

汞离子荧光传感的研究进展

吴焱华^{1,2}, 谢天阳¹, 韩莉锋²

(1. 龙岩学院化学与材料工程系, 福建 龙岩 364000;

2. 厦门大学化学化工学院化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 荧光传感提供了方便、快捷、廉价的分析检测重金属离子的方法, 并具有很高的灵敏度和选择性。它在环境科学、分析化学以及生命科学等领域有着广泛的应用前景。综述了 Hg^{2+} 荧光传感的最新研究进展, 并展望了该领域的发展趋势。

关键词: 化学传感器; 阳离子识别; 汞离子; 荧光

中图分类号: O 644.1 **文献标识码:** A

文章编号: 0367-6358(2008)03-178-04

Progress in Fluorescence Sensors for Hg () Cations

WU Lin-hua^{1,2}, XIE Tian-yang¹, HAN Li-feng²

(1. Department of Chemical and Materials Engineering, Longyan University, Fujian Longyan 364000, China;

2. Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, and the MOE Key Laboratory of Analytical Sciences, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005, China)

Abstract: Chemical sensors are valuable in a variety of fields such as environmental chemistry, analytic chemistry, and bio-medicinal science. They provide accurate, convenient inexpensive ways of detecting and toxic heavy metal ions with high selectivity and sensitivity. The progress that has been achieved for the chemical sensors of Hg^{2+} is reviewed.

Key words: chemical sensors; cations recognition; mercury () cations; fluorescence

汞是一种具有严重生理毒性的化学物质, 由于其具有持久性、易迁移性和高度的生物富集性, 使其成为目前全球最引人关注的环境污染物之一; 另一方面, 汞及汞盐在工业中又使用很广。基于上述原因, 环境中汞的检测引起人们的极大关注, 不断探讨具检测方法, 其中通过比色或荧光分子的化学传感方法尤为引入注目。

以荧光为输出信号的化学传感器颇受人们欢迎。这是因为不管是在溶液中还是在界面上, 荧光信号比较容易观测; 同时由于荧光信号非常灵敏, 其传感器检测的下限浓度往往较低。近年来报道的传感器多以这种形式为主。因为这种方法具有简单、

高选择性、强的信号输出、宽的配位条件 and 在水溶液中可识别等特点。本文综述了一些对 Hg^{2+} 具有荧光传感性能的荧光分子性质。

近几年来, 设计和使用化学传感器来检测重金属离子已成为一个新兴的研究热点。基于对汞离子的重视, 人们着眼于不同的化学传感机制, 如光诱导电子转移 (PET)^[1]、分子内电荷转移 (ICT)^[2,3] 及化学反应体系^[4] 等, 合成了多种 Hg^{2+} 的光化学传感器。迄今人们已经将各种能够与 Hg^{2+} 选择性结合的化合物, 如冠醚、杯芳烃、多胺等用于 Hg^{2+} 的识别。

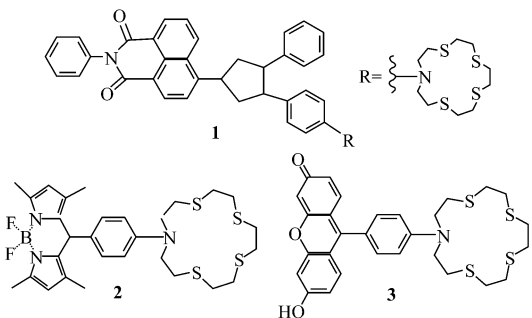
1 冠醚类 Hg^{2+} 传感器

收稿日期: 2007-01-29; 修回日期: 2008-01-12

基金项目: 国家自然科学基金 (20525518, 20675069)

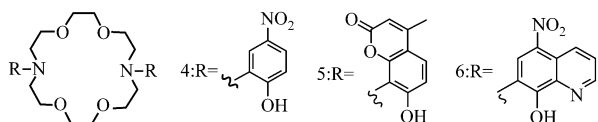
作者简介: 吴焱华 (1962~), 男, 硕士, 副教授, 从事超分子化学研究; E-mail: wulhl@163.com

冠醚类化合物常被用来选择性结合各种阳离子,也使得其成为设计 Hg^{2+} 化学传感器的首选,具体化合物至少有十几种以上。Rurack 等人^[5]以硫原子代替冠醚中氧原子,使得其对 Hg^{2+} 等亲硫的重金属离子有着较好的选择性。以此为基础,他们设计了一系列的 Hg^{2+} 化学传感器。



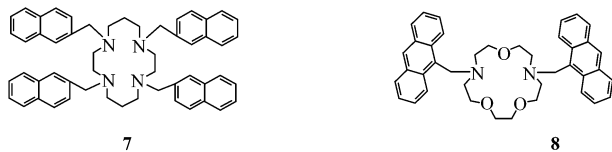
冠醚类 Hg^{2+} 传感器 1 以吡嗪作为荧光报告基团^[6],测试的结果表明,加入 Hg^{2+} 后 1 的荧光光谱位置没有发生改变,但强度有所增加。该传感器有较好的选择性,灵敏度很高,最低检出限为 5×10^{-7} mol/L。后来,Rurack 等人^[7]又将类似的冠醚结构与另一种发光基团硼化二吡咯甲基相连得到 2 作为 Hg^{2+} 的化学传感器。这种发光团有好的光稳定性、高的荧光量子产率 (>0.15) 以及能在较长波长下 (500 nm) 激发等优点。最近,Chang 等人^[8]报道 3。因发生 PET 过程,主体 3 本身无荧光,而 Hg^{2+} 与其结合后荧光增强超过 170 倍 ($=0.16$),作者用 3 检测鱼中存在的汞,可达到其安全检测限的范围。

除了含 S 的冠醚外,含 N 的冠醚也被用于 Hg^{2+} 化学传感器的设计。早在 1995 年,Porter 等人^[9]设计并合成了 4 和 5 作为 Hg^{2+} 的选择性提取剂,并指出在 Hg^{2+} 配合后,4 和 5 的吸收光谱有红移。Savage 等人^[1]在此基础上,设计了 6 作为 Hg^{2+} 的化学传感器。在甲醇/水 ($V/V = 7/3$) 溶液中,6 只与 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 形成配合物,而与其它离子的配合常数很小 ($\log K_a < 2.5$)。在与 Hg^{2+} 配合后,6 的荧光明显增强,检出限为 10^{-8} mol/L。而 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的配合物没有荧光。此外, Hg^{2+} 能将 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 等离子从其配合物中取代出来,形成有荧光的配合物。因此, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 等离子对 Hg^{2+} 的检测并不产生干扰。

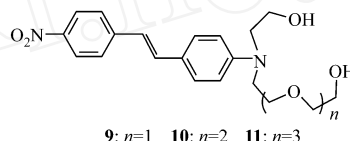


Ramon 等^[10]设计合成了 7 和 8,研究表明在中性和酸性介质中, Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 使 7 的荧光猝灭,而

在中性和碱性介质中只有 Hg^{2+} 使 8 的荧光增强并显示出好的选择性。



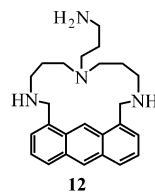
Sancenon 等^[11]的研究表明,开链多醚对 Hg^{2+} 的结合较好,并以此为基础设计合成了 9、10 和 11 以期能找到合适的 Hg^{2+} 化学传感器。这一系列化合物在可见光波段 (460 nm) 有一强吸收,其溶液呈橙黄色。在这几种化合物溶液中加入 Li^+ 、 Na^+ 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Al^{3+} 等近 20 种离子,只有 Hg^{2+} 使 11 的吸收红移,使溶液的颜色由橙黄色变为红色,这说明 11 对 Hg^{2+} 有着很好的选择性。



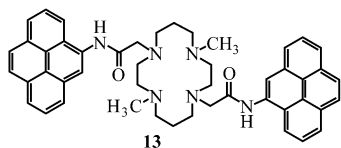
2 多胺类 Hg^{2+} 传感器

多胺配体对重金属离子有着很好的结合性,因而在离子传感器的设计中有着重要价值,具体化合物也有 7~8 种。然而,由于多胺配体有着较强的结合能力,其选择性往往较低。因此如何提高多胺配体对离子的选择性是化学传感器研究中一个难点。

Youn 等^[12]将多胺配体固定在荧光基团上得一个 Hg^{2+} 化学传感器 12。测试表明,12 对 Hg^{2+} 有着很好的选择性。

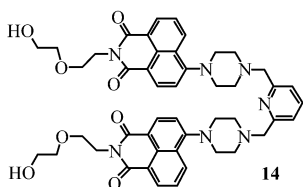


Youn 等^[13]还设计合成了 13。该化合物以 1,8-二甲基-14-冠-4-杂氮醚悬挂两个酰胺基连芘基(荧光团)的化合物,其荧光性质强烈地依赖于溶剂的极性,在非极性溶剂 $CHCl_3$ 、THF 和二氧六环中,其荧光发射峰 (LE) 在 370~400 nm,而当有极性物质水存在时,如在 1,4-二氧六环/水 ($V/V = 1/9$) 溶液中,发出强的激基缔合物荧光峰 (490 nm 处),当 1,4-二氧六环/水 ($V/V = 9/1$) 时,几乎观察不到激基缔合物的荧光峰。因 Hg^{2+} 存在让激基缔合物解离而使其荧光猝灭,检测限达 1.3×10^{-6} mol/L。这种“ON-OFF”型荧光性质是由于 Hg^{2+} 离子的诱导发生构象变化所致。



荧光化合物由折叠构象(易形成 excimer)变为伸展构象后与 Hg^{2+} 配合,该化合物对 Hg^{2+} 有很好的选择性,其它金属离子(如 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 以及碱金属、碱土金属)对化合物的光谱均不产生影响。

化合物 14 是钱旭红等^[14]合成的 PET 型传感器。萘酰亚胺是 14 的荧光团,2,6-二胺甲基吡啶上的 N 既是荧光团的猝灭剂又是金属离子的结合位点。它采取半刚性结构可增强与金属离子结合的选择性。羟基的引入则可增强其水溶性。在 $\text{pH} = 6.98$ 的 HCl-Tris 缓冲溶液中,14 自身的荧光较弱 ($\epsilon = 0.007$), Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^+ 和 Pb^{2+} 均能使其的荧光不同程度的增强 ($\epsilon / \epsilon_0 < 3$),唯有 Hg^{2+} 使其荧光增强 17 倍,且红移了 8 nm,这是由于 14 配合 Hg^{2+} 后,二个荧光团距离缩短了,形成分子内的激基缔合物(excimer)。而其它金属离子的加入并不影响其荧光行为。

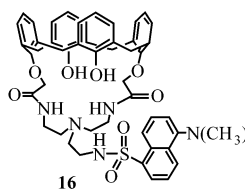
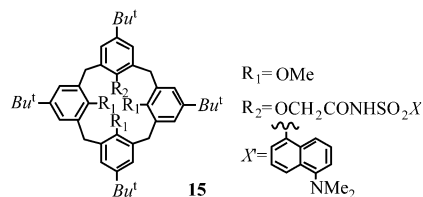


3 杯芳烃类 Hg^{2+} 传感器

杯芳烃在化学传感器的设计中有着非常重要的位置。这是因为杯芳烃类化合物在灵敏度、选择性以及配位的效率上都有着独特的优点。同时由于杯芳烃的大小、电子给体的类型以及取代基的位置对于离子的选择性有很大的影响,因而在设计时有着较大的灵活性。目前,有关杯[4]芳烃用作金属离子选择性载体的研究最为详细。

Talanova 等^[15]报道了第一个基于杯[4]芳烃的 Hg^{2+} 化学传感器。他们将萘磺酰胺的衍生物修饰在杯[4]芳烃上得到 15。15 的氯仿溶液在 520 nm 处有强的荧光。加入 Hg^{2+} 后,其荧光强度大为减小,并随 $[\text{Hg}^{2+}]$ 的增加呈线性变化,最低检出限为 10^{-3} mol/L。作者认为荧光强度的变化是由于 Hg^{2+} 的配位,诱发了从磺酰胺基团到 Hg^{2+} 之间的电子转移。

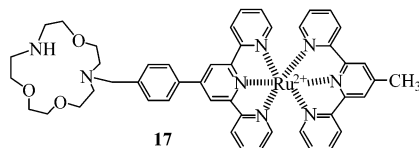
陈绮英等^[16]研究了由杯芳烃类含氮冠醚类化合物与丹磺酰氯反应制得对 Hg^{2+} 具有荧光选择性的 16。



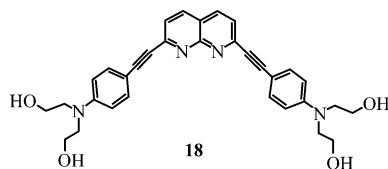
通过 Job plot 方法测得 16 与 Hg^{2+} 形成 1:1 型配合物。在乙腈/水 = 4:1 (V/V) 溶剂中,进行荧光滴定实验,当 16 浓度为 1.0×10^{-5} mol/L,选择其 $\lambda_{\text{max}} = 338$ nm 时,结果在 520 nm 处出现丹磺酰氯基团的典型发射峰。这可能是由于激发态的丹磺酰氯发生电子转移给 Hg^{2+} 所致。

4 其它类型 Hg^{2+} 传感器

除了以上介绍的三大类型外, Hg^{2+} 的其它类型传感器至少有近 20 种。如 Soto 等人^[17]报道了 Ru^{2+} 的三吡啶配合物 17 用作设计 Hg^{2+} 的化学传感器。使用含有 N 和 O 的大环作为识别基团,确保了传感器对 Hg^{2+} 的选择性。在 $\text{pH} = 5 \sim 9$ 之间, Hg^{2+} 的加入使得 17 荧光增加 60%,其它的离子则变化不大。作者认为,17 的荧光增强可能是由于传感器的识别基团同 Hg^{2+} 配合后,N 上的孤对电子不再参与 PET 过程,从而使荧光增强。

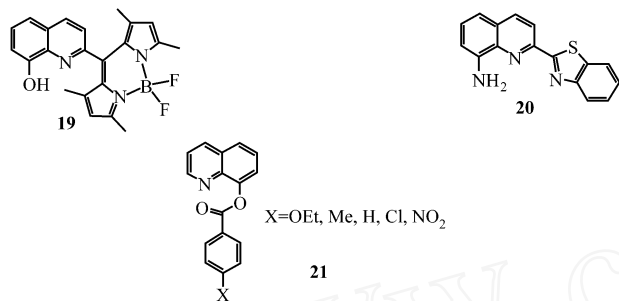


Fang 等^[18]合成了 D-A-D 型分子 18。这种分子是由电子受体(A)和电子给体(D)以共轭方式相连的,在激发态时具有分子内电荷转移(ICT)性质。



研究表明,以甲醇/水 (V/V = 1/1) 作溶剂时,当滴加 Hg^{2+} 形成 1:1 配合物时,溶液颜色由黄色变为红紫色,吸收波长发生红移 ($\Delta\lambda = 48$ nm);而当继续滴加 Hg^{2+} 形成 1:3 配合物时,溶液发生褪色,吸收波长发生大的蓝移 ($\Delta\lambda = 120$ nm)。在滴加 Hg^{2+} 前后,颜色发生显著改变,通过“裸眼”即可检测/比色分析出 Hg^{2+} 的存在。

喹啉类衍生物也可作为 Hg^{2+} 的识别基团。Chang S K 等^[19] 先后设计合成了 **19**、**20** 作为 Hg^{2+} 的化学传感器。**19** 是将 8-羟基喹啉与硼化二吡啶甲基(发光基团)相连;**20** 是将 8-氨基喹啉与苯并噻唑相连。在二氧六环/水的混合溶剂中,它们均显示了对 Hg^{2+} 的高选择性和高灵敏度。江云宝等^[20] 合成了 **21**,它能和 Hg^{2+} 形成 1:1 的配合物,同样对 Hg^{2+} 表现出很高的选择性。



Antonio 等^[21] 合成了 **22** 和 **23**。在乙腈/水($V/V = 7/3$)溶液中,**22** 和 Hg^{2+} 配合后,会导致溶液颜色和电势的变化,而 **23** 和 Hg^{2+} 配合后则导致化合物吸收光谱和荧光光谱的改变。这两个化合物均能通过两种不同的方式来传感 Hg^{2+} ,且具有较高的选择性和灵敏度。

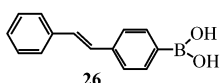


Molina 等^[22] 又对 **23** 进行了改造,以另一个萘取代对甲氧基苯基,合成了 **24**。在乙腈溶液中,**24** 可利用吸收光谱、荧光光谱及颜色的变化区分 Hg^{2+} 和 Cu^{2+} ,从而实现 Hg^{2+} 和 Cu^{2+} 的分辨型传感。

俞芸等^[23] 合成了 **25**,实现了在水溶液中对 Hg^{2+} 进行识别传感,**25** 与 Hg^{2+} 形成 1:1 的配合物,两者配合后其荧光完全猝灭。检出下限为 7.7×10^{-7} mol/L。



Matsushita 等^[24] 则采用具有蓝色荧光的分子 **26** 和 Hg^{2+} 发生不可逆的化学反应,实现了对 Hg^{2+} 的高选择性识别。



5 结语与展望

离子识别参与的电子转移反应是以上介绍的

Hg^{2+} 荧光传感器得以成功的机理依据。金属离子与识别基团(冠醚、多胺、杯芳烃、氮杂环等)选择性配合后,识别基团上电子云密度发生改变,其给电子的能力减弱,这样分子内的电子转移反应受阻,进而导致其荧光性质的变化,使得离子识别参与的电子转移反应这一微观过程可以在宏观上可视化。通过最近几年的研究,人们已经在该类传感器的设计和合成上积累了大量的理论与实验数据,为以后进一步的改进和创新铺平了道路。

近年来,利用分子识别原理对金属离子进行荧光传感识别成为研究热点。对重金属离子的识别(检测)尤其是汞离子的识别又显得更为突出,其挑战性也相对大些。人们相信,通过努力,最终可实现对 Hg^{2+} 等有毒重金属离子快速简易检测。

参考文献:

- [1] Prodi L, Bargossi C, Montali M, *et al.* J Am Chem Soc[J]. 2000, 122:6769-6770.
- [2] Descalzo A B, Martinez R, Rurack K, *et al.* J Am Chem Soc[J]. 2003, 125:3418-3419.
- [3] Bummer O, La Clair J J, Janada K D. Org Lett[J]. 1999, (1):415-418.
- [4] Chae M Y, Czarnik A W. J Am Chem Soc[J]. 1992, 114:9704-9705.
- [5] Rurack K, Bricks J L, Schulz B, *et al.* J Phys Chem A[J]. 2000, 104:6171-6188.
- [6] Rurack K, Resch Genger U, Bricks J L, *et al.* Chem Commun [J]. 2000, 2103-2104.
- [7] Rurack K, Kollmannsberger M, Resch Genger U. *et al.* J Am Chem Soc[J]. 2000, 122:968-969.
- [8] Sungho Yoon, Aaron E Albers, Christopher J Chang, *et al.* J Am Chem Soc [J]. 2005, 127:16030-16031.
- [9] Vaidya B, Zak J, Porter M D, *et al.* [J]. Anal Chem, 1995, 67:4101-4111.
- [10] Youseff A S, Angel B, Ramon M M, *et al.* J Chem Soc [J]. Dalton Trans, 2000, 1199-1205.
- [11] Sancenon F, Martinez-Malez R, Soto J. Tetrahedron Lett [J]. 2001, 42:4321-4323.
- [12] Youn N J, Chang S K. Tetrahedron Lett [J]. 1997, 38:3845-3848.
- [13] Moon S Y, Youn N J, Sang Mi Park, *et al.* J Org Chem [J]. 2005, 70, 2394-2397.
- [14] Guo X F, Qian X H, Jia L H. J Am Chem Soc [J]. 2004, 126:2272-2273.
- [15] Talanova G G, Elkarim N S A, Talanov V S. *et al.* Anal Chem [J]. 1997, 71:3106-3109.

(下转第 187 页)

茉莉酮酸甲酯。由于这些方法中所使用的母体本身昂贵而不具备工业化生产的价值^[12,13]。

2 展望

香料是美化、丰富人民生活的重要添加剂。随着科学技术的发展和人民物质生活水平的提高,人们对香料的用量和香料的品质都有大幅的提高。近几十年的增长速度明显高于其它产业。二氢茉莉酮酸甲酯于 1962 年首先由 Demle 合成,并由瑞士的 Firmenich 公司投入工业生产。二氢茉莉酮酸甲酯是现代合成香料工业中一个非常重要的新品种,是近年来国外广为流行的一种新型合成香料。由于它具有香型好、留香时间长、调香效果好等优点,因此在调配各种香精中被广泛采用,在国外发展很快。其顺式-二氢茉莉酮酸甲酯更是各大型香精香料公司的招牌产品之一,因此我国也尽早开发并应用法产品。

参考文献:

- [1] Teisseire, Paul J P. US:3978108[P],
[2] Siegel S S, Smith G V. J Am Chem Soc[J],1960,82:

6082-6087.

- [3] Rautenstrauch, Riedhauser V, *et al.* US:5728866 [P],
[4] Kai R. Angew Chem Int Ed[J], 2000,39(11):1992-1995.
[5] Torii, Tanaka S, *et al.* US:4237308[P],
[6] Djerassi C, Scholz C R. J Am Chem Soc[J], 1948, 70:417-418.
[7] Yamada T, Fujisawa H. EP:399788[P],
[8] Wenkert W E. Chimica[J], 1992,46:95-97.
[9] Shono T, Kise N. Tetrahedron Lett[J], 1990,31:1303-1306.
[10] Fehr C, Galindo J, Etter O, *et al.* Angew Chem Int Ed[J], 2000,39(3):569-573.
[11] Kitahara T, Hamaguchi K, Warita Y, *et al.* Agric Biol Chem[J], 1986,50(7):1867-1872.
[12] Miersch O, Preiss A, Sembdner G, *et al.* Phytochemistry[J], 1987,26(4):1037-1040.
[13] Farbood, Mohamad I, Blocker, *et al.* US:6458569 [P],

(上接第 181 页)

- [16] Chen Q Y, Chen C F. Tetrahedron lett [J]. 2004, 46:165-168.
[17] Padilla-Tosta M E, Lloris J M, Soto J, *et al.* Eur J Inorg Chem [J]. 2001,(6):1475-1482.
[18] Huang J H, Wen W H, Fang J M, *et al.* J Org Chem[J]. 2005, 70,5826-5832.
[19] Kim Y H, Youk J S, Chang S K, *et al.* Chem Lett [J]. 2004, 33:702-703.
[20] Zhang H, Han L F, Jiang Y B, *et al.* Org Lett [J]. 2005, (7):4217-4220.
[21] Antonio C, Rosario M, Vega L, *et al.* J Am Chem Soc[J]. 2005, 127:15666-15667.
[22] Martienz R, Edpinosa A, Molina P, *et al.* Org Lett [J]. 2005, (7):5869-5872.
[23] Yu Y, Lin L R, Yang K B, *et al.* Talanta [J]. 2006, 69:103-106.
[24] Matsushita M, Meijler M M, Wirsching P, *et al.* Org Lett [J]. 2005(7):4943-4946.

铝酸钠催化制备塔格糖的研究

黄东东^{1,2}, 寇秀颖², 王学文², 李春荣²,
王三永², 马思娜², 常迪¹, 何建国¹

(1. 中山大学生命科学学院, 广东 广州 510275;

2. 广东省食品工业公共实验室, 广东 广州 510310)

塔格糖是一种很好的低能量食品甜味剂和填充剂,并具有抑制高血糖、改善肠道菌群、不致龋齿等多种生理功效。2001 年美国 FDA 批准塔格糖为 GRAS。目前,大量用于健康饮料、酸奶、果汁、焙烤

食品、糖果和医药制剂(如糖浆剂、咀嚼片)等产品中,作为蔗糖的替代品^[1]。

塔格糖一般以半乳糖为原料,通过化学法^[2]和酶法^[3,4]的异构化反应获得;也有报道使用半乳糖醇为原料,经生物氧化为塔格糖^[5]。其中使用氢氧化钙/氯化钙催化体系,异构化半乳糖的产率一般在 50%左右,本研究使用铝酸钠催化制备塔格糖,反应条件温和,产率达到 78%。

1 材料与方法

1.1 材料

半乳糖(生物纯),铝酸钠(化学纯),硫酸(化学纯)。

1.2 仪器设备