

新型久洛尼定类席夫碱荧光探针的合成及 Al^{3+} 的灵敏检测

高桓, 胡紫雯, 马振宇, 祖红桥, 蔡小华, 宝冬梅, 张玉鹏*

(贵州民族大学 化学工程学院, 贵州 贵阳 550000)

摘要:设计合成了两种基于久洛尼定席夫碱的荧光探针 D 和 J, 并用于铝离子 (Al^{3+}) 的检测。实验结果表明, 这两种探针对于 Al^{3+} 具有显著的荧光增强效应, 表现出高灵敏度和快速响应的特点。探针 D 和 J 对 Al^{3+} 的检出限分别为 0.36 和 0.33 $\mu\text{mol/L}$, 远低于我国饮用水标准中 Al^{3+} 的限制浓度。通过 ^1H NMR 和 Job 曲线分析, 证实了探针 D 和 J 与 Al^{3+} 形成了化学计量比 1:1 的配合物。此外, 吡啶环上取代位置不同, 影响探针与 Al^{3+} 的结合机制。当吡啶 N 原子参与配合时, 可提高配合物分子结构的刚性, 显著增强检测 Al^{3+} 时的荧光强度, 实现高效的裸眼识别。因此, 这项研究为 Al^{3+} 的准确识别检测建立了一种高效的分析方法。

关键词: 荧光探针; 久洛尼定; 席夫碱; 铝离子; 裸眼识别

中图分类号: O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)10-0044-08

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0291

Synthesis of a Novel Julolidine-Based Schiff Base Fluorescent Probe for the Recognition of Al^{3+} GAO Huan, HU Zi-wen, MA Zhen-yu, ZU Hong-qiao, CAI Xiao-hua, BAO Dong-mei, ZHANG Yu-peng* (School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550000, China)

Abstract: Two novel julolidine-based fluorescent probes D and J were designed and developed for the detection of aluminum ions. Experimental results demonstrated significant fluorescence enhancement effects of these probes towards aluminum ions, exhibiting high sensitivity and rapid response characteristics. The detection limits of probes D and J for aluminum ions were 0.36 and 0.33 $\mu\text{mol/L}$, respectively, which were far below the permissible concentration of aluminum ions in drinking water standards in China. ^1H NMR and Job plot analysis confirmed the formation of 1:1 stoichiometric complex between probes D and J with aluminum ions. Furthermore, the substitution position on pyridine ring affected the binding mechanism of the probe with aluminum ions. When the N atom of pyridine participates in complexation, it enhanced the rigidity of the complex, significantly increasing fluorescence intensity during aluminum ion detection, and enabling efficient naked-eye recognition. This study established an efficient detection method for the accurate identification of aluminum ions.

Key words: fluorescent probe; julolidine; Schiff base; aluminum ions; naked-eye recognition

铝是地球上含量最丰富的金属, 具有易加工、抗腐蚀性、使用方便等优点, 目前已广泛进入日常生活, 如合金材料、食品、药品等领域^[1-4]。铝离子 (Al^{3+}) 摄入过多可能引起食欲减退、骨质疏松, 严重则可能导致在大脑中沉积, 引发老年痴呆症或影响婴幼儿智力发展^[5]。世界卫生组织 (WHO) 建议每日铝摄入量不超过 3~10 mg, 饮用水中铝含量上限为 7.4 μmol ^[6-8]。铝污染不仅对人体有害, 还影响植物生长, 植物在铝浓度达 10~20 mg/kg 时会显示出毒害迹象^[6]。因此, Al^{3+} 检测在多个科学领域受到重视^[9,10]。开发一种易操作、高效、精确的 Al^{3+} 检测技术成为重要研究方向^[11-14]。

传统的 Al^{3+} 分析技术因设备复杂和样品准备繁琐而难以实时应用。荧光技术以其高灵敏度、低消耗和简易的操作程序而具有明显优势, 但现有的荧光传感器往往难以具备所有理想特性, 如高灵敏度、选择性、抗干扰性和大的斯托克位

移^[15]。因此, 针对复杂环境所需的适应性、水溶性、灵敏性和准确性, 开发新型的 Al^{3+} 荧光探针并用于环境和食品等样品检测, 仍然面临较大的挑战^[16-19]。

久洛尼定是一种含氮的杂环化合物, 含有久洛尼定基团的荧光探针通常具有很好的水溶性, 有利于发展能在水体系中进行检测的荧光探针^[6,20,21]。席夫碱衍生物可提供富电子的氧原子

收稿日期: 2024-05-10; 网络首发日期: 2024-05-21

基金项目: 贵州省科技厅基础研究一般项目 (黔科合基础-ZK[2021]一般 048)。

作者简介: 高桓 (1999-), 男, 四川绵阳人, 硕士生, 主要研究方向为应用化学。

通讯作者: 张玉鹏, E-mail: zyphx505@163.com。

引用本文: 高桓, 胡紫雯, 马振宇, 等. 新型久洛尼定类席夫碱荧光探针的合成及 Al^{3+} 的灵敏检测[J]. 化学试剂, 2024, 46(10): 44-51。

和氮原子,具有良好的配位能力,是设计 Al^{3+} 荧光探针的优选骨架结构^[22-25]。

本文设计合成了基于久洛尼定的席夫碱荧光探针 D 和 J,并应用于 Al^{3+} 的检测分析。这些探针在与 Al^{3+} 结合时,表现出明显的“Turn-On”荧光特性,且溶液从无色转变为绿色,实现了对 Al^{3+} 的实时裸眼识别。探针表现出优异的检测灵敏性和快速响应能力,其检出限达到 0.36 和 0.33 $\mu\text{mol/L}$,远低于饮用水标准中 Al^{3+} 的最大浓度限制。这一结果突显了探针在实际应用中的巨大潜力。研究发现,吡啶环上不同的取代位置,导致探针配合 Al^{3+} 的结合机理发生变化。以探针 J 为例,其酚羟基中的 O、席夫碱中的 N 和吡啶基中的 N 均能与 Al^{3+} 发生配合。这种结合方式加强了结构的刚性,使得检测 Al^{3+} 时的荧光强度显著增强,从而提高了裸眼识别的准确性。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Xevo G2-XS 型质谱仪(美国沃特世科技有限公司);AVNCE NEO 型核磁共振波谱仪(美国布鲁克拜厄斯宾有限公司);TU-1810DPC 型紫外-可见分光光度计、F-320 型荧光光谱仪(天津港东科技股份有限公司)。

8-羟基久洛尼定、三氯氧磷(萨恩化学技术(上海)有限公司);N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇、HCl、六次甲基四胺(重庆川东化工有限公司);3-吡啶甲酰肼、4-吡啶甲酰肼(上海阿达玛斯试剂有限公司);各种金属离子的高氯酸盐(西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司);所用试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

化合物的合成路线如图 1、2 所示。

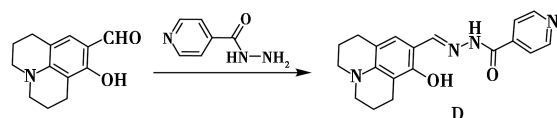


图 1 化合物 D 的合成路线

Fig.1 Synthetic route of compounds D

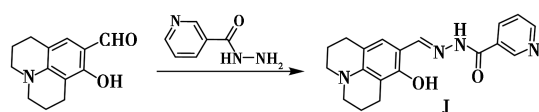


图 2 化合物 J 的合成路线

Fig.2 Synthetic route of compounds J

1.2.1 (E)-N'-((8-hydroxy-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]quinolin-9-yl)methylene)isonicotinoh-Ydrazide(D)的合成

使用 6 mL 无水乙醇分别溶解 252.26 mg (1.84 mmol) 4-吡啶甲酰肼和 200 mg (0.92 mmol) 8-羟基久洛尼定-9-甲醛,混合后 80 $^{\circ}\text{C}$ 回流 4 h,反应结束后加入冰块,冷却析出固体,进行抽滤、烘干,得到 100 mg 橙黄色固体,产率 65%。

^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 12.04 (s, 1H); 11.68 (s, 1H); 8.87 (d, 2H, $J = 6$ Hz); 8.33 (s, 1H); 7.82 (d, 2H, $J = 6$ Hz); 6.75 (s, 1H); 3.18 (q, 4H, $J = 5.2$ Hz); 2.61 (q, 4H, $J = 6.4$ Hz); 1.85 (q, 4H, $J = 6.0$ Hz)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz), δ : 160.92, 155.27, 152.43, 150.77, 145.95, 140.64, 128.96, 121.86, 113.03, 106.66, 105.97, 49.78, 49.31, 26.99, 21.93, 21.10, 20.65。ESI-MS, m/z : 359.147 82 [$\text{M} + \text{Na}$] $^{+}$ 。

1.2.2 (E)-N'-((8-hydroxy-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]quinolin-9-yl)methylene)nicotinoh-ydrazide(J)的合成

使用 6 mL 无水乙醇分别溶解 252.26 mg (1.84 mmol) 3-吡啶甲酰肼和 200 mg (0.92 mmol) 8-羟基久洛尼定-9-甲醛,混合后 80 $^{\circ}\text{C}$ 回流 4 h,反应结束后加入冰块,冷却析出固体,进行抽滤、烘干,得到橙黄色固体,重结晶后得到 100 mg 棕色晶体,产率 65%。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 11.98 (s, 1H); 11.72 (s, 1H); 9.07 (s, 1H); 8.76 (d, 1H, $J = 3.6$ Hz); 8.31 (s, 1H); 8.25 (dt, 1H, $J = 7.9, 2.0$ Hz); 7.62 ~ 7.52 (m, 1H); 6.74 (s, 1H); 3.17 (q, 4H, $J = 5.2$ Hz); 2.61 (q, 4H, $J = 6.2$ Hz); 1.85 (q, 4H, $J = 6.0$ Hz)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz), δ : 161.06, 155.21, 152.63, 151.90, 148.93, 145.84, 135.73, 129.37, 128.88, 124.05, 112.97, 106.69, 106.04, 49.78, 49.31, 26.99, 21.95, 21.12, 20.67。

1.2.3 光谱测试方法

溶液配制。配制 1 mmol/L 的化合物 D 与化合物 J 的 DMSO 溶液,金属离子缓冲液用超纯水配制为 1 mmol/L 浓度待用。

缓冲溶液测试。使用六次甲基四胺-HCl 作为整个测定体系的缓冲溶液,并测试最佳 pH 值。

选择性实验。移取 30 μL 的化合物 D (或 J) 探针溶液与 30 μL 的金属离子缓冲液于 3 mL 的

比色皿中,加入 DMSO 溶液稀释,充分混匀后静置 5 min 后,进行荧光光谱测定。

荧光光谱滴定实验。移取 30 μL 探针溶液于 3 mL 比色皿中,加入 0~180 μL 的 Al^{3+} 溶液,DM-SO 溶液稀释后进行荧光光谱测试。

离子竞争实验。取 16 只干燥洁净的 10 mL 螺口瓶,各加入 100 μL 探针溶液和 Al^{3+} 溶液,向其中分别加入 100 μL 其他 15 种高氯酸盐溶液,DMSO 溶液稀释后测试荧光发射光谱。

结合比测试,将配制好的探针待测液和 Al^{3+} 溶液,按体积比 10:0 的比列逐渐递减到 0:10 进行配置,待测液体均加入比色皿后,加入 DMSO 稀释测试。

响应时间测试。配制好最佳浓度比的探针待测液和 Al^{3+} 溶液后,测试时每 30 s 测试一次,当两次检测峰值变化小时,停止检测。

核磁滴定实验。向干燥洁净的核磁管中加入 12 mg 探针化合物和 0.6 mL DMSO- d_6 溶液进 ^1H NMR 测试。随后加入 17.4 mg $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 化合物,进行 ^1H NMR 测试。

2 结果与讨论

2.1 荧光探针 D 的性质

2.1.1 荧光探针 D 对 pH 的光学响应

pH 值在传感器的应用中起着重要作用,因此测试了荧光探针 D 在不同 pH 值下对 Al^{3+} 的荧光响应,如图 3 所示,在 pH 3~9 范围内,未加入 Al^{3+} 时,探针 D 几乎没有荧光;与 Al^{3+} 配合后,在 pH 5~5.7 之间的荧光发射增强,且保持稳定。因此,选择 pH 5.4 作为整个测定体系 pH 值。

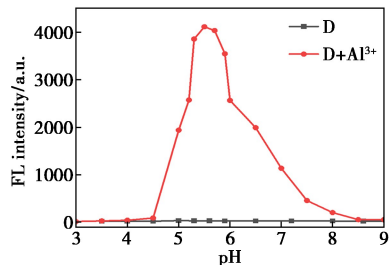


图 3 pH 对 $\text{D}+\text{Al}^{3+}$ 荧光的影响

Fig.3 Effect of pH on the fluorescence of probe $\text{D}+\text{Al}^{3+}$

通过对同一检测样不同时间的荧光强度进行测试,得到探针 D 对 Al^{3+} 最佳响应时间。如图 4 所示,探针 D 对 Al^{3+} 的响应在 30 s 内荧光强度快

速增加,且在 30 s 达到最大,之后曲线逐渐趋于平稳,表明探针 D 对 Al^{3+} 的响应时间为 30 s^[26]。

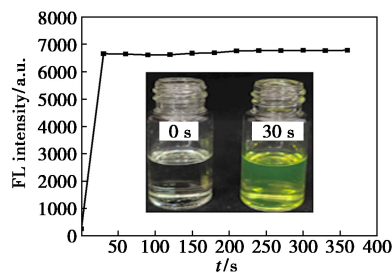


图 4 探针 D 时间与荧光强度关系图

Fig.4 Diagram of the relationship between probe D time and fluorescence intensity

2.1.2 荧光探针 D 的光学响应

在选择性实验中,测试了荧光探针 D 对各种金属离子 (Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Na^{+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+}) 的荧光响应,如图 5a 所示,在 DMSO 溶液 (pH 5.4) 中,探针 D 对 Al^{3+} 有着很强的选择性,在与 Al^{3+} 结合后荧光显著增强,除此之外 Zn^{2+} 也存在荧光增强的现象,但荧光强度与 Al^{3+} 相比较弱,且 Al^{3+} 在 540 nm 处呈黄色荧光, Zn^{2+} 在 548 nm 处呈橙色荧光(图 5b),正常光下目测为橙色和黄色溶液,可以很好的区分两个离子(图 5b 插图)。结果表明,荧光探针 D 可以成为 Al^{3+} 的高选择性“裸眼识别”传感器。

在抗干扰性实验中, Al^{3+} 在混合其他离子环境中,探针仍显示荧光强度增加,表明不受明显干扰。但 Zn^{2+} 与 Al^{3+} 对探针 D 存在竞争关系,所以荧光强度较弱。 Cu^{2+} 由于其具有顺磁性,会促进能量以非辐射的形式耗散出去^[27,28],使得探针 D 与 Al^{3+} 的配合物荧光猝灭。由此可见,探针 D 作为 Al^{3+} 荧光探针,具有良好的选择性与抗干扰性(图 5c)。

通过荧光滴定实验研究了 Al^{3+} 浓度与探针定量关系。如图 6 所示,随着 Al^{3+} 浓度的增加,荧光强度都呈线性增长,D 与 Al^{3+} 的配合会阻止 $\text{C}=\text{N}$ 键的异构化^[29],荧光强度有明显的变化^[30]。采用 3σ 方法 ($\text{LOD}=3\sigma/S$, σ -空白样标准偏差; S -探针 D 的荧光发射强度峰值与加入 Al^{3+} 线性回归直线的斜率),计算得探针对 Al^{3+} 的检出限为 0.36 $\mu\text{mol/L}$,低于饮用水中限定的 Al^{3+} 的浓度上限,表明该探针具有良好的潜在应用价值。

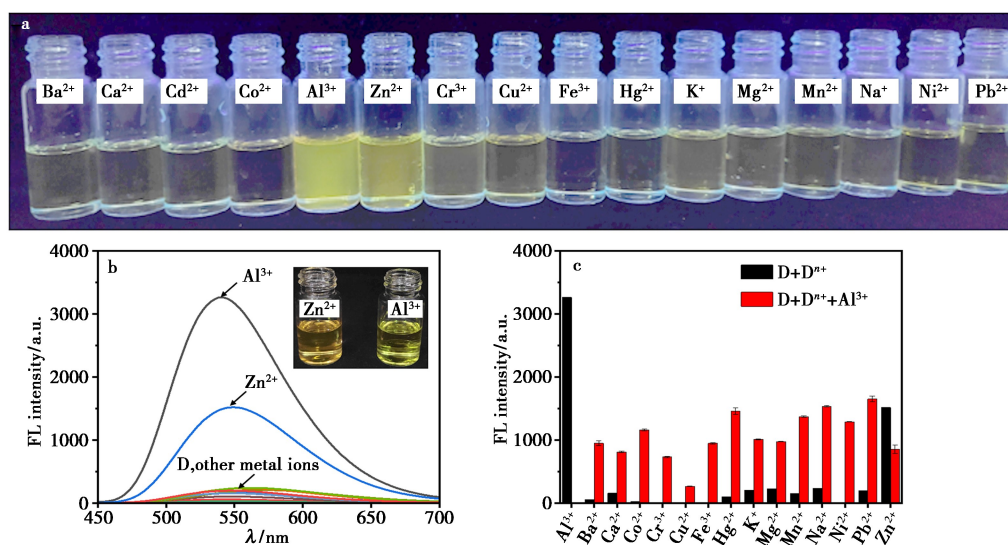


图 5 a.365 nm 下探针 D 与不同金属离子结合的颜色变化;b.探针 D 与不同金属阳离子选择性实验(插图:正常光下 Al^{3+} +D 与 Zn^{2+} +D 的对比图);c.探针 D 的金属离子抗干扰实验

Fig.5 a.Color changes of probe D binding to different metal ions at 365 nm;b.Probe D and selectivity experiments with different metal cations(illustration:Comparison of Al^{3+} +D and Zn^{2+} +D under normal light);c.Metal ion anti-interference experiment of probe D

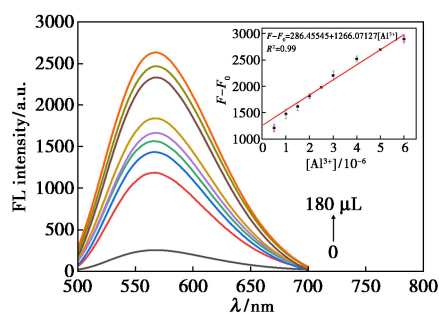


图 6 不同浓度的 Al^{3+} 与探针 D 结合的荧光图谱

Fig.6 Fluorescence spectra of Al^{3+} with different concentrations combined with probe D

吸收滴定实验如图 7 所示。随着 Al^{3+} 浓度的增加,可以发现探针 D 的吸收峰发生了明显的红移,吸收峰从 393 nm 红移至 440 nm,推测探针 D 与 Al^{3+} 结合后产生了新的配合物^[31]。探针 D 中

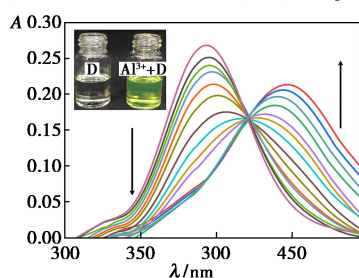


图 7 不同浓度的 Al^{3+} 与探针 D 结合紫外-可见吸收光谱

Fig.7 UV visible absorption spectra of Al^{3+} at different concentrations combined with probe D

胺基形成的亚胺结构提供的孤对电子 Al^{3+} 相结合,使得分子的结构平面化,刚性化,导致吸收峰发生红移^[32,33]。溶液在加入 Al^{3+} 后由无色变为黄色,与光谱测定相符,证明了探针 D 可以通过比色法识别 Al^{3+} 。

2.1.3 结合模式研究

为了更深入地了解荧光探针 D 和 Al^{3+} 之间的结合化学计量,通过等摩尔连续变换法检测了探针 D 与 Al^{3+} 的结合比,绘制了 Job 图。如图 8 所示,当探针 D 与 Al^{3+} 的物质的量比为 0.52 时,荧光发射强度最大,可以近似看做物质的量比 1:1,表明探针 D 与 Al^{3+} 是按物质的量比 1:1 的比例结合的。

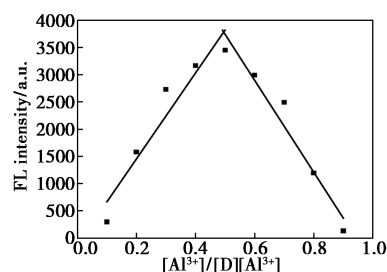


图 8 等物质的量连续变化法测探针 D- Al^{3+} 结合比

Fig.8 Measurement of probe D- Al^{3+} binding ratio using the method of continuous variation of substance quantity

按物质的量比 1:1 的比例进行 ^1H NMR 测试,观察到 δ 11.65 与 δ 12 处的酰胺质子峰与羟基质

子峰已经完全消失(图 9),验证了探针 D 与 Al^{3+} 的结合机理可能如图 10 所示。

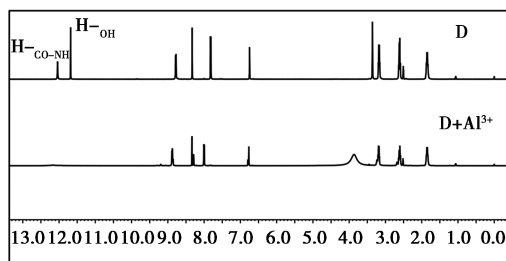


图 9 探针 D 与 Al^{3+} 的 ^1H NMR 滴定谱图

Fig.9 ^1H NMR titration spectra of probe D and Al^{3+}

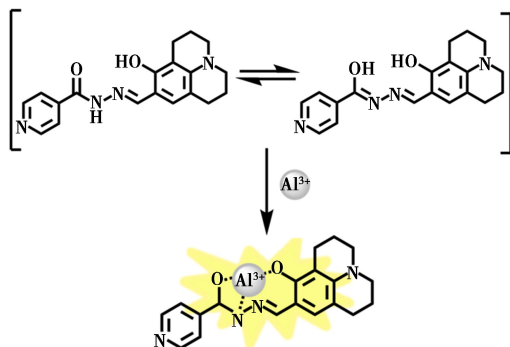


图 10 探针 D 与 Al^{3+} 结合的可能机理

Fig.10 Possible mechanism of probe D binding to Al^{3+}

2.2 荧光探针 J 的性质

2.2.1 荧光探针 J 对 pH 的光学响应

测试了荧光探针 J 在不同 pH 值下对 Al^{3+} 的荧光响应,如图 11 所示,在 pH 2~9 范围内,未加入 Al^{3+} 时,探针 J 几乎没有荧光;与 Al^{3+} 配合后,在 pH 5.57 荧光发射增强,且保持稳定。因此在后续实验中选择 pH 5.4 的 DMSO 溶液进行测试。

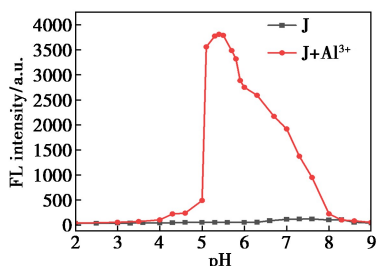


图 11 pH 对探针 J+ Al^{3+} 荧光的影响

Fig.11 Effect of pH on the fluorescence of probe J+ Al^{3+}

测试了探针 J 对 Al^{3+} 识别的响应速度。如图 12 所示,探针 J 对 Al^{3+} 的响应在 30 s 内荧光强度快速增加,且在 30 s 达到最大,之后曲线逐渐趋于平稳,表明探针 J 对 Al^{3+} 的响应时间为 30 s^[26]。

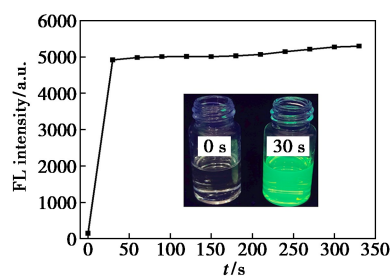


图 12 探针 J 时间与荧光强度关系图

Fig.12 Diagram of the relationship between probe J time and fluorescence intensity

2.2.2 荧光探针 J 的光学响应

在选择性实验中,测试了荧光探针 J 对各种金属离子 (Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Na^{+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+}) 的荧光响应,如图 13a 所示,探针 J 对 Al^{3+} 有着很强的选择性,在与 Al^{3+} 结合后荧光显著增强,除此之外 Zn^{2+} 也存在荧光增强的现象,但荧光强度与 Al^{3+} 相比较弱,且 Al^{3+} 在 508 nm 处呈绿色荧光, Zn^{2+} 在 520 nm 处呈现出微弱的绿色荧光,能够有效区分两个离子(图 13b)。这些发现表明,荧光探针 J 可以成为 Al^{3+} 的高选择性“裸眼识别”传感器。

在抗干扰性实验中, Al^{3+} 在混合其他离子的环境中,探针仍显示荧光强度增加。表明不受明显干扰(图 13c)。但 Zn^{2+} 与 Al^{3+} 对探针 J 存在竞争关系,所有荧光强度较弱。 Cu^{2+} 由于其具有顺磁性,会促进能量以非辐射的形式耗散出去^[27,28],使得探针 J 与 Al^{3+} 的配合物荧光猝灭。由此可见,探针 J 作为 Al^{3+} 荧光探针,具有良好的选择性与抗干扰性。

通过荧光滴定实验研究了 Al^{3+} 浓度与探针定量关系。如图 14 所示,随着 Al^{3+} 浓度的增加,荧光强度都呈线性增长,探针 J 与 Al^{3+} 的配合会阻止 —C=N 键的异构化^[29],荧光强度有明显的变化^[30]。采用 3σ 方法,计算得探针对 Al^{3+} 的检出限为 $0.33 \mu\text{mol/L}$,低于饮用水中限定的 Al^{3+} 的浓度上限,表明该探针具有良好的潜在应用价值。

吸收滴定实验如图 15 所示,随着 Al^{3+} 浓度的增加,探针 J 的吸收峰发生了明显的红移,吸收峰从 385 nm 红移至 425 nm,推测探针 J 与 Al^{3+} 结合后产生了新的配合物^[31]。探针 J 中胺基形成的亚胺结构提供的孤对电子与 Al^{3+} 相结合,使得分子的结构平面化、刚性化,导致吸收峰发生红移^[6,34]。加入 Al^{3+} 后溶液荧光颜色由无色变为绿色,表明探针 J 可以通过比色法识别 Al^{3+} 。

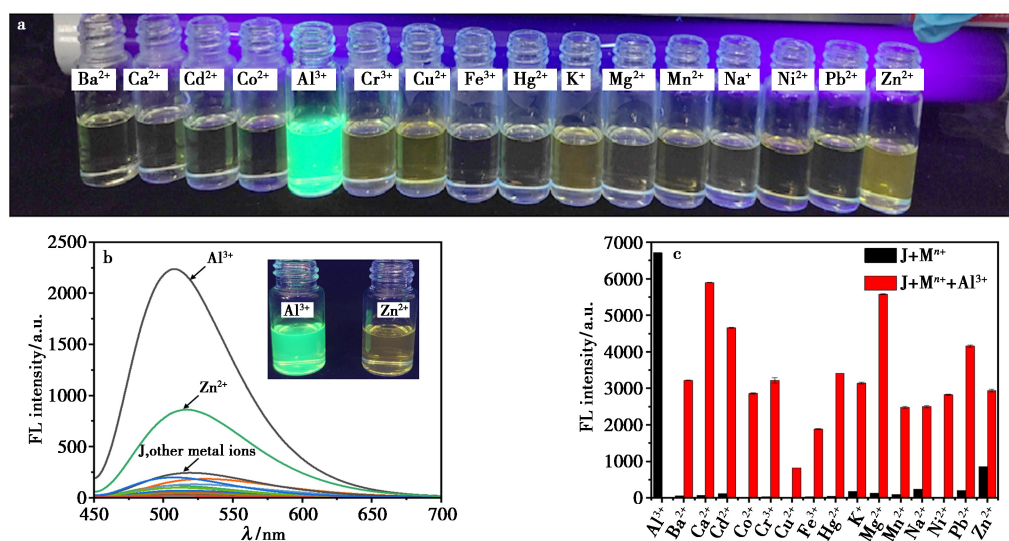


图 13 a.365 nm 下探针 J 与不同金属离子结合的颜色变化;b.探针 J 与不同金属阳离子选择性实验(插图:365 nm 紫外光下 Al^{3+} + J 与 Zn^{2+} + J 的对比图);c.探针 J 的金属离子抗干扰实验

Fig.13 a.Color changes of probe J binding to different metal ions at 365 nm;b.Probe J and selectivity experiments with different metal cations(illustration:Comparison of Al^{3+} + J and Zn^{2+} + J under normal light);c.Metal ion anti-interference experiment of probe J

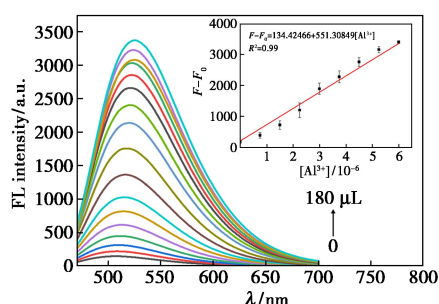


图 14 不同浓度的 Al^{3+} 与探针 J 结合的荧光图谱

Fig.14 Fluorescence spectra of Al^{3+} with different concentrations combined with probe J

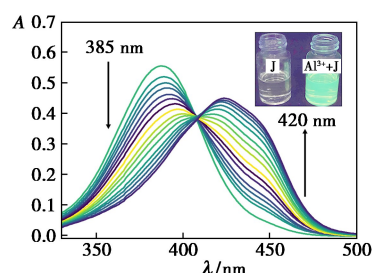


图 15 不同浓度的 Al^{3+} 与探针 J 结合紫外光谱(插图:365 nm 下探针 J 与 Al^{3+} + J 的对比图)

Fig.15 UV-Vis spectra of Al^{3+} and probe J with different concentrations (Illustration:Comparison of probe J and Al^{3+} + J at 365 nm)

2.2.3 结合模式研究

为了更深入地了解荧光探针 J 和 Al^{3+} 之间的结合化学计量,通过等物质的量连续变换法检测

了 J 与 Al^{3+} 的结合比,绘制了 Job 图,由图 16 可以看出在 J 与 Al^{3+} 的物质的量比为 0.55 时,荧光发射强度最大,可以近似看做物质的量比 1:1,表明 J 与 Al^{3+} 是按 1:1 的比例结合的。

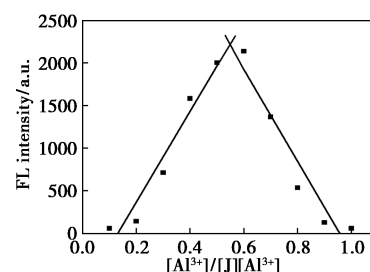


图 16 等物质的量连续变化法测探针 J- Al^{3+} 结合比

Fig.16 Measurement of probe J- Al^{3+} binding ratio using the method of continuous variation of substance quantity

按物质的量 1:1 的比例进行 ^1H NMR 测试(图 17),观察到 δ 11.65 与 δ 12 处的酰胺质子峰与羧

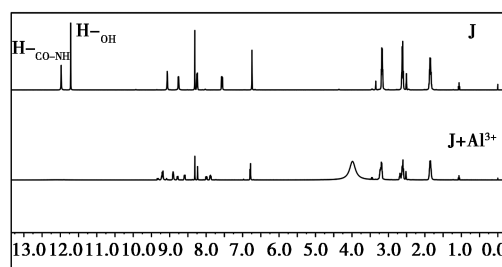


图 17 探针 J 与 Al^{3+} 的 ^1H NMR 滴定谱图

Fig.17 ^1H NMR titration spectra of probe J and Al^{3+}

基质峰消失,吡啶上的质子都略微向高场移动。这些结果表明,酚羟基中的 O、席夫碱中的 N 和吡啶基中的 N 与 Al^{3+} 配合。验证了探针 J 与 Al^{3+} 的结合机理可能如图 18 所示。此外,通过 X 射线单晶衍射得到了探针 J 的固态堆积(图 19),这种堆积方式有利于单晶的培养^[35]。

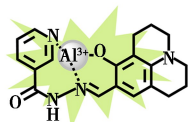


图 18 探针 J 与 Al^{3+} 结合的可能机理

Fig.18 Possible mechanism of probe J binding to Al^{3+}

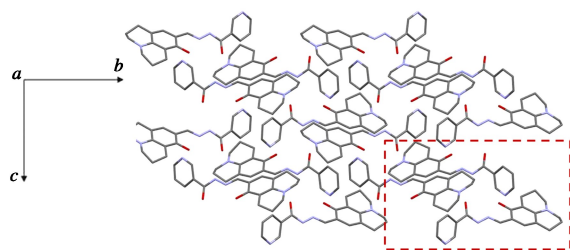


图 19 探针 J 的单晶堆积图

Fig.19 Single crystal stacking diagram of probe J

3 结论

设计合成了两种基于久洛尼定的新型席夫碱荧光探针 D 和 J,它们对 Al^{3+} 具有高灵敏度和快速响应特性,检测限远低于我国饮用水标准中 Al^{3+} 的限制浓度。通过 ^1H NMR 和 Job 曲线分析,证实了探针 D 和 J 与 Al^{3+} 形成了物质的量 1:1 的化学计量比配合物,并通过配位作用增强了荧光信号。特别是探针 J,其结构有利于吡啶参与 Al^{3+} 的配合,增强分子的刚性,减弱非辐射跃迁,提高 Al^{3+} 检测时的荧光强度,即使在裸眼观察条件下也能展现出强烈的荧光信号。这些新型荧光探针为 Al^{3+} 快速检测提供了有力工具,并在环境保护等领域具有广阔应用前景。

参考文献:

- [1] WANG F, XU Y, ADERINTO S O, et al. A new highly effective fluorescent probe for Al^{3+} ions and its application in practical samples [J]. *J. Photoch. Photobio. A*, 2017, **332**: 273-282.
- [2] LI Z, ZHAO J L, WU Y T, et al. Highly selective recognition of Al^{3+} and I^- ions using a bifunctional fluorescent probe [J]. *Org. Biomol. Chem.*, 2017, **15**(40): 8 627-8 633.
- [3] WANG H, XU X, YIN J, et al. A highly selective "turn-on" fluorescent sensor for aluminum ion detection in aqueous solution based on imidazo [2, 1-b] thiazole Schiff base [J]. *ChemistrySelect*, 2021, **6**(25): 6 454-9 645.
- [4] LU X, WU M, WANG S, et al. An AIE/PET-based fluorescent probe for $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ detection and its application in fluorescence-assisted diagnosis for prostate cancer [J]. *Dyes Pigments*, 2022, **203**: 110 372.
- [5] EXLEY C. The toxicity of aluminum in humans [J]. *Morphologie*, 2016, **100**(329): 51-55.
- [6] LI P, LI R, WANG K, et al. A julolidine-chalcone-based fluorescent probe for detection of Al^{3+} in real water sample and cell imaging [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2022, **276**: 121 213.
- [7] IMMANUEL D C, BHUVANESH N, JAYARAJ H, et al. Experimental and theoretical studies on a simple S-S-bridged dimeric Schiff base: Selective chromo-fluorogenic chemosensor for nanomolar detection of Fe^{2+} & Al^{3+} ions and its varied applications [J]. *ACS omega*, 2020, **5**(6): 3 055-3 072.
- [8] ERDEMIR S, MALKONDU S. Dual-emissive fluorescent probe based on phenolphthalein appended diaminomaleonitrile for Al^{3+} and the colorimetric recognition of Cu^{2+} [J]. *Dyes Pigments*, 2019, **163**: 330-336.
- [9] GANESAN J S, GANDHI S, RADHAKRISHNAN K, et al. Execution of julolidine based derivative as a bifunctional chemosensor for Zn^{2+} and Cu^{2+} ions: Applications in bio-imaging and molecular logic gate [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2019, **219**: 33-43.
- [10] BALAGURUSAMY B, ILAYAPERUMAL P, ZORLU Y, et al. Selective turn-on aluminium ions detection of NBD (+) appended Schiff-base fluorophore [J]. *ChemistrySelect*, 2020, **5**(27): 8 086-8 092.
- [11] FU J, CHANG Y, LI B, et al. A novel fluorescent-colorimetric probe for Al^{3+} and Zn^{2+} ion detection with different response and applications in F^- detection and cell imaging [J]. *Analyst*, 2019, **144**(19): 5 706-5 716.
- [12] 聂梅, 汤静洁, 黎鹏, 等. 席夫碱荧光探针的合成及其对三价金属的识别 [J]. *化学试剂*, 2023, **45**(5): 136-141.
- [13] 唐宏伟, 王超, 钟克利, 等. 一种裸眼和荧光双通道快速检测 Hg^{2+} 的探针及其多种应用 (英文) [J]. *有机化学*, 2023, **43**(2): 712-717.
- [14] 刘玉村, 于晓凡, 赵妍, 等. 基于萘酚席夫碱结构的荧光增强型铝离子探针 [J]. *化学试剂*, 2022, **44**(2): 219-223.
- [15] HOU L, LIANG W, DENG C, et al. A sensitive OFF-ON-

- OFF fluorescent probe for the cascade sensing of Al^{3+} and F^- ions in aqueous media and living cells [J]. *RSC Adv.*, 2020, **10**(36): 21 629-21 635.
- [16] LIU H, LIU T, LI J, et al. A simple Schiff base as a dual-responsive fluorescent sensor for bioimaging recognition of Zn^{2+} and Al^{3+} in living cells [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2018, **6**(34): 5 435-5 442.
- [17] ELMAS S N K. A coumarin-based fluorescence chemosensor for the determination of Al^{3+} and ClO^- with different fluorescence emission channels [J]. *Inorg. Chim. Acta*, 2022, **537**: 120 953.
- [18] TIAN H, QIAO X, ZHANG Z L, et al. A high performance 2-hydroxynaphthalene Schiff base fluorescent chemosensor for Al^{3+} and its applications in imaging of living cells and zebrafish in vivo [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2019, **207**: 31-38.
- [19] SHREE G J, SIVARAMAN G, SIVA A, et al. Anthracene-and pyrene-bearing imidazoles as turn-on fluorescent chemosensors for aluminum ions in living cells [J]. *Dyes Pigments*, 2019, **163**: 204-212.
- [20] MAYURACHAYAKUL P, CHANTARASRIWO-NG O, YOTAPAN N, et al. Novel selective “on-off” fluorescence sensor based on julolidine hydrazone- Al^{3+} complex for Cu^{2+} ion; DFT study [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2022, **279**: 121 382.
- [21] BAI C B, ZHANG J, QIAO R, et al. Reversible and selective turn-on fluorescent and naked-eye colorimetric sensor to detect cyanide in tap water, food samples, and living systems [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, **59**(17): 8 125-8 135.
- [22] WU Y P, RAHMAN F U, BHATTI M Z, et al. Acylhydrazone as a novel “off-on-off” fluorescence probe for the sequential detection of Al^{3+} and F^- [J]. *New J. Chem.*, 2018, **42**(18): 14 978-14 985.
- [23] ZANG L, LUAN C, TANG X, et al. A simple low-molecular-mass organic gelator based on salicylaldehyde acylhydrazone; Gelation behavior and selective fluorescence sensing of Y^{3+} [J]. *Dyes Pigments*, 2021, **196**: 109 751.
- [24] ZHANG Q, JIAO Q, ZHANG Q, et al. A novel crown ether-acyl hydrazone turn-on fluorescent chemosensor for Al^{3+} ion [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2019, **211**: 1-8.
- [25] 龙昭现, 李晓红, 江光奇. 新型酞腈类荧光探针的合成及其对 $\text{Al}(\text{III})$ 的传感性质 [J]. 分析测试学报, 2019, **38**(6): 687-692.
- [26] HOU L, SHANGGUAN M, LU Z, et al. A cyclometalated iridium(III) complex-based fluorescence probe for hypochlorite detection and its application by test strips [J]. *Anal. Biochem.*, 2019, **566**: 27-31.
- [27] BODENANT B, FAGES F, DELVILLE M H. Metal-induced self-assembly of a pyrene-tethered hydroxamate ligand for the generation of multichromophoric supramolecular systems. The pyrene excimer a switch for iron(III)-driven intramolecular fluorescence quenching [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**(30): 7 511-7 519.
- [28] 李生玲, 常西亮, 孔祥鹏, 等. 可连续识别 Cu^{2+} 和 PPi 的荧光探针的合成及性能研究 [J]. 化学试剂, 2022, **44**(3): 427-435.
- [29] TORAWANE P, TAYADE K, BOTHRA S, et al. A highly selective and sensitive fluorescent “turn-on” chemosensor for Al^{3+} based on CN isomerization mechanism with nanomolar detection [J]. *Sensor Actuat. B Chem.*, 2016, **222**: 562-566.
- [30] YU F, HOU L J, QIN L Y, et al. A new colorimetric and turn-on fluorescent chemosensor for Al^{3+} in aqueous medium and its application in live-cell imaging [J]. *J. Photoch. Photobio. A*, 2016, **315**: 8-13.
- [31] GIL D, SUH B, KIM C. A new reversible colorimetric chemosensor based on julolidine moiety for detecting F^- [J]. *J. Fluoresc.*, 2021, **31**: 1 675-1 682.
- [32] KUMAR V, KAUR P, SINGH K. Julolidine hydrazone-based chemosensor for detection of Zn^{2+} ; Fluorescent in-situ formed Zn^{2+} complex discriminates PPi from ADP and ATP [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2023, **1 240**: 340 758.
- [33] XU Y, YU S, CHEN Q, et al. Greatly enhanced fluorescence by increasing the structural rigidity of an imine; Enantioselective recognition of 1,2-cyclohexane-diamine by a chiral aldehyde [J]. *Chem-Eur. J.*, 2016, **22**(17): 5 963-5 968.
- [34] YAO Y, WANG F, ZHANG X, et al. A small molecular boron-phenylpyrrolin sensor for $\text{H}^+/\text{Fe}^{3+}$ and its application as a digital demultiplexer [J]. *J. Porphir. Phthalocya.*, 2018, **22**(9/10): 784-790.
- [35] XIANG J, GAO H, MA Z, et al. 6,6'-Diheptyl-3,3'-bis[(pyridin-3-yl) ethynyl]-5H,5'-H-dipyrrrole [1,2-b:1',2'-g][2,6] naphthyridine-5,5'-dione [J]. *IUCr Data*, 2023, **8**(6): x230 513.