

文章编号: 1000-7032(2009)04-0482-05

新型萘酰亚胺类硫氰酸根离子荧光探针的合成及应用

付梅艳, 肖 义*

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要: 设计合成了一个萘酰亚胺类 SCN^- 离子探针 NNN, 其合成方法简单, 条件温和。能够在水溶液中专一识别 SCN^- 离子, 检测浓度最小可以达到 $20 \mu\text{mol/L}$, 随着 SCN^- 离子的加入, 化合物 NNN 吸收光谱蓝移了 60 nm , 从黄色变为无色, 这种明显的颜色变化, 有利于可视观察。通过双波长比例变化, 可以实现 SCN^- 离子 $20 \mu\text{mol/L} \sim 0.8 \text{ mmol/L}$ 范围内的定量检测。 SCN^- 离子能够猝灭化合物 NNN 的荧光, 荧光强度前后变化明显, 荧光量子产率由原来的 0.33 减弱到 0.02 。通过荧光光谱和吸收光谱两种手段实现对 SCN^- 的检测, 选择性好, 灵敏度较高。

关键词: SCN^- ; 萘酰亚胺; 吸收光谱; 荧光光谱; 探针

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55. Kz

PACC: 3250F; 7855K

文献标识码: A

1 引 言

SCN^- 离子是氰基化物在体内解毒后的代谢产物, 主要存在于唾液、血清和尿液中^[1]。尽管少量 SCN^- 离子对人体无毒无害, 但研究表明, 它是有机碘化过程的抑制剂, 如果体内长期存有过高浓度的 SCN^- 离子, 会导致地方性甲状腺肿大, 眩晕和意识模糊等病症^[2], 同时它也是致癌物质 N-亚硝基化合物在胃内合成的催化剂。所以对 SCN^- 离子的检测具有非常重要的意义。目前对 SCN^- 离子的识别除了利用其与铁离子形成络合物产生红色沉淀的方法外, 近几年来又发展了利用气相色谱^[3], 电化学方法^[4], 阴离子色谱柱^[5], 电位滴定法^[6] 以及光谱法^[7,8] 等对 SCN^- 离子检测。但是这些手段操作方法相对复杂, 合成的分析底物多是一些金属配合物, 并多伴有其他阴离子的干扰如 CN^- 、 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 ClO_4^- 和 S^{2-} 等^[9,10]。尽管有些检测方法可以对 10^{-7} mol/L 浓度的 SCN^- 离子有响应, 但是相对复杂的操作和计算过程使得探针的应用受到了一定的限制。研究高效的结构简单的 SCN^- 离子探针已引起了广泛的关注。

目前尚未有基于萘酰亚胺的 SCN^- 离子探针

的报道, 本文利用较温和的反应条件首次设计合成了一个结构简单的萘酰亚胺类 SCN^- 离子探针 NNN, 实现了 SCN^- 离子的专一性定量检测。

2 实 验

2.1 仪器及试剂

GC-Tof MS 气相色谱/飞行时间高分辨质谱仪(英国 Micromass 公司), Varian INOVA 400(400 MHz)核磁共振仪(美国 Varian 公司, TMS 为内标), F-4500 荧光分光光度计(日本日立公司), BS-210S 万分之一电子天平(德国 Sartorius 公司), TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司), J-810 型圆二色光谱仪(日本分光公司)。试剂均为市售产品, 未经进一步提纯。1,2-R,R-环己二胺的比旋光度值实测为 -25.6 。二氯甲烷和乙腈用活化过的 4A 分子筛干燥一夜后使用。

2.2 目标化合物的合成

NNN 的合成路线如图 1 所示。

2.2.1 4-氨基-N-丁基-1,8-萘酰亚胺的制备

将 2.0 g (6.7 mmol) 4-硝基-N-丁基-1,8-萘酰亚胺和 200 mg 10% Pd/C 置于 50 mL 两口瓶中, 氩气置换后, 加入 25 mL 乙醇, 低温下除去氩

收稿日期: 2009-03-05; 修订日期: 2009-03-14

基金项目: 国家自然科学基金(20406004, 20572012, 20536010)资助项目

作者简介: 付梅艳(1979-), 女, 山东诸城人, 博士研究生, 主要从事萘酰亚胺类功能性染料的设计合成。

E-mail: fumeiyan@yahoo.cn, Tel: (0411)39893870

*: 通讯联系人; E-mail: xiaoyi@chem.dlut.edu.cn

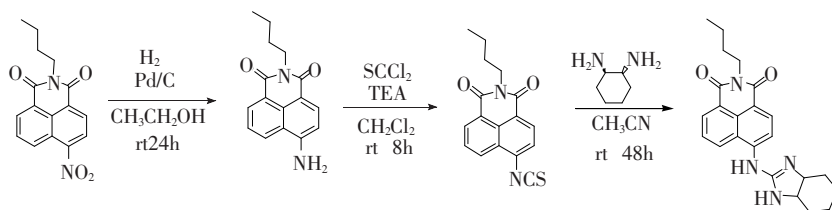


图1 NNN的合成路线

Fig. 1 The synthesis route for NNN

气,通入氢气后常温搅拌 12 h,反应完全。加入大量二氯甲烷,使产物完全溶解,过滤除掉 Pd/C。滤液浓缩后用新制备的硅胶色谱柱分离,洗脱剂为 $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{甲醇})=50:1$,得到黄色固体 1.3 g。熔点:181~182 °C,文献值:182~183 °C,收率:72%。

2.2.2 4-硫氰基-N-丁基-1,8-萘酰亚胺的制备

将 200 mg (0.75 mmol) 4-氨基-N-丁基-1,8-萘酰亚胺溶解在 10 mL 干燥二氯甲烷中,将其慢慢滴加到 3 mmol 硫光气(200 μL)的 4 mL 干燥二氯甲烷溶液中,滴加完毕后,再慢慢滴加溶解在 3 mL 干燥二氯甲烷中的 500 μL (5 mmol) 三乙胺,常温搅拌 8 h。反应液用 3×100 mL 饱和食盐水洗涤,有机层用无水硫酸镁干燥,浓缩后用新制备的硅胶色谱柱提纯,洗脱剂为 $V(\text{石油醚}):V(\text{二氯甲烷})=1:5$,得到乳白色固体 50 mg。熔点:148.7~149.5 °C,收率:21%。

TOF MS EI: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, m/z : 计算值: 310.077 6 实测值: 310.076 9。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.65 (d, 1H, $J=7.2$ Hz), 8.54 (d, 1H, $J=8.0$ Hz), 8.45 (d, 1H, $J=8.4$ Hz), 7.86 (t, 1H, $J=7.2$ Hz), 7.64 (d, 1H, $J=8.0$ Hz), 4.18 (t, 2H, $J=7.2$ Hz), 1.71 (m, 2H, $J=7.2$ Hz), 1.47 (m, 2H, $J=7.2$ Hz), 1.00 (t, 3H, $J=7.2$ Hz)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 163.8, 163.3, 140.2, 133.9, 132.2, 131.3, 129.0, 128.0, 127.6, 124.6, 123.3, 121.3, 40.5, 30.3, 20.5, 14.0。

2.2.3 目标化合物 NNN 的制备

在氩气保护下,将 50 mg (0.16 mmol) 4-硫氰基-N-丁基-1,8-萘酰亚胺溶解在干燥的乙腈中,慢慢加入 50 μL 的 1,2-R,R-环己二胺,常温搅拌 48 h,然后减压除去溶剂,用新制备的碱性氧化铝色

谱柱分离,得到黄色固体 18 mg。熔点:205.5~207 °C,收率:29%。

TOF MS EI: $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ m/z : 计算值: 390.205 6, 实测值: 390.204 6。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.59 (d, 1H, $J=8.4$ Hz), 8.52 (d, 1H, $J=7.2$ Hz), 8.43 (d, 1H, $J=8.0$ Hz), 7.64 (t, 1H, $J=7.6$ Hz), 7.30 (d, 1H, $J=7.6$ Hz), 5.37 (s, 2H), 4.13 (t, 2H, $J=7.6$ Hz), 3.20 (d, 2H, $J=8.8$ Hz), 1.98 (d, 2H, $J=11.2$ Hz), 1.83 (d, 2H, $J=8.8$ Hz), 1.70 (m, 2H), 1.45~1.26 (m, 7H), 0.98 (t, 3H, $J=7.6$ Hz)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 164.8, 164.3, 158.7, 153.7, 132.8, 131.6, 131.1, 129.8, 127.8, 125.7, 122.7, 117.9, 115.9, 62.0, 40.2, 30.5, 29.6, 24.1, 20.6, 14.0。

3 结果与讨论

3.1 光谱性质

在二氯甲烷中化合物 NNN 紫外吸收光谱的最大吸收峰位于 417 nm,吸收峰比较宽,摩尔消光系数在 10 000 左右,荧光发射峰位于 514 nm,荧光量子效率为 0.38,如图 2(a) 所示。化合物 NNN 在不同溶剂中的光谱数据列于表 1,从表中可以看出,在极性溶剂中,化合物的荧光量子效率较高达到 0.6 以上,比其在非极性溶剂中高约 1 倍,并且荧光发射波长有较大的红移,从在二氯甲烷中的 514 nm 红移至 553 nm 左右。NNN 的 Stocks 位移在二氯甲烷中为 97 nm,在极性溶剂中为 140 nm 左右。NNN 保持了所有萘酰亚胺类荧光染料的特点,具有非常高的热稳定性、光稳定性,较强的荧光量子效率和较大的 Stocks 位移。

由于化合物 NNN 具有两个手性中心,为了确定其是否为纯化合物,我们测试了其在二氯甲烷中的圆二色性能,如图 2(b) 所示。可以看出,化

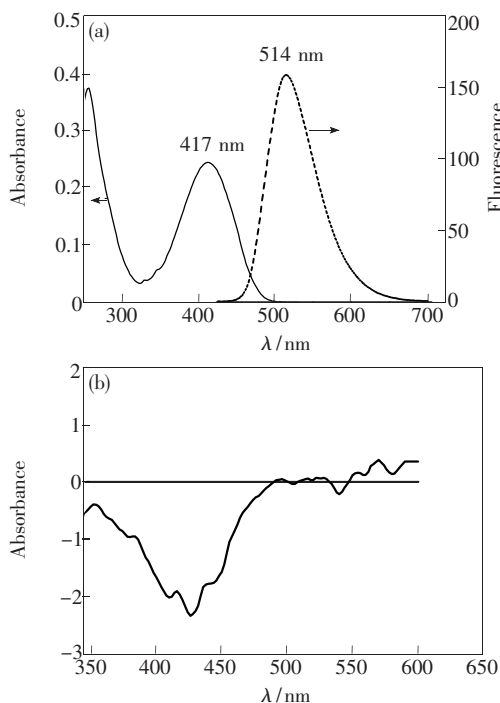


图2 目标化合物 NNN 在 CH_2Cl_2 中的 (a) 吸收光谱和荧光光谱, 以及 (b) 圆二色光谱

Fig. 2 The absorption and emission spectra (a) and circular dichroism spectrum (b) of NNN in CH_2Cl_2

表 1 NNN 在不同溶剂中的光谱数据

Table 1 The spectral data of the NNN in different solvent

溶剂	λ_{abs} (nm)	ε ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Stocks 位移 (nm)	Φ_{f}
二氯甲烷	417	10 058	514	97	0.38
乙醇	417	15 333	553	136	0.63
乙腈	417	13 468	539	122	0.63
V(水): V(乙醇) = 1:1	417	7 330	553	136	0.33

合物 NNN 在 425 nm 左右处产生了一个负的偏振光。证明手性二胺的手性诱导萘酰亚胺产生了一个负的 Cotton 效应。这也说明了化合物 NNN 是光学纯度的, 其手性没有因为化学反应而发生改变。

3.2 化合物 NNN 对 SCN^- 的识别

3.2.1 测试条件

在 $V(\text{乙醇}):V(\text{水}) = 1:1$ 的混合溶液中进行测试, 化合物 NNN 的母液浓度为 1.5 mmol/L, 离子盐都是钾盐、钠盐或者铵盐, 这几种阳离子对化合物 NNN 的光谱都没有影响。将阴离子配成

0.1 mol/L 的 $V(\text{乙醇}):V(\text{水}) = 1:1$ 的溶液待用。取 500 μL NNN 母液, 用乙醇和水的混合溶剂定容到 50 mL 容量瓶中, 用来进行 SCN^- 离子滴定。在 10 mL 容量瓶中, 分别添加不同阴离子 100 μL , 然后再加入 100 μL NNN 母液, 用乙醇和水的混合溶液定容待用。化合物测试阴离子选择性的浓度为 15 $\mu\text{mol/L}$ 。

3.2.2 SCN^- 离子滴定和阴离子选择性实验

如图 3(a) 所示化合物在未加入 SCN^- 离子时最大的吸收峰位于 417 nm, 随着 SCN^- 离子的加入, 417 nm 的吸收峰逐渐降低, 而在 347 nm 处出现了一个新的吸收峰, 强度随着 SCN^- 离子浓度的增加 (20 $\mu\text{mol/L} \sim 1 \text{ mmol/L}$) 而增加, 当 SCN^- 离子的浓度达到 1 mmol/L 时, 417 nm 处的吸收峰完全消失, 而 347 nm 处的吸收峰强度也不再增加, 达到稳定状态。吸收光谱蓝移了 60 nm, 颜色从黄色变成无色, 可视性很强, 有利于观察。计算了随着 SCN^- 离子浓度增加, 化合物 NNN 在 347 nm 处和 417 nm 处吸收峰比值变化, 如图 3(a) 插

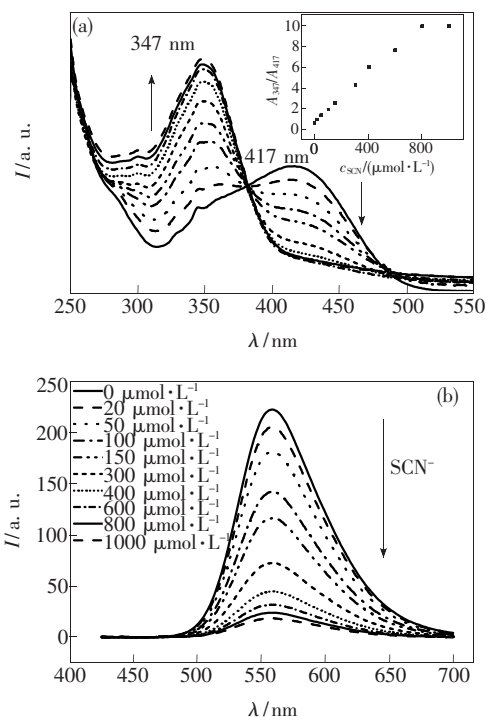


图3 化合物 NNN 在乙醇/水混合溶剂中随着 SCN^- 离子加入后的光谱变化, (a) 吸收光谱的变化, (插图: 双峰比例与浓度的关系), (b) 荧光光谱的变化

Fig. 3 The changes on spectra of NNN with the addition of SCN^- in water/ethano solution, (a) Absorption, (insert: absorption ratio vs the concentration of SCN^-), (b) Fluorescence.

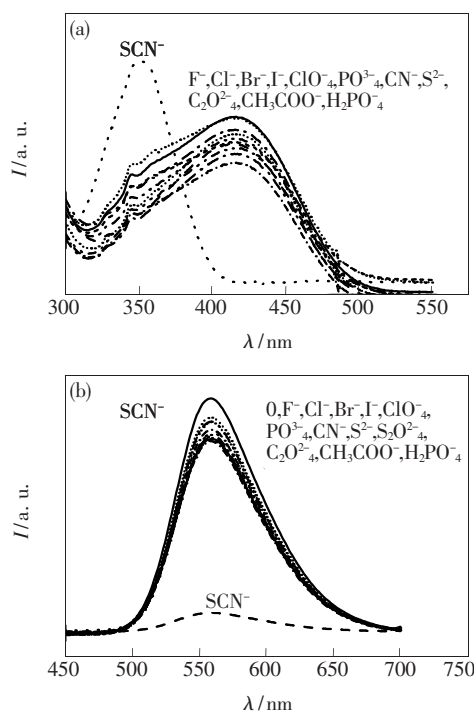


图4 化合物 NNN 对阴离子的选择性 (a) 吸收光谱 (b) 荧光光谱。

Fig. 4 The selectivity of NNN for anions (a) Absorption (b) Emission

图所示,在 $20 \sim 800 \mu\text{mol/L}$ 范围内都成线性关系,这就实现了对 SCN^- 离子量化检测的目的。从图 3(b) 中可以看出,化合物 NNN 在乙醇和水混合溶剂里的荧光比较强,荧光量子效率为 0.33 (表 1 所示),其荧光随着 SCN^- 离子的加入逐渐降低,当 SCN^- 离子的浓度达到 1 mmol/L 时,荧

光几乎完全消失,此时的荧光量子效率为 0.02,强度仅为无 SCN^- 离子时的 6%。

我们进行了离子选择性实验,阴离子包括 F^- 、 Cl^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 CN^- 、 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 CH_3COO^- ,其中包含了文献中报道的常常会干扰检测的几种阴离子,浓度均为 1 mmol/L 。从吸收光谱(图 4a)中可以看出只有 SCN^- 离子能够使化合物 NNN 的吸收光谱蓝移,随着其他阴离子的加入,化合物 NNN 的吸收峰有一定程度的降低,但没有发生蓝移。从荧光光谱(图 4b)中可以看出,只有 SCN^- 离子能够猝灭化合物 NNN 的荧光,其他阴离子对荧光光谱的影响比较小。

实验结果证明,化合物 NNN 能够实现对 SCN^- 离子的专一选择性识别。

4 结 论

首次合成了结构简单的萘酰亚胺类 SCN^- 离子探针 NNN。吸收光谱滴定显示,化合物 NNN 的吸收峰随着 SCN^- 离子加入,蓝移 60 nm ,颜色由原来的黄色变为无色,有利于可视观察。吸收光谱对 SCN^- 离子的响应在很大的范围内呈现线性关系,可实现对 SCN^- 离子的定量检测。荧光光谱滴定显示,NNN 的荧光在 SCN^- 离子加入前后有明显变化,后者仅为前者的 6%。离子选择性实验证明,化合物 NNN 在水溶液中能够对 SCN^- 离子实现专一选择性识别,其他阴离子对检测没有干扰。

参 考 文 献:

- [1] Singh A K, Aggarwal V, Singh U P, *et al.* Nickel pyrazolyl borate complexes: Synthesis, structure and analytical application in biological and environmental samples as anion selective sensors [J]. *Talanta*, 2008, **77**(2):718-726.
- [2] Guien Z, Bin L, Jing F, *et al.* Determination of trace thiocyanate in body fluids by a kinetic fluorimetric method [J]. *Talanta*, 1997, **44**(7):1141-1147.
- [3] Fu Z M, Ni S H, Pang Z H. Kinetic determination of thiocyanate on the basis of its catalytic effect on the oxidation of methylene blue [J]. *Chin. J. Anal. Lab.* (分析实验室), 1993, **12**:85-89 (in Chinese).
- [4] Ozoemena K I, Nyokong T. Surface electrochemistry of iron phthalocyanine axially ligated to 4-mercaptopyridine self-assembled monolayers at gold electrode: applications to electrocatalytic oxidation and detection of thiocyanate [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2005, **579**(2):283-289.
- [5] Michigami Y, Fujii K, Ueda K, *et al.* Determination of thiocyanate in human saliva and urine by ion chromatography [J]. *Analyst*, 1992, **117**(12):1855-1858.
- [6] Yuan R, Wang X L, Xu L, *et al.* Highly selective thiocyanate electrode based on bisbenzoin-semi triethylenetetraamine binuclear copper(II) complex as neutral carrier [J]. *Electrochem. Commun.*, 2003, **5**(8):717-721.

- [7] Staden J F, Botha A. Spectrophotometric determination of thiocyanate by sequential injection analysis [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2000, **403**(1-2):279-286.
- [8] Gong B, Gong G. Fluorimetric method for the determination of thiocyanate with 2,7-dichlorofluorescein and iodine [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1999, **394**(2-3):171-175.
- [9] Arvand M, Zanjanchi M A, Heydari L. Novel thiocyanate-selective membrane sensor based on crown ether-cetyltrimethyl ammonium thiocyanate ion-pair as a suitable ionophore [J]. *Sensors and Actuators B*, 2007, **122**(1):301-308.
- [10] Hassan S M, Ghalia M H, Amr A E, *et al.* Novel thiocyanate-selective membrane sensors based on di-, tetra-, and hexa-imidepyridine ionophores [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2003, **482**(1):9-18.

The Synthesis and Application of a New Thiocyanate Sensor Based on Naphthalimide

FU Mei-yan, XIAO Yi

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: In this article, a new thiocyanate sensor NNN based on naphthalimide was conveniently synthesized using a simple method, and all the reactions were taken at room temperature. The determination process can be taken out in water and has no interference by any other anions. NNN has large Stocks shift about 100 ~ 140 nm in different solvent, and high quantum yield about 0.6 in polar solvent. With the addition of SCN^- , the absorption peak of NNN at 417 nm decreases, at the same time a new absorption peak appears at 347 nm, when the concentration of SCN^- is up to 1 mmol/L, the peak at 417 nm is disappeared. The absorption wavelength has a blue-shift of 60 nm, the colour of the solution changes from yellow to colorless. This obvious difference in colour is easy to observe by naked eyes. The ratio of two peak values on absorption spectra is linearly related to the concentration of the SCN^- in a large range (20 $\mu\text{mol/L}$ ~ 0.8 mmol/L), this result makes the quantitative analysis of SCN^- realizable. The fluorescence of NNN is quenched by the SCN^- , the fluorescence quantum yield decreases from 0.33 to 0.02, there is no other anions to interference the detection.

Key words: SCN^- ; naphthalimide; absorption spectrum; fluorescence spectrum; sensor

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Kz

PACC: 3250F; 7855K

Document code: A