

8-氨基喹啉取代苯甲酰胺衍生物对汞离子和铜离子的识别

吴焱华¹ 韩莉峰² 阮艺斌² 江云宝^{* 2}

¹(龙岩学院 化学与材料工程系, 龙岩 364000)

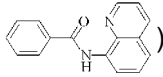
²(厦门大学化学化工学院化学系 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005)

摘要 设计合成了可识别金属离子的荧光传感分子 8-氨基喹啉取代苯甲酰胺衍生物, 通过核磁共振谱和质谱表征其结构; 利用其光谱性质研究了该系列物质对过渡金属离子 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 的识别性质, 初步探讨了其识别机理。实验表明: 在乙腈中 8-氨基喹啉苯甲酰胺的吸收光谱在 509 nm 处对 Cu^{2+} 有响应, 溶液由无色变成红色; 而其荧光光谱对 Hg^{2+} 和 Cu^{2+} 有良好的选择性, 荧光增强倍率分别高达 368 和 192, 与金属离子形成结合比为 1:1 配合物。

关键词 8-氨基喹啉取代苯甲酰胺衍生物; 吸收光谱; 荧光增强; 铜; 汞; 分子识别

1 引言

8-氨基喹啉是一种理想的荧光试剂, 广泛应用于荧光传感器的设计^[1~3]。如 Chen 等^[4]通过 8-氨基喹啉与丙二酸二乙酯反应生成 *N,N*-二(8-氨基喹啉)丙二酰胺, 该配体在 DMF/水(4:1, *V/V*) 混合溶剂中, 对 Cu^{2+} 有较高的选择性识别; Xue 等^[5]合成 2 种含 8-氨基喹啉的 18-冠-6 的二氮杂冠醚, 研究发现, 它们与碱土金属和过渡金属离子形成配合物, 其吸收光谱发生蓝移, 其中一种配体在乙腈中与 Mg^{2+} 形成化学络合比为 1:1 的配合物, 其 $\log K_a \geq 7.0$; Cao 等^[3]合成 3 种含 8-氨基喹啉的配体, 发现它们也对 Cu^{2+} 有良好的选择性识别, 适于含铜废水、含铜合金及毛发样品中铜含量的测定, 其方法简单、选择性好、灵敏度高, 测定铜浓度范围大。8-氨基喹啉类衍生物由于是含有“*N,N*-”型同种配位原子的螯合剂, 主要与亲氮金属生成稳定的配合物, 故 8-氨基喹啉(8-AQ) 作为配体应比 8-羟基喹啉及 8-巯基喹啉具有更高的选择性^[4,6]。基于本课题组前期进行的 8-羟基喹啉衍生物对金属离子的传感与机理研究^[7],

将—OH 替换成—NH₂, 设计合成了系列 8-氨基喹啉取代苯甲酰胺衍生物 1 (受体 1, ) , 利用苯环上取代基效应调控受体分子与金属离子的结合能力, 期望达到选择性识别金属离子的目的。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

CARY-300 紫外-可见吸收光谱仪(美国 Varian 公司); F-4500 荧光光谱仪(日本 Hitachi 公司); AV 400 MHz 核磁共振波谱仪(美国 Bruker 公司); ESQUIRE-3000+ MS 质谱仪(美国 Bruker 公司)。

8-氨基喹啉、苯甲酸、氯化亚砷、三乙胺、二氯甲烷、乙腈(上海化学试剂公司)。乙腈在使用前经重新蒸馏纯化, 并经检验无荧光杂质。所有试剂均为分析纯, 水为重蒸馏水。阳离子 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 均为高氯酸盐的乙腈溶液。金属高氯酸盐由相应的硝酸盐与 NaOH 反应制得相应的氢氧化物或氯化物, 再与 HClO_4 反应制得。

2.2 8-氨基喹啉取代苯甲酰胺衍生物的合成与表征

2.2.1 受体分子 1 的合成 取 0.2 g 苯甲酸与适量氯化亚砷反应生成苯甲酰氯, 旋干待用; 另取 0.2 g 8-氨基喹啉溶于 20 mL 二氯甲烷, 并加 0.5 mL 三乙胺, 在冰浴搅拌下逐滴加入苯甲酰氯, 反应过夜, 薄层色谱跟踪反应进程, 待原料基本反应结束后, 硅胶柱层析分离纯化即得纯品 1。

2.2.2 受体分子 1 结构表征 所得产品经 ¹H NMR、¹³C NMR 和 ESI-MS 表征。¹H NMR (DMSO-d₆,

2009-03-05 收稿; 2009-08-07 接受

本文系国家自然科学基金(No. 20675069)资助项目

* E-mail: wulhl@163.com

400 MHz), δ ($\times 10^{-6}$): 10.67 (s, 1H, NH), 8.98 (s, 1H, Ar-H), 8.74 (d, 1H, $J=8.0$ Hz, Ar-H), 8.47 (t, 1H, $J=4.0$ Hz, Ar-H), 8.04 (d, 2H, $J=5.6$ Hz, Ar-H), 7.75 (t, 1H, $J=8.0$ Hz, Ar-H), 7.67 (m, 3H, $J=4.0$ Hz, Ar-H), 7.63 (m, 2H, $J=8.0$ Hz, Ar-H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz), δ ($\times 10^{-6}$): 163.896, 149.102, 141.108, 139.112, 137.487, 134.546, 131.423, 128.897, 127.437, 127.005, 126.898, 121.431, 121.013, 116.687。ESI-MS: m/z 249.3 (M + H⁺, MeOH) 和 261.2 (M + Na⁺, MeOH)。

2.3 实验方法

在 1.0 cm 石英液池中, 加入 2.0 mL 色谱纯的乙腈 (经测定无荧光杂质), 再加入 40.0 μL 2.0 mmol/L 受体 1 的乙腈溶液, 混合均匀后进行光谱测定, 然后再通过微量注射器依次加入不同体积的 0.01 mol/L 金属离子 (高氯酸盐) 标准溶液, 每次搅匀后于紫外-可见光谱仪上测定, 并以 $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm 测定荧光光谱。

3 结果与讨论

3.1 阳离子对受体分子的吸收光谱响应

8-AQ 取代苯甲酰胺衍生物的乙腈溶液为无色, 几乎无长波长吸收。首先考察受体 1 对金属离子 (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 和 Pb^{2+}) 的吸收光谱响应, 发现大多数金属离子并未引起受体分子吸收光谱变化, 只 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 诱导吸收光谱的显著改变, 且受体分子吸收光谱对 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的响应不同, Cu^{2+} 使受体分子在 509 nm 出现新的吸收峰 (溶液由无色变成红色), 而 Hg^{2+} 则无此现象。受体 1 的吸收光谱随 Cu^{2+} 的浓度变化轨迹如图 1a 所示, 随 Hg^{2+} 的浓度变化轨迹如图 1b 所示。

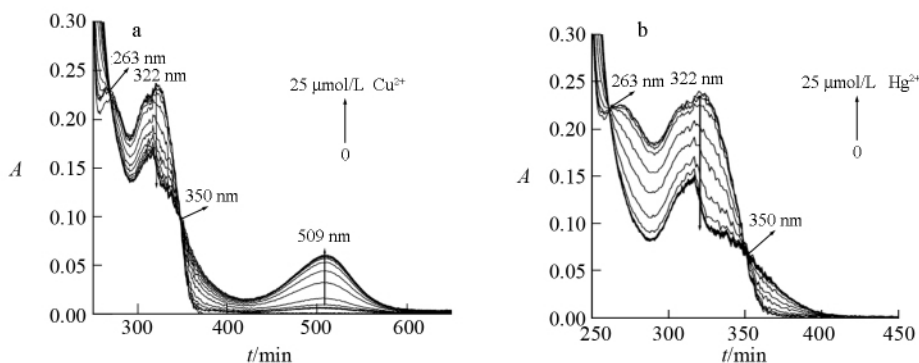


图 1 乙腈中 Cu^{2+} (a) 或 Hg^{2+} (b) 存在时受体 1 (20 $\mu\text{mol/L}$) 的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of receptor 1 (20 $\mu\text{mol/L}$) in acetonitrile in the presence of Cu^{2+} (a) and in acetonitrile in the presence of Hg^{2+} (b)

从过渡金属离子存在时受体分子的吸收光谱 (图 2) 可看出, 受体 1 的吸收光谱对 Cu^{2+} 具有特殊的响应, 其它金属离子在 509 nm 均无吸收峰, 因此, 利用吸收光谱可实现选择性检测 Cu^{2+} 。

3.2 阳离子对受体分子的荧光光谱响应

以吸收光谱滴定中的等吸收点为激发波长, 测定受体 1 的荧光发射光谱, 发现几乎无长波长荧光峰。考察了 8-AQ 取代苯甲酰胺衍生物 1 对金属离子 (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 和 Pb^{2+}) 的荧光光谱响应, 发现大多数金属离子并未引起受体分子荧光光谱变化, 只 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 诱导荧光光谱的显著改变。考察常见过渡金属离子在乙腈中对受体 1 荧光光谱的影响。实验表明, 乙腈中受体 1 荧光极弱。由图 3 可见, 随 Hg^{2+} 浓度的提高, 受体 1 的荧光大幅增强并且有很宽的荧光发射峰 ($\lambda_{\text{max}} = 503$ nm), 荧光增强倍率高达 368, 表明受体 1 荧光光谱对 Hg^{2+} 具有高灵敏度响应。乙腈中受体 1 荧光光谱随 Cu^{2+} 浓度的变化轨迹与 Hg^{2+} 类似, 荧光增强倍率为 192, 同样对 Cu^{2+} 具有高灵敏响应。

3.3 离子选择性

图 4 为乙腈中受体 1 加入金属离子后荧光增强因子与金属离子浓度的变化关系图。由图 4 可见,

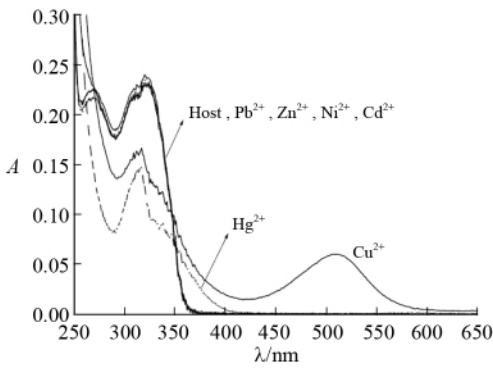


图 2 乙腈中过渡金属离子存在时受体 1 的吸收光谱
Fig.2 Absorption spectra of receptor 1 in acetonitrile in the presence of cations

[Receptor 1] = 20 μmol/L; [Cations] = 0.25 mmol/L.

当相同浓度的各种金属离子分别与受体 1 作用时, 唯有 Hg²⁺ 和 Cu²⁺ 的加入使受体 1 于 503 nm 处的荧光强度显著增强; 而加入其它金属离子, 荧光光谱变化甚微。且 Cu²⁺ 的加入使得溶液由无色变成红色, 表明受体 1 对 Hg²⁺ 和 Cu²⁺ 具有较高的选择性。

3.4 识别机理的初步探讨

初步探讨该类受体分子的传感机理, 以等摩尔连续变化法 (Job 作图法)^[8] 测定受体分子与 Cu²⁺ 和 Hg²⁺ 的结合比。实验表明, 受体 1 与 Cu²⁺ 或 Hg²⁺ 以 1:1 的络合比结合 (图 5)。荧光增强可能是由于 8-氨基喹啉衍生物分子中最低激发态为 n-π*^[9-11], Cu²⁺ 或 Hg²⁺ 的加入, 羰基氧上孤对电子参与配位, 使分子 n-π* 跃迁能量升高, π-π* 跃迁成为最低激发态, 从而导致荧光量子产率提高^[10]。

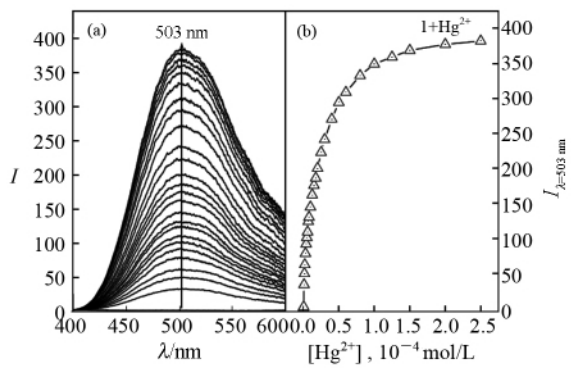


图 3 乙腈中 Hg²⁺ 存在时受体 1 的荧光光谱 (a) 和受体 1 的荧光强度与浓度关系曲线 (b)

Fig.3 (a) Fluorescence spectra of receptor 1 in acetonitrile in the presence of Hg²⁺ and (b) plot of fluorescence intensity of 1 in acetonitrile versus Hg²⁺ concentration

[Receptor 1] = 20 μmol/L; [Hg²⁺] = 0 ~ 0.25 mmol/L, λ_{ex} = 350 nm.

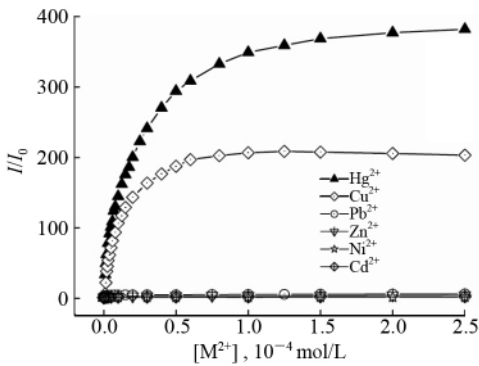


图 4 乙腈中受体 1 的荧光增强倍率与金属离子浓度关系曲线

Fig.4 Plot of fluorescence intensity of receptor 1 in acetonitrile versus concentrations of metal ions

[Receptor 1] = 20 μmol/L.

综上所述, 通过 8-氨基喹啉取代苯甲酰胺衍生物 (受体 1) 紫外-可见吸收光谱对金属离子的响应进行研究, 仅 Cu²⁺ 在 509 nm 有新的吸收峰外, 其它金属离子均无响应; 受体 1 的荧光光谱对 Hg²⁺ 和 Cu²⁺ 有响应, 其中 Hg²⁺ 的响应尤为灵敏, 使受体 1 在 503 nm 处荧光显著增强, 荧光增强倍率达 368。通过 Job Plots 实验证实, 受体 1 可与 Cu²⁺ 或 Hg²⁺ 形成络合比为 1:1 的配合物。

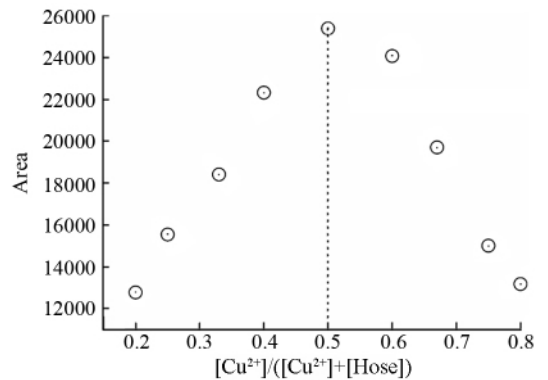


图 5 乙腈中受体 1 和 Cu²⁺ 的 Job 曲线

Fig.5 Job plot for receptor 1-Cu²⁺ complex in acetonitrile [Receptor 1] = [Cu²⁺] = 20 μmol/L.

References

1 Blanco M, Maspocho S. *Talanta*, **1984**, 31(1): 85 ~ 87
2 Kawakubo S, Kato H, Watsuki M S. *Analyst*, **1994**, 119(9): 2119 ~ 2121

- 3 Cao Q E, Wang K T, Hu Z D, Xu Q H. *Talanta*, **1998**, 47(4): 921 ~ 927
- 4 Chen H J, Wu J F, Li Z L, Huang B. *J. Chem. Research*, **1998**: 444 ~ 445
- 5 Xue C P, Bradshaw J S, Dalley N K, Savage P B, Krakowiak K E, Prodi L M. *Tetrahedron*, **2001**, 57(36): 7623 ~ 7628
- 6 Wang H J, He F, Jiang C Q. *Analyst*, **2001**, 126(7): 1164 ~ 1167
- 7 Zhang H, Han L F, Zachariasse K A, Jiang Y B. *Org. Lett.*, **2005**, 7(19): 4217 ~ 4220
- 8 LIU Yu (刘育), YOU Chang-Chen (尤长城), ZHANG Heng-Yi (张衡益). *Supramolecular Chemistry (超分子化学)*, Tianjin (天津): Nankai University Press (南开大学出版社), **2001**: 613 ~ 615
- 9 Zhou Z, Fahrni C J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126(29): 8862 ~ 8863
- 10 Leray I, va O'Reilly F, Jiwan H J L, Soumillion J P, Valeur B. *Chem. Commun.*, **1999**, (9): 795 ~ 796
- 11 Young V G, Jr Quiring H L, Sykes A K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119(51): 12477 ~ 12480

Recognition of Mercury Ion and Copper Ion with 8-Aminoquinoline Derivatives

WU Lin-Hua¹, HAN Li-Feng², RUAN Yi-Bin², JIANG Yun-Bao^{*2}

¹(Department of Chemical and Materials Engineering, Longyan University, Longyan 364000)

²(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, the Ministry of Education Key Laboratory of Analytical Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The novel 8-Aminoquinoline(8-AQ) derivatives receptor was designed and synthesized. Its structure was characterized by NMR and ESI-MS. It was investigated to recognize metal ions such as Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} via its absorption and fluorescence spectra. The recognition mechanism and binding mode were discussed. The results showed that 8-AQ derivatives 1 coordinated with Cu^{2+} can induce a new absorption peak at 509 nm, which turned the solution to red from colorless. In acetonitrile Hg^{2+} and Cu^{2+} induced dramatic enhancement in the fluorescence of the derivation 1 by 368 and 192 folds. Job plot showed 1:1 stoichiometry between 8-AQ and Cu^{2+} or Hg^{2+} .

Keywords 8-Aminoquinoline derivatives; Absorption spectra; Fluorescence enhancement; Copper; Mercury; Molecular; Recognition

(Received 5 March 2009; accepted 7 August 2009)

《中国科学院稀土研究五十年》

该书总结了中国科学院五十年稀土研究的历程和对国家稀土资源的研究与应用的重大作用。书中汇集了中国科学院围绕稀土地质、冶炼、分离、分析等方面所开展的大量卓有成效的工作,展示在稀土金属与合金、激光、发光、磁性等稀土功能材料方面取得的具有重大影响的成果,也体现中国科学院对稀土研究的布局和指导。该书一至十三章分述中国科学院在各学科领域稀土研究的成就,第十四章收集了数篇具有史料价值的文献,最后按年份将一些重要事件汇编在一起。

该书既反映了稀土研究的历史事实,又具有重要学术价值。可供从事地质、化学、物理、生物、冶金、材料等学科科研技术人员及大专院校相关专业师生参考。该书由中国科学院长春应用化学研究所倪嘉缱、洪广言编著,科学出版社出版,定价66.00元。