

文章编号: 1000-7032(2012)06-0669-05

一种 Salen 型荧光探针对镁(II)离子的选择性识别

董 静¹, 于 洁², 冯素玲^{1*}, 王爱军¹

(1. 河南师范大学化学与环境科学学院 绿色化学介质与反应省部共建教育部重点实验室, 河南 新乡 453007;
2. 新乡医学院 化学教研室, 河南 新乡 453003)

摘要: 研究了 Salen 类型的荧光探针 N,N'-二(2-羟基-1-萘甲醛)-1,2-苯二胺(NAPDDIH)对 Mg^{2+} 的选择性响应。荧光和紫外光谱滴定实验显示 NAPDDIH 与 Mg^{2+} 能够以 1:1 的化学计量比形成配合物。NAPDDIH 与 Mg^{2+} 结合后,溶液的荧光强度显著增强,紫外可见吸收光谱红移,肉眼可观测到溶液的浅黄色迅速加深。与其他金属离子相比, Mg^{2+} 显示唯一的荧光增强。此外,在 $3.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, Mg^{2+} 的浓度与荧光强度呈良好的线性关系。因此,NAPDDIH 可用于 Mg^{2+} 的快速检测。

关键词: N,N'-二(2-羟基-1-萘甲醛)-1,2-苯二胺; Mg^{2+} ; 荧光光谱; 紫外-可见吸收光谱

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20123306.0669

A Salen-type Fluorescent Probe to Selectively Identify Mg(II)

DONG Jing¹, YU Jie², FENG Su-ling^{1*}, WANG Ai-jun¹

(1. College of Chemistry and Environmental Science, Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China;
2. Department of Chemistry, Xinxiang Medical University, Xinxiang 453003, China)

* Corresponding Author, E-mail: slfeng@htu.cn

Abstract: The selective responding of Salen-type fluorescent probe, N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde)-1,2-phenylenediimine(NAPDDIH) to Mg^{2+} was studied. The fluorescence and UV/Vis titration experiments indicated that NAPDDIH bound Mg^{2+} at the molar ratio of 1:1. With the binding of NAPDDIH to Mg^{2+} , the fluorescence spectra exhibited a specific enhancement, the UV-Vis absorption exhibited a red shift, and a naked eye color varied from pale yellow to deep yellow. The influence of other metal cations on the fluorescent spectra of NAPDDIH was investigated, the results showed that the fluorescence intensity of NAPDDIH could be greatly increased only by Mg^{2+} ion. Besides, a good linearity between the enhanced fluorescence intensity and the concentration of Mg^{2+} from $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ to $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ was established. NAPDDIH was predicted as a fluorescent probe to rapidly detect Mg^{2+} .

Key words: N, N'-bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde)-1,2-phenylenediimine; Mg^{2+} ; fluorescence spectra; UV-Vis spectra

收稿日期: 2012-02-09; 修订日期: 2012-04-26

基金项目: 国家自然科学基金(20772025)资助项目

作者简介: 董静(1988-), 女, 河南安阳人, 主要从事分析化学方面的研究。

E-mail: hgdjing2011@163.com

1 引 言

Mg^{2+} 在细胞内的含量仅次于 K^+ 居第二位。 Mg^{2+} 影响细胞的多种生物功能:影响 K^+ 和 Ca^{2+} 的转运,调控信号的传递,参与能量代谢、蛋白质和核酸的合成;可以通过络合负电荷基团,尤其是核苷酸中的磷酸基团来发挥维持物质的结构和功能;催化酶的激活和抑制及对细胞周期、细胞增殖及细胞分化的调控^[1-2]。此外,镁还参与维持基因组的稳定性,并与机体氧化应激和肿瘤发生有关^[3]。所以,无论 Mg^{2+} 缺失或过多,都会对很多生理过程产生重要的影响,建立灵敏、快速、高选择性的识别方法对于检测生命体系中的 Mg^{2+} 具有重要的意义和潜在的应用前景。

荧光光谱法由于其灵敏度高、操作简便及成本低等优点,广泛应用于环境、生命体系中离子的识别和检测。因此,设计和合成高选择性的 Mg^{2+} 荧光探针引起了科学家们的关注。但是,已报道的 Mg^{2+} 荧光探针却很少。这是由于 Mg^{2+} 荧光探针很容易受到其他金属离子的干扰,尤其是 Ca^{2+} 。由于 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 有相似的化学特征,同时又具有更强的亲和力,所以 Mg^{2+} 荧光探针一般会受到 Ca^{2+} 的影响^[4-5],很少有 Mg^{2+} 荧光探针对 Ca^{2+} 不产生响应^[6]。

最近,Salen 类型的荧光探针由于合成简单、选择性好和响应快速,被广泛应用于检测金属离子,如 Zn^{2+} ^[7-8]、 Al^{3+} ^[9]、 Hg^{2+} ^[10] 和 Cu^{2+} ^[8] 等。Dong *et al.*^[6] 报道了两个香豆素 Salen 类型

的 Mg^{2+} 荧光探针。一个探针 CS2 除对 Mg^{2+} 响应外,对 Zn^{2+} 也显示响应;另外一个探针 CS1 对 Mg^{2+} 虽然显示唯一响应,但是,由于它们的激发波长均位于紫外区,所以如果使用该探针监测细胞内的 Mg^{2+} ,会对细胞或生物体造成伤害。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造成干扰。本文报道了另外一个 Salen 型 Mg^{2+} 荧光探针:N,N'-二(2-羟基-1-萘甲醛)-1,2-苯二胺(NAPPDIH)。NAPPDIH 对 Mg^{2+} 表现唯一响应,并且激发波长位于可见区 419 nm。此外,该探针对 Ca^{2+} 几乎没有响应。

2 实 验

2.1 NAPPDIH 的合成及表征

2-羟基-1-萘甲醛和苯二胺以 2:1 的比例在 95% 乙醇溶液中反应合成 NAPPDIH,合成路线见图 1。NAPPDIH 合成简单^[11],表征数据如下:

1H NMR (400 MHz, DMSO, 25 °C, TMS) δ : 9.68 (d, $J(H, H) = 3.6$ Hz, 2H), 8.53 (d, $J(H, H) = 8.4$ Hz, 2H), 7.95 (d, $J(H, H) = 9.2$ Hz, 2H), 7.82 (t, $J(H, H) = 5.6$ Hz, 4H), 7.54 (t, $J(H, H) = 7.4$ Hz, 2H), 7.42 ~ 7.44 (m, 4H), 7.36 (t, $J(H, H) = 7.4$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J(H, H) = 9.2$ Hz, 2H)。

IR (KBr) ν : 1 622 (C=N), 1 589 (C=C), 1 324, 1 289 (C—O) cm^{-1} 。

MS, m/z : 415 (M^+)。

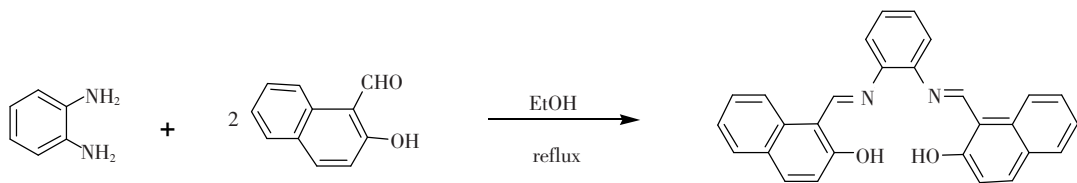


图 1 NAPPDIH 的合成

Fig. 1 Preparation of NAPPDIH

2.2 实验方法

配制 5.0×10^{-5} mol/L NAPPDIH 的二甲基亚砜(DMSO)溶液,各种金属离子水溶液 1.0×10^{-2} mol/L。在 1 cm 吸收池中加入 3 mL 的 5.0×10^{-5} mol/L 的 NAPPDIH 溶液,用微量注射器加入金属离子后,搅拌 30 s。采用 FP-6500 型荧光分光光度计(日本分光公司)测量样品的荧光发射光谱,激发波长为 419 nm,激发和发射狭缝宽度均为 5 nm,

扫描范围为 470 ~ 650 nm。采用 T6 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)测量 200 ~ 600 nm 范围内的紫外-可见吸收光谱。

3 结果与讨论

3.1 紫外-可见光吸收光谱

图 2 为向 5.0×10^{-5} mol/L NAPPDIH 的二甲基亚砜溶液中连续加入 $0 \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L

Mg²⁺ 溶液的紫外-可见光吸收光谱。其中, NAPPDIH 的吸收图谱中可以观测到 4 个峰, 在 251 nm (E 带) 和 325 nm (B 带) 处出现的强吸收峰是由

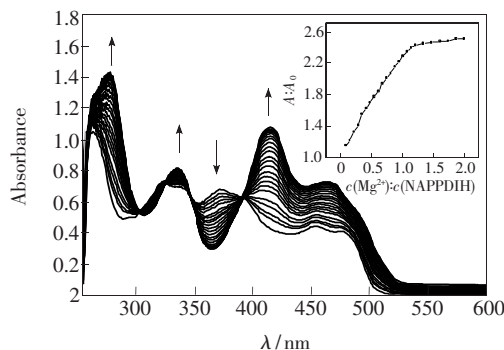


图2 在 NAPPDIH (5.0×10^{-5} mol/L) 的 DMSO 溶液中加入 Mg^{2+} ($0 \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L) 测得的紫外-可见光谱。插图为在 415 nm 处体系的吸收强度比 $A:A_0$ 随 $c(Mg^{2+}):c(NAPPDIH)$ 的变化情况。

Fig. 2 The changes in UV/Vis absorption spectra of NAPPDIH (5.0×10^{-5} mol/L) in DMSO upon addition of Mg^{2+} ($0 \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L). The inset is the relationship between the relative intensity ($A:A_0$) and the molar ratio of Mg^{2+} to NAPPDIH at 415 nm.

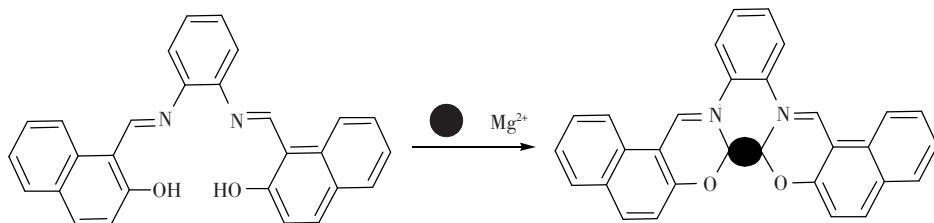


图3 NAPPDIH 和 Mg^{2+} 的配合反应

Fig. 3 Proposed interaction of NAPPDIH with Mg^{2+}

3.2 荧光图谱

由图 4 可以看出, 不加 Mg^{2+} 时, 在 500 ~ 600 nm 处有一个弱的荧光峰; 随着 Mg^{2+} 的连续加入, 体系的荧光强度不断地增大。其原因一方面是由于 Mg^{2+} 与 Salen 结构上的 N_2O_2 配合后使原来配体上的最高能量占有轨道能量降低^[12]; 另一方面是由于 Mg^{2+} 与 NAPPDIH 形成了大的共轭平面结构, 体系的刚性增强, 荧光增强^[6]。紫外光谱的红移也证明了上述过程。由图 4 可知, 当 Mg^{2+} 浓度小于 5×10^{-5} mol/L 时, 体系的荧光强度随着 Mg^{2+} 浓度的增加而增大。但当 Mg^{2+} 浓度大于 5.0×10^{-5} mol/L 时, 荧光强度基本不变。由图 4 中的插图可以看出, 随着

于芳环电子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。较强吸收峰出现在 372 nm, 为两个 $-C=N-$ 、两个萘环和一个苯环组成的大的共轭体系上的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。在 450 nm (R 带) 有个弱的吸收峰, 该吸收峰是由于 $-C=N-$ 上 N 原子上的孤对电子作用于大共轭体系引起的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[8-9]。随着 Mg^{2+} 不断加入, 372 nm 处的吸收峰不断降低, 而在 400 ~ 500 nm 处逐渐出现一个新的吸收峰, 并且强度不断变大。配体在 400 ~ 500 nm 不存在吸收峰。该现象证明金属离子已经成功与配体发生配位。

吸收曲线在 393 nm 处形成一个等吸光点, 这个现象表明体系中存在化学平衡过程。同时, 可以用肉眼观察到, 随着 Mg^{2+} 的加入, 溶液呈现的浅黄色迅速加深。由图 2 中的插图可以看出, 在 415 nm 处, 随着 $c(Mg^{2+}):c(NAPPDIH)$ 的增大, 体系的吸收强度比 $A:A_0$ 也在不断增加。但当 $c(Mg^{2+}):c(NAPPDIH) > 1$ 时, 吸收强度比基本不变, 表明 Mg^{2+} 与 NAPPDIH 以 1:1 的配位比形成络合物。其络合机理可能属于金属离子与氮、氧原子之间的配位(图 3)。

$c(Mg^{2+}):c(NAPPDIH)$ 的增大, 体系的荧光强度比 $I:I_0$ 也在不断增加。但当 $c(Mg^{2+}):c(NAPPDIH) > 1$ 时, 荧光强度基本不变, 表明 Mg^{2+} 与 NAPPDIH 以 1:1 的配位比形成络合物, 与紫外-可见光谱的结果一致。以 NAPPDIH 在最大荧光激发波长 524 nm 处的相对荧光强度 ΔF 随 $3.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-5}$ mol/L 的 Mg^{2+} 的浓度 c 做线性回归, 得线性方程为 $\Delta F = 97.6c(10^{-5} \text{ mol/L}) + 99.8$, 相关系数 $R = 0.9816$, 可见在 $3.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-5}$ mol/L 范围内, Mg^{2+} 浓度与 NAPPDIH 的相对荧光强度呈较好的线性关系。由 Stern-Volmer 方程计算结合常数为 3.06×10^5 L/mol, 证明 NAPPDIH 与 Mg^{2+} 发生了强配合作用。

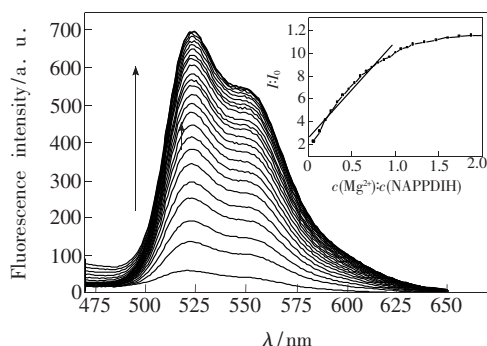


图 4 激发波长为 419 nm 时, NAPPDIH (5.0×10^{-5} mol/L) 的 DMSO 溶液中加入 Mg^{2+} ($0 \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L) 测得的荧光光谱。插图为体系的荧光强度比 $I:I_0$ 随 $c(Mg^{2+}):c(NAPPDIH)$ 的变化情况, $\lambda_{ex} = 419$ nm, $\lambda_{em} = 524$ nm。

Fig. 4 Fluorescence spectrum changes of NAPPDIH (5.0×10^{-5} mol/L) in DMSO at increasing concentrations of Mg^{2+} ions ($0 \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L) with 419 nm excitation. Inset: the relationship between the relative intensity ($I:I_0$) and the molar ratio of Mg^{2+} to NAPPDIH ($\lambda_{ex} = 419$ nm, $\lambda_{em} = 524$ nm).

3.3 NAPPDIH 对金属离子的识别

为了考察配体对 Mg^{2+} 的选择性, 研究了配体 NAPPDIH 对其他离子的荧光响应。图 5 为加入浓度为 NAPPDIH 2 倍的其他金属离子后, 该 NAPPDIH 荧光发射光谱的变化。加入 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cr^{3+} 离子, 配体的荧光强度显示轻微的猝灭, 甚至是与 Mg^{2+} 化学结构相似的 Ca^{2+} 也

仅表现轻微的荧光猝灭。 Na^{+} 和 K^{+} 的加入会使荧光轻微地增强, 但与 Mg^{2+} 加入后荧光增强的强度相比, 其增强作用可以忽略。

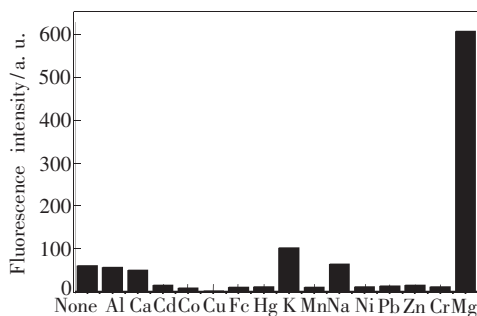


图 5 加入不同金属离子 (1.0×10^{-4} mol/L) 后, NAPPDIH/DMSO 溶液 (5.0×10^{-5} mol/L) 的荧光增强指数 ($\lambda_{ex} = 419$ nm, $\lambda_{em} = 524$ nm)。

Fig. 5 Fluorescence response of NAPPDIH (5.0×10^{-5} mol/L) in DMSO in the presence of 2 equiv. of different metal ions ($\lambda_{ex} = 419$ nm, $\lambda_{em} = 524$ nm).

4 结 论

NAPPDIH 可以选择性地识别 Mg^{2+} , 与 Mg^{2+} 以 1:1 的配位比形成络合物。在 NAPPDIH 溶液中加入 Mg^{2+} , 溶液所呈现的浅黄色颜色立刻加深, 同时荧光增强。在一定的浓度范围内, Mg^{2+} 离子浓度与 NAPPDIH 荧光发射光谱呈良好的线性关系。良好的选择性和灵敏性使 NAPPDIH 有望成为一种新型的 Mg^{2+} 荧光探针。

参 考 文 献:

- [1] Komatsu H, Iwasawa N, Citterio D, *et al.* Design and synthesis of highly sensitive and selective fluorescein-derived magnesium fluorescent probes and application to intracellular 3D Mg^{2+} imaging [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(50): 16353-16360.
- [2] Wolf F I, Torsello A, Fasanella S, *et al.* Cell physiology of magnesium [J]. *Molecular Aspects of Medicine*, 2003, 24(1-3):11-26.
- [3] Shoda T, Kikuchi K, Kojima H, *et al.* Development of selective, visible light-excitable, fluorescent magnesium ion probes with a novel fluorescence switching mechanism [J]. *Analyst*, 2003, 128(6):719-723.
- [4] Cheng F, Tang N, Yue X. A new family of Ru(II) polypyridyl complexes containing open-chain crown ether for Mg^{2+} and Ca^{2+} probing [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 71(5):1944-1951.
- [5] Kim J, Morozumi T, Nakamura H. Discriminating detection between Mg^{2+} and Ca^{2+} by fluorescent signal from anthracene aromatic amide moiety [J]. *Organic Lett.*, 2007, 9(22):4419-4422.
- [6] Dong Y, Li J, Jiang X, *et al.* Na^{+} triggered fluorescence sensors for Mg^{2+} detection based on a coumarin Salen moiety [J]. *Organic Lett.*, 2011, 13(9):2252-2255.
- [7] Chen H L, Wu Y B, Cheng Y F, *et al.* A ratiometric fluorescent sensor for zinc(II) with high selectivity [J]. *Inorganic*

Chemistry Communications, 2007, 10(12):1413-1415.

- [8] Wang S C, Men G W, Zhao L Y, *et al.* Binaphthyl-derived salicylidene Schiff base for dual-channel sensing of Cu, Zn cations and integrated molecular logic gates [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 145(2):826-831.
- [9] Wang J Q, Huang L, Gao L, *et al.* A small and robust Al(III)-chemosensor based on bis-Schiff base N,N'-(1,4-phenylenedimethyldiylidene)bis-1,4-benzene diamine [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2008, 11(2):203-206.
- [10] Miao Z T, Fu Y Y, Xu Z, *et al.* An easy-to-synthesize 'turn-on' fluorescent sensor for the selective detection of Hg^{II} [J]. *Mendeleev Communications*, 2009, 19(5):270-271.
- [11] Teoh S G, Yeap G Y, Loh C C, *et al.* Inner coordination sphere tin(IV) complexes with some O,N, N-terdentate {N-(2-hydroxybenzaldehyde)-1-amino-2-phenyleneimine and N-(2-hydroxy-1-naphthaldehyde)-1-amino-2-phenyleneimine} and O,N,N,O-quadridentate {N,N'-bis(2-hydroxybenzaldehyde)-1,2-phenylenediimine and N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde)-1,2-phenylenediimine} Schiff bases [J]. *Polyhedron*, 1997, 16(13):2213-2221.
- [12] Valeur B, Leray I. Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2000, 205(1):3-40.

《发光学报》成为美国《EI》收录源期刊

2010年3月25日,《发光学报》接到EI中国信息部通知:从2010年第1期起正式被《EI》(《工程索引》)收录为刊源。

EI作为世界领先的应用科学和工程学在线信息服务提供者,是全世界最早的工程文摘来源,一直致力于为科学工作者和工程技术人员提供最专业、最实用的在线数据、知识等信息服务和支持。《发光学报》被EI收录,对加强我国发光学研究领域及论文作者开展更广泛的国内外交流,提升我国技术人员学术声誉具有积极的促进作用。

《发光学报》由中国物理学会发光分会、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,徐叙琰院士和范希武研究员任名誉主编,申德振研究员担任主编。《发光学报》自1980年创刊以来,在业内专家的大力支持下,得到了健康、快速的发展。《发光学报》2011年度影响因子为1.762,已成为我国物理学领域有较大影响的学术刊物。

《发光学报》能够进入《EI》,是国际社会对工作在发光学科研领域里的我国科学工作者学术水平的认可,是对长春光机所主办期刊的认可。《发光学报》成为《EI》源期刊后,将获得更好的办刊平台,为将《发光学报》办成有特色的精品期刊创造了良好的条件。