

光谱法研究 1,3-硫杂杯[4]罗丹明乙二胺酰胺衍生物对 Fe³⁺ 的探针性能

张文娟¹, 郑相勇¹, 曾 晞¹, 牟 兰^{1*}, 大和武彦²

1. 贵州省大环化学及超分子化学重点实验室, 贵州 贵阳 550025

2. 佐贺大学理工学部应用化学系, 日本 佐贺 840-8502

摘要 利用硫杂杯[4]芳烃衍生物与罗丹明乙二胺发生酰化反应, 合成了 2 个具有双罗丹明基团的 1,3-硫杂杯[4]罗丹明乙二胺酰胺衍生物。在实验条件下, 衍生物与 Fe³⁺ 均能形成 1:1 配合物, 配合物的形成诱导了衍生物分子中罗丹明基螺环开环, 而表现出良好的荧光和比色探针性能。1,3-硫杂杯[4]罗丹明酰胺-2,4-酯对 Fe³⁺ 的选择性高于 1,3-硫杂杯[4]罗丹明酰胺-2,4-酸。光谱法考察了探针对于 Fe³⁺ 响应的分析特征, 测定了合成样品。

关键词 1,3-硫杂杯[4]罗丹明乙二胺酰胺衍生物; 荧光及比色探针 Fe³⁺

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)08-2156-05

引言

杯芳烃是一类多功能大环化合物, 在分子探针、分子器件、传感器等领域有着广泛应用^[1]。作为识别主体, 通过配合及超分子作用识别离子、分子等客体, 可作为传感器及敏感材料用于分析检测^[2-5]。硫杂杯芳烃是以含硫原子基团代替经典杯芳烃的桥联亚甲基而形成的一类新型杯芳烃, 这类杯芳烃在主客体识别、络合及可修饰性能等方面优于经典杯芳烃^[6,7]。在硫杂杯芳烃母体上连接不同性质荧光基团进行结构修饰, 可改善识别主体分子的整体结构, 改变传统荧光染料的性能, 使其具有更高灵敏度, 更有效识别能力, 更加有利于分析检测。文献报道了利用卟啉、喹啉、芘、萘等荧光基团修饰多种硫杂杯芳烃作为分子、离子荧光探针^[8-10]。但这类探针能有效识别的金属离子种类有限, 用于修饰的荧光团不多, 并且很多是基于荧光猝灭效应。

在硫杂杯芳烃衍生物荧光探针的研究中, 选择罗丹明衍生物作荧光修饰单元, 对杯芳烃下缘进行改造和官能化, 利用空间效应、极性差异、屏蔽作用及诱导效应的影响实现选择性和灵敏度的提高。本文报道用氨基烷基罗丹明 B 内酰胺对 1,3 交替硫杂杯[4]芳烃下缘酚羟基进行修饰, 合成了 1,3-硫杂杯[4]罗丹明乙二胺酰胺-2,4-酯(1)及 1,3-硫杂杯[4]罗丹明乙二胺酰胺-2,4-酸(2)衍生物, 各中间产物和目标化

合物结构经 NMR, MS, IR 以及元素分析表征, 分子结构见图 1。用荧光及吸收光谱法考察了衍生物对不同金属离子识别响应的性质。结果显示, 两种衍生物均对 Fe³⁺ 呈现荧光和可见吸收增强效应, 是一类新型金属离子荧光探针试剂。

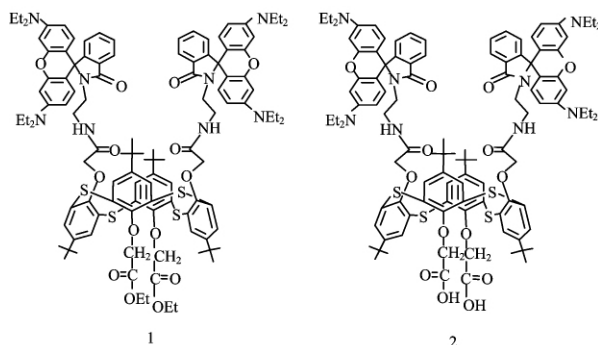


Fig 1 Structures of derivatives

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

使用仪器和试剂均参照文献^[11]。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的配制

衍生物(1)和(2)的储备液配成 $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙

收稿日期: 2010-02-01, 修订日期: 2010-06-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(20767001), 贵州省优秀科技人才省长基金项目(200617)和贵州大学人才基金项目(2007039)资助

作者简介: 张文娟, 女, 1983 年生, 贵州大学化学与化工学院在读研究生

* 通讯联系人 e-mail: scilmou@gzu.edu.cn

醇溶液, Fe^{3+} 及其他实验金属离子均配制成 $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇溶液; Tris-HCl 缓冲溶液配成 $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 调制成 pH 6.0 或 6.5。

1.2.2 光谱实验方法

在一系列 10.0 mL 容量瓶中分别加入适量衍生物(1)或(2)储备液, Tris-HCl 溶液(1.0 mL), Fe^{3+} 或其他金属离子溶液。乙醇-水溶液(9/1 或 2/1, φ)稀释至刻度摇匀测量。以激发波长 555 nm 测定 578 nm 荧光发射。

2 结果和讨论

2.1 光谱性质

2.1.1 衍生物对金属离子的响应

综合了溶液介质、酸度、极性以及缓冲溶液用量等对衍生物光谱性质及配合物形成的影响, 缓冲溶液控制体系 pH 为 6.0 左右, 乙醇-水(9:1, φ) 为溶液介质, 分别测定衍生物(1)或(2)的荧光和吸收光谱。衍生物在此条件下没有观察到显著的荧光发射或可见吸收。相同条件下, 分别加入不同的金属离子后衍生物溶液的荧光和吸收变化见图 2。 Fe^{3+} 能

使衍生物(1)溶液的荧光发射相对强度增加 40 倍, 同时吸光度增强, 颜色由无色变红。 Cr^{3+} 使其荧光相对强度增加 22 倍, 吸收增强, 而 Cu^{2+} 的加入使荧光相对强度增加只有 5 倍。其他常见的一些碱金属、碱土金属及过渡金属等金属离子如 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} 和 Sr^{2+} 与衍生物没有明显作用。同样, 在 pH 为 6.5 的衍生物(2)乙醇-水(2:1, φ) 溶液中, 也观察到同样现象, 只是同种离子对两种衍生物响应灵敏度存在差别。通常罗丹明类探针与金属离子作用时, 离子的配合作用能诱导罗丹明基团螺环开环, 产生荧光和吸收增强, 这与我们的前期工作及相关资料报道一致^[11-13]。

2.1.2 Fe^{3+} -衍生物配合物荧光性质

采用摩尔比和连续变量法, 通过光谱滴定实验(图 3), 获得衍生物(1)或(2)与 Fe^{3+} 配合物的作用比均为 1:1。并计算^[14]得配合物的稳定常数分别为 3.04×10^4 及 $4.89 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (荧光法)和 2.52×10^4 及 $7.45 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (吸收法)。以罗丹明 B 乙醇溶液为标准($\Phi, 0.89$), 按文献^[15]方法分别测定了配合物的荧光量子产率为 0.27 和 0.22。

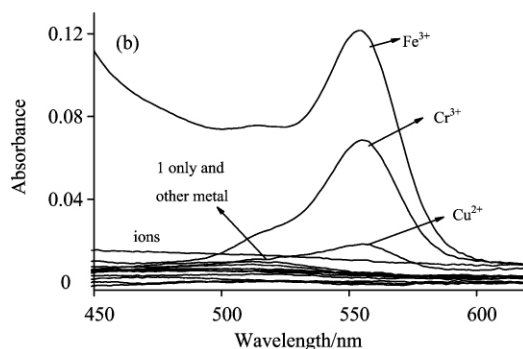
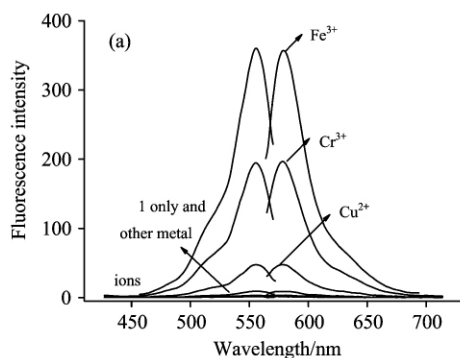


Fig 2 (a) Fluorescence spectra of derivate (1) in presence of different common metal ions (b) Absorbance spectra of derivate (1) under the same conditions

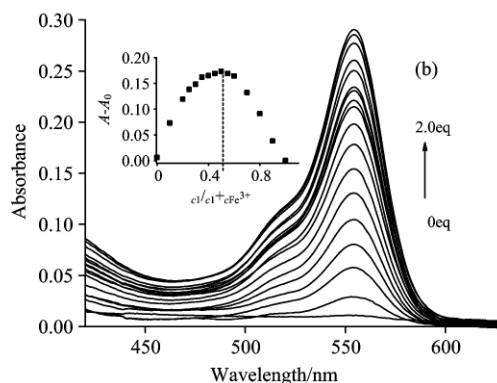
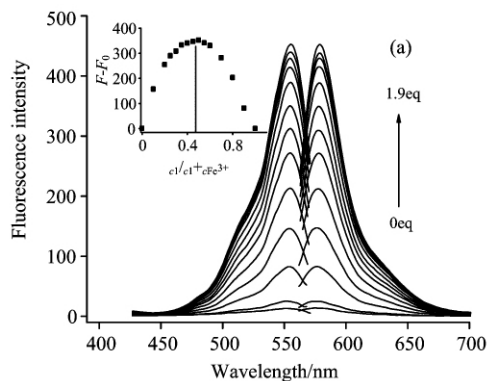


Fig 3 Curves of fluorescence at 578 nm deviant (1) ($8.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), (a) and absorption at 555 nm (b) spectra titration derivate (1) ($1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in ethanol-water (9:1, φ , Tris-HCl pH 6.00) solution. Inset: Job's plot ($c_1 + c_{\text{Fe}^{3+}} = 2.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.1.3 Fe^{3+} -衍生物配合物红外光谱

红外光谱可以观察衍生物的特征红外吸收随配合物的形成而发生变化, 红外光谱测定结果见图 4。衍生物(1)(图 4a)

的羰基峰在加入 Fe^{3+} 后(图 4b) 强度减弱并由 1691 cm^{-1} 处移动到 1681 cm^{-1} , 1614 cm^{-1} 峰也明显变化, 表明羰基作为配合作用位点参与反应。对衍生物(2)的测定结果见(图

4c, d)。

加入金属离子常见络合剂,对衍生物与 Fe^{3+} 的配合作用进行竞争实验。选择二乙烯三胺为竞争试剂,考察了衍生物与金属离子配合反应的可逆性以及配合物的稳定性。在 Fe^{3+} -衍生物配合物溶液中加入相对于衍生物量 30 倍的二乙烯三胺,发现体系的红色褪去,荧光猝灭;紧接着再加入相对于衍生物(1)用量 25 倍的 Fe^{3+} (衍生物(2)用量 20 倍的 Fe^{3+})后,溶液颜色及荧光强度均能恢复到初始水平,实验证明配合是可逆性反应,配合物稳定性高于同等计量的 Fe^{3+} -二乙烯三胺配合物。

2.1.3 共存离子的影响

干扰离子的种类及允许存在量是衡量响应选择性的的重要因素。共存离子对衍生物响应 Fe^{3+} 的影响试验表明,在衍生物(1)中加入其相对浓度 20 倍的 Fe^{3+} ($4.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)后,再加入其他金属离子 ($4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , 以及 Cr^{3+} ($2.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),对 Fe^{3+} -衍生物配合物的荧光及紫外吸收强度干扰影响小于 5% (图 5),表明衍生物对 Fe^{3+} 的识别,除 Cr^{3+} 在较高浓度下有一定的影响外,受常见共存离子的影响较小。在相同误差下,衍生物(2)能够允许的共存金属离子浓度略低 1 倍,对两种衍生物而言,影响存在差异。

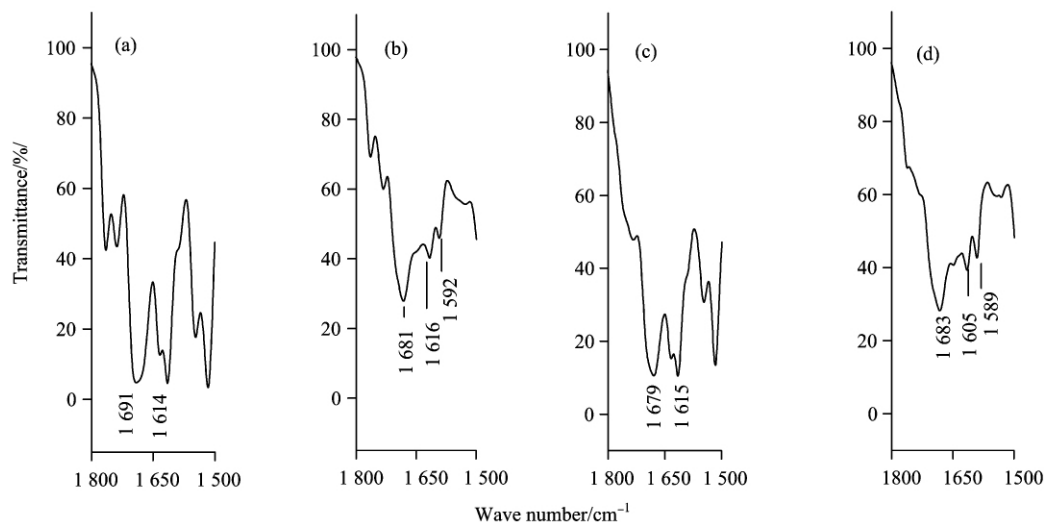


Fig 4 Infrared spectra

(a): Derivate (1); (b): Derivate (1)+ Fe^{3+} ; (c): Derivate (2); (d): Derivate (2)+ Fe^{3+}

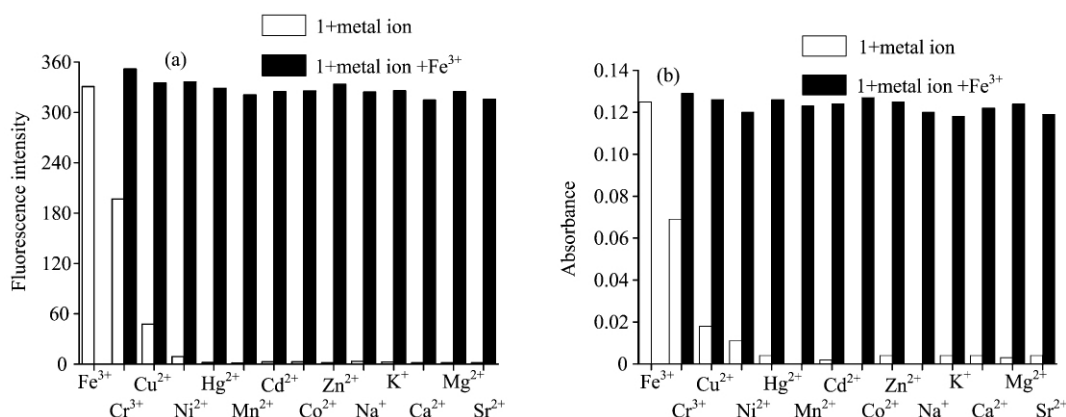


Fig 5 Effect of interfering ion: The light bars represent the emission of derivate (1) in the presence of 20 equiv different metal ions ($4.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). The dark bars represent the emission of Fe^{3+} -derivat (1) with other common metal ions (a) Fluorescence intensity change chart (b) Absorbance change chart

2.2 衍生物结构对性质的影响

衍生物(1)和(2)分子结构唯一区别在于前者是在杯芳烃上缘 2,4 位连接酯基,而后者是酸基。修饰官能团的不同,导致两者存在一定的性能差别。衍生物(2)的水溶性强于衍生物(1),最佳介质条件中乙醇与水体积比达 2:1,而后者

为 9:1,这显然是由于羧基水溶性大于酯基的缘故。衍生物仅对 Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} 离子产生响应,加入金属离子前后衍生物的相对光谱强度增大(表 1)。数据显示两种结构衍生物均对 Fe^{3+} 有较强选择识别能力,衍生物(1)的荧光响应相对强度远高于衍生物(2),而对 Cr^{3+} 响应信号相同。相反,吸

收强度则是衍生物(2)略高于(1)。而衍生物(2)响应 Fe^{3+} 时受共存离子干扰影响较大, 衍生物(1)的选择性优于(2)。

Table 1 Enhancement of fluorescence and absorption with ions addition to derivates

Metal ions	Fluorescence enhancement		UV absorption enhancement	
	Derivate (1)	Derivate (2)	Derivate (1)	Derivate (2)
Fe^{3+}	245-fold	164-fold	122-fold	193-fold
Cr^{3+}	158-fold	150-fold	69-fold	165-fold
Cu^{2+}	38-fold	24-fold	18-fold	11-fold

Table 2 Analytical characteristics in each system

Systems	Linear range/(mol · L ⁻¹)	Correlation coefficient(<i>r</i>)	Detection limit/(mol · L ⁻¹)
Derivant(1)- Fe^{3+} (Fl)	$5.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$	0.998 3	3.9×10^{-7}
Derivant(1)- Fe^{3+} (Uv)	$8.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$	0.997 7	1.6×10^{-7}
Derivant(2)- Fe^{3+} (Fl)	$5.0 \times 10^{-6} \sim 9.5 \times 10^{-5}$	0.998 0	6.3×10^{-7}
Derivant(2)- Fe^{3+} (Uv)	$5.0 \times 10^{-6} \sim 9.5 \times 10^{-5}$	0.998 9	5.6×10^{-6}

3 结果与讨论

设计合成了 1,3-硫杂杯[4]罗丹明乙二胺酰胺-2,4-酯及 1,3-硫杂杯[4]罗丹明乙二胺酰胺-2,4-酸, 杯芳烃衍生物均对 Fe^{3+} 表现出良好的荧光和比色增强识别性能。不同取代基

2.3 分析性能及样品测定

测定了衍生物对 Fe^{3+} 响应的荧光和吸收增强校准曲线, 分析参数列于表 2。体系荧光强度和吸光度均与离子浓度具有良好的线性相关, Fe^{3+} 响应浓度范围达 2 个数量级, 检出限接近 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 体系具有良好的分析特性。

用荧光和紫外吸收光谱方法分别对合成水样中 Fe^{3+} 的含量进行检测, 共存离子浓度均在干扰实验允许范围。样品测定的回收率在 103%~94% 之间, 平行测定相对标准偏差低于 5%, 具有作为实际样品中 Fe^{3+} 检测方法应用价值。

对硫杂杯芳烃-罗丹明乙二胺酰胺母体结构的修饰, 体现在响应灵敏度和选择性的差异。识别过程是基于金属离子与衍生物的配合作用而诱导罗丹明内酰胺信号基团的开环, 富电子的咕吨环重排而产生荧光及吸收的变化。实验结果对构建具有良好光化学性能的新型硫杂杯芳烃类荧光探针的制备具有研究意义。

References

- [1] ZHENG Qi-yu, HUANG Zhi-tang(郑企雨, 黄志镛). Progress in Chemistry(化学进展), 1997, 9(2): 151.
- [2] Koshets I A, Kazantseva Z I, Shirshov Yu M, et al. J. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 106(1): 177.
- [3] Jain A K, Gupta V K, Singh L P, et al. J. Talanta, 2005, 65(3): 716.
- [4] Vinod K G, Rainer L, Shiva A. J. Analytica Chimica Acta, 2005, 538: 213.
- [5] Bell T W, Hext N M. Chem. Soc. Rev., 2004, 33: 589.
- [6] Lhotak P. Eur. J. Org. Chem., 2004, 8: 1675.
- [7] Iki N, Morohashi N F, Narumi F, et al. J. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1998, 71: 1597.
- [8] Ondrej Kundrat, Martin Kas, Marcela Tkadlecova, et al. J. Tetrahedron Letters, 2007, 48(38): 6620.
- [9] Praveen L, Ganga V B, Thirumalai R, et al. J. Inorg. Chem., 2007, 46(16): 6277.
- [10] Kumar R, Bhalla V, Kumar M. J. Tetrahedron, 2008, 64: 8095.
- [11] Lee M H, Wu J S, Lee J W, et al. Org. Lett., 2007, 9: 2501.
- [12] Zeng X, Wu Ch, Dong L, et al. Sci. China Ser. B-Chem., 2009, 4(52): 523.
- [13] Zeng X, WU Ch, Dong L, et al. Sensors and Actuators B, 2009, 141: 506.
- [14] XU Hao, CHEN Liang(续浩, 陈亮). Analysis and Testing Technology and Instruments(分析测试技术与仪器), 2001, 7(3): 152.
- [15] YANG Xi, PAN Zu-ting, MA Yong(杨洗, 潘祖亭, 马勇). Journal of Analytical Science(分析科学学报), 2003, 19(6): 588.

Spectroscopic Study on the Performance of 1,3-Thiacalix [4] Rhodamine Ethyldiamine Amide Derivatives to Fe³⁺ Ion

ZHANG Wen-juan¹, ZHENG Xiang-yong¹, ZENG Xi¹, MU Lan^{1*}, Takehiko Yamato²

1. Key Laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry of Guizhou Province; School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China
2. Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Saga University, Honjo-machil, Saga-shi, Saga 840-8502, Japan

Abstract The two di-substituted rhodamine-based thiacalix[4]arene ethyldiamine amide derivative were synthesized from thiacalix[4]arene and rhodamine B ethyldiamine by acylation. Under the experimental conditions, the derivatives and Fe³⁺ are able to form a 1 : 1 complex. The formation of complex led to the moiety opening of rhodamine, and showed the good fluorescent and colorimetric performance. Among them, the selectivity of 1,3-thiacalix[4] rhodamine ethylenediamine amide-2,4-ester to Fe³⁺ is higher than 1,3-thiacalix [4] rhodamine ethylenediamine amide-2,4-acid. The analysis feature of the probes response to Fe³⁺ was studied by spectroscopy, and synthetic samples were determined.

Keywords 1,3-thiacalix[4]rhodamine ethylenediamine amide derivatives; Fluorescence and colorimetric probes; Fe³⁺

(Received Feb. 1, 2010; accepted Jun. 9, 2010)

* Corresponding author