

一种基于 C=N 异构化的高选择性 镁离子荧光探针^①

刘昭第 徐华杰 盛良全^② 宋崇富 黄德乾 施荣华^a

(阜阳师范学院化学化工学院 安徽省阜阳市清河东路 741 号 236041)

^a(中国科学技术大学生命科学学院 合肥市 230026)

摘要 设计合成了荧光传感分子 2-羟基-1-萘甲醛缩 1-氨基海因(L), 通过吸收和荧光光谱研究其对金属离子的识别作用, 结果表明该化合物对镁离子表现出高选择性响应, 在最大发射波长 448nm 处, 乙腈中加入 Mg²⁺, 荧光强度增强 30 倍, Job 曲线表明该受体分子与 Mg²⁺ 以 2:1 计量比配位, 并初步探讨了该受体分子与镁离子的结合模式和荧光增强机理。

关键词 镁离子; 荧光探针; 异构化; 荧光增强

中图分类号: O657.32; O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)01-0393-04

1 引言

镁离子是细胞中最重要的二价阳离子, 在细胞中扮演着重要的角色, 在许多细胞的繁殖、细胞的死亡、穿透膜的离子传输、保持细胞的形状和信号传输中都发挥重要的作用^[1,2]。因此, 总的或游离的镁离子浓度的改变将会对细胞代谢和细胞功能产生重大的影响, 既然细胞内 Mg²⁺ 的浓度和 Mg²⁺ 浓度的改变对生物体非常重要, 因而对镁离子浓度的检测也越来越受到广大科研工作者的重视。荧光检测因其具有高灵敏度, 设备便宜, 操作简单等优点, 所以镁离子荧光探针在近年来引起了人们的极大兴趣。这些 Mg²⁺ 荧光探针主要有 β -二酮类^[3]、冠醚^[4]、羧酸类和希夫碱(亚胺)类^[5,6]等。在这些系统中, 希夫碱类因其含有 C=N 双键, 在激发态易发生异构化, 往往表现出很弱的荧光, 但当与某种金属形成络合物后, 就会使得这种异构化受阻, 表现出极强的荧光^[5,7]。因此, 本文设计合成了一种基于萘环为荧光团的希夫碱化合物 2-羟基-1-萘甲醛缩 1-氨基海因, 1-氨基海因作为另一个螯合基团, 这两部分通过一个 C=N 键连接, 使得该类化合物就可能通过羰基氧原子、亚氨基氮原子和羟基氧原子与金属离子形成三齿配合物, 利用该类配体与金属离子配位作用的差异, 通过调节其配位能力可望实现金属离子的选择性识别。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Nicolet 360 型红外光谱仪(美国尼高力公司); TU-1901 型紫外-可见分光光度计(北京普析通用公司); Cary eclipse 型荧光分光光度计(美国 Varian 公司); X4 型显微熔点仪(北京泰克仪器有限公司)。

① 国家自然科学基金(20971024); 安徽省科技攻关项目(08010302218) 和安徽省高等学校自然科学基金重点项目(kj2009A127)

② 联系人, 电话: (0558) 2593836; E-mail: 2000xhj@163.com; shengliq@fync.edu.cn

作者简介: 刘昭第(1978-), 女, 安徽省阜阳市人, 讲师, 博士, 主要从事无机及分析化学的研究工作。

所用试剂均为分析纯, 金属离子除 Ag^+ 为硝酸银外均为金属氯化物。实验用水为超纯水。

2.2 2-羟基-1-萘甲醛缩 1-氨基海因(L) 的合成与表征

50mL 圆底烧瓶中, 加入 0.344g (20mmol) 2-羟基-1-萘醛, 用 25mL 无水乙醇溶解, 将 0.304g (20mmol) 1-氨基海因盐酸盐溶于 2mL 水滴加到上述溶液中, 加热回流 30min, 反应产物冷却至室温, 得黄色沉淀, 抽滤, 沉淀物用冰水洗涤 2—3 次, 然后用乙醇重结晶得黄色的针状晶体, 收率 82%, 先前已经报道了该化合物的单晶晶体结构^[8]。熔点 286.6—286.7 °C; IR (KBr) ν : 3415, 3051, 1780, 1732, 1620, 1442, 1398, 1130 cm^{-1} 。

2.3 实验方法

将化合物 L 配成浓度为 2×10^{-5} mol/L 的乙腈溶液, 吸收光谱和荧光光谱分别在 TU-1901 型紫外-可见分光光度计和 Cary eclipse 荧光分光光度计上测量, 1cm 石英比色皿, 每次移取 3mL 待测液于比色皿中, 用微量注射器分别加入不同的金属离子溶液, 激发和发射单色器光谱通带均为 10nm, 扫描速度为 240nm/min, 激发波长为 398nm。

3 结果与讨论

3.1 乙腈中受体分子对不同金属离子的响应

乙腈中的 L, 最大激发波长和发射波长分别为 398nm 和 448nm, 并表现出比较弱的荧光强度(图 1)。向 L 的乙腈溶液中加入 $20 \mu\text{mol/L}$ 的 Mg^{2+} , 荧光显著增强, 增强倍率高达 30 倍, 当增加 $100 \mu\text{mol/L}$ 的 Zn^{2+} 时, 荧光强度仅仅增加 12 倍, 而分别加入 $100 \mu\text{mol/L}$ 的碱金属 (Na^+ 、 K^+ 、 Li^+)、碱土金属 (Ca^{2+} 、 Sr^{2+}) 和过渡金属 (Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+}) 引起荧光增强的幅度很小(图 2), 表明受体分子 L 对 Mg^{2+} 具有较高的选择性和灵敏度。图 3 为乙腈溶液中受体 L 的荧光光谱对 Mg^{2+} 的响应。随着 Mg^{2+} 的不断加入, 448nm 处的荧光强度逐渐增加, 当 Mg^{2+} 浓度达到 $20 \mu\text{mol/L}$ 时, 荧光强度趋于不变。

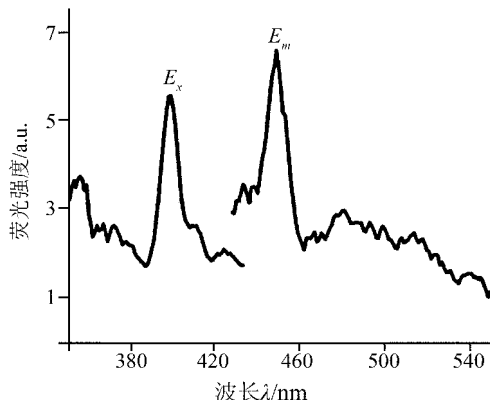


图 1 乙腈溶液中受体分子 L 的激发和发射光谱

最大激发波长(E_x) 398nm, 最大发射波长(E_m) 448nm。

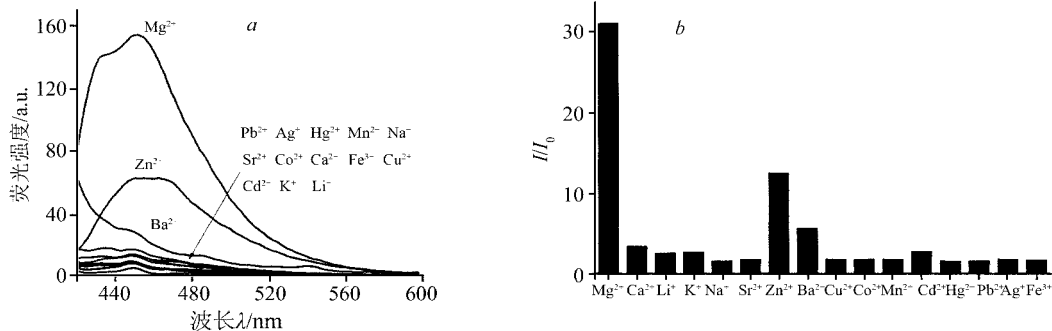


图 2 受体分子 L 的乙腈溶液中加入不同金属离子时的荧光光谱变化(a)及 448nm 处的荧光变化率(b)

[L] = $20 \mu\text{mol/L}$, [Mg²⁺] = $20 \mu\text{mol/L}$, 其他金属离子浓度为 $100 \mu\text{mol/L}$ 。

3.2 主体分子与金属离子配合物的稳定常数

根据等摩尔连续变化法(Job plot), 保持受体分子和 Mg^{2+} 的总浓度为 $20 \mu mol/L$ (图 4), 表明受体分子 L 与 Mg^{2+} 以 2 : 1 计量比配位。根据公式 $[G]_{tot} = \alpha 2K_{21}(1 - \alpha)^2 [H]^{tot} + \alpha [H]^{tot} / 2$ 式中: $[G]_{tot}$ —— 加入金属离子的浓度 (mol/L); K_{21} —— 受体分子 L 与 Mg^{2+} 形成 2 : 1 配合物的稳定常数; $[H]^{tot}$ —— 受体分子的浓度 (mol/L); $\alpha = (I - I_0) / (I_i - I_0)$, I_0 —— 受体分子的初始荧光强度; I 和 I_i 分别为 —— 当金属离子存在时的荧光强度和荧光强度变化的极限值^[9], 可以算出 L 与 Mg^{2+} 的稳定常数为 $2.8 \times 10^9 (mol/L)^{-2}$, 表明受体分子和 Mg^{2+} 之间形成了较强的络合物。

3.3 识别机理和结合模式探讨

考察了受体分子吸收光谱的镁离子滴定实验, 但随着 Mg^{2+} 的加入, 吸收光谱并没有发生变化, 说明受体分子与金属离子的作用并不是从基态影响受体分子荧光。在激发态, 因该受体分子中的 C=N 双键发生了异构化, 受体分子表现出很弱的荧光, 当加入 Mg^{2+} , 使得受体分子结构中的 C=N 双键异构化受阻, 分子刚性增强, 荧光强度显著增加, 受体分子与金属离子形成了稳定的激发态络合物, 这种现象在其他化合物也是可以看到的^[5,7]。有趣的是, 当加入 Mg^{2+} 时, 受体分子在 448nm 处的荧光强度显著增加, 同时也在 430nm 处出现了一个新的荧光峰, 这可能是在形成 L- Mg^{2+} 配合物时, 受体分子中萘环羟基结构域发生了构型的变化, 展示出了双发射通道^[10]。受体分子 L 所表现出对 Mg^{2+} 的高选择性配位, 而其他金属离子则不能形成具有刚性的框架结构, 其原因可能是受体分子 L 对 Mg^{2+} 有适当的几何构型, 合适的离子半径, 适合的溶剂性能, 以及有足够大的结合能。结合受体分子 L 与 Mg^{2+} 形成了 2 : 1 的配合物, 我们推测其配位模式如下:

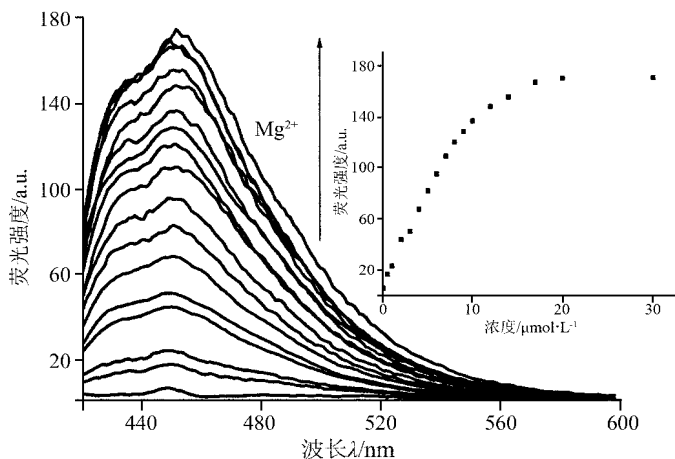


图 3 受体分子的乙腈溶液中加入不同浓度的 Mg^{2+} (0— $30 \mu mol \cdot L^{-1}$ 与插图中浓度对应) 的荧光光谱图
插图: 发射波长 448nm 处荧光强度对 Mg^{2+} 浓度关系曲线。

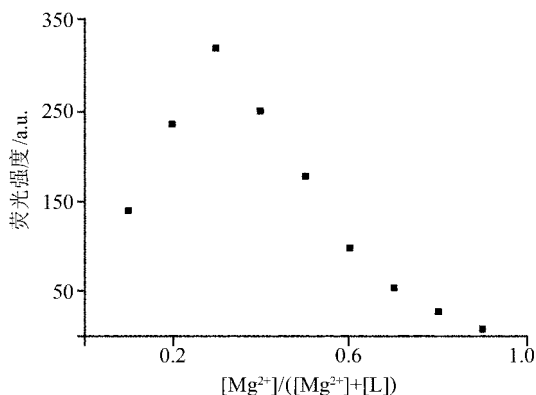
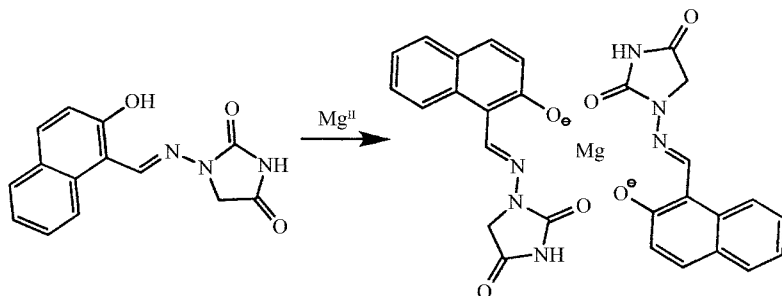


图 4 乙腈中受体 L 与 Mg^{2+} 的 Job 曲线
[L] + $[Mg^{2+}] = 20 \mu mol/L$



4 结论

本文合成了一种对 Mg^{2+} 具有高选择性识别的荧光传感分子, 并且 Ca^{2+} 对 Mg^{2+} 的识别不产生干扰。该荧光传感分子与 Mg^{2+} 键合后, 使 $C \equiv N$ 异构化受阻, 形成刚性的框架结构, 引起荧光的显著增强, 相信它将为镁离子荧光/化学传感的设计提供一种新思路。

参考文献

- [1] 张灯青. 镁离子荧光探针[J]. 化学进展, 2009, **21**(4): 715—723.
- [2] Dai L J, Ritchie G, Kerstan D *et al.* Magnesium Transport in the Renal Distal Convoluted Tubule[J]. *Physiol. Rev.*, 2001, **81**(1): 51—84.
- [3] Capitán-Valvey L F, Fernández-Ramos M D, Lapresta-Fernández A *et al.* Magnesium Optical One-Shot Sensor Based on a Coumarin Chromoionophore[J]. *Talanta*, 2006, **68**(5): 1663—1670.
- [4] Farruggia G, Iotti S, Prodi L *et al.* 8-Hydroxyquinoline Derivatives as Fluorescent Sensors for Magnesium in Living Cells[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(1): 344—350.
- [5] Ray D, Bharadwaj P K. A Coumarin-Derived Fluorescence Probe Selective for Magnesium [J]. *Inorg. Chem.*, 2008, **47**(7): 2252—2254.
- [6] Singh N, Kaur R C, Mulrooney J F *et al.* A Ratiometric Fluorescent Probe for Magnesium Employing Excited State Intramolecular Proton Transfer[J]. *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**(47): 6690—6692.
- [7] Wu J S, Liu W M, Zhuang X Q *et al.* Fluorescence Turn on of Coumarin Derivatives by Metal Cations: A New Signaling Mechanism Based on $C \equiv N$ Isomerization[J]. *Org. Lett.*, 2007, **9**(1): 33—36.
- [8] Sheng L Q, Xu H J, Du N N *et al.* (E)-1-[(2-Hydroxy-1-naphthyl) methylideneamino]imidazolidin-2,4-dione[J]. *Acta Cryst.*, 2010, **66**(7): 1601.
- [9] Kubo Y, Kato M, Misawa Y A *et al.* Fluorescence-Active 1,3-Bis(isothiuronium)-Derived Naphthalene Exhibiting Versatile Binding Modes Toward Oxoanions in Aqueous MeCN Solution: New Methodology for Sensing Oxoanions[J]. *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**(19): 3769—3773.
- [10] Rurack K, Danel A, Rotkiewicz K *et al.* 1,3-Diphenyl-1H-Pyrazolo[3,4-b]Quinoline: A Versatile Fluorophore for the Design of Brightly Emissive Molecular Sensors[J]. *Org. Lett.*, 2002, **4**(26): 4647—4650.

A High Selective Fluorescent Probe for Magnesium Ion Based on $C \equiv N$ Isomerization

LIU Zhao-Di XU Hua-Jie SHENG Liang-Quan

SONG Chong-Fu HUANG De-Qian SHI Rong-Hua^a

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Fuyang Teachers College, Fuyang, Anhui 236041, P. R. China)

^a(School of Life Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract A fluorescent chemosensor, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-1-amino-hydantoin (L), was designed and synthesized. L was investigated to recognize metal ions by its absorption and fluorescence spectra. L showed a high selective response to Mg^{2+} . In acetonitrile, Mg^{2+} induced a huge enhancement in the fluorescence intensity of L by 30 folds with maximal emission wavelength of 448nm. The stoichiometric ratio between L and Mg^{2+} was 2 : 1 based on Job's plot. The binding mode and Mechanism of fluorescence enhancement of L with Mg^{2+} were briefly discussed.

Key words Magnesium Ion; Fluorescent Probe; Isomerization; Fluorescence Enhancement