以9-菌醛为荧光基团的吡唑啉衍生物荧光探针对Fe³⁺和Cu²⁺的检测

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,吗啉环和吡唑环为识别基团,合成了一种新型荧光探针1,5-二苯基-3-(10-(吗啉甲基)蒽-2-基)吡唑 啉(PMAP),利用¹H NMR、¹³C NMR 和单晶衍射表征其结构,通过荧光发射光谱和紫外可见吸收光谱研究其离子识别性能。结果表明,探针 PMAP 对 Fe³⁺、Cu²⁺具有良好的识别效果,荧光量子产率分别从0.14降到0.05和0.04,溶液颜色从淡黄色变为蓝色。PMAP与Fe³⁺/Cu²⁺以1:1的化学计量比形成配合物,检测限约为1μmol·L⁻¹。同时,干扰实验表明PMAP具有良好的抗干扰性能。在实际样品中的应用表明,PMAP传感器能有效地检测实际水样中的Cu²⁺和Fe³⁺。另外,根据Fe³⁺、Cu²⁺和H⁺不同组合时PMAP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:吡唑啉衍生物;单晶;铁离子;铜离子
中图分类号:0614.81⁺1;0614.121
文献标识码:A
文章编号:1001-4861(2021)03-0421-10
DOI:10.11862/CJIC.2021.048

Detection of Fe³⁺ and Cu²⁺ by Fluorescence Probe of Pyrazoline Derivatives with 9-Anthralaldehyde as Fluorescent Group

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 novel fluorescent sensor 1,5-diphenyl-3-(10-(morpholinemethyl)anthracene-2-yl)pyrazoline (PMAP) was synthesized successfully, and characterized by ¹H NMR and ¹³C NMR spectracopy and X-ray single crystal diffraction. Selective recognition of PMAP for cations was investigated by fluorescence emission spectrum and ultraviolet-visible absorption spectrum. The results showed that the PMAP exhibited high selective and sensitive to Fe³⁺ (for a *ca*. 45 nm red shift) and Cu²⁺, showing color change from pale yellow to blue and the fluorescence quantum yield decreased from 0.14 to 0.05 and 0.04, respectively. The sensor demonstrated a 1:1 binding stoichiometry to Fe³⁺/Cu²⁺ as well as a low detection limit of *ca*. 1 μ mol·L⁻¹, and interference experiments revealed that this sensor had an excellent anti-interference ability. Furthermore, the sensor can be effectively applied for the detection of Cu²⁺ and Fe³⁺ in practical water samples. In addition, a three-input NOR logic gate circuit was constructed at the molecular level by the quantum yield of PMAP for Fe³⁺, Cu²⁺ and H⁺ in different combinations. CCDC: 2051694.

Keywords: pyrazoline derivative; single crystal; iron ion; copper ion

到目前为止,许多测量技术如原子吸收光谱 法、核磁共振分光光度法和荧光技术等已经被广泛 用于生物遗传、药物控制释放、工业传感和环境监 测等领域。其中,荧光化学传感器以其灵敏度高、 响应速度快、检出限低、实时监测等优点引起了研 究者的极大兴趣^[1-8]。在重金属离子中,Fe³⁺和Cu²⁺是

收稿日期:2020-05-02。收修改稿日期:2020-12-18。

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

报

生物系统内最重要的微量元素,参与了细胞水平上的许多生物和化学过程,如载氧活性、细胞代谢、酶促反应和各种生物合成等,但是体内Fe³⁺和Cu²⁺过多或参和会给人的身体健康带来伤害^[9-10]。如Fe³⁺过多或缺乏可能导致免疫力低下、智力降低和抗感染能力降低,甚至诱发各种疾病等^[11]。过量的Cu²⁺会在肝脏和脑组织内积聚,从而引起肝硬化和腹水等疾病,甚至会发生肝昏迷而死亡,也会导致语言不清、呆笑等病症^[12]。此外,在工业或者生活污水中的铁、铜含量过高会造成严重的环境污染。因此,Fe³⁺/Cu²⁺对环境的污染和人体健康的危害日益受到了人们的广泛关注。但开发高灵敏度、高选择性的荧光化学传感器应用于生物和环境系统监测Fe³⁺/Cu²⁺仍然是一个巨大的挑战^[13-10]。

吡唑啉衍生物是一类重要的五元含氮杂环化 合物,在医药和农药等方面有着优良的生物活性和 重要应用,它们具有抗病毒、消炎、杀灭真菌、抗菌 以及抗癌等广泛生物活性^[17-19]。吡唑啉环1位上N 原子是分子作为电荷转移的电子供给源,而与3位

上碳原子的相邻处则为电子接收部位,1、3位连有 芳基时可构成较大的π共轭体系。此外,吡唑啉环 中2个氮原子的电子云密度较高,可作为电子给体, 易于与电子受体化合物发生电子转移。吡唑啉衍 生物因分子内存在大π共轭体系而具有良好的光学 性质,可通过荧光光谱法检测各种金属离子[20-21]。 因此,研究者通过在吡唑啉环上引入不同官能团改 变分子内电子转移的机制,从而丰富其分子结构和 拓宽其在离子识别方面的应用,但目前关于吡唑啉 衍生物同时选择性识别 Cu²⁺和 Fe³⁺的报道还很 少[22-25]。鉴于此,我们课题组合成了一种荧光分子 探针1,5-二苯基-3-(10-(吗啉甲基)蔥-2-基)吡唑啉 (PMAP),研究了探针 PMAP 的离子识别性能,测定了 PMAP在Fe³⁺、Cu²⁺和H⁺不同组合条件下的量子产率, 考察了PMAP在实际水样中检测Cu²⁺和Fe³⁺的效果。 结果表明,荧光传感器PMAP可在环境监测和工业 传感等领域通过仪器和裸眼监测和检测 Fe³⁺/Cu²⁺。 PMAP合成路线如Scheme 1所示。



Scheme 1 Synthesis route of compound PMAP

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂均为市售分析纯试剂;金属离子 溶液所用金属盐均为高氯酸盐水合物;实验用水为 二次蒸馏水;溶剂均以标准方法处理。所用仪器 有:Bruker 400MHz核磁共振仪(TMS为内标,CDC1, 为溶剂)、XT-4型双目显微熔点测定仪(温度计未校 正)、CaryEclipse荧光分光光度计(美国 VARIAN 公 司)、UV2550型紫外分光光度计(日本岛津公司)、 pHS-3C型酸度计、Bruker SMART 1000 CCD(德国 Bruker公司)。

1.2 合 成

1.2.1 化合物1和化合物2的合成

参考文献^[26]方法合成9-羟甲基蒽(1)和9-溴甲基 蒽(2),其熔点分别为161~162 ℃和126~128 ℃(文献 值^[26]:161~162 ℃和126~128 ℃)。

1.2.2 9- 蒽甲基吗啉(3)的合成

在 250 mL圆底烧瓶中加入 $2(5 g, 18.45 mmol)、无水 K_2CO_3(7.65 g, 55 mmol)、80 mL 无水 CH_3CN 和少量 KI,搅拌回流9h。冷却至室温,抽滤,旋转蒸发出溶剂,用二氯甲烷和石油醚重结晶得到黄色颗粒状固体 4.1 g,产率 <math>80.4\%$ 。m.p. 143~144 °C。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 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-CH₂-), 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, CDCl₃): δ 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。

1.2.3 1-(10-(吗啉甲基)蔥-2-基)乙酮(4)的合成

250 mL三颈瓶中加入3(1g, 3.6 mmol)、乙酰氯 (1.7 g, 22 mmol)和50 mL无水二氯甲烷, 在冰盐浴下 搅拌,温度冷却至-5~0℃时,分批加入0.96g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,粗产品缓慢加入150 mL冰和浓盐 酸的混合溶液中,用二氯甲烷和水萃取,饱和 Na₂CO₃溶液洗至 pH=7,无水 MgSO₄干燥,抽滤,旋转 蒸发出溶剂,经柱层析纯化(石油醚/二氯甲烷,4:1, V/V)得黄色固体0.35g,产率30%。m.p. 158~160℃。 ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, 25 °C):δ 2.60~2.62(t, J=4.4 3.65(t, J=4.4 Hz, 4H, -O-CH₂-), 4.44(s, 2H, Ar-CH₂---), 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) $_{\circ}$ ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃): δ 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.

1.2.4 1-(10-(吗啉甲基)蒽-2-基)-3-苯基丙基-2-烯-1-酮(**5**)的合成

100 mL圆底烧瓶中加入7gKOH、10 mL水、50 mL95%乙醇,冷却至室温,加入4(0.638g,2 mmol)、 苯甲醛(0.318g,3 mmol),在15℃搅拌3h。过滤,水 洗,无水乙醇重结晶得黄色固体0.51g,产率62.7%。 m.p. 140~142℃。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, 25℃):δ 2.61~2.64(t, *J*=4.4 Hz, 4H), 3.64~3.66(t, *J*=4.4Hz, 4H), 4.46(s,2H), 7.46~7.47(m, 3H), 7.53~7.55(m, 1H), 7.59~ 7.63(m,1H), 7.72~7.75(m, 3H), 7.90~7.94(d, *J*=16 Hz, 1H), 8.05~8.07(m, 1H), 8.11~8.12(m, 1H), 8.50~8.52
$$\begin{split} (m, 1H), 8.56 &\sim 8.58 (d, J=8 \text{ Hz}, 1H), 8.61 (s, 1H), 8.725 &\sim \\ 8.73 (d, J=1.92 \text{ Hz}, 1H)_{\circ} \ ^{13}\text{C} \text{ NMR} \ (100 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3): \\ \delta \ 53.55, 54.45, 66.99, 121.75, 123.52, 125.02, 125.43, \\ 125.82, 126.90, 128.42, 128.92, 129.19, 130.10, 130.13, \\ 130.49, 131.71, 131.88, 132.27, 132.88, 134.39, 134.90, \\ 144.58_{\circ} \end{split}$$

1.2.5 1,5-二苯基-3-(10-(吗啉甲基)蒽-2-基)吡唑啉 (PMAP)的合成

50 mL圆底烧瓶中加入 5(0.5 g, 1.2 mmol)、10 mL无水乙醇,加热至溶解。加入苯肼(0.199g,1.18 mmol)和一粒氢氧化钠,回流16h。冷却,加适量水, 析出黄色固体,抽滤,水洗,无水乙醇重结晶得0.21 g,产率35%。m.p. 266~267 ℃。¹H NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ 2.61~2.64(t, J=4.6 Hz, 4H, -N-CH₂-), 3.33~3.35(d, J=8 Hz, 1H), 3.64~3.66(t, J=4.6 Hz, 4H, -O-CH₂-), 3.99~4.01(d, J=8 Hz, 1H), 4.44(s, 2H, Ar-CH₂), 5.36~5.38(d, J=8 Hz, 1H), 6.80~6.84 (m, 1H, Ar—H), 7.14~7.16(t, *J*=8.46 Hz, 2H, Ar—H), 7.20~7.24(m, 2H, Ar-H), 7.27~7.30(m, 2H, Ar-H), 7.36~7.37(t, J=4.08 Hz, 3H, Ar-H), 7.46~7.50(m, 1H, Ar-H), 7.512~7.514(m, 1H, Ar-H), 7.83~7.84 (d, J=4 Hz, 1H, Ar-H), 7.96~7.98(d, J=8 Hz, 1H, Ar—H), 8.26~8.29(m, 1H, Ar—H), 8.34(s, 1H, Ar— H), 8.46~8.49(m, 2H, Ar—H)^o ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 43.13, 53.56, 54.44, 64.47, 67.06, 76.63, 76.94, 77.26, 113.39, 119.20, 123.36, 125.02, 125.20, 125.71,125.78,127.54,127.67,128.82,128.88,129.10, 129.36,130.97,131.10,131.65,131.74,142.44,144.48, 146.47

1.3 光谱实验

称量 0.004 7 g(0.01 mmol)PMAP 于 100 mL 容量 瓶中,以乙腈为溶剂配成浓度为 0.1 mmol·L⁻¹的溶 液。配制浓度为 0.1 mmol·L⁻¹的 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、 Cu²⁺、Ag⁺、Fe³⁺、Ni²⁺、Mn²⁺、Ba²⁺、Co²⁺、Zn²⁺、Hg²⁺等离子 的高氯酸盐溶液。移取 0.1 mL PMAP溶液和 0.1 mL 金属阳离子溶液分别置于 10 mL容量瓶中,用乙腈 稀释至 10 mL,摇匀,静置 24 h。室温下,以乙腈为 参比,在波长为 200~900 nm 条件下测定混合溶液的 紫外可见吸收强度;在激发波长为 360 nm 和狭缝宽 度 d=5 nm 的条件下测定荧光强度。

1.4 晶体结构检测

将 PMAP 溶于乙腈溶液,利用乙醚挥发性析出 PMAP 单晶,选取合适晶体用于单晶结构测试。用

Bruker SMART 1000 CCD 衍射仪,选择石墨单色器 单色化的 Mo Kα射线(λ=0.710 73 nm),在296 K下收 集衍射数据。利用 SAINT5.0和 SHEIXTL-97^[27]程序 完成化合物的数据还原和数据解析。采用全矩阵 最小二乘法对晶体结构进行直接法解析。氢原子 坐标经差值Fourier合成得到,非氢原子坐标由直接 法得到。氢原子采用各向同性热参数修正,其它原 子采用各向异性热参数修正^[28-29]。化合物 PMAP 的 晶体学参数列于表1。

CCDC:2051694°

	衣I PMAP的 邮件子 多数
Table 1	Crystal data and structure refinement for PMAP

小山的日休兴会带

Formula	$C_{34}H_{31}N_3O$	Volume / nm ³	2.608 1(9)
Formula weight	497.62	F(000)	1 056
Crystal system	Monoclinic	Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.077
Space group	$P2_1/c$	Reflection number	16 077
<i>a</i> / nm	2.680 3(5)	Data, restraint, parameter	4 511, 0, 344
<i>b</i> / nm	0.582 43(12)	Limiting indices	$-31 \leqslant h \leqslant 27, -6 \leqslant k \leqslant 6, -20 \leqslant l \leqslant 19$
<i>c</i> / nm	1.689 3(3)	Final <i>R</i> indices $[I>2\sigma(I)]$	R_1 =0.066 5, wR_2 =0.157 5
β/(°)	98.53(3)	<i>R</i> indices (all data)	R_1 =0.089 7, wR_2 =0.176 1
Ζ	4		

2 结果与讨论

2.1 PMAP的晶体结构

在探针 PMAP 的晶体结构中, C1~C6 平面和吡 唑啉环近似共平面(二面角为 0.62°), C8~C13 平面与

吡唑啉环夹角为88.6°, C8~C13 几乎垂直这2个平 面。而吗啉环与蒽环和吡唑啉环之间夹角分别为 73.48°和67.8°(图1a)。相邻分子之间依靠C—H…N 氢键和C—H…O氢键以及苯环平面之间π…π堆积 作用自组装成有序的超分子结构(图1b)。



图 1 (a) PMAP的 30% 椭球概率晶体结构图; (b) PMAP的晶体堆积图 Fig.1 (a) Molecular structure of PMAP with probability level of 30%; (b) Crystal packing of PMAP

2.2 光谱分析

2.2.1 金属离子识别

如图 2a 显示,加入 Fe³⁺, PMAP 的紫外可见吸收 光谱在 267 和 380 nm 的吸光度分别从 1.26、0.74 上 升到 2.24 和 1.1,在 610 nm 出现新吸收峰,吸光度为 0.27;加入 Cu²⁺后, 267 nm 处的吸光度从 1.26 升至 1.6; 380 nm 处从 0.74 降至 0.3,610 nm 出现峰值为 0.23 的新吸收峰,其它离子没有变化。图 2b 表明, 加入 Fe³⁺和 Cu²⁺后, PMAP 荧光强度分别在 577 和 532 nm 处发生明显猝灭,其中,加入 Fe³⁺时发生约 45 nm 红移,其它离子对 PMAP 的荧光强度无影响。 可能是 Fe³⁺和 Cu²⁺的软硬酸碱配位作用导致荧光猝 灭,具有"on-off"开关性能。另外,加入 Fe³⁺和 Cu²⁺ 后,溶液颜色从淡黄色变为蓝色(图 3),其他离子加 入后溶液颜色没有变化,即裸眼可判断探针 PMAP 选择性识别 Fe³⁺和 Cu²⁺。

2.2.2 紫外可见滴定和荧光滴定

鉴于 PMAP 对 Fe³⁺和 Cu²⁺具有较好识别,利用



Solvent: CH₃CN; Concentration: 1.0 μ mol·L⁻¹ for PMAP, 1.0 μ mol·L⁻¹ for metal ions; λ_{ex} =360 nm; Slit width=5 nm

图 2 加入不同离子后 PMAP 在乙腈水溶液中紫外可见吸收光谱 (a)和荧光光谱 (b) Fig.2 UV-Vis absorption spectra (a) and fluorescence spectra (b) of PMAP with various cations



 $c_{\text{PMAP}}=1.0 \ \mu \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图3 加入不同离子后PMAP溶液颜色变化

Fig.3 Color changes of PMAP after addition of various ions

Fe³⁺/Cu²⁺对 PMAP 进行紫外可见滴定和荧光滴定。 在 Fe³⁺对 PMAP 紫外可见滴定中,267、380和610 nm 处各个峰吸光度增强(图 4a)。在 360 nm 的激发波长 下,在 0~1.0 μmol·L⁻¹范围内的荧光滴定实验中,随 着 Fe³⁺浓度增大,PMAP荧光强度从 660降至 193,最 大峰位向长波方向移动,从 532 nm 移到 567 nm(图 4b)。红移原因可能是吡啶环上N原子参与了配位, 荧光猝灭被抑制。同样,在Cu²⁺对PMAP的紫外可 见滴定中,380 nm处峰值不断下降,在267和610 nm 处强度逐渐增大,但变化程度较小(图5a)。随着Cu²⁺ 浓度的增大,PMAP在532 nm的荧光强度从937逐 渐降低到0,同时在425 nm出现了一个荧光强度逐 渐增大的新峰,强度从0到189(图5b)。Job曲线图 显示探针PMAP与Fe³⁺/Cu²⁺配位比为1:1,可能是



Inset: Job plot for relationship between fluorescence intensity and concentration of Fe³⁺; Solvent: CH₃CN; Concentration: 1.0 μ mol·L⁻¹ for PMAP, 0~1.0 μ mol·L⁻¹ for Fe³⁺; λ_{ex} =360 nm; Slit width=5 nm

图4 加入不同浓度 Fe3+后 PMAP 的紫外可见吸收光谱 (a)和荧光光谱 (b)

Fig.4 UV-Vis absorption spectra (a) and fluorescence spectra (b) of PMAP after addition of Fe³⁺ with various concentrations



Insets: Job plot for relationship between fluorescence intensity and concentration of Cu²⁺; Solvent: CH₃CN; Concentration: 1.0 μ mol·L⁻¹ for PMAP, 0~1.0 μ mol·L⁻¹ for Cu²⁺; λ_{ex} =360 nm; Slit width=5 nm

图 5 加入不同浓度 Cu²⁺后 PMAP 的紫外可见吸收光谱 (a)和荧光光谱 (b)

Fig.5 UV-Vis absorption spectra (a) and fluorescence spectra (b) of PMAP after addition of Cu2+ with various concentration

PMAP能提供一个合适的空间来容纳 Fe³⁺/Cu²⁺。 2.2.3 抗酸性研究

如图 6a 所示,在H⁺对 PMAP 的紫外可见滴定 中,在380 nm 处,当pH=1~4时,峰值随 pH 值的增大 而增大,但 pH=4~7时,峰值变化较小;在610 nm 处, pH=1时,强度明显降低,但 pH≥2时,强度变化不大。 荧光滴定发现,当pH=5~7时,荧光强度基本不变; pH≤4时,荧光强度突然骤降并红移;pH=1时,荧光 完全猝灭(图6b),说明吗啉环上的O原子、N原子以 及吡啶环上的N原子容易质子化。结果表明, PMAP传感器检测Fe³⁺/Cu²⁺的pH值范围为5~7。



Solvent: CH₃CN; c_{PMAP}=1.0 μmol·L⁻¹; pH=1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0; λ_{ex}=360 nm; Slit width: 5 nm 图 6 pH 值对 PMAP 紫外可见吸收光谱 (a)和荧光光谱 (b)的影响 Fig.6 Effect of pH value on UV-Vis absorption spectra (a) and fluorescence spectra (b) of PMAP

2.2.4 配位干扰实验

为了排除其他离子干扰,研究了 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 与其他金属离子共存时,探针PMAP在532 nm处的荧光 变化情况。结果证实,分别加入碱金属和碱土金属 如 K^+ 、 Na^+ 、 Hg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 和过渡金属如 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 $Mn^{2+}后$,PMAP对 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的响应基本不受影响(图7),说明PMAP对 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 有良好的选择性识别。

2.3 量子产率测定

在探针 PMAP 的乙腈溶液(10 μmol·L⁻¹)中分别 加入 Cu²⁺(20 μmol·L⁻¹)、Fe³⁺(20 μmol·L⁻¹)和 H⁺(20 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, $\Phi_{\rm f}$ =0.36),运用公式 $Y_{\rm u}=Y_{s}I_{u}A_{s}/(I_{s}A_{u})$ 计算量子产率(表 2),其中 $Y_{\rm u}$ 为待测物 质量子产率, $Y_{\rm s}$ 为标准物质量子产率, $I_{\rm s}$ 为蒽的荧光 积分强度, $A_{\rm s}$ 为在 360 nm 时紫外可见吸光度, $I_{\rm u}$ 和 $A_{\rm u}$



Solvent: CH₃CN; Concentration: 1.0 μ mol·L⁻¹ for PMAP, 1.0 μ mol·L⁻¹ for metal ions; λ_{es} =360 nm; Slit width=5 nm

图7 在 PMAP、Fe³⁺和 Cu²⁺共存时加入金属离子后荧光强度变化

Fig.7 Effect of coexisting ions on fluorescence intensity of the solution containing PMAP, Fe³⁺, Cu²⁺

表2 PMAP的乙腈溶液(1.0 μmol·L⁻¹)中加入Fe³⁺、Cu²⁺、H⁺不同组合时的荧光量子产率

 Table 2
 Fluorescence quantum yield of PMAP (1.0 μmol·L⁻¹) upon addition of different combinations of Fe³⁺, Cu²⁺, H⁺ in acetonitrile

	$I_{\rm u}$ / a.u.	$A_{\rm u}$ / a.u.	Y_{u}	
PMAP	0.024	43 829.91	0.14	
PMAP+Cu ²⁺	0.024	11 831.68	0.04	
PMAP+Fe ³⁺	0.026	17 533.11	0.05	
PMAP+H ⁺	0.021	19 902.05	0.07	
PMAP+Cu ²⁺ +H ⁺	0.026	19 721.89	0.06	
PMAP+Fe ³⁺ +H ⁺	0.031	15 246.32	0.04	
PMAP+Cu ²⁺ +Fe ³⁺	0.026	6 514.81	0.02	
$PMAP+Cu^{2+}+Fe^{3+}+H^+$	0.024	15 865.31	0.05	

分别为化合物 PMAP 荧光积分强度和紫外可见吸 光度。

2.4 分子逻辑门

分子逻辑门是在分子水平上的逻辑操作来描述逻辑门、输入和输出信号,可通过改变离子性质、 滴加顺序或者激发波长获得不同的荧光发射波长 和荧光强度。由于Fe³⁺和Cu²⁺加入后探针PMAP荧 光强度减弱以及pH<4时PMAP荧光强度降低,考察 了PMAP中滴加Fe³⁺、Cu²⁺和H⁺不同组合时的荧光强 度变化。图8显示,Cu²⁺、Fe³⁺、H⁺以不同组合加入到 PMAP中会产生不同的荧光输出信号,PMAP满足三 输入NOR逻辑门条件,可构建出NOR分子逻辑门 以及分子荧光开关等运算与控制单元。

依据上述体系荧光性质,以PMAP的乙腈溶液 为起始状态,荧光输入信号Input1、Input2和Input3 分别为Cu²⁺、Fe³⁺和H⁺,将其设计成一个NOR分子逻 辑门,真值表列于表3。结合表2中量子产率,规定 逻辑门阀值为0.1,量子产率大于0.1设定为输出信 息号1,量子产率小于0.1设定输出信号为0。如表3 所示,只有输入信号为(0,0,0)时,体系有强荧光,量 子产率大于0.1,体系输出信号为1;其他7种输入信 号为(1,0,0)、(0,1,0)、(0,0,1)、(1,0,1)、(0,1,1)、(1, 1,0)、(1,1,1)时,体系有弱荧光,量子产率小于0.1, 输出信号均为0,说明该体系是一个典型的NOR逻 辑系统(图9)。



Solvent: acetonitrile; $c_{\text{PMAP}}=1.0 \ \mu \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 8 PMAP溶液中加入 Fe³⁺、Cu²⁺和H⁺不同组合时的 荧光强度变化

Fig.8 Fluorescence intensity of PMAP upon addition of different combinations of Cu^{2+} , Fe^{3+} and H^+

Table 3 Truth table of NOR logic gate for PMAP			
Input1 (Cu ²⁺)	Input2 (Fe^{3+})	Input3 (H ⁺)	Output (Flu 532 nm)
0	0	0	1
1	0	0	0
0	1	0	0
0	0	1	0
1	0	1	0
0	1	1	0
1	1	0	0
1	1	1	0



图9 PMAP的NOR逻辑门循环示意图

Fig.9 Circulation diagram of NOR logic gate for PMAP

2.5 识别机理探讨

根据相关文献^[30-32],探针PMAP能较好地选择性 识别 Fe³⁺、Cu²⁺并形成1:1型稳定的配合物,可能是 PMAP 环上氮原子和氧原子中孤对电子发生跃迁, 与 Fe³⁺、Cu²⁺上 d轨道形成d- π 型配合物(Scheme 2)。 根据 Schellhamr的经验,在吡唑啉基的1位、3位和5 位引人苯基等助色基团可增加其荧光性;Fe³⁺、Cu²⁺ 的引入也可能受芳环上π电子的作用,增强了主体 对客体的包结能力,这对识别Fe³⁺、Cu²⁺可能也起了 一定的作用。而根据软硬酸碱理论,PMAP环上杂 原子作为软给体原子与软金属铜、铁有强的亲和力 也是主体识别Fe³⁺和Cu²⁺的动力之一。因此,PMAP 在环上杂原子的配位作用及芳环上π电子等弱非共 价键的协同作用下能够较好地识别Fe³⁺和Cu²⁺。



Scheme 2 Proposed recognition mechanism of Fe^{3+} (a) and Cu^{2+} (b) by PMAP

2.6 水样检测

为了进一步探索传感器在实际水样中的应用 潜力,采集了南充市嘉陵江水和自来水2种实际水 样,并进行了膜预处理以去除悬浮物,然后分别在 实际水样中加入不同量的Cu²⁺和Fe³⁺,计算其回收 率。结果如表4和表5所示,PMAP对Cu²⁺的重现 率为99.4%~103.2%,对Fe³⁺的重现率为98.3%~ 102.3%,表明PMAP对实际水样中Cu²⁺和Fe³⁺的

18	ble 4 Application in practic	al samples for detection of C	_u	
Sample	$\mathrm{Cu}^{2+} \ added \ / \ (\mu \mathrm{mol} \boldsymbol{\cdot} \mathrm{L}^{-1})$	$\mathrm{Cu}^{2+} \operatorname{found} / \left(\mu \mathrm{mol} \boldsymbol{\cdot} \mathrm{L}^{-1} \right)$	Recovery / %	
Jialing river	4	4.08	102	
	6	6.23	103.2	
	8	7.96	99.5	
	10	10.29	102.9	
Tap water	4	4.07	101.7	
	6	6.09	101.5	
	8	7.97	99.4	
	10	10.21	102.1	

表4 在实际样品中检测Cu²⁺

Table 4 Application in practical samples for detection of Cu²⁺

表5 在实际样品中检测Fe3+

 Table 5
 Application in practical samples for detection of Fe³⁺

Sample	${\rm Fe^{3+}}\ added$ / $(\mu {\rm mol} {\boldsymbol \cdot} {\rm L^{-1}})$	$\rm Fe^{3+}$ found / $(\mu mol {\boldsymbol \cdot} L^{-1})$	Recovery / %
Jialing river	4	3.95	98.8
	6	6.12	102
	8	7.89	98.6
	10	10.17	101.7
Tap water	4	3.97	99.3
	6	6.14	102.3
	8	7.86	98.3
	10	10.18	101.8

测定具有较高的准确度和一定的应用前景。

3 结 论

合成了一种新型荧光探针1,5-二苯基-3-(10-(吗啉甲基)蒽-2-基)吡唑啉(PMAP),利用紫外可见吸 收光谱和荧光发射光谱考察其对金属离子的识别 性能。探针 PMAP 对 Fe³⁺、Cu²⁺具有良好的识别效 果,荧光量子产率分别从0.14降到0.05和0.04,溶液 颜色从淡黄色变为蓝色,其中加入 Fe³⁺时红移约45 nm。PMAP 与 Fe³⁺/Cu²⁺以1:1的化学计量比形成配 合物,检测限约为1 µmol·L⁻¹。通过调控Fe³⁺、Cu²⁺和 H⁺输入信号使 PMAP 荧光猝灭,在分子水平构建了 简单而有效的 NOR 逻辑电路。另外,在实际样品中 的应用表明,PMAP 可有效地用于实际水样中 Cu²⁺ 和 Fe³⁺的检测。因此,荧光传感器 PMAP 可通过仪 器和裸眼在环境监测和工业传感等领域监测和检 测 Fe³⁺/Cu²⁺。

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

参考文献:

[1] Liu Y, Li T T, Ling C X, Chen Z, Deng Y, He N Y. Chin. Chem. Lett.,

2019,12:2211-2215

[3] 王庆国, 李丹, 鹿宁, 童丁毅, 庄何靖, 李福秋, 王岚, 段海峰, 林英杰. 高等学校化学学报, 2014.35(10):2114-2118

WANG Q G, LI D, LU N, TONG D Y, ZHUANG H J, LI F Q, WANG L, DUAN H F, LIN Y J. Chem. J. Chinese Universities, **2014**,**35**(10): 2114-2118

[4] 李恒东, 苏小龙, 陈平华, 谢莉莉, 袁耀锋. 高等学校化学学报, **2013,34**(7):1653-1659

Li H D, Su X L, Chen P H, Xie L L, Yuan Y F. Chem. J. Chinese Universities, **2013**,**34**(7):1653-1659

[5] 吴福勇, 余梅, 牟兰, 曾晞, 王瑞晓, 大和武彦. 光谱学与光谱分析, 2016,36(1):157-162

WU F Y, YU M, MOU L, ZENG X, WANG R X, Takehiko Y. Spectrosc. Spectr. Anal., 2016,36(1):157-162

- [6] He L W, Dong B L, Liu Y, Lin W Y. Chem. Soc. Rev., 2016, 45(23): 6449-6461
- [7] Diana R, Caruso U, Concilio S, Piotto S, Tuzi A, Panunzi B. Dyes Pigm., 2018,155:249-257
- [8] 李泽冉,朱健萍,于涵洋,陈韵聪,何卫江,郭子建. 无机化学学 报, 2019,35(11):2031-2037

LI Z R, ZHU J P,YU H Y, CHEN Y C, HE W J, GUO Z J. Chinese J. Inorg. Chem., **2019,35**(11):2031-2037

[9] Fang G Q, Wang H, Bian Z C, Guo M, Wu Z Y, Yao Q Q. RSC Adv., 2019,9:20306-20313

^[2] Qiu S Y, Lu M M, Cui S Q, Wang Z, Pu S Z. RSC Adv., 2019,9:29141-29148

- [10]Li S L, Cao D L, Hu Z L, Li Z C, Meng X J, Han X H, Ma W B. RSC Adv., 2019,9:34652-34657
- [11]Guo W B, Tang T X, Lu S Z, Xu D M. Anal. Methods, 2019,11:4456-4463
- [12]Zhang Z, Zou Y, Deng C Q. RSC Adv., 2017,7:14742-14751
- [13]Zhang J Z, Zhao Z, Shang H, Liu Q S, Liu F. New J. Chem., 2019,43: 14179-14189
- [14]齐琪,李星. 无机化学学报, **2019,35**(7):1301-1311 QI Q, LI X. Chinese J. Inorg. Chem., **2019,35**(7):1301-1311
- [15]吴婷,常琳,方碧云,刘敏,陈芳.分析科学学报,2013,29(1):21-24
 WU T, CHANG L, FANG B Y, LIU M, CHEN F. Journal of Analytical Science, 2013,29(1):21-24
- [16]石静静, 徐珊, 李娜, 王修光, 赵小军, 杨恩翠. 无机化学学报, **2019,35**(2):351-360

SHI J J, XU S, LI N, WANG X G, ZHAO X J, YANG E C. Chinese J. Inorg. Chem., **2019**,**35**(2):351-360

[17]胡景润, 吴顺红. 湖北师范大学学报(自然科学版), 2018,38(1):59-62

HU J R, WU S H. Journal of Hubei Normal University (Natural Science), **2018,38**(1):59-62

[18]Hu S L, Zhang S S, Hu Y, Tao Q, Wu A X. Dyes Pigm., 2013,96:509-515

[19]Charris J E, Monasterios M C, Acosta M E, Rodríguez M A, Gamboa N D, Martínez G P, Rojas H R, Mijares M R, De Sanctis J B.*Med. Chem. Res.*, 2019.28(11):2050-2066

[20]王俊岭, 汪小伟, 冯书晓, 谷广娜, 马军营. 化学研究与应用, 2018,10:1604-1608

WANG J L, WANG X W, FENG S X, GU G N, MA J Y. Chemical Research and Application, 2018,10:1604-1608

[21]杨安博,吴婧,徐助雄,冯玉英,王炳祥.高等学校化学学报,

2010,31(7):1366-1368

报

YANG A B, WU J, XU Z X, FENG Y Y, WANG B X. Chem. J. Chinese Universities, **2010**,**31**(7):1366-1368

- [22]Beloglazkina E K, Korablina D D, Vorozhtsov N I, Sviridova L A, Moiseeva A A, Skvortsov D A, Rybakov V B. Majouga A G, Zyk N V. Arabian J. Chem., 2019(11):1050-1060
- [23]徐助雄, 吴婧, 沈健, 王炳祥. 高等学校化学学报, 2010,31(8):1570 -1573

XU Z X, WU J, SHEN J, WANG B X. Chem. J. Chinese Universities, 2010,31(8):1570-1573

- [24]Asiri A M, Al-Ghamdi N S, Dzudzevic-Cancar H, Dzudzevic-Cancar H, Kumar P, Khan S A. J. Mol. Struct., 2019,1195:670-680
- [25]张应鹏, 尤彩霞, 杨云裳, 刘小育, 郭慧琛, 董玉莹. 有机化学, **2016,6**:1401-1406

ZHANG Y P, YOU C X, YANG Y S, LIU X Y, GUO H C, DONG Y Y. Chin. J. Org. Chem., **2016**,6:1401-1406

- [26]Stack D E, Hill A L, Diffendaffer C B, Burns N M. Org. Lett., 2002,4: 4487-4490
- [27]Scholtysek P, Achilles A, Hoffmann C V, Lechner, B D, Meister A, Tschierske C, Saalwächter K, Edwards K, Blume A A. J. Phys. Chem. B, 2012,116(16):4871-4878
- [28]Chen Y T, Mi Y S, Xie Q F. Anal. Methods, 2013,5:4818-4823
- [29]Wu X, Chen J J, Zhao X. Analyst, 2013,138:5281-5287
- [30]Hou F P, Cheng J, Xi P X, Chen F J, Huang L, Xie G Q, Shi Y J, Liu H Y, Bai D C, Zeng Z Z. Dalton Trans., 2012,41:5799-5804
- [31]Zhang Z, Deng C Q, Zou Y, Chen L. J. Photochem. Photobiol. A, 2018,356:7-17
- [32]Wang X Y, Ao Y F, Wang Q Q, Wang D X. Inorg. Chem., 2018,57: 13461-13469