

## 分析测试

稠杂环醛缩氨基硫脲类席夫碱汞离子  
荧光探针的合成及其性能研究史天柱<sup>1\*</sup>, 解正峰<sup>2</sup>, 吴福勇<sup>1</sup>, 余梅<sup>1</sup>, 赵晶晶<sup>1</sup>, 李宏河<sup>1</sup>(1. 茅台学院酿酒工程系, 贵州 遵义 564507; 2. 西南石油大学化学化工学院,  
油气田应用化学四川省重点实验室, 四川 成都 610500)

**摘要:**通过席夫碱缩合反应策略,成功合成了 2 种新颖的稠杂环结构氨基硫脲类席夫碱型荧光离子探针 M1 与 M2。为验证化合物 M1 与 M2 的分子结构,采用红外光谱(IR)、核磁共振氢谱(<sup>1</sup>HNMR)、核磁共振碳谱(<sup>13</sup>CNMR)以及高分辨质谱(HRMS)进行表征。通过紫外光谱法和荧光光谱法研究了 M1 和 M2 对金属离子的识别特性。实验发现,M1 和 M2 能对汞离子进行选择性识别,并伴随着明显的颜色变化和荧光完全淬灭,且其他共存金属离子对其干扰较小。M1 和 M2 的检出限分别为  $6.79 \times 10^{-7}$ 、 $5.81 \times 10^{-7}$  mol/L(通过  $3\sigma$  法则计算)。

**关键词:**席夫碱;氨基硫脲;荧光探针;汞

中图分类号:O656.31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)11-0244-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.11.044

**Synthesis of fused-heterocyclic aldehyde thiosemicarbazone Schiff base as mercury ion fluorescent probe and study on its optical properties**SHI Tian-zhu<sup>1\*</sup>, XIE Zheng-feng<sup>2</sup>, WU Fu-yong<sup>1</sup>, YU Mei<sup>1</sup>, ZHAO Jing-jing<sup>1</sup>, LI Hong-he<sup>1</sup>

(1. Department of Brewing Engineering, Moutai Institute, Zunyi 564507, China;

2. Sichuan Provincial Key Laboratory of Oil &amp; Gas Field Applied Chemistry, College of Chemistry &amp; Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

**Abstract:** Two novel fluorescent ion probes, M1 and M2, belonging to the class of thiosemicarbazone-based Schiff bases with fused-heterocyclic structure, are successfully synthesized via Schiff base condensation reaction strategy. To validate the molecular structure of M1 and M2, comprehensive characterization is performed by means of infrared spectroscopy (IR), proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>HNMR), carbon-13 nuclear magnetic resonance (<sup>13</sup>CNMR), and high-resolution mass spectrometry (HRMS). The recognition properties of M1 and M2 to metal ions are studied through UV-Vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy. Experimental results reveal that both M1 and M2 can selectively identify mercury ions (Hg<sup>2+</sup>), accompanied with distinct color changes and complete fluorescence quenching. Notably, their performance is hardly interfered by the presence of other coexisting metal ions. Furthermore, the limits of detection (LODs) for M1 and M2 to mercury ions are  $6.79 \times 10^{-7}$  mol · L<sup>-1</sup> and  $5.81 \times 10^{-7}$  mol · L<sup>-1</sup>, respectively, calculated according to the  $3\sigma$  rule.

**Key words:** Schiff bases; thiosemicarbazone; fluorescent probe; mercury

Hg<sup>2+</sup>是当今化学工业中起到非常重要作用的金属离子之一。Hg<sup>2+</sup>毒性较强,在细菌的作用下可以转化为甲基汞,并不断在生物体内富集,对人类健康和环境的影响很大。过度接触汞及其衍生物会对脑、肾、中枢神经系统等造成极大伤害<sup>[1-3]</sup>。因此,开发研究快速、方便有效的新型 Hg<sup>2+</sup>检测方法显得尤为重要。近年来,荧光探针因具有选择性高、灵敏度高、操作简单等优点越来越受到人们的关注。因

此,开发汞离子荧光探针成为化学工作者们的工作重点之一<sup>[4-7]</sup>。

在深入探讨稠杂环化合物显著的光电特性,归因于其庞大的共轭结构。此类结构不仅赋予了化合物在光学和电子领域应用的潜力,还通过灵活的结构修饰策略,实现了对发光波长的精确调控,展现出高度的可调谐性。因分子中含有 S、O、N 等杂原子,具有较多的反应位点,易与金属离子配位,使得稠杂

收稿日期:2023-12-27;修回日期:2024-08-24

基金项目:2024 年度贵州省基础研究计划(自然科学)青年引导项目(黔科合基础-[2024]青年 203);贵州省高等学校现代白酒酿造技术工程研究中心(黔教技[2023]028);茅台学院高层次人才科研启动经费项目(mygccrc[2022]007,mygccrc[2022]097,mygccrc[2022]031,mygccrc(2022)001);大学生创新创业训练计划项目(202314625011)

作者简介:史天柱(1989-),男,博士,副教授,研究方向为功能有机小分子的制备及应用,通讯联系人,shitianzhu1018@163.com。

环化合物在光电功能器件、染料和金属离子分析检测方面有广泛应用<sup>[8-9]</sup>。氨基硫脲中含配位能力很强的氮原子、硫原子,所以能和金属离子进行配位、反应或与阴离子形成氢键,从而实现对金属离子、阴离子的识别<sup>[10-18]</sup>。本课题组对氨基硫脲类席夫碱化合物的识别性能有一点基础工作<sup>[19-20]</sup>。同时,近期报道了一种稠杂环醛缩氨基硫脲化合物对汞离子的检测,发现此化合物对汞离子有很好的响应行为<sup>[21]</sup>。如果在稠杂环中引入能够参与配位的含氧、硫的杂环,是否能够得到更好的汞离子探针。基于此合成了含有噻吩和呋喃环的稠杂环醛,再与氨基硫脲反应合成了目标化合物 M1 和 M2,研究所合成化合物对汞离子的响应行为。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验设备与试剂

AF700 灰熔点分析仪(美国 LECO 公司); Nicolet iS50 傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪(美国赛默飞公司);核磁共振波谱仪 Fourier 80(意大利布鲁克公司,溶剂 DMSO-*d*<sub>6</sub> 或 CDCl<sub>3</sub>);T700 系列紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器);FluoroMax-4 荧光光谱仪(日本 HORIBA 公司);Agilent 6560 离子淌度四极杆飞行时间液质联用系统(美国安捷伦公司)。所用试剂均为分析纯,除了无水乙醇、四氢呋喃使用前均经精制纯化处理,其他未作进一步处理。所用金属离子除了醋酸汞,其他均为其硝酸盐,使用前未作进一步纯化。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 M1, M2 制备及表征

实验所需的 8,11-萘并[1,2-*b*]喹啉(3)根据文献报道进行制备<sup>[22]</sup>。

#### 1.2.2 制备中间体 5,5'-(萘并[1,2-*b*]喹啉-8,11-二基)二噻吩-2-甲醛(4)

将 0.412 g(1 mmol)8,11-萘并[1,2-*b*]喹啉(3),催化剂 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 1.0 mol/L K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(10 mL)水溶液和 THF(四氢呋喃,60 mL)置于 250 mL 烧瓶中,回流 30 min;将 0.780 g(5-甲酰基噻吩-2-基)硼酸(5 mmol)加入上述体系并在 N<sub>2</sub> 氛围下加热回流 12 h 后生成橙黄色固体。真空抽滤后用无水乙醇洗涤滤饼 3 次后得产物 4,计算产率约为 95%。m. p. > 305 °C; IR (cm<sup>-1</sup>): 3 089, 2 808, 2 786, 1 648。<sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 10<sup>-6</sup>), δ: 10.06 (s, 1H), 8.57 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 8.26 (s, 1H), 8.21 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.01 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.95 ~ 7.89

(m, 1H), 7.89 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H)。

#### 1.2.3 制备 5,5'-(萘并[1,2-*b*]喹啉-8,11-二基)二呋喃-2-甲醛(5)

合成方法同上,橘黄色固体,产率 90%。m. p. > 300 °C; FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3 051, 2 797, 2 691, 267, 7, 1 677。<sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 10<sup>-6</sup>), δ: 9.81 (s, 1H), 8.52 (s, 1H), 8.47 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 8.26 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 8.20 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.91 (d, *J* = 8.3, 7.1 Hz, 1H), 7.51 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H)。

#### 1.2.4 M1 制备

取氨基硫脲 50 mg,产物(4)237 mg 和几滴冰醋酸,无水乙醇(10 mL)作为溶剂,加热回流出现颜色反应,固体变为红色,约 7 h。真空抽滤后用无水乙醇洗涤滤饼 3 次,真空干燥后得探针 M1。计算产率约为 80%。m. p. > 302 °C; IR (cm<sup>-1</sup>): 3 419, 3 262, 3 155, 1 585, 1 536, 1 293。<sup>1</sup>HNMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 10<sup>-6</sup>), δ: 11.58 (s, 1H), 8.59 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 8.43 ~ 8.29 (m, 4H), 8.14 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 8.07 ~ 7.95 (m, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.59 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H)。<sup>13</sup>CNMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 10<sup>-6</sup>), δ: 177.70, 152.16, 141.74, 140.41, 138.10, 136.87, 136.30, 131.32, 130.77, 130.55, 130.23, 129.83, 129.33, 128.21, 127.10, 123.32。HR-MS (TOF-MS): *m/z* = 621.085 0 ([M+H]<sup>+</sup>), 419.233 3 ([M+H-2C=NNHC(S)NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), calcd for (C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>S<sub>4</sub>)<sup>+</sup> = 621.076 6。

#### 1.2.5 M2 制备

合成方法与制备探针 M1 相同,化合物(5)与氨基硫脲醛胺缩合制备得到探针 M2,为红色固体粉末,计算产率约 81%。IR (cm<sup>-1</sup>): 3 420, 3 257, 3 150, 1 578, 1 527, 1 275。<sup>1</sup>HNMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 10<sup>-6</sup>), δ: 11.61 (s, 1H), 8.51 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 8.38 (s, 2H), 8.30 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.17 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 8.10 (s, 1H), 7.99 ~ 7.90 (m, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.21 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H)。<sup>13</sup>CNMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 10<sup>-6</sup>), δ: 177.89, 152.50, 151.55, 149.16, 136.87, 136.11, 132.01, 130.88, 130.36, 129.80, 129.18, 126.83, 125.70, 122.74, 116.73, 116.26。HR-MS (TOF-MS): *m/z* = 589.120 1, calcd for (C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)<sup>+</sup> = 589.123 0 ([M+H]<sup>+</sup>)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成 M1 和 M2

图 1 为目标分子 M1 和 M2 的合成路线。M1 和

M2 是通过化合物(4)或(5)与氨基硫脲通过醛胺缩合 Schiff 碱制备而成,经过表征结果显示,在 M1、M2 的 FT-IR 中  $1\ 648, 3\ 155\ \text{cm}^{-1}$  出现 Schiff 碱结构中的 N—H 吸收振动峰。 $^1\text{H}$ NMR 谱图识别出位于化学位移约  $\delta\ 11.56, 8.33, 7.81$  以及  $\delta\ 11.61\ 8.35, 7.81$  的信号,特征峰清晰地指向了氨基硫脲结构中 NH 与  $\text{NH}_2$  基团的存在。进一步地,位于  $\delta\ 8.33$  与  $\delta\ 8.37$  处的特征峰,证实了亚胺  $\text{CH}=\text{N}$  键的形成。

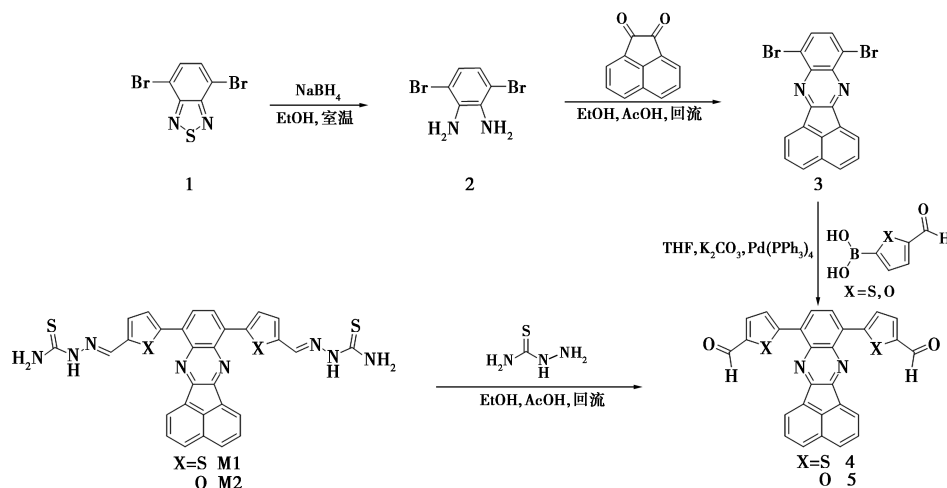


图 1 M1 和 M2 的合成路线

## 2.2 M1 和 M2 光学性能研究

### 2.2.1 测试条件的筛选

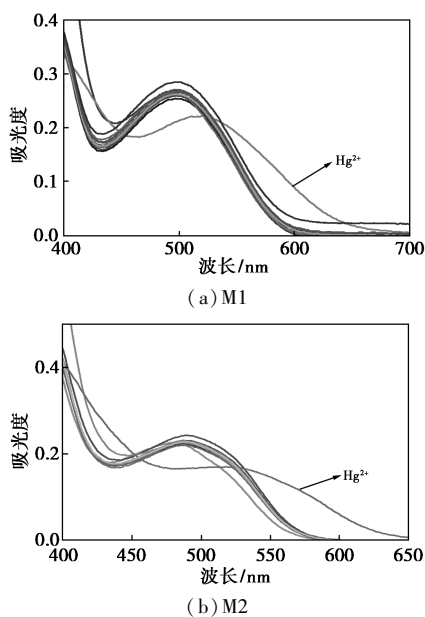
为了优化 M1 和 M2 对  $\text{Hg}^{2+}$  的识别能力,本研究首要探究了 pH 对检测体系的影响以及这 2 种探针对  $\text{Hg}^{2+}$  的响应动力学。如图 1 所示,在 pH 4~10 的范围内, M1 的荧光强度虽呈现递减趋势,但对  $\text{Hg}^{2+}$  的响应稳定性保持不变,说明在此 pH 区间内, M1 对  $\text{Hg}^{2+}$  的检测能力未受显著干扰。类似地,图 2 揭示了 M2 的荧光强度及其对  $\text{Hg}^{2+}$  的响应在 pH 4~10 区间内均保持稳定,显示出 M2 在此 pH 范围内的广泛适用性和对环境酸碱度的低敏感性。鉴于生物环境通常维持在接近中性的 pH 条件(如 pH 7.2),因此选定 pH 7.2 作为后续实验的标准 pH。进一步地,评估了 M1 和 M2 对  $\text{Hg}^{2+}$  的响应时间特性。如图 3 所示,加入  $\text{Hg}^{2+}$  后, M1 的荧光强度在约 40 s 内迅速且几乎完全淬灭,而 M2 也在随后的 60 s 内实现了荧光的完全淬灭。基于这一观察,设定 1 min 为最终测试中的响应时间标准,这不仅确保了实验的高效性,也凸显了 M1 和 M2 作为  $\text{Hg}^{2+}$  检测探针的快速响应能力。综上所述, M1 和 M2 展现出了在生理 pH 条件下对  $\text{Hg}^{2+}$  的高效、快速识别潜力。

$^{13}\text{C}$ NMR 数据,对于化合物 M1 与 M2 的表征,在化学位移  $\delta\ 152.15, 177.69$  以及相应的  $\delta\ 152.49, 177.91$  处出现了显著的峰,分别对应于  $\text{CH}=\text{N}$  和  $\text{C}=\text{S}$  基团中碳原子的信号。此外,HR-MS 检测到了  $m/z\ 621.077\ 2$  和  $m/z\ 589.122\ 9$  的分子离子峰,分别对应于探针 M1 与 M2 的  $[\text{M}+\text{H}]^+$  形式,这一结果作为强有力的证据,验证了目标化合物的成功合成。

### 2.2.2 M1 和 M2 对金属离子的选择性响应

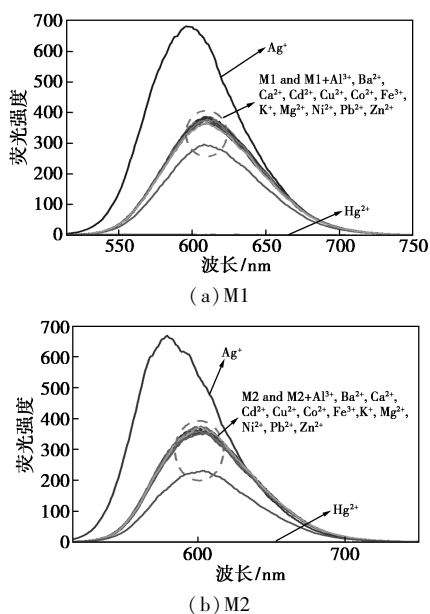
为了研究 M1 和 M2 对金属离子的选择性,通过紫外吸收光谱和荧光光谱本研究聚焦于探索 M1 和 M2 ( $1.0 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$ , 溶剂 DMSO, 3 mL) 在特定条件下的光谱特性,体系为  $1\ \mu\text{L}$ , 50 mmol, pH 为 7.2 的 Tris-HNO 缓冲溶液。分析上述体系中分别引入 17 当量(equiv)的多种金属离子(包括  $\text{Ag}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Zn}^{2+}$  以及  $\text{Hg}^{2+}$ )后, M1 和 M2 光谱特性的变化如图 2 所示。实验结果表明当向 M1 溶液中引入  $\text{Hg}^{2+}$  后,  $\lambda_{\text{max}}$  从 499 nm 红移至 521 nm 处,溶液颜色的直观转变由初始的橘红色转变为粉色。其他金属离子没有引起吸收光谱的变化; M2 的紫外吸收光谱中也可观察到相同的变化。在探究 M1 与 M2 的荧光光谱特性时,  $\text{Hg}^{2+}$  的加入能导致两者在 609 nm 处的荧光发射峰发生完全淬灭。相较于其他金属离子,如  $\text{Ag}^+$  虽能引起溶液荧光的小幅增强,但变化幅度远不及  $\text{Hg}^{2+}$  引发的显著效果,进一步印证了 M1 与 M2 对  $\text{Hg}^{2+}$  的高选择性。此外,图 2 直观展示了 M1 和 M2 溶液在自然光下,面对不同金属离子加入后的颜色变化差异;而图 3 则揭示了这些溶液在紫外荧光灯(365 nm)照射下,因金属离子添加所呈现出

的独特荧光变化。颜色对比与荧光转变,为  $\text{Hg}^{2+}$  的肉眼识别提供了可能。



$1.0 \times 10^{-5}$  mol/L, 溶剂 DMSO, 3 mL, 体系  $1 \mu\text{L}$ , 50 mmol, pH 7.2

图 2 M1 和 M2 在体系 Tris-HNO 缓冲溶液对金属离子的响应



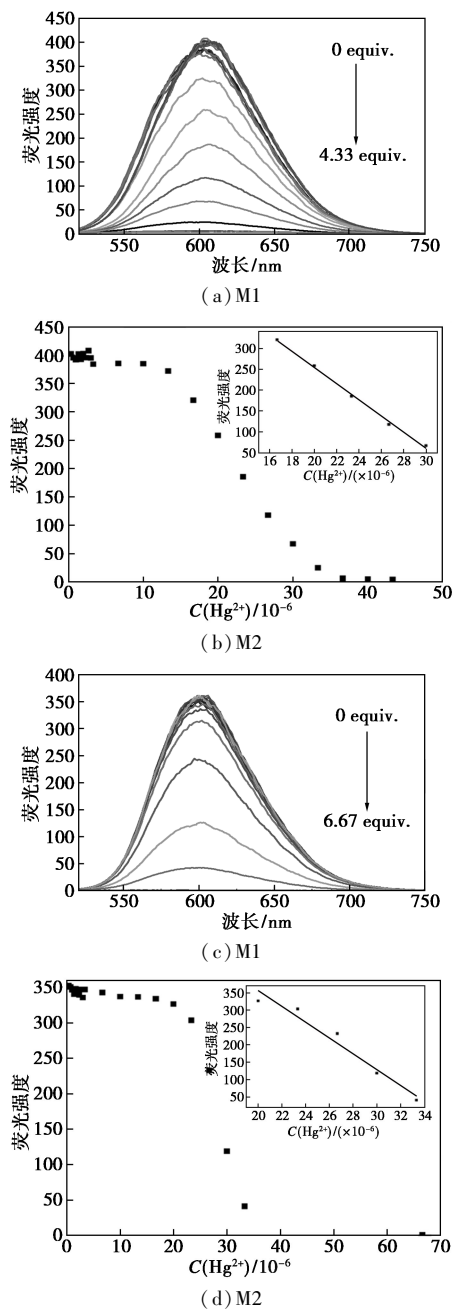
$1.0 \times 10^{-5}$  mol/L, 溶剂 DMSO, 3 mL, 体系  $1 \mu\text{L}$ , 50 mmol, pH 7.2

图 3 M1 和 M2 荧光发射光谱对金属离子的响应 ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L, 溶剂 DMSO, 体系为  $1 \mu\text{L}$ , 50 mmol, pH=7.2 的 Tris-HNO 缓冲溶液,  $\lambda_{\text{激发}} = 499 \text{ nm}$ ) 和 M1 对金属离子的荧光变化 (17 equiv)

2.2.3 不同浓度的  $\text{Hg}^{2+}$  对探针 M1 和 M2 荧光光谱的影响

通过荧光滴定实验考察了不同浓度的  $\text{Hg}^{2+}$  对探针 M1 和 M2 识别  $\text{Hg}^{2+}$  的影响。图 4 是荧光探针

M1 和 M2 在  $0 \sim 4.33$  equiv  $\text{Hg}^{2+}$  浓度范围内荧光光谱变化的情况。从图中可以看出,随着  $\text{Hg}^{2+}$  浓度不断增大, M1 和 M2 的荧光强度逐渐淬灭。在  $\text{Hg}^{2+}$  浓度达到 4.33 equiv. 时, M1 的荧光效应呈现完全淬灭状态, 且即便  $\text{Hg}^{2+}$  浓度进一步增加, M1 的荧光强度不再发生显著变化。图 4 (b) 插图表明了 M1 与  $\text{Hg}^{2+}$  ( $1.67 \times 10^{-5} \sim 3.00 \times 10^{-5}$  mol/L 浓度范围内) 之间的线性关系, 通过  $3\sigma$  法则<sup>[22]</sup> 计算出检出限为



$1.0 \times 10^{-5}$  mol/L, 溶剂 DMSO, 体系为  $1 \mu\text{L}$ , 50 mmol, pH=7.2) 中不同浓度  $\text{Hg}^{2+}$  荧光光谱的变化; M1 (b) 和 M2 (d) 荧光发射光谱与  $\text{Hg}^{2+}$  浓度关系图。插图:  $1.67 \times 10^{-5} \sim 3.00 \times 10^{-5}$  mol/L 范围内  $\text{Hg}^{2+}$  浓度关系放大图 ( $\lambda_{\text{激发}} = 499 \text{ nm}$ )

图 4 M1 和 M2 在 Tris-HNO 缓冲溶液

6.79×10<sup>-7</sup> mol/L。图 4(c)、(d) 是探针 M2 在 0~6.67 equiv.Hg<sup>2+</sup> 浓度范围内荧光光谱变化的情况, 通过 3σ 法则算得其检出限为 5.81×10<sup>-7</sup> mol/L。

### 2.2.4 探针 M1 和 M2 对 Hg<sup>2+</sup> 的离子竞争性识别研究

通过荧光光谱考察了其他竞争金属离子存在时

表 1 Hg<sup>2+</sup> 与其他金属离子竞争性识别荧光强度对比 (λ<sub>激发</sub> = 499 nm)

	Ag <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
M1+金属离子	1.653	1.012	0.981	0.972	0.943	0.972	0.774	0.964	0.977	0.978	0.954	1.013	0.996
M1+金属离子+Hg <sup>2+</sup>	0.019	0.088	0.003	0.001	0.027	0.012	0.012	0.305	0.003	0.010	0.013	0.031	0.023
M2+金属离子	1.486	0.999	1.025	0.988	0.972	0.626	0.993	0.991	1.021	0.997	0.987	0.996	0.968
M2+金属离子+Hg <sup>2+</sup>	0.011	0.039	0.010	0.008	0.015	0.015	0.017	0.058	0.001	0.008	0.014	0.015	0.017

注:反应体系:1.0×10<sup>-5</sup> mol/L,溶剂 DMSO,体系为 1 μL,50 mmol,pH=7.2。

### 2.2.5 探针 M1 和 M2 对 Hg<sup>2+</sup> 检测的机理研究

为了深入理解探针 M1 和 M2 在检测 Hg<sup>2+</sup> 过程中的作用机制,实施了 <sup>1</sup>HNMR 滴定实验(图 5)。在 DMSO-d<sub>6</sub> 作为溶剂的滴定过程中,M2 的 N—H 质子峰初始位置明确,分别位于 δ 11.63、8.40 及 7.89×10<sup>-6</sup> 处。随后,随着 Hg<sup>2+</sup> 的 DMSO-d<sub>6</sub> 溶液逐步加入,这些 N—H 质子峰均显著地向低场方向偏移,最终稳定于 δ 12.78、10.11、9.39×10<sup>-6</sup>。此化学位移变化有力地指示了 M1 与 M2 中的氨基硫脲官能团直接参与了与 Hg<sup>2+</sup> 的配位作用。还可以观察到芳香质子的化学位移向高场移动,这可能是因为原 N—H 中氮原子上的电荷密度增大,促进了受体分子内电荷移动<sup>[23]</sup>。同样的结果在 M1 的滴定实

M1 和 M2 对 Hg<sup>2+</sup> 测定的干扰。从表 1 中可以看出,不论是探针 M1 还是探针 M2,在其他金属离子共存的情况下 Hg<sup>2+</sup> 引起的荧光淬灭基本保持不变。实验探究结果表明,在探针 M1 与 M2 针对 Hg<sup>2+</sup> 的特异性检测过程中,其他并存的金属离子并未展现出显著的干扰效应。

验中也可以观察到。此外,根据 Benesi-Hildebrand 公式算得 M1-Hg<sup>2+</sup> 的稳定常数为 2.06×10<sup>4</sup> L/mol, M2-Hg<sup>2+</sup> 的稳定常数为 3.39×10<sup>4</sup> L/mol。据此,推测 M1 和 M2 和 Hg<sup>2+</sup> 络合方式可能如图 6 所示<sup>[23-24]</sup>。

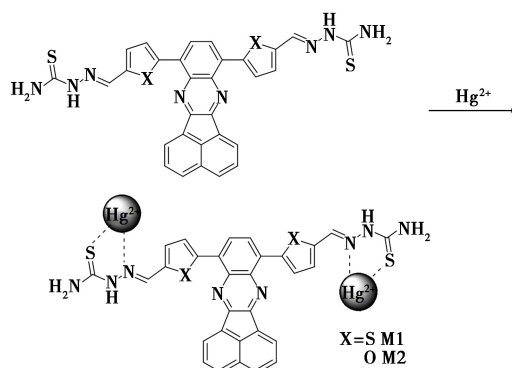
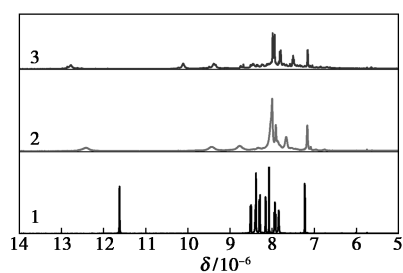


图 6 探针与 Hg<sup>2+</sup> 可能的配位机理

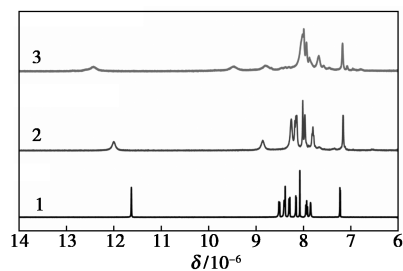
### 3 结论

设计合成了 2 种苯并咪唑类氨基硫脲席夫碱荧光探针 M1、M2,通过紫外光谱和荧光光谱考察了其对金属离子的选择性响应。研究表明,荧光探针 M1、M2 能快速、高选择性地检测 Hg<sup>2+</sup>,并可以实现可视性检测。通过 <sup>1</sup>HNMR 滴定实验研究了 M1、M2 识别 Hg<sup>2+</sup> 的机理,表明 M1、M2 中的氨基硫脲部分和 Hg<sup>2+</sup> 络合而导致荧光淬灭,该工作对于环境中微量 Hg<sup>2+</sup> 的检测具有一定的意义。同时,结合前期的研究结果,分析发现底物稠杂环中与缩氨基硫脲相连的芳环的稳定性顺序对灵敏度有一点影响,与缩氨基硫脲相连的分别是苯环<sup>[24]</sup>、噻吩环(M1)和咪唑环(M2),而检测限分别为 9.07×10<sup>-7</sup>、6.79×10<sup>-7</sup>、5.81×10<sup>-7</sup> mol/L,也就是说随着所连接芳环的稳定性降低,探针的灵敏度越高。



1—M1;2—M1+Hg<sup>2+</sup>(1.0 equiv.);3—M1+Hg<sup>2+</sup>(2.0 equiv.)

(a)



1—M2;2—M2+Hg<sup>2+</sup>(1.0 equiv.);3—M2+Hg<sup>2+</sup>(2.0 equiv.)

(b)

图 5 在 DMSO-d<sub>6</sub> 中,M1 和 M2 滴定核磁谱图

## 参考文献

- [1] Wang Z, Lin K, Liu X. Distribution and pollution risk assessment of heavy metals in the surface sediment of the intertidal zones of the Yellow River Estuary, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2022, 174: 113286.
- [2] Liu Z, Fei Y, Shi H, et al. Prediction of high-risk areas of soil heavy metal pollution with multiple factors on a large scale in industrial agglomeration areas [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 808, 151874.
- [3] Ynalvez R, Gutierrez J, Gonzalez-Cantu H. Mini-review: Toxicity of mercury as a consequence of enzyme alteration [J]. *BioMetals*, 2016, 29, 781-789.
- [4] 史慧芳, 赵强, 安众福, 等. 基于小分子的汞离子荧光探针 [J]. *化学进展*, 2010, 22(9): 1741-1752.
- [5] 张勇, 李伟, 王强, 等. 一种基于苯并噁唑类的可视化检测汞离子的荧光探针 [J]. *化学学报*, 2013, 71(11): 1496-1499.
- [6] Mahato P, Saha S, Das P, et al. An overview of the recent developments on Hg<sup>2+</sup> recognition [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(68): 36140-36174.
- [7] 黄文君, 吴文辉, 梁嘉香. 基于脱硫反应的硫脲基罗丹明 B 汞离子荧光化学剂量计的合成及分子氢键的影响 [J]. *化学学报*, 2012, 70(7): 873-880.
- [8] Mikroyannidis J, Tsagkourmos D, Sharma S, et al. Symmetrical molecules of low band gap with a central spacer connected via ether bond with terminal 4-nitro- $\alpha$ -cyanostilbene units: Synthesis and application for bulk heterojunction solar cells [J]. *Organic Electronics*, 2010, 11(10): 1631-1641.
- [9] Selvaraj M, Rajalakshmi K, Ahn D, et al. Tetraphenylethene-based fluorescent probe with aggregation-induced emission behavior for Hg<sup>2+</sup> detection and its application [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1148: 238178.
- [10] Sharma S, Ghosh K. Overview on recently reported fluorometric sensors for the detection of copper ion based on internal charge transfer (ICT), paramagnetic effect and aggregation induced emission (AIE) mechanisms [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1237: 130324.
- [11] Lu X, He W. Research advances in excited state intramolecular proton transfer fluorescent probes based on combined fluorescence mechanism [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 49(2): 184-196.
- [12] 李张宜. 基于 FRET 机理的比率型荧光探针的设计、合成及其应用 [D]. 济南: 山东大学, 2021.
- [13] Sun S, Wu X, Huang Y, et al. Visual detection of Cu<sup>2+</sup> in high-copper feed based on a fluorescent derivative of rhodamine B [J]. *Microchemical Journal*, 2021, 171: 106858.
- [14] Duan G, Zhang G, Yuan S, et al. A pyrazolo[1,5-a]pyridine-based ratiometric fluorescent probe for sensing Cu<sup>2+</sup> in cell [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 219: 173-178.
- [15] Yu Y, Liu C, Tian B, et al. A novel highly selective ratiometric fluorescent probe with large emission shift for detecting mercury ions in living cells and zebrafish [J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 177: 108290.
- [16] Pang B, Li Q, Li C, et al. A highly selective and sensitive coumarin derived fluorescent probe for detecting Hg<sup>2+</sup> in 100% aqueous solutions [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 205: 446-450.
- [17] 李登超, 韩秋敏, 邱忠洋, 等. 新型 H<sub>2</sub>S 的荧光探针制备及其在水样中的应用 [J]. *现代化工*, 2024, 44(8): 238-243.
- [18] Chan C, Liu H, Xue Z. Chromogenic and fluorescent probe for detection of mercury (II) ion based on mono-pyrrolyl substituted BODIPY [J]. *Microchemical Journal*, 2021, 166: 106247.
- [19] 薛松松, 解正峰, 何佳伟, 等. 高选择性快速识别汞 (II) 离子的磺酰胺型探针的合成及在吸附中的应用 [J]. *应用化学*, 2022, 39(5): 760-768.
- [20] 何佳伟, 解正峰, 薛松松, 等. 高选择性快速检测 Cu<sup>2+</sup> 的水杨酰胺型探针的合成及在逻辑门和吸附中的应用 [J]. *有机化学*, 2021, 41(7): 2839-2847.
- [21] Chu Y, Xie Z, Zhuang D, et al. An intramolecular charge transfer and aggregation induced emission enhancement fluorescent probe based on 2-phenyl-1,2,3-triazole for highly selective and sensitive detection of homocysteine and its application in living cells [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2019, 37: 1216-1222.
- [22] Guo Z, Lei T, Jin Z, et al. T-Shaped Donor-acceptor molecules for low-loss red-emission optical waveguide [J]. *Organic Letter*, 2013, 15: 3530-3533.
- [23] Yang B, Huang J, Bao C, et al. A highly sensitive colorimetric and ratiometric fluorescent probe based on 3-hydroxyphthalimide for detection of Hg<sup>2+</sup> in aqueous solution and its application in real sample analysis [J]. *Tetrahedron Letters*, 2020, 61: 151534.
- [24] Wu D, Chen L, Xu Q, et al. Design principles, sensing mechanisms, and applications of highly specific fluorescent probes for HOCl/OCl<sup>-</sup> [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52: 2158-2168. ■
- [12] Yao S, Zhang Y, Deng N, et al. Performance research on a power generation system using twin-screw expanders for energy recovery at natural gas pressure reduction stations under off-design conditions [J]. *Applied Energy*, 2019, 236: 1218-1230.
- [13] Esquivel-Patiño G G, Serna-González M, Nápoles-Rivera F. Thermal integration of natural gas combined cycle power plants with CO<sub>2</sub> capture systems and organic Rankine cycles [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 151: 334-342.
- [14] Zhao H, Jiang P, Chen Z, et al. Improvement of fuel sources and energy products flexibility in coal power plants via energy-cyber-physical-systems approach [J]. *Applied Energy*, 2019, 254: 113554. ■

(上接第 243 页)

- [9] 王松岭, 论立勇, 谢英柏, 等. 基于天然气管网压力能回收的联合循环构思 [J]. *热能动力工程*, 2005, (6): 75-78, 111.
- [10] 王登亮, 舒雯, 张书凯, 等. 耦合天然气压力能的新型三联供系统构建及分析 [J]. *材料与冶金学报*, 2022, 21(4): 306-312.
- [11] Golchoobian H, Saedodin S, Ghorbani B. Exergetic and economic evaluation of a novel integrated system for trigeneration of power, refrigeration and freshwater using energy recovery in natural gas pressure reduction stations [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 145(3): 1467-1483.