

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.03.2016070502

舒婷婷,陈俊杰,付成,等.基于氟硼二吡咯衍生物比率型荧光探针检测氰根离子[J].环境化学,2017,36(3):642-649.

SHU Tingting, CHEN Junjie, FU Cheng, et al. Detection of cyanide ion by ratiometric fluorescent probe based on BODIPY derivative [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(3): 642-649.

基于氟硼二吡咯衍生物比率型荧光探针检测氰根离子*

舒婷婷 陈俊杰 付成 喻艳华**

(江汉大学交叉学科研究院, 武汉, 430056)

摘 要 合成了一种可在含水介质中单一性识别 CN^- 的比率型荧光探针 BODIPY 1. 通过荧光光谱和紫外吸收光谱来研究 BODIPY 1 检测 CN^- 的能力. 结果表明, 在四氢呋喃和水 ($V/V = 9/1$) 的混合溶液中, BODIPY 1 的最大吸收波长和荧光最大发射波长分别为 515 nm 和 534 nm (激发波长为 515 nm), 所测阴离子中, 包括 CN^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AcO^- 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- 和 HSO_4^- , 仅 CN^- 可与 BODIPY 1 发生加成反应从而引起其吸收峰蓝移 18 nm, 并且荧光最大发射波长蓝移 20 nm, 并伴随着强度降低 40%. BODIPY 1 检测 CN^- 的检测限可以达到 $0.98 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 低于世界卫生组织规定饮用水中的 CN^- 的最大含量不能超过 $1.9 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 将其应用到实际水样, 发现和纯水样的响应基本一致, 表明 BODIPY 1 可用于实际水样的检测.

关键词 比率法, 荧光探针, 氰根离子, 氟硼二吡咯.

Detection of cyanide ion by ratiometric fluorescent probe based on BODIPY derivative

SHU Tingting CHEN Junjie FU Cheng YU Yanhua**

(Institute for Interdisciplinary Research, Jianghan University, Wuhan, 430056, China)

Abstract: In this paper, a novel ratiometric fluorescent sensor BODIPY 1 for cyanide (CN^-) detection was developed. Sensing behavior of the probe 1 towards anions was monitored by UV-visible and fluorescence spectroscopies. Results show that the absorption band and fluorescence emission band of BODIPY 1 in a mixture of tetrahydrofuran and water ($V/V=9/1$) centered around 515 nm and 534 nm (the excitation wavelength is 515 nm), respectively. Among the tested anions, including CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AcO^- , NO_3^- , H_2PO_4^- and HSO_4^- , only CN^- reacted with the dicyanovinyl moiety of BODIPY 1 by nucleophilic addition, leading to a blue shift (18 nm) in the absorption band and a blue shift (20 nm) in the emission band. A concomitant 40% fluorescence intensity decrease from its initial level was also observed. The detection limit of BODIPY 1 was calculated to be $0.98 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, which is lower than the maximum allowed concentration in drinking water ($1.9 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) set by the World Health Organization (WHO). The detection of cyanide in real samples was essentially the same as in pure water, showing that BODIPY 1 can be used to detect real water samples.

Keywords: ratiometric method, fluorescent probe, cyanide ion, BODIPY.

2016年7月5日收稿(Received: July 5, 2016).

* 江汉大学科研启动基金(06090001)资助.

Supported by the Research Startup Foundation of Jianghan University (06090001).

** 通讯联系人, E-mail: hpyyh@aliyun.com

Corresponding author, E-mail: hpyyh@aliyun.com

氰化物毒性极强,可经过口,呼吸道或者皮肤吸收进入人体,极微量便可致人死亡,世界卫生组织规定饮用水中的 CN^- 的最大含量不能超过 $1.9 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [1]. 氰化物的主要中毒机理为氰根离子进入人体血液循环后,可与细胞色素氧化酶的 Fe^{3+} 络合,导致 Fe^{3+} 丧失传递电子的能力,使呼吸链中断,机体缺氧而导致死亡[2]. 然而在生活中,氰化物的应用领域非常广泛,例如,冶金行业、黄金开采和电镀都会大量使用氰化物.此外在合成化肥、农药、杀虫剂树脂和医药等重要原料时氰化物也不可或缺[3]. 因此发展快速、高效的检测 CN^- 的方法在环境监测和食品分析中都非常重要.

目前检测 CN^- 的方法主要有滴定分析法[4]、离子色谱法[5]、流动注射分析法[6]等.上述检测方法的优点比较突出,例如选择性好,灵明度较高,但是也存在一定的缺点,这些方法大多对样品的要求比较高,因此,发展易于操作,选择性好,灵敏度高,成本低廉的检测氰根离子的方法具有重大意义.

近年来,化学荧光探针检测阴离子由于其方法的简便性,高灵敏度,抗干扰能力强和仪器操作简单得到非常广泛的应用[7-14]. 荧光探针检测离子主要原理是以荧光光谱为手段,离子受体与待检测物之间通过特异结合后,从而改变荧光基团的结构,导致其荧光性质发生改变,通过荧光性质的前后变化实现对待检测物种的定性定量分析.人们通过这个原理设计合成了很多灵敏度高、选择性好的检测 CN^- 的荧光探针[15-21]. 虽然各种类型的检测氰根离子的荧光探针相继报道,但是大部分检测氰根离子的探针还是存在一定的不足,例如:选择性差,检测时间长,只能在纯有机试剂中检测等.因此,发展高效的氰根荧光探针的方法仍是十分迫切的.

本文主要报道了一种 BODIPY 比率型荧光探针,此探针可以定量、定性地检测水样中的氰根离子,最低检测限可达 $0.98\times 10^{-6} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

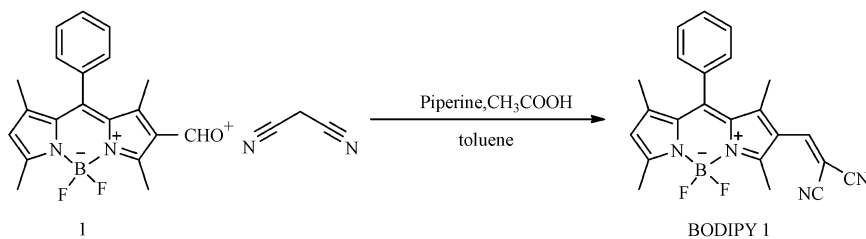
实验所用主要仪器:紫外-可见分光光度计 LAMBDA 25, 荧光光谱仪 LS55 型,均购于美国 Pekin Elmer 公司;核磁共振波谱仪 AVANCE 400, 质谱仪 amaZon SL,均购于瑞士 Bruker 公司;

实验所用主要药品: Bu_4NHSO_4 、 $\text{Bu}_4\text{NH}_2\text{PO}_3$ 、 Bu_4NF 、 Bu_4NCl 、 Bu_4NBr 、 Bu_4NI 、 Bu_4NClO_4 、 Bu_4NAcO 、 Bu_4NNO_3 、 Bu_4NCN 、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃(HPLC)和丙二腈均购置于 Alfa Aesar 公司;甲苯,哌啶购置于国药集团化学试剂有限公司.

1.2 BODIPY 1 的合成

将化合物 1[22] (130 mg, 0.4 mmol) 和丙二腈 (106 mg, 1.6 mmol) 溶解于甲苯 (25 mL) 中,置换成氮气体体系,然后加入哌啶 (50 μL , 0.5 mmol)、乙酸 (25 μL) 于反应体系,110 $^\circ\text{C}$ 加热回流 4.5 h,待反应结束后,冷却至室温,水洗 (2 \times 50 mL), CH_2Cl_2 (3 \times 50 mL) 萃取,无水硫酸镁干燥,硅胶柱层析 (CH_2Cl_2) 得 BODIPY 1 (橙红色固体) 98 mg (产率 63%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.69 (s, 1H)、7.63—7.44 (m, 3H)、7.34—7.16 (m, 2H)、6.19 (s, 1H)、2.65 (s, 3H)、2.63 (s, 3H)、1.44 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 163.15、153.43、152.66、148.27、142.91、139.19、134.56、133.81、130.95、129.78、129.70、127.66、124.69、122.98、114.44、113.22、82.02、15.23、14.94、14.37、14.26. MS: calculated for $[\text{M}-\text{H}]^-$: 399.76, measured: 399.16.

荧光探针 BODIPY 1 的合成:



1.3 CN^- 的滴定检测实验

在色谱纯四氢呋喃溶液中分别配制 Bu_4NCN 储备液,浓度为 $10^{-2} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, BODIPY 1 储备液,浓度

为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 检测时在比色皿中加入配制好的 BODIPY 1 储备液 $12.5 \mu\text{L}$, 四氢呋喃和水 ($V/V = 9/1$) 混合溶液 $2487.5 \mu\text{L}$, (最终浓度 $5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 加入 CN^- 储备液 $0.5 \mu\text{L}$, 摇晃均匀后分别检测其紫外吸收光谱和荧光发射光谱, 再次加入 CN^- 储备液 $0.5 \mu\text{L}$, 摇晃均匀后检测紫外吸收光谱和荧光发射光谱, 重复此操作, 直至加入 13.2 当量的氰根离子溶液.

1.4 CN^- 的选择性检测实验

在色谱纯四氢呋喃溶液中配制 BODIPY 1 储备液, 浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 分别配制阴离子 (Bu_4NHSO_4 、 $\text{Bu}_4\text{NH}_2\text{PO}_3$ 、 Bu_4NF 、 Bu_4NCl 、 Bu_4NBr 、 Bu_4NI 、 Bu_4NClO_4 、 Bu_4NAcO 、 Bu_4NNO_3 、 Bu_4NCN 和 Bu_4NCN) 储备液, 浓度为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 检测时在比色皿中加入配制好的 BODIPY 1 储备液 $12.5 \mu\text{L}$, 四氢呋喃和水 ($V/V = 9/1$) 混合溶液 $2487.5 \mu\text{L}$, 使其最终浓度为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 然后分别加入 $10 \mu\text{L}$ 的 CN^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AcO^- 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- 和 HSO_4^- 储备液, 充分摇匀, 分别检测紫外光谱和荧光发射光谱.

1.5 CN^- 检测干扰实验

比色皿中分别加入配制好的 BODIPY 1 储备液 $12.5 \mu\text{L}$, 色谱纯四氢呋喃和水 ($V/V = 9/1$) 混合溶液 $2487.5 \mu\text{L}$, 使其最终浓度 $5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 检测紫外吸收光谱和荧光发射光谱, 然后加入阴离子储备液 (例如氟离子) $25 \mu\text{L}$ (CN^- 除外), 充分摇匀, 进行紫外吸收光谱和荧光发射光谱检测, 最后加入 $10 \mu\text{L}$ 的 CN^- , 摇匀, 再次检测紫外吸收光谱和荧光发射光谱. 其它每个阴离子重复上述操作.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 BODIPY 1 紫外吸收光谱和荧光发射光谱对 CN^- 响应研究

如图 1a 所示, BODIPY 1 ($5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在四氢呋喃和水 ($V/V = 9/1$) 作为溶剂的条件下, 测得其紫外最大吸收波长为 515 nm , 加入不同浓度 CN^- ($0-68 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 最大吸收峰逐渐降低, 同时, 在 497 nm 处出现一个新的吸收峰, 发生 18 nm 的蓝移, 且吸光度逐渐增强, 直至加入 $36 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CN^- 时达到平衡. 当 CN^- 的浓度为 $0-10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $A_{515 \text{ nm}}/A_{497 \text{ nm}}$ 与 CN^- 的浓度表现出较好的线性关系 (图 1b), 实验重复性非常好, 3 次实验数据的平均标准偏差在误差范围内, 拟合得到的线性方程为 $y = -0.158x + 0.023$ ($R^2 = 0.9598$), 因此可通过紫外吸收定量检测 CN^- 浓度.

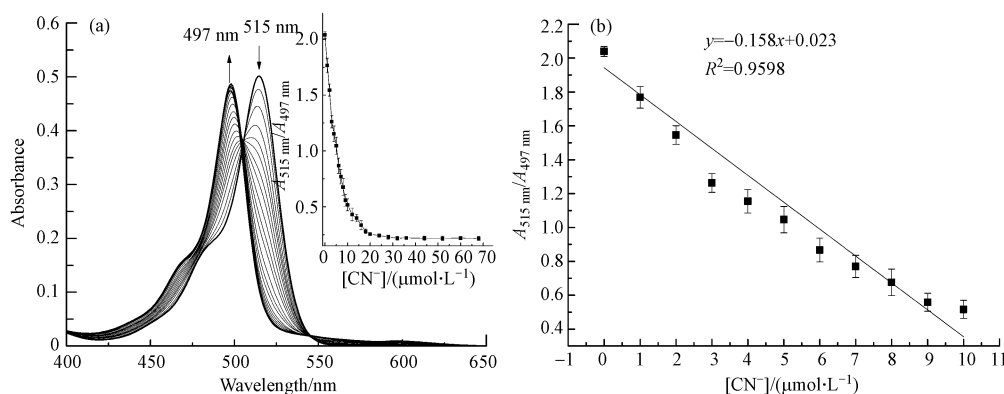


图 1 (a) BODIPY 1 ($5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在四氢呋喃和水 ($V/V = 9/1$) 混合溶液中在不同 CN^- 浓度 ($0-68 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 下紫外可见吸收光谱; (b) $A_{515 \text{ nm}}/A_{497 \text{ nm}}$ 与 CN^- 浓度 ($0-10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 线性曲线图

插图: $A_{515 \text{ nm}}/A_{497 \text{ nm}}$ 与 CN^- 浓度关系曲线

Fig.1 (a) UV-Vis absorption spectra of BODIPY 1 ($5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in the mixture of THF and water ($V/V = 9/1$) in the presence of varying concentration of CN^- ($0-68 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), and (b) the plot of absorbance vs. CN^- concentration in the range of $0-10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Inset shows the plot of $A_{515 \text{ nm}}/A_{497 \text{ nm}}$ vs. the concentration of CN^-

BODIPY 1 在同样条件下, 以 515 nm 作为激发波长, 得到其荧光发射光谱最大波长为 534 nm (图 2a), 随着加入的 CN^- 浓度的增加, 最大荧光发射峰由 534 nm 蓝移 20 nm , 且荧光强度降低 40% . (注: 荧光扫描模式为固定激发波长, 然后进行全谱扫描. 为了扣除激发光谱对荧光发射光谱的影响, 首先

测定溶剂的发射光谱,然后测定样品的发射光谱,做图时扣除溶剂的发射光谱即可).从 BODIPY 1 的结构可以看出,BODIPY 1 含有二氰基乙烯基,可与 CN^- 发生亲核加成反应,生成稳定的阴离子产物,从而降低 BODIPY 1 的共轭性.因此,当 BODIPY 1 溶液加入 CN^- 后,其紫外吸收光谱和荧光光谱会发生上述变化.同样当 CN^- 的浓度为 $0\text{--}10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $I_{534\text{ nm}}/I_{514\text{ nm}}$ 与 CN^- 的浓度表现出较好的线性关系,拟合得到的线性方程为 $y = -2.6\times 10^5 x + 0.018$ ($R^2 = 0.9967$),因此也可以通过荧光比率法定量检测 CN^- 浓度(图 2b).

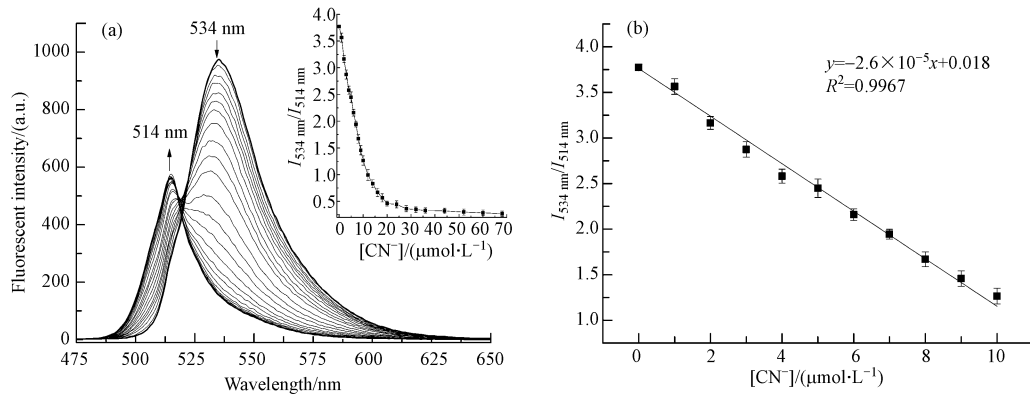


图 2 (a) BODIPY 1 ($5\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在四氢呋喃和水 ($V/V = 9/1$) 混合溶液中在不同 CN^- 浓度 ($0\text{--}68\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 下荧光发射光谱; (b) $I_{534\text{ nm}}/I_{514\text{ nm}}$ 与 CN^- 浓度 ($0\text{--}10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 线性曲线图

插图: $I_{534\text{ nm}}/I_{514\text{ nm}}$ 与 CN^- 浓度关系曲线

Fig.2 (a) Fluorescence emission spectra of BODIPY 1 ($5\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in the mixture of THF and water ($V/V = 9/1$) in the presence of varying concentration of CN^- ($0\text{--}68\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and (b) the plot of fluorescence vs. CN^- concentration in the range of $0\text{--}10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Inset shows the plot of $I_{534\text{ nm}}/I_{514\text{ nm}}$ vs. the concentration of CN^- , $\lambda_{\text{ex}} = 515\text{ nm}$

2.2 BODIPY 1 对 CN^- 的检测限测定

如图 2b 所示,当 CN^- 的浓度为 $0\text{--}10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $I_{534\text{ nm}}/I_{514\text{ nm}}$ 与 CN^- 的浓度表现出较好的线性关系.拟合得到的线性方程为 $y = -2.6\times 10^5 x + 0.018$.依据“检测限 = $3\sigma/k$ ”可计算 BODIPY 1 对 CN^- 的检测限,其中 σ 为标准平均偏差, k 为线性拟合直线的斜率.通过对 BODIPY 1 ($5\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 分别进行 15 次荧光检测,将得到的测量结果计算标准偏差 σ 为 0.0847, k 为 2.6×10^5 .通过公式计算可以得出, BODIPY 1 对 CN^- 的检测限为 $0.98\times 10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,低于世界卫生组织对饮用水中的氰根离子的最大规定值 $1.9\times 10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.因此, BODIPY 1 可用于实际水样中氰根离子的测定.

2.3 BODIPY 1 对 CN^- 的选择性

BODIPY 1 对 CN^- 的检测表现出良好的线性关系,且最低检测限低于饮用水对氰根离子的最大规定值,是作为检测氰根离子探针的标准之一,此外在检测过程中其它阴离子是否会对氰根离子的检测不造成干扰也是判断 BODIPY 1 作为氰根离子传感器另一重要标准.因此研究了可能对 CN^- 检测造成干扰的阴离子对 BODIPY 1 荧光强度的影响.如图 3a 所示,向 BODIPY 1 溶液中分别加入不同阴离子时 (CN^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AcO^- 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- 和 HSO_4^-),只有 CN^- 能与其二氰基乙烯基发生共轭加成反应,导致最大发生峰从 534 nm 蓝移至 514 nm,并伴随着一定荧光强度的减弱.其它离子对 BODIPY 1 没有明显的响应.通过荧光比率法 $I_{534\text{ nm}}/I_{514\text{ nm}}$ 得到图 3b.从图 3b 可见,只有 CN^- 使荧光探针在 $I_{534\text{ nm}}/I_{514\text{ nm}}$ 的比值发生明显降低,可见 BODIPY 1 对 CN^- 有很好的选择性.

为了进一步检测 BODIPY 1 对 CN^- 的检测能力,分析了在不同阴离子与 CN^- 共存条件下 BODIPY 1 对 CN^- 的检测效果.如图 4 所示,在与其他阴离子共存的情况下, CN^- 依然可以与 BODIPY 1 发生加成反应,使荧光发射光谱产生 20 nm 蓝移,并且伴随荧光强度降低.在不同阴离子与 CN^- 共存的条件下 $I_{534\text{ nm}}/I_{514\text{ nm}}$ 的比值下降明显,因此可以发现 BODIPY 1 对 CN^- 检测具有很好的抗干扰能力,其他阴离子不会对检测结果带来任何干扰.

2.4 BODIPY 1 对 CN^- 的响应时间

为了研究 BODIPY 1 是否可以快速检测 CN^- ,做了 BODIPY 1 与 CN^- 反应的动力学研究.如图 5 所

示,在 BODIPY 1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的四氢呋喃和水 ($9/1, V/V$) 的混合溶液中,加入 CN^- ($40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 后测其荧光变化与时间的关系,从图 5 中可见 BODIPY 1 对 CN^- 响应时间非常快,100s 即可达到平衡.因此, BODIPY 1 可作为快速检测 CN^- 的荧光传感器.

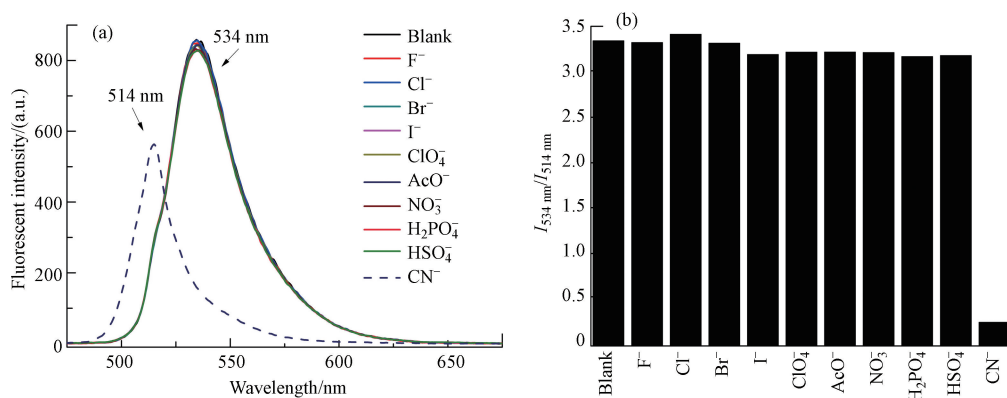


图 3 (a) 在 BODIPY 1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的四氢呋喃和水 ($V/V = 9/1$) 溶液中加入不同阴离子 ($40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时的荧光光谱图; (b) $I_{534\text{nm}}/I_{514\text{nm}}$ 柱状图 (激发波长为 515 nm)

Fig.3 Fluorescence spectra (a) and fluorescence intensity ratio ($I_{534\text{nm}}/I_{514\text{nm}}$)

(b) of BODIPY 1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in the mixture of THF and water ($V/V = 9/1$) in the presence of different anions

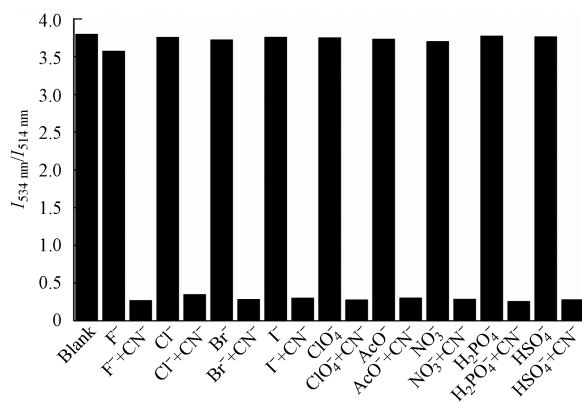


图 4 BODIPY 1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在与其它阴离子 ($100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 共存时对 CN^- ($40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 响应时 $I_{534\text{nm}}/I_{514\text{nm}}$ 的变化柱状图

Fig.4 Fluorescence intensity ratio ($I_{534\text{nm}}/I_{514\text{nm}}$) of BODIPY 1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in the presence of different anions ($100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in response to CN^- ($40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

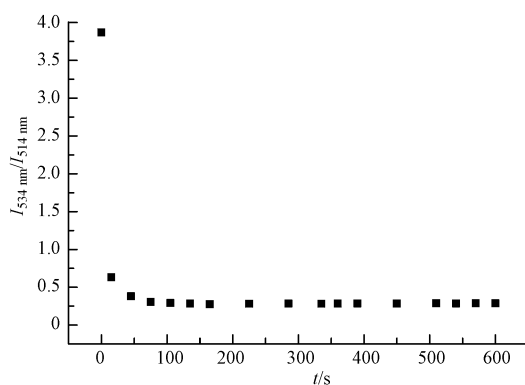


图 5 BODIPY 1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在四氢呋喃和水 ($V/V = 9/1$) 的混合溶液中对 CN^- ($40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 响应时间

Fig.5 Time-dependent fluorescence intensity ratio ($I_{534\text{nm}}/I_{514\text{nm}}$) of BODIPY 1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

in the mixture of THF and water ($V/V = 9/1$) in the presence CN^- ($40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

2.5 BODIPY 1 在不同 pH 值的含水体系中对 CN^- 的检测能力

为了研究 BODIPY 1 在实际应用中检测 CN^- 的 pH 值范围,分别对 BODIPY 1 在 pH 值为 2—12 的含水体系中识别 CN^- 的能力进行检测(每个 pH 值分别测试 3 次,取其平均值).实验结果如图 6 所示,在不同的 pH 值的含水体系中,BODIPY 1 在 534 nm 处的荧光强度基本保持稳定,并且加入 CN^- 后在 514 nm 处的荧光强度基本不变,从而可以看出 BODIPY 1 在 pH 值 2—12 范围内可以有效地识别 CN^- ,因此在实际应用中,BODIPY 1 可以在较宽的 pH 范围内检测 CN^- .

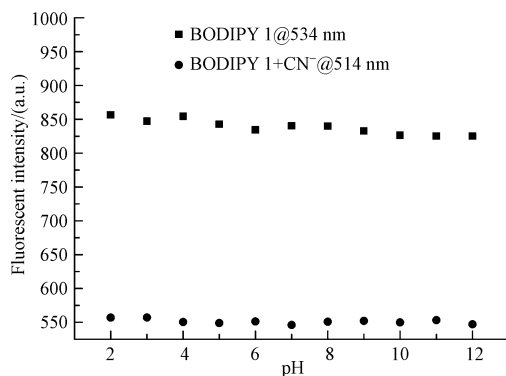


图 6 BODIPY 1 和 BODIPY 1+ CN^- 在 pH 值 2—12 含水体系中分别在 534 nm 和 514 nm 处荧光强度

Fig.6 pH dependence of fluorescent intensity of BODIPY 1, without and with CN^- , measured at 534 nm and 514 nm, respectively

2.6 BODIPY 1 对 CN^- 的检测机理

为了验证 BODIPY 1 对 CN^- 响应机理,分别从核磁氢谱滴定和质谱两个方面做了研究.如图 7 所示,在氘代四氢呋喃中 BODIPY 1 的 H_a 和 H_b 的位移值分别为 6.3 ppm 和 8.1 ppm,随着 CN^- 的加入, H_a 和 H_b 的位移值分别向高场移动,直到加入 1 equiv 的 CN^- , H_b 的位移值完全消失,在 4.3 ppm 处出现一个新的位移值, H_a 的位移值则从 6.3 ppm 移至 6.0 ppm,说明当 CN^- 与 BODIPY 1 的二氰基乙烯基发生加成反应后,生成负离子产物,导致位移值从 8.1 ppm 移至 4.3 ppm.同时发生加成反应后,会降低 BODIPY 1 的共轭性,导致 H_a 的位移值从 6.3 ppm 移至 6.0 ppm,因此导致 BODIPY 1 的紫外吸收光谱和荧光发射光谱发生蓝移.

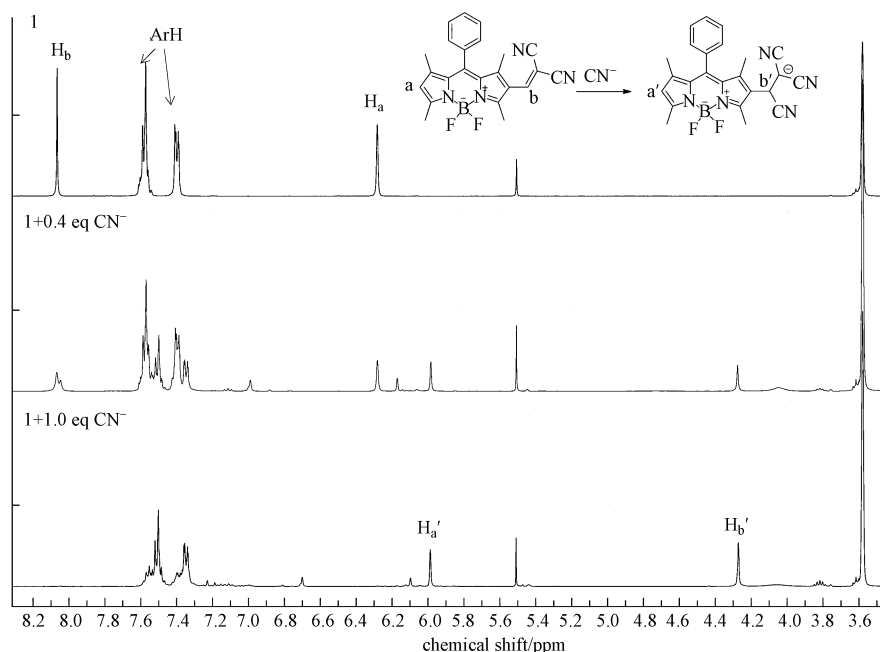


图 7 BODIPY 1 在氘代四氢呋喃中,以及在分别加入 0.4 eq 和 1.0 eq 氰根离子下的核磁氢谱图

Fig.7 The ^1H NMR spectra of BODIPY 1 in THF-d_8 in the presence of 0.4 and 1.0 equivalent of CN^-

此外,质谱研究发现,当 BODIPY 1 溶液中加入 CN^- 后,测得的分子量为 426.77,与 CN^- 和 BODIPY 1 的加成产物理论分子量 426.17 相符.通过这两方面的研究可以证实此机理为共轭加成反应.

2.7 BODIPY 1 在实际水样中检测 CN^-

综上所述,BODIPY 1 对 CN^- 的检测灵敏度高、选择性好且可以实现在含水体系中快速检测,为了进一步考察 BODIPY 1 是否可以检测实际水样中的 CN^- ,分别选取了武汉地区的三角湖(水样 1)、太子湖(水样 2)和后官湖(水样 3)等 3 处取了水样,与纯水样做对比进行荧光检测.如图 8 所示,在相同的条件下,3 个样品分别加入检测体系后,检测其荧光光谱,发现并没有太大的变化,可见这 3 处的水样 CN^- 的含量极低,为了排除实际水样中一些杂质和微生物对 BODIPY 1 检测 CN^- 的影响,分别向取得的 3 份水样和纯水样中加入等量的 CN^- ,配制其浓度为 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,考察其加入 CN^- 后,BODIPY 1 对 3 种水样和纯水样的检测情况.如图 8 所示,BODIPY 1 对 3 个水样的响应和纯水样的响应基本一致,并且灵敏度基本接近,表明 BODIPY 1 可用于实际水样的检测.

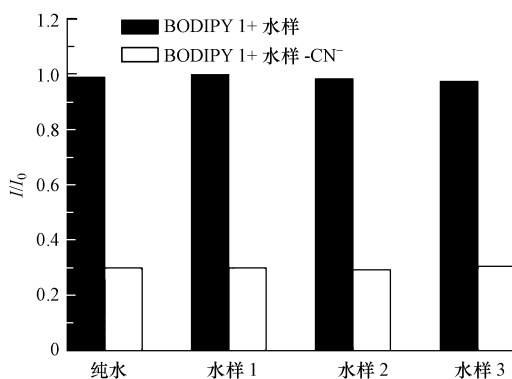


图 8 BODIPY 1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 荧光强度对不同水样的响应,加入水样中的 CN^- 浓度为 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Fig.8 Fluorescence response of BODIPY 1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) to different water samples and water samples spiked with cyanide ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

3 结论 (Conclusion)

本文以 BODIPY 为基本骨架结构,设计合成了专一性的、快速检测 CN^- 比率型荧光探针 BODIPY 1. 相关研究表明,在四氢呋喃和水 ($V/V = 9:1$) 的混合溶剂中 CN^- 可以与 BODIPY 1 发生加成反应,使其紫外吸收峰和荧光最大发射峰分别发生 18 nm 和 20 nm 蓝移,BODIPY 1 对 CN^- 的检测限为 $0.98 \times 10^{-6} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,且其它阴离子没有干扰,表现出高度的选择性.此外, BODIPY 1 对实际水样检测灵敏度与纯水相当,因此可用于实际水样的检测.

参考文献 (References)

- [1] KOCH R, Guidelines for drinking water quality, Volume I—recommendations geneva, world health organization, 1982 [J], CLEAN-Soil, Air, Water, 1984, 12(2):221-223.
- [2] VENNESLAND B, COMM E E, KNOWNLES C J, et al. Cyanide in biology [M]. London: Academic Press, 1981.
- [3] HHCHIVA H, ITO S, FUSHINUKI Y, et al. Continuous monitoring for cyanide in waste water with a galvanic hydrogen cyanide sensor using a purge system [J]. Talanta, 1999, 48(5): 997-1004.
- [4] SUZUKI T, HIOKI A, KURAHASHI M, Development of a method for estimating an accurate equivalence point in nickel titration of cyanide ions [J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 476(1): 159-165.
- [5] CHRISTISONA T T, ROHRERA J S. Direct determination of free cyanide in drinking water by ion chromatography with pulsed amperometric detection [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1155(1): 31-39.
- [6] SURLEVA A R, NIKOLOVA V D, NESHKOVA M T, A new generation of cyanide ion-selective membranes for flow injection application: Part II. Comparative study of cyanide flow-injection detectors based on thin electroplated silver chalcogenide membranes [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 583(1), 174-181.
- [7] KWON S K, KOU S, KIM H N, et al. Sensing cyanide ion via fluorescent change and its application to the microfluidic system [J].

- Tetrahedron Letter, 2008, 49(26): 4102-4105.
- [8] DONG M, PENG Y, DONG Y M, et al. A Selective, colorimetric, and fluorescent chemodosimeter for relay recognition of fluoride and cyanide anions based on 1,1'-binaphthyl scaffold[J]. Organic Letters, 2012, 14(1): 130-133.
- [9] WANG F, WANG L, CHEN X Q, et al. Recent progress in the development of fluorometric and colorimetric chemosensors for detection of cyanide ions [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(13): 4312-4324.
- [10] LI Q, CAI Y, YAO H, et al. A colorimetric and fluorescent cyanide chemosensor based on dicyanovinyl derivatives: Utilization of the mechanism of intramolecular charge transfer blocking [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 136: 1047-1051.
- [11] KUMAR A, KIM H S, A pyrenesulfonyl-imidazolium derivative as a selective cyanide ion sensor in aqueous media [J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(4): 2935-2942.
- [12] WANG S T, SIE Y W, WAN C F, et al. A reaction-based fluorescent sensor for detection of cyanide in aqueous media [J]. Journal of Luminescence, 2016, 173: 25-29.
- [13] ZHANG Q S, ZHANG J, ZUO H J, et al. A novel colorimetric and fluorescent sensor for cyanide anions detection based on triphenylamine and benzothiadiazole [J]. Tetrahedron, 2016, 72(9): 1244-1248.
- [14] SHIRAIISHI Y, NAKAMURA M, KOGUREA T, et al. Off-on fluorometric detection of cyanide anions in an aqueous mixture by an indane-based receptor[J]. New Journal of Chemistry, 2016, 40: 1237-1243.
- [15] BIRADARA A A, BIRADARA A V, SUNA T, et al. Bicinchoninic acid-based colorimetric chemosensor for detection of low concentrations of cyanide[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 222: 112-119.
- [16] REDDY T S, MARAGANI R, MISRA R, Triarylborane substituted naphthalimide as a fluoride and cyanide ion sensor [J]. Dalton Transactions, 2016, 45: 2549-2553.
- [17] LI Y R, WANG Q R, ZHOU X M, et al. A convenient colorimetric method for sensitive and specific detection of cyanide using Ag@ Au core-shell nanoparticles [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 228: 366-372.
- [18] LI J J, WEI W, QI X L, et al. Rational design, synthesis of reaction-based dual-channel cyanide sensor in aqueous solution [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016, 152: 288-293.
- [19] YOU G Y, PARK G J, LEE S A, et al. A single chemosensor for multiple target anions: The simultaneous detection of CN⁻ and OAc⁻ in aqueous media[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 202: 645-655.
- [20] KUMARI N, JHA S, BHATTACHARYA S, Colorimetric probes based on anthraimidazolediones for selective sensing of fluoride and cyanide ion via intramolecular charge transfer[J]. Journal of Organic Chemistry, 2011, 76(20): 8215-8222.
- [21] YUE Y K, HUO F J, YIN C X, et al. A new "donor-two-acceptor" red emission fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of cyanide in living cells [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 212: 451-456.
- [22] JIAO L J, YU C J, WANG M W, et al. β -formyl-BODIPYs from the vilsmeier-haack reaction[J]. Journal of Organic Chemistry, 2009, 74(19): 7525-7528.