# 三种水杨醛席夫碱荧光探针的合成及对 Zn2+的识别

李中燕 覃海波 朱洪宇 樊 旭 袁 霖\* (湖南科技学院化学与生物工程学院,永州 425199)

摘要:设计、合成了3种新型席夫碱Zn²\*荧光探针:水杨醛缩三羟甲基氨基甲烷(L1)、5-氯水杨醛缩三羟甲基氨基甲烷(L2)和4-甲氧基水杨醛缩三羟甲基氨基甲烷(L3),并用  $^{1}$ H NMR、 $^{13}$ C NMR、元素分析和HRMS进行了表征。光谱分析实验结果表明,相比于探针L1和L3,探针L2对Zn²+具有更好的选择性和灵敏度,检出限为11.96 nmol·L⁻1,远低于国标GB5749—2006规定的饮水中Zn²+的限量值1.0 mg·L⁻¹(约15  $\mu$ mol·L⁻¹)。在0~10  $\mu$ mol·L⁻¹范围内,探针L2的荧光强度与Zn²+浓度可呈良好的线性关系。同时,配合物[Zn(C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ClNO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](L2-Zn²+)的单晶结构和Job曲线证实探针L2与Zn²+以物质的量之比2:1配位。另外,探针L2能够对实际水样中的Zn²+进行有效检测。

关键词: 水杨醛; 席夫碱; 荧光探针; 锌离子

中图分类号: 0614.24<sup>+</sup>1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)07-1291-08

DOI: 10.11862/CJIC.2022.137

# Three Salicylaldehyde Schiff Base Fluorescent Probes: Synthesis and Recognition of Zn<sup>2+</sup>

LI Zhong-Yan QIN Hai-Bo ZHU Hong-Yu FAN Xu YUAN Lin\*

(School of Chemical and Biological Engineering, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou, Hunan 425199, China)

Abstract: Three novel Schiff-base fluorescent probes, 2-((2-hydroxybenzylidene)amino)-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol (L1), 2-((5-chloro-2-hydro-xybenzylidene)amino)-2-(hydroxymethyl)-propane-1,3-diol (L2), and 2-((2-hydroxy-4-methoxy-benzylidene)amino)-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol (L3), were designed and synthesized, and characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, elemental analysis, and HRMS. The results of the spectral analysis showed that probe L2 was more selective and sensitive to Zn<sup>2+</sup> than probes L1 and L3. The detection limit of L2 was found to be 11.96 nmol·L<sup>-1</sup>, which was far lower than the limit value of Zn<sup>2+</sup> in drinking water, 1.0 mg·L<sup>-1</sup> (about 15 μmol·L<sup>-1</sup>), stipulated in the national standard GB5749—2006. There was a good linear relationship between the fluorescence intensity of probe L2 and the concentration of Zn<sup>2+</sup> in a range of 0 to 10 μmol·L<sup>-1</sup>. Meanwhile, the single-crystal structure of complex [Zn(C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ClNO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (L2-Zn<sup>2+</sup>) and the Job's plot revealed a 2:1 L2-Zn<sup>2+</sup> identification. Moreover, probe L2 could detect Zn<sup>2+</sup> in actual water samples. CCDC: 2121021, L2-Zn<sup>2+</sup>.

Keywords: salicylaldehyde; Schiff base; fluorescent probe; zinc ion

# 0 引 言

金属元素广泛存在于环境及生命体当中,有些金属元素对生命体的构成是必不可少的,而有些金

属元素则对生物具有高毒性。锌是人体必需的微量元素之一,在调节机体代谢、维持人体正常生理功能等方面有着非常重要的作用,具有"生命的火花塞""智力之源"等美誉。组成人体的元素有60多

收稿日期:2021-12-12。收修改稿日期:2022-04-24。

湖南省自然科学基金(No.2021JJ30291)、湖南省大学生创新创业项目(No.[2021]197-3585)、湖南科技学院大学生创新创业项目(No.2021)和湖南科技学院应用特色学科资助。

<sup>\*</sup>通信联系人。E-mail:tcyl431102@163.com

种,而锌在人体内的含量约为0.004%,是仅次于铁的第二大微量元素<sup>[1-2]</sup>。Zn<sup>2+</sup>在基因表达、金属酶调节、DNA合成和细胞新陈代谢等多种生理过程中均起着重要作用,如果人体内Zn<sup>2+</sup>代谢紊乱,会导致多种疾病。缺少Zn<sup>2+</sup>会引起消化不良、食欲不振,缺锌儿童的生长发育受到严重影响而出现缺锌性侏儒症等症状;另一方面,Zn<sup>2+</sup>过量会导致一些毒性症状和神经退行性疾病,如阿尔茨海默病、帕金森氏病、癫痫症、肌萎缩、家族性脊髓侧索硬化症等<sup>[3-5]</sup>。因此,设计、合成具有高选择性、高灵敏度的Zn<sup>2+</sup>荧光探针具有非常重要的意义。

目前,传统的金属离子检测方法主要有色谱法、高效液相色谱法、电化学分析法、原子吸收光谱法和质谱法等<sup>[6-9]</sup>。但是这些方法都存在一定的局

限性,检测时间长、检测成本高等因素限制了其在实际检测工作中的广泛使用。荧光探针作为一种新型的金属离子检测法,具有选择性好、灵敏度高、操作简单、分析效率高、响应用时短、不会损坏样品等诸多其他传统检测方法所没有的优点,在金属离子检测中备受关注,在分析化学、生物化学和医药科学等多个领域里得到了普遍应用[10-13]。

席夫碱类荧光探针由于其合成条件温和且具有良好的配位能力而得到化学工作者的广泛关注[14-18]。我们以水杨醛及其衍生物与三羟甲基氨基甲烷为原料合成了3种新型的荧光探针L1~L3 (Scheme 1),并通过光谱实验研究了探针对Zn²+的选择性识别检测。

$$\begin{array}{c} R_2 \\ R_1 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{OH} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{Reflux} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} R_2 \\ \\ \text{Reflux} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{OH} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{L1: } R_1 = H, R_2 = H; \\ \\ \text{L2: } R_1 = H, R_2 = CI; \\ \\ \text{L3: } R_1 = OCH, R_2 = H; \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \end{array}$$

Scheme 1 Synthesis of probes L1-L3

# 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

主要仪器有 AVANCE Ⅲ HD 400 MHz核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司)、UV-2401 PC 紫外分光光度计(日本岛津公司)、RF-6000 荧光分光光度计(日本岛津公司)、UPH-Ⅲ-10TN 超纯水机(四川优普超纯科技有限公司)。

水杨醛(salicylaldehyde)、5-氯水杨醛(5-chlorosalicylaldehyde)、4-甲氧基水杨醛(4-methoxysalicylaldehyde)、三羟甲基氨基甲烷(tris(hydroxymethyl)methyl aminomethane)均为分析纯(上海泰坦科技股份有限公司)。其他试剂均为国产分析纯。所用金属离子为其相应的硝酸盐或盐酸盐。实验用水为超纯水。

## 1.2 探针L1~L3的合成及表征

探针的合成路线如Scheme 1 所示。于50 mL圆底烧瓶中加入水杨醛或取代水杨醛(1 mmol)、三羟甲基氨基甲烷(121 mg,1 mmol)和15 mL无水乙醇,然后在80℃的油浴中加热回流4h。反应结束后,真空旋转蒸发除去多余溶剂,加入少量乙醇洗涤,抽滤,烘干,得到固体粉末。

L1:淡黄色固体,产率91%。m.p. 158~159 ℃。
¹H NMR(400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):δ 14.54(s, 1H), 8.56(s,

1H), 7.41(dd, J=7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.33~7.18(m, 1H), 6.87~6.68(m, 2H), 4.76(s, 3H), 3.62(d, J=4.3 Hz, 6H)。
<sup>13</sup>C NMR(101 MHz, DMSO - d<sub>6</sub>):  $\delta$  164.91, 163.84, 132.81, 132.62, 118.92, 117.87, 117.58, 67.50, 61.78。元素分析按 C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>的计算值(%): C 58.66, H 6.71, N 6.22; 实验值(%): C 58.23, H 6.93, N 6.01。 HRMS 按 C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>的计算值(m/z): 226.107 9[M+H]<sup>+</sup>; 实验值: 226.108 0。

L2: 橙色固体,产率96%。m.p. 145~146 °C。 ¹H NMR(400 MHz, DMSO - d<sub>6</sub>):  $\delta$  14.71(s, 1H), 8.54(s, 1H), 7.52(d, J=2.7 Hz, 1H), 7.28(dd, J=9.0, 2.7 Hz, 1H), 6.77(d, J=9.0 Hz, 1H), 4.84(s, 3H), 3.61(s, 6H)。 ¹³C NMR(101 MHz, DMSO - d<sub>6</sub>):  $\delta$  164.43, 164.10, 132.92, 131.57, 120.63, 119.96, 119.16, 67.55, 61.51。元素分析按  $C_{11}H_{14}CINO_4$ 的计算值(%): C 50.88, H 5.43, N 5.39; 实验值(%): C 50.64, H 5.66, N 5.12。 HRMS 按  $C_{11}H_{14}CINO_4$ 的计算值(m/z): 260.069 0[M+H]; 实验值: 260.069 3。

 61.40,55.41。元素分析按 $C_{12}H_{17}NO_5$ 的计算值(%): C 56.46,H 6.71,N 5.49;实验值(%): C 56.21,H 6.90,N 5.25。 HRMS 按 $C_{12}H_{17}NO_5$ 的计算值(m/z): 256.118 5 [M+H]<sup>+</sup>;实验值:256.118 8。

#### 1.3 光谱性质测试

将探针 L1~L3 溶于乙醇制得探针储备液(2 mmol·L<sup>-1</sup>)。配制金属离子(Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>)储备液(2 mmol·L<sup>-1</sup>)用于金属离子的选择性检测。将 4-羟乙基哌嗪乙磺酸(HEPES)溶于超纯水中制备 0.1 mg·mL<sup>-1</sup>的溶液,并用稀 HCl 和 NaOH 调节至 pH=7.47,作为缓冲溶液。检测体系为 EtOH-H<sub>2</sub>O(9:1, V/V, pH=7.47)。

进行荧光滴定实验时,移取 20  $\mu$ L探针储备液 (2 mmol·L<sup>-1</sup>),加入适量的  $Zn^{2+}$ 和缓冲溶液,然后加入 乙醇定容至 2 mL,荧光光谱测定条件: $\lambda_{ex}$ =381 nm,  $\lambda_{em}$ =390~650 nm,激发/发射狭缝宽度为 3 nm/3 nm。紫外可见吸收滴定实验:移取 20  $\mu$ L探针储备液(2 mmol·L<sup>-1</sup>),加入适量的  $Zn^{2+}$ 和缓冲溶液,然后加入乙

醇定容至2 mL,测定UV-Vis吸收光谱。

## 1.4 单晶 X 射线衍射

为研究探针 L2 与 Zn²+离子的结合方式,制备了配合物 L2-Zn²+晶体。于 50 mL圆底烧瓶中加入探针 L2(518 mg, 2 mmol)、醋酸锌(183 mg, 1 mmol)和 15 mL无水乙醇,然后在 80 ℃的油浴中加热回流 1 h。反应结束后静置冷却, 24 h 后有淡黄色晶体析出。选取尺寸为 0.40 mm×0.38 mm×0.34 mm 的配合物 L2-Zn²+晶体,置于 Bruker APEX II CCD 单晶衍射仪上,在室温下进行单晶 X 射线衍射分析,采用经石墨单色化的 Mo Kα 辐射(λ=0.071 073 nm)作为衍射光源。数据收集、晶胞确定、数据还原和吸收校正通过 multi-scan进行,并通过 SIR2004 的直接方法求解结构。对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数用 SHELXL-97程序进行全矩阵最小二乘法修正;氢原子均为理论加氢。配合物 L2-Zn²+的晶体学数据见表 1。

CCDC: 2121021, L2-Zn<sup>2+</sup>°

表1 配合物 L2-Zn2+的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of complex L2-Zn<sup>2+</sup>

Parameter L2-Zn <sup>2+</sup>		Parameter	L2-Zn <sup>2+</sup>	
Empirical formula	$C_{22}H_{26}C_{12}N_2O_8Zn \cdot H_2O$	$D_c$ / (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.649	
Formula weight	600.73	Absorption coefficient / mm <sup>-1</sup>	1.292	
Temperature / K	296(2)	F(000)	1 240.0	
Crystal system	Monoclinic	Crystal size	0.40×0.36×0.32	
Space group	$P2_1/n$	Index ranges	$-13 \le h \le 13, -15 \le k \le 15, -18 \le l \le 18$	
a / nm	1.174 4(17)	Independent reflection	4 257 (R <sub>int</sub> =0.041 7)	
b / nm	1.337 1(19)	Data completeness	1.000	
c / nm	1.552(2)	Goodness-of-fit on $F^2$	1.048	
β / (°)	96.828(17)	Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1$ =0.035 1, $wR_2$ =0.086 2	
Volume / nm <sup>3</sup>	2.420(6)	R indices (all data)	$R_1$ =0.048 1, $wR_2$ =0.093 8	
Z	4			

# 2 结果与讨论

#### 2.1 探针 L2 与 L2+Zn<sup>2+</sup>的 UV-Vis 吸收光谱

探针 L2分子中亚胺上的 N 和酚羟基中的氧原子均易与  $Zn^{2+}$ 配位,导致分子刚性增强,从而引起探针 L2光谱性质的变化。在  $EtOH-H_2O(9:1,V/V,pH=7.47)$ 中对 L2的 UV-V is 光谱性质进行了研究,如图 1 所示。探针 L2本身在 333 和 414 nm 处有 2个吸收带,随着加入的  $Zn^{2+}$ 浓度增加, L2 在 414 nm 处的吸光度下降,而 370 nm 处的吸光度增大,且在 333 和

400 nm 处出现等吸收点,表明 L2 与 Zn<sup>2+</sup>形成配合物。UV-Vis 吸收光谱吸收带红移的原因可能是探针 L2 与 Zn<sup>2+</sup>配合后,使得 L2 分子中 C=N 异构化受阻,增加了分子的刚性和体系的共轭程度。

#### 2.2 探针 L2 与 L2+Zn2+的 荧光光谱

如图2所示,在前述的荧光光谱测试条件下,探针L2本身几乎没有荧光,这可能是因为探针L2分子中存在C=N双键异构化,加剧了激发态下的非辐射跃迁,使探针本身几乎不发射荧光。随着Zn<sup>2+</sup>的加入,探针L2在462 nm处的荧光强度显著增强,

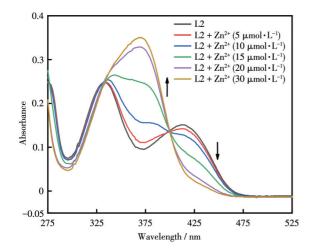
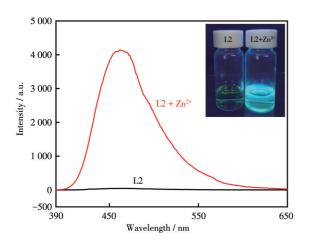


图 1 不同浓度 Zn<sup>2+</sup>存在时探针 L2 的 UV-Vis 吸收光谱 Fig.1 UV-Vis absorption spectra of L2 in the presence of Zn<sup>2+</sup> with different concentrations



 $c_{\rm L2}$ =10 µmol·L<sup>-1</sup>,  $c_{\rm Zn^{2}}$ =20 µmol·L<sup>-1</sup>

图 2 Zn<sup>2+</sup>对探针 L2 荧光光谱的影响

 $Fig. 2 \quad Effect \ of \ Zn^{2+} \ on \ fluorescence \ spectra \ of \ probe \ L2$ 

发出强的蓝色荧光,荧光强度增强高达88倍,这可能是由于探针分子与Zn²+结合,使得探针分子的异构化受阻,同时增加了分子的刚性,产生螯合型荧光增强,由此可实现对Zn²+的识别检测。

如图 3 所示, 荧光滴定实验表明, 在  $0\sim20~\mu\text{mol·L}^{-1}$ 范围内, 随着加入的  $Z\text{n}^{2+}$ 浓度的升高, 体系的荧光强度不断增强, 在  $16\sim20~\mu\text{mol·L}^{-1}$ 范围内, 462 nm 处的荧光强度趋于稳定。而且体系的荧光强度与  $Z\text{n}^{2+}$ 的浓度在  $0\sim10~\mu\text{mol·L}^{-1}$ 范围内具有良好的线性关系(图 4), 相关系数为 0.987~34, 检出限为  $11.96~\text{nmol·L}^{-1}$ , 远低于国标 GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》规定的饮水中  $Z\text{n}^{2+}$ 的限量值  $1.0~\text{mg·L}^{-1}$ (约  $15~\mu\text{mol·L}^{-1}$ ), 说明探针  $L2~\text{可以高效识别检测 } Z\text{n}^{2+}$ 。

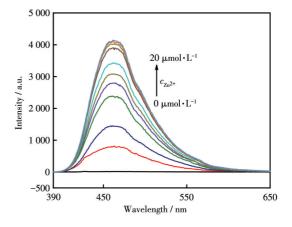


图 3 不同浓度 Zn<sup>2+</sup>存在时探针 L2 的荧光光谱 Fig.3 Fluorescence spectra of probe L2 in the presence of Zn<sup>2+</sup> with different concentrations

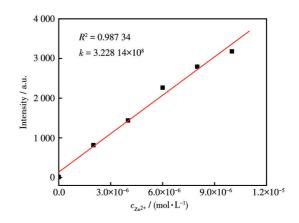


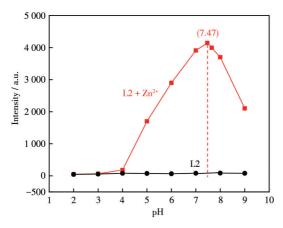
图 4 Zn<sup>2+</sup>浓度与探针 L2 荧光强度的线性关系 Fig. 4 Linear relationship between the concentration of Zn<sup>2+</sup> and the fluorescence intensity of probe L2

#### 2.3 pH对荧光强度的影响

在前述的荧光光谱测试条件下,考察了pH对探针L2及L2+Zn²+的荧光光谱的影响。如图5所示,探针L2本身的荧光强度非常弱,而且pH对L2的荧光强度几乎没有影响。而探针L2+Zn²+体系的荧光强度受pH影响较大,在pH=7.0~8.0时体系荧光强度最大且基本不受溶液酸碱度的影响;当pH<7.0或pH>8.0时荧光强度会迅速降低。这可能是体系酸性过大时会导致C=N基团的分解,而碱性过大时会使体系中的Zn²+形成Zn(OH)₂,两者都不利于探针L2与Zn²+的配合。L2+Zn²+体系在pH=7.47时荧光强度最强,故选择测试pH=7.47,缓冲体系为HEPES缓冲液。

## 2.4 离子选择性和抗干扰性

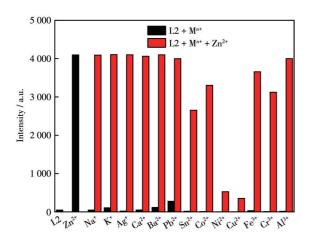
考察了采用探针 L2 检测  $Zn^{2+}$  的选择性。如图 6 所示,在含有  $10 \mu mol \cdot L^{-1}$  探针 L2 的  $EtOH-H_2O(9:1,$ 



 $c_{\rm L2}$ =10 µmol·L<sup>-1</sup>,  $c_{{\rm Zn}^2}$ =20 µmol·L<sup>-1</sup>

图 5 pH对探针 L2(10 μmol·L<sup>-1</sup>)和 L2+Zn<sup>2+</sup>体系荧光 强度的影响

Fig. 5 Effect of pH on the fluorescence intensities of probe L2 and  $L2+Zn^{2+}$  system



 $c_{\rm L2}$ =10 µmol·L<sup>-1</sup>,  $c_{\rm Mp}$ = $c_{\rm Zp^2}$ =20 µmol·L<sup>-1</sup>

图 6 探针 L2 对金属离子的选择性,以及 Zn<sup>2+</sup>与其他 金属离子共存时 L2 在 462 nm 处的荧光强度

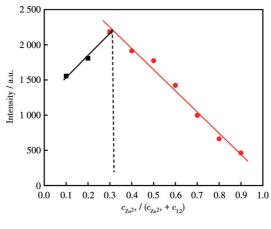
Fig. 6 Selectivity of probe L2 for metal ions and the fluorescence intensity of L2 at 462 nm when  $Zn^{2+}$  coexists with other metal ions

V/V, pH=7.47)体系中分别加入 20 μmol·L<sup>-1</sup>的 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>和 Al<sup>3+</sup>,只有 Zn<sup>2+</sup>能使探针 L2 的荧光强度显著增强,表明探针对 Zn<sup>2+</sup>有特异性响应。进一步考察了共存离子的影响,除了 Cu<sup>2+</sup>和 Ni<sup>2+</sup>,其他离子对体系荧光强度的影响不明显。Cu<sup>2+</sup>和 Ni<sup>2+</sup>会明显减弱体系的荧光,可能是由于这 2 种离子具有顺磁性,能够与配体发生电子或能量转移而导致荧光猝灭。但是这 2 个体系依然具有较强的荧光强度,分别是探针 L2 荧光强度的 7.5 倍和 11.2 倍,这表明探针 L2

在上述共存离子存在下可以有效地选择性识别检测Zn<sup>2+</sup>。

#### 2.5 探针L2与Zn2+的结合模式

图7为利用等物质的量连续变换法测定的结合 比曲线,据此可以确定探针L2与Zn<sup>2+</sup>的结合比为 2:1。



 $c_{L2} + c_{7n^2} = 20 \, \mu \text{mol} \cdot L^{-1}$ 

图 7 探针 L2 与 Zn<sup>2+</sup>相互作用的 Job 图 Fig. 7 Job's plot for interaction between L2 and Zn<sup>2+</sup>

进一步运用核磁滴定法探究了 L2 与  $Zn^{2+}$  的结合模式。将 L2 溶于  $DMSO-d_6$ ,并加入等量的  $Zn^{2+}$ ,结果如图 8a、8b 所示,酚羟基在  $\delta$ =14.71 的质子峰(H1)消失,发生去质子化,亚胺的质子峰(H2)由  $\delta$ =8.56 移动到 8.29,苯环上的质子峰(H3、H4、H5)均向高场发生了移动,羟甲基中的羟基质子峰变宽且向低场移动。由此可见,探针 L2 中的亚胺 N 原子、酚羟基中的氧原子与羟甲基中的氧原子参与了 L2 与  $Zn^{2+}$ 的配位。综上所述,根据等物质的量连续变换法及核磁滴定结果,推断 L2 与  $Zn^{2+}$ 可能的结合模式如图 8c 所示。

为了进一步研究探针 L2 与 Zn²+的结合模式,我们在乙醇溶液中培养了配合物 L2-Zn²+的晶体。配合物 L2-Zn²+的晶体结构如图 9 所示。结构分析显示,探针 L2 与 Zn²+以物质的量之比 2:1 配位,探针 L2 中的 C=N 基团中的 N 原子、酚羟基中的氧原子以及羟甲基中的氧原子均参与了 L2 与 Zn²+的配位,同时酚羟基发生了去质子化,这也与核磁数据相吻合。

#### 2.6 取代基对探针L1~L3 荧光光谱的影响

为了探究取代基(H、Cl、OCH<sub>3</sub>)对探针荧光性能的影响,考察了探针L1~L3对Zn<sup>2+</sup>的荧光响应性,如图10所示。结果表明,含Cl原子的探针L2的荧光

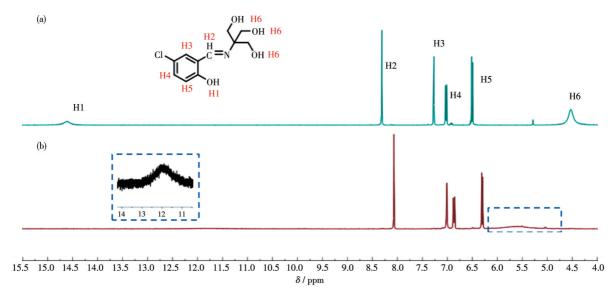
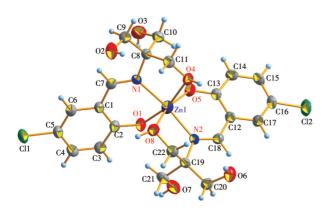


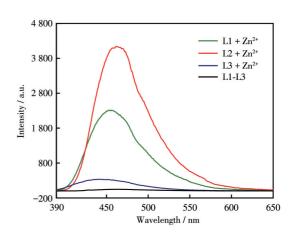
图 8 (a) L2+Zn<sup>2+</sup>和(b) 单独的L2的 <sup>1</sup>H NMR 谱图; (c) L2与Zn<sup>2+</sup>可能的结合模式 Fig.8 <sup>1</sup>H NMR spectra of (a) L2+Zn<sup>2+</sup> and (b) L2 only; (c) Proposed binding mode of L2 and Zn<sup>2+</sup>



Water molecules are omitted for clarity

图 9 L2-Zn<sup>2+</sup>的 50% 概率晶体结构椭球图 Fig.9 Crystal structure of L2-Zn<sup>2+</sup> shown as ellipsoids with 50% probability

响应最强,其次是无取代基的探针 L1,含  $OCH_3$ 基团的探针 L3 最弱。这可能是因为中间体 M 的稳定性与探针中取代基的电负性有关: $M(Cl)>M(H)>M(OCH_3)$ ,而中间体 M 越容易生成就越有利于探针与  $Zn^{2+}$  的结合,与图 8c 所示的结合模式相吻合。



 $c_{\text{probe}} = 10 \,\, \mu \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, \, c_{\text{Zn}^{2}} = 20 \,\, \mu \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 

图 10 探针 L1~L3 对 Zn²+的荧光响应 Fig.10 Fluorescence response of L1-L3 to Zn²+

### 2.7 水样中 Zn²+的检测

以自来水和潇水河水为研究对象,测试了探针 L2对实际水样中Zn<sup>2+</sup>的检测效果,如表2所示,2种水样的加标回收率分别为99.2%~102.5%和100.8%~104.3%,相对标准偏差(RSD)均小于5%。

表	₹2	L2对自来水和河水中的Zn²+的检测	
		_	

Table 2 Determination of 2	Zn <sup>2+</sup> by	L2 in tap	water and	river water
----------------------------	---------------------	-----------	-----------	-------------

Sample	$Added  /  (\mu mol  {\boldsymbol \cdot}  L^{-1})$	Found / $(\mu mol \cdot L^{-1})$	Recovery / %	RSDb / %
Tap water	0	_	_	_
	4.00	4.10	102.5	1.38
	8.00	7.93	99.2	1.15
	12.00	12.15	101.3	1.88
River water <sup>a</sup>	0	_	_	_
	4.00	4.17	104.3	1.67
	8.00	8.06	100.8	1.33
	12.00	12.33	102.7	2.22

 $<sup>^{\</sup>rm a}$  Sample was taken from Xiaoshui River;  $^{\rm b}\,n{=}5$ 

数据表明探针L2可以用于实际水样中Zn2+的检测。

# 3 结 论

以取代水杨醛和三羟甲基氨基甲烷为原料,通过简单的反应合成了3种新型的席夫碱类荧光探针探针L1~L3,其中探针L2对Zn²+表现出出色的选择性和灵敏度。探针L2与Zn²+可形成配合物引起体系荧光增强,发出明亮的蓝色荧光,检出限为11.96 nmol·L⁻¹。通过¹H NMR等方法对L2与Zn²+的结合模式进行了探索。结果表明,探针L2中的亚胺N原子、酚羟基中的氧原子与羟甲基中的氧原子参与了L2与Zn²+的配位。配合物L2-Zn²+的单晶结构和Job曲线证实探针L2与Zn²+以物质的量之比2:1配位。同时,探针L2在实际水样中的性能测试表明该探针在检测环境中的Zn²+方面具有潜在的应用价值。

#### 参考文献:

- [1]Chen Y C, Bai Y, Han Z, He W J, Guo Z J. Photoluminescence Imaging of Zn<sup>2+</sup> in Living Systems. Chem. Soc. Rev., 2015,44:4517-4546
- [2]Bouain N, Shahzad Z, Rouached A, Khan G A, Berthomieu P, Abdelly C, Poirier Y, Rouached H. Phosphate and Zinc Transport and Signalling in Plants: Toward a Better Understanding of Their Homeostasis Interaction. J. Exp. Bot., 2014,65:5725-5741
- [3]Pathak R K, Hinge V K, Rai A, Panda D, Rao C P. Imino-Phenolic-Pyridyl Conjugates of Calix[4]arene (L<sub>1</sub> and L<sub>2</sub>) as Primary Fluorescence Switch-On Sensors for Zn<sup>2+</sup> in Solution and in Hela Cells and the Recognition of Pyrophosphate and ATP by [ZnL<sub>2</sub>]. Inorg. Chem., 2012.51:4994-5005
- [4]万丹丹, 苏光余, 许子华, 张玉明, 吴正轶, 何卫江, 郭子建. 基于2-(2'-吡啶基)苯并咪唑的  $Zn^{2+}$ 比例计量型荧光识别. 无机化学学报, **2008**,24(8):1253-1260
  - WAN D D, SU G Y, XU Z H, ZHANG Y M, WU Z Y, HE W J, GUO Z J. Ratiometric Sensing of Zn<sup>2+</sup> by 2-(Pyridin-2'-yl)-1*H*-benzo[d]imid-

- azole. Chinese J. Inorg. Chem., 2008,24(8):1253-1260
- [5]Li K, Tong A. A New Fluorescent Chemosensor for Zn<sup>2+</sup> with Facile Synthesis: "Turn-On" Response in Water at Neutral pH and Its Application for Live Cell Imaging. Sens. Actuator B-Chem., 2013,184:248-253
- [6] Vallee B L, Falchuk K H. The Biochemical Basis of Zinc Physiology. Physiol. Rev., 1993,73:79-118
- [7]Frederickson C J, Koh J Y, Bush A I. The Neurobiology of Zinc in Health and Disease. Nat. Rev. Neurosci., 2005,6:449-462
- [8]Lodeiro C, Pina F. Luminescent and Chromogenic Molecular Probes Based on Polyamines and Related Compounds. Coord. Chem. Rev., 2009,253:1353-1383
- [9]Wang L, Li Y F, Li G P, Xie Z K, Ye B X. Electrochemical Characters of Hymecromone at the Graphene Modified Electrode and Its Analytical Application. Anal. Methods, 2015,7:3000-3005
- [10]Sarkar D, Pramanik A, Biswas S, Karmakar P, Kumar Mondal T. Al<sup>3+</sup> Selective Coumarin Based Reversible Chemosensor: Application in Living Cell Imaging and as Integrated Molecular Logic Gate. RSC Adv., 2014.4:30666-30672
- [11]何强芳, 吴映红, 蔡志健, 谢旺. 基于水杨醛席夫碱锌配合物交联稳定化荧光聚合物胶束的合成及其对铜离子的荧光响应性. 应用化学, **2016,33**(6):701-709
- HE Q F, WU Y H, CAI Z J, XIE W. Synthesis of Fluorescent Crosslinked Stabilized Polymeric Micelles Based on Salicylidene Schiff Base/Zn<sup>2+</sup> Complexes and Sensor for Cu<sup>2+</sup> Detection. *Chinese Journal* of Applied Chemistry, **2016**,**33**(6):701-709
- [12]Savory J, Ghribi O, Forbes M S, Herman M M. Aluminium and Neuronal Cell Injury: Inter Relationships between Neurofilamentous Arrays and Apoptosis. J. Inorg. Biochem., 2001,87:15-19
- [13] Walton J R. Aluminum in Hippocampal Neurons from Humans with Alzheimer's Disease. Neurotoxicology, 2006,27:385-394
- [14]陈邦, 王少静, 宋战科, 郭媛. 一种用于活细胞中检测 Zn<sup>2+</sup>的萘酚 席夫碱类荧光探针. 无机化学学报, **2017**,33(10):1722-1730 CHEN B, WANG S J, SONG Z K, GUO Y. Naphthol-Based Shiff Base as a Selective Fluorescent Probe for Detecting Zn<sup>2+</sup> in Living Cells. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2017**,33(10):1722-1730
- [15]胡斌, 张益, 朱琳, 罗旭彪, 周丹, 谢宇, 黄伟. 一种吡啶三唑修饰

的香豆素类荧光探针对  $Cu^{2+}$ 的选择性识别. 无机化学学报, **2020,36**(7):1375-1382

HU B, ZHANG Y, ZHU L, LUO X B, ZHOU D, XIE Y, HUANG W. A Pyridine Triazole Modified Coumarin Fluorescent Sensor for Selective Detection of Cu<sup>2+</sup> Ions. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020**, **36**(7):1375-1382

[16]吴红梅, 郭宇, 曹建芳, 陈强强. 高灵敏度席夫碱镁离子荧光探针的合成及识别性能研究. 分析化学, **2018**,**46**(3):379-385

WU H M, GUO Y, CAO J F, CHEN Q Q. A Highly Sensitive Fluorescent Probe for Detection of Magnesium Ion Based on Novel Schiff's

Base. Chin. J. Anal. Chem., 2018,46(3):379-385

[17]董振明, 王佳娜, 张强, 王煜. 新型双功能席夫碱荧光探针分别识别检测 Zn²+和 CN⁻. 分析化学, **2018,46**(3):354-363

DONG Z M, WANG J N, ZHANG Q, WANG Y. A Novel Fluorescent Probe Based on Schiff Base for Dual Sensing of Zn²+ and CN⁻. *Chin. J. Anal. Chem.*, **2018,46**(3):354-363

[18]Xie H F, Yu C J, Huang Y L, Xu H, Zhang Q L, Sun X H, Feng X, Redshaw C. A Turn-Off Fluorescent Probe for the Detection of Cu<sup>2+</sup> Based on a Tetraphenylethylene-Functionalized Salicylaldehyde Schiff-Base. Mater. Chem. Front., 2020,4:1500-1506