

文章编号: 1000-7032(2019)04-0542-10

在双波长下识别 Fe^{3+} 的一种新型可视化荧光探针的合成及性能

曾 竟*, 刘瑞姣, 陈佳敏

(新疆师范大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830054)

摘要: 合成了一种新型四苯乙烯-罗丹明化合物 **L**, 通过紫外-可见吸收光谱、分子荧光光谱、裸眼和循环伏安分析法等分别研究了化合物 **L** 的聚集诱导发光性能、对金属阳离子的识别性能和电化学性能。实验结果显示: 化合物 **L** 在乙醇-水的混合溶剂中表现出典型的聚集诱导发光性能; **L** 在 EtOH/H₂O (V: V, 1: 1, Tris-HCl, pH = 7.0) 溶液中随 Fe^{3+} 的加入, 化合物 **L** 的 EtOH/H₂O (V: V, 1: 1, Tris-HCl, pH = 7.0) 溶液显示出明显的颜色变化, 由无色变成红色, 除 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 略微变红外, 其他金属离子无明显变化, 这表明化合物 **L** 可作为裸眼识别 Fe^{3+} 的探针; 当选用激发波长 350 nm 时, 在 508 nm 处的荧光发射强度发生猝灭, 猝灭比为 87.5%, 检出限为 4.56×10^{-6} mol/L; 激发波长为 530 nm 时, 在 582 nm 处荧光发射强度呈增大趋势, 较加入前增大了 49.6 倍, 检出限可达 7.4×10^{-7} mol/L。由此可见, **L** 在用不同激发波长激发时, 在两个不同荧光发射波长下分别实现了对 Fe^{3+} 的“turn-off”和“turn-on”识别, 因此 **L** 可作为一种具有高灵敏性和专一选择性的可视化 Fe^{3+} 荧光探针。并经 Job's 曲线、紫外和荧光滴定、核磁滴定、扫描电镜初步确定了探针 **L** 和 Fe^{3+} 的络合机理, 探针 **L** 和 Fe^{3+} 的络合比为 2:1, 整个测试在中性条件下进行, 使得该类探针在生物体系或环境中具有潜在的应用价值。且它的电离势为 5.77 eV, 电离势与正电极的功函数 (5.5 eV) 较匹配, 有望开发成为空穴传输材料。电子亲和势为 3.71 eV, 比常见的电子传输材料 PBD ($E_A = 2.82$ eV) 的电子亲和能大, 有望开发为电子传输材料, 所合成的化合物也可作为一类具有潜在应用价值的光电材料。

关键词: 四苯乙烯; 罗丹明 B; 裸眼识别; “turn-off”和“turn-on” Fe^{3+} 荧光探针

中图分类号: O621.2; O621.3 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20194004.0542

Synthesis and Properties of A Novel Colorimetric Fluorescent Probe for Fe^{3+} at Dual Emission Wavelengths

ZENG Jing*, LIU Rui-jiao, CHEN Jia-min

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

* Corresponding Author, E-mail: zengjing800111@163.com

Abstract: A novel derivative **L** based on tetraphenylethylene-rhodamine was synthesized. FT-IR, NMR, UV-Vis and solution fluorescence and cyclic voltammetry electrochemical analysis were used to study the structure, optical properties, recognition ability of compound **L** to metal ions and electrochemical properties. The experimental results showed that compound **L** possessed a significant aggregation-induced emission (AIE) characteristic in different $V(\text{EtOH}):V(\text{H}_2\text{O})$ mixed solvents. When 10 equiv. of Fe^{3+} was added to the solution containing probe, the solution of compound **L** in EtOH/H₂O (V: V, 1: 1, Tris-HCl, pH = 7.0) changed the color from colorless to red. Except that

收稿日期: 2018-05-21; 修订日期: 2018-08-06

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金(2015211B024); 新疆师范大学化学重点学科项目(17SDK0801)资助

Supported by Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Aotonomous Region(2015211B024); Key Discipline of Xinjiang Normal University(17SDK0801)

the addition of Al^{3+} or Cr^{3+} slightly changed the solution color to reddish, the addition of other metal ions did not induce significant color changes. The fluorescence spectra showed that when fluorescence emission wavelength at 508 nm was quenched with a quenching ratio of 87.5% and the detection limit of Fe^{3+} was as low as 4.56×10^{-6} mol/L. Interestingly, the fluorescence intensity at 582 nm increased with the addition of Fe^{3+} , which was increased by 49.6 times with the detection limit of Fe^{3+} was as low as 7.4×10^{-7} mol/L, which achieved the “turn-off” and “turn-on” visual detection of Fe^{3+} at the maximum fluorescence emission wavelengths of 508 nm and 582 nm, respectively. Thus, the probe **L** is a highly sensitive, specific, and visible fluorescent probe for the detection of Fe^{3+} . The mechanisms have been supported by reversibility of the Job's plot, UV-vis and fluorescence titrations, ^1H NMR spectroscopic studies and SEM images. The complexing ratio of probe **L** with Fe^{3+} was determined to be 2:1. The test was conducted in neutral aqueous solutions, which indicated that the probe **L** could be applicable to the research on the biological and environmental applications associated with Fe^{3+} . Cyclic voltammetry electrochemical analysis was used to study their electrochemical properties, the results showed that **L** had good hole transporting ability and good electron transporting capability. **L** can be used as a optoelectronic material.

Key words: tetraphenylethylene; rhodamine B; naked-eye recognition; “turn-off” and “turn-on” Fe^{3+} fluorescence probe

1 引 言

过渡金属和重金属离子广泛存在于自然界中,并在生命活动中发挥着重要作用^[1-3],与人类的健康密切相关。其中铁元素是人体内含量最为丰富的过渡金属元素,是人体所必需的微量元素之一。它广泛分布于人体中,几乎所有组织均含有铁。它还是血红蛋白的重要组成成分,是血液中输送氧与交换氧的重要元素,也是许多酶的组成成分和氧化还原反应酶的激活剂^[4]。铁元素过量或不足对人体均有害处^[5-8]。因此,寻找一种可靠的方法检测生物或环境中的 Fe^{3+} 显得至关重要, Fe^{3+} 荧光探针的选择性、高灵敏性与合成也备受关注。

四苯乙烯(TPE)包含4个共轭苯环,具有独特的聚集诱导发光(AIE)行为,即在分散状态时荧光十分微弱,但在聚集状态下荧光强度急剧增大,表现出强荧光行为。自2001年唐本忠教授课题组^[9]对AIE效应进行首次报道以来,人们利用四苯乙烯类化合物的AIE性质,设计并合成出大量新型荧光探针并用于金属阳离子、氰基化合物、巯基、蛋白质等的检测^[10-15]。罗丹明B类有机染料为一类经典荧光母体,其螺内酰胺闭环时溶液为无色,荧光强度较弱,而罗丹明开环结构具有高摩尔吸光系数、刚性共轭结构大、发射波长长、水溶性好等优异性能^[16],同时能产生明显的荧光、紫外吸收光谱变化和颜色变化。

因此,开发并设计新型的高选择性和高灵敏度的罗丹明衍生物探针^[17-24]仍然具有巨大的潜力。

基于上述思路,已合成报道的四苯乙烯官能团化的罗丹明亚胺化合物 TPE-RhB^[25]未能充分利用四苯乙烯的聚集诱导发光性质来专一性识别金属阳离子,因此本文将化合物 TPE-RhB 进一步还原得到新的基于四苯乙烯-罗丹明的双仲胺化合物 **L**,以期目标化合物能同时发挥四苯乙烯类和罗丹明类化合物的优异荧光性能,在离子识别方面表现出特殊的识别能力。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

红外光谱由 Bruker TENSOR27 红外光谱仪测定;核磁共振数据由美国 Varian 公司 Varian 400-MR (TMS 内标, CDCl_3 做溶剂)测定;紫外吸收光谱由日立 U-3310 紫外可见分光光度计测定;荧光光谱数据使用 Varian Cary Eclipse 荧光分光光度计测定;电化学性能由 CHI600 电化学工作站测定;熔点使用北京泰克仪器有限公司 X-4 显微熔点仪测定。

乙醇和四氢呋喃溶液经干燥处理后重蒸得到。实验中使用的蒸馏水均通过自动三重纯水蒸馏器(SZ-97,上海亚荣生化仪器厂)重蒸获得,其他所用试剂均为市售分析纯或化学纯。

2.2 化合物 **L** 的合成

TPE-RhB 按照参考文献[25]制备且表征数

据与文献一致。

L 的合成路线如图 1 所示:向带有磁子的 50 mL 干燥圆底烧瓶中加入 TPE-RhB (0.3 g, 0.35 mmol) 和 10.0 mL 无水乙醇,启动搅拌,待固体完全溶解后,冰浴降至 0 °C 以下后,分批加入 NaBH₄ (0.1 g, 2.5 mmol),加入完毕后,缓慢回至室温,薄层色谱跟踪反应,6 h 左右反应完全后用 1 mol/L 的 HCl 溶液猝灭 NaBH₄ 的活性,并用 1 mol/L 的 NaOH 溶液将体系调至中性,二氯甲烷萃取(3 × 30 mL)有机相,合并有机层后并用无水硫酸钠干燥,待干燥透彻后,用旋转蒸发器减压除去溶剂,混合物用石油醚:乙酸乙酯 = 8:1 (体积比)为洗

脱剂柱层析分离得 0.23 g 黄色粉末状固体化合物 **L**,产率 76%。m. p. 142 ~ 143 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 1.13 (s, 12H), 2.22 (s, 6H), 2.78 (s, 4H), 3.29 (s, 8H), 4.19 (s, 1H), 4.49 (s, 1H), 6.25 ~ 6.26 (m, 4H), 6.39 ~ 6.42 (m, 4H), 6.72 ~ 7.06 (m, 16H), 7.48 ~ 7.50 (m, 2H), 7.90 ~ 7.92 (m, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 12.6, 21.1, 21.2, 26.9, 41.4, 44.3, 49.5, 65.8, 97.9, 105.8, 107.8, 111.9, 122.8, 124.1, 125.8, 127.4, 128.2, 128.3, 128.4, 128.5, 131.2, 131.3, 131.6, 132.3, 132.7, 135.3, 141.7, 144.9, 146.6, 148.8, 153.9, 167.1。

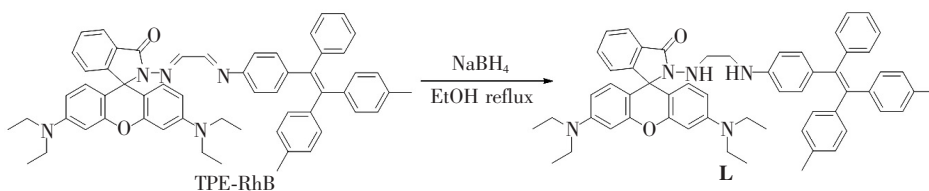


图 1 探针 **L** 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of probe **L**

3 结果与讨论

3.1 电化学性质

化合物 **L** 和内标物质二茂铁的电化学性能测试均采用循环伏安法,浓度为 1×10^{-3} mol/L,在以四丁基高氯酸铵为支持电解质(0.1 mol/L)的乙醇溶液中进行,玻碳电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,Pt 丝为对电极,扫描速率为 0.05 V/s,在氮气氛中分正负区扫描得到,扫描曲线见图 2。 **L** 含有仲胺结构单元,容易被氧化而得到电子;同时含有罗丹明螺内酰胺结构,容易失去电子被还原而开环,形成氧杂蒽环结构。

从正区的 CV 曲线中可以得知,它氧化的起始电位为 0.41 V,氧化的最大峰电位在 0.69 V;根据电离式公式 $I_p = |-E_{\text{HOMO}}| = [E_{\text{onset}} + E_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)} + 4.8]$ eV,得到 **L** 的电离势为 5.77 eV,与正电极的功函数(5.5 eV)较匹配,可降低空穴注入的能垒,提高空穴注入效率,因此 **L** 还有望开发成为空穴传输材料。从负区的 CV 曲线可以得到还原起始电位为 -0.45 V,还原峰值电位为 -0.81 V;根据电子亲和能公式 $E_A = |-E_{\text{LUMO}}| = [E_{\text{red}} - E_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)} + 4.8]$ eV,得出其电子亲和能为 3.71 eV,比 PBD ($E_A = 2.82$ eV)的电子亲和能大,有望开发为电子传输材料。

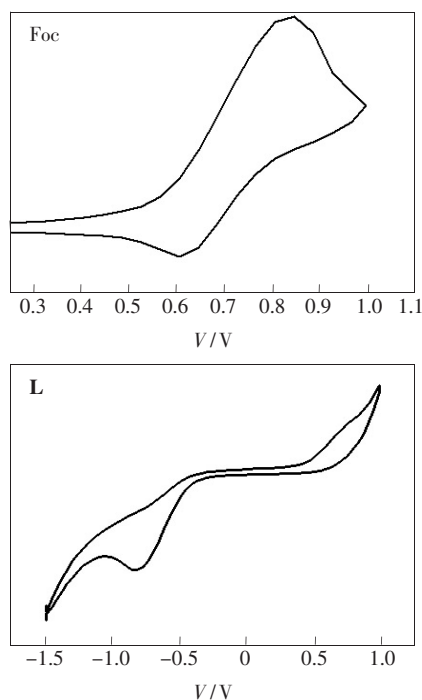


图 2 二茂铁和 **L** 的 CV 曲线图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of compounds ferrocene and **L**

3.2 化合物 **L** 的聚集诱导荧光性质

通过荧光光谱法研究了 **L** 的聚集诱导发光性质,测试溶液浓度为 50 μmol/L,具体结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,化合物 **L** 在水体积分数低于 30% 时,508 nm 处荧光强度较弱;当水体积分

数增加至 80% 时, 荧光强度达到最大, 为 957, 比纯乙醇溶液时增强 478 倍, 说明 **L** 具有典型的聚集诱导发光性质。

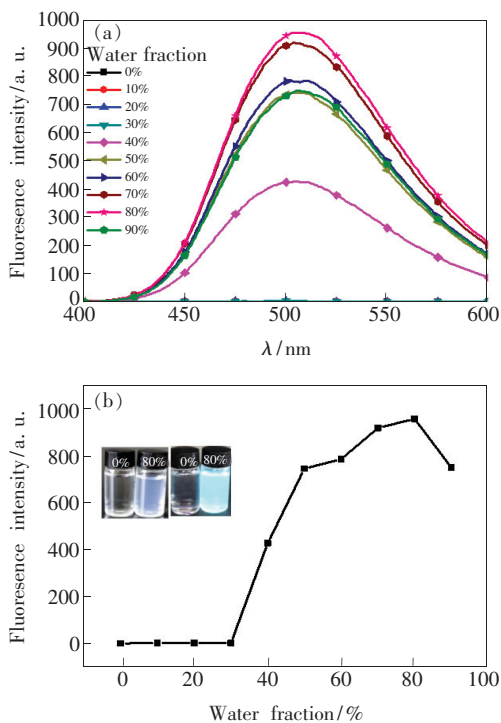


图3 (a) **L** (50 $\mu\text{mol/L}$) 在不同体积分数的乙醇/水混合溶液中聚集诱导荧光图 ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 508 \text{ nm}$); (b) 聚集诱导荧光发射强度趋势图 (插图是在可见光与 365 nm 紫外光下的图片)。

Fig. 3 (a) Emission spectra of **L** (50 $\mu\text{mol/L}$) in EtOH-H₂O mixtures with different water fraction ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 508 \text{ nm}$). (b) Plots of maximum emission intensity of **L** versus water fraction in the EtOH-H₂O mixture (Inset: photographs of compound **L** in EtOH/H₂O mixtures under the visible and 365 nm ultraviolet light).

3.3 化合物 **L** 的荧光探针性能

3.3.1 最佳实验条件

为使 **L** 达到最优选择性能, 首先按照标准方法配置浓度为 0.05 mol/L、pH = 7.3 的 Tris-HCl 缓冲溶液, 其次量取 2.5 mL 5.0×10^{-4} mol/L 探针 **L** 储备液到 5 mL 小瓶中, 并使用 2.5 mL 上述 Tris-HCl 缓冲溶液调节 pH 值配置得到 50 $\mu\text{mol/L}$ 的探针 **L** 的乙醇/水 (V: V, 1: 1, Tris-HCl pH = 7.0) 待测液, 测定紫外吸收和荧光发射光谱, 分别进行了 pH 值和时间对荧光光谱影响的研究。

3.3.1.1 pH 值的影响

为了进一步探究 **L** 的实用性, 本文探讨了 pH 值对 **L** 的影响, 结果如图 4 所示。当 pH < 4 时, 荧光

发射峰在 582 nm 处荧光强度随 pH 值减小而增大; 当 pH > 4 后, 荧光强度趋于稳定。由于实际生活环境、生物体系的 pH 值都比较接近中性条件, 因此本论文的荧光识别 pH 值选择为 7.0。

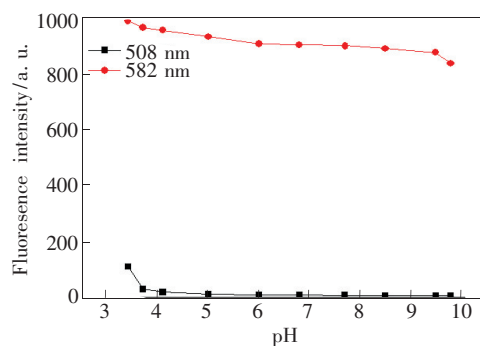


图4 在不同 pH 值下探针 **L** 荧光强度的变化图 (黑色曲线: $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 508 \text{ nm}$; 红色曲线: $\lambda_{\text{ex}} = 530 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 582 \text{ nm}$)

Fig. 4 Emission intensity of **L** in different pH conditions (black curve: $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 508 \text{ nm}$; red curve: $\lambda_{\text{ex}} = 530 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 582 \text{ nm}$)

3.3.1.2 响应时间

为考察 **L** 对 Fe^{3+} 的识别的灵敏度, 在乙醇/

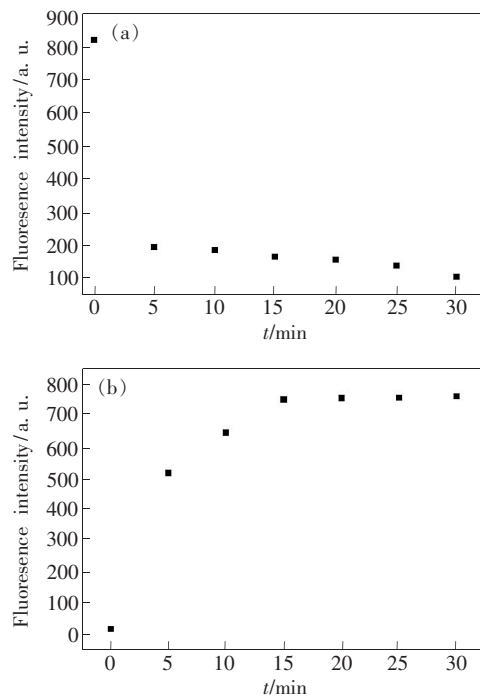


图5 **L** 在乙醇/水 (50 $\mu\text{mol/L}$, V: V, 1: 1, Tris-HCl pH = 7.0) 中的响应时间。(a) $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 508 \text{ nm}$; (b) $\lambda_{\text{ex}} = 530 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 582 \text{ nm}$ 。

Fig. 5 Emission intensity of **L** in EtOH/H₂O (50 $\mu\text{mol/L}$, V: V, 1: 1, Tris-HCl pH = 7.0) solution with different time conditions. (a) $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 508 \text{ nm}$. (b) $\lambda_{\text{ex}} = 530 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 582 \text{ nm}$.

水($V:V, 1:1$, Tris-HCl $\text{pH} = 7.0$)体系中做了响应时间测试,测试结果如图 5 所示。实验结果表明 15 min 后荧光强度趋于稳定状态,说明络合基本完全。因此后续荧光测试选取 20 min 后进行测试。

3.3.2 L 的选择性实验

在上述最优条件下,拟通过可视化识别、紫外-可见吸收光谱、荧光光谱三方面综合考察 L 对金属阳离子的识别能力。首先分别选取聚集诱导荧光较强的 50 $\mu\text{mol/L}$ L 的水/乙醇($V:V, 7:3$, Tris-HCl $\text{pH} = 7.0$)和($V:V, 6:4$, Tris-HCl $\text{pH} = 7.0$)体系进行选择性识别研究,均未实现对某一

金属阳离子的专一选择性识别。但值得庆幸的是当选择 50 $\mu\text{mol/L}$ L 的水/乙醇($V:V, 1:1$, Tris-HCl $\text{pH} = 7.0$)体系时,可实现对铁离子的专一性识别。

3.3.2.1 可视化识别

从可见光照射下溶液的图片(图 6)可以看出,当加入 Fe^{3+} 后,溶液颜色由无色变成红色,其他金属离子无明显变化。而在 365 nm 紫外灯照射下观察发现,当加入 Fe^{3+} 后,溶液荧光强度显著降低,加入其他金属离子后溶液无明显变化,因此 L 可以裸眼识别铁离子。

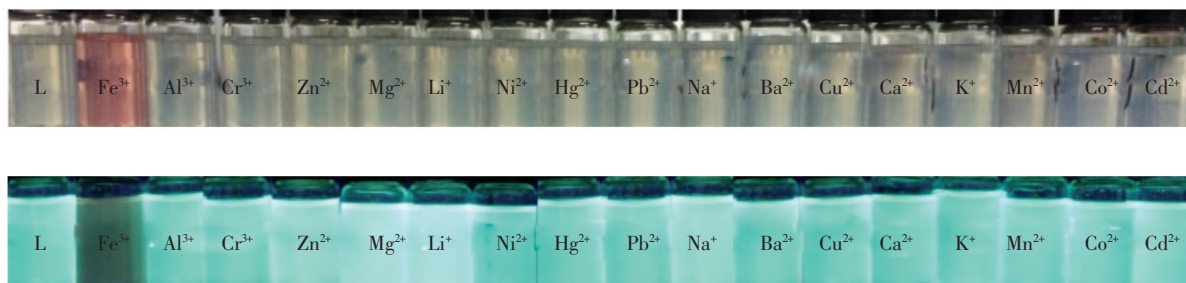


图 6 向 50 $\mu\text{mol/L}$ 探针 L 的乙醇/水($V:V, 1:1$, Tris-HCl $\text{pH} = 7.0$)中加入 10 equiv. 不同阳离子后,可见光(a)和 365 nm 紫外灯(b)下可视化识别情况。

Fig. 6 Photographs of 50 $\mu\text{mol/L}$ L in EtOH/ H_2O ($V:V, 1:1$, Tris-HCl $\text{pH} = 7.0$) solution with the presence of various cations under the visible light (a) and UV illumination (365 nm) (b)

3.3.2.2 紫外-可见吸收光谱

从紫外-可见吸收光谱(图 7)可知,当加入 Fe^{3+} 后,320 nm 处的吸收峰明显增强,并且在 560 nm 处出现一个新吸收峰,而加入其他离子和未加 Fe^{3+} 的体系中未出现类似情况。因此,从紫外-可

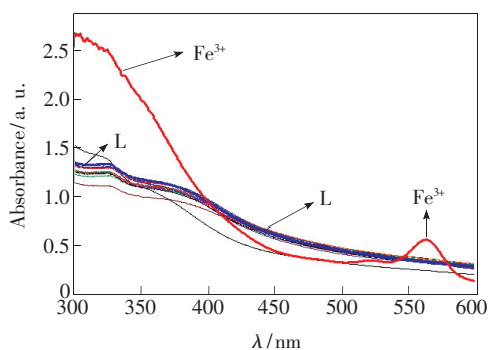


图 7 向 50 $\mu\text{mol/L}$ 探针 L 的乙醇/水($V:V, 1:1$, Tris-HCl $\text{pH} = 7.0$)中加入 10 equiv. 不同金属离子后的紫外-可见吸收光谱

Fig. 7 UV-Vis absorbance spectra of 50 $\mu\text{mol/L}$ L in EtOH/ H_2O ($V:V, 1:1$, Tris-HCl $\text{pH} = 7.0$) solution with 10 equiv. various cations

见吸收光谱图中也可看出 L 对 Fe^{3+} 表现出专一性识别。

3.3.2.3 荧光光谱

荧光光谱实验结果如图 8 所示。未加入金属阳离子时,508 nm 和 582 nm 处荧光发射峰强度分别为 896 和 17; Fe^{3+} 加入后,508 nm 处荧光强度急剧减弱,最大发射波长蓝移 6 nm,表现为荧光猝灭,猝灭比为 87.5%,实现了对 Fe^{3+} 的“turn-off”识别。非常有趣的是伴随 508 nm 处的荧光猝灭,582 nm 处荧光发射强度则急剧增大,强度较空白溶液增大 45 倍,对 Fe^{3+} 实现了“turn-on”识别,而在相同条件下,除 Al^{3+} 在 582 nm 处荧光发射峰强度略微增大外,其他金属离子几乎未引起荧光强度改变。因此,化合物 L 表现出对 Fe^{3+} 特有的选择性和专一性。

从以上可见光照射下溶液的图片、紫外-可见吸收光谱和荧光光谱的实验结果可以看出,化合物 L 表现出对 Fe^{3+} 特有的选择性和专一性,并且整个识别过程裸眼可见。

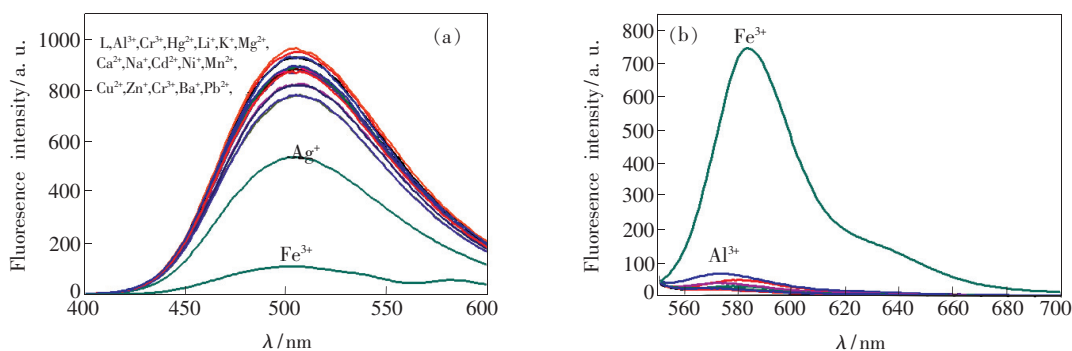


图 8 向 50 $\mu\text{mol/L}$ 探针 **L** 的乙醇/水 ($V:V, 1:1$, Tris-HCl pH = 7.0) 中加入 10 equiv. 不同金属离子后的荧光光谱。(a) $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 508 \text{ nm}$; (b) $\lambda_{\text{ex}} = 530 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 582 \text{ nm}$ 。

Fig. 8 Fluorescence spectra obtained for 50 $\mu\text{mol/L}$ **L** in ethanol-water ($V:V, 1:1$, Tris-HCl pH = 7.0) after the addition of 10 equiv. various cations. (a) $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 508 \text{ nm}$. (b) $\lambda_{\text{ex}} = 530 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 582 \text{ nm}$.

3.3.3 金属离子竞争性实验

为了进一步探究 **L** 作为 Fe^{3+} 探针的实用性,

进行了 10 equiv. 不同金属离子与等量 Fe^{3+} 共存时的干扰实验, 结果如图 9 所示。

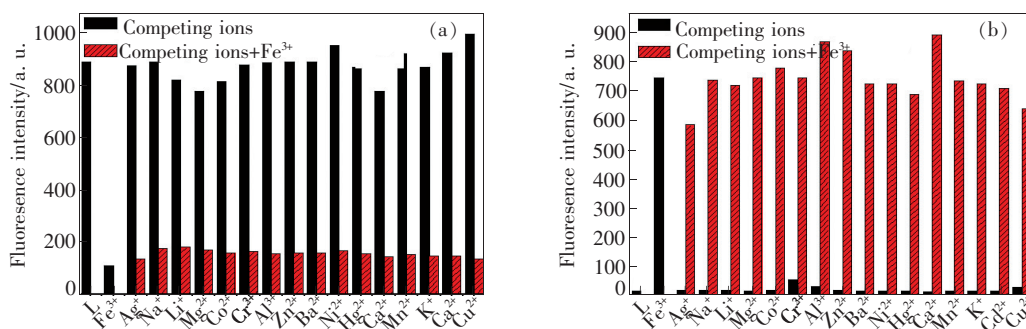


图 9 向 50 $\mu\text{mol/L}$ 探针 **L** 的乙醇/水 ($V:V, 1:1$, Tris-HCl pH 7.0) 中加入 10 equiv. 不同金属离子和等量 Fe^{3+} 共存时的荧光强度变化图。(a) $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 508 \text{ nm}$; (b) $\lambda_{\text{ex}} = 530 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 582 \text{ nm}$ 。

Fig. 9 Emission intensity changes of 50 $\mu\text{mol/L}$ **L** in EtOH/ H_2O ($V:V, 1:1$, Tris-HCl pH = 7.0) solution with 10 equiv. Fe^{3+} and other cations. (a) $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 508 \text{ nm}$. (b) $\lambda_{\text{ex}} = 530 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 582 \text{ nm}$.

在其他金属离子, 向 **L** 的乙醇/水 ($V:V, 1:1$, Tris-HCl pH = 7.0) 溶液加入 Fe^{3+} 后, 由 Fe^{3+} 引起的荧光猝灭 (508 nm) 和荧光增强 (582 nm) 现象基本没有发生变化, 由此说明, **L** 对 Fe^{3+} 的识别具有较强的抗干扰能力, 是一种高选择性的荧光探针。

色呈现出由无色到粉红色变化过程。 Fe^{3+} 浓度在

3.3.4 光谱滴定实验

利用紫外和荧光滴定实验进一步研究了 **L** 对 Fe^{3+} 的选择性, 在 50 $\mu\text{mol/L}$ **L** 的乙醇/水 ($V:V, 1:1$, Tris-HCl, pH = 7.0) 体系中不断增加 Fe^{3+} 的浓度, 观察探针紫外吸收强度和荧光强度的变化, 结果如图 10 和图 12。

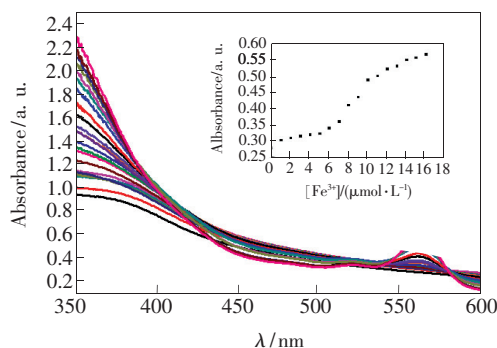


图 10 向 50 $\mu\text{mol/L}$ 探针 **L** 的乙醇/水 ($V:V, 1:1$, Tris-HCl pH = 7.0) 溶液中逐渐加入 0 ~ 850 $\mu\text{mol/L}$ Fe^{3+} 后的紫外光谱图

Fig. 10 UV-Vis absorbance spectra of 50 $\mu\text{mol/L}$ **L** in EtOH/ H_2O ($V:V, 1:1$, Tris-HCl pH = 7.0) solution with 0 ~ 850 $\mu\text{mol/L}$ Fe^{3+}

3.3.4.1 紫外-可见吸收光谱滴定实验

紫外吸收光谱显示 (图 10), Fe^{3+} 浓度在 0 ~ 850 $\mu\text{mol/L}$ 之间, 随 Fe^{3+} 浓度的逐渐增大, 327 nm 和 560 nm 处吸收峰均呈现递增趋势, 溶液颜

500 ~ 700 $\mu\text{mol/L}$ 之间时,紫外吸收强度与铁离子浓度有较好的线性关系,相关系数为 0.980 9,线性相关曲线如图 11。

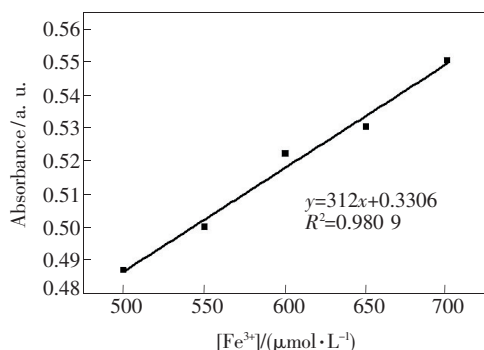


图 11 紫外吸收强度随 Fe^{3+} 浓度变化的线性关系图 ($\lambda = 560 \text{ nm}$)

Fig. 11 Linear plot of **L** for the different addition of Fe^{3+} ions ($\lambda = 560 \text{ nm}$)

3.3.4.2 荧光光谱滴定实验

从图 12(a)中可以看出,测试 Fe^{3+} 浓度在 0 ~ 700 $\mu\text{mol/L}$ 之间,在 508 nm 处的荧光强度随铁离子浓度增大而减小,最终趋于稳定。 Fe^{3+} 浓度在

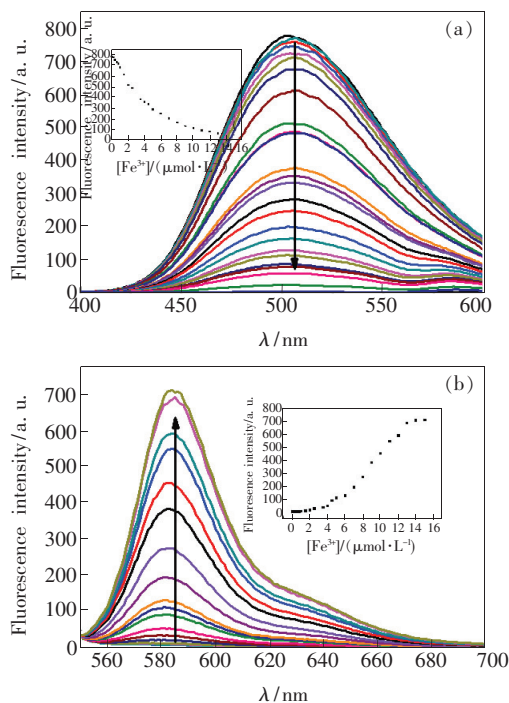


图 12 向 50 $\mu\text{mol/L}$ 探针 **L** 的乙醇/水 ($V: V, 1: 1, \text{Tris-HCl}$ $\text{pH} = 7.0$) 溶液中逐渐加入 0 ~ 850 $\mu\text{mol/L}$ Fe^{3+} 后的荧光光谱图。(a) $\lambda_{\text{em}} = 508 \text{ nm}$; (b) $\lambda_{\text{em}} = 582 \text{ nm}$ 。

Fig. 12 Emission spectra of 50 $\mu\text{mol/L}$ **L** in $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ ($V: V, 1: 1, \text{Tris-HCl}$ $\text{pH} = 7.0$) solution with 0 ~ 850 $\mu\text{mol/L}$ Fe^{3+} . (a) $\lambda_{\text{em}} = 508 \text{ nm}$. (b) $\lambda_{\text{em}} = 582 \text{ nm}$.

150 ~ 450 $\mu\text{mol/L}$ 之间有较好线性关系 (图 13(a)), 经过拟合得到线性回归方程 $y = 0.927 \times 10^6 x + 534.5$, $R^2 = 0.9866$, 并通过检测限公式 $D = 3S_d/\rho$ (其中 ρ 是荧光强度与铁离子浓度的斜率, S_d 是空白标准偏差) 得出检测限 $D = 4.56 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。

然而, **L** 在 582 nm 处 (图 12(b)) 的荧光发射强度却呈现出相反的规律, 荧光发射强度随铁离子浓度增加而增大, Fe^{3+} 浓度在 0 ~ 800 $\mu\text{mol/L}$ 之间有较好线性关系 (图 13(b)), 线性回归方程 $y = 1.697 \times 10^6 x - 392.4$, $R^2 = 0.9945$, 探针 **L** 对 Fe^{3+} 的最低检测限可达 $7.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

由此可见 **L** 的荧光发射和紫外吸收强度随着铁离子浓度的变化而改变, 而铁离子浓度达到 10 equiv. 后趋于稳定。实验结果表明 **L** 对 Fe^{3+} 响应灵敏, 且二者具有很好的络合作用。

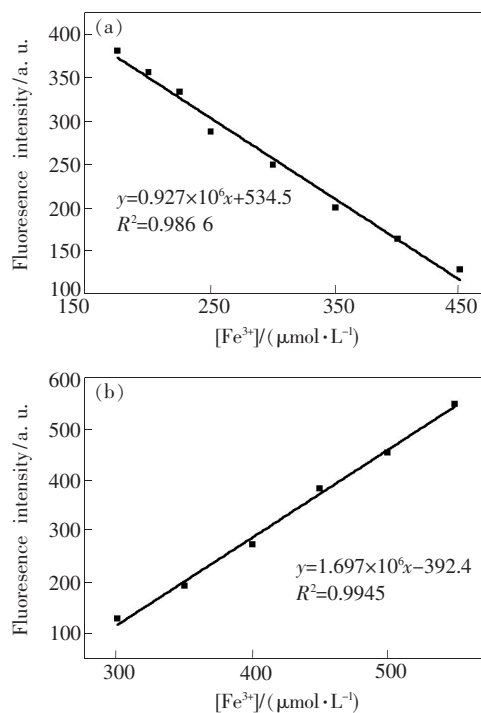


图 13 荧光强度随 Fe^{3+} 浓度变化的线性关系图。(a) $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}} = 508 \text{ nm}$; (b) $\lambda_{\text{ex}} = 530 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}} = 582 \text{ nm}$ 。

Fig. 13 Linear plot of **L** for the different addition of Fe^{3+} ions. (a) $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}} = 508 \text{ nm}$. (b) $\lambda_{\text{ex}} = 530 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}} = 582 \text{ nm}$.

3.3.5 Job's 曲线

为确定探针 **L** 与 Fe^{3+} 之间的络合比, 通过等物质的量连续变化法 (Job's plot), 配制了 **L** 与铁离子总浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的一系列溶液, **L** 与铁

离子浓度比分别为 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9 和 0:10。将荧光发射峰定位在 582 nm 处测定其强度变化(图 14)。

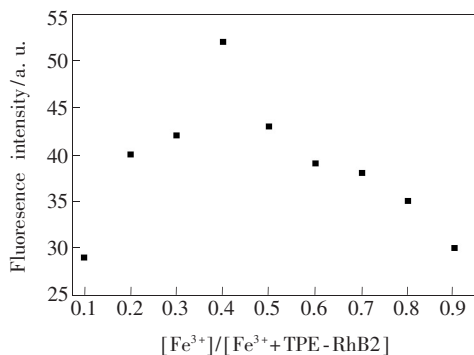


图 14 探针 **L** 和 Fe^{3+} 的 Job's 曲线图, 总浓度恒定为 10 $\mu\text{mol/L}$ 。

Fig. 14 Job's plot of **L** and Fe^{3+} , the total concentration is 10 $\mu\text{mol/L}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 530 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 582 \text{ nm}$).

从图 14 中可以看出, 荧光发射峰处于 582 nm、 Fe^{3+} 摩尔分数为 0.4 时, 荧光发射峰强度达到峰值。这一结果说明 **L** 和 Fe^{3+} 是 2:1 络合, 它们通过 2:1 的络合比例形成了比较稳定的络合物, 同时伴随着很强的荧光。

3.3.6 核磁滴定实验

利用核磁共振氢谱滴定实验, 进一步得到探针 **L** 与铁离子的络合机理, 如图 15。

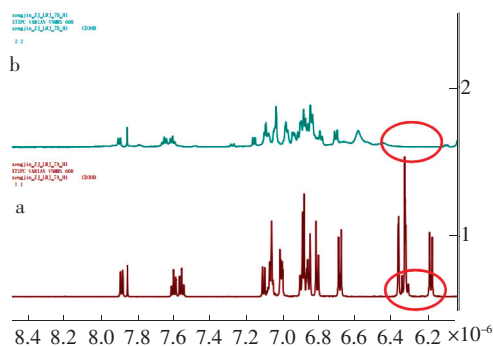


图 15 探针 **L** 在 $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ (1:1, $V:V$) 中加入 Fe^{3+} (a. 0.0 equiv., b. 1 equiv.) 的 ^1H NMR 谱

Fig. 15 ^1H NMR of probe **L** in $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ (1:1, $V:V$) upon addition of Fe^{3+} (a. 0.0 equiv., b. 1 equiv.)

由图 15 可以看出, **L** 化学位移在 $(6.2 \sim 6.7) \times 10^{-6}$ 处有两组峰, 它们应归属为罗丹明结构中 与氧杂环相连的芳氢质子信号峰。当加入 1 equiv. Fe^{3+} 后, 上述两组峰消失, 产生这种现象的原因是由于 Fe^{3+} 加入诱导罗丹明螺旋内酰胺结构开环 与氧杂环的芳环结构改变。

3.3.7 扫描电镜实验

为充分了解 Fe^{3+} 与 **L** 的络合机理, 在 50 $\mu\text{mol/L}$ **L** 的乙醇/水 ($V:V, 1:1$, Tris-HCl pH = 7.0) 体系中进行了扫描电镜实验, 从图 16 可以看到, 探针分子 **L** 未与 Fe^{3+} 络合时, 分子处于聚集状态; 当探针分子与 Fe^{3+} 络合后, 分子由聚集状态转变为分散的状态。

根据上述 UV 光谱、FL 光谱、 ^1H NMR 滴定和扫描电镜结果分析, **L** 由聚集状态转变为小颗粒分散态后, 溶解度增大, 导致 508 nm 处的荧光强度明显减弱, 荧光发生猝灭。而罗丹明环上氮原子与 Fe^{3+} 进行配位络合后, 诱导螺内酰胺结构开环, 形成了氧杂蒽环结构, 共轭结构增大, 使得在 320 nm 处紫外吸收强度随铁离子浓度增加而增大, 并且在 560 nm 处出现一个新的吸收峰; 同时

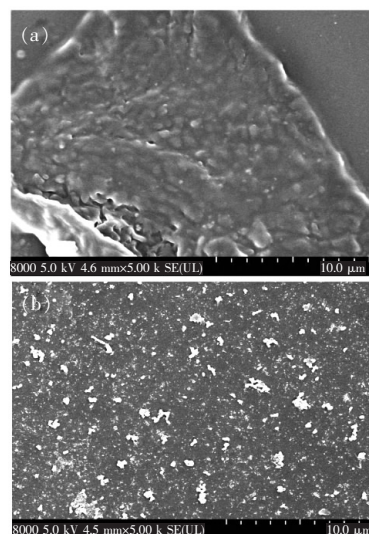


图 16 探针 **L** 在乙醇-水混合溶液中形成聚集体(a)和加入 10 equiv. Fe^{3+} 后(b)的 SEM 图

Fig. 16 SEM images of **L** ((a) $f_w = 50\%$) and **L** after addition of 10.0 equiv. Fe^{3+} (b) in ethanol-water (50 $\mu\text{mol/L}$, 1:1, $V:V$)

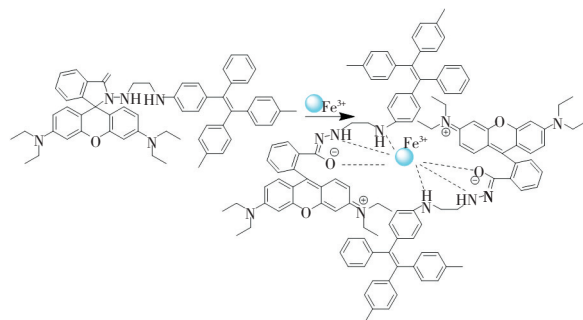


图 17 探针 **L** 与 Fe^{3+} 可能的络合机理

Fig. 17 Proposed binding mode between probe and Fe^{3+}

由于罗丹明螺环内酰胺结构处于开环状态,导致 582 nm 处荧光发射强度大幅增大。因此推测探针 **L** 与 Fe^{3+} 的可能络合模式如图 17 所示。

4 结 论

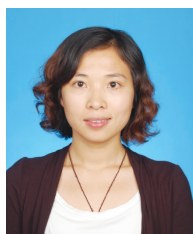
通过对化合物 TPE-RhB 进一步还原得到一种新型的荧光探针 **L**,并确定了分子结构,研究了该化合物的光电性质。实验结果表明:化合物 **L** 在乙醇/水的混合溶剂中具有典型的聚集诱导发光性质;在两个不同荧光发射波长下分

别实现了对 Fe^{3+} 的“turn-off”和“turn-on”识别,可以作为一种具有高灵敏性和专一选择性的可视化 Fe^{3+} 荧光探针,探针 **L** 与 Fe^{3+} 配位比为 2:1。探针 **L** 水溶性良好,可以在乙醇/水(V:V, 1:1, Tris-HCl, pH 7.0)体系中使用,使其在生物体系、环境水中检测 Fe^{3+} 含量方面具有潜在应用价值。该化合物的电子亲合势较大,电离势为 5.77 eV,与正电极的功函数(5.5 eV)较接近,有望开发为性能优良的空穴传输材料、电子传输材料等。

参 考 文 献:

- [1] SINGH A, SINGHR, SHELLAIAH M, *et al.*. A new pyrene-based aggregation induced ratiometric emission probe for selective detections of trivalent metal ions and its living cell application [J]. *Sens. Actuator B Chem.*, 2015, 207:338-345.
- [2] DOMAILLE D W, QUE E L, CHANG C J. Synthetic fluorescent sensors for studying the cell biology of metals [J]. *Nat. Chem. Biol.*, 2008, 4(3):168-175.
- [3] LIN W Y, LONG L L, YUAN L, *et al.*. A novel ratiometric fluorescent Fe^{3+} sensor based on a phenanthroimidazole chromophore [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2009, 634(2):262-266.
- [4] AISEN P, WESSLING-RESNICK M, LEIBOLD E A. Iron metabolism [J]. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 1999, 3(2):200-206.
- [5] HAAS J D, BROWNLIE IV T. Iron deficiency and reduced work capacity; a critical review of the research to determine a causal relationship [J]. *J. Nutr.*, 2001, 131(2):676S-690S.
- [6] ROUAULT T A. The role of iron regulatory proteins in mammalian iron homeostasis and disease [J]. *Nat. Chem. Biol.*, 2006, 2(8):406-414.
- [7] CHEN C H, HUNG P J, WAN C F, *et al.*. A turn-on Schiff-base fluorescence sensor for Fe^{3+} ion [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, 38:74-77.
- [8] CHEREDDY N R, SUMAN K, KORRAPATI P S, *et al.*. Design and synthesis of rhodamine based chemosensors for the detection of Fe^{3+} ions [J]. *Dyes Pigm.*, 2012, 95(3):606-613.
- [9] LUO J D, XIE Z L, LAM J W Y, *et al.*. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole [J]. *Chem. Commun.*, 2001, (18):1740-1741.
- [10] YAN Y Y, CHE Z P, YU X, *et al.*. Fluorescence ‘on-off-on’ chemosensor for sequential recognition of Fe^{3+} and Hg^{2+} in water based on tetraphenylethylene motif [J]. *Bioorg. Med. Chem.*, 2013, 21(2):508-513.
- [11] 白玮, 史杨, 宋忱, 等. 荧蒽修饰的四苯基乙烯衍生物:分子合成、聚集增强荧光特性及其对苦味酸的高灵敏度检测 [J]. *化学学报*, 2016, 74(11):893-901.
BAI W, SHI Y, SONG C, *et al.*. Fluoranthene-modified tetraphenylethylene derivatives: synthesis, aggregation-enhanced emission characteristic and their highly sensitive detection of picric acid [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2016, 74(11):893-901. (in Chinese)
- [12] GUPTA S, PAUL K, LUXAMI V. A fluorescent probe with “AIE + ESIPT” characteristics for Cu^{2+} and F^- ions estimation [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2017, 246:653-661.
- [13] LU D Q, HE L, WANG Y Y, *et al.*. Tetraphenylethylene derivative modified DNA oligonucleotide for in situ potassium ion detection and imaging in living cells [J]. *Talanta*, 2017, 167:550-556.
- [14] XU H B, WANG HH, ZHOU S H, *et al.*. A protocol of self-assembled monolayers of fluorescent block molecules for trace $\text{Zn}(\text{II})$ sensing: structures and mechanisms [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(128):106061-106067.
- [15] ZHANG L F, HU W P, YU L P, *et al.*. Click synthesis of a novel triazole bridged AIE active cyclodextrin probe for specific detection of Cd^{2+} [J]. *Chem. Commun.*, 2015, 51(20):4298-4301.

- [16] 孙伟, 胡德禹, 吴志兵, 等. 基于罗丹明的重金属和过渡金属阳离子荧光分子探针研究进展 [J]. 有机化学, 2011, 31(7):997-1010.
SUN W, HU D Y, WU Z B, *et al.*. Research progress of fluorescent molecular probes for heavy and transition metallic cations based on rhodamine fluorophore [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, 2011, 31(7):997-1010. (in Chinese)
- [17] LIU H Y, WAN X J, LIU T Q, *et al.*. Cascade sensitive and selective fluorescence OFF-ON-OFF sensor for Cr^{3+} cation and F^- anion [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2014, 200:191-197.
- [18] YAN L R, YANG M P, LENG X, *et al.*. A new dual-function fluorescent probe of Fe^{3+} for bioimaging and probe- Fe^{3+} complex for selective detection of CN^- [J]. *Tetrahedron*, 2016, 72(29):4361-4367.
- [19] 成春文, 王凤贺, 段伦超, 等. 一种新型罗丹明类荧光分子探针及其对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的选择性识别 [J]. 发光学报, 2014, 35(1):125-130.
CHENG C W, WANG F H, DUAN L C, *et al.*. Synthesis of a new fluorescent probe based on rhodamine and Its performance in selective recognition of $\text{Fe}(\text{III})$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(1):125-130. (in Chinese)
- [20] 黄文君, 吴文辉, 梁嘉香. 基于脱硫反应的硫脲基罗丹明 B 汞离子荧光化学剂量计的合成及分子氢键的影响 [J]. 化学学报, 2012, 70(7):873-880.
HUANG W J, WU W H, LIANG J X. Synthesis of fluorescence chemodosimeters for detection of Hg^{2+} based on desulfurization of thiocarbonyl rhodamine B derivatives and the influence of molecular hydrogen bond [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2012, 70(7):873-880. (in Chinese)
- [21] FAN S M, YANG W G, HAO J F, *et al.*. Cascade OFF-ON-OFF fluorescent probe: dual detection of Fe^{3+} ions and thiols [J]. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2016, 328:129-135.
- [22] 孟文斐, 杨美盼, 成昭, 等. 新型罗丹明 B 类荧光探针的合成及其对 Fe^{3+} 识别研究 [J]. 有机化学, 2014, 34(2):398-402.
MENG W F, YANG M P, CHENG Z, *et al.*. Synthesis of novel rhodamine B fluorescent probe and recognition study to Fe^{3+} [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, 2014, 34(2):398-402. (in Chinese)
- [23] LI S, ZHANG D, XIE X Y, *et al.*. A novel solvent-dependently bifunctional NIR absorptive and fluorescent ratiometric probe for detecting $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ and its application in bioimaging [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2016, 224:661-667.
- [24] 李紫凡, 梅岭, 向宇, 等. 一种增色检测铜离子的新型罗丹明 B 衍生物探针 [J]. 分析化学, 2008, 36(7):915-919.
LI Z F, MEI L, XIANG Y, *et al.*. Novel colorogenic probe of rhodamine B derivative for the detection of copper ion [J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2008, 36(7):915-919. (in Chinese)
- [25] 刘瑞姣, 曾竟. 一种具有聚集诱导发光性质的 Fe^{3+} 荧光探针的合成及性能研究 [J]. 有机化学, 2017, 37(12):3274-3281.
LIU R J, ZENG J. Study on a novel colorimetric and off-on fluorescent chemosensor with aggregation-induced emission effect for detection of Fe^{3+} in aqueous solution [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, 2017, 37(12):3274-3281. (in Chinese)



曾竟(1981-),女,四川自贡人,博士,副教授,2014年于北京师范大学获得博士学位,主要从事有机合成的研究。

E-mail: zengjing800111@163.com