

3,5-二氯水杨醛缩罗丹明 B 酰肼的合成及对 Cu^{2+} 高选择性识别

冯泳兰^{*,1} 方敬贤¹ 刘 超¹ 伍徐孟² 许 猛¹

蒋伍玖¹ 庾江喜¹ 谭宇星¹ 邱代治¹

(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学学院, 功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室, 衡阳 421008)

(² 湘南学院化学与生命科学系, 郴州 423043)

摘要: 设计合成了一种可逆的 Cu^{2+} 比色探针 3,5-二氯水杨醛缩罗丹明 B 酰肼(L), 采用 IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、元素分析和 X 射线单晶衍射对其结构进行了表征。利用紫外-可见吸收光谱考察了探针对金属离子的识别性能, 实验结果表明, 探针 L 在乙腈/乌洛托品(pH 5.6)缓冲体系中, 当加入 Cu^{2+} 后, 溶液从无色变为玫瑰红色, 而加入其它金属离子, 溶液颜色几乎无变化, 可实现 3,5-二氯水杨醛缩罗丹明 B 酰肼探针对 Cu^{2+} 高灵敏、专一显色响应, 最低检测限达到了 $9.30 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

关键词: 3,5-二氯水杨醛缩罗丹明 B 酰肼; 晶体结构; 铜离子; 识别

中图分类号: O614.121 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2016)01-0056-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.006

3,5-Dichlorosalicylaldehyde-*o*-rhodamine B Hydrazone: Synthesis and Highly Selective Recognition for Cu^{2+}

FENG Yong-Lan^{*,1} FANG Jing-Xian¹ LIU Chao¹ WU Xu-Meng² XU Meng¹

JIANG Wu-Jiu¹ YU Jiang-Xi¹ TAN Yu-Xing¹ KUANG Dai-Zhi¹

(¹Department of Chemistry and Material Science, Key Laboratory of Functional Organometallic Materials of Hunan Provincial College; Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008, China)

(²Department of Chemistry and Life Science, Xiangnan University, Chenzhou, Hunan 423043, China)

Abstract: A novel colorimetric probe, 3,5-dichlorosalicylaldehyde-*o*-rhodamine B hydrazone (L), for Cu^{2+} was designed, synthesized. Its structure was characterized with IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, elemental analysis and X-ray crystal diffraction. The binding property of the probe with Cu^{2+} was examined by UV-Vis spectroscopy. The result showed in acetonitrile/methenamine (pH 5.6) buffer system, when Cu^{2+} was added to the solution of 3,5-dichlorosalicylaldehyde-*o*-rhodamine B hydrazone, a dramatic color change from colorless to rose red was observed, while the other metal ions did not cause noticeable changes, which indicates that 3,5-dichlorosalicylaldehyde-*o*-rhodamine B hydrazone had a high sensitivity single selectivity colorimetric recognition for Cu^{2+} . The detection limit for Cu^{2+} was $9.30 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ by UV-Vis spectroscopy.

Keywords: 3,5-dichlorosalicylaldehyde-*o*-rhodamine B hydrazone; crystal structure; copper ion; recognition

收稿日期: 2015-06-29。收修改稿日期: 2015-10-04。

湖南省自然科学基金(No.13JJ3112)、湖南省高校创新平台开放基金(No.13K105)和湖南省普通高校功能金属有机材料重点实验室开放基金(No.13K01)资助项目。

*通信联系人。E-mail: hnhyfyl@163.com

铜及其化合物和合金广泛应用于工业、农业、国防和医药,铜也是人体内一种非常重要的微量元素^[1-2],但生命体内超量的铜有害^[3-5],影响人类的健康和动植物的繁衍生存。随着科技的进步,工业化进程的推进,铜又造成对环境严重的重金属污染,检测环境中铜离子含量已成为环境检测中的一项重要指标;因此,建立对环境中铜离子简便、快速、准确地监测方法具有十分重要的现实意义,一直都是化学工作者高度关注的领域。检测铜离子的方法主要有电化学分析法^[6]、电感耦合等离子体质谱法^[7]、原子吸收光谱法^[8]、荧光光谱法^[9]、分光光度

法^[10]等。在众多检测铜离子方法中,因分光光度法仪器廉价、操作简便、分析快速和成本低等特点受到分析工作者的青睐^[11]。

罗丹明 B 衍生物具有良好的水溶性,吸收波长位于可见光区,摩尔吸光系数大,是一种良好的金属离子探针的发色团,当罗丹明衍生物中加入重金属离子时,能从闭环内酰胺状态转变为开环酰胺状态,导致溶液颜色的改变,实现对金属离子的可视检测^[12-13]。表 1 列出了紫外可见光度法中环境保护行业标准(HJ 485-2009, HJ 486-2009)和罗丹明衍生物用于环境水中测定铜的方法。

表 1 不同试剂用于环境水中 Cu^{2+} 测定结果(紫外可见光度法)

Table 1 Different reagents for the measurement results for Cu^{2+} in environmental water (UV-Visible spectroscopy)

No.	Color reagent	Measuring system	Detecting range / ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Detection limit / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	Diethyldithiocarbamate	CCl_4	0.63~94	1.6×10^{-7}
2	Neocuproine	H_2O	1.9~20	4.7×10^{-7}
		CHCl_3	1.3~50	3.1×10^{-7}
3 ^[14]	5-Nitrosalicylaldehyde- <i>o</i> -rhodamine B hydrazone	HEPES/ CH_3CN (1:1, V/V)	5~15	1.29×10^{-7}
4 ^[15]	5-Chlorosalicylaldehyde- <i>o</i> -rhodamine B hydrazone	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1, V/V)	1~10	—
5 ^[16]	Rhodamine B hydrazide- <i>o</i> -ethylenediamine derivative	HEPES ($5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0~10	2.70×10^{-7}
6 ^[17]	Rhodamine B hydride ethyl 5-formyl-1 <i>H</i> - pyrrole-2-carboxylate schiff base	30% $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Tris-HCl}$	0.1~6	1.2×10^{-8}
7	3,5-Dichlorosalicylaldehyde- <i>o</i> -rhodamine B hydrazone	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{Urotropine-HCl}$ (1:1, V/V)	0.5~10	9.3×10^{-8}

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

IR 用日本岛津 Prestige-21 红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1} , KBr 压片)测定; ^1H 和 ^{13}C NMR 用瑞士 Bruker AVANCE-400 核磁共振仪(TMS 内标)测定;元素分析用美国 PE-2400(II)元素分析仪测定;晶体结构用 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪

测定;紫外-可见光谱用日本岛津 UV-2550 光谱仪测定;酸度用上海雷磁 PHS-3C 酸度计测定;熔点用北京泰克 X-4 双目体视显微熔点测定仪测定(温度计未经校正)。

硝酸、盐酸为优级纯,金属或金属离子试剂均为高纯试剂,乙腈为色谱纯,其他试剂为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

1.2 合成

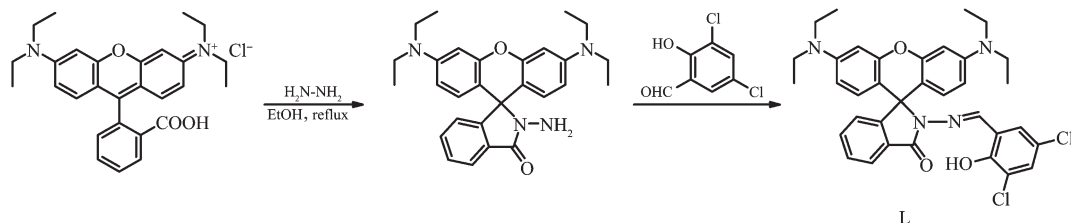


图 1 探针 L 的合成线路图

Fig.1 Synthesis of Probe L

1.2.1 罗丹明 B 酰肼的合成

参考文献^[18-19]方法,在 250 mL 三口烧瓶中,加入 9.58 g(10 mmol) 罗丹明 B 和 120 mL 乙醇,混匀后,滴加 24 mL 一水合肼,搅拌回流 2 h。反应完成后,旋转蒸发部分溶剂,用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液调节溶液 pH 值为 9~10,析出红色固体,抽滤,用少量蒸馏水洗涤,干燥,得桃红色粉末 6.94 g,产率 76%。m.p. 296~297 °C(dec)。元素分析(C₂₈H₃₄N₄O₂)实测值(计算值)%:C,72.99(73.33);H,7.51(7.47);N,12.76(12.22)。IR(KBr, cm⁻¹): 2 972(w), 2 365(w), 1 693(m), 1 612(s), 1 547(m), 1 513(vs), 1 467(m), 1 426(m), 1 398(w), 1 374(w), 1 358(m), 1 327(w), 1 302(w), 1 216(s), 1 116(vs), 818(m), 786(m), 757(m), 698(m)。¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz): δ 7.93(m, 1H, Ar-H), 7.48(m, 2H, Ar-H), 7.10(m, 1H, Ar-H), 6.45(t, $J=8.4$ Hz, 2H, Xanthene-H), 6.42(s, 2H, Xanthene-H), 6.30(d, $J=8.0$ Hz, 2H, Xanthene-H), 3.61(s, 2H, NH₂), 3.45(m, 8H, N(CH₂CH₃)₂), 1.17(t, $J=8.5$ Hz, 12H, N(CH₂CH₃)₂)。 ¹³C NMR(CDCl₃, 100 MHz): δ 166.09, 153.88, 151.57, 148.96, 132.41, 130.09, 128.06, 128.01, 123.81, 122.94, 108.18, 104.87, 98.12, 66.00, 44.43, 12.60。

1.2.2 3,5-二氯水杨醛缩罗丹明 B 酰肼的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中,加入 0.457 g(1 mmol) 罗丹明 B 酰肼、0.191 g(1 mmol) 3,5-二氯水杨醛、25 mL 无水乙醇,搅拌回流 8 h,待反应完成后,旋转蒸发溶剂,析出固体,用甲醇重结晶。得到淡黄色晶体 0.453 g,产率 72%。m.p. 203~206 °C。元素分析(C₃₅H₃₄Cl₂N₄O₃)实测值(计算值)%:C,66.71(66.77);H,5.49(5.44);N,8.99(8.90)。IR(KBr, cm⁻¹): 3 358(m), 2 965(m), 2 872(m), 2 358(m), 1 708(m), 1 651(w), 1 515(w), 1 429(m), 1 377(m), 1 238(w), 1 134(s), 1 091(s), 1 047(vs), 995(s), 880(m), 808(m), 661(m)。 ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz): δ 11.47(s, 1H, phen-OH), 8.82(s, 1H, N=C-H), 7.98(d, $J=7.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.54~7.48(m, 2H, Ar-H), 7.14(d, $J=7.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.24(s, 1H, phen-H), 6.94(s, 1H, phen-H), 6.47(d, $J=8.4$ Hz, 2H, Xanthene-H), 6.47(s, 2H, Xanthene-H), 6.26(d, $J=8.8$ Hz, 2H, Xanthene-H), 3.33(q, $J=7.2$ Hz, 8H, -N(CH₂CH₃)₂), 1.16(t, $J=7.2$ Hz, 12H, -N(CH₂CH₃)₂)。 ¹³C NMR(CDCl₃, 100 MHz): δ 164.48, 153.29, 152.92, 151.35, 149.23, 148.91, 133.78, 130.56, 128.84, 128.75, 128.55, 127.87, 124.06, 123.46, 123.17, 122.30, 120.32, 108.33, 104.87, 98.23, 66.28, 44.33, 12.56。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.20 mm×0.20 mm×0.18 mm 的探针 L 晶体,在 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪上,采用经石墨单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式收集衍射数据。化合物 L 在 1.82°~25.10° 范围内共收集 16 347 个衍射点,其中独立衍射点 5 641 个($R_{int}=0.025\ 2$),用于结构精修的可观察衍射点 4 585 个($I>2\sigma(I)$)。全部数据经 L_p 因子和多重扫描吸收校正。晶体结构由直接法解出,全部非氢原子坐标在随后的差值傅立叶合成中陆续确定。对非氢原子坐标及其各向异性热参数用 SHELXL^[20] 进行全矩阵最小二乘法修正至收敛。氢原子为理论加氢并采用“跨式(riding model)模型”进行修正。

CCDC: 1053264, L。

1.4 溶液的配制及样品的前处理

探针 L 储备液(1 mmol·L⁻¹):称取 0.031 5 g 探针 L,用 DMF 溶解,定容至 50 mL。

乙腈-乌洛托品缓冲溶液(约 0.05 mol·L⁻¹):称取 0.7 g 乌洛托品,用水稀释至约 50 mL,用浓盐酸调 pH 值至 5.6,再加入 50 mL 乙腈混匀(该溶液现用现配)。

Cu²⁺标准液(1 mmol·L⁻¹):称取 0.124 8 g CuSO₄·5H₂O 溶解于水中,并稀释至 500 mL。

其它金属离子溶液(1 mmol·L⁻¹):Hg²⁺为汞单质经硝酸溶解配置,Sm³⁺为 Sm₂O₃ 经盐酸溶解配置,Ca²⁺为 CaCO₃ 经盐酸溶解配置,Mn²⁺、Fe²⁺为硫酸盐配置,其余均为硝酸盐或氯化物配置。

样品处理:湘江水样品取自衡阳市湘江东洲岛段,水样经普通抽滤,再经 0.45 μ m 水系滤膜过滤,冷藏备用;自来水样品经 0.45 μ m 水系滤膜过滤,冷藏备用。

1.5 测定方法

探针 L 对金属离子的识别测定:于 10 mL 比色管中依次加入 100 μ L 1 mmol·L⁻¹ 探针 L、100 μ L 1 mmol·L⁻¹ 不同金属离子标准液,用乙腈-乌洛托品缓冲溶液定容至 5 mL,摇匀,放置 10 min 后,用 1 cm 石英比色皿,扫描吸收光谱(450~700 nm)。

样品测定:在 10 mL 比色管中依次加入 50 μ L 1 mmol·L⁻¹ 探针 L、不同浓度的样品溶液,用乙腈-乌洛托品缓冲溶液定容至 5 mL,摇匀,放置 10 min 后,用 1 cm 石英比色皿,于 560 nm 处,测定其吸光值。

2 结果与讨论

2.1 探针 L 的晶体结构分析

探针 L 的晶体学数据见表 2, 化合物的分子结构如图 2 所示, 从图中可以看出 C15、C13、C8、C14、N3 原子组成五元杂环, 说明探针 L 是以闭合螺环的形式存在; 3,5-二氯水杨醛酚羟基氧原子 O3 与 Schiff 碱部分中 C=N 双键中的 N4 原子形成分子内氢键, 形成一个由 N4、C7、C1、C2、O3 组成的六元环结构, 此六元环与 3,5-二氯水杨醛基苯环共平面, 且与氧蒽杂环接近垂直。

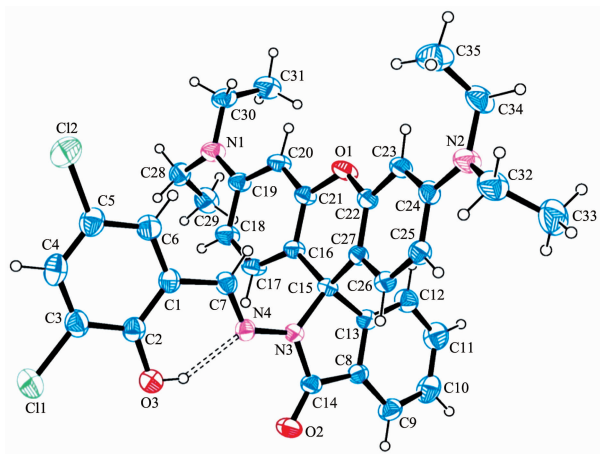


图 2 探针 L 的分子结构图(椭球率 30%)

Fig.2 Molecular structure of probe L with 30% probability ellipsoids

2.2 紫外-可见光谱实验条件的选择

实验考察了溶剂体系、pH 值及响应时间对探

针 L 识别 Cu^{2+} 的影响。在乙腈含量 20%~80%(体积分数)范围内, 探针 L 对 Cu^{2+} 产生较为稳定的吸收增强响应, 因此实验选择乙腈与缓冲溶液体积比为 1:1 进行测试。由图 3 可知, 在 560 nm 处, 探针 L 在 pH=3 左右存在较弱吸收, 在 pH>5 无明显吸收; 当加入 Cu^{2+} 后, 探针 L 在 560 nm 处的吸收显著增强, 且在 pH=5~6 吸收增强最大, 因此选择 pH 5.6(乌洛托品-盐酸缓冲体系)为最优 pH 值。在乙腈-乌洛托品(体积比 1:1)溶液中, 测试了探针 L ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 对 Cu^{2+} 的响应时间, 如图 4 所示, 探针 L 识别 Cu^{2+} 的过程在 5 min 后达到稳定; 因此, 在紫外-可见光谱法研究中, 实验选择乙腈-乌洛托品(体积比 1:1)为溶剂体系, 加入金属离子 10 min 后记录光谱数据。

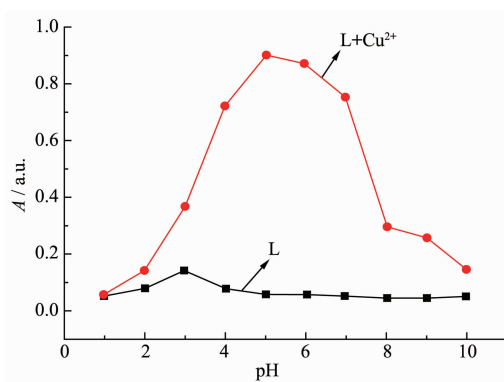


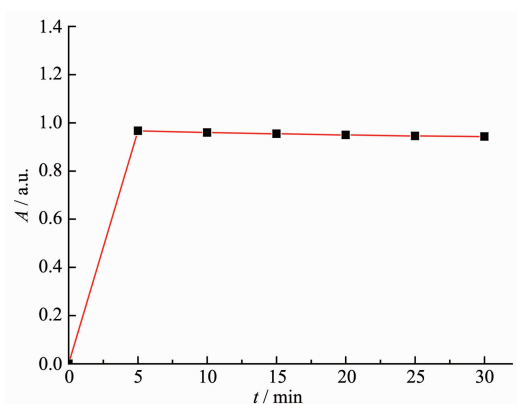
图 3 不同 pH 值下探针 L 对 Cu^{2+} 的识别(560 nm 处吸收)

Fig.3 Recognition of Cu^{2+} by L under different pH values (absorbance at 560 nm)

表 2 探针 L 的晶体学数据

Table 2 Crystallographic data of probe L

Empirical formula	$\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3$	Absorption coefficient / mm^{-1}	0.247
Formula weight	629.56	Limiting indices	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, -19 \leq l \leq 26$
T / K	296(2)	Reflections collected, unique	16 347, 5 641 ($R_{\text{int}}=0.025\ 2$)
Wavelength / nm	0.071 073	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Crystal system	Orthorhombic	Completeness	1
Space group	$P2_12_12_1$	Max. and min. transmission	0.956 9 and 0.952 3
a / nm	1.171 74(7)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
b / nm	1.210 02(8)	Data, restraints, parameters	5 641, 0, 402
c / nm	2.235 13(13)	Goodness-of-fit on F^2	1.020
Volume / nm^3	3.169 0(3)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.034\ 8, wR_2=0.080\ 6$
Z	4	R indices (all data)	$R_1=0.047\ 8, wR_2=0.087\ 7$
$D_c / (\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.320	Absolute structure parameter	-0.01(6)
$F(000)$	1 320	$(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	336, -172

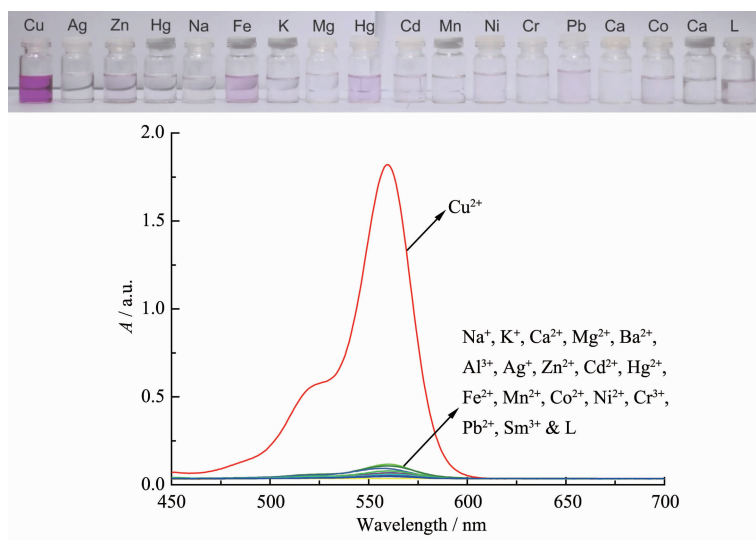
图 4 时间对探针 L 识别 Cu^{2+} 的影响(560 nm 处吸收)Fig.4 Time dependent absorbance changes of L with Cu^{2+} (absorbance at 560 nm)

2.3 探针 L 对 Cu^{2+} 的选择性识别

在 $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 探针 L 的乙腈-乌洛托品(体积比 1:1) 溶液中分别加入 $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的不同金属离

子,扫描其吸收光谱,结果如图 5 所示。结果表明:当未加金属离子时,探针 L 基本为无色;当加入 Cu^{2+} 后,探针 L 显玫瑰红色,在 560 nm 处吸光度明显增强;当加入其他金属离子如: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Sm^{3+} , 探针 L 均无明显响应。

共存离子的影响是探针识别重要性质之一,我们研究了金属离子共存下,探针 L 对 Cu^{2+} 的识别,结果显示,当其他金属离子加入到探针 L 的乙腈-乌洛托品(体积比 1:1)溶液中时,不会产生明显的吸收峰及颜色变化,但是再向该体系中加入 Cu^{2+} 后,在 560 nm 处,吸光度明显增强,溶液颜色也由无色变为玫瑰红色。这表明在共存离子干扰存在下,探针 L 对 Cu^{2+} 的识别具有很强的抗干扰能力,是一个高选择性的 Cu^{2+} 比色探针。

图 5 探针 L ($20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中加入不同金属离子 ($20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的紫外-可见吸收光谱Fig.5 Absorption spectra of probe L ($20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) upon addition of various metal ions ($20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.4 探针 L 与 Cu^{2+} 的结合机理分析

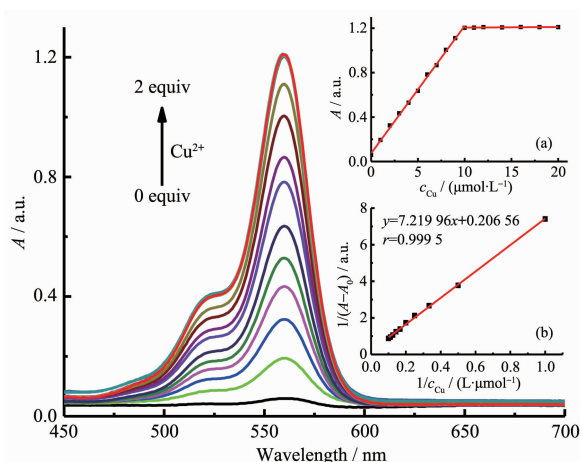
Cu^{2+} 离子对探针 L 的紫外-可见吸收光谱滴定如图 6 所示。当不加 Cu^{2+} 时,探针 L 主要以螺环形式存在,溶液无色;随着 Cu^{2+} 的加入,吸光度在 560 nm 处逐渐增强,证明探针 L 分子明显发生了开环,溶液颜色也从无色变为玫瑰红色,肉眼能定性分辨出溶液中是否含有 Cu^{2+} 。

由图 6 内插图(a)可以看出,在对探针 L 滴定中, Cu^{2+} 在与 L 等量时达到饱和吸光度,推测其配位比 1:1。为进一步确定探针 L 与 Cu^{2+} 的结合比,进行了等物质的量连续变化(Job's plot)法实验。如图 7

所示,在固定探针 L 与 Cu^{2+} 总浓度为 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,测得探针 L 与 Cu^{2+} 在物质的量之比为 0.5 处出现最大吸收值,表明探针 L 与 Cu^{2+} 的结合比为 1:1, 探针 L 与 Cu^{2+} 的结合常数 K_a 可由 Benesi-Hildebrand 方程^[21-22]确定:

$$\frac{1}{A - A_0} = \frac{1}{K_a (A_{\max} - A) c_{\text{Cu}}} + \frac{1}{A_{\max} - A_0}$$

式中 A_0 和 A 分别为加入 Cu^{2+} 前后体系的吸光度, $A_{\max}$ 为加入过量 Cu^{2+} 时 L 的饱和吸光度。如图 6 内插图(b)所示, $1/(A - A_0)$ 与 $1/c_{\text{Cu}}$ 存在良好的线性关系,线性系数 $r=0.9995$,这进一步表明探针 L 与 Cu^{2+} 的



Inset: (a) Absorbance of probe L with increasing concentrations of Cu^{2+} (absorbance at 560 nm); (b) Benesi-Hildebrand linear analysis (absorbance at 560 nm)

图 6 乙腈-乌洛托品(1:1, V/V)溶液中 Cu^{2+} 对探针 L ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的紫外-可见光谱滴定

Fig.6 UV-Vis spectra changes of probe L ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) upon the addition of different amounts of Cu^{2+} in acetonitrile-methenamine (1:1, V/V)

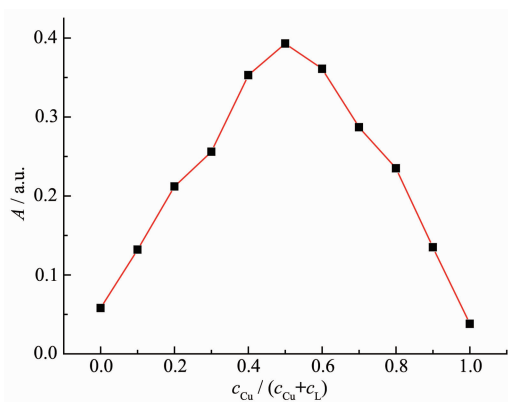


图 7 探针 L 与 Cu^{2+} 作用的 Job 曲线 ($c_{\text{Cu}} + c_{\text{L}} = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.7 Job's plot of L with Cu^{2+} ($c_{\text{Cu}} + c_{\text{L}} = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

结合比为 1:1, 由拟合曲线的截距与斜率的比值计算得出结合常数 $K_{\text{a}} = 2.86 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2.5 探针 L 对 Cu^{2+} 的可逆性实验

实际应用中, 探针重复使用十分重要, 可逆性试验是推断探针与金属离子反应模式的一种重要方法。如图 8 所示, 在探针 L ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的乙腈-乌洛托品 (体积比 1:1) 溶液中加入等量 Cu^{2+} ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 后, 在 560 nm 附近产生强的吸收谱带; 当加入等量 EDTA (乙二胺四乙酸二钠) 后, 吸收强度明显减弱; 当体系中再加入等量的 Cu^{2+} 时, 在 560 nm 附近吸收谱带再次恢复, 溶液又呈玫瑰红色, 如此循环 3 次后, 探针 L 的显色略有下降, 但是灵敏

度依然较高。实验研究表明, 探针 L 对 Cu^{2+} 的识别过程是一可逆过程, 结合文献^[12,17,23-26]的报道, 推测其识别过程: 探针 L 的羰基氧原子以及羟基与 Cu^{2+} 发生配位, 并诱导螺内酰胺开环, 当加入 EDTA 后, Cu^{2+} 与 EDTA 配合并导致探针 L 螺内酰胺闭环, 如图 9 所示。

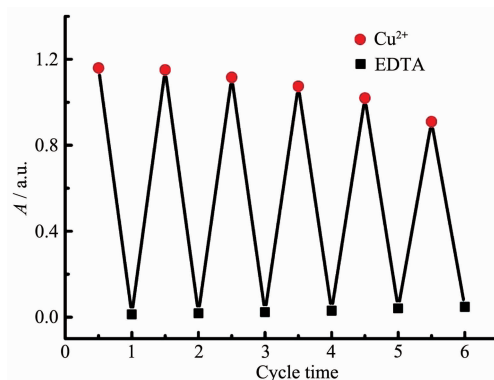


图 8 探针 L ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 中循环加入 Cu^{2+} 和 EDTA 的紫外-可见吸收光谱

Fig.8 Absorbance spectra of probe L ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) alternating upon addition of Cu^{2+} and EDTA cycles

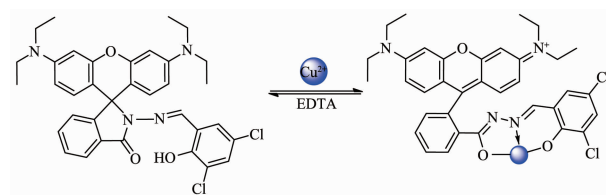


图 9 探针 L 对 Cu^{2+} 的识别机理

Fig.9 Mechanism of probe L recognizing Cu^{2+}

2.6 线性范围与检出限

探针 L 测定 Cu^{2+} 的工作曲线如图 10 所示, 当 Cu^{2+} 浓度在 $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围时, 其线性方

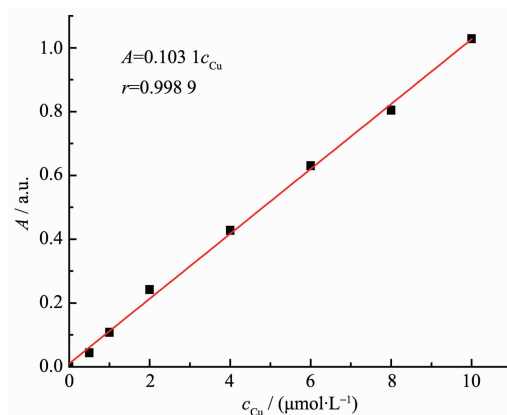


图 10 探针 L 测定 Cu^{2+} 的工作曲线

Fig.10 Working curve of probe L determining Cu^{2+}

程为 $A=0.1031 [c_{\text{Cu}}/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})]$, $r=0.9989$; 测定 11 次探针空白, 得标准偏差 $S=3.21\times 10^{-3}$, 以 3 倍标准偏差计算得检出限为 $9.3\times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.7 样品测定

分别取湘江水和自来水样品进行加标回收实

验($n=11$), 平均回收率为 99.5%~104.8%和 100.2%, 相对标准偏差(RSD)分别为 1.78%~6.34%和 1.30%。因此方法具有较好的准确性和精密性, 可用于水体中 Cu^{2+} 含量的测定。

表 3 样品分析结果

Table 3 Determination of Cu^{2+} in samples

Sample	Added $c_{\text{Cu}} / (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Found $c_{\text{Cu}} / (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Average recovery $\bar{R} / \%$	RSD / % ($n=11$)
Xiangjiang River water	1.00	1.05	104.8	6.34
	4.00	4.02	100.4	1.78
	8.00	7.96	99.5	2.03
Tap water	4.00	4.01	100.2	1.30

3 结 论

合成了 3,5-二氯水杨醛缩罗丹明 B 酰肼新探针(L), 利用紫外-可见光谱法可实现对水体中 Cu^{2+} 的检测。探针对 Cu^{2+} 的检出限为 $9.3\times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 当 Cu^{2+} 存在时, 溶液颜色从无色变为玫红色, 能实现肉眼定性识别环境水样中 Cu^{2+} 。本方法识别 Cu^{2+} 具有高选择性, 常见金属离子对检测无干扰。建立识别的新方法成功应用于湘江水和自来水中 Cu^{2+} 的检测, 回收率在 99.5%~104.8%之间, 方法简便、快捷、实用。

参考文献:

- [1] Uauy R, Olivares M, Gonzalez M. *Am. J. Clin. Nutr.*, **1998**, **67**:952-959
- [2] Blair B G, Larson C A, Adams P L, et al. *Mol. Pharmacol.*, **2011**, **79**(1):157-166
- [3] Muthaup G, Schlicksupp A, Hess L, et al. *Science*, **1996**, **271**:1406-1409
- [4] Bertinato J, Zouzoulas A. *J. AOAC Int.*, **2009**, **92**(5):1541-1550
- [5] Dan G, Zhengping D, Chao L, et al. *RSC Adv.*, **2014**, **4**:5718-5725
- [6] Ganjali M R, Aghabalazadeh S, Khoobi M, et al. *J. Electrochem. Sci.*, **2011**, **6**(1):52-62
- [7] Li Y F, Chen C Y, Li B. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2006**, **21**:94-96
- [8] Wu C X, Wu Q H, Wang C, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2011**, **22**:473-476
- [9] Sangita A, Abhijit G, Sandip M, et al. *Dalton Trans.*, **2014**, **43**:7747-7751
- [10] ZHANG Hua(张华), XU Xiao-Wu(徐孝武), WU Fang-Ying(吴芳英). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**(11):2394-2398
- [11] Wen X D, Yang Q L, Yan Z D, et al. *Microchem. J.*, **2011**, **97**:249-254
- [12] Ying Z, Fang W, Youngmee K, et al. *Org. Lett.*, **2009**, **11**(19):4442-4445
- [13] Li K, Xiang Y, Wang X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**(4):1643-1649
- [14] HU Ming-Ming(胡明明), FAN Jiang-Li(樊江莉), LI Hong-Lin(李宏林), et al. *Chin. J. Anal. Chem.*(分析化学), **2011**, **8**:1195-1200
- [15] Huo F, Su J, Sun Y, et al. *Dyes Pigm.*, **2010**, **86**(1):50-55
- [16] CHEN Bin(陈斌), DONG Hui-Juan(董惠娟), DU Jian-Jun(杜健军), et al. *Sci. China Chem.*(中国科学:化学), **2014**, **44**(09):1491-1498
- [17] LI Zi-Fan(李紫凡), MEI Ling(梅岭), XIANG Yu(向宇), et al. *Chin. J. Anal. Chem.*(分析化学), **2008**, **36**(7):915-919
- [18] Dujols V, Ford F, Czarnik Anthony W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**(31):7386-7387
- [19] Yang X F, Guo X Q, Zhao Y B. *Talanta*, **2002**, **57**(5):883-890
- [20] Sheldrick G M. *SHELXTL, Version 5.03*, Siemens Analytical X-ray Division, Madison, WI, USA, **1994**.
- [21] Benesi H A, Hildebrand J H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, **71**(8):2703-2707
- [22] Wang B D, Hai J, Liu Z C, et al. *Angew. Chem.Int. Ed.*, **2010**, **49**(27):4576-4579
- [23] Jiang L, Wang L, Zhang B, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, **2010**(28):4438-4443
- [24] CHEN Yi(陈义), ZHANG Yan(张艳), ZENG Xi(曾晞), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2013**, **34**(7):1598-1605
- [25] Xiang Y, Tong A J, Jin P Y, et al. *Org. Lett.*, **2006**, **8**(13):2863-2866
- [26] CHEN Jia-Xuan(陈稼轩), TIAN Yi(田怡), XIANG Qing-Xiang(向清祥), et al. *Chin. J. Org. Chem.*(有机化学), **2012**, **32**(10):1930-1935