

文章编号: 1000-7032(2010)03-0433-06

基于香豆酰肼的高选择性的铜离子荧光探针

赵秀文, 张亚男, 何广杰, 周 硼*

(大连理工大学化学系 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要: 设计合成了含有香豆酰肼官能团的铜离子荧光探针, N,N-二乙氨基香豆素-3-酰肼吡啶醛 (XB), 该探针在水溶液中 [$V(\text{CH}_3\text{CN}): V(\text{H}_2\text{O}) = 1:1$] 对铜离子识别和检测具有较高的灵敏度和选择性。碱金属和碱土金属离子 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 以及过渡金属离子 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Ag^+ 等对 Cu^{2+} 离子的识别无显著影响。光谱滴定和 ESI-MS 谱表明 Cu^{2+} 离子与 XB 以 1:2 的化学计量比形成配合物。

关键词: 荧光探针; Cu^{2+} ; 香豆素; 化学传感器

中图分类号: O482.31

PACS: 33.50.Dq

PACC: 3350D

文献标识码: A

1 引 言

铜是生命体系中重要的微量元素, 在细胞中的含量仅次于锌和铁^[1], 在从细菌到哺乳动物的各种有机体的基本生理过程中均发挥着重要作用, 它以金属酶(如过氧化物歧化酶, 细胞色素氧化酶, 酪胺酸酶等)形式参与了生命体系中电子传递、氧化还原等一系列过程^[2]。任何不正常的铜的摄取都会导致生长代谢失调, 甚至引起严重的疾病和死亡。生物体摄入过量的铜会产生中毒现象, 但铜含量不足则可导致生长和代谢的紊乱, 人体血液中铜离子的正常含量为 $100 \sim 150 \mu\text{g}/\text{dL}$ ($15.7 \sim 23.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[3]。铜在细胞中的分布受到严格的控制, 平均每个细胞的细胞液中含有不超过一个游离铜离子^[4]。铜在细胞中平衡的改变会导致抑制神经性疾病, 如 Menkes 综合征^[5]、Wilson 病^[6]、家族遗传性脊侧索硬化^[7]、老年痴呆病^[8]和 Prion 病^[9]等。

无机金属离子的识别与传感是生命科学和环境科学中具有重要意义的课题, 设计合成用于检测环境生命体系中的重要金属离子的荧光探针已得到广泛的关注^[10-15]。荧光分析法具有灵敏度高、可实时检测、对样品基本无损伤等优点而具有广阔的应用前景。但目前的铜离子荧光探针由于

受到合成方法以及选择性、灵敏度和水溶性的限制, 无法在环境和生命体系中得到应用; 另一方面, 荧光探针的激发波长在紫外区会损害细胞或生物体, 同时细胞内部成分如蛋白质的背景荧光也可能对荧光分析引起干扰。因此, 开发易于合成的、可见光激发的荧光探针分子, 用于环境生命体系中铜离子的高选择性识别成为迫切和重要的课题^[16-20]。

香豆素分子具有较大的摩尔吸光系数和较高的荧光量子产率, 因此香豆素类染料常被用作作为发色基团合成高效的荧光探针。香豆素的激发波长在可见区, 而且又易于衍生和修饰, 因此我们利用简单的席夫碱反应将具有荧光特性的功能基团香豆素的酰肼化合物与含有氮、氧配位点的识别基团吡啶醛相结合, 设计合成了一种新的高选择性的 Cu^{2+} 荧光探针分子——配体 XB, 以期提高荧光探针的灵敏度、选择性和水溶性。本文还利用紫外和荧光光谱滴定, 核磁、质谱和单晶衍射等分析方法, 对识别过程和机理进行了探讨。

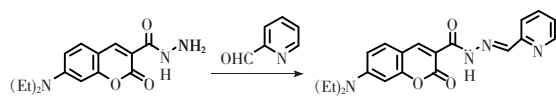


图1 XB的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of XB

收稿日期: 2010-01-10; 修订日期: 2010-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(20801018)资助项目

作者简介: 赵秀文(1984-), 女, 河北张家口人, 主要从事无机化学的研究。

E-mail: xiuwenzhouwen@yahoo.cn, Tel: (0411)83702355

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

2 实 验

2.1 仪器和试剂

C、H、N 元素分析使用 Elementar varioEL III 元素分析仪;红外光谱使用 Nicolet NEXUS FT-IR 光谱仪测定;¹H NMR 使用 Varian INOVA-400 MHz 核磁共振仪测定;电喷雾质谱用 HPLC-Q-ToF MS 型质谱仪测定;紫外光谱测定使用 HP8453 紫外可见光谱仪;荧光光谱测定使用 JASCO FP-6500 荧光光谱仪。晶体结构测定用 Siemens 公司 SMART-CCD 衍射仪。

所用试剂均为分析纯,使用前未做进一步处理。阳离子 K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cr³⁺、Mn²⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺、Ag⁺、Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 配成 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 贮备液,用前稀释。配体 XB ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 配制成乙腈水溶液 [$V(\text{CH}_3\text{CN}):V(\text{H}_2\text{O})=1:1$]。

2.2 配合物 XB 的合成

XB 的合成:将 0.76 g (2.76 mmol) N, N-二乙基氨基香豆素-3-酰肼和 0.59 g (5.51 mmol) 2-吡啶甲醛溶解于 20 mL 甲醇溶剂中,回流搅拌 6 h 后将甲醇溶剂减压蒸出,粗产物以 $V(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5):V(\text{CH}_3\text{OH})=15:1$ 溶液为展开剂,进行硅胶柱色谱分离。得到 0.42 g (1.2 mmol) 黄色粉末,产率 42%。

元素分析(C₂₀H₂₀N₄O₃)计算值: C 65.92; H 5.53; N 15.38。实测值: C 66.01; H 5.49; N 15.36。

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ ($\times 10^{-6}$) 11.530 (1 H, s, NH), 8.651 (1 H, s), 8.234 (1 H, d), 8.078 (1 H, d), 8.005 (1 H, m), 7.429 (1 H, m), 7.407 (1 H, s), 6.785 (1 H, d), 6.763 (1 H, d), 6.569 (1 H, s), 3.435 (q, 4 H), 1.137 (t, 6 H)。

API-MS m/z : 365.25 ($[\text{XB} + \text{H}]^+$)。

IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3 814.15 (w), 3 437.60 (m), 2 972.66 (w), 1 690.31 (s), 1 615.59 (s), 1 579.01 (s), 1 511.28 (s), 1 469.46 (s), 1 417.40 (s), 1 353.69 (s), 1 306.86 (w), 1 265.00 (m), 1 200.18 (s), 1 132.91 (s), 1 078.03 (m), 1 009.30 (w), 992.47 (w), 912.26 (w), 827.49 (w), 803.95 (w), 787.97 (m), 771.90 (m), 740.04 (w), 693.80

(m), 617.54 (m), 521.20 (w), 492.20 (w), 473.75 (m)。

2.3 晶体结构

XB 的晶体采用 CH₂Cl₂ 自然挥发法培养。晶体结构测定用 SMART-CCD 衍射仪 (Mo-K α 射线波长为 $\lambda = 0.071\ 073 \text{ nm}$), 通过 SMART 和 SAINT 程序收集衍射数据^[21]。结构用 SHELXTL 5.1^[22] 直接法解出,对 F² 用全矩阵最小二乘法精修。XB 的晶体结构如图 2 所示。分子式: C₂₀H₂₀N₄O₃, 分子量: 364.40, 温度: 293(2) K, 晶系: 单斜, 空间群: P2(1)/n, 晶胞: $a = 1.465\ 72(19) \text{ nm}$, $b = 0.631\ 26(8) \text{ nm}$, $c = 1.972\ 9(3) \text{ nm}$, $\beta = 95.536(10)^\circ$, $V = 1.816\ 9(4) \text{ nm}^3$, $R_{\text{int}} = 0.031\ 3$, $R1[I > 2\sigma(I)] = 0.069\ 3$, $wR2(\text{all data}) = 0.237\ 7$, $\text{GOOF} = 1.054$ 。

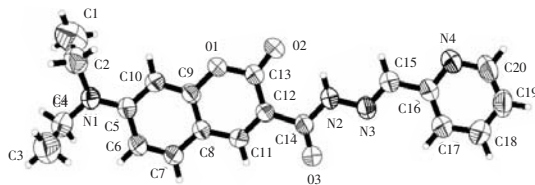


图 2 XB 的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of XB

2.4 荧光光谱滴定

向石英比色皿中加入 2 mL $10 \mu\text{mol/L}$ 的 XB 乙腈水溶液 [$V(\text{CH}_3\text{CN}):V(\text{H}_2\text{O})=1:1$], 用 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 乙腈溶液 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 滴定。在 441 nm 波长光激发下,测定生成配合物在 400 ~ 800 nm 的发射光谱。

3 结果与讨论

3.1 探针的光谱性质

如图 3 所示,在乙腈水溶液中配体 XB ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在 307 nm 和 441 nm 处显示出较强的紫外吸收峰,向此溶液中逐滴加入 Cu²⁺ 离子 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 后,紫外吸收峰强度逐渐减弱,并在 355 nm 和 465 nm 处各出现了新的吸收峰。即配体与铜离子配位后紫外吸收峰分别红移了 45 nm 和 24 nm,猝灭过程中伴有肉眼可见的从黄绿色到橙黄色的颜色变化过程。紫外光谱的红移变化可能是由于配体与 Cu²⁺ 离子的配位使两个配体之间距离减小,体系的共轭程度增大造成的。由摩尔比率的方法可以计算出 Cu²⁺ 与配

体的配位比为 1:2, 经最小二乘法线性拟合计算^[23], 所生成配合物的稳定常数 K 值为 $(1.41 \pm$

$0.05) \times 10^9 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-2}$ 。

图4为乙腈水溶液中 Cu^{2+} 离子与配体 XB 的荧光滴定曲线。在 441 nm 波长光的激发下, 配体 XB ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在 484 nm 处显示出较强的荧光, 向此溶液中逐步加入 $2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 离子溶液 ($1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), XB 的荧光强度迅速减弱, 当加入的 Cu^{2+} 离子达到 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 荧光强度减弱趋于平缓, 并伴有少量的红移(图4)。为了考察 XB 对铜离子的检测灵敏度, 我们又做了低限测试。当配体浓度为 $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 相对荧光强度与 Cu^{2+} 离子浓度 ($c_{\text{Cu}^{2+}}$) 具有良好的线性关系(图4中插图), Cu^{2+} 离子的 $EC_{50} = 6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0.4×10^{-6}), 因此在该实验条件下 XB 可检测到水溶液中 10^{-6} 量级的 Cu^{2+} 离子, 该值小于美国环保局规定的饮用水中铜离子含量的最高值 ($20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[24]。

3.2 探针的选择性和竞争实验

为了考察生物体系中常见的金属离子对铜离子识别的干扰情况, 我们在自由配体 XB 的溶液中, 加入了不同的金属离子并分别测得它们在 484 nm 的荧光强度(图5中灰色线)。从图中可以明显看出向 XB 配体溶液 ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中加入生物体系中大量存在的碱金属和碱土金属或其他金属离子 Na^+ K^+ , Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 后, 荧光强度没有明显变化; 加入过渡金属离子如 Cr^{3+} , Mn^{2+} ,

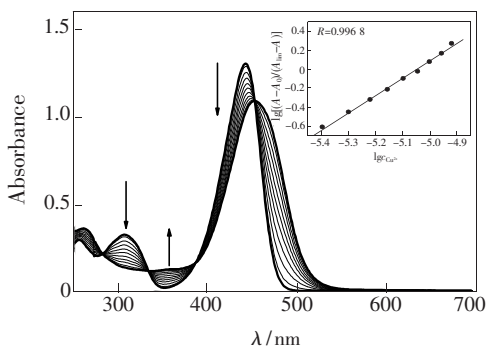


图3 Cu^{2+} 与配体 XB 的紫外滴定曲线; 插图为 441 nm 吸收的稳定常数计算线性拟合图。 A_0 是 XB 配体的吸收强度, A 加入 Cu^{2+} 后的 XB 吸收强度, A_{lim} 是加入过量 Cu^{2+} 后的 XB 饱和吸收强度, R 相关参数。

Fig. 3 UV-vis absorption spectra of XB ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) with addition of various concentrations of Cu^{2+} in aqueous solution $V(\text{CH}_3\text{CN}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1$. Fit line is based on UV-vis absorption (at 441 nm). A_0 is the absorption intensity of free ligand (XB), A is absorption intensity of XB after addition of a given amount of Cu^{2+} . A_{lim} is absorption intensity of the saturated value in the presence of excess Cu^{2+} ion. R : related coefficient.

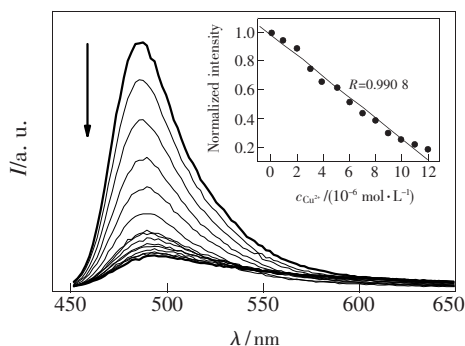


图4 XB 在水溶液中随 Cu^{2+} 浓度变化的荧光强度曲线; 插图为相对荧光强度随加入铜离子含量的关系, I_0 自由配体 XB 的相对发光强度, 激发波长 441 nm, 监测峰值 484 nm, R 修改参数。

Fig. 4 Fluorescence spectral changes of XB with different concentrations of Cu^{2+} in aqueous solution $V(\text{CH}_3\text{CN}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1$. Inset: relative intensity of fluorescence versus the concentration of Cu^{2+} . I_0 is the fluorescence intensity of free ligand (XB). The fluorescence intensities were measured at 484 nm, excited by 441 nm. R : related coefficient.

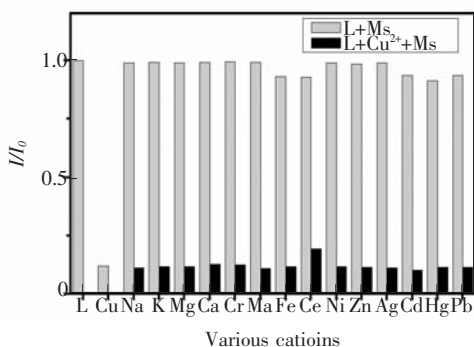


图5 配体 XBL 在水溶液中对各种金属离子 (Ms) 荧光响应
Fig. 5 Fluorescence responses of probe XB ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) to various cations (Ms) in aqueous solution $V(\text{CH}_3\text{CN}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1$. The gray bars represent the fluorescence intensities of XB upon addition of various cations ($100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); the black bars represent succeeding addition of Cu^{2+} ($20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) to the above mentioned solutions, respectively. The emission intensities were integrated at 484 nm, excited by 441 nm.

Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , 以及 IV A 族的 Pb^{2+} 离子对配体的荧光强度都没有显著影响,但加入 Cu^{2+} 离子时,荧光信号发生明显猝灭。这表明 Cu^{2+} 离子会与配体 XB 配位,配体 XB 结合 Cu^{2+} 后荧光的猝灭及红移可能归因于氨基向香豆素基团的 PCT 过程(photo-induced charge transfer)^[25]。影响 XB 对 Cu^{2+} 独特的选择性还存在其他因素,比如酰肼基团及吡啶上的 N, O-螯合配体对 Cu^{2+} 的高热力学亲和能力^[26]。

为了进一步研究在其它金属离子共存时对荧光探针 XB 选择性的影响,我们考察了碱金属、碱土金属以及部分第一过渡系金属离子与铜离子的竞争实验(图 5 中黑色线)。从图 5 可以看出,在 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 其它金属离子存在的条件下,再加入 $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 离子也会引起荧光强烈猝灭。这表明环境生命体系中相关的金属离子的存在不会影响 Cu^{2+} 的检测和识别。

3.3 反应机理探讨

为了进一步研究配体与 Cu^{2+} 离子的结合模式,我们做了 Cu^{2+} 离子与 XB 结合产物的 ESI-MS 谱(如图 6 所示)。从图 6 可以看出,在 XB 的溶液中加入 Cu^{2+} 后,可以清晰地观察到 $m/z = 395.72$, $m/z = 790.45$ 和 $m/z = 890.42$ 三个峰,分别归属为 $[\text{Cu}(\text{XB})_2]^{2+}$ 二价峰, $[\text{Cu}(\text{XB})_2\text{-H}]^+$ 与 $[\text{Cu}(\text{XB})_2 + \text{ClO}_4]^{+}$ 一价峰。这些峰与通过 IsoPro 3.0 程序拟合的峰符合(插图 $m/z = 890.42$)。

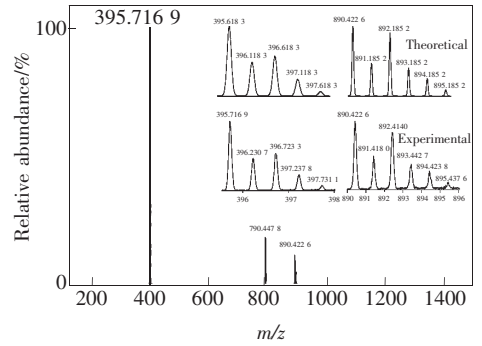


图 6 XB- Cu^{2+} 的电喷雾质谱

Fig. 6 ESI-MS spectra of XB in the presence of $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$

这给出在溶液中 Cu^{2+} 离子与 XB 形成了化学计量数为 1:2 配合物的另一有力证据。

4 结 论

通过简便的方法设计并合成了一种新的基于香豆酰肼的荧光探针 XB,该探针对 Cu^{2+} 离子具有较好的识别和选择性作用。 Cu^{2+} 离子以 1:2 的化学计量比与 XB 配位,生成的配合物的稳定常数 K 为 $(1.41 \pm 0.05) \times 10^9 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-2}$ 。该探针在水溶液中 $[V(\text{CH}_3\text{CN}):V(\text{H}_2\text{O}) = 1:1]$ 对 Cu^{2+} 离子识别的灵敏度较高,检测低限为 $0.4 \times 10^{-6} (6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 。生物体系中大量存在的 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子不会影响 Cu^{2+} 的测定, Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ 和 Pb^{2+} 等对 Cu^{2+} 离子的检测也没有显著影响。荧光探针 XB 有望用于生命和环境体系中铜离子的检测。

参 考 文 献:

- [1] Barceloux D G J, Barceloux D. Copper [J]. *Clin. Toxicol.*, 1999, **37**(2):217-230.
- [2] Tapiero H, Townsend D M, Tew K D. Trace elements in human physiology and pathology [J]. *Biomed. Pharmacother.*, 2003, **57**(9):386-398.
- [3] Jung H S, Kwon P S, Lee J W, et al. Coumarin-derived Cu^{2+} -selective fluorescence sensor: Synthesis, mechanisms, and applications in living cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(5):2008-2012.
- [4] Puig S, Thiele D J. Molecular mechanisms of copper uptake and distribution [J]. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2002, **6**(2):171-180.
- [5] Harrison M D, Dameron C T. Molecular mechanisms of the Menkes disease protein [J]. *J. Biochem. Mol. Toxicol.*, 1999, **13**(2):93-106.
- [6] Strausak D, Mercer J F B, Dieter H H, et al. Copper in disorders with neurological symptoms: Alzheimer's, Menkes, and Wilson diseases [J]. *Brain Res. Bull.*, 2001, **55**(2):175-185.
- [7] Mercer J F B. The molecular basis of copper-transport diseases [J]. *Trends Mol. Med.*, 2001, **7**(2):64-69.
- [8] Waggoner D J, Bartnikas T B, Gitlin J D. The role of copper in neurodegenerative diseases [J]. *Neurobiol. Dis.*, 1999, **6**(4):221-230.

- [9] Rae T D, Schmidt P J, Pufahl R A, *et al.* Undetectable intracellular free copper: The requirement of a copper chaperone for superoxide dismutase [J]. *Science*, 1999, **284**(5415):805-808.
- [10] Wong B A, Friedle Sand Lippard S J. Solution and fluorescence properties of symmetric dipicolylamine-containing dichloro-fluorescein-based Zn^{2+} sensors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(20):7142-7152.
- [11] Huang W, Song C, He C, *et al.* Recognition preference of rhodamine-thiospirolactams for mercury(II) in aqueous solution [J]. *Inorg. Chem.*, 2009, **48**(12):5061-5072.
- [12] Jana A, Kim J S, Jung H S, *et al.* A cryptand based chemodosimetric probe for naked-eye detection of mercury(II) ion in aqueous medium and its application in live cell imaging [J]. *Chem. Comm.*, 2009, (29):4417-4419.
- [13] Wu H, Zhou Peng, Wang J, *et al.* Dansyl-based fluorescent chemosensors for selective responses of Cr(III) [J]. *New J. Chem.*, 2009, **33**(3):653-658.
- [14] Wu H, He C, Wang J, *et al.* Hydrolysis-activated fluorophore system as a molecular sensor for selective detection of Zn^{2+} [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2009, **30**(3):275-283 (in Chinese).
- [15] Dodani S C, He Q, Chang C J. A turn-on fluorescent sensor for detecting nickel in living cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(50):18020-18021.
- [16] Li G K, Xu Z X, Chen C F. A highly efficient and selective turn-on fluorescent sensor for Cu^{2+} ion based on calix[4]arene bearing four iminoquinoline subunits on the upper rim [J]. *Chem. Comm.*, 2008, (28):1774-1776.
- [17] Swamy K M K, Ko S K, Kwon S K, *et al.* Boronic acid-linked fluorescent and colorimetric probes for copper ions [J]. *Chem. Comm.*, 2008, (28):5915-5917.
- [18] Yu M, Shi M, Chen Z, *et al.* Highly sensitive and fast responsive fluorescence turn-on chemodosimeter for Cu^{2+} and its application in live cell Imaging [J]. *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**(23):6892-6900.
- [19] Wen Z C, Yang R, He H, *et al.* A highly selective charge transfer fluoroionophore for Cu^{2+} [J]. *Chem. Comm.*, 2006, (2):106-108.
- [20] Zhou Y, Wang F, Kim Y, *et al.* Cu^{2+} -selective ratiometric and "Off-On" sensor based on the rhodamine derivative bearing pyrene group [J]. *Org. Lett.*, 2009, **11**(19):4442-4445.
- [21] SMART SA INT, Area detector control and integration software, siemens analytical X-ray systems [G]. Madison: Inc. Madison. WI, 1996.
- [22] Sheldrick G M, SHELXTL V5.1, Software ReferenceManual, Bruker, AXS [G]. Madison: Inc. Madison WI, 1997.
- [23] Nolan E M, Burdette S C, Harvey J H, *et al.* Synthesis and characterization of zinc sensors based on a monosubstituted fluorescein platform [J]. *Inorg. Chem.*, 2004, **43**(8):2624-2635.
- [24] Liu J W, Lu Y. A DNAzyme catalytic beacon sensor for paramagnetic Cu^{2+} ions in aqueous solution with high sensitivity and selectivity [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(32):9838-9839.
- [25] Jiang P, Guo Z. Fluorescent detection of zinc in biological systems: recent development on the design of chemosensors and biosensors [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**(1-2):205-229.
- [26] Krämer R. Fluorescent chemosensors for Cu^{2+} ions: Fast, selective, and highly sensitive [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**(6):772-773.

Highly Sensitive Fluorescent Coumarin-based Probes for Selective Detection of Copper Ion

ZHAO Xiu-wen, ZHANG Ya-nan, HE Guang-jie, ZHOU Peng

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

Abstract: By combining 7-diethylamino-2-oxo-2H-chromene-3-carbohydrazide with 2-pyridylaldehyde into one molecule, fluorescent probe XB [7-(diethylamino)-2-oxo-N'-(pyridin-2-ylmethylene)-2H-chromene-3-carbohydrazide] was synthesized for detection of Cu^{2+} in aqueous solution $V(CH_3CN):V(H_2O) = 1:1$. The

probe is highly selective for Cu^{2+} over biologically relevant alkali metals, alkaline earth metals and the first row transition metals such as Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} . Spectrophotometric titration and ESI-MS spectra indicate the formation of a 1:2 complex of Cu^{2+} with XB.

Key words: fluorescent probe; Cu^{2+} ; coumarin; chemosensor

CLC number: O482.31

PACS: 33.50.Dq

PACC: 3350D

Document code: A

Received date: 2010-01-10

The 6th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials

Aug. 5 ~ 7, Changchun, China

2nd Announcement

Dear Colleague:

We are pleased to announce that “The 6th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials” (6th ZnO Workshop) will be held by Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, on August 5 ~ 7, 2010 in Changchun, China. The 6th ZnO Workshop continues a series held previously in Dayton, USA (1999), Dayton, USA (2002), Sendai, Japan (2004), Giessen, Germany (2006), and Michigan, USA (2008). The format of the workshop will differ from that of a typical conference or symposium by emphasizing discussion rather than a simple presentation of data. The purpose of this workshop will be to highlight the latest advances in all major disciplines of ZnO and related materials, and provide a platform for researchers and engineers to share their latest progress and discuss possible solutions to challenging issues. The papers presented at the workshop may be published in a special issue of Journal of Vacuum Science and Technology B (SCI journal) after a peer-review process. An excursion to the Imperial Palace of the Puppet Manchuria State, and a trip to Changbai Mountain will be organized after the workshop.

Please send your abstracts to zno@ciomp.ac.cn. The deadline for the abstract submission is April 30, 2010. Note that the Program Committee will rank the abstracts, and only the highly ranked abstracts will be selected as oral presentations.

The regular registration fee is 1500 CNY or 240 USD per person, and the fee for students with valid certificate or ID and accompanying persons is 1000 CNY or 160 USD. Note that the fee covers coffee breaks, reception, banquet, lunches and dinners.

We, the organizers of this workshop, will try our best to make this workshop an enjoyable and memorable one. For general queries, please contact Dr. C. X. Shan at zno@ciomp.ac.cn, and for more details, visit our website: <http://english.ciomp.cas.cn/zno>

We look forward to meeting you in Changchun, China!

Sincerely yours

De-Zhen Shen and Xiaoqing Pan

Co-Chairs of The 6th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials