

一种 2-乙酰基吡嗪-罗丹明 B 衍生物的 合成及其对 Ni^{2+} 的识别

黄 齐^{a, b, c} 宋昊翰^c 王 晓^c 庞兰芳^c 周艳梅^{c*}

(厦门大学^a近海海洋环境科学国家重点实验室; ^b环境与生态学院 福建 厦门 361102;

^c河南大学化学化工学院 环境与分析科学研究所 河南 开封 475004)

摘 要 分子光谱法具有灵敏度高、操作简单等优点,发展简便、快捷、对镍离子(Ni^{2+})具有高度选择性的探针具有非常重要的意义。本文以金属离子诱导罗丹明酰胺衍生物反应开环的策略,设计并合成了对 Ni^{2+} 检测具有单一选择性识别的紫外吸收探针。同时,该探针可对水溶液中的 Ni^{2+} 实现“裸眼”识别。此外,该探针对于 Ni^{2+} 具有较高的灵敏度,其对水溶液中 Ni^{2+} 的检测限为 $0.5 \mu\text{mol/L}$,表明该探针可用于 Ni^{2+} 的检测分析。

关键词 分子探针; 罗丹明 B; Ni^{2+} ; “裸眼”识别

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2017)12-4468-06

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2017.12.170294

地壳中镍的含量仅次于硅、氧、铁、镁,居于第 5 位,其广泛分布于大气、土壤和水体中^[1-2]。环境中镍的污染源主要是镍矿的开采和冶炼、煤、石油燃烧等,通过大气沉降、地表径流等方式进入天然水体,危害水生生态系统,并通过食物链在人体中累积^[2]。世界卫生组织饮用水质量指南推荐的饮水中镍的容许度为 0.02 mg/L ^[2]。

目前,检测镍的方法主要有原子吸收光谱法^[3]、电化学分析法^[4-6]、分子光谱法(荧光光谱法、紫外-可见分光光度法)^[7-8]等。其中,分子光谱法具有灵敏度高、操作简单等优点,已被应用于镍离子的检测分析^[9-10]。龚国权等^[11]使用吐温 80 作用于达旦黄-镍的体系,实现对镍离子的检测分析。相对于丁二酮肟- α -联咪喃甲酰二肟等分光光度法,该方法具有灵敏度高等优点^[12]。然而,这些方法在应用中,大都需要采用萃取法消除干扰离子影响,不够便捷^[12]。因此,建立简便、快捷、对镍离子具有高度选择性的检测方法非常有必要。

罗丹明 B 类染料由于其水溶性好、结构易于修饰、摩尔吸光系数较大等优点,被广泛应用于分子探针的设计和合成^[9,13-14]。Arana 等^[15]合成了在乙腈溶剂中对 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 和 CN^- 有识别功能的罗丹明 B 荧光探针,然而,对水体中镍离子具有选择性、灵敏度高的罗丹明 B 类分子探针尚未见报道。本文以金属离子诱导罗丹明酰胺衍生物反应开环的策略^[15-16],设计并合成了结构简单,对水溶液中的 Ni^{2+} 具有高度选择性的“off-on”型分子探针罗丹明 B 酰胺衍生物(RWZ),并可对水溶液中的 Ni^{2+} 实现“裸眼”识别。该方法对镍离子的检测分析无需采用萃取法消除干扰离子的影响,具有操作简便、快捷、选择性好,灵敏度较高等优点。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

水合肼(≥85%,上海试剂公司);罗丹明 B(分析纯,北京化学试剂公司);2-乙酰基吡嗪(分析纯,百灵威试剂公司); AgNO_3 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaNO_3 、 KNO_3 、 BaCl_2 、 ZnCl_2 、 MgCl_2 、 CdCl_2 、 HgCl_2 、 CuCl_2 、 NiCl_2 、 CaCl_2 、 AlCl_3 、 HCl 和 NaOH 均为分析纯试剂,购自天津科密欧化学试剂公司。溶液的 pH 值由 Tris-HCl 缓冲溶液调节。

2017-08-21 收稿 2017-10-08 修回 2017-10-17 接受

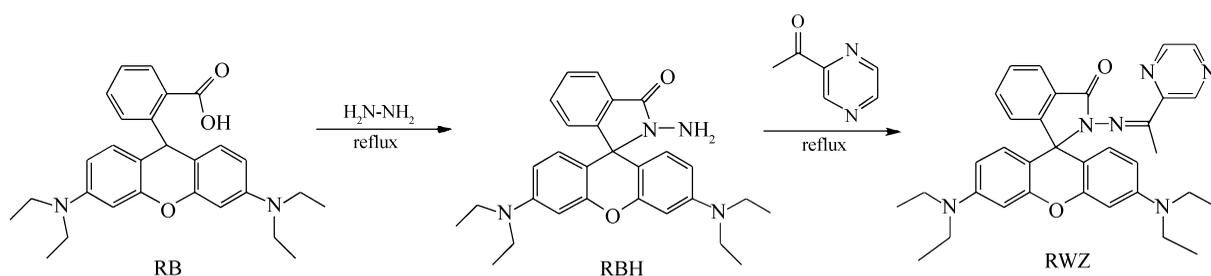
国家自然科学基金(21576071, 21776061)、精细化工国家重点实验室开放基金(KF1514)资助

通讯联系人:周艳梅,教授; Tel/Fax: 0371-23881589; E-mail: zhouyanmei@henu.edu.cn; 研究方向:光学探针的合成及其应用

DMX-300 型核磁共振仪(¹H NMR, ¹³C NMR, 美国 Bruker 公司); ESQUIRE LC-MS 质谱仪(美国 Bruker 公司); U-4100 型分光光度仪(日本日立公司); Model pHs-3C 型 pH 计(上海雷磁公司)。

1.2 罗丹明 B 酰胺衍生物(RWZ)的合成及表征

罗丹明 B 酰肼(RWZ)按照文献[17-18]的合成方法合成。将 3.0 mmol(1.38 g)的罗丹明酰肼溶解在 40 mL 乙醇中,搅拌 15 min,使其完全溶解后,加入约 4.0 mmol(0.49 g) 2-乙酰基吡嗪,搅拌回流 9 h,旋出约 30 mL 乙醇,冷却使其重结晶,过滤,粗产品再用乙醇重结晶,真空干燥后得到约 1.3 g 橘红色粉末,产率 77.3%。探针 RWZ 合成路线图见 Scheme 1。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 9.01(s, 1H), 8.46(m, 2H), 7.95(m, 1H), 7.51(m, 2H), 7.21(d, 1H, J = 6.9 Hz), 6.58(d, 2H, J = 7.8 Hz), 6.37(d, 2H, J = 7.7 Hz), 6.29(dd, 2H, J = 8.9, 2.5 Hz), 3.33(q, 8H, J = 7.0 Hz), 2.36(s, 3H, J = 5.8 Hz), 1.16(t, 12H, J = 7.0 Hz); ¹³C NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 167.14, 160.66, 153.64, 151.72, 150.62, 148.76, 144.37, 142.70, 132.75, 130.55, 128.38, 124.20, 123.27, 107.82, 106.47, 97.82, 67.35, 44.35, 17.20, 12.68; MS(positive) m/z, 计算值: 560.3, 实测值: 561.3([M + H]⁺), 583.3([M + Na]⁺)。



Scheme 1 The synthesis of probe RWZ

2 结果与讨论

2.1 探针 RWZ 对金属离子的选择性识别

为了研究化合物 RWZ 对金属离子的识别性能,选择 AgNO₃、Pb(NO₃)₂、NaNO₃、KNO₃、BaCl₂、ZnCl₂、MgCl₂、CdCl₂、HgCl₂、CuCl₂、NiCl₂、CaCl₂ 和 AlCl₃ 为研究对象。实验结果表明,在 pH = 7.2 的 Tris-HCl 缓冲体系中,探针 RWZ(20 μmol/L) 具有极微弱的紫外吸收光谱;向其中加入 Ni²⁺(20 μmol/L) 探针 RWZ 在 552 nm 出现紫外吸收峰,同时溶液呈现粉红色,放置 19 h 以后,其溶液的颜色并未发生明显变化;向其中加入 Cu²⁺,呈现较弱的紫外吸收强度,放置 19 h 以后,其溶液的颜色变浅,可能归因于探针 RWZ 与 Cu²⁺ 形成的配合物不稳定;而向其溶液加入其它金属离子则无此现象(见图 1 和图 2)。

2.2 共存离子的影响

进一步考察了共存金属离子对探针 RWZ 紫外吸收强度影响。在 pH = 7.2 的 Tris-HCl 缓冲体系中,向探针 RWZ(20 μmol/L) 和 Ni²⁺ 探针 RWZ 对不同金属离子(20 μmol/L) 的紫外吸收响应的溶液中加入相同于 Ni²⁺ 浓度的共存金属离子,体系的紫外吸收强度几乎没有变化,表明探针 RWZ 对 Ni²⁺ 的识别不受共存离子的干扰(见图 3)。

2.3 pH 对探针 RWZ 和 RWZ + Ni²⁺ 紫外吸收光谱的影响

罗丹明 B 类分子探针会受到溶液 pH 值的影响^[19]。图 4 为探针 RWZ(20 μmol/L) 和 RWZ

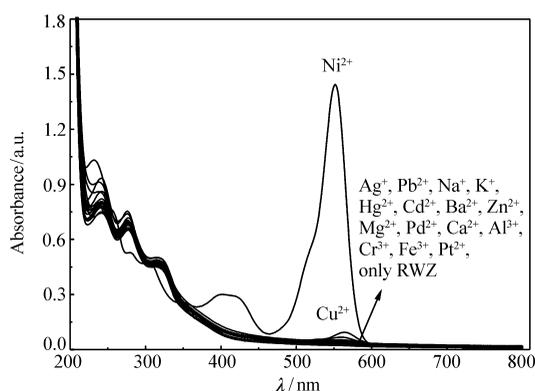


图 1 在 pH = 7.2 的 Tris-HCl 缓冲体系中,探针 RWZ 对不同金属离子的紫外吸收响应

Fig. 1 UV-Vis absorbance of RWZ in Tris-HCl buffer solution(pH = 7.2) upon addition of metal ions

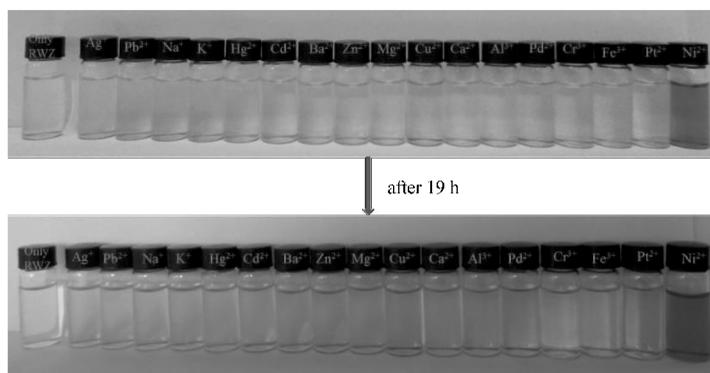


图 2 探针 RWZ 与不同金属离子共存照片

Fig. 2 Color of RWZ and RWZ with different metal ions

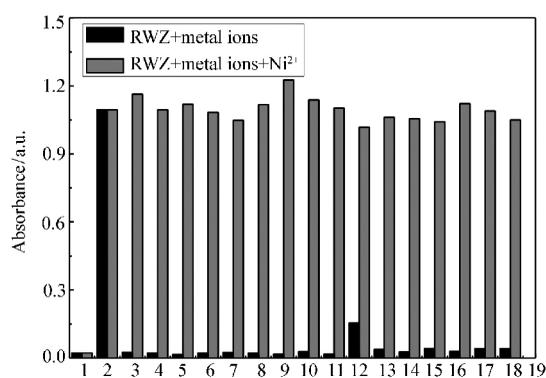
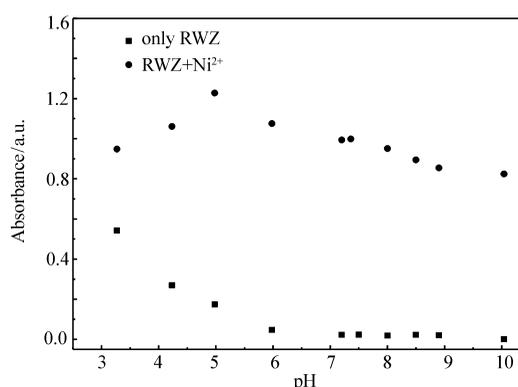
图 3 其它金属离子与 Ni^{2+} 共存时探针 RWZ 在 pH = 7.2 的 Tris-HCl 缓冲体系中紫外吸收强度的变化

Fig. 3 Metal ions selectivity of RWZ in Tris-HCl (pH = 7.2) aqueous buffer solution

1. only RWZ; 2. Ni^{2+} ; 3. Ag^+ ; 4. Pb^{2+} ; 5. Na^+ ; 6. K^+ ; 7. Hg^{2+} ;
8. Cd^{2+} ; 9. Ba^{2+} ; 10. Zn^{2+} ; 11. Mg^{2+} ; 12. Cu^{2+} ; 13. Al^{3+} ;
14. Ca^{2+} ; 15. Pd^{2+} ; 16. Cr^{3+} ; 17. Fe^{3+} ; 18. Pt^{2+}

图 4 pH 值对探针 RWZ 及探针 RWZ 与 Ni^{2+} 共存时紫外吸收强度的影响Fig. 4 Ultraviolet absorbance of RWZ in the absence (■) and presence (●) of Ni^{2+} in different pH buffer solutions

(20 $\mu\text{mol/L}$) + Ni^{2+} (20 $\mu\text{mol/L}$) 在 552 nm 处的紫外吸收强度与 pH 值 (3.3 ~ 10.1) 关系曲线图。由图 4 可见, 在 pH 值 3.3 ~ 4.9 范围内, 探针 RWZ 有较强的紫外吸收, 归因于氢离子促使探针 RWZ 的内酰胺环开环, 产生了紫外吸收^[20]; 而在近中性和碱性条件下, 探针 RWZ 几乎没有明显的紫外吸收。向其溶液中加入 Ni^{2+} (20 $\mu\text{mol/L}$) 后, 探针 RWZ 显示出不同程度的紫外吸收, 且在 pH 值 3.3 ~ 10.1 之间出现明显的增强。在 pH = 7.2 的近中性 Tris-HCl 的缓冲体系中, 探针 RWZ 与 Ni^{2+} 的配合物产生的紫外吸收较强而探针 RWZ 自身的紫外吸收强度较弱。因此, 本文所有实验均在 pH = 7.2 的 Tris-HCl 缓冲体系中进行。

2.4 Ni^{2+} 浓度对探针 RWZ 紫外吸收光谱的影响

如图 5 可见, 在 pH = 7.2 的 Tris-HCl 缓冲体系中, 探针 RWZ (20 $\mu\text{mol/L}$) 的紫外吸光度与一定浓度的 Ni^{2+} 且呈现良好的线性, 其工作曲线为 $Y = 0.02755 + 0.00463X$, 相关性系数 $r = 0.9897$, RWZ 对 Ni^{2+} 的检测限为 0.5 $\mu\text{mol/L}$ 。

2.5 探针 RWZ 与 Ni^{2+} 配合方式

通过等物质量连续变化法 (Job's plot) 计算探针 RWZ 与 Ni^{2+} 的配合比。保持探针 RWZ 和 Ni^{2+} 的总浓度和为 20 $\mu\text{mol/L}$ 不变, 然后连续改变 Ni^{2+} 所占的摩尔分数, 体系的紫外吸收强度在 552 nm 处随之变化 (图 6)。当 Ni^{2+} 摩尔分数为 0.5 时, 探针 RWZ 与 Ni^{2+} 形成的配合物出现最大的紫外吸收强度,

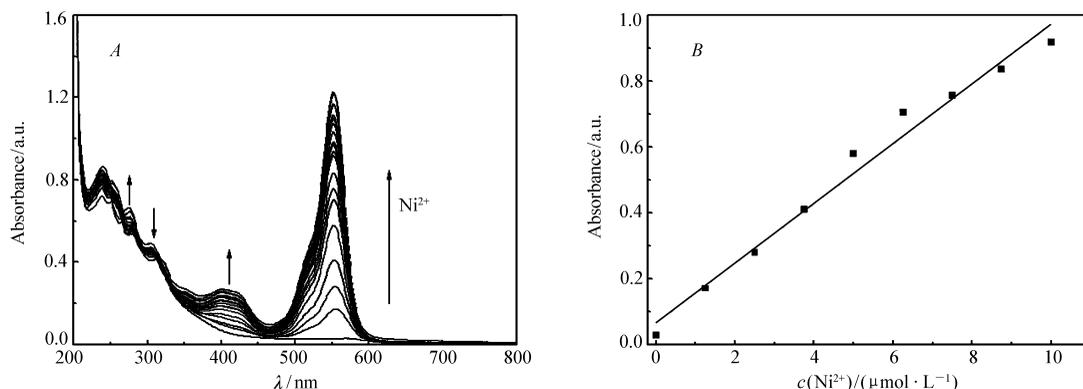


图 5 在 pH = 7.2 的 Tris-HCl 缓冲体系中, 不同浓度的 Ni²⁺ 对探针 RWZ 共存时的紫外吸收光谱 (A) 及其在 552 nm 处紫外吸收强度的线性 (B)

Fig. 5 Absorbance spectra of reaction solution of RWZ in Tris-HCl buffer solution (pH = 7.2) with different concentrations of Ni²⁺ (A), the corresponding absorbance at 552 nm as a function of Ni²⁺ concentration (B)

初步确定探针 RWZ 与 Ni²⁺ 是按照化学计量比为 1:1 进行配合。通过 ESI-MS 分析法, 进一步研究探针 RWZ 与 Ni²⁺ 配合的化学计量比 (见辅助材料图 1S)。在质谱图中, 从产物的分子离子峰 ($m/z = 620.1$, [RWZ + Ni-H]⁺) 可以看出, 探针 RWZ 与 Ni²⁺ 是按照 1:1 的化学计量比进行配位的。这与 Job's plot 实验所得出的结论相吻合。推测其配合方式可能如 Scheme 2 所示。

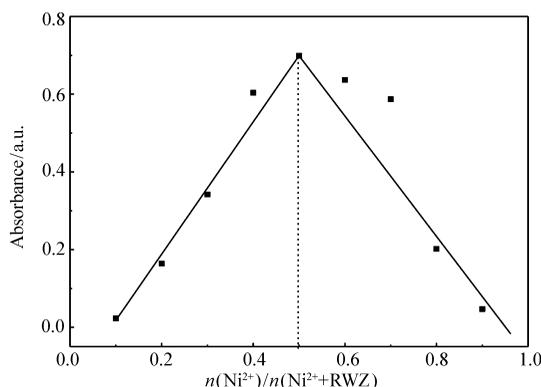
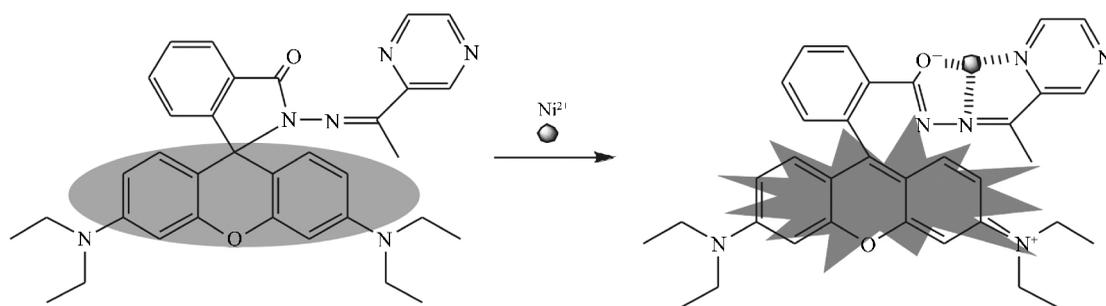


图 6 探针 RWZ 与 Ni²⁺ 的 Job's plot 曲线

Fig. 6 Job's plot of the complex formed by $n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{RWZ} + \text{Ni}^{2+})$

The total concentration of RWZ and Ni²⁺ was 20 μmol/L



Scheme 2 Proposed binding mode of probe RWZ with Ni²⁺

2.6 水样分析

在优化条件下, 使用探针 RWZ 对厦门大学湖湖水进行加标回收实验。具体实验步骤为: 湖水取样后进行过滤, 以去除里面的杂质。在 5 mL 比色管中依次加入 3.7 mL 水样、260 μL Tris-HCl 缓冲溶

液、加入不同浓度的 Ni^{2+} , 摇匀后在室温下放置 30 min , 取出 3 mL 样品转移至 1 cm 石英比色皿中 , 加入探针 RWZ (20 $\mu\text{mol/L}$) , 反应 15 min 后 , 测定其紫外吸收光谱 , 并与标准曲线对照计算得出 Ni^{2+} 浓度。在单独的湖水水样 , 未检测到 Ni^{2+} , 可能由于湖水含有极其微量的 Ni^{2+} , 低于探针 RWZ 对 Ni^{2+} 的检出限; 表 1 为加标回收实验数据 , 回收率在 95.8% ~96.3% 范围内 , 相对标准偏差低于 5.0% , 实验结果令人满意。

表 1 水样加标回收实验 ($n=9$)Table 1 Determination of Ni^{2+} in samples ($n=9$)

Sample	$c(\text{Ni}^{2+} \text{ added}) / (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{Ni}^{2+} \text{ found}) / (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Recovery/%	R. S. D. /%
Lake water	5	4.79	95.8	3.2
	9	8.67	96.3	4.3

3 结 论

本文以罗丹明 B、水合肼和 2-乙酰基吡嗪为原料 , 设计并合成了可用于检测镍离子的“off-on”型探针罗丹明 B 酰肼 (RWZ) 。该探针不仅对水溶液中的镍离子具有较高的选择性和灵敏度; 同时 , 向其溶液中加入镍离子 , 其颜色由无色变为粉红色 , 通过颜色的变化能够实现在水溶液中镍离子的“裸眼识别” 。该方法具有操作简便、快捷 , 对镍离子选择性好、灵敏度较高等优点 , 可用于水体中镍离子的检测分析。

辅助材料 (Supporting Information) [探针 RWZ 与 Ni^{2+} 的 ESI-MS 谱图] 可以免费从本刊网站 (<http://yyhx.ciac.jl.cn/>) 下载。

参 考 文 献

- [1] FU Hui , ZHONG Ning , QIU Jishan *et al.* Electrical and Thermal Conductivity of Shape Memory Polyvinylidene Fluoride/Acrylic Rubber/Carbon Nanotubes Nanocomposites [J]. *Chinese J Appl Chem* 2014 **31**(1) : 25-28 (in Chinese).
富慧 种宁 邱继善 等. 形状记忆聚偏氟乙烯/丙烯酸酯/碳纳米管纳米复合材料的导电及导热性能 [J]. *应用化学* 2014 **31**(1) : 25-28.
- [2] WANG Xiaojuan , LI Gaowei , WANG Mincan *et al.* Application of Aziridino Alcohols as Chiral Ligands in Zinc-catalyzed Enantioselective Henry Reaction [J]. *Chinese J Appl Chem* 2014 **31**(1) : 33-40 (in Chinese).
王晓娟 李高伟 王敏灿 等. 氮杂醇手性配体在锌催化的不对称 Henry 反应中的应用 [J]. *应用化学* 2014 **31**(1) : 33-40.
- [3] ZHAO Xuejing , ZHU Jie , LU Ming. Improvement of the Oxidation Process in the Synthesis of 2,6-Diamino-3,5-dinitropyrazine-4-Oxide [J]. *Chinese J Appl Chem* 2014 **31**(1) : 41-49 (in Chinese).
赵薛晶 祝洁 陆明. 2,6-二氨基-3,5-二硝基-4-氧吡嗪合成中的氧化方法改进 [J]. *应用化学* 2014 **31**(1) : 41-49.
- [4] Takeuchi R M , Santos A L , Padilha P M , *et al.* A Solid Paraffin-based Carbon Paste Electrode Modified with 2-Aminothiazole Organofunctionalized Silica for Differential Pulse Adsorptive Stripping Analysis of Nickel in Ethanol Fuel [J]. *Anal Chim Acta* 2007 **584**(2) : 295-301.
- [5] Armstrong K C , Tatum C E , Dansby-Sparks R N *et al.* Individual and Simultaneous Determination of Lead , Cadmium , and Zinc by Anodic Stripping Voltammetry at a Bismuth Bulk Electrode [J]. *Talanta* 2010 **82**(2) : 675-680.
- [6] Kokkinos C , Economou A , Raptis I , *et al.* Novel Disposable Microfabricated Antimony-Film Electrodes for Adsorptive Stripping Analysis of Trace Ni(II) [J]. *Electrochem Comm* 2009 **11**(2) : 250-253.
- [7] Choi K Y , Yang S M , Lee K C *et al.* Synthesis , Properties , and Crystal Structures of Mononuclear Nickel(II) and Copper(II) Complexes with 2-Oximino-3-thiosemicarbazone-2,3-butanedione [J]. *Transition Met Chem* 2007 **33**(1) : 99-105.
- [8] Karabocek N , Kucukdumlu A , Senses E , *et al.* Synthesis and Structural Studies of Hydrazone Dioxime Ligand and Its Cu(II) and Ni(II) Complexes [J]. *Synth React Inorg Met-Org Nano-Met Chem* 2011 **41**(9) : 1095-1101.
- [9] Maniyazagan M , Mariadasse R , Nachiappan M , *et al.* Synthesis of Rhodamine Based Organic Nanorods for Efficient Chemosensor Probe for Al(III) Ions and Its Biological Applications [J]. *Sens Actuators B* 2018 **254**: 795-804.
- [10] Zhang S , Adhikari R , Fang M *et al.* Near-Infrared Fluorescent Probes with Large Stokes Shifts for Sensing Zn(II) Ions in Living Cells [J]. *ACS Sens* 2016 **1**(12) : 1408-1415.
- [11] GONG Guoquan , WANG Huaigong. The Study on the Polyprotic Complex Color Reaction , in the Presence of Tween80 , High Sensitivity Spectrophotometry Determination of Trace Nickel [J]. *Metall Anal* , 1984: 28-29 (in Chinese).

- 龚国权,王怀公. 多元络合物显色反应的研究,达旦黄-80 高灵敏度分光光度法测定微量镍[J]. 冶金分析,1984: 28-29.
- [12] SU Ce ,XIA Shujiao ,WANG Rui. *N*-Heterocyclic Carbene Catalyzed Oxidative Esterification of Para-nitrobenzaldehyde [J]. *Chinese J Appl Chem* 2014 **31**(2): 165-170 (in Chinese).
苏策,夏淑娇,王蕊. *N*-杂环卡宾催化对硝基苯甲醛的氧化酯化[J]. 应用化学 2014 **31**(2): 165-70.
- [13] Ou Y J ,Li C Y ,Li Y F *et al.* , A Rhodamine-based Fluorescent Probe with High Water Solubility and Its Application in the Detection of Glutathione with Unique Specificity [J]. *Sens Actuators B* 2017 **240**: 1165-1173.
- [14] Ge F ,Ye H ,Luo J Z *et al.* A New Fluorescent and Colorimetric Chemosensor for Cu(II) Based on Rhodamine Hydrazone and Ferrocene Unit [J]. *Sens Actuators B* 2013 **181**: 215-220.
- [15] Weerasinghe A J ,Oyeamalu A N ,Abebe FA *et al.* Rhodamine Based Turn-On Sensors for Ni²⁺ and Cr³⁺ in Organic Media: Detecting CN⁻ via the Metal Displacement Approach [J] , *J Fluoresc* 2016 **26**(3): 891-898.
- [16] Kim H N ,Lee M H ,Kim H J *et al.* A New Trend in Rhodamine-based Chemosensors: Application of Spirolactam Ring-Opening to Sensing Ions [J]. *Chem Soc Rev* 2008 **37**: 1465-1472.
- [17] Xiang Y ,Li M ,Li N *et al.* Sensitive and Selective Spectrofluorimetric Determination of Chromium(VI) in Water by Fluorescence Enhancement [J]. *Anal Chim Acta* 2007 **581**(1): 132-136.
- [18] Huang Q ,Zhou Y ,Zhang Q *et al.* A New “Off On” Fluorescent Probe for Pd²⁺ in Aqueous Solution and Live-cell Based on Spirolactam Ring-Opening Reaction [J]. *Sens Actuators B* 2015 **208**: 22-29.
- [19] XIANG Dongshan ,ZHAI Kun. Construction of Molecular Beacons and Their Research Progress of Application [J]. *Chinese J Appl Chem* 2014 **31**(1): 11-19 (in Chinese).
向东山,翟琨. 分子信标的构建及其应用研究进展 [J]. 应用化学 2014 **31**(1): 11-19.
- [20] Liu L ,Guo P ,Chai L *et al.* Fluorescent and Colorimetric Detection of pH by a Rhodamine-Based Probe [J]. *Sens Actuators B* 2014 **194**: 498-502.

Synthesis of a New Rhodamine-Based Probe for Selective Detection of Ni²⁺ in Aqueous Solution

HUANG Qi^{a,b,c} , SONG Haohan^c , WANG Xiao^c , PANG Lanfang^c , ZHOU Yanmei^{c*}

(^aState Key Laboratory of Marine Environmental Science of China ,

^bCollege of the Environment and Ecology , Xiamen University , Xiamen , Fujian 361102 , China;

^cInstitute of Environmental and Analytical Sciences , College of Chemistry

and Chemical Engineering , He'nan University , Kaifeng , He'nan 475004 , China

Abstract Molecular spectroscopy has the advantages of high sensitivity and simple operation. Therefore , it is significant to develop a probe with high selectivity for nickel ions(Ni²⁺). In this paper , a novel molecular probe was designed and synthesized from rhodamine B , hydrazine hydrate and 2-acetylpyrazine for the detection of Ni²⁺ with excellent selectivity in aqueous media. Simultaneously , the probe rhodamine B amide derivative(RWZ) can achieve “naked eye” recognition of Ni²⁺ in aqueous solution. Furthermore , the probe shows high sensitivity to Ni²⁺ with low limit of detection(0.5 μmol/L) , indicating that the probe can be used for detection of Ni²⁺ in aqueous solution.

Keywords molecular probe; rhodamine B; nickel ion; “naked-eye” identification

Received 2017-08-21; Revised 2017-10-08; Accepted 2017-10-17

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21576071 , No. 21776061) , the Open Foundation of State Key Laboratory of Fine Chemicals(No. KF1514)

Corresponding author: ZHOU Yanmei , professor; Tel/Fax: 0371-23881589; E-mail: zhoyanmei@henu.edu.cn; Research interests: synthesis and application of optical probe