

N-乙基咔唑-3-甲醛席夫碱荧光探针的合成及其检测 Cu²⁺性质

董智云 郭昌晟 高琳 项兴宇 刘成琪 席福贵*

(忻州师范学院化学系, 忻州 034000)

摘要: 以咔唑为原料, 经过两步反应制备得到 *N*-乙基咔唑-3-甲醛, 其结构经 X 射线单晶衍射测定属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$ 。再以 *N*-乙基咔唑-3-甲醛与 1,3-二氨基-2-丙醇为原料, 设计、合成了一种新型双席夫碱荧光探针分子 **CMP**。借助荧光光谱在体积比为 6:4 的 DMSO/H₂O 缓冲溶液 (Tris-HCl, pH=7.0) 中研究了探针 **CMP** 对 Cu²⁺ 的选择性识别。研究表明, 探针 **CMP** 与 Cu²⁺ 以 1:2 的比例配位, 结合常数为 $1.52 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 检出限为 $0.205 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。回收实验表明, 探针分子 **CMP** 可应用于环境水样中 Cu²⁺ 的检测。

关键词: *N*-乙基咔唑-3-甲醛; 席夫碱; 荧光探针; Cu²⁺; 荧光猝灭

中图分类号: O657.3; O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2023)05-0859-08

DOI: 10.11862/CJIC.2023.040

Fluorescent probe based on *N*-ethyl carbazol-3-formaldehyde Schiff-base: Synthesis and properties of Cu²⁺ detection

DONG Zhi-Yun GUO Chang-Sheng GAO Lin XU Xing-Yu LIU Cheng-Qi XI Fu-Gui*

(Department of Chemistry, Xinzhou Teachers University, Xinzhou, Shanxi 034000, China)

Abstract: *N*-ethyl carbazol-3-formaldehyde was synthesized by using carbazole as initial material through a two-step reaction, and its crystal structure was determined by X-ray single crystal diffraction and showed that the crystal belongs to monoclinic, $P2_1/n$ space group. A new fluorescent probe **CMP** for Cu²⁺ ions was designed and synthesized from *N*-ethyl carbazol-3-formaldehyde and 1,3-diamino-2-propanol. **CMP** in DMSO/H₂O (6:4, V/V, Tris-HCl buffer, pH=7.0) solution displayed highly selective and sensitive fluorescence “on-off” response over all the other competitive metal ions including K⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Sn²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Al³⁺, and Mg²⁺. The fluorescence intensity of **CMP** presented a good linear relationship to the Cu²⁺ concentration and with a low detection limit of $0.205 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ for Cu²⁺ ion, and the binding constant was calculated to be $1.52 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. $1/(I_0 - I)$ of **CMP** vs $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{CMP}}$ plot, Job plot, and ¹H NMR titration confirmed that fluorescence decrease was caused by the formation of 1:2 complex between **CMP** and copper ion. The recovery tests demonstrated that **CMP** could accurately detect the existence of Cu²⁺ ions in water samples. CCDC: 2156980, *N*-ethyl carbazol-3-formaldehyde.

Keywords: *N*-ethyl carbazol-3-formaldehyde; Schiff base; fluorescent probe; Cu²⁺; fluorescence quenching

铜是人体中第三丰富的过渡金属元素, 铜离子作为金属酶的催化辅助因子在许多关键生理过程中发挥着重要作用^[1-4]。工业或者生活污水中的铜含量过高会造成严重的环境污染^[5-7]。因此, 开发灵

敏度高、选择性好的荧光探针来检测 Cu²⁺ 对生命科学、环境具有重要的实用价值。

咔唑及其衍生物具有良好的发光效应, 被广泛应用于荧光探针分子的设计中^[8]。将咔唑母体与二

收稿日期: 2022-11-21。收修改稿日期: 2023-01-18。

国家自然科学基金(No.21701137)和山西省高等学校科技创新项目(No.2021L449, 2021L455)资助。

*通信联系人。E-mail: xifugui@163.com

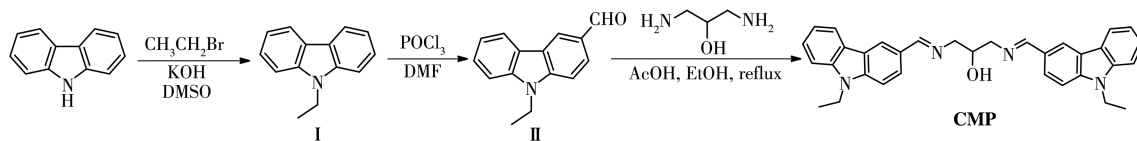
氨基马来腈^[9-10]、乙二胺^[11]、氨基硫脲^[12]等具有识别功能的基团通过醛胺缩合反应,可以得到探针分子,实现了对多种金属离子和阴离子的荧光和比色识别^[13-18]。我们以咪唑为原料,经过两步反应先制备得到*N*-乙基咪唑-3-甲醛,再将其与1,3-二氨-2-丙醇通过醛胺缩合反应制备得到了一种新型双席夫碱探针分子 **CMP**,以*N*-乙基咪唑和—C=N—的共轭体系为发光团,—C=N—、—OH为识别位点,实现了对铜离子的选择性识别。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器有 Bruker 500 MHz 核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司)、Hitachi F-4600 荧光光谱仪(日本日立公司)、Bruker APEX- II CCD 单晶 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司)、LCMS-8030 型液相色谱质谱联用仪(日本岛津公司)。

所用试剂和药品均为市售分析纯,实验用水为二次蒸馏水(广州屈臣氏食品饮料有限公司),河水采于云中河。



Scheme 1 Synthetic route of probe **CMP**

1.2.3 探针分子 **CMP** 的合成

N_2 保护下,两口瓶中依次加入 **II** (1.12 g, 5 mmol)、1,3-二氨-2-丙醇(0.23 g, 2.5 mmol)、无水乙醇(10 mL)和冰醋酸(0.5 mL),搅拌下升温至 80 °C,反应约 5 h。冷却至室温,析出白色固体,抽滤,乙醇重结晶得 0.97 g 探针分子 **CMP**,产率 80.74%。¹H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ 8.53(s, 2H, ArH), 8.50(s, 2H, N=CH), 8.20(d, $J=5.0$ Hz, 2H, ArH), 7.94(d, $J=10.0$ Hz, 2H, ArH), 7.66(d, $J=10.0$ Hz, 2H, ArH), 7.63(d, $J=10.0$ Hz, 2H, ArH), 7.49(t, $J=5.0$ Hz, $J=10.0$ Hz, 2H, ArH), 7.24(t, $J=5.0$ Hz, $J=10.0$ Hz, 2H, ArH), 4.87 (d, $J=10.0$ Hz, 1H, OH), 4.46(q, $J=15.0$ Hz, 4H, CH₂), 4.12(h, $J=10.0$ Hz, 1H, CH), 3.87(dd, $J=10$ Hz, 2H, CH₂), 3.66(dd, $J=10$ Hz, 2H, CH₂), 1.32(t, $J=10.0$ Hz, 6H, CH₃)。 ¹³C NMR (125 MHz, DMSO- d_6): δ 162.67, 141.40, 140.51, 128.15, 126.56, 126.08, 122.76, 122.63, 121.32, 120.97, 119.74, 109.88, 109.60, 70.97, 65.93,

1.2 荧光探针分子 **CMP** 的合成与表征

CMP 的合成路线如图示 1 所示。

1.2.1 *N*-乙基咪唑(**I**)的合成

参照文献^[19]合成: N_2 保护下,两口瓶中依次加入咪唑(2.50 g, 15 mmol)、KOH(1.00 g, 18 mmol)、DMSO (15 mL),搅拌下升温至 70 °C,逐滴加入溴乙烷(1.74 g, 15 mmol),反应约 12 h。将反应液倒入冰水中,抽滤,滤饼干燥,得 2.02 g 白色固体 **I**,产率 69%。

1.2.2 *N*-乙基咪唑-3-甲醛(**II**)的合成

参照文献^[20]合成: N_2 保护下,在两口瓶中加入 DMF(10 mL),冰浴下加入 POCl₃(3.6 mL, 40 mmol),待恢复至室温后,搅拌下逐滴加入 **I** (1.95 g, 20 mmol) 的 DMF 溶液(20 mL),升温至 100 °C,反应约 20 h,冷却至室温,加入冰水(40 mL),用 KOH 调节 pH=7.5, CHCl₃ 萃取(30 mL×3 次),无水 Na₂SO₄ 干燥萃取液,过滤,旋蒸,得 3.48 g 灰白色固体 **II**,产率 78%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃): δ 10.06(s, 1H, CHO), 8.58 (s, 1H, ArH), 8.04(d, $J=7.0$ Hz, 1H, ArH), 7.96(d, $J=7.0$ Hz, 1H, ArH), 7.40~7.48(m, 4H, ArH), 4.40(q, $J=7.0$ Hz, 4H, CH₂), 1.43(t, $J=7.0$ Hz, 3H, CH₃)。

37.60, 14.14。ESI-MS(m/z): $[M+H]^+$ 计算值 501.26, 实测值 501.26。

1.3 溶液配制与光谱测试

探针 **CMP** 测试溶液: 首先将 **CMP** 配制成 5.0 mmol·L⁻¹ 的 DMSO 溶液,再用 DMSO/H₂O(6:4, V/V) Tris-HCl 缓冲液(pH=7.0)稀释成浓度为 10 μ mol·L⁻¹ 的溶液,备用。

金属盐储备液:将各种金属离子盐溶解到二次蒸馏水中,配制成 0.1 mol·L⁻¹ 的溶液,备用。

荧光光谱测试条件:室温,石英比色皿(四面透光,1 cm×1 cm×4 cm),狭缝宽度:激发和发射均为 5.0 nm,激发波长(λ_{ex}):283 nm,波长扫描范围:293~700 nm。

1.4 单晶 X 射线衍射分析

中间体*N*-乙基咪唑-3-甲醛的单晶是以前其甲醇溶液通过室温下自然挥发得到的。单晶 X 射线衍射数据是在 Bruker APEX- II CCD 单晶 X 射线衍射仪

上收集的,其中辐射源是石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$, 波长为 0.071 073 nm, 温度为 296.15 K。首先使用 SMART 软件确定晶胞参数,然后使用 SAINT 程序进行数据的还原,用 SADABS 程序进行吸收校正,结构通过 SHELXS-2014 采用直接法进行解析,并对初始结构使用全矩阵最小二乘法进行精修^[21]。对所有非氢原子进行各向异性处理后,对氢原子进行理论加氢,其中 $d(\text{C—H})=0.093\sim 0.096$ nm, $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ 。

CCDC:2156980。

2 结果与讨论

2.1 中间体 *N*-乙基咔唑-3-甲醛的晶体结构

N-乙基咔唑-3-甲醛的晶体结构椭球图如图 1 所示,主要晶体学数据列在表 1 中,主要键长和键角列于表 2。该晶体属于单斜晶系,晶体的空间群为 $P2_1/n$ 。*N*-乙基咔唑-3-甲醛中的原子(N1、O1、C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C9、C10、C11、C12、C13、C14、

C15)几乎在一个平面,平均偏差为 0.004 72 nm, C8 原子位于该平面的上侧,键角 N1—C7—C8 为 112.33° 。

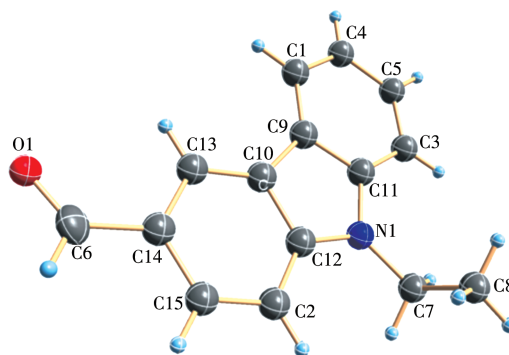


图 1 中间体 *N*-乙基咔唑-3-甲醛的 50% 概率水平椭球图

Fig.1 Molecular structure of intermediate *N*-ethyl carbazol-3-formaldehyde with a probability of ellipsoid at 50% level

表 1 *N*-乙基咔唑-3-甲醛的晶体数据和结构参数

Table 1 Crystal data and structure refinement for *N*-ethyl carbazol-3-formaldehyde

Parameter	Π	Parameter	Π
Chemical formula	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}$	Absorption coefficient / mm^{-1}	0.081
Formula weight	223.26	$F(000)$	472
Crystal system	Monoclinic	Crystal size / mm	$0.22\times 0.21\times 0.20$
Space group	$P2_1/n$	θ range for data collection / $(^\circ)$	$2.8\sim 27.5$
a / nm	1.061 70(5)	Reflection collected	10 058
b / nm	0.818 72(5)	Independent reflection	2 649
c / nm	1.373 67(8)	Completeness to $\theta=25.50^\circ$	0.998
β / $(^\circ)$	104.983(2)	Data, restraint, number of parameters	2 649, 0, 155
V / nm^3	1.153 45(11)	Goodness-of-fit on F^2	1.039
Z	4	Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	0.050 2
D_c / $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.286	R indices (all data)	0.071 0

表 2 *N*-乙基咔唑-3-甲醛的键长和键角

Table 2 Bond lengths (nm) and bond angles $(^\circ)$ for *N*-ethyl carbazol-3-formaldehyde

O1—C6	0.121 2(2)	N1—C7	0.145 9(2)	C9—C10	0.144 6(2)
N1—C11	0.138 9(2)	N1—C12	0.137 5(2)	C9—C11	0.141 0(2)
C1—C4	0.138 2(3)	C1—C9	0.139 0(2)	C10—C12	0.141 9(2)
C2—C12	0.138 9(2)	C2—C15	0.137 5(2)	C10—C13	0.138 4(2)
C3—C5	0.138 1(3)	C3—C11	0.138 9(2)	C13—C14	0.139 1(2)
C4—C5	0.138 9(3)	C6—C14	0.146 1(2)	C14—C15	0.140 0(2)
C7—C8	0.150 4(3)				
C11—N1—C7	125.46(14)	C5—C3—C11	117.09(16)	C1—C9—C10	133.94(15)
C12—N1—C7	125.48(15)	C1—C4—C5	120.75(17)	C1—C9—C11	119.32(15)
C12—N1—C11	108.98(13)	C3—C5—C4	121.93(17)	C11—C9—C10	106.75(14)

续表2

C4—C1—C9	118.94(16)	O1—C6—C14	125.60(19)	C12—C10—C9	106.26(13)
C15—C2—C12	117.80(16)	N1—C7—C8	112.34(15)	C13—C10—C9	134.48(15)
C13—C10—C12	119.26(15)	C3—C11—C9	121.96(16)	C2—C12—C10	121.67(15)
N1—C11—C3	129.17(15)	N1—C12—C2	129.19(15)	C10—C13—C14	119.23(15)
N1—C11—C9	108.85(14)	N1—C12—C10	109.15(14)	C13—C14—C6	120.70(16)
C13—C14—C15	120.39(15)	C15—C14—C6	118.90(16)	C2—C15—C14	121.62(16)

2.2 探针CMP对Cu²⁺的识别

首先考察探针CMP在不同体积比的DMSO/H₂O缓冲溶液(Tris-HCl, pH=7.0)中的荧光光谱。如图2所示,随着混合溶剂中水的比例的增加,探针CMP的荧光发射峰由360、376 nm处的肩峰逐渐红移至468 nm。这是由于在激发态时,探针CMP发生了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,其激发态比基态的极性更大,随着水的比例的增加,溶剂的极性增大,更有利于稳定激发态,从而使得探针CMP的荧光发射峰向长波方向移动,并且荧光发射峰的峰型发生了改变。当 $V_{\text{DMSO}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=6:4$ 时,探针CMP在468 nm处的荧光发射峰最强,然而继续增加水的比例后,468 nm处的荧光发射峰强度逐渐降低,表明探针CMP有一定的聚集态荧光猝灭效应^[22]。

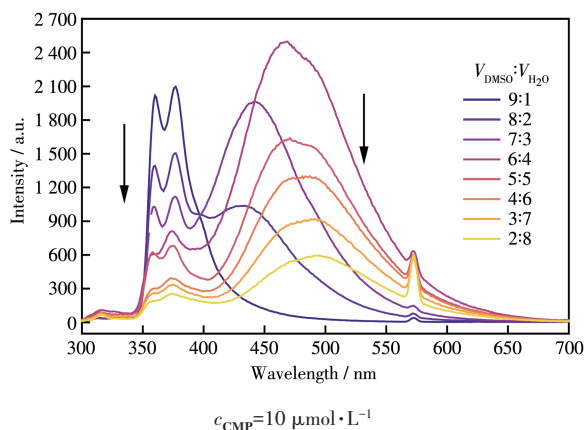


图2 探针CMP在不同体积比例的DMSO/H₂O的Tris-HCl缓冲液中的荧光发射光谱

Fig.2 Fluorescence emission spectra of probe CMP in Tris-HCl buffer with different volume ratios of DMSO/H₂O

在此基础上,进一步考察探针CMP在不同pH值(3.0~11.0)下的荧光发射光谱,记录468 nm处荧光发射峰的强度变化。如图3所示,在pH=7时,探针CMP的荧光发射强度最大。因此,在后续的研究中以体积比为6:4的DMSO/H₂O缓冲溶液(Tris-HCl, pH=7.0)作为溶剂。

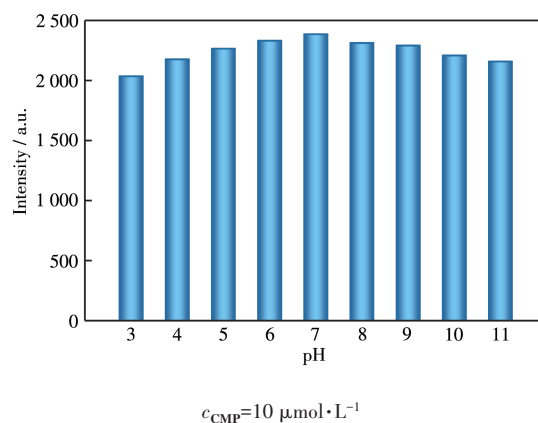


图3 pH对CMP的荧光强度的影响

Fig.3 Effect of pH on the fluorescence intensity of probe CMP

如图4所示,向10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的探针CMP的溶液中加入50 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Cu²⁺后,其荧光发生显著的猝灭,而在探针CMP的溶液中分别加入75 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的不同金属离子时(K⁺、Ni²⁺、Pb²⁺、Sn²⁺、Mn²⁺、Cu²⁺、Fe³⁺、Fe²⁺、Cr³⁺、Co²⁺、Cd²⁺、Al³⁺、Mg²⁺),并没有使其荧光强度发生显著的变化,表明探针CMP具有选择性识别Cu²⁺的能力。

随后考察探针CMP对Cu²⁺检测的抗干扰能力。

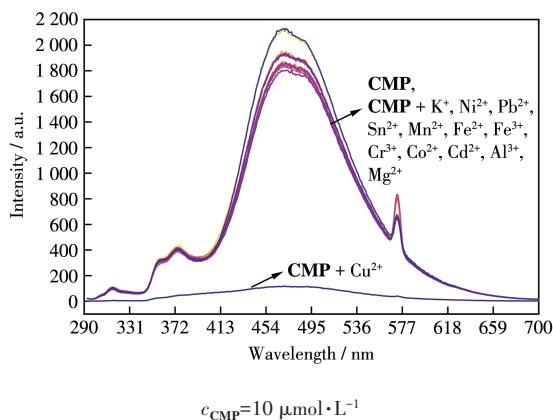


图4 探针CMP及其加入各种不同金属离子后的荧光光谱图

Fig.4 Fluorescence spectra of probe CMP with various metal ions

首先在 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的探针 **CMP** 溶液中, 分别加入 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的不同金属离子, 测量荧光光谱, 记录 468 nm 处的荧光发射峰强度, 然后再将 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 分别加入上述各种金属离子的溶液中, 再次测量荧光光谱, 记录 468 nm 处的荧光发射峰强度, 所得结果如图 5 所示。结果表明, 探针 **CMP** 对 Cu^{2+} 的选择性识别受实验所加入的其它金属离子干扰较小。

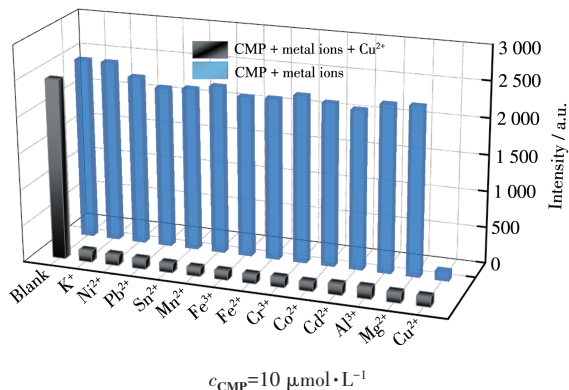


图5 探针 **CMP** 及其加入 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 其它不同金属离子再加入 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 荧光强度的柱状图

Fig.5 Fluorescence intensity histograms of probe **CMP** and **CMP** with various metal ions with a concentration of $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and then added $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu^{2+}

2.3 探针 **CMP** 对 Cu^{2+} 滴定实验

利用荧光滴定实验测试了探针 **CMP** 与 Cu^{2+} 的相互作用。向探针 **CMP** ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的溶液中滴加 Cu^{2+} , 随着 Cu^{2+} 浓度的逐渐增大, 468 nm 处的荧光发射峰强度不断减弱(图 6)。

探针 **CMP** 在 468 nm 处的荧光强度对应的 $1/(I_0 - I)$ 与 Cu^{2+} 浓度的倒数在 $0.0 \sim 1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 区间具

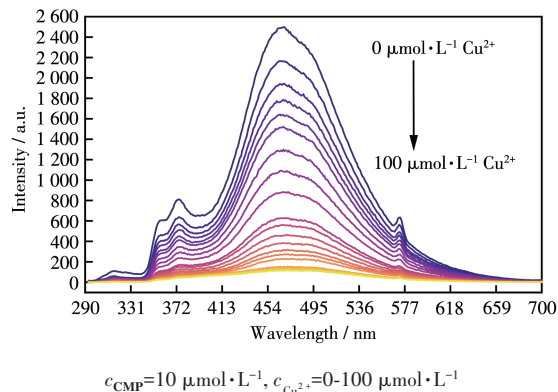


图6 探针 **CMP** 滴加 Cu^{2+} 的荧光光谱变化图

Fig.6 Fluorescence spectra changes of probe **CMP** upon the addition of Cu^{2+}

有良好的线性关系(图 7), 通过拟合得到线性回归方程: $y = 2.731 \times 10^{-6}x + 4.139 \times 10^{-4}$ ($R^2 = 0.9958$), 并计算得到结合常数 $K_a = 1.52 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。如图 8 所示, 利用 Stern-Volmer 方程在 Cu^{2+} 浓度为 $1.0 \sim 30 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内获得线性曲线 ($R^2 = 0.9924$), 得到荧光猝灭常数 $K_{sv} = 1.43 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 如此高的 K_{sv} 说明较低浓度的 Cu^{2+} 即可导致探针 **CMP** 的荧光猝灭。根据检出限(LOD)公式 $\text{LOD} = 3\sigma/k$ (σ 为测定 11 次空白值的标准偏差, k 为 Stern-Volmer 方程拟合直线的斜率)^[23], 计算出探针 **CMP** 对 Cu^{2+} 的检出限为 $0.205 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 世界卫生组织(WHO)规定饮用水中铜含量的安全值为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 约为 $30 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[12], 故探针 **CMP** 对 Cu^{2+} 的检出限满足该要求。

如图 9 所示, 探针 **CMP** 中加入约 $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 后, 即 $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{CMP}} = 2$ 时, 荧光强度基本维持不变, 说明探针 **CMP** 与 Cu^{2+} 的配位比可能为 1:2。Job 图^[24] 实验结果进一步验证了其 1:2 的配位比(图 10)。为了进一步探究探针 **CMP** 与 Cu^{2+} 的配位机理, 利用累积滴加法, 进行了 **CMP** 在 DMSO-d_6 中的 ^1H NMR 滴定实验。如图 11 所示, 在 **CMP** 的氢谱中, 羟基上的 H

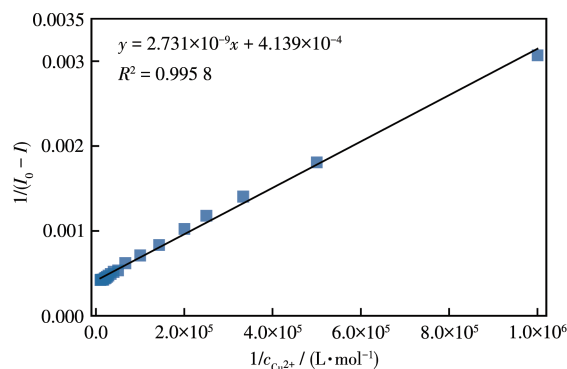


图7 探针 **CMP** 与 Cu^{2+} 的结合常数

Fig.7 Binding constant of Cu^{2+} with **CMP**

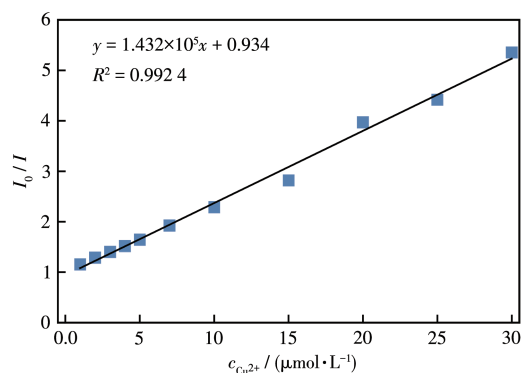


图8 Cu^{2+} 探针对 **CMP** 的猝灭常数

Fig.8 Quenching constant of Cu^{2+} to **CMP**

的化学位移(δ)出现在4.87处,加入0.5倍浓度的 Cu^{2+} 后,羟基上的H的化学位移略向低场移动并且信号峰变宽,随着 Cu^{2+} 浓度的增加,羟基上的H的信号峰消失,同时 $-\text{N}=\text{C}$ 和吡唑环的质子峰明显变弱而复杂,上述结果表明亚胺($-\text{N}=\text{C}$)的N原子、 $-\text{OH}$ 的O原子作为结合位点,与 Cu^{2+} 进行了配位,这种配位导致探针分子**CMP**中的氢键被破坏,同时启动分子内电荷转移,**CMP**分子的荧光被猝灭^[14]。根据

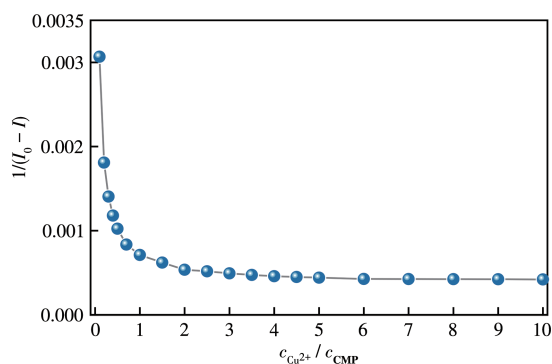


图9 探针**CMP**的荧光强度相应的 $1/(I_0 - I)$ 随 $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{CMP}}$ 改变的变化图

Fig.9 $1/(I_0 - I)$ changes of fluorescence intensity of **CMP** with $c_{\text{Cu}^{2+}}/c_{\text{CMP}}$

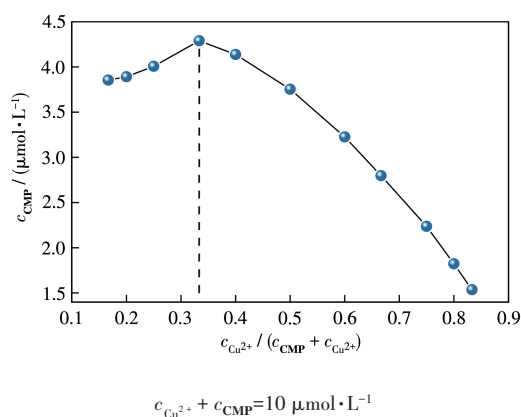


图10 探针**CMP**和 Cu^{2+} 的Job图

Fig.10 Job plot of probe **CMP** and Cu^{2+}

表3 不同水样中 Cu^{2+} 的测定

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

Sample	Added / ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Found / ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recovery / %	RSD* (n=4) / %
Tap water	15	14.61	97.4	0.91
	30	30.18	100.6	0.98
River water	15	14.73	98.2	0.93
	30	31.24	104.1	0.89

* RSD: relative standard deviation.

上述Job图及核磁滴定结果,得出探针**CMP**与 Cu^{2+} 可能的配合机理(Scheme 2)。

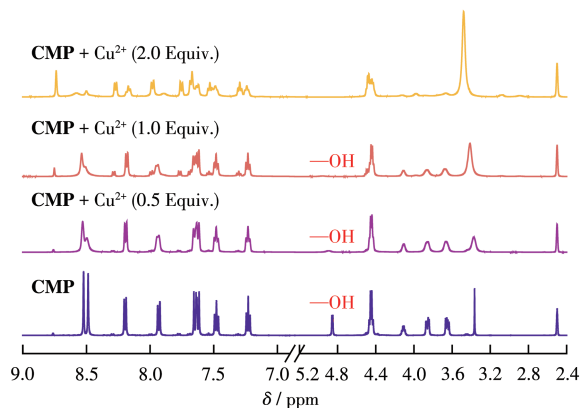
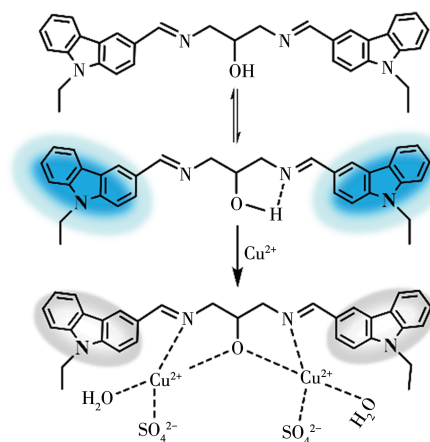


图11 在 $\text{DMSO}-d_6$ 中逐渐加入 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 时探针**CMP**的 ^1H NMR谱图

Fig.11 ^1H NMR spectra of probe **CMP** by stepwise addition of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in $\text{DMSO}-d_6$



Scheme 2 Proposed binding mechanism between **CMP** and Cu^{2+}

2.4 探针**CMP**对水样中 Cu^{2+} 的检测

分别选取自来水、河水作为待测水样,用标准加入法进行回收试验。分别向不同水样中加入15、30 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} ,通过荧光光谱测定了水样中的 Cu^{2+} 浓度。如表3所示,水样中 Cu^{2+} 的回收率均接近

100%。结果表明,探针 **CMP** 可用于水样中 Cu²⁺ 的定量检测,并具有较高的准确度和精密度。

3 结 论

设计、合成了一种 *N*-乙基咔唑-3-甲醛席夫碱的 Cu²⁺ 荧光探针 **CMP**。随着 Cu²⁺ 的加入,该探针表现出明显的荧光猝灭现象,猝灭常数为 $1.43 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。抗干扰实验显示探针 **CMP** 对 Cu²⁺ 的检测表现出较高的选择性,滴定实验和 Job 图均显示 **CMP** 与 Cu²⁺ 以 1:2 的比例配位,其结合常数为 $1.52 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$,检出限为 $0.205 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。水样检测中,检测回收率为 97.4%~104.1%,表明探针 **CMP** 可应用于实际水样中 Cu²⁺ 的检测。

参考文献:

- [1] Chopra T, Sasanb S, Devib L, Parkesh R, Kapoor K K. A comprehensive review on recent advances in copper sensors. *Coord. Chem. Rev.*, **2022**,**470**:214704
- [2] Li Z P, Hou J T, Wang S, Zhu L, He X J, Shen J L. Recent advances of luminescent sensors for iron and copper: Platforms, mechanisms, and bio-applications. *Coord. Chem. Rev.*, **2022**,**469**:214695
- [3] 罗杰伟,赵波,张仕禄,贾飞云,刘军. 以 9-蒽醛为荧光基团的吡啶啉衍生物荧光探针对于 Fe³⁺ 和 Cu²⁺ 的检测. *无机化学学报*, **2021**,**37**(3):421-430
- LUO W J, ZHAO B, ZHANG S L, JIA Y F, LIU J. Detection of Fe³⁺ and Cu²⁺ by fluorescence probe of pyrazoline derivatives with 9-anthraldehyde as fluorescent group. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2021**, **37**(3):421-430
- [4] Huo F J, Wang L, Yin C X, Yang Y T, Tong H B, Chao J B, Zhang Y B. The synthesis, characterization of three isomers of rhodamine derivative and their application in copper(II) ion recognition. *Sens. Actuator B-Chem.*, **2013**,**188**:735-740
- [5] Zhou L, Li S N, Li F X. Damage and elimination of soil and water antibiotic and heavy metal pollution caused by livestock husbandry. *Environ. Res.*, **2022**,**215**(2):114188
- [6] Lin W, Su F, Lin M Z, Jin M F, Li Y H, Ding K W, Chen Q H, Qian Q R, Sun X L. Effect of microplastics PAN polymer and/or Cu²⁺ pollution on the growth of *Chlorella pyrenoidosa*. *Environ. Pollut.*, **2020**, **265**:114985
- [7] Wei T B, Yong B R, Dang L R, Zhang Y M, Yao H, Qin L. A simple water-soluble phenazine dye for colorimetric/fluorogenic dual-mode detection and removal of Cu²⁺ in natural water and plant samples. *Dyes Pigment.*, **2019**,**171**:107707
- [8] 别福升,任爱山,徐华琴,王金虎,刘雪静,朱东建. 咔唑-*N*,*S*-杂冠醚类荧光探针的合成及其检测 Ag⁺ 性质. *无机化学学报*, **2022**,**38**(2):237-243
- BIE F S, REN A S, XU H Q, WANG J H, LIU X J, ZHU D J. Fluorescent probe based on carbazole-*N*,*S*-heterocrown ether: Synthesis and properties of Ag⁺ detection. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2022**,**38**(2):237-243
- [9] 李英俊,李继阳,许永廷,靳焜,曹欣. 基于咔唑-席夫碱的高选择性裸眼和荧光识别 Cu²⁺ 的探针. *有机化学*, **2017**,**37**(4):896-901
- LI Y J, LI J Y, XU Y T, JIN K, CAO X. Highly selective naked-eye and fluorescence probe for Cu²⁺ based on carbazole Schiff-base. *Chinese J. Org. Chem.*, **2017**,**37**(4):896-901
- [10] 杨杨,陈晓彤,李鹏,徐宁,李久明. 咔唑-二氨基马来腈类荧光探针的合成及对 Cu²⁺ 和 ClO⁻ 的检测. *分析试验室*, **2021**,**40**(1):34-39
- YANG Y, CHEN X T, LI P, XU N, LI J M. Synthesis of carbazole-diaminomaleonitrile fluorescent (the original text is fluorescent) probe for detection of Cu²⁺ and ClO⁻. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, **2021**,**40**(1):34-39
- [11] 韩巧荣,江玉亮,王炳祥. *N*-乙基咔唑席夫碱 EDA-NECD 的合成及其对 Cu²⁺ 的识别研究. *功能材料*, **2011**,**42**(9):1588-1590
- HAN Q R, JIANG Y L, WANG B X. Highly selective fluorescence detection of Cu²⁺ by the Schiff base of EDA-NECD. *Journal of Functional Materials*, **2011**,**42**(9):1588-1590
- [12] 李英俊,张楠,靳焜,许永廷,王思远,周晓霞. 新型基于咔唑-氨基硫脲席夫碱识别 Cu²⁺ 的探针. *有机化学*, **2017**,**37**(10):2640-2646
- LI Y J, ZHANG N, JIN K, XU Y T, WANG S Y, ZHOU X X. Novel carbazole-thiosemicarbazide based schiff-base probes for Cu²⁺. *Chinese J. Org. Chem.*, **2017**,**37**(10):2640-2646
- [13] 李英俊,张楠,刘季红,靳焜,王思远. 水介质中基于咔唑-席夫碱水解反应检测 HSO₄⁻ 的比色和荧光探针. *有机化学*, **2018**,**38**(11):3026-3031
- LI Y J, ZHANG N, LIU J H, JIN K, WANG S Y. Detection of HSO₄⁻ ion with a colorimetric and fluorescent probe based on hydrolysis reaction of carbazole-derived schiff base in aqueous medium. *Chinese J. Org. Chem.*, **2018**,**38**(11):3026-3031
- [14] Liu X N, Xu P P, Zhao X, Ge J L, Huang C, Zhu W J, Li C, Du L C, Fang M. A novel dual-function chemosensor for visual detection of Cu²⁺ in aqueous solution based on carbazole and its application. *Inorg. Chim. Acta*, **2019**,**495**:118975
- [15] 周钰莹,吕永军. 一种新型咔唑席夫碱的合成及对 Fe³⁺ 荧光识别研究. *化学试剂*, **2017**,**39**(8):871-873,878
- ZHOU Y Y, LÜ Y J. Synthesis of novel carbazole-based Schiff base and Fe³⁺ fluorescence spectral recognition. *Chemical Reagents*, **2017**, **39**(8):871-873,878
- [16] Kolcu F, Kaya İ. Carbazole-based schiff base: A sensitive fluorescent 'turn-on' chemosensor for recognition of Al(III) ions in aqueous-alcohol media. *Arab. J. Chem.*, **2022**,**15**:103935
- [17] Xi P P, Zheng C H, Yu X, Zhang T T, Qu S Z. The interactive effect between the oxazole-containing optical switch nucleus and carbazole-containing salicylidene Schiff base: Enhancing photo reactivity and tuning the ion sensing property. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2023**, **436**:114352
- [18] Malthus S J, Cameron S A, Brooker S. Improved access to 1,8-diformyl-carbazoles leads to metal-free carbazole-based [2+2] Schiff base

- macrocycles with strong turn-on fluorescence sensing of Zinc(II) ions. *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*(5):2480-2488
- [19]李振, 李俊, 秦金贵. 简法合成 *N*-乙基咪唑. 化学试剂, **2001**, *23*(5):297
- LI Z, LI J, QIN J G. A simple approach to the synthesis of *N*-ethyl-carbazole. *Chemical Reagents*, **2001**, *23*(5):297
- [20]Budreckiene R, Buika G, Grazulevicius J V, Jankauskas V, Staniskiene B. Vinyloxyethyl-substituted carbazole-based hydrazone and its adducts with diol and dithiol as glass-forming hole transport materials. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2006**, *181*:257-262
- [21]Sheldrick G M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C*, **2015**, *C71*:3-8
- [22]何佳伟, 解正峰, 薛松松, 刘宇程, 石伟, 陈鑫. 高选择性快速检测 Cu^{2+} 的水杨酰脲型探针的合成及在逻辑门和吸附中的应用. 有机化学, **2021**, *41*(7):2839-2847
- HE J W, XIE Z F, XUE S S, LIU Y C, SHI W, CHEN X. Synthesis of salicylhydrazone probe with high selectivity and rapid detection Cu^{2+} and its application in logic gate and adsorption. *Chinese J. Org. Chem.*, **2021**, *41*(7):2839-2847
- [23]Goswami S, Das A K, Manna A, Maity A K, Saha P, Quah C K, Fun H K, Abdel-Aziz H A. Nanomolar detection of hypochlorite by a rhodamine-based chiral hydrazide in absolute aqueous media: Application in tap water analysis with live-cell imaging. *Anal. Chem.*, **2014**, *86*(13):6315-632
- [24]Herbert J M, Woodgate P D, Denny W A. Potential antitumor agents. 53. synthesis, DNA binding properties, and biological activity of perimidines designed as minimal DNA-intercalating agents. *J. Med. Chem.*, **1987**, *30*(11):2081-2086