

# 席夫碱类荧光探针 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 体系检测 $\text{Cu}^{2+}$ 离子

丁津津<sup>1</sup>, 张宇唤<sup>2</sup>, 宋新宽<sup>1</sup>, 杨青青<sup>1</sup>, 王毅朴<sup>1</sup>, 马丹阳<sup>1</sup>,  
汤艳峰<sup>1</sup>, 孙同明<sup>1</sup>, 朱金丽<sup>1</sup>

(1. 南通大学化学化工学院, 江苏南通 226019; 2. 南通大学纺织服装学院, 江苏南通 226019)

**摘要:**以 1-氨基-2-萘酚和 2,4-二羟基苯甲醛为原料合成了席夫碱(2',4'-二羟基苯亚甲基亚氨基)-2-萘酚(L), 采用 FT-IR, <sup>1</sup>HNMR 和 ESI-MS 对其结构进行了表征. 在  $V(\text{CH}_3\text{CN}) : V(\text{HEPES}) = 1 : 1$  (pH=7.2) 缓冲溶液中, 研究了 L 对多种金属离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) 的荧光响应性能. 结果表明: L 能够通过荧光猝灭响应选择性识别  $\text{Cu}^{2+}$ , 且几乎不受其他金属离子的干扰. 在  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为  $0 \sim 2.5 \times 10^{-5}$  mol/L 范围内, 溶液荧光强度与  $\text{Cu}^{2+}$  浓度呈现良好的线性关系, 据此计算 L 与  $\text{Cu}^{2+}$  的结合常数为  $3.33 \times 10^4$  L/mol, 对  $\text{Cu}^{2+}$  的检出限为  $4.92 \times 10^{-7}$  mol/L. L 在实际水体中与  $\text{Cu}^{2+}$  在  $0 \sim 2.5 \times 10^{-5}$  mol/L 浓度下依然表现出较好的线性关系.

**关键词:**席夫碱; 荧光分子探针;  $\text{Cu}^{2+}$ ; 荧光猝灭

**中图分类号:** O614.24

**文献标识码:** A

doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2016.12.008

**引用格式:** 丁津津, 张宇唤, 宋新宽, 等. 席夫碱类荧光探针  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  体系检测  $\text{Cu}^{2+}$  离子[J]. 中国科学技术大学学报, 2016, 46(12):1015-1021.

DING Jinjin, ZHANG Yuhuan, SONG Xinkuan, et al. A Schiff base fluorescence probe for  $\text{Cu}^{2+}$  ion in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2016, 46(12):1015-1021.

## A Schiff base fluorescence probe for $\text{Cu}^{2+}$ ion in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$

DING Jinjin<sup>1</sup>, ZHANG Yuhuan<sup>2</sup>, SONG Xinkuan<sup>1</sup>, YANG Qingqing<sup>1</sup>, WANG Yipu<sup>1</sup>,  
MA Danyang<sup>1</sup>, TANG Yanfeng<sup>1</sup>, SUN Tongming<sup>1</sup>, ZHU jinli<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China;

2. School of Textiles and Clothing, Nantong University, Nantong 226019, China)

**Abstract:** A Schiff base (2',4'-dihydroxyl phenylideneimino)-2-naphthol (L) was synthesized from 1-amino-2-naphthol and 2,4-dihydroxybenzaldehyde. The aim compound was characterized by FT-IR, <sup>1</sup>HNMR and ESI-MS. In the solution of  $V(\text{CH}_3\text{CN}) : V(\text{HEPES}) = 1 : 1$  at pH 7.2, the fluorescence responses of L to many metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) were studied. The results indicate that L displays a fluorescence quenching for  $\text{Cu}^{2+}$  with good selectivity and without obvious interferences by other metal ions. In the concentration range of  $\text{Cu}^{2+}$  from 0 to  $2.5 \times 10^{-5}$  mol/L, the fluorescence intensity of this solution shows a good linear relationship with the

收稿日期:2016-11-18;修回日期:2016-12-21

基金项目:国家自然科学基金(21303090, 21376124, 21476117)资助.

作者简介:丁津津,女,1983年生,博士/讲师.研究方向:功能分子设计及量化计算. E-mail: djjing@ntu.edu.cn

通讯作者:朱金丽,博士/副教授. E-mail: jinlizhu@ntu.edu.cn

concentration of  $\text{Cu}^{2+}$ . Based on this curve, the binding constant between **L** and  $\text{Cu}^{2+}$  is  $3.33 \times 10^4$  L/mol, and the detection limit of **L** for  $\text{Cu}^{2+}$  is calculated to be  $4.92 \times 10^{-7}$  mol/L. In natural water, **L** also shows a good linearity with  $\text{Cu}^{2+}$  in the concentration range of  $\text{Cu}^{2+}$  from 0 to  $2.5 \times 10^{-5}$  mol/L.

**Key words:** Schiff base; fluorescence probe;  $\text{Cu}^{2+}$ ; fluorescence quenching

## 0 引言

铜是生命体所必需的仅次于铁和锌的微量元素,在生命体的新陈代谢中起着至关重要的作用<sup>[1-3]</sup>.它通常以金属酶的形式参与生命体系中的电子转移传输、氧化还原等生化过程<sup>[4-5]</sup>.正常血液中血铜的含量为  $100 \sim 150 \mu\text{g}/\text{dL}$ <sup>[6]</sup>.如果过量摄入铜,即使在很短的时间内也会造成肠胃不良反应,长时间则会严重损害肝肾功能<sup>[7-9]</sup>.铜紊乱同样会引起多种神经性疾病,如 Menkes 综合症、Wilson 病、老年痴呆症等<sup>[10-15]</sup>.美国环境保护局规定饮用水中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度上限为  $1.3 \text{ mg}/\text{L}$ <sup>[16]</sup>.

因此,对于  $\text{Cu}^{2+}$  的检测特别是在饮用水源中  $\text{Cu}^{2+}$  的高效检测十分重要.目前,对  $\text{Cu}^{2+}$  的检测主要有原子吸收、等离子发射-质谱联用、电化学、荧光分子探针等方法<sup>[17-19]</sup>.其中,荧光分子探针方法因具有选择性高、灵敏度高、实时在线、响应快速等优势,在化学、环境和生命等科学领域引起了广泛关注<sup>[20-26]</sup>.现有的  $\text{Cu}^{2+}$  荧光分子探针主要有罗丹明类<sup>[27]</sup>和香豆素类<sup>[28]</sup>,这些荧光探针均具有良好的选择性和灵敏度,但这两类探针设计需要对罗丹明和香豆素母体结构的修饰和衍生,才能形成有效的螯合点位.设计合成分子结构简单,同时具有优良性能的  $\text{Cu}^{2+}$  荧光探针具有良好的实用意义.

本文以 1-氨基-2-萘酚和 2,4-二羟基苯甲醛一步合成了席夫碱 **L**,将其应用于  $\text{Cu}^{2+}$  检测.在多种金属离子存在的条件下研究了 **L** 的选择性、灵敏度和抗干扰能力,通过线性拟合计算了其检出限和结合常数.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

各种试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.所用金属盐为:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;实验所用的水为去离子水;1-氨基-2-萘酚、2,4-二羟基苯甲醛等均为国产试剂.

所用仪器有:紫外可见光谱仪(TU-1901 Double-beam UV-Vis spectrophotometer);荧光光谱仪(F-7000 fluorescence spectrometer(Japan));Bruker 400MHz NMR 核磁共振仪(DMSO- $d_6$  为溶剂,TMS 为内标);Nicolet 5700 红外光谱仪(KBr 压片).

### 1.2 L 的合成与表征

在 50 mL 的三口烧瓶中加入 1-氨基-2-萘酚(0.4078 g, 2.562 mmol), 2,4-二羟基苯甲醛(0.3504 g, 2.537 mmol), 0.1 mL 乙酸, 15 mL 乙酸乙酯, 充氮气保护, 此混合溶液在氮气保护下加热回流 12 h 后, 将反应液用冰盐浴( $-5^\circ\text{C}$ )进行冷却, 然后进行过滤, 以对产物进行重结晶(8 mL 乙酸乙酯、2 mL 乙醇), 烘干后, 称量共得产物 **L** 为 0.3268 g, 收率为 45.8%. 席夫碱 **L** 的合成路线如图 1 所示.  $^1\text{H}$ NMR(400 MHz,  $d_6$ -DMSO):  $\delta$  13.13 (s, 1H), 11.28 (s, 1H), 10.69 (s, 1H), 8.94 (s, 1H), 7.91 (m, 1H), 7.90 (m, 1H), 7.84 (m, 1H), 7.82 (m, 1H), 7.56 (dd, 1H), 7.41 (d, 1H), 7.39 (d, 1H), 6.56 (d, 1H), 6.54 (d, 1H). FT-IR(KBr):  $3443 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1617 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1518 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1506 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1320 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1243 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1126 \text{ cm}^{-1}$ . ESI-MS:  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 280.1$ .

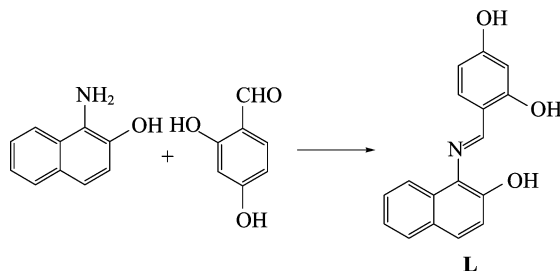


图 1 L 的合成

Fig. 1 The synthesis of **L**

### 1.3 样品的制备与滴定

分别将各种金属盐( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,

Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaCl, CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O) 配成 1 × 10<sup>-2</sup> mol/L 水溶液, HEPES 配成 2 × 10<sup>-2</sup> mol/L 水溶液, 再配制 V(EtOH) : V(HEPES) = 95 : 5 的缓冲溶液 (pH = 7.2); 化合物 **L** 乙醇标准液的浓度为 1.0 × 10<sup>-3</sup> mol/L. 金属离子对化合物 **L** 的紫外吸收和荧光强度的影响通过以下方法测定: 在石英比色皿中加入 3 mL V(EtOH) : V(HEPES) = 95 : 5 缓冲溶液, 加入 **L** 标准溶液 30 μL (缓冲溶液中 **L** 的浓度为 1.0 × 10<sup>-5</sup> mol/L), 随后加入各种金属离子溶液测定荧光光谱. 荧光激发波长为 288 nm, 狭缝宽度为 2.5 nm/5.0 nm.

#### 1.4 量子产率测定

使用硫酸奎宁 (Φ = 0.53, 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sup>[29]</sup> 作为标准物来计算荧光量子产率, 并用下式计算:

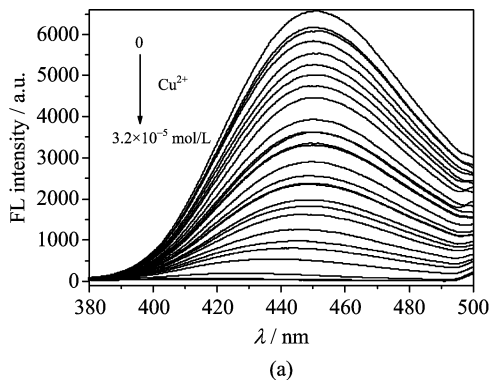
$$\Phi_{\text{unk}} = \Phi_{\text{std}} \times \left( \frac{I_{\text{unk}}}{I_{\text{std}}} \right) \times \left( \frac{A_{\text{std}}}{A_{\text{unk}}} \right) \times \left( \frac{n_{\text{unk}}}{n_{\text{std}}} \right)^2 \times \left( \frac{\lambda_{\text{unk}}}{\lambda_{\text{std}}} \right).$$

式中, Φ<sub>unk</sub> 为样品的荧光量子产率; Φ<sub>std</sub> 为标准物的荧光量子产率; I<sub>unk</sub> 和 I<sub>std</sub> 分别为样品和标准物的荧光发射强度积分面积; λ<sub>unk</sub> 和 λ<sub>std</sub> 分别为样本和标准物吸收所对应的激发波长; A<sub>unk</sub> 和 A<sub>std</sub> 分别为样品和标准物在波长 λ<sub>unk</sub> 和 λ<sub>std</sub> 下的紫外吸收值; n<sub>unk</sub> 和 n<sub>std</sub> 分别为样品和标准物的溶液折射率.

#### 1.5 结合常数和检出限的测定

使用 Benesi-Hildebrand<sup>[30-32]</sup> 方程式来计算结合常数:

$$\frac{1}{(I - I_0)} = \frac{1}{(I - I_{fc})} + \frac{1}{K(I - I_{fc})C(\text{Fe}^{3+})}.$$



式中,  $K$  是络合常数;  $I_0$  是化合物 **L** 与 Fe<sup>3+</sup> 作用后产生的荧光强度;  $I$  是化合物 **L** 的荧光强度;  $I_{fc}$  是铁离子滴加到饱和当量的荧光强度. 如果  $1/(I - I_0)$  与  $1/[C(\text{Fe}^{3+})]$  呈线性关系, 那就说明 **L** 和铁离子是 1 : 1 络合.

荧光探针在低浓度下对目标物的检出能力 (简称检出限, DL) 用下式<sup>[33]</sup>来计算:

$$DL = K \times Sb_1 / |S|.$$

式中,  $K$  为 3;  $Sb_1$  为空白溶液的标准偏差;  $S$  为校准曲线的斜率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 **L** 和 **L**-Cu<sup>2+</sup> 荧光发射光谱

图 2(a) 为在 V(EtOH) : V(HEPES) = 95 : 5 的缓冲溶液 (pH = 7.2) 条件下, **L** 对 Cu<sup>2+</sup> 的荧光发射光谱. **L** 分子结构中具有 3 个 OH, 赋予了 **L** 良好的水溶性. 从图 2(a) 可以看出, 在 250 nm 紫外光的激发下, **L** 在 450 nm 处产生了最大荧光发射峰. 在体系中加入 Cu<sup>2+</sup>, 荧光强度减弱. 当 Cu<sup>2+</sup> 加入到 3 × 10<sup>-5</sup> mol/L 时, 荧光量子产率由 0.19 降到 0.026, 体系荧光几乎全部被 Cu<sup>2+</sup> 猝灭, 这说明 **L** 与 Cu<sup>2+</sup> 发生了络合反应生成了 **L**-Cu<sup>2+</sup>. 图 2(b) 为荧光强度随着 Cu<sup>2+</sup> 浓度的变化曲线. 从图 2(b) 中可以看出, Cu<sup>2+</sup> 在 0 ~ 2.5 × 10<sup>-5</sup> mol/L 范围内, 荧光强度和 Cu<sup>2+</sup> 浓度之间呈现出良好的线性关系.

从图 3(a) 可以看出, 在 0 ~ 2.5 × 10<sup>-5</sup> mol/L 浓度范围内, 在 450 nm 处体系荧光发射强度与 Cu<sup>2+</sup> 呈现出良好的线性关系. 曲线方程经拟合为  $y = -2539.4x + 6453.06$ ,  $R^2 = 0.9946$ . 根据这一线性关系可以计算出检出限为 4.92 × 10<sup>-7</sup> mol/L, 这一检出限可以检测到亚微摩尔的 Cu<sup>2+</sup>. 根据基于

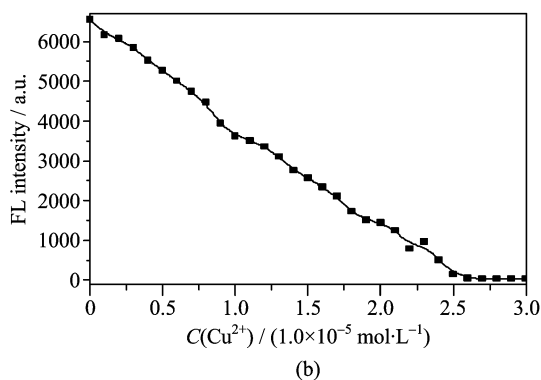


图 2 **L** 对 Cu<sup>2+</sup> 的荧光发射光谱 (a) 和荧光强度随铜离子浓度的变化曲线 (b)

Fig. 2 Fluorescence emission spectra of **L** upon the gradual addition of Cu<sup>2+</sup> (a), and the intensity changes versus the concentrations of Cu<sup>2+</sup> (b)

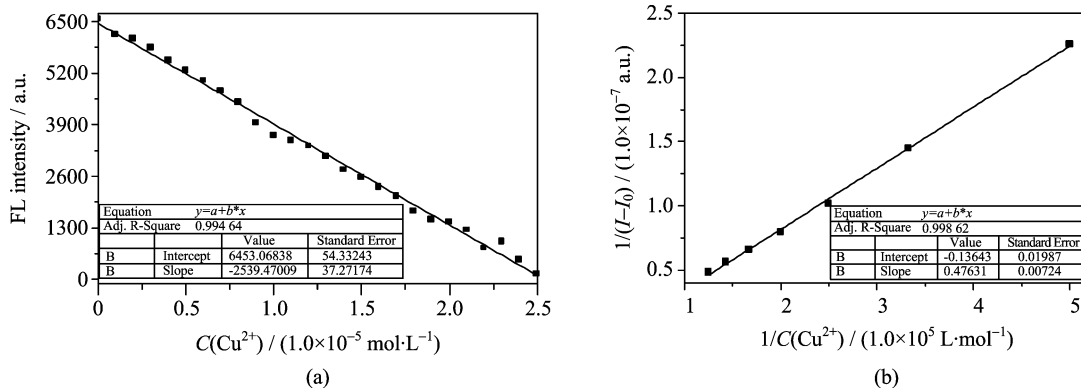


图 3 L 对  $\text{Cu}^{2+}$  检出限测定曲线(a), 以及 L 和  $\text{Cu}^{2+}$  络合常数的测定曲线(b)

Fig. 3 Calculation of detection limit of L for  $\text{Cu}^{2+}$  (a), and calculation of binding constant between L and  $\text{Cu}^{2+}$  (b)

1 : 1 结合模式的 Benesi-Hildebrand 分析得到图 3(b), 这条曲线依然有很好的线性关系. 拟合方程为  $y = -0.136x + 0.476$ ,  $R^2 = 0.9986$ . 由这一方程可以计算出络合常数为  $3.33 \times 10^4 \text{ L/mol}$ .

## 2.2 L 对金属离子的选择性

在  $V(\text{CH}_3\text{CN}) : V(\text{HEPES}) = 1 : 1$  (pH 7.2) 的缓冲溶液中, L 浓度为  $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , 采用  $3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  的多种金属离子 ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) 进行了荧光光谱测试, 考察 L 对  $\text{Cu}^{2+}$  的选择性, 结果见图 4. 结果表明, 当 L 中加入  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  时, 体系荧光强度几乎不变. 但当加入  $3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$   $\text{Cu}^{2+}$  后, 荧光强度大大降低, 这说明  $\text{Cu}^{2+}$  对 L 产生了明显的 on-off 荧光猝灭.

从图 5 中可以看出, 未加入  $\text{Cu}^{2+}$  之前, 各金属离子的 L 溶液均具有很强且相似的荧光强度; 当在各金属离子溶液中加入  $3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  后, 均出现了相似的荧光猝灭现象. 这说明其他金属离子的存在对于  $\text{Cu}^{2+}$  对 L 的荧光猝灭并未产生干扰, 表明 L 对  $\text{Cu}^{2+}$  的荧光 on-off 识别具有良好的选择性和抗干扰能力.

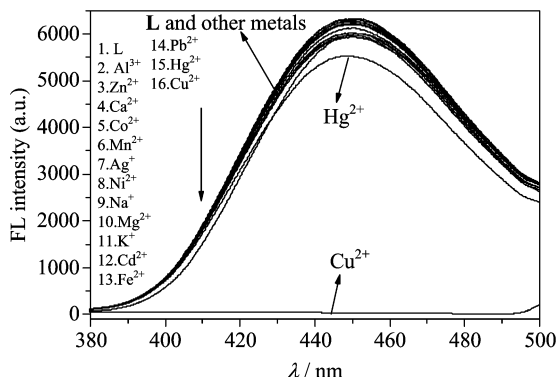


图 4 加入各种金属离子后体系的荧光发射图  
Fig. 4 Fluorescence spectra upon the addition of various metal ions

为了进一步考察其他金属离子对  $\text{Cu}^{2+}$  的干扰, 研究了各种金属离子对  $\text{Cu}^{2+}$  的竞争关系, 结果见图

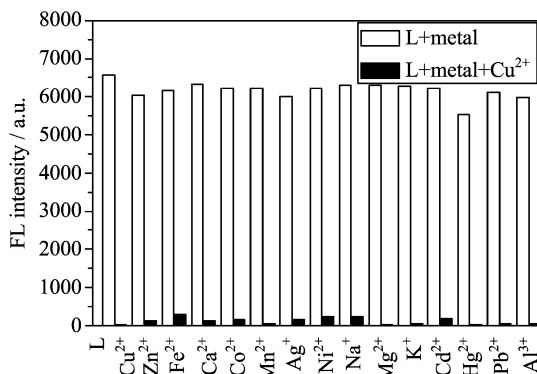


图 5 各种金属离子的 L 体系荧光以及加入  $\text{Cu}^{2+}$  后体系的荧光强度

Fig. 5 Fluorescence intensities of L solutions with various metal ions before and after respective addition of  $\text{Cu}^{2+}$

## 2.3 L 与 $\text{Cu}^{2+}$ 的络合方式

采用等物质的量连续变化法 (Job's Plot) 测定了 L 与  $\text{Cu}^{2+}$  的络合比 (图 6). 从图 6 可以看出, 两条拟合直线相交于 0.5 左右, 说明 L 与  $\text{Cu}^{2+}$  的络合比应该为 1 : 1. 推测其络合方式可能如图 7 所示.

## 2.4 L 在实际水质检测 $\text{Cu}^{2+}$

pH 值是水的一个重要指标, 要实现 L 对自然界水体中  $\text{Cu}^{2+}$  的检测, 必须要考察 L 适用的 pH 值范围. 图 8 为广泛 pH 值条件下 L 和  $\text{L} + \text{Cu}^{2+}$  的荧光强度. 从图中可以看出, 当  $\text{pH} > 10$  时, 不论是 L

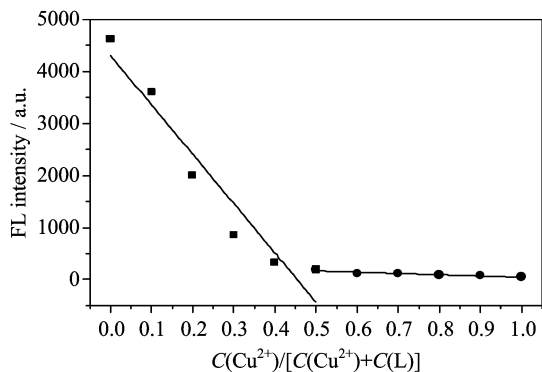


图 6 L 和  $\text{Cu}^{2+}$  等物质的量不同络合比与荧光强度变化 (Job's plot)

Fig. 6 The fluorescence intensity changes of the solution in a constant mole with different ratios of L to  $\text{Cu}^{2+}$  (Job's plot)

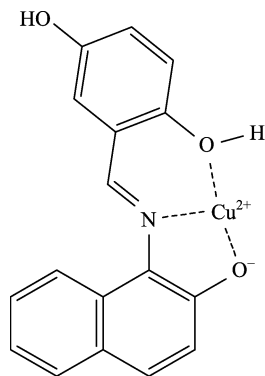


图 7 推测的 L 和  $\text{Cu}^{2+}$  结合机制

Fig. 7 Proposed binding mechanism of L and  $\text{Cu}^{2+}$

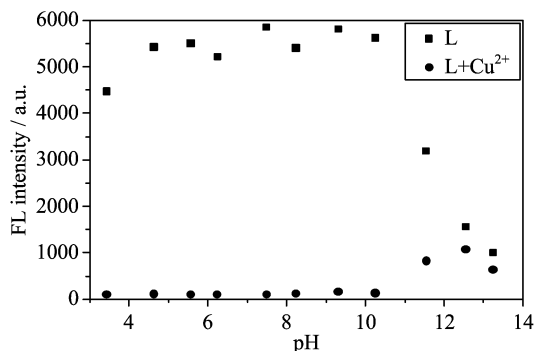


图 8 不同 pH 值下纯 L 溶液与 L+ $\text{Cu}^{2+}$  溶液体系的荧光强度

Fig. 8 The fluorescence intensities of pure L solution and L solution added with  $\text{Cu}^{2+}$  at various pH

还是  $\text{L}+\text{Cu}^{2+}$  体系的荧光强度均发生了明显的变化。这是因为 L 在较强碱性条件下, 酚羟基因为自

身酸性而与碱发生酸碱中和生成酚  $\text{O}^-$ , 即会生成  $\text{L}^-$ , 从而使体系表现出  $\text{L}^-$  的荧光, 其趋势是荧光逐渐减弱。在  $\text{L}+\text{Cu}^{2+}$  体系中, 则是由于  $\text{OH}^-$  的加入, 体系中的  $\text{Cu}^{2+}$  会与之生成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀, 即随着  $\text{OH}^-$  的加入会夺取络合物  $\text{L}-\text{Cu}^{2+}$  中的  $\text{Cu}^{2+}$ , 使得 L 重新游离, 导致  $\text{L}+\text{Cu}^{2+}$  体系荧光不稳定而增强。从图 8 中可以看出, pH 在 4~10 范围内时, L 和  $\text{L}+\text{Cu}^{2+}$  体系荧光强度几乎不变, 而加入  $\text{Cu}^{2+}$  后体系的荧光强度明显减弱, 是合适的 pH 值测试范围。说明加入  $\text{Cu}^{2+}$  后 L 与  $\text{Cu}^{2+}$  形成络合物, 荧光发生猝灭, 且在  $\text{pH}=4\sim 10$  荧光强度稳定, 故在  $\text{pH}=4\sim 10$ , L 适用于  $\text{Cu}^{2+}$  的荧光检测。

采集自来水(实验室)、河水(南通市濠河)和湖水(南通大学校内), 并调节 pH 值为 7.2 时, 进行了  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度测试<sup>[34]</sup>, 结果见图 9。从图中可以看出, 3 种水质中 L 对  $\text{Cu}^{2+}$  都呈现出较好的线性关系, 可应用这一直线对实际水质进行定量检测。

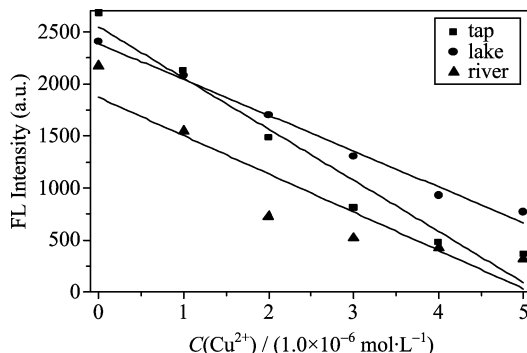


图 9 L 在河水、湖水和自来水中对于  $\text{Cu}^{2+}$  的荧光检测

Fig. 9 Fluorescence intensities of L upon addition of  $\text{Cu}^{2+}$  in river, lake and tap water samples

### 3 结论

本文以 1-氨基-2-萘酚和 2,4-二羟基苯甲醛为原料合成了席夫碱 L, 收率为 45.8%, 并通过 FT-IR, HNMR 和 MS 验证了其结构。然后研究了 L 荧光强度对多种金属离子的响应, 结果表明  $\text{Cu}^{2+}$  能够选择性猝灭其荧光, 而且不受其他多种金属离子的干扰。在  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为  $0\sim 2.5\times 10^{-5}$  mol/L 范围内, L 与  $\text{Cu}^{2+}$  浓度具有良好的线性关系。据此计算其检出限为  $4.92\times 10^{-7}$  mol/L, 络合常数为  $3.33\times 10^4$  L/mol。最后, 通过河水和湖水测试, 显示 L 能够应用于实际水体中的  $\text{Cu}^{2+}$  检测。

## 参考文献(References)

- [1] 王迎春, 刘陆智, 李芳耀, 等. 一种脱氢松香基二吡啶吩嗪衍生物的合成及其对铜离子的识别[J]. 精细化工, 2011, 28(3):303-307.  
WANG Yingchun, LIU Luzhi, LI Fangyao, et al. Synthesis of a dehydroabietyldipyridophenazine derivative and recognition on copper ion [J]. Fine Chemicals, 2011, 28(3):303-307.
- [2] BARCELOUX D G. Copper[J]. Clinical Toxicology, 1999, 37(2):217-230.
- [3] ZHANG C H, GAO B Z, ZHANG Q Y, et al. A simple schiff base fluorescence probe for highly sensitive and selective detection of Hg<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> [J]. Talanta, 2016, 154:278-283.
- [4] RADISKY D, KAPLAN J. Regulation of transition metal transport across the yeast plasma membrane[J]. The Journal of Biological Chemistry, 1999, 274(8): 4 481-4 484.
- [5] WUH P. Dynamics and performance of fast linear scan anodic stripping voltammetry of Cd, Pb, and Cu using in situ-generated ultrathin mercury films[J]. Analytical Chemistry, 1996, 68(9):1 639-1 645.
- [6] HINKS L J, CLAYTON B E, LLOYD R S. Zinc and copper concentrations in leucocytes and erythrocytes in healthy adults and the effect of oral contraceptives[J]. Journal of Clinical Pathology, 1983, 36(9):1 016-1 021.
- [7] DOMAILLE D W, QUE E L, CHANG C J. Synthetic fluorescent sensors for studying the cell biology of metals [J]. Nature Chemical Biology, 2008, 4: 168-175.
- [8] GAGGELLI E, KOZLOWSKI H, VALENSIN D, et al. Copper homeostasis and neurodegenerative disorders (Alzheimer's, Prion, and Parkinson's diseases and amyotrophic lateral sclerosis) [J]. Chemical Reviews, 2006, 106:1 995-2 044.
- [9] DERAËVE C, BOLDRON C, MARAVALA, et al. Preparation and study of new poly-8-hydroxyquinoline chelators for an anti-Alzheimer strategy [J]. Chemistry: A European Journal, 2008, 14:682-696.
- [10] DODANI S C, LEARY S C, COBINE PA, et al. A targetable fluorescent sensor reveals that copper-deficient SCO1 and SCO2 patient cells prioritize mitochondrial copper homeostasis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133:8 606-8 616.
- [11] BARNHAM K J, MASTERS C L, BUSH A I. Neurodegenerative diseases and oxidative stress [J]. Nature Reviews Drug Discovery, 2004, 3:205-214.
- [12] VILES J H. Metal ions and amyloid fiber formation in neurodegenerative diseases. Copper, zinc and iron in Alzheimer's Parkinson's and prion diseases [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2012, 256: 2 271-2 284.
- [13] SHENG R, WANG P, GAO Y, et al. Colorimetric test kit for Cu<sup>2+</sup> detection[J]. Organic Letters, 2008, 10:5 015-5 018.
- [14] PRAMANIK D, GHOSH C, DEYS G. Heme-Cu bound A $\beta$  peptides: Spectroscopic characterization, reactivity, and relevance to Alzheimer's disease [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133: 15 545-15 552.
- [15] SMITH D P, CICCOTOSTO G D, TEW D J, et al. Concentration dependent Cu<sup>2+</sup> induced aggregation and dityrosine formation of the Alzheimer's disease amyloid- $\beta$  peptide [J]. Biochemistry, 2007, 46: 2 881-2 891.
- [16] YUAN Y, SUN S, LIU S, et al. Highly sensitive and selective turn-on fluorescent probes for Cu<sup>2+</sup> based on rhodamine B [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2015, 3:5 261-5 265.
- [17] POURREZA N, HOVEIZAVIR. Simultaneous preconcentration of Cu, Fe and Pb as methylthymol blue complexes on naphthalene adsorbent and flame atomic absorption determination [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 549(1):124 -128.
- [18] ROMANI J O, MOREDA A P, BARRERA A B, et al. Evaluation of commercial C<sub>18</sub> cartridges for trace elements solid phase extraction from sea water followed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry determination [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 536(2):213-218.
- [19] BENI V, OGURTSOV V I, BAKUNIN N V, et al. Development of a portable electroanalytical system for the stripping voltammetry of metals: Determination of copper in acetic acid soil extracts[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 552(1):190 -200.
- [20] 史大昕, 冯亚青, 李筱芳. 双酰亚胺类蛋白质荧光探针的合成[J]. 精细化工, 2004, 21(4):245-248.  
SHI Daxin, FENG Yaqing, LI Xiaofang. Synthesis of di-imides as protein fluorescent probes [J]. Fine Chemicals, 2004, 21(4):245-248.
- [21] 刘涛, 程忠玲, 吴效楠, 等. 用于半胱氨酸检测的比率荧光探针的合成与应用[J]. 精细化工, 2014, 31(7): 817-824.  
LIU Tao, CHENG Zhongling, WU Xiaonan, et al. Synthesis and application of the ratiometric fluorescent sensor for cysteine [J]. Fine Chemicals, 2014, 31(7): 817-824.
- [22] 魏荣严, 赵峰, 严世强. 基于罗丹明 B 的 off-on 型席夫碱荧光探针的研究[J]. 精细化工, 2013, 30(10):1 169-

- 1 172.  
WEI Rongyan, ZHAO Feng, YAN Shiqiang. A study of “off-on” schiff-base fluorescent probe based on rhodamine B[J]. *Fine Chemicals*, 2013, 30(10): 1 169-1 172.
- [23] 丁宝辰, 朱红军, 李小墨, 等. 以香豆素为母体的荧光探针的合成、离子识别及拟合计算研究[J]. *精细化工*, 2014, 31(6): 695-698, 748.  
DING baochen, ZHU Hongjun, LI Xiaomo, et al. Synthesis, ionic recognition and theoretical calculation of the fluorescence probe derived from coumarin[J]. *Fine Chemicals*, 2014, 31(6): 695-698, 748.
- [24] 王亮, 刘娟, 郑长征, 等. 一个新的双核锌(II)配合物的水热合成、晶体结构和荧光性质[J]. *精细化工*, 2012, 29(2): 105-108.  
WANG Liang, LIU Juan, ZHENG Changzheng, et al. Hydrothermal synthesis, crystal structure and fluorescence properties of a new dinuclear Zn(II) complex[J]. *Fine Chemicals*, 2012, 29(2): 105-108.
- [25] 彭梦姣, 郭媛, 杨栋, 等. 香豆素类亚硫酸氢根离子探针的合成及荧光性质研究[J]. *精细化工*, 2011, 28(3): 308-312.  
PENG Mengjiao, GUO Yuan, YANG Dong, et al. Study on the synthesis and fluorescence of coumarin-based bisulfite anion probes[J]. *Fine Chemicals*, 2011, 28(3): 308-312.
- [26] 韩晓三, 梁高林. 自组装纳米荧光探针用于 caspase-3 的检测[J]. *中国科学技术大学学报*, 2015, 45(8): 643-648.  
HAN Xiaosan, LIANG Gaolin. Detection of caspase-3 by fluorescence quenching effect of a self-assembly nanoparticle[J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2015, 45(8): 643-648.
- [27] ZHOU Y, WANG F, KIM Y, et al.  $\text{Cu}^{2+}$ -selective ratiometric and “off-on” sensor based on the rhodamine derivative bearing pyrene group[J]. *Organic Letters*, 2009, 11(19): 4 442-4 445.
- [28] 恩达, 孙晓红, 延永. 香豆素-铜离子(II)配合物硫醇荧光探针的合成及荧光性质[J]. *精细化工*, 2014, 31(10): 1 183-1 187.  
EN Da, SUN Xiaohong, YAN Yong. Synthesis and fluorescence of complex coumarin-Cu(II) thiols probes[J]. *Fine Chemicals*, 2014, 31(10): 1 183-1 187.
- [29] DEMASA J N, CROSBY G A. Measurement of photoluminescence quantum yields. Review[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1971, 75(8): 991-1 024.
- [30] BENESI H A, HILDEBRAND J H. A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1949, 71(8): 2 703-2 707.
- [31] YANNISL L. Multiple complex formation of fluorescent compounds with cyclodextrins: Efficient determination and evaluation of the binding constant with improved fluorometric studies[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(24): 4 863-4 866.
- [32] JISHA V S, THOMAS A J, RAMAIAH D. Fluorescence ratiometric selective recognition of  $\text{Cu}^{2+}$  ions by dansyl-naphthalimide dyads[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2009, 74(17): 6 667-6 673.
- [33] HAKONEN A. Plasmon enhancement and surface wave quenching for phase ratiometry in coextraction-based fluorosensors[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(11): 4 555-4 559.
- [34] ZHU H, FAN J, LU J, et al. Optical  $\text{Cu}^{2+}$  probe bearing an 8-hydroxyquinoline subunit: High sensitivity and large fluorescence enhancement[J]. *Talanta*, 2012, 93(15): 55-61.