

文章编号: 1000-7032(2022)10-1636-09

基于喹啉基的噁二唑酮类荧光探针合成及对 Fe³⁺ 的识别

徐 衡*, 杨 萍, 桂乃成, 余强红, 陈太杰, 黄荣谊*

(安庆师范大学 化学化工学院, 功能配合物安徽省重点实验室, 安徽 安庆 246011)

摘要: 以8-氨基喹啉为原料通过重氮化、还原、酰化等反应制备了3种新的喹啉基酰肼化合物1~3, 并以其为原料与三光气发生环合反应进一步制备了3种噁二唑酮类化合物4~6。6种新的化合物结构均采用红外光谱、核磁共振谱和质谱等技术以及理论计算进行了深入分析。同时通过热重和荧光光谱等手段对化合物的热学和光学性质进行了测试和分析。结果表明, 合成的6种化合物都具有良好的热稳定性, 且具有较强的固体荧光发射性能。其中, 化合物4~6可作为荧光探针对 Fe³⁺ 离子具有高选择性和灵敏性的检测能力, 其检出限分别为 8.70×10⁻⁶, 1.64×10⁻⁶, 1.01×10⁻⁶ mol/L。此外, 通过理论计算对6种化合物的发光原理也进行了深入分析。

关键词: 8-氨基喹啉; 噁二唑酮; 荧光探针; 铁离子; 密度泛函理论方法

中图分类号: O625.5 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220145

Synthesis of Oxadiazolidone Fluorescent Probes Based on Quinoline Group and Recognition of Fe³⁺ Ions

XU Heng*, YANG Ping, GUI Nai-cheng, YU Qiang-hong, CHEN Tai-jie, HUANG Rong-yi*

(Anhui Key Laboratory of Functional Coordination Compounds, School of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal University, Anqing 246011, China)

* Corresponding Author, E-mail: xuheng312@163.com

Abstract: Three quinolinyl hydrazines 1–3 were prepared from 8-aminoquinoline by diazotization, reduction and acylation reactions, and three oxadiazoles fluorescent probes 4–6 for Fe³⁺ were prepared by cyclization reaction with triphosgene. The structures of the six new compounds were characterized by IR, NMR and MS. At the same time, the thermal and optical properties of these compounds were tested and analyzed by thermogravimetry and fluorescence. The results show that the six compounds have good thermal stability below 190 °C, and have strong solid fluorescence emission properties. Among them, the compounds 4–6 can be used as fluorescent probes to detect Fe³⁺ and are not disturbed by other common metal ions. The detection limits of these probes are 8.70×10⁻⁶, 1.64×10⁻⁶, 1.01×10⁻⁶ mol/L, respectively. Moreover, the theoretical luminescence principle of compounds is analyzed by density functional theory (DFT) calculation.

Key words: 8-aminoquinoline; oxadiazolidone; fluorescent probe; Fe³⁺ ion; density functional theory (DFT)

1 引 言

近年来, 很多金属离子参与了生命的进程, 尤

其是成为生命体不可或缺的微量元素, 如铁、锌、锡、铬、铝等低浓度的无机阳离子在细胞水平上参与了重要的生物和化学转化, 如酶活性调节等^[1-5]。

收稿日期: 2022-04-19; 修订日期: 2022-05-05

基金项目: 国家自然科学基金(21975003); 安庆师范大学创新团队项目资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(21975003); The Program for Innovative Research Team in Anqing Normal University

Fe³⁺ 离子是环境中普遍存在的金属离子, 对所有活细胞的正常功能起着核心作用, 在体内血红蛋白转运氧气过程中扮演着重要角色^[6-8]。然而, 过量摄入这种离子则会对人体产生危害, 特别是体内 Fe³⁺ 离子浓度长期超值会导致多种疾病的发生, 如引发肝功能损害、免疫系统紊乱、心脏病和糖尿病等^[9-12]。因此, Fe³⁺ 离子是研究生物和环境影响最相关、最重要的金属离子之一。

随着工业化进程的加深, 包括 Fe³⁺ 离子在内的大量重金属离子被释放到环境中, 在土壤、水体中积聚, 严重威胁了人类的生命。为此, 开发简单、有效的检测环境和生物体中 Fe³⁺ 离子的方法是十分必要的。目前检测 Fe³⁺ 离子的手段主要有原子吸收光谱、电感耦合等离子体原子发射光谱、电化学和色谱法等^[13-17], 但普遍存在仪器昂贵/维护复杂、样品准备繁琐, 以及需要熟练的操作人员等缺点。相比之下, 荧光探针具有高选择性/灵敏度、快速响应、成本低廉、实时检测和仪器设备相对简单等特点, 因而引起了人们的关注^[18-23]。

荧光材料种类繁多, 其中有机荧光材料以其良好的可调节性、丰富的颜色、高色纯度、通过改变共轭长度可控制其光电性能等特点得到了广泛研究^[24-26]。通常作为荧光材料的有机物可以是含

有高度共轭不饱和和扩展的 π -电子云结构化合物, 或者是具有被电子激发到更高的振动和旋转能量状态的空能级的无序有机物。

在此, 我们通过分子设计合成了具有 π -共轭体系的新型喹啉基酰肼化合物 1~3 和喹啉基噁二唑酮类衍生物 4~6。荧光光谱测定表明合成的 6 种化合物均具有较强的固体荧光发射能力。同时制备了化合物 4~6 的荧光探针, 探测其在不同金属离子存在下溶液荧光的发射行为, 并观察到该 3 种化合物探针对于 Fe³⁺ 离子具有高效荧光猝灭效应, 是良好的 Fe³⁺ 离子荧光探针。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

测试仪器: Nicolet iS50 FTIR 光谱仪 (KBr 压片); STA-409PC 综合热重分析仪; Hitachi 850 型荧光分光光度计; AVANCE AV 400 核磁共振谱仪; AutoSystem-XL GC/Turbomass MS 质谱分析仪。所有合成用试剂均为分析纯, 测试所用溶剂为色谱纯, 均来自于阿拉丁试剂有限公司, 使用前均未提纯。

2.2 实验方法

2.2.1 化合物的合成

化合物 1~6 的合成路线如图 1 所示。

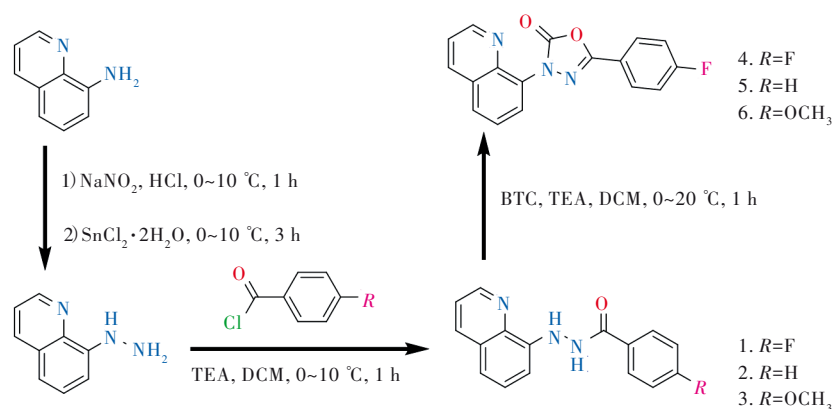


图 1 化合物 1~6 的合成路线

Fig.1 Synthesis route of compounds 1-6

2.2.2 8-胍基喹啉中间体的合成

按照文献[27]以 8-氨基喹啉为原料通过重氮化、还原反应制备 8-胍基喹啉。

2.2.3 喹啉基酰肼化合物 1~3 的合成

4-氟-N'-(8-喹啉基)苯甲酰肼(1)。将 4-氟苯甲酰氯(0.99 g, 62.80 mmol)用 10 mL 二氯甲烷(DCM)稀释。称取干燥后的 8-胍基喹啉(10.00

g, 62.81 mmol)用 20 mL 的 DCM 溶解, 加入三乙胺(10.60 g, 94.22 mmol), 在氮气保护下降温至 0~10 °C, 并在该温度下缓慢滴加 4-氟苯甲酰氯的 DCM 溶液, 滴加完毕后继续搅拌半小时。反应完成后将反应液分别用水和 NaHCO₃ 水溶液洗涤, 用 DCM(50 mL)萃取, 合并有机层, 真空浓缩有机相。浓缩物用乙酸乙酯/石油醚(EA/PE)体积比为

1:2重结晶,得到4-氟-N'-(8-喹啉基)苯甲酰肼固体 15.95 g, Yield: 90.30%, m. p.: 160.4~161.3 °C。IR: 3 258.98, 3 321.41, 1 655.83, 1 230.23 cm^{-1} 。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.74(d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 8.85(dd, *J* = 4.2, 1.7 Hz, 1H), 8.44(d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 8.31(dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 1H), 8.10~8.00(m, 2H), 7.58(dd, *J* = 8.3, 4.2 Hz, 1H), 7.44(d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.41~7.30(m, 3H), 6.99(dd, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H)。¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 165.42, 165.07, 162.94, 147.83, 144.86, 137.16, 135.99, 130.15, 130.06, 129.32, 129.29, 128.07, 127.22, 121.82, 117.12, 115.58, 115.36, 107.59。10⁻⁶(ppm)。MS(ESI-): *m/z* 279.95 ([M-H]⁻, 计算值 280.09, 100%)。

N'-(8-喹啉基)苯甲酰肼(2)。合成时将 对氟苯甲酰氯 更换成 苯甲酰氯, 其他合成步骤与化合物 1 的合成方法一致。Yield: 90.20%, m. p.: 154.8~155.6 °C。IR: 3 300.64, 3 331.84, 1 637.96 cm^{-1} 。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.72(s, 1H), 8.86(dd, *J* = 4.2, 1.7 Hz, 1H), 8.44(s, 1H), 8.31(dd, *J* = 8.4, 1.7 Hz, 1H), 8.02~7.95(m, 2H), 7.65~7.54(m, 2H), 7.58~7.49(m, 2H), 7.43(t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.33(dd, *J* = 8.2, 1.3 Hz, 1H), 7.00(dd, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 1H)。¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 166.07, 147.82, 144.90, 137.18, 135.99, 132.83, 131.71, 128.47, 128.06, 127.39, 127.22, 121.81, 117.09, 107.61。10⁻⁶(ppm)。MS(ESI-): *m/z* 261.95 ([M-H]⁻, 计算值 262.10, 100%)。

甲氧基-N'-(8-喹啉基)苯甲酰肼(3)。合成时将 对氟苯甲酰氯 更换成 4-甲氧基苯甲酰氯, 其他合成步骤与化合物 1 的合成方法一致。Yield: 56.00%, m. p.: 180.7~182.2 °C。IR: 3 257.04, 3 342.88, 1 644.49, 1 259.17, 1 022.64 cm^{-1} 。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.58(d, *J* = 3.0 Hz, 1H), 8.85(dd, *J* = 4.2, 1.7 Hz, 1H), 8.38(d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 8.31(dd, *J* = 8.4, 1.7 Hz, 1H), 8.00~7.92(m, 2H), 7.57(dd, *J* = 8.3, 4.2 Hz, 1H), 7.42(t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.32(dd, *J* = 8.2, 1.3 Hz, 1H), 7.10~7.02(m, 2H), 6.97(dd, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 3.84(s, 3H)。¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 165.59, 161.98, 147.78, 145.08, 137.18, 135.97, 129.26, 128.05, 127.21, 124.96, 121.78, 117.00, 113.71, 107.60, 55.38。10⁻⁶(ppm)。MS(ESI-): *m/z* 292.00 ([M-H]⁻,

计算值 292.11, 100%)。

2.2.4 喹啉基噁二唑酮化合物 4~6 的合成

5-(4-氟苯基)-3-(8-喹啉基)-1,3,4-噁二唑-2-酮(4)。将三光气(3.59 g, 12.09 mmol)用 10 mL DCM 溶解。称取干燥后的 4-氟-N'-(8-喹啉基)苯甲酰肼(10.00 g, 35.55 mmol)用 20 mL DCM 溶解, 加入三乙胺(12.59 g, 124.43 mmol), 在氮气保护下降温至 0~10 °C, 并在该温度下逐滴滴加三光气的 THF 溶液, 滴加完毕后继续搅拌半小时。反应完成后过滤, 滤液在 40 °C 下, 真空浓缩至干, 加入 EA 搅拌后过滤继续浓缩至干。加入 PE 后搅拌, 过滤得 5-(4-氟苯基)-3-(8-喹啉基)-1,3,4-噁二唑-2-酮固体 10.1 g。Yield: 90.20%, m. p.: 174.4~176.0 °C。IR: 1 782.11, 1 226.29 cm^{-1} 。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.98(dd, *J* = 4.3, 1.7 Hz, 1H), 8.56(dd, *J* = 8.4, 1.7 Hz, 1H), 8.25(dd, *J* = 8.3, 1.4 Hz, 1H), 8.13(dd, *J* = 7.3, 1.4 Hz, 1H), 8.09~7.93(m, 2H), 7.81(dd, *J* = 8.3, 7.3 Hz, 1H), 7.69(dd, *J* = 8.3, 4.2 Hz, 1H), 7.51~7.33(m, 2H)。¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 165.28, 162.79, 152.44, 151.59, 142.99, 136.61, 131.73, 130.66, 129.44, 128.78, 128.15, 126.28, 122.57, 120.01, 116.64。10⁻⁶(ppm)。MS(ESI+): *m/z* 308.00 ([M+H]⁺, 计算值 308.08, 100%)。

5-苯基-3-(8-喹啉基)-1,3,4-噁二唑-2-酮(5)。合成时将 N'-(8-喹啉基)苯甲酰肼 替换 4-氟-N'-(8-喹啉基)苯甲酰肼, 其他合成步骤与化合物 4 的合成方法一致。Yield: 78.53%, m. p.: 140.5~141.5 °C。IR: 1 783.25 cm^{-1} 。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.98(dd, *J* = 4.2, 1.7 Hz, 1H), 8.56(dd, *J* = 8.4, 1.7 Hz, 1H), 8.25(dd, *J* = 8.3, 1.4 Hz, 1H), 8.14(dd, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 1H), 7.95~7.88(m, 2H), 7.81(dd, *J* = 8.3, 7.4 Hz, 1H), 7.73~7.66(m, 1H), 7.66~7.56(m, 3H)。¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 153.15, 152.44, 151.59, 143.02, 136.61, 131.93, 131.77, 130.66, 129.46, 129.38, 128.78, 126.29, 125.44, 123.38, 122.57。10⁻⁶(ppm)。MS(ESI+): *m/z* 290.10 ([MH]⁺, 计算值 290.09, 100%)。

5-(4-甲氧基苯基)-3-(8-喹啉基)-1,3,4-噁二唑-2-酮(6)。合成时用 4-甲氧基-N'-(8-喹啉基)苯甲酰肼 代替 4-氟-N'-(8-喹啉基)苯甲酰肼, 其他合成步骤与化合物 4 的合成方法一致。Yield: 67.00%, m. p.: 200.7~201.1 °C。IR: 1 784.17,

1 181.1, 1 126.32 cm⁻¹。 ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.98 (dd, *J* = 4.2, 1.7 Hz, 1H), 8.56 (dd, *J* = 8.4, 1.7 Hz, 1H), 8.24 (dd, *J* = 8.3, 1.4 Hz, 1H), 8.12 (dd, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 1H), 7.84 (dd, *J* = 8.3, 6.2 Hz, 2H), 7.79 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.68 (dd, *J* = 8.3, 4.2 Hz, 1H), 7.19~7.11 (m, 2H), 3.86 (s, 3H)。 ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 162.00, 153.21, 152.48, 151.55, 143.03, 136.60, 131.89, 130.56, 129.46, 128.77, 127.33, 126.29, 122.55, 115.63, 114.87, 55.50。 10⁻⁶(ppm)。 MS (ESI⁺): *m/z* 320.05([MH]⁺, 计算值 320.10, 100%)。

2.3 荧光检测试验

首先研究了化合物 1~6 的固态发光性能, 其次研究了金属阳离子对化合物 4~6 溶液荧光性能的影响, 最后研究了化合物 4~6 作为荧光探针对于 Fe³⁺ 的检测能力。

(1) 溶液的配制: 称取化合物 4~6 溶于 THF 中, 定容配制 0.50 g/L (浓度分别为 1.60, 1.70, 1.60 mmol/L) 的探针溶液备用。称取适量的各类金属硝酸盐或水合金属硝酸盐溶于 20 mL 水溶液, 再定容至 100 mL, 配制 0.10 mol/L 的金属离子水溶液, 备用。

(2) 荧光探针检测阳离子: 用移液枪吸取 2 mL 探针溶液置于比色皿中, 加入 40 μL 已配制的待测离子的水溶液, 测得其荧光发射光谱, 检测 14 种不同金属离子 (K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Pb²⁺, Hg²⁺) 对化合物溶液荧光性能的影响。同一化合物探针测试条件相同, 其中化合物 4 的激发波长 359 nm, 化合物 5 的激发波长 347 nm, 化合物 6 的激发波长 345 nm。

(3) 荧光探针识别 Fe³⁺ 离子: 每种探针溶液均用移液枪吸取 2 mL 置于比色皿中, 逐步加入配制好的 0.10 mol/L 的 Fe³⁺ 离子溶液, 测得其荧光发射光谱, 激发波长均为 338 nm。

(4) 荧光探针识别 Fe³⁺ 的离子竞争实验: 每种探针溶液均用移液枪吸取 2 mL 置于比色皿中; 先分别加入 20 μL 除 Fe³⁺ 以外的其他 13 种金属离子, 测得其荧光发射光谱; 再继续加入 20 μL Fe³⁺ 离子溶液, 测得混合离子溶液的发射光谱; 激发波长均为 338 nm。

3 结果与讨论

3.1 热重分析

为了确定所合成的 6 个化合物的热稳定性, 在

氮气氛围下对其进行热分解实验, 测定的温度范围为 25~500 °C, 升温速率设置为 10 °C/min, 其热失重曲线如图 2 所示。对于合成的喹啉基酰肼类化合物 1~3, 其起始分解温度分别为 195, 200, 210 °C, 并均经历了两个热失重过程; 对于合成的喹啉基噁二唑酮衍生物 4~6, 其分解温度均高于其相应的喹啉基酰肼化合物, 大约在 300 °C 时开始分解, 且均经历了一个快速的失重过程。热重分析结果表明, 所合成的 6 种化合物都具有较好的热稳定性。

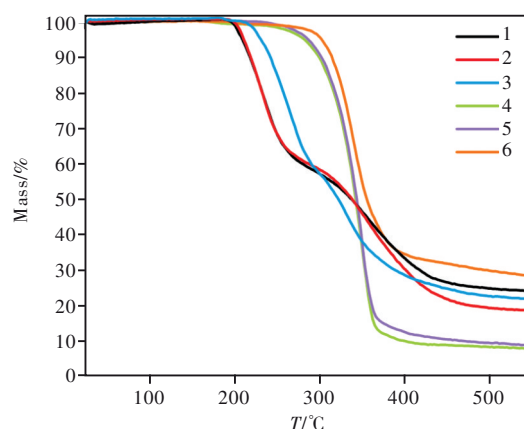


图2 化合物 1~6 的热重曲线

Fig.2 Thermogravimetric curve of compounds 1-6

3.2 固体荧光分析

化合物 1~6 在 320 nm 波长激发下, 均有很强的荧光发射, 其固体粉末荧光光谱如图 3 所示。化合物 1~3 的发射峰分别为 432, 431, 429 nm, 化合物 4~6 的发射峰分别为 394, 390~426, 387 nm。相对于 8-氨基喹啉 (8-aql) 459 nm 的发射峰^[28], 化合物 1~3 发射光谱蓝移了 27~20 nm, 其主要是由于喹啉的氨基氢被酰胺基团取代导致能隙增大所致。而化合物 4~6 相比较化合物 1~3 而言, 荧光发射光谱继续蓝移了 40 nm 左右, 且相对于化合物 1~3 发射光强度明显变弱, 这是由于喹啉环和苯环之间成功地引入了噁二唑酮环, 破坏了 8-氨基喹啉分子的氨基的 p-轨道和喹啉环 π-轨道共轭性, 共轭体系减小, 能隙增大, 分子的发射光谱继续向短波位移, 发射光强度减小。

为了进一步理解发光和电子跃迁机理, 我们利用密度泛函理论 (DFT) 和含时密度泛函理论 (TD-DFT) 对 6 个标题化合物进行了理论分析。采用 cam-b3lyp 密度泛函方法, 在 6-311g(d, p) 基组级别下获得了 8-aql 和 6 个化合物的稳定几何构型, 其前线分子轨道和能级如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 8-aql 和化合物 1~3 的最低空轨道

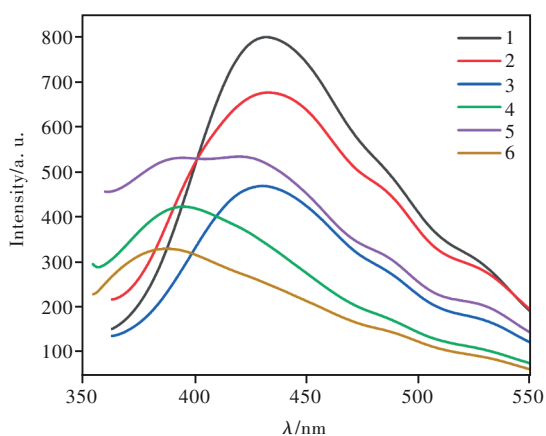


图3 化合物1~6的固体发射光谱

Fig.3 The emission spectra of compounds 1-6

(LUMO)基本上分布在喹啉环和氨基的氮原子上,而化合物4~6由于存在噁二唑酮环,破坏了氨基氮原子的p-轨道和喹啉环 π -轨道的共面性,其LUMO主要分布在喹啉环上,且其LUMO能级降低的幅度比化合物1~3的大。对于最高占有轨道(HOMO),8-aql和化合物1~3较相似,也主要分布在8-aql骨架上,而化合物4~6却分布于整个分子

骨架上。相较于8-aql,6个化合物的HOMO的能级也发生了不同程度的降低。从分子轨道分布特征来看,6个标题化合物的HOMO和LUMO均为离域的 π -轨道,因此,其具有良好的发光性质,与实验结果一致。从计算的LUMO和HOMO能级差来看,6个标题化合物的能极差大于8-aql,所以其光谱要发生蓝移,这也与上述实验结果一致。另外,在同样方法和基组级别下,计算了 $S_0 \rightarrow S_1$ 单电子垂直跃迁,如图4所示。对于8-aql和化合物1~5, $S_0 \rightarrow S_1$ 电子跃迁主要为HOMO \rightarrow LUMO跃迁,其贡献都在85%以上,而化合物6电子跃迁为HOMO \rightarrow LUMO(79%)和HOMO-1 \rightarrow LUMO(13%)跃迁。从分子轨道分布来看,化合物1~3的电子跃迁过程为本体跃迁,而化合物4~6为本体跃迁和电荷转移的复合跃迁。从计算的化合物的光学能隙(E_g)14(2),4.13(3),4.37(4),4.36(5),4.27(6)eV来看,化合物1~6的 E_g 值均大于8-aql,所以其光谱峰均发生了蓝移,且化合物4~6的 E_g 大于化合物1~3,所以化合物4~6发射峰蓝移程度更大,计算结果和实验结果一致。

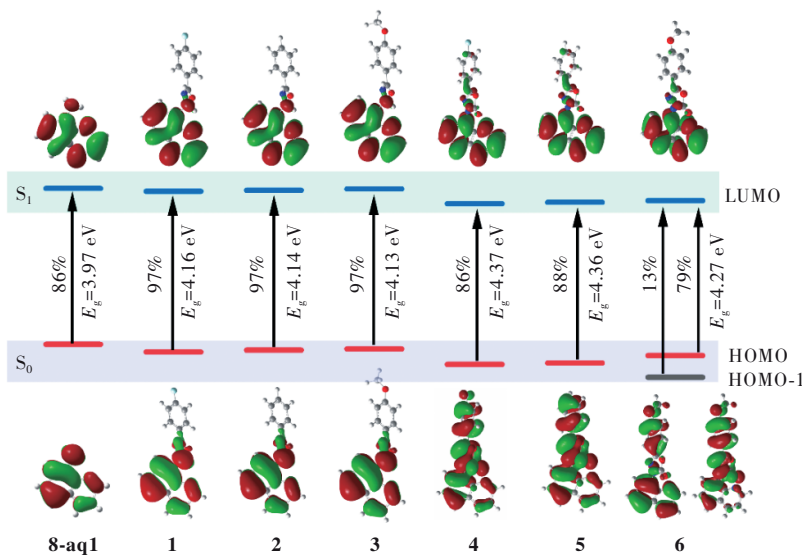


图4 化合物1~6的单电子跃迁图

Fig.4 The computed excitation of compounds 1-6

3.3 3种荧光探针分析

3.3.1 对金属离子的选择性识别

基于化合物4~6具有良好的热稳定性和固体荧光性能,我们将其作为荧光探针来检测金属离子。将40 μ L 14种常见的无机金属离子水溶液(K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+})分别移入到2 mL含化合物4~6探针的THF溶液中进行荧光识别性能的研究,

实验结果如图5所示。

由图5可以看出,除了 Fe^{3+} 离子,其他金属离子加入时,3种荧光探针的发射波长及强度改变较小;当加入 Fe^{3+} 时,3种荧光探针均发生荧光猝灭,且发射峰发生红移。这一特征表明,制备的化合物4~6均可以作为检测 Fe^{3+} 离子的选择性荧光探针。该类型的荧光猝灭可能是由于化合物4~6均属于含芳香环的富电子底物,可以通过供体-受体相互作用很容

易地与顺磁性的 Fe³⁺ 离子结合, 共轭体增大, 发射峰向长波位移, 同时猝灭富电子底物的发光^[29-30]。当这

种相互作用发生在荧光材料与特定的离子之间时, 就会表现出荧光材料对所选离子的检测能力。

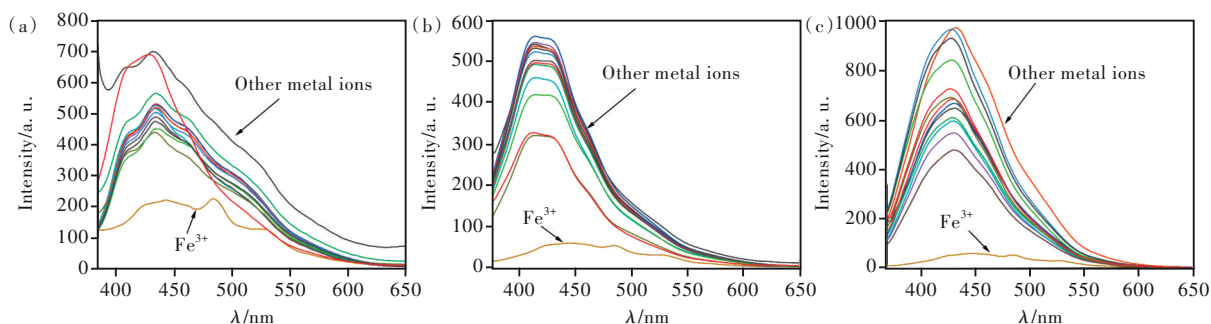


图 5 化合物 4(a)、5(b)、6(c) 的 THF 溶液对金属阳离子的荧光识别。

Fig.5 The metal cation recognition of compounds 4(a), 5(b), 6(c) in THF.

3.3.2 对 Fe³⁺ 的滴定实验

上述实验表明, 化合物 4~6 对 Fe³⁺ 具有非常强的荧光识别能力, 为此我们通过改变滴加的 Fe³⁺ 的量, 研究 Fe³⁺ 浓度对化合物荧光猝灭的影响。如图 6 所示, 随着离子浓度的增加, 3 种化合物的相对荧光强度快速减弱。由表 1 可见, 当 Fe³⁺ 浓度在 2.0×10⁻⁵ ~ 5.2×10⁻⁴ mol/L 范围内时, 化合物 4 的相对荧光强度与离子浓度呈线

性关系; 当 Fe³⁺ 浓度在 1.0×10⁻⁵ ~ 7.6×10⁻⁴ mol/L 范围内时, 化合物 5 的相对荧光强度与离子浓度呈线性关系; 当 Fe³⁺ 浓度在 1.0×10⁻⁵ ~ 4.0×10⁻⁴ mol/L 范围内时, 化合物 6 的相对荧光强度与离子浓度呈线性关系。同时通过计算还得出化合物 4~6 的检出限 (LOD) *D* 分别为 8.70×10⁻⁶, 1.64×10⁻⁶, 1.01×10⁻⁶ mol/L (*D* = 3*S*/*σ*, *S* 为空白标准偏差, *σ* = *K*_{sv})。

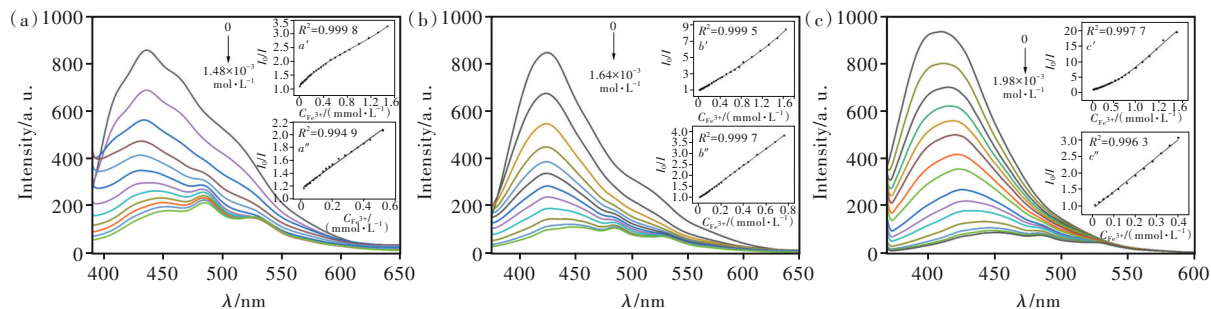


图 6 化合物 4(a)、5(b)、6(c) 随 Fe³⁺ 浓度增加荧光强度的变化曲线。

Fig.6 The fluorescence intensity curve of compounds 4(a), 5(b), 6(c) with the increase of Fe³⁺ concentration.

表 1 化合物 4~6 的 I₀/I 值与 Fe³⁺ 浓度的关系

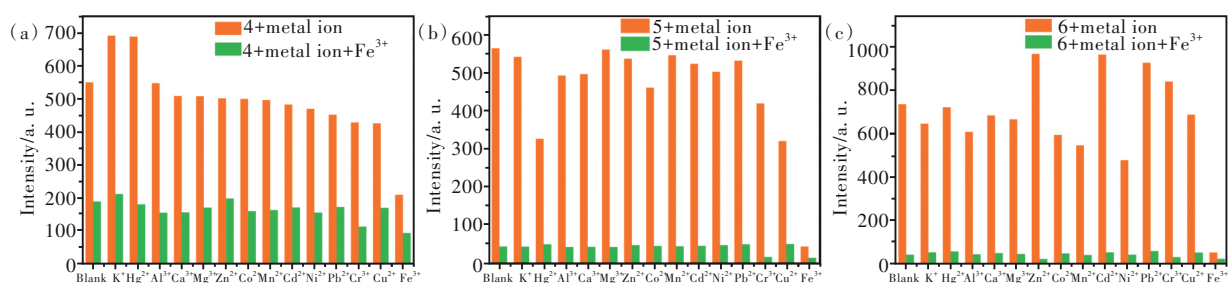
Tab. 1 The relationship between the I₀/I value of the compounds 4-6 and the concentration of Fe³⁺

化合物	方程	回归系数 (R ²)	线性浓度范围
4	$I_0/I = 1.16004 + 1.784 \times 10^{-6} [Fe^{3+}]$	0.994 9	2.0×10 ⁻⁵ ~ 5.2×10 ⁻⁴
5	$I_0/I = 0.95524 + 3.807 \times 10^{-6} [Fe^{3+}]$	0.999 7	1.0×10 ⁻⁵ ~ 7.6×10 ⁻⁴
6	$I_0/I = 0.92818 + 5.206 \times 10^{-6} [Fe^{3+}]$	0.996 3	1.0×10 ⁻⁵ ~ 4.0×10 ⁻⁴

3.3.3 共存离子对 Fe³⁺ 荧光识别的影响

在实际的生物和环境系统中, 被检测样品常常是多离子共存, 所以探针的高选择性是评价其性能的一个非常重要的特征, 为此我们研究了一些常见离子 (K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺,

Pb²⁺, Hg²⁺) 的存在对化合物 4~6 检测 Fe³⁺ 的影响 (图 7)。如图 7 所示, 加入等量的 Fe³⁺ 和其他金属离子的化合物的溶液, 与未加 Fe³⁺ 的相比, 其荧光强度显著下降。这表明, 该 3 种探针在共存离子存在下对 Fe³⁺ 均具有较高的选择性, 为其进一步应用提供了可能。

图7 化合物4~6对 Fe^{3+} 的离子干扰柱状图Fig.7 Ionic interference histograms of compounds 4-6 with Fe^{3+} ion

4 结 论

本文以8-氨基喹啉为起始原料设计合成了喹啉基酰肼、喹啉基噁二唑酮等6种新的化合物;通过红外光谱、核磁共振谱和质谱对结构进行表征;通过热重和荧光光谱对性质进行了分析;通过理论计算对目标化合物发光原理进行了探讨。6种化合物均具有良好的热稳定性和固体荧光性能,可作为潜在的荧光材料。其中利用3种噁二唑酮

类化合物作为荧光探针针对14种常见金属离子进行了识别,结果表明,3种探针对 Fe^{3+} 均具有较强的荧光识别性能和良好的灵敏度;且离子干扰实验结果表明,探针抗金属离子干扰能力较强,可快速、高效地检测环境中的微量 Fe^{3+} 。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220145>.

参 考 文 献:

- [1] GUPTA A, KUMAR N. A review of mechanisms for fluorescent “turn-on” probes to detect Al^{3+} ions [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(108): 106413-106434.
- [2] LV R, WANG J Y, ZHANG Y P, *et al.* An amino-decorated dual-functional metal-organic framework for highly selective sensing of $\text{Cr}(\text{III})$ and $\text{Cr}(\text{VI})$ ions and detection of nitroaromatic explosives [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4(40): 15494-15500.
- [3] ROTHE C, CHIANG C J, JANKUS V, *et al.* Ionic iridium (III) complexes with bulky side groups for use in light emitting cells: reduction of concentration quenching [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19(13): 2038-2044.
- [4] ROHINI G, RAMAIAH K, SREEKANTH A. Naphthalene dianhydride based selective detection targetable fluorescent probe for monitoring exogenous iron in living cells [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2018, 59(43): 3858-3862.
- [5] 刘丽, 胡润泽, 徐陈, 等. 镧系 Eu^{3+} 配合物修饰的分子印迹聚合物荧光探针制备及其对血红蛋白的传感检测 [J]. *发光学报*, 2022, 43(6): 944-951.
 LIU L, HU R Z, XU C, *et al.* Preparation of molecularly imprinted polymer fluorescence probe modified by lanthanide Eu^{3+} complex and hemoglobin sensing detection [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(6): 944-951. (in English)
- [6] ELSUCCARY S A A, SALEM A A. Novel flow injection analysis methods for the determination of total iron in blood serum and water [J]. *Talanta*, 2015, 131: 108-115.
- [7] PANTOPOULOS K, PORWAL S K, TARTAKOFF A, *et al.* Mechanisms of mammalian iron homeostasis [J]. *Biochemistry*, 2012, 51(29): 5705-5724.
- [8] ROUAULT T A. The role of iron regulatory proteins in mammalian iron homeostasis and disease [J]. *Nat. Chem. Biol.*, 2006, 2(8): 406-414.
- [9] BOGALE R F, CHEN Y Z, YE J W, *et al.* Highly selective and sensitive detection of 4-nitrophenol and Fe^{3+} ion based on a luminescent layered terbium(III) coordination polymer [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2017, 245: 171-178.
- [10] VERMA C, TAPADIA K, SONI A B. Determination of iron (III) in food, biological and environmental samples [J]. *Food Chem.*, 2017, 221: 1415-1420.
- [11] SCHNEIDER S A, BHATIA K P. Three faces of the same gene: *FA2H* links neurodegeneration with brain iron accumulation,

- leukodystrophies, and hereditary spastic paraplegias [J]. *Ann. Neurol.*, 2010, 68(5): 575-577.
- [12] GHOSH A, MANDAL S, DAS S, *et al.* Insights into the phenomenon of acquisition and accumulation of Fe³⁺ in *Hygrophi-la spinosa* through fluorimetry and fluorescence images [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2020, 61(9): 151520-1-6.
- [13] KRATZER J, BOUŠEK J, STURGEON R E, *et al.* Determination of bismuth by dielectric barrier discharge atomic absorption spectrometry coupled with hydride generation: method optimization and evaluation of analytical performance [J]. *Anal. Chem.*, 2014, 86(19): 9620-9625.
- [14] BAŞOĞLU A, TOSUN G, OCAK M, *et al.* Simple time-saving method for iron determination based on fluorescence quenching of an azaflavanon-3-ol compound [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2015, 63(10): 2654-2659.
- [15] 郑德论, 张锐龙, 张彩云, 等. 石墨烯复合功能材料及其在重金属离子检测的电化学研究与应用 [J]. *化学世界*, 2020, 61(1): 16-32.
- ZHENG D L, ZHANG R L, ZHANG C Y, *et al.* Research and application of graphene functional materials composite and their electrochemical in heavy metal ion detection [J]. *Chem. World*, 2020, 61(1): 16-32. (in Chinese)
- [16] SHERVEDANI R K, HATEFI-MEHRJARDI A, ASADI-FARSANI A. Sensitive determination of iron (Ⅲ) by gold electrode modified with 2-mercaptosuccinic acid self-assembled monolayer [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2007, 601(2): 164-171.
- [17] SONG Y Q, MA Z Y, FANG H C, *et al.* Au sputtered paper chromatography tandem Raman platform for sensitive detection of heavy metal ions [J]. *ACS Sens.*, 2020, 5(5): 1455-1464.
- [18] 贾慧劫, 韩利民, 竺宁, 等. 乙酰基二茂铁苯并噁唑探针对于 Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ 识别性能的研究 [J]. *有机化学*, 2019, 39(6): 1753-1760.
- JIA H J, HAN L M, ZHU N, *et al.* A study on recognition property of acetylferrocenyl benzothiazole to Al³⁺, Cr³⁺ and Fe³⁺ [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, 2019, 39(6): 1753-1760. (in Chinese)
- [19] GAO J, HE Y Q, CHEN Y C, *et al.* Reversible FRET fluorescent probe for ratiometric tracking of endogenous Fe³⁺ in ferroptosis [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(15): 10920-10927.
- [20] ZHU C C, WANG M J, QIU L, *et al.* A mitochondria-targeting fluorescent Fe³⁺ probe and its application in labile Fe³⁺ monitoring *via* imaging and flow cytometry [J]. *Dyes Pigm.*, 2018, 157: 328-333.
- [21] LU H F, XU L C, WANG H, *et al.* 7, 11-diphenyl-8*H*-acenaphth[1, 2-*f*] isoindole-8, 10 (9*H*)-Dione functionalized polysiloxane with aggregation-induced emission: synthesis and highly sensitive detection for Fe³⁺ [J]. *Dyes Pigm.*, 2021, 193: 109463.
- [22] LI B, GU X, WANG M H, *et al.* A novel “off-on-off” fluorescent probe for sensing of Fe³⁺ and F⁻ successively in aqueous solution and its application in cells [J]. *Dyes Pigm.*, 2021, 194: 109637.
- [23] WANG X, XIONG H, CHEN T H, *et al.* A phosphorus-doped g-C₃N₄ nanosheets as an efficient and sensitive fluorescent probe for Fe³⁺ detection [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 119: 111393-1-8.
- [24] WANG G Q, LIU X Q, CAI S K, *et al.* A pyrene fluorescent probe for rapid detection of ferric ions [J]. *J. Fluoresc.*, 2021, 31(3): 713-718.
- [25] HOU L J, LIU T, GONG Y L, *et al.* A turn-on Schiff base fluorescent probe for the exogenous and endogenous Fe³⁺ ion sensing and bioimaging of living cells [J]. *New J. Chem.*, 2020, 44(45): 19642-19649.
- [26] CAO X R, ZHANG F F, BAI Y J, *et al.* A highly selective “turn-on” fluorescent probe for detection of Fe³⁺ in cells [J]. *J. Fluoresc.*, 2019, 29(2): 425-434.
- [27] BRUEL A, LOGÉ C, DE TAUZIA M L, *et al.* Synthesis and biological evaluation of new 5-benzylated 4-oxo-3, 4-dihydro-5*H*-pyridazino[4, 5-*b*] indoles as PI3K α inhibitors [J]. *Eur. J. Med. Chem.*, 2012, 57: 225-233.
- [28] 徐衡, 熊志, 朱昌海, 等. 8-氨基喹啉席夫碱锌配合物的合成, 晶体结构及发光性质 [J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(2): 286-291.
- XU H, XIONG Z, ZHU C H, *et al.* Synthesis, crystal Structure and luminescence property of a zinc complex containing 8-aminoquinoline Schiff base ligand [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2018, 47(2): 286-291. (in Chinese)
- [29] 高勇, 汪军, 付姝, 等. 水溶性罗丹明基 Fe³⁺ 荧光探针及其在细胞成像中的应用 [J]. *有机化学*, 2017, 37(3): 617-623.
- GAO Y, WANG J, FU M, *et al.* A water-soluble rhodamine-based fluorescent probe for Fe³⁺ and its application in live

cell imaging [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, 2017, 37(3): 617-623. (in Chinese)

- [30] ZHANG Z X, LI F, HE C Y, *et al.* Novel Fe³⁺ fluorescence probe based on the charge-transfer (CT) molecules [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2018, 255: 1878-1883.



徐衡(1968-),女,安徽安庆人,硕士,教授,硕士生导师,2002年于安徽师范大学获得硕士学位,主要从事功能材料的设计及应用方面的研究。

E-mail: xuheng312@163.com



黄荣谊(1975-),男,安徽肥西人,硕士,教授,硕士生导师,2008年于安徽师范大学获得硕士学位,主要从事功能材料的设计及应用方面的研究。

E-mail: huangry@aqnu.edu.cn