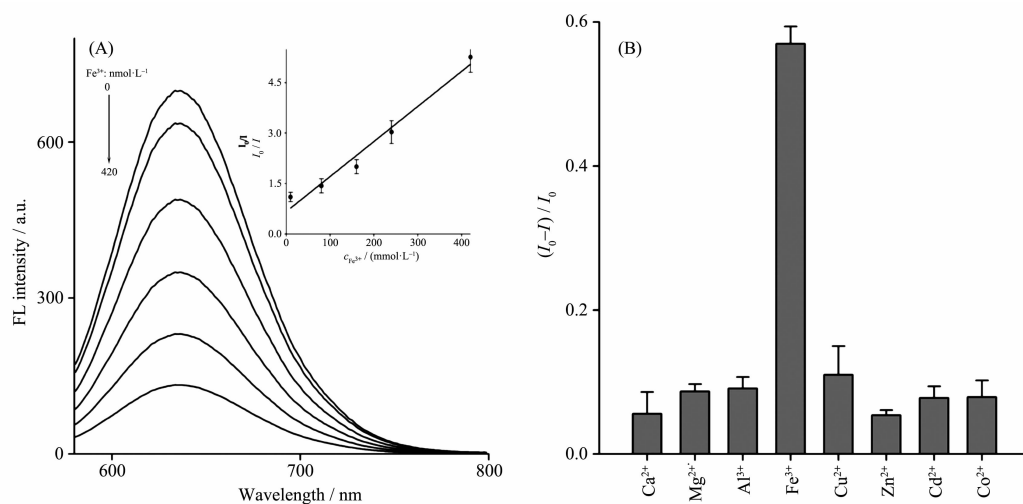


图 5 (A) Ag NCs 对 Fe^{3+} 的荧光响应, 插图: 检测 Fe^{3+} 的校准直线; (B) Ag NCs 检测 Fe^{3+} 的选择性

Fig.5 (A) Responses of Ag NCs toward Fe^{3+} ; Inset: the calibration curve of Fe^{3+} detection. From top to bottom, the Fe^{3+} concentration is 0, 10, 80, 160, 240, and 420 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively; (B) Selectivity of the proposed Ag NC probe for detection of Fe^{3+} ; All metal ions are 100 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$; Error bars are derived from 3 measurements

光还原合成强荧光发射的银纳米簇, 如图 4C 所示。而酸性环境不利于合成银纳米簇。这一现象与先前报道的自然光辐射还原银离子的实验一致^[20]。因而在此合成实验中采用弱碱性条件($\text{pH}=8.0$)以合成强荧光发射的银纳米簇。

2.4 Fe^{3+} 传感检测

Fe 是生命活动的必需元素, 缺少或摄入过多的 Fe 均会引发相关的疾病^[21-22]。因此, 发展方便的荧光传感器检测 Fe^{3+} 具有重要意义。先前的报道表明, DOPA 能特异性结合 Fe^{3+} ^[15]。所合成的强红荧光发射的 Ag NCs 能有效提高分析的灵敏度。因为红发射荧光探针可以避免分析体系的背景荧光, 同时减少光散射等干扰, 提高分析方法的灵敏度。因此, 所合成的强红发射的 Ag NCs 可用作分析 Fe^{3+} 的灵敏荧光探针, 以提高分析灵敏度。图 5A 表明, Fe^{3+} 明显猝灭 Ag NCs 的荧光。同时结果表明, 结合 Fe^{3+} 后, Ag NCs 明显团聚, 如图 2C, D 所示。图 2D 表明 Ag NC 的聚集体也未能观察到清晰的晶格结构。贵金属荧光纳米簇的团聚常导致荧光猝灭^[14-15]。在 10~420 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe^{3+} 浓度范围内, Ag NCs 对 Fe^{3+} 有很好的线性响应, 见图 5A 插图。检测限为 4.0 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (3 倍信噪比)。因此, DOPA 功能化的荧光 Ag NCs 对 Fe^{3+} 的响应, 比先前的金纳米簇灵敏^[15]。另外, 所发展的 Ag NCs 探针检测 Fe^{3+} , 具有很好的选择性, 如图 5B 所示, 多种其它金属离子不干扰测定。

3 结 论

利用日光辐射光还原, 直接合成了左旋多巴胺功能化的荧光发射的银纳米簇。该合成方法简便经济, 环境友好。对合成条件进行了优化。基于荧光猝灭原理, 合成的荧光银纳米簇发展成为选择性好和灵敏度高的铁离子传感器。

参考文献:

- [1] Cheng Y, Yin L, Lin S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115** (11):4425-4432
- [2] Roh J, Um H N, Sung H K, et al. *Colloids Surf. A*, **2012**, **415**:449-453
- [3] Maillard M, Huang P R, Brus L. *Nano Lett.*, **2003**, **3**(11):1611-1615
- [4] Diez I, Ras R H A. *Nanoscale*, **2011**, **3**(5):1963-1970
- [5] Yau S H, Varnavski O, Goodson T, III. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, **46**(7):1506-1516
- [6] Qian H, Zhu M, Wu Z, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2012**, **45**(9):1470-1479
- [7] Jin R. *Nanoscale*, **2010**, **2**(3):343-362
- [8] Li Y, Gao Y. *Chin. Sci. Bull.*, **2014**, **59**(3):239-246
- [9] Li G, Jin R. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, **46**(8):1749-1758
- [10] Lin C A J, Lee C H, Hsieh J T, et al. *J. Med. Biol. Eng.*, **2009**, **29**(6):276-283
- [11] Yuan X, Luo Z, Yu Y, et al. *Chem. Asian J.*, **2013**, **8**(5):1470-1479

- 858-871
- [12]XIA Xiao-Dong(夏晓东), HUANG Hao-Wen(黄昊文). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(12):2367-2371
- [13]Xia X, Hao Y, Hu S, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2014**,**51**: 36-39
- [14]Xia X, Long Y, Wang J. *Anal. Chim. Acta*, **2013**,**772**:81-86
- [15]Ho J A, Chang H C, Su W T. *Anal. Chem.*, **2012**,**84**(7):3246-3253
- [16]Ma Y, Niu H, Zhang X, et al. *Analyst*, **2011**,**136**(20):4192-4196
- [17]Adhikari B, Banerjee A. *Chem. Eur. J.*, **2010**,**16**(46):13698-13705
- [18]Chakraborty I, Udayabhaskararao T, Deepesh G K, et al. *J. Mater. Chem. B*, **2013**,**1**(33):4059-4064
- [19]Brust M, Walker M, Bethell D, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**,**7**:801-802
- [20]Hou W C, Stuart B, Howes R, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**,**47**(14):7713-7721
- [21]Allen L H. *J. Nutr.*, **2002**,**132**(4):813-819
- [22]Omara F O, Blakley B R. *J. Nutr.*, **1993**,**123**(10):1649-1655