

文章编号: 1000-7032(2019)03-0279-10

用于水中苦味酸检测的咪唑衍生物的合成及其应用

刘婷婷¹, 李玉成², 沈 洋¹, 杨家祥³, 郜洪文^{1*}

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 安徽大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230601;

3. 安徽大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230601)

摘要: 通过 Debus-Radziszewski、Suzuki-Miyaura 和 Knoevenagel 缩合反应, 设计合成了一种新型的咪唑衍生物 **L**, 并使用傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱对合成化合物进行了结构表征。不同极性溶剂中光物理性质和密度泛函理论计算结果表明该系列化合物具有典型的分子内电荷转移 (Intramolecular charge transfer, ICT) 效应; 紫外-可见吸收和荧光发射光谱证实它表现出聚集诱导猝灭 (Aggregation-caused quenching, ACQ) 性质。进一步的光物理性质测试表明化合物 **L** 在 THF/H₂O 混合溶液中可实现对 2,4,6-三硝基苯酚 (苦味酸, picric acid, PA) 的检测, 检测限为 3.7×10^{-6} mol/L。

关键词: 咪唑衍生物; 荧光探针; 苦味酸; 溶致变色效应

中图分类号: O626.23; O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20194003.0279

Synthesis and Application of Imidazole Derivatives Used for The Determination of Picric Acid in Water

LIU Ting-ting¹, LI Yu-cheng², SHEN Yang¹, YANG Jia-xiang³, GAO Hong-wen^{1*}

(1. College of Environment Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. School of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China;

3. College of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

* Corresponding Author, E-mail: emsl@tongji.edu.cn

Abstract: A novel imidazole derivative **L** with electron-donating ability was designed and synthesized via the reactions of Debus-Radziszewski, Suzuki-Miyaura and Knoevenagel and characterized by FT-IR, ¹H NMR. The photophysical properties in different polar solvents and density functional theory calculation results demonstrated that **L** exhibited typical intramolecular charge transfer (ICT) effect. The UV-Vis spectra and fluorescence spectra showed that **L** exhibited aggregation-caused quenching (ACQ) properties. The test results show that **L** can achieve the detection for PA (picric acid) in THF/H₂O solution, and the limit of detection for PA is 3.7×10^{-6} mol/L.

Key words: imidazole derivative; fluorescence chemosensor; picric acid (PA); solvatochromism effect

1 引 言

2, 4, 6-三硝基苯酚, 又叫苦味酸, 简称 PA,

是一种有机爆炸物, 在室温状态下呈现黄色的结晶态, 受到邻位和对位硝基的强吸电子作用而表现出很强的酸性。因在皮革业、染料工业和制药

收稿日期: 2018-09-18; 修订日期: 2018-10-17

基金项目: 国家自然科学基金(21577098, 51673001); 上海市自然科学基金(17ZR1410500)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (21577098, 51673001); Natural Science Foundation of Shanghai (17ZR1410500)

业中有着广泛的应用^[1-3],且其在水中的溶解度很高,所以容易在环境中产生较大残留,污染土壤和地下水^[4],然后通过生物富集作用危害动植物和人体的健康,引起各类炎症甚至是慢性中毒^[5-7]。因此,探索准确、高效、快速的 PA 检测方法一直是广大科研工作者的兴趣所在。

目前我国常用的苦味酸检测方法如气相色谱法^[8]、高效液相色谱法^[9-10]、离子色谱法^[11]、化学发光法^[12]等,费时费力,仪器昂贵,操作不便,而荧光探针具有灵敏度高、选择性好、成本低及响应快速、能够实现开关操作等许多优点^[13-14],因此研究检测苦味酸的荧光探针具有重要的现实意义。

咪唑环是典型的含氮配体,其环上的氮原子有对未共用电子对处于 sp^2 杂化轨道上,易与氢离子结合,具有弱碱性,能和无机酸或有机强酸形成盐。因此,功能咪唑衍生物在分子识别方面具有良好的应用,比如,Archana Kushwaha 等设计了一种苯并咪唑衍生物,可以用于识别 F^- , F^- 可以与咪唑环上的 N—H 质子形成氢键,当 F^- 过量时,发生去质子化作用,从而改变化合物的紫外-可见吸收和荧光发射光谱,达到检测 F^- 的目的^[15];Jigyasa 等合成了一系列三芳基取代咪唑化合物,其在溶液中有强的荧光,并在与 PA 作用后荧光发生猝灭,通过核磁滴定表明作用机理为 PA 上的—OH 与咪唑环上的 N—H 反应,N 原子发生

去质子化^[16];杨家祥教授课题组也设计了两种咪唑衍生物,该类化合物不仅可以用于检测酸性气体,还能用于检测碱性气体,同时可在溶液中检测 PA^[17]。因此,我们以咪唑基团为母体,引入其他官能团修饰调节化合物的光物理性质,设计合成了 D- π -A (D = donor, A = acceptor) 结构探针分子 **L**,通过傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱对化合物 **L** 的结构进行表征,确定了分子结构。将化合物 **L** 与强缺电子的 PA 进行作用,通过紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱研究目标分子和分子聚集态的光物理性质,结合理论计算,建立理论模型,探讨结构与性质的关系。

2 实 验

2.1 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯。红外光谱是由 Nicolet 380 型红外分析谱仪测定 (KBr 压片, 4 000 ~ 400 cm^{-1}); 1H NMR 谱在 25 $^{\circ}C$ 下用 Bruker Avance 400 MHz 核磁共振仪进行测试,使用溶剂为 $DM-SO-d_6$ 或 $CDCl_3$,以 TMS 为内标;紫外-可见吸收光谱用 TU-1901 双光束紫外-可见吸收分光光度计 (北京普析) 测试;荧光发射光谱用 Hitachi F-7000 荧光光谱仪 (日本岛津) 测定;照片拍摄相机为尼康 D 7000。

2.2 化合物 **1** 的合成

化合物的合成路线如图 1 所示。

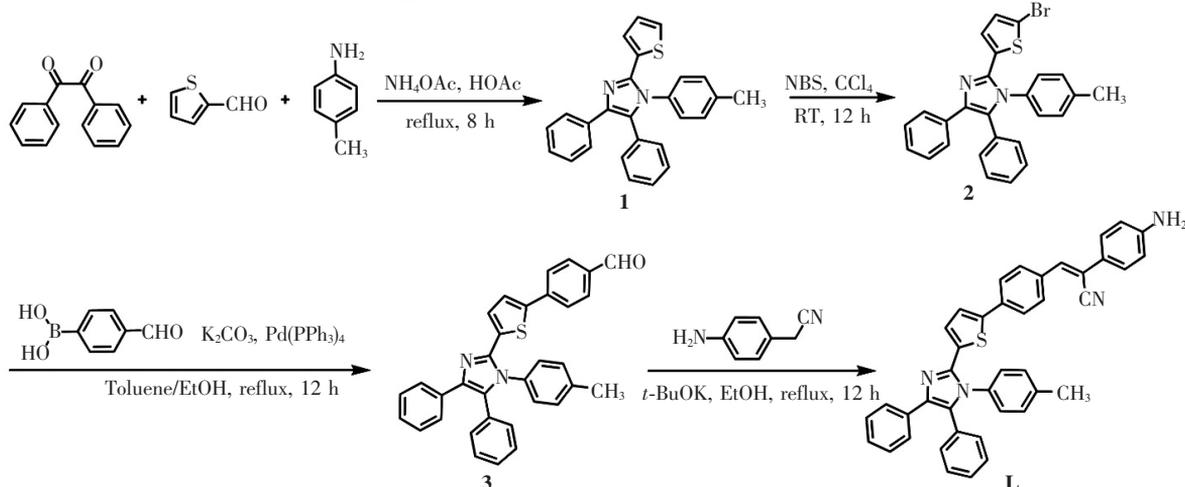


图 1 荧光分子探针 **L** 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of **L**

在 100 mL 圆底烧瓶中,分别加入苯偶酰 (1.26 g, 6 mmol)、噻吩-2-甲醛 (0.67 g, 6 mmol) 和 20 mL 冰醋酸,在 30 $^{\circ}C$ 下搅拌至固体全部溶

解后,将对甲苯胺 (0.97 g, 9 mmol) 用乙酸溶解后缓慢滴加至上述体系,加完后反应 3 h,加入乙酰胺 (2.31 g, 30 mmol),并升温至 120 $^{\circ}C$ 反应 8

h, 停止反应, 冷却至室温, 将反应液加入 200 mL 饱和食盐水中, 用氢氧化钠溶液调节 pH 至弱碱性, 析出大量固体, 抽滤, 醇洗, 用乙酸乙酯重结晶, 得到黄色固体 1.93 g, 产率 82.1%。

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3 052, 3 026, 2 917, 1 601, 1 512, 1 479, 1 444, 1 418, 1 226, 1 117, 1 025, 935, 852, 777, 702, 535; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.36 (s, 3H), 6.70 (s, 1H), 6.85 (t, 1H, $J=4.38$ Hz), 7.08 (d, 2H, $J=7.92$ Hz), 7.14~7.25 (m, 11H), 7.58~7.60 (m, 2H)。

2.3 化合物 2 的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 1 (1.00 g, 2.55 mmol)、NBS (0.54 g, 3.06 mmol) 和 25 mL 四氯化碳, 常温反应 12 h, 停止反应。将反应液加到饱和食盐水中, CH_2Cl_2 萃取, 合并有机相, 并用无水硫酸钠干燥, 浓缩后, 经醇洗、抽滤, 所得固体经柱层析(展开剂: $V(\text{二氯甲烷}): V(\text{石油醚}) = 1:1$) 得到白色产物 0.98 g, 产率 81.7%。

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3 042, 3 023, 2 917, 1 598, 1 514, 1 481, 1 450, 1 214, 1 121, 1 069, 1 028, 980, 932, 826, 770, 697; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.38 (s, 3H), 6.43 (d, 1H, $J=4.00$ Hz), 6.80 (d, 1H, $J=4.00$ Hz), 7.07 (d, 2H, $J=8.20$ Hz), 7.12~7.24 (m, 10H), 7.55 (d, 2H, $J=7.16$ Hz)。

2.4 化合物 3 的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 2 (0.47 g, 1.0 mmol)、对甲酰基苯硼酸 (0.18 g, 1.2 mmol)、碳酸钾 (0.21 g, 1.5 mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.11 g, 0.1 mmol), 用 20 mL 甲苯和 5 mL 乙醇溶解, 加热回流反应 12 h 后停止反应, 冷却至室温。将反应液加入到饱和食盐水中, CH_2Cl_2 萃取, 合并有机相, 并用无水硫酸钠干燥, 所得固体经柱层析(展开剂: $V(\text{二氯甲烷}): V(\text{石油醚}) = 3:2$), 得黄色产物 0.38 g, 产率 75.5%。

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3 026, 2 914, 2 812, 2 719, 1 698, 1 600, 1 512, 1 402, 1 220, 1 168, 922, 825, 804, 692; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.4 (s, 3H), 6.54 (d, 1H, $J=3.60$ Hz), 7.12~7.26 (m, 13H), 7.59 (d, 2H, $J=7.12$ Hz), 7.69 (d, 2H, $J=8.28$ Hz), 7.85 (d, 2H, $J=8.28$ Hz), 9.98 (s, 1H)。

2.5 化合物 L 的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 3 (0.100 0 g, 0.20 mmol)、对氨基苯乙腈 (0.053 0 g, 0.40 mmol)、叔丁醇钾 (0.045 0 g, 0.40 mmol) 和 20 mL 乙醇, 加热回流反应 12 h, 冷却至室温, 析出固体, 经柱层析(展开剂: 二氯甲烷) 得橙黄色产物 0.067 0 g, 产率 54.5%。

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3 443, 3 363, 3 058, 3 030, 2 921, 2 210, 1 623, 1 601, 1 515, 1 479, 1 441, 1 294, 1 396, 1 249, 1 181, 829, 797, 772, 695, 519; $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 2.35 (s, 3H), 5.65 (s, 2H), 6.28 (d, 1H, $J=4.00$ Hz), 6.65 (d, 2H, $J=8.64$ Hz), 7.20 (t, 1H, $J=7.28$ Hz), 7.25~7.36 (m, 11H), 7.41 (d, 1H, $J=3.96$ Hz), 7.44~7.49 (m, 4H), 7.68 (s, 1H), 7.74 (d, 2H, $J=8.44$ Hz), 7.89 (d, 2H, $J=8.48$ Hz)。

3 结果与讨论

3.1 探针分子的荧光性质

3.1.1 溶剂效应

紫外-可见吸收光谱与荧光发射光谱都与电子跃迁过程相关。处于基态的电子以自旋相反的方式排列在兼并轨道中, 受到激发后, 会吸收能量, 跃迁到第一甚至更高能级的激发态, 表现在光谱图上就是紫外-可见吸收光谱。不同的溶剂会导致化合物产生不同的紫外-可见吸收光谱。

为了探究不同溶剂极性对化合物紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱的影响, 分别测定化合物 3 和 L 在甲苯 (Toluene)、苯 (Benzene)、二氯甲烷 (Dichloromethane, DCM)、四氢呋喃 (THF)、乙酸乙酯 (Ethyl acetate, EA)、乙醇 (Ethanol, EtOH)、三氯甲烷 (Chloroform)、乙腈 (Acetonitrile, ACN) 和 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 等 9 种不同极性的溶剂中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱, 测试样品的浓度为 1.0×10^{-5} mol/L, 紫外-可见吸收光谱测试使用的样品池为 $1.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$ 的双面透光石英比色皿, 荧光光谱测试使用的样品池为 $1.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$ 四面通光的石英比色皿。化合物 3 和 L 荧光发射光谱的狭缝宽度分别为 $3 \text{ nm} \times 1.5 \text{ nm}$ 、 $1.5 \times 3 \text{ nm}$, 测试电压为 500 V, 测试温度为 $20 \sim 25$ $^{\circ}\text{C}$ 。

图 2 和图 3 分别是化合物 3 和 L 在不同溶剂中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱, 谱图数

据列于表 1 中。从图中可以看出化合物 **3** 和 **L** 在不同溶剂中的紫外-可见吸收峰均在 400 nm 左

右,表明不同溶剂对化合物的紫外-可见吸收没有明显的影响。由表 1 可知,该系列咪唑类衍生物

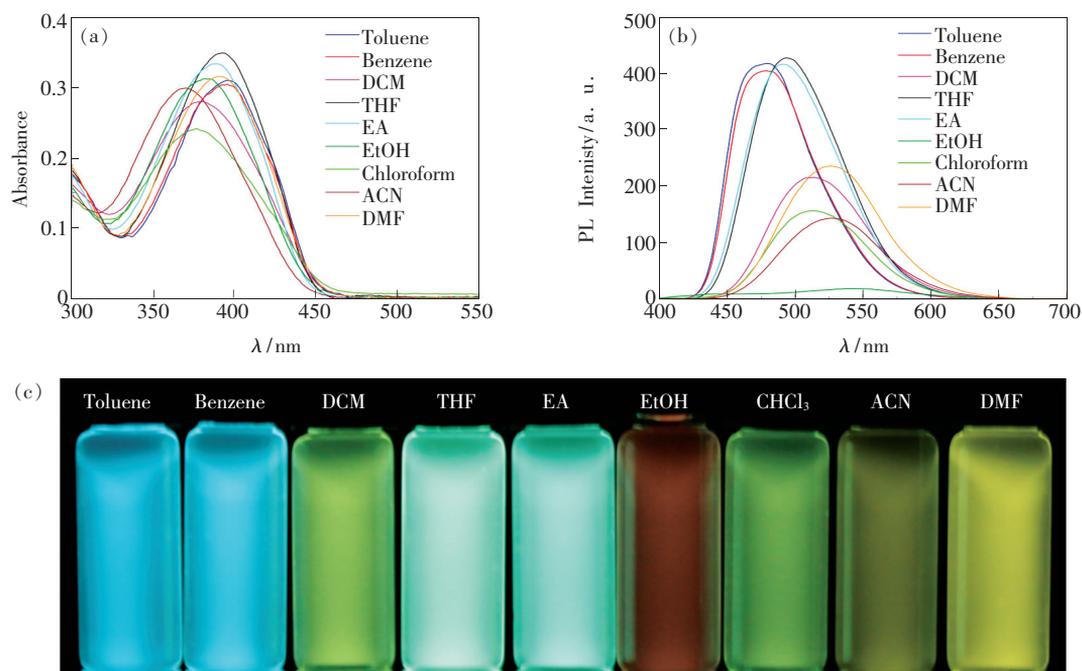


图 2 化合物 **3** 在不同溶剂中的紫外-可见吸收光谱 (a) 及荧光发射光谱 (b); (c) 紫外灯 (365 nm) 照射下化合物 **3** 在不同溶剂中的照片。

Fig. 2 UV-Vis spectra (a) and fluorescence spectra (b) of **3** in different solvents. (c) Photograph of **3** in different solvents under the illumination with a 365 nm UV lamp.

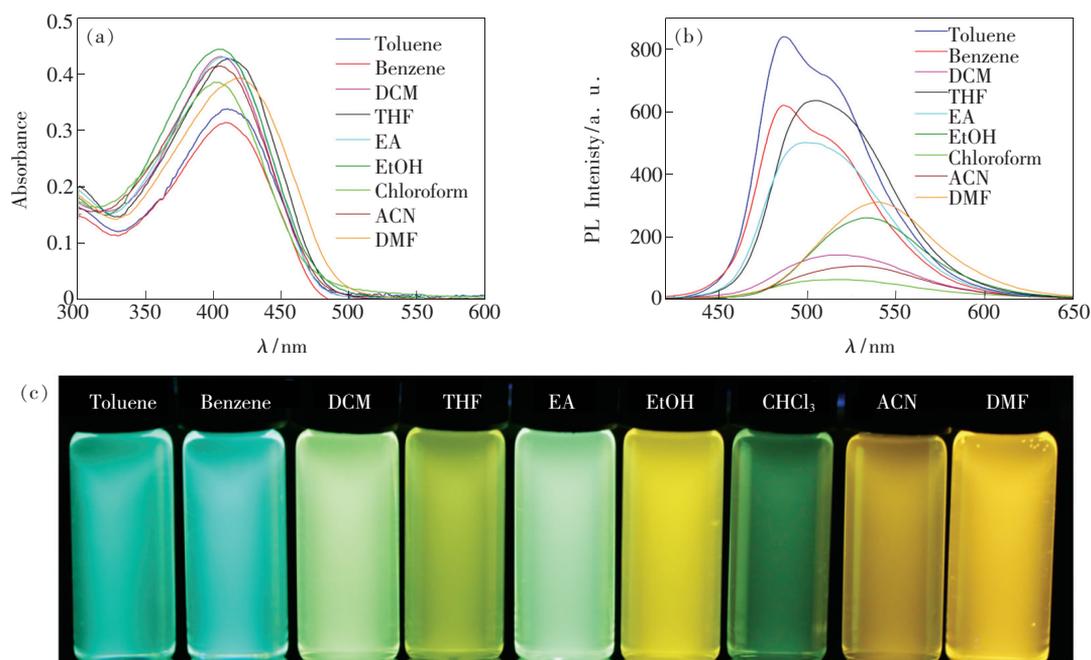


图 3 化合物 **L** 在不同溶剂中的紫外-可见吸收光谱 (a) 及荧光发射光谱 (b); (c) 紫外灯 (365 nm) 照射下化合物 **L** 在不同溶剂中的照片。

Fig. 3 UV-Vis spectra (a) and fluorescence spectra (b) of **L** in different solvents. (c) Photograph of **L** in different solvents under the illumination with a 365 nm UV lamp.

表1 不同溶剂中化合物的紫外-可见吸收和荧光数据

Tab. 1 UV-Vis absorption and fluorescence data of compounds in different solvents

Compounds	Solvents	$\lambda_{\max}^{[a]}/\text{nm}$	$\lambda_{\max}^{[b]}/\text{nm}$	$\varepsilon/10^4^{[c]}$	$\Delta\nu^{[d]}$
3	Toluene	397	479	3.09	4 312
	Benzene	395	478	3.04	4 396
	DCM	378	512	2.79	6 924
	THF	392	493	3.48	5 226
	EA	398	492	3.33	4 800
	EtOH	383	542	3.12	7 659
	Chloroform	376	513	2.41	7 103
	ACN	369	527	2.99	8 125
	DMF	390	526	3.15	6 630
L	Toluene	410	487	3.37	3 856
	Benzene	409	487	3.12	3 916
	DCM	405	521	4.29	5 498
	THF	411	506	4.25	4 568
	EA	407	498	4.28	4 490
	EtOH	403	533	4.42	6 052
	Chloroform	400	521	3.84	5 806
	ACN	404	529	4.13	5 849
	DMF	419	539	3.91	5 313

[a] Peak position of the longest absorption band. [b] Peak position of fluorescence emission, excited at the absorption maximum. [c] Molar absorptivity ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). [d] Stokes shift in cm^{-1} .

在不同极性的有机溶剂中的最大吸收峰位分布在 390 ~ 420 nm 之间,且摩尔消光系数均在 40 000/ $(\text{M} \cdot \text{cm})$ 左右。由 Franck-Condon 原理可知,电子跃迁过程非常迅速,不同的电子跃迁类型发生的几率不同,由表中数据可初步判断化合物 **3** 和 **L** 的电子跃迁类型为分子内电荷转移 (Intramolecular charge transfer, ICT)。图 4 的理论计算结果进一步验证了这一结论。从荧光发射谱图中可以看到,荧光发射峰峰位随溶剂极性的增加出现不同程度的红移,斯托克斯位移也呈现逐渐增大的趋势,这可能是因为化合物激发态的偶极矩大于基态的偶极矩,溶剂极性的增大降低了激发态电荷转移的能量,从而引起荧光发射光谱峰位红移。

另外,我们采用 Gauss09 软件包,使用 B3LYP/6-31G* 方法对化合物 **L** 进行了理论计算,得到了 **L** 的前线轨道电子云分布和带隙能量。对于最高已占分子轨道 (HOMO),化合物 **L**

的电子云在与噻吩环链接的苯环以及非共轭取代基上有较大分布。对于最低未占分子轨道 (LUMO),化合物 **L** 的电子云在氨基苯上基本无分布,因为氨基具有推电子效应,致使电子云在分子

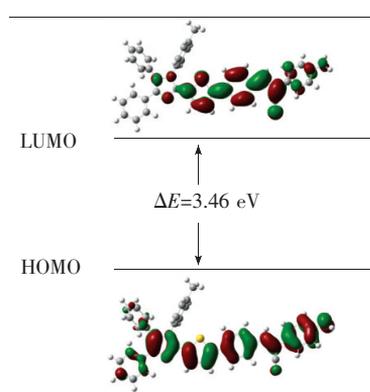


图4 化合物 **L** 的优化分子结构和 HOMO、LUMO 能级,带隙及电子云分布。

Fig. 4 Optimized molecular structures and molecular orbital amplitude plots of the HOMO and LUMO levels, energy gaps and electron cloud distribution of compound **L**.

内部发生明显的转移,理论计算进一步表明分子发生了明显的电荷转移过程。通过以上的测试分析和理论计算,结果表明,化合物 **L** 表现出明显的分子内电荷分离过程,表明它具有典型的分子内电荷转移效应。

3.1.2 聚集性质

化合物 **3** 和 **L** 在常见的有机溶剂中(如二氯甲烷、四氢呋喃、乙酸乙酯等)均表现出良好的溶解性,在水中却几乎不溶。因此为了研究化合物是否具有聚集诱导发光增强的性质,我们在化合

物的四氢呋喃溶液中加入不同体积比的水,并对其紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱的变化进行了测试。将两种化合物溶于 THF 配制成浓度为 10^{-3} mol/L 溶液,然后移取 50 μ L 化合物的 THF 溶液,按照 THF 和水不同体积比定容至 5 mL,配制体积分数不同含水量($f_w = 0, 10\%, 20\%, 30\%, 40\%, 50\%, 60\%, 70\%, 80\%, 90\%, 99\%$)的溶液。本节样品浓度为 1.0×10^{-5} mol/L。化合物 **3** 和 **L** 荧光发射光谱的狭缝宽度分别为 $3 \text{ nm} \times 1.5 \text{ nm}$ 、 $1.5 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$,测试电压为 500 V。测试结果如图 5 所示。

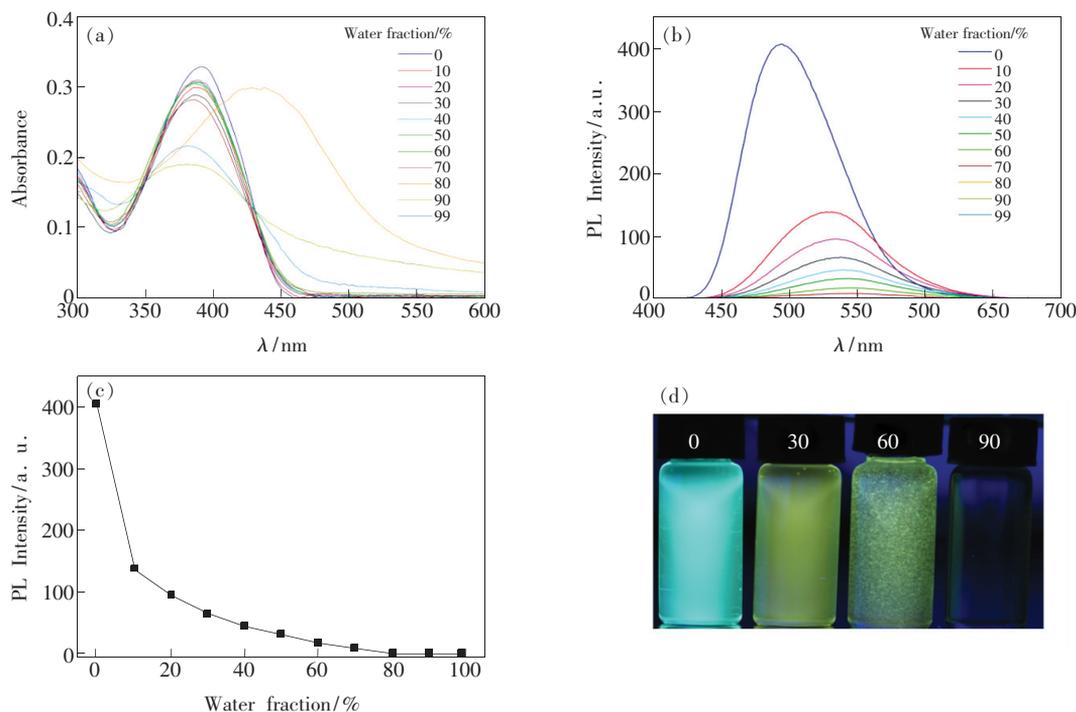


图 5 化合物 **3** 在不同 THF/ H_2O 比例下的紫外-可见吸收光谱(a)和荧光发射光谱(b);(c)最大荧光强度随含水量不同的变化图;(d)不同 THF/ H_2O 比例下的荧光照片。

Fig. 5 UV-Vis spectra(a) and fluorescence spectra(b) of **3** in THF/ H_2O mixtures with different water fractions. (c) Effect of water volume fraction on the maximum emission intensity. (d) Photograph of **3** in THF/ H_2O mixtures with different water fractions under the illumination with a 365 nm UV lamp.

由图 5 可以看出,随着含水量的增加,化合物 **3** 的荧光发生明显的减弱甚至是猝灭的现象,因此化合物 **3** 不具有聚集诱导发光性质。而从图 6 可以看出,含水量增加至 10% 的过程中,化合物 **L** 的荧光发生明显的减弱,但是含水量大于 10% 以后,荧光强度基本保持不变。从紫外-可见吸收光谱中我们可以看出,当含水量低于 60% 时,化合物 **L** 的吸收峰位几乎保持不变,均在 425 nm 处,这是由于化合物依然保持单分子状态,并未发生明显的聚集。但是,当含水量增加至 70% 以后,分子开始聚集,最大吸收峰位蓝移。随着含水

量的继续增大,吸收峰位又逐渐红移。另外,分子聚集的另一证据是吸收尾巴的抬升,这是由于聚集颗粒的米氏散射造成的^[18-19]。从荧光光谱我们可以看出,化合物 **L** 在单分子状态下表现出强的荧光发射,在聚集状态下表现为有明显减弱趋势的黄绿色荧光。当溶液中不含水时,化合物 **L** 发射强的荧光,加入水后荧光开始减弱,含水量低于 60% 时,荧光依旧较强;而当水含量达到 99% 时,荧光发射强度基本全部猝灭。因此化合物 **L** 在水中并不具有聚集诱导荧光增强的性质,而是随着水含量的增加表现出一定的荧光猝灭效应

(ACQ)。但当体系中含有适量的水时, **L** 仍然具有较强荧光, 因此, 四氢咪喃与水的混合溶液有望作为检测体系进行后续实验, 既可以固定合适比

例的 THF/H₂O 获得 **L** 比较理想的荧光性质和检测结果, 又可以尽可能少地使用有机试剂, 达到保护环境的目的。

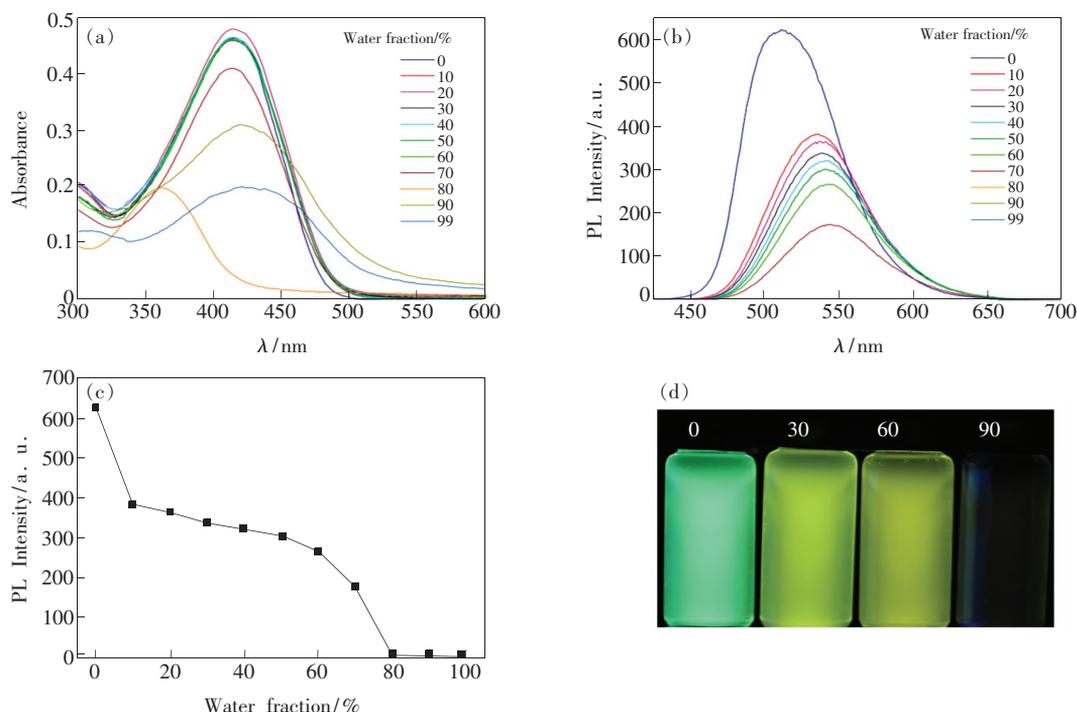


图6 化合物 **L** 在不同 THF/H₂O 比例下的紫外-可见吸收光谱 (a) 和荧光发射光谱 (b); (c) 最大荧光强度随含水量不同的变化图; (d) 不同 THF/H₂O 比例下的荧光照片。

Fig. 6 UV-Vis spectra (a) and fluorescence spectra (b) of **L** in THF/H₂O mixtures with different water fractions. (c) Effect of water volume fraction on the maximum emission intensity. (d) Photograph of **L** in THF/H₂O mixtures with different water fractions under the illumination with a 365 nm UV lamp.

3.2 化合物 **L** 对 PA 的识别应用

为了研究化合物 **L** 与不同种类芳香硝基化合物 (NACs) 的作用, 我们进行了以下一系列实验。测试中所选取的芳香硝基化合物分别为: 4-硝基甲苯 (4-NT)、2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT)、2,4,6-三硝基甲苯 (TNT)、4-硝基苯酚 (4-NP)、2-硝基苯酚 (2-NP)、2,4-二硝基苯酚 (DNP)、2,4,6-三硝基苯酚 (PA)。考虑到检测需求, 我们固定四氢咪喃的水溶液 ($V(\text{THF}):V(\text{H}_2\text{O}) = 7:3$) 作为测试溶剂, 室温下研究化合物 **L** 对不同硝基化合物的光学响应。

3.2.1 化合物 **L** 对 PA 的选择性识别

向化合物 **L** 的体系中加入相同浓度的不同芳香硝基化合物, 以探究其对不同芳香硝基化合物的选择性。测试时向 **L** 的四氢咪喃水溶液中加入 10 倍当量的各种芳香硝基化合物。从图 7 中可以看出化合物 **L** 与 PA 会发生非常显著的荧光猝灭现象, 猝灭率为 74.1%。而与其他结构相

似同样含有苯环及硝基的化合物并未发生明显的荧光猝灭现象。说明化合物 **L** 对 2,4,6-三硝基苯酚具有较强的作用力, 因此, 化合物 **L** 可以作为 PA 的选择性识别探针。其机理可能是: 2,4,

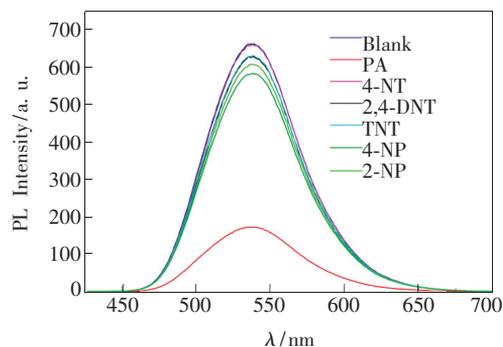


图7 化合物 **L** ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在 THF/H₂O 溶液 (7/3, V/V) 中加入 10 倍当量不同的硝基化合物后的荧光光谱变化

Fig. 7 Changes in fluorescence spectra of compound **L** ($10 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) upon addition of various nitroaromatics (10 equiv.) in THF/H₂O (7/3, V/V) solution

6-三硝基苯酚结构中表现为弱酸性的酚羟基与化合物 **L** 中表现为弱碱性的氨基基团发生质子转移,导致化合物 **L** 的分子内电荷转移过程受到了抑制,从而产生了荧光猝灭现象。

3.2.2 干扰实验

向化合物 **L** 与 PA 的体系中加入相同浓度的不同硝基化合物,以探究其他硝基化合物对 PA

检测的抗干扰能力。测试样品浓度为 1.0×10^{-5} mol/L,各种硝基化合物的用量均为 10 当量。

如图 8,在 **L** 体系中同时加入 PA 和其他芳香硝基类化合物,荧光发射光谱的强度与只有 PA 时的荧光强度几乎一样,表明化合物 **L** 对 PA 的检测几乎不受其他芳香硝基化合物的干扰,这一理想的实验结果扩大了探针的实际应用价值。

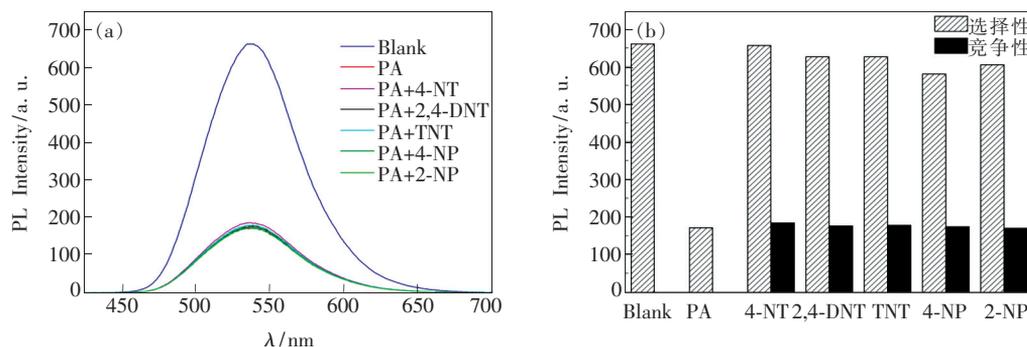


图 8 (a),(b) **L** 的干扰实验。图 (b) 中红色的柱子代表含不同种类芳香硝基类化合物时的荧光强度值,黑的柱子代表在其他不同种类芳香硝基类化合物 10 倍当量大量存在时加入 10 倍当量 PA 后的荧光强度值。

Fig.8 (a),(b) Interference experiments of **L**, respectively. (In the presence of various nitroaromatic compounds (red bar) and with 10 equiv. of PA in presence of other nitroaromatics in excess (10 equiv.) (black bar).)

3.2.3 化合物 **L** 对 PA 的滴定实验

为了进一步研究化合物 **L** 与 PA 的作用过程,进行了紫外-可见吸收滴定和荧光发射滴定实验。图 9 为向化合物 **L** 溶液中滴加不同浓度 PA (0 ~ 20 equiv.) 的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱的变化。从紫外-可见吸收光谱中可以看到,随着 PA 的加入,其吸收峰强度逐渐增大;其荧光发射强度随着 PA 浓度的加大逐渐降低,最终荧光猝灭率为 91%。其机理可能是:PA 的酚羟基与化合物 **L** 的氨基基团通过分子间氢键作用,引起化合物 **L** 的电子

云发生改变,导致化合物 **L** 的原分子内电荷转移过程受到了抑制,从而产生了荧光猝灭现象。

化合物 **L** 的最低检测浓度 (Limit of detection, LOD) 可由公式 $N = 3\sigma/K$ 计算得到,其中 σ 代表 10 个空白样的标准偏差, K 代表线性校准曲线的斜率。通过变化图 10 可知,小于 3 当量时, $K_{sv} = -8.16 \times 10^6$;大于 3 当量而小于 12 当量时, $K_{sv} = -2.93 \times 10^6$;大于 12 当量时, $K_{sv} = -8.87 \times 10^5$ 。计算得到化合物 **L** 对 PA 的检测限为 3.7×10^{-6} mol/L,具有实际应用价值。

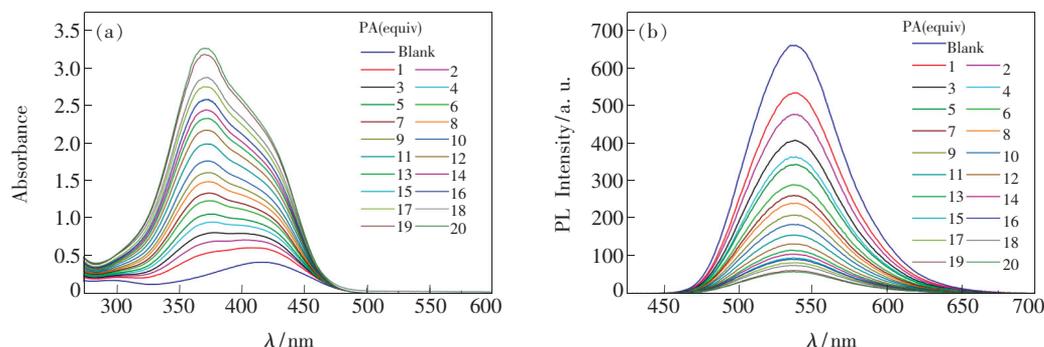


图 9 化合物 **L** (1.0×10^{-5} mol \cdot L⁻¹) 的 THF/H₂O 溶液 (7/3, V/V) 对 PA 的紫外-可见吸收滴定光谱 (a) 和荧光发射滴定光谱 (b)

Fig.9 UV-Vis titration spectra (a) and fluorescence titration spectra (b) of compound **L** (1.0×10^{-5} mol \cdot L⁻¹) upon addition of various amounts of PA in THF/H₂O (7/3, V/V) solution

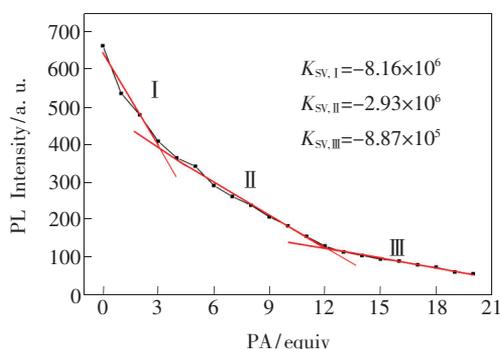


图10 化合物 **L** 在 THF/H₂O 溶液中的荧光发射强度随 PA 浓度变化的曲线

Fig. 10 Plot of intensity values of compound **L** versus PA concentrations in THF/H₂O solution

4 结 论

通过 Debus-Radziszewski、Suzuki-Miyaura 和 Knoevenagel 缩合反应,设计合成了含噻吩环的咪

唑基衍生物 **L**,并通过傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱对合成化合物进行了结构表征。光物理性质研究表明化合物 **L** 具有典型的分子内电荷转移效应;紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱证实它在有机溶液中有较强的荧光性质,但却表现出了明显的 ACQ 性质,基于此,固定合适比例的 THF/H₂O 作为溶剂体系,研究硝基化合物在这一溶剂体系中对 **L** 发光性质的影响。研究结果表明化合物 **L** 和 PA 之间存在强的相互作用,化合物 **L** 可在溶液中对爆炸物 PA 的识别,检测限为 3.7×10^{-6} mol/L,推测检测机理为:“-NO₂”基团的 PA 具有强的酸性 ($K_a = 0.38$),将 **L** 中碱性较强的氨基质子化,通过相互间的氢键作用力影响分子内电子云排布,重新分配的电子云密度影响了分子内的电荷转移进而诱导紫外-可见光谱和荧光光谱发生改变。

参 考 文 献:

- [1] MI H Y, LIU J L, GUAN M M, *et al.*. Fluorescence chemical sensor for determining trace levels of nitroaromatic explosives in water based on conjugated polymer with guanidinium side groups [J]. *Talanta*, 2018, 187:314-320.
- [2] 余颖昊,杜斌,丁志军,等. 萘酰亚胺衍生物的合成及对苦味酸的检测 [J]. 发光学报, 2015, 36(1):39-44.
YU Y H, DU B, DING Z J, *et al.*. Synthesis of naphthalimide derivatives and its recognition for picric acid [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(1):39-44. (in Chinese)
- [3] DING A X, YANG L M, ZHANG Y Y, *et al.*. Complex-formation-enhanced fluorescence quenching effect for efficient detection of picric acid [J]. *Chem. Eur. J.*, 2014, 20(38):12215-12222.
- [4] SHANMUGARAJ K, JOHN S A. Inner filter effect based selective detection of picric acid in aqueous solution using green luminescent copper nanoclusters [J]. *New J. Chem.*, 2018, 42(9):7223-7229.
- [5] PONNUVEL K, BANUPPRIYA G, PADMINI V. Highly efficient and selective detection of picric acid among other nitroaromatics by NIR fluorescent organic fluorophores [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2016, 234:34-45.
- [6] XU Y Q, LI B H, LI W W, *et al.*. “ICT-not-quenching” near infrared ratiometric fluorescent detection of picric acid in aqueous media [J]. *Chem. Commun.*, 2013, 49(42):4764-4766.
- [7] ZHANG Y Y, PAN J T, ZHANG C Y, *et al.*. High quantum yield both in solution and solid state based on cyclohexyl modified triphenylamine derivatives for picric acid detection [J]. *Dyes Pigm.*, 2015, 123:257-266.
- [8] 李康. 气相色谱法检测水中苦味酸试验 [J]. 现代农业科技, 2017, (10):177.
LI K. Determination of picric acid in water by gas chromatography [J]. *Mod. Agric. Sci. Technol.*, 2017(10):177. (in Chinese)
- [9] 张宗祥, 翟有朋, 张颖. 高效液相色谱法测定水中苦味酸 [J]. 中国测试, 2017, 43(9):59-63.
ZHANG Z X, ZHAI Y P, ZHANG Y. Determination of picric acid in water by high performance liquid chromatography [J]. *China Measur. Test Technol.*, 2017, 43(9):59-63. (in Chinese)
- [10] 赵红帅, 常森, 刘保献, 等. 高效液相色谱法快速测定水中苦味酸 [J]. 中国环境监测, 2013, 29(4):135-137.
ZHAO H S, CHANG M, LIU B X, *et al.*. Quickly determination of picric acid in water by high performance liquid chromatography [J]. *Environ. Monit. China*, 2013, 29(4):135-137. (in Chinese)
- [11] 吴斌, 苏宇亮, 吴杰, 等. 离子色谱法分析地表水中的苦味酸 [J]. 净水技术, 2018, 37(3):50-52.

- WU B, SU Y L, WU J, *et al.*. Determination of picric acid in surface water by ion chromatography [J]. *Water Purif. Technol.*, 2018, 37(3):50-52. (in Chinese).
- [12] 王书民, 樊雪梅, 白晓晶, 等. KMnO_4 -乙二醛化学发光法测定苦味酸 [J]. *分析试验室*, 2011, 30(8):57-59.
WANG S M, FAN X M, BAI X J, *et al.*. Potassium permanganate-glyoxal chemiluminescence system for determination of picric acid [J]. *Chin. J. Anal. Lab.*, 2011, 30(8):57-59. (in Chinese)
- [13] ADIL L R, GOPIKRISHNA P, IYER P K. Receptor-free detection of picric acid: a new structural approach for designing aggregation-induced emission probes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(32):27260-27268.
- [14] WANG F Y, GUO Z Q, LI X, *et al.*. Development of a small molecule probe capable of discriminating cysteine, homocysteine, and glutathione with three distinct turn-on fluorescent outputs [J]. *Chem. Eur. J.*, 2014, 20(36):11471-11478.
- [15] KUSHWAHA A, PATIL S K, DAS D. A pyrene-benzimidazole composed effective fluoride sensor: potential mimicking of aboolean logic gate [J]. *New J. Chem.*, 2018, 42(11):9200-9208.
- [16] JIGYASA, RAJPUT J K. "ON-OFF" novel fluorescent chemosensors based on nanoaggregates of triaryl imidazoles for superselective detection of nitro-explosive trinitrophenol in multiple solvent systems [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2018, 259:990-1005.
- [17] ZHANG Y Y, HUANG J Y, KONG L, *et al.*. Two novel AIEE-active imidazole/ α -cyanostilbene derivatives: photophysical properties, reversible fluorescence switching, and detection of explosives [J]. *Cryst Eng. Comm.*, 2018, 20(9):1237-1244.
- [18] ZHANG X Q, CHI Z G, XU B J, *et al.*. Multifunctional organic fluorescent materials derived from 9,10-distyrylanthracene with alkoxyl endgroups of various lengths [J]. *Chem. Commun.*, 2012, 48(88):10895-10897.
- [19] KUNDU A, LEE J, PARK B, *et al.*. Facile approach to synthesize highly fluorescent multicolor emissive carbon dots via surface functionalization for cellular imaging [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, 513:505-514.



刘婷婷(1994 -), 女, 安徽安庆人, 硕士研究生, 2016 年于安徽大学获得学士学位, 主要从事荧光分子探针的合成及应用的研究。
E-mail: 1631201@tongji.edu.cn



郜洪文(1965 -), 男, 安徽淮北人, 学士, 研究员, 博士生导师, 1987 年于浙江工业大学获得学士学位, 主要从事水污染控制、环境化学与环境检测方面的研究。
E-mail: emsl@tongji.edu.cn