第36卷第10期 2020年10月
无 机 化 学 学 报 CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY
Vol.36 No.10 1845-1852

# 一种基于吗啉衍生物的$Fe^{3+}/Cu^{2+}$荧光探针

罗杰伟* 赵 波 张仕禄 贾飞云 刘 军
(川北医学院基础医学院,南充 637000)

**摘要:** 以9-蒽醛为荧光基团,吡唑和吗啉为识别基团,合成了一种荧光分子探针4-((3-(1-苯基-5-吡啶基-4,5-二氢-1*H*-吡唑-3-基)蒽-9-基)甲基)吗啉(L)。其结构经$^1$H NMR、$^{13}$C NMR表征,利用荧光发射光谱和紫外吸收光谱研究其离子识别性能。结果表明,探针L对$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$具有较强的选择性识别性能,荧光量子产率分别从0.47降到0.21和0.14;探针L的溶液颜色分别从淡黄色变为棕褐色和蓝色,裸眼可判断探针L选择性识别$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$。另外,根据$Fe^{3+}$、$Cu^{2+}$和$H^+$不同组合时探针L的量子产率构建了分子水平上的三输入"NOR"逻辑门电路。

**关键词:** 吗啉衍生物; "NOR"逻辑门; $Fe^{3+}$; $Cu^{2+}$
**中图分类号:** O614.81+1; O614.121 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2020)10-1845-08
**DOI:** 10.11862/CJIC.2020.202

## Fluorescent Probe Based on Morpholine Derivatives for $Fe^{3+}/Cu^{2+}$

LUO Jie-Wei* ZHAO Bo ZHANG Shi-Lu JIA Fei-Yun LIU Jun
(*Basic Medical School, North Sichuan Medical College, Nanchong, Sichuan* 637000, *China*)

**Abstract:** A fluorescent probe L was synthesized using 9-anthracene aldehyde as fluorescent group with pyrazoline and morpholine as recognition group, and its structure was characterized by $^1$H NMR and $^{13}$C NMR. The ion recognition performance of probe L was investigated by fluorescence emission spectra and ultraviolet absorption spectra. The results show that L has strong selective recognition performance for $Fe^{3+}$ and $Cu^{2+}$ with the fluorescence quantum yield decreasing from 0.47 to 0.21 and 0.14, respectively. The selective recognition for L to $Fe^{3+}$ and $Cu^{2+}$ was distinguished by naked eye along with color change from pale yellow to brown and blue, respectively. In addition, a three-input "NOR" logic gate circuit was constructed at the molecular level by the quantum yield of L for $Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$ and $H^+$ in different combinations.

**Keywords:** morpholine derivative; "NOR" logic gate; iron ion; copper ion

近年来,离子识别因其精确灵敏的检出极限和丰富多元的响应信号在信息学、生物诊断试剂与诊断医药学等领域具有极大的应用潜力[1-3]。在各种重金属中,铁和铜是人体中丰富的微量元素,铁离子和铜离子参与了很多细胞的生物及化学过程。如$Fe^{3+}$作为血红蛋白、肌红蛋白和各种酶形成的重要组成部分,参与了细胞水平上的许多生物和化学过程[4]。但过多的$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$却给人的身体健康带来伤害。如过量的$Fe^{3+}$会破坏蛋白质、肝脏、DNA等,从而引发多种疾病[5]。$Cu^{2+}$过量不仅导致一些如威尔逊病、孟克斯病、帕金森病和阿尔茨海默病等神经退行性疾病,还会引起肠道疾病和肝肾损害[6]。对于正常的生理机能而言,要求体内的$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$处于平衡状态,因此,设计荧光传感器探测$Fe^{3+}$和

收稿日期:2020-02-12。收修改稿日期:2020-05-24。
国家自然科学基金(No.81801768,81871440)、教育部产学研合作协同育人项目(No.201801201004,201801332045,201801272041)和南充市科学技术局项目(No.18SXHZ0133)资助。
*通信联系人。E-mail:luojiewei198021@163.com

$Cu^{2+}$成为目前的研究热点之一[7-11]。

吗啉衍生物是一类重要的六元含氮杂环化合物,在农药、医药等生物和非生物领域都具有非常重要的应用价值与广阔的应用前景[12-13]。吗啉环上氧原子可以参与相应受体的供体-受体型相互作用,增加结合紧密性;另外,氧原子的高电负性降低了氮原子的碱性[14]。吗啉基团的特殊性使得许多科研工作者致力于吗啉衍生物的合成与性能研究,但目前关于吗啉衍生物同时对$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$具有选择性识别的报道还很少[15-18]。鉴于此,我们合成了一种荧光分子探针4-((3-(1-苯基-5-吡啶基-4,5-二氢-1*H*-吡唑-3-基)蒽-9-基)甲基)吗啉(L),利用荧光发射光谱和紫外吸收光谱研究了探针L的离子识别性能。还测定了L在$Fe^{3+}$、$Cu^{2+}$和$H^+$不同组合条件下的量子产率,构建了三输入"NOR"逻辑门电路。结果表明,通过仪器检测和裸眼可以判断探针L选择性识别$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$。

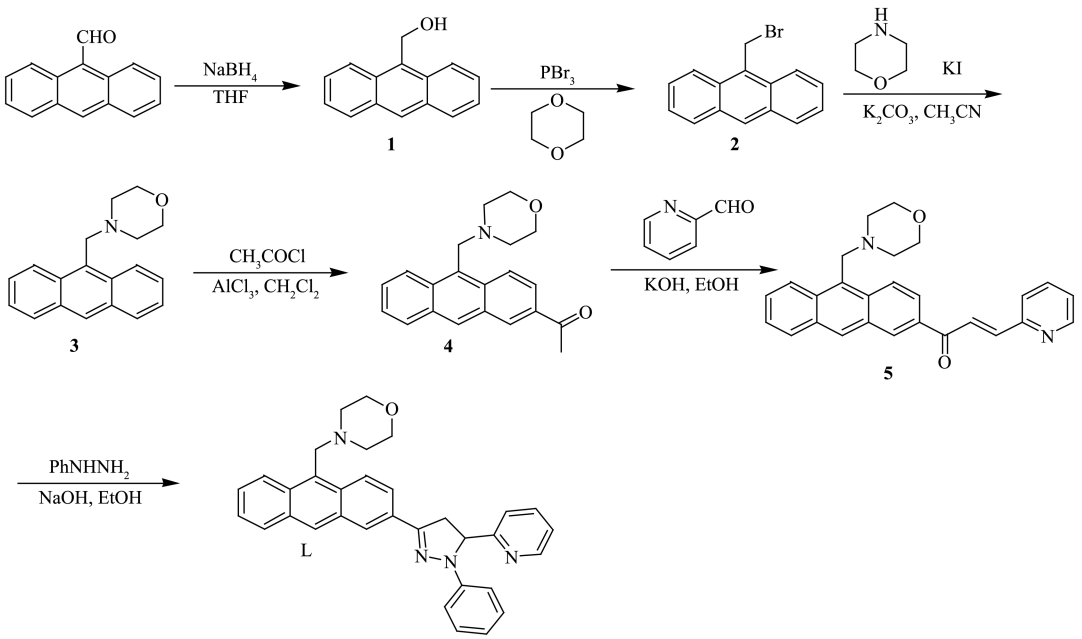
## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

所用仪器有:ZFQprobe L5A型旋转蒸发仪(四川康宇科技公司)、Avatar 360型红外光谱仪(KBr压片,Nicolet公司)、XT-4型双目显微熔点测定仪(温度计未经校正,北京泰克公司)、Advance Ⅲ 400 Hz核磁共振仪(Bruker公司)、UV2550型紫外分光光度仪(Shimadzu公司)、RF-5301型荧光光度计、pHS-3C型酸度计(上海精科实业有限公司)。9-乙酰基蒽、吗啉、1,4-二氧六环、苯肼、三溴化磷、吡啶甲醛等均为分析纯,购自科龙化学试剂公司。硼氢化钠为进口袋装。金属离子溶液所用金属盐均为高氯酸盐水合物。测试中所用的乙腈为色谱纯。实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 荧光探针L的合成

合成路线如Scheme 1所示。




Scheme 1 探针L的合成路线

Scheme 1 Synthetic route for probe L

#### 1.2.1 4-(9-蒽甲基)吗啉(**3**)的合成

化合物9-蒽醇(**1**)和9-溴甲基蒽(**2**)参照文献[19]合成。在250 mL圆底烧瓶中加入2(5 g,18.45 mmol)、无水$K_2CO_3$(7.65 g,55 mmol)、80 mL无水$CH_3CN$和少量KI,搅拌回流9 h。冷却至室温,抽滤,旋蒸除去溶剂。用二氯甲烷和石油醚(1∶4,*V*/*V*)重结晶得到黄色颗粒状固体4.1 g。产率:80.4%,m.p.142~144 ℃。$^1$H NMR(400 MHz,$CDCl_3$,25 ℃):$\delta$ 2.61~2.64 (t,*J*=4.6 Hz,4H,-N-$CH_2$-),3.64~3.66(t,*J*=4.6 Hz,4H,-O-$CH_2$-),4.46(s,2H,Ar-$CH_2$-),7.46~7.56(m,4H,Ar-H),8.00~8.03(m,2H,Ar-H),8.44(s,1H,Ar-H),8.48~8.49(d,*J*=4 Hz,1H,Ar-H),8.51(s,1H,Ar-H)。$^{13}$C NMR(100 MHz,$CDCl_3$):$\delta$ 53.65,54.54,67.11,76.77,77.09,77.41,124.84,124.99,125.63,127.55,128.96,129.10,131.35,131.39。

#### 1.2.2 1-(10-(吗啉甲基)蒽-2-基)乙酮(**4**)的合成

在250 mL三颈瓶中加入**3**(1 g,3.6 mmol)、乙酰氯(1.7 g,22 mmol)和50 mL无水二氯甲烷,冰盐浴条件下搅拌,冷却至-5~0 ℃时,分批加入0.96 g无水三氯化铝,拆去冰浴,搅拌至温度升到10 ℃。抽滤,无水二氯甲烷洗涤。将溶液缓慢加入到150 mL冰和浓盐酸的混合溶液中,用二氯甲烷和水萃取,以饱和$Na_2CO_3$溶液洗至pH=7,无水$MgSO_4$干燥。抽滤,旋蒸除去溶剂,粗产品经柱层析纯化($V_{石油醚}$:$V_{二氯甲烷}$=4:1)得黄色固体0.35 g。产率:30%,m.p. 158~160 ℃。$^1$H NMR(400 MHz,$CDCl_3$,25 ℃):$\delta$ 2.60~2.62(t,$J$=4.4 Hz,4H,-N-$CH_2$-),2.77(s,3H,-$COCH_3$),3.63~3.65(t,$J$=4.4 Hz,4H,-O-$CH_2$-),4.44(s,2H,Ar-$CH_2$-),7.51~7.63(m,2H,Ar-H),8.03~8.07(m,2H,Ar-H),8.49~8.53(m,2H,Ar-H),8.58(s,1H,Ar-H),8.64~8.65(d,$J$=4 Hz,1H,Ar-H)。$^{13}$C NMR(100 MHz,$CDCl_3$):$\delta$ 26.44,53.52,54.42,66.97,122.86,124.99,125.44,125.58,126.91,129.17,130.06,131.69,132.23,132.90,133.37。

1.2.3　1-(10-(吗啉甲基)蒽-2-基)-3-吡啶基丙基-2-烯-1-酮(**5**)的合成

在100 mL圆底烧瓶中加入7 g KOH、10 mL水和50 mL 95%乙醇,冷却至室温。加入4(0.638 g,2 mmol)和吡啶甲醛(0.321 g,3 mmol),在15 ℃下搅拌3 h。过滤,水洗,用无水乙醇重结晶得黄色固体0.425g。产率:64%,m.p. 145~148 ℃。$^1$H NMR(400 MHz,$CDCl_3$,25 ℃):$\delta$ 2.65(t,$J$=4.6 Hz,4H,-N-$CH_2$-),3.67(t,$J$=8 Hz,4H,-O-$CH_2$-),4.45(s,2H,Ar-$CH_2$-),7.33~7.37(m,1H),7.52~7.56(m,2H),7.60~7.64(m,1H),7.77~7.81(m,1H),7.87~7.91(d,$J$=16 Hz,1H),8.06~8.08(d,$J$=8 Hz,1H),8.17~8.20(m,1H),8.36~8.40(d,$J$=16 Hz,1H),8.51~8.58(m,2H),8.64(m,1H),8.75~8.77(m,1H),8.86~8.87(d,$J$=4 Hz,1H)。

1.2.4　L的合成

50 mL圆底烧瓶中加入**5**(0.5 g,1.5 mmol)和10 mL无水乙醇,加热至溶解,加入苯肼(0.199 g,1.18 mmol)和一粒氢氧化钠,搅拌回流16 h。冷却至室温,加适量水析出黄色固体。抽滤,水洗,用无水乙醇重结晶得黄色固体0.27 g。产率:42%,m.p. 276~278 ℃。$^1$H NMR(400 MHz,$CDCl_3$,25 ℃):$\delta$ 2.61~2.63(t,$J$=4.6 Hz,4H,-N-$CH_2$-),3.46(s,1H),3.64~3.66(t,$J$=4.6 Hz,4H,-O-$CH_2$-),4.07(s,1H),4.44(s,2H,Ar-$CH_2$-),5.53~5.58(m,1H),6.82~6.86(m,1H,Ar-H),7.14~7.16(m,2H,Ar-H),7.19~7.21(m,1H,Ar-H),7.23(s,1H,Ar-H),7.24~7.25(d,$J$=4 Hz,1H,Ar-H),7.26~7.28(m,1H,Ar-H),7.46~7.55(m,2H,Ar-H),7.59~7.63(m,1H,Ar-H),7.86~7.87(d,$J$=4 Hz,1H,Ar-H),7.96~8.00(m,1H,Ar-H),8.24~8.27(m,1H,Ar-H),8.25(s,1H,Ar-H),8.45~8.48(m,2H,Ar-H),8.65~8.67(m,1H,Ar-H)。$^{13}$C NMR(100 MHz,$CDCl_3$):$\delta$ 41.64,53.55,54.44,65.73,67.03,113.20,119.30,120.24,122.53,123.32,124.98,125.13,125.24,125.37,125.86,125.96,127.78,128.84,129,129.16,129.25,131.00,131.05,131.70,131.75,137.41,144.30,146.96,149.65,161.49。

### 1.3　离子识别实验

1.3.1　溶液配制

称量4.9 mg(0.01 mmol) L于100 mL容量瓶中,用乙腈定容,浓度为0.1 mmol·$L^{-1}$。配制含有$Na^+$、$K^+$、$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Cu^{2+}$、$Ag^+$、$Fe^{3+}$、$Ni^{2+}$、$Mn^{2+}$、$Ba^{2+}$、$Co^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Hg^{2+}$等离子的高氯酸盐溶液,浓度为0.1 mmol·$L^{-1}$。

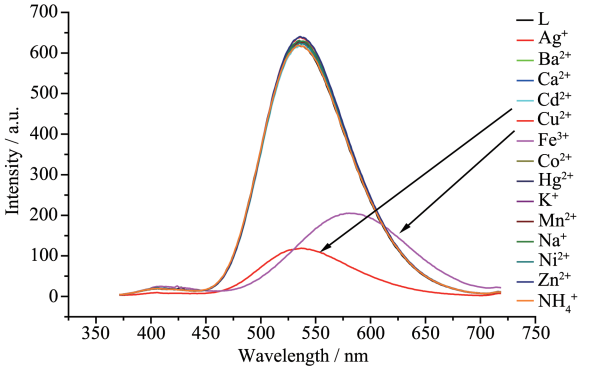
1.3.2　光谱测定

移取0.1 mL的L溶液分别置于10 mL容量瓶中,分别加入0.1 mL各种阳离子溶液,稀释至10 mL(浓度为1 μmol·$L^{-1}$),摇匀,静置24 h。室温下,在激发波长360 nm、狭缝宽度($d$)5 μm的条件下测定其荧光发射强度。以乙腈溶液为参比溶液,在波长为200~600 nm条件下测定主-客体混合液的紫外吸收强度。

## 2　结果与讨论

### 2.1　探针L对阳离子的识别

如图1所示,在360 nm激发波长下,$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$对探针L表现出较强的荧光猝灭,其他离子对L无影响。当加入$Fe^{3+}$后,L的荧光强度从650变为215,




$c_L$=1.0 μmol·$L^{-1}$

图1　加入不同阳离子后L在乙腈中的荧光光谱

Fig.1　Fluorescence spectra of L after adding various cations in acetonitrile

最高峰位置从540 nm红移到567 nm。加入$Cu^{2+}$后，L的荧光强度从650变为110，最高峰位置不变。同时，L溶液的颜色分别从淡黄色变为棕褐色和蓝色(图2)，裸眼很容易判断L选择性识别$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$。



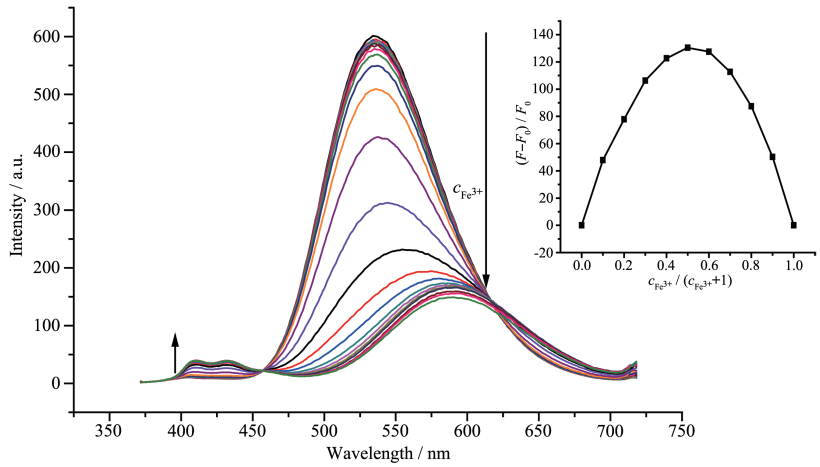
$c_L$=1.0 μmol·L$^{-1}$

图2 在L的乙腈溶液中加入不同离子后的颜色变化

Fig.2 Color changes of L in acetonitrile after adding various ions

## 2.2 探针L的荧光滴定

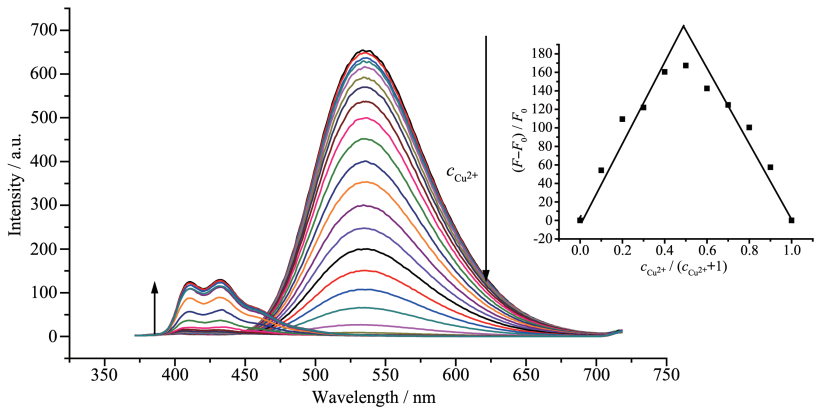
鉴于L对$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$具有较好的识别效果，用$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$对L进行荧光滴定。实验发现，随着$Fe^{3+}$浓度的增加，峰的强度逐渐减小并向长波方向移动；峰强从650降至123，降低了527；峰位从540 nm移到了582 nm，红移了42 nm；在425 nm处出现了一个小峰，但峰强度很小(图3)。红移原因可能是吡啶环和吡唑环上的N都参与了配位，荧光淬灭被抑制。图4显示，随着$Cu^{2+}$浓度的增加，L的荧光光谱在540 nm处的峰强逐渐降低到0，同时在425 nm处出




Inset: Job′s plot; $c_L$=1.0 μmol·L$^{-1}$

图3 加入不同浓度$Fe^{3+}$后L在乙腈中的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of L in acetonitrile upon addition of iron ion with different concentrations




Inset: Job′s plot; $c_L$=1.0 μmol·L$^{-1}$

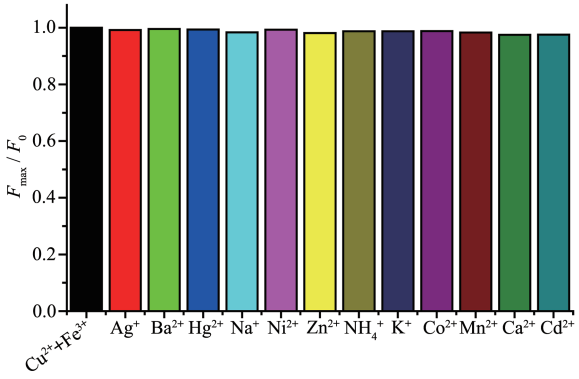
图4 加入不同浓度$Cu^{2+}$后L在乙腈中的荧光光谱

Fig.4 Fluorescence spectra of L in acetonitrile upon addition of copper ion with different concentrations

现了一个新的峰,强度从0升至105。通过Job曲线法求得L与$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$的配位比均为1∶1。可能是L环上杂原子作为软给体原子与软/硬酸$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$发生了配位作用。

### 2.3　探针L与$Fe^{3+}/Cu^{2+}$配位反应的抗干扰测定

为了考察其它阳离子对L(1.0 μmol·$L^{-1}$)与$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$配位反应的影响,研究了$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$与其他金属离子共存时L在540 nm处的荧光变化(图5)。结果证实,在其它阳离子共存时也不影响L同时识别$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$,说明L对$Fe^{3+}/Cu^{2+}$具有较强的选择性识别。



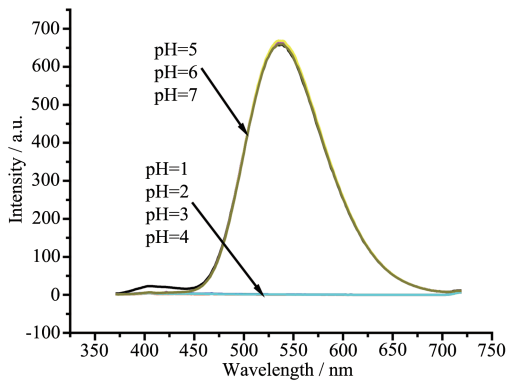

$c_L$=1.0 μmol·$L^{-1}$

图5　$Fe^{3+}$、$Cu^{2+}$与其他离子共存时L的荧光强度

Fig.5　Fluorescence intensity of L when $Fe^{3+}$ and $Cu^{2+}$ coexist with other ions

### 2.4　探针L的抗酸性实验

图6显示,由于吗啉环上O原子为电负性,N原子是三级N且吡啶环上N原子富电子性,L受pH的影响很大。当pH≤4时,荧光淬灭完全;pH>4时,荧光强度没有变化,说明吗啉环上O原子、N原子以及吡啶环上N原子容易质子化。结果表明,L在pH值为5~7时荧光强度基本不变,具有良好的传感性能,可应用于生物领域。



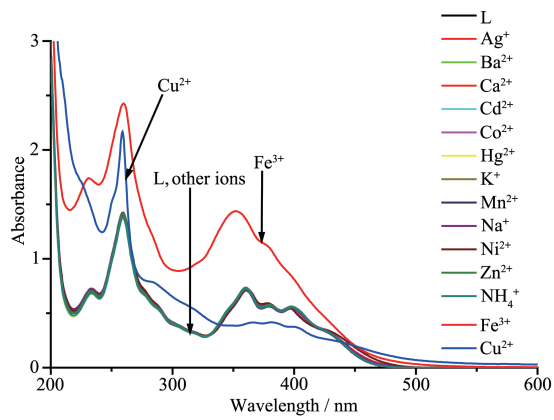

$c_L$=1.0 μmol·$L^{-1}$

图6　不同pH值时L在乙腈中的荧光光谱

Fig.6　Fluorescence spectra of L in acetonitrile with different pH values

### 2.5　探针L的紫外吸收性能

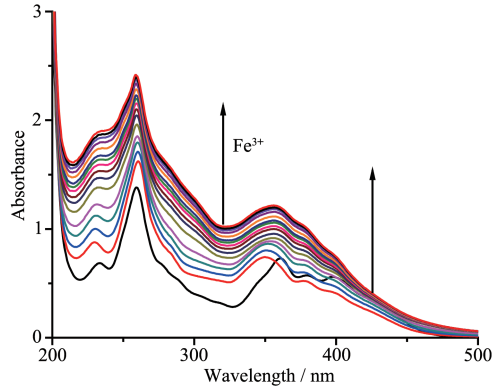
图7显示,L在267和380 nm有吸收峰。加入$Fe^{3+}$后L的这2个吸收峰强度增大,加入$Cu^{2+}$后L在267 nm的峰强度增大,在380 nm的峰强度减小,其它离子对L无影响。在$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$对L的紫外滴定实验中,加入$Fe^{3+}$后L在267和380 nm的强度逐渐增大(图8);加入$Cu^{2+}$后L在267 nm的峰强也是逐渐增大,在380 nm的强度却是逐渐减小,但强度变化都不明显(图9)。在$H^+$对L紫外滴定实验中,随着pH值减小,紫外吸收强度逐渐减小。当pH≤4时,强度突然减小,吸收峰位蓝移(图10)。实验证明探针L对$Cu^{2+}$、$Fe^{3+}$具有较强的选择性识别。




$c_L$=1.0 μmol·$L^{-1}$

图7　加入不同阳离子后L在乙腈中的紫外光谱

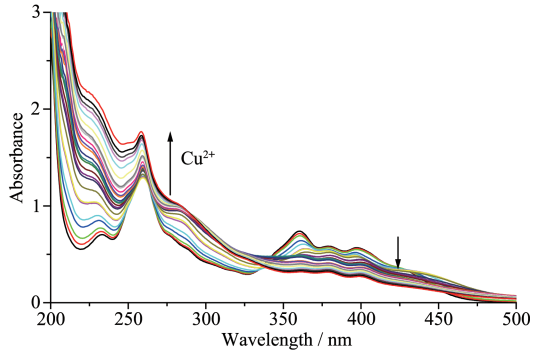
Fig.7　Ultraviolet spectra of L in acetonitrile upon addition of various cations




$c_L$=1.0 μmol·$L^{-1}$

图8　加入不同浓度$Fe^{3+}$后L在乙腈中的紫外光谱

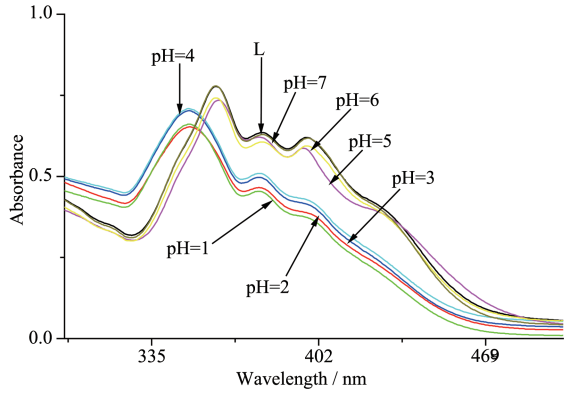
Fig.8　Ultraviolet spectra of L in acetonitrile upon addition of iron ion with different concentrations




$c_L$=1.0 μmol·L$^{-1}$

图9 加入不同浓度Cu$^{2+}$后L在乙腈中的紫外光谱

Fig.9 Ultraviolet spectra of L in acetonitrile upon addition of copper ion with different concentrations




$c_L$=1.0 μmol·L$^{-1}$

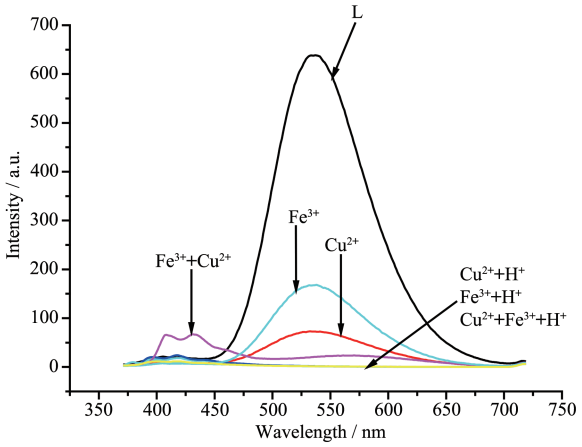
图10 在不同pH值时L在乙腈中的紫外光谱

Fig.10 Ultraviolet spectra of L in acetonitrile with different pH values

## 2.6 探针L的NOR逻辑门研究

由于加入Fe$^{3}$、Cu$^{2+}$和H$^{+}$后探针L荧光淬灭，考察了加入1种、2种或者3种离子组合时L的荧光强度变化。图11显示，加入Cu$^{2+}$、Fe$^{3+}$和H$^{+}$不同的组合后，L释放出不同的荧光输出信号，因此，可利用L与Cu$^{2+}$、Fe$^{3+}$配位作用以及H$^{+}$质子化作用产生的存储功能构建NOR逻辑门。

在L的乙腈溶液(1.0 μmol·L$^{-1}$)中分别加入Fe$^{3+}$(2.0 μmol·L$^{-1}$)、Cu$^{2+}$(2.0 μmol·L$^{-1}$)和H$^{+}$(2.0 μmol·L$^{-1}$)，在激发波长为360 nm下测其荧光强度。以蒽(1.0 μmol·L$^{-1}$)为参比(室温，$\Phi_r$=0.36)，运用公式$Y_u$=($Y_s$×$F_u$×$A_s$)/($F_s$×$A_u$)计算出量子产率(表1)，其中$Y_u$为待测物质的量子产率，$Y_s$为标准物质的量子产率，$F_s$为蒽的荧光积分强度，$A_s$为标准物质在360 nm时的紫外吸收峰的强度，$F_u$和A$_u$分别为L的荧光积分强度




$c_L$=1.0 μmol·L$^{-1}$

图11 加入不同组合的Fe$^{3+}$、Cu$^{2+}$和H$^{+}$后L在乙腈中的荧光强度

Fig.11 Fluorescence intensity of L in acetonitrile upon addition of different combinations of Cu$^{2+}$, Fe$^{3+}$ and H$^{+}$

**表1 在1.0 μmol·L$^{-1}$的L的乙腈溶液中加入Fe$^{3+}$、Cu$^{2+}$和H$^{+}$的不同组合时的量子产率**

**Table 1 Fluorescence quantum yield of L upon addition of different combinations of Fe$^{3+}$, Cu$^{2+}$ and H$^{+}$ in acetonitrile**

| | $F_u$ / a.u. | $A_u$ / a.u. | $Y_u$ |
|---|---|---|---|
| Probe L | 0.009 | 45 611.02 | 0.47 |
| Probe L+Cu$^{2+}$ | 0.029 | 21 171.81 | 0.14 |
| Probe L+Fe$^{3+}$ | 0.017 | 17 772.13 | 0.21 |
| Probe L+H+ | 0.018 | 21 822.94 | 0.24 |
| Probe L+Cu$^{2+}$+H$^{+}$ | 0.032 | 20 147.12 | 0.12 |
| Probe L+Fe3++H$^{+}$ | 0.016 | 19 804.14 | 0.24 |
| Probe L+Cu$^{2+}$+Fe$^{3+}$ | 0.022 | 17 079.06 | 0.15 |
| Probe L+Cu$^{2+}$+Fe$^{3+}$+H$^{+}$ | 0.031 | 16 911.91 | 0.11 |

和紫外吸收强度。

规定量子产率数值大于0.3时输出信号为1，小于0.3时输出信号为0，即没有离子存在时输出信号为1；若Fe$^{3+}$、Cu$^{2+}$和H$^{+}$中任何一种离子存在时，输出信号为0，得到L的真值表(表2)。因此，在L溶液中加入不同组合的Fe$^{3+}$、Cu$^{2+}$和H$^{+}$时满足NOR逻辑门条件，可构建三输入NOR分子逻辑门(图12)。

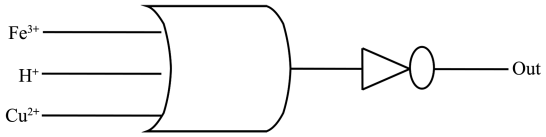



图12 L的NOR逻辑门循环示意图

Fig.12 Circulation diagram of NOR logic gate for L

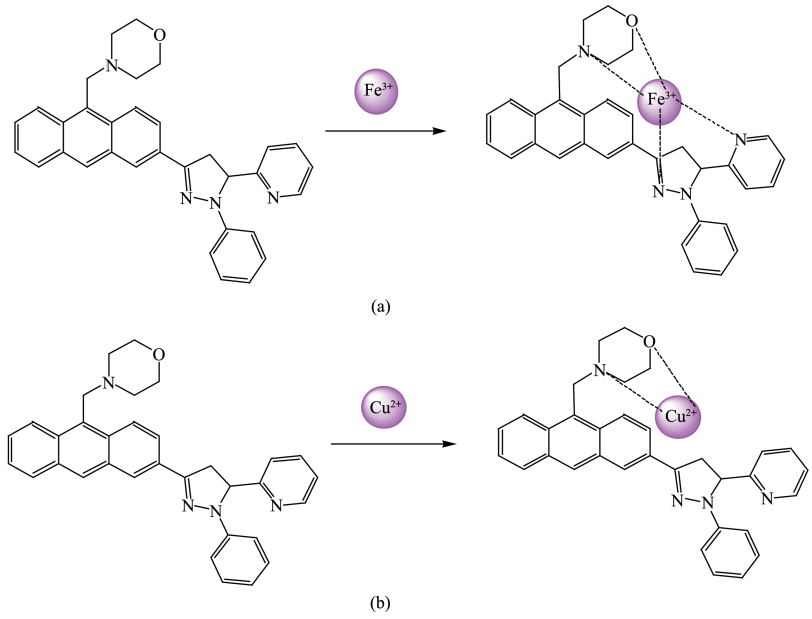
**表2　L的NOR逻辑门真值表**

**Table 2　Truth table of NOR logic gate for L**

| IN1 ($Cu^{2+}$) | IN2 ($Fe^{3+}$) | IN3 ($H^{+}$) | OUTPUT (Flu. 532 nm) |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 1 |
| 0 | 1 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 1 | 0 |
| 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 1 | 1 | 0 |
| 1 | 1 | 0 | 0 |
| 1 | 0 | 1 | 0 |
| 1 | 1 | 1 | 0 |

### 2.7　探针L的识别机理研究

探针L对$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$具有较好识别效果且呈现“开-关”特性,主要原因是L中包含一个具有较高量子产率的荧光基团蒽,还包含电子给体吡唑上的氮,可向荧光基团发生PET过程;而金属$Fe^{3+}$、$Cu^{2+}$含有空$d$轨道,当L结合$Fe^{3+}$、$Cu^{2+}$后,这2种离子本身又使得荧光基团的电子转移到空$d$轨道,发生非辐射能量转移过程或电子转移过程,导致荧光淬灭。另外,根据软硬酸碱理论,$Fe^{3+}$、$Cu^{2+}$在吗啉环杂原子配位作用及芳环上$\pi$电子等弱非共价键的协同作用下能够被主体很好地识别,可能是吗啉环杂原子作为软给体原子与软金属铜、铁有强的亲和力,分别形成Fe…O与Fe…N、Cu…O与Cu…N的五元环配合物(Scheme 2)[6,20-22]。随着$Fe^{3+}$浓度增加,L荧光强度逐渐降低并发生红移,可能是由于吡啶环上N原子和吡唑环上N原子同时参与配位形成稳定六元环配合物,荧光淬灭被抑制。




Scheme 2　L对$Fe^{3+}$ (a)和$Cu^{2+}$ (b)的识别机理

Scheme 2　Proposed recognition mechanism of L to $Fe^{3+}$ (a) and $Cu^{2+}$ (b)

## 3　结　论

合成了一种荧光分子传感器吗啉衍生物(L),利用$^{1}$H NMR、$^{13}$C NMR表征了化合物结构,通过荧光发射光谱和紫外吸收光谱研究了L对阳离子的识别性能。结果表明,探针L对$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$具有较强的选择性识别,量子产率分别为0.21和0.14;同时,L溶液颜色从淡黄色分别变为棕褐色和蓝色,裸眼可判断L选择性识别$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$。L对$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$具有较强识别的原因,可能是L环上杂原子与$Fe^{3+}$/$Cu^{2+}$配位形成配合物过程中,发生非辐射能量转移或电子转移过程导致荧光淬灭,是一个典型“on-off”开关荧光化学传感器。因此,L有望应用于农药检测、环境检测、工业传感、医药科学、毒品分析、生物学等领域检测铁离子和铜离子。

Supporting information is available at http://www.wjhxxb.cn

**参考文献:**

[1] WU Fu-Yong(吴福勇), YU Mei(余梅), MOU Lan(牟兰), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal.*(光谱学与光谱分析), **2016**,**36**(1):157-162

[2] WANG Qing-Guo(王庆国), LI Dan(李丹), LU Ning(鹿宁), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2014**,**35**(10):2114-2118

[3] HUANG Tao(黄韬), ZHU Yu-Lian(朱玉莲), DAI Xue-Qin(戴雪芹), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal.*(光谱学与光谱分析), **2011**,**31**(7):1834-1837

[4] Fang G Q, Wang H, Bian Z C, et al. *RSC Adv.*, **2019**,**9**:20306-20313

[5] Tao Z, Peng K, Fan Y J, et al. *Polym. Chem.*, **2016**,**7**:1405-1412

[6] Qiu S Y, Lu M M, Cui S Q, et al. *RSC Adv.*, **2019**,**9**:29141-29148

[7] Zhang J Z, Zhao Z, Shang H, et al. *New J. Chem.*, **2019**,**43**:14179-14189

[8] Li S L, Cao D L, Hu Z Y, et al. *RSC Adv.*, **2019**,**9**:34652-34657

[9] QI Qi(齐琪), LI Xing(李星). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(7):1301-1311

[10]WU Ting(吴婷), CHANG Lin(常琳), FANG Bi-Yun(方碧云), et al. *Journal of Analytical Science*(分析科学学报), **2013**,**29**(1):21-24

[11]SHI Jing-Jing(石静静), XU Shan(徐珊), LI Na(李娜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(2):351-360

[12]DENG Hong(邓红), YANG Lin(杨琳), PENG Fei-Fei(彭飞飞). *Fine Chemical Intermediates*(精细化工中间体), **2016**,**2**:7-10

[13]FAN Yu-Tu(范於菟), LU Hui-Meng(卢慧薨), MEI Qi-Bing(梅其炳), et al. *Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy*(中国现代应用药学), **2019**,**36**(10):1183-1186

[14]JING Qi-Hua(蒋祺骅), LIU Gang(刘钢), ZHANG Zhen(张震), et al. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*(合成化学), **2017**,**25**(1):37-41

[15]HAO Li-Qiang(郝利强), WANG Tong(王彤), ZHANG Rui-Ze(张瑞泽), et al. *Journal of Taishan Medical College*(泰山医学院学报), **2018**,**39**(2):121-122

[16]YANG Xiu-Li(杨秀丽), WANG Tian-Cai(王天才), LIN Sen(林森), et al. *Fine Chemicals*(精细化工), **2014**,**31**(9):1085-1090

[17]WEI Qi-Di(韦启迪), YANG Kai-Mo(杨楷模), YUE Jing(岳静), et al. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*(合成化学), **2018**,**26**(6):429-432

[18]TANG Xiao-Min(唐小敏), XIAO Xin-Rong(肖新荣), GUO Qian(郭倩), et al. *Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy*(中国现代应用药学), **2016**,**33**(5):576-580

[19]Stack D E, Hill A L, Diffendaffer C B, et al. *Org. Lett.*, **2002**,**4**:4487-4490

[20]Guo W B, Tang T X, Lu S Z. *Anal. Methods*, **2019**,**11**:4456-4463

[21]Zhang Z, Zou Y, Deng C Q. *RSC Adv.*, **2017**,**7**:14742-14751

[22]Zhang Z, Deng C Q, Zou Y, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2018**,**356**:7-17