化 学 学 报
ACTA CHIMICA SINICA

研究论文
Article
DOI: 10.6023/A15010039

# 基于荧光树状聚合物的高灵敏化学反应型汞离子传感器

张崇洋　　孟玉珠　　匡金志　　徐岚*
(西南大学化学化工学院　重庆 400715)

**摘要**　以2,4-二氯苯硫酚为单体, 通过"一步法"合成了平均分子量为10.910 kD的荧光树状超支化聚苯硫醚(HPPS). 通过亲核取代和水解反应对HPPS进行了外围氨基修饰, 通过偶氮共价键使HPPS与氨基硫脲小分子相连, 制备出了高灵敏度树状聚合物基多位点反应型汞离子传感器. 基于汞离子与氨基硫脲脱硫关环反应和超支化聚苯硫醚对光信号的放大传递作用, 传感器对汞离子有灵敏的荧光响应信号, 线性范围为2.5～100 nmol/L, 检出限为0.46 nmol/L. 并利用分子模拟计算对反应识别机理进行了讨论.

**关键词**　树状聚合物; 超支化聚苯硫醚; 汞离子; 荧光; 高灵敏传感器

## Highly Sensitive Detection of $Hg^{2+}$ by a Reaction-Based Dendritic Fluorescent Polymer Chemosensor

Zhang, Chongyang　　Meng, Yuzhu　　Kuang, Jinzhi　　Xu, Lan*
(*School of Chemistry and Chemical Engineering*, *Southwest University*, *Chongqing 400715*, *China*)

**Abstract**　In this work, spherical polymer-based fluorescent sensor with high sensitivity for $Hg^{2+}$ was first designed and synthesized. Dendritic hyperbranched poly(phenylene sulfide) (HPPS) with an average molecular weight of 10.910 kD and spherical conformation was synthesized via one-pot reaction procedure with 2,4-dichlorothiophenol as monomer. Because of aryl groups conjugated with sulfur atoms and dendritic topology, HPPS displayed remarkable chemical stability, fluorescent and multiple reaction sites. It inspires us to employ it as a smart matrix to develop polymer fluorescent sensor. Through the nucleophilic substitution and hydrolysis reaction, peripheral Cl atoms of HPPS were modified by $NH_2$ groups, and the resulted HPPS-$NH_2$ was achieved. The fluorescent sensor (HPPSNT) was fabricated by HPPS-$NH_2$ azo N＝N covalently bonded to small probe molecule Benzamide, *N*-[[[2-(phenylamino)ethyl]amino]thioxomethyl], which can react with $Hg^{2+}$sensitively and selectively, causing desulfurization and cyclization. The results showed that HPPSNT sensor exhibited excellent sensitivity towards $Hg^{2+}$, and can selectively recognize $Hg^{2+}$ over other metal ions, such as $Al^{3+}$, $Ba^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^{+}$, $Ag^{+}$. It was found that the decreased absorption of fluorescent signal intensity was proportional to the mercury content concentration in a range of 2.5～100 nmol/L with a coefficient of correlation *R* of 0.9931, and a detection limit of 0.46 nmol/L. The mechanism of high sensitivity was discussed. HPPS was rich in sulfur atoms inside, which has a strong affinity for $Hg^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Ag^{+}$, consequently, fluorescence of HPPS-$NH_2$ was quenched dramatically in the presence of these ions. As the peripheral small probe molecules preferentially reacted with $Hg^{2+}$ via desulfurization and cyclization reaction, it is by such reactions instead of by quenching to cause fluorescence intensity of HPPSNT weakened. The decline of fluorescence intensity via desulfurization and cyclization reaction can be explained through the simulation calculation of bond length by Gaussian 09.

**Keywords**　dendritic polymer; hyperbranched poly(phenylene sulfide); mercury ions; fluorescene; highly sensitive sensor

## 1　引言

汞是一种具有严重生理毒性的元素, 汞离子($Hg^{2+}$)可以穿透生物膜进入人体造成中枢神经系统、内分泌系统的损害, 它与人体细胞持久结合不易降解[1]. 目前, 汞离子的荧光检测主要集中在小分子探针的设计. 小分子探针主要分为超分子识别型和化学反应型两大类[2~5], 前者利用汞离子与探针之间的次价键相互作用(包括氢键、主客体作用、静电作用、金属配位、π-π堆积等)实现超分子识别和对光信号的调控, 后者利用$Hg^{2+}$与探针之间发生不可逆的化学反应来实现信号的开关调控, 具有高灵敏度和高选择性的特点, 现在用得比较成熟的特异化学反应是 $Hg^{2+}$与氨基硫脲类分子发生脱硫关环作用.

如今, 小分子探针的研究已经趋于成熟[6~8], 但其实际应用仍然具有许多局限性, 如官能化困难, 不易器

* E-mail: xulan@swu.edu.cn
Received January 15, 2015; published March 17, 2015.
**Supporting information** for this article is available free of charge via the Internet at http://sioc-journal.cn.
Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51103120).
项目受国家自然科学基金(No. 51103120)资助.


© 2015 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

件化等. 相对于传统以小分子作为识别位点的传感器, 聚合物基传感器可以以多种形式存在, 如溶液、凝胶、颗粒、纤维、涂层等, 能方便的进行化学修饰[9].

根据设计原理, 聚合物基传感器可以分为三类: (1)基于聚合物本体性质的传统型化学传感器[9]; (2)分子印迹聚合物[10]和荧光聚合物传感器; (3)物理包埋或共价键连接小分子检测基元的聚合物基传感器[9,11,12]. 目前报道的聚合物基传感器中聚合物主要作为检测基体来使用, 没有充分利用聚合物的性能, 所以将本身具有电、光等特性的聚合物与具有检测功能的小分子基元共价结合, 可以利用聚合物本身的特性实现检测性能的优化和检测功能的集成.

综上, 基于聚合物本身特性的化学传感器研究还仅处于萌芽阶段. 我们首次以球形大分子为荧光内核, 外围连接对 $Hg^{2+}$具有特殊脱硫关环反应识别的氨基硫脲小分子, 利用聚合物稳定的刚性结构和多位点特性, 设计出了高灵敏度, 低检测限的汞离子荧光传感器. 通过"一步法"合成了超支化聚苯硫醚, 苯硫相连的 p-π 共轭结构赋予了它稳定的刚性结构, 而超支化分子具有"分子导线"效应[13], 能量可以沿着分子骨架传递, 分子上一个基团发生变化, 其光响应信号都会成倍的被放大, 加之球形的树状聚苯硫醚分子外围可以形成多个反应位点, 与关环反应结合, 发挥协同作用, 可以灵敏的捕获 $Hg^{2+}$, 我们设计与合成的荧光汞离子传感器具有优良的灵敏度, 图 1 是传感器(HPPSNT)的合成路线.

## 2　结果与讨论

### 2.1　HPPS 分子量和构象表征

由于 HPPS 是通过"一步法"自缩聚得到的支化大分子, 为了准确测量 HPPS 的分子量, 我们采用了体积排阻色谱-多角度动态光散射仪测量 HPPS 的绝对分子量和构象. 测量结果显示, 我们合成的 HPPS 重均分子量为 $M_w$=10910 g/mol, 分子量分布为 $M_w/M_n$=1.140, 构象斜率为 0.16±0.29, 斜率绝对值接近 0.33, 分子呈球形(见支持信息图 S1、S2). 根据 Stokes-Einstein 关系式 $M_w=(1.549R_h)^{2.426}$ [14], 可以得到 HPPS 的分子半径尺寸为 1.8 nm.

### 2.2　各化合物的元素分析结果、红外吸收光谱图和荧光显微镜成像

从表 1 中的元素分析结果可以看出, 化合物 **d** 相对于化合物 **a** 和 **c** 的碳、氮和硫百分含量都有所增加, 氯含量有所减少, 而氢和氮含量都是先增加后减少, 符合理论变化. 图 2 是化合物 **a**, **c**, **d**, HPPSNT 的红外短波数吸收光谱图(长波数红外光谱图见支持信息图 S3). 1630, 1560, 1450 $cm^{-1}$ 为苯环的骨架振动; 1096 $cm^{-1}$ 为 C—S 伸缩振动吸收峰; 1365 $cm^{-1}$ 为苯环与 N 相连的 C—N 伸缩振动吸收峰; 1028, 810 $cm^{-1}$ 吸收峰说明苯环上发生三取代. 对于 **c**, 3300 $cm^{-1}$ 为 N—H 伸缩振动吸收峰; 1490 $cm^{-1}$ 为仲胺 N—H 变形振动吸收峰; 1310 $cm^{-1}$ 为仲胺的Ⅲ带吸收. 对于 **e**, 1667 $cm^{-1}$ 为酰胺中 C=O 伸

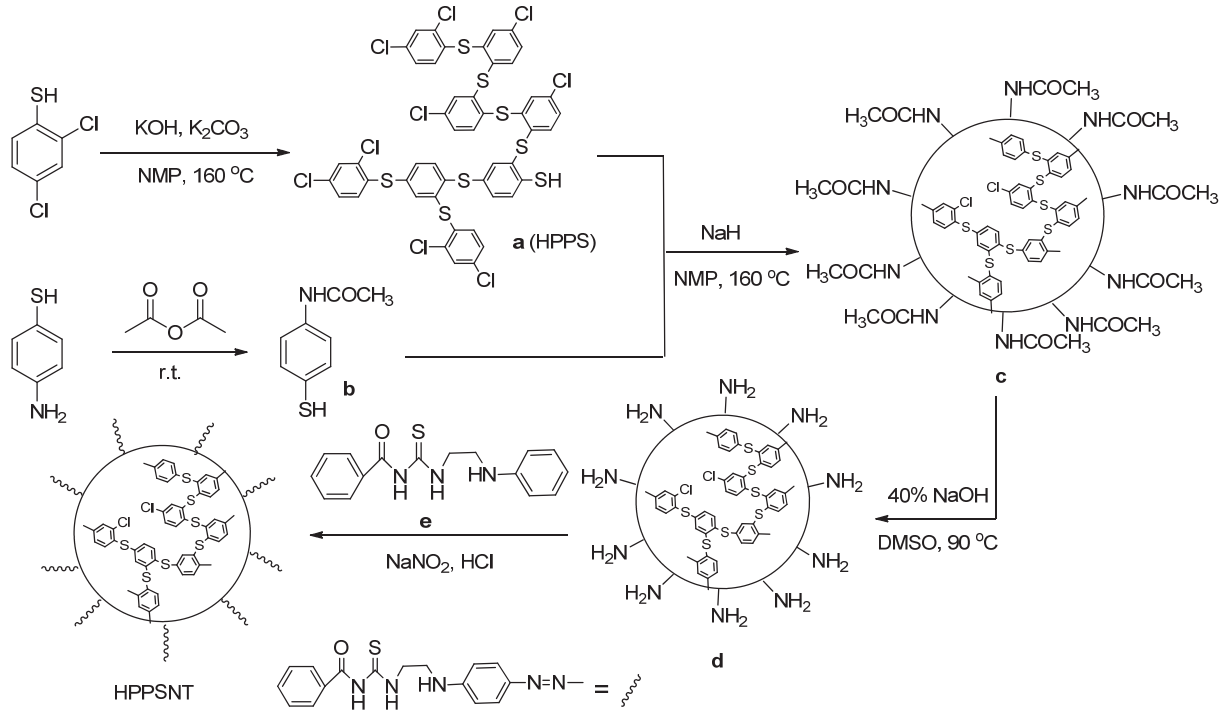


**图 1**　HPPSNT 的合成路线图
**Figure 1**　Synthetic route of HPPSNT


© 2015 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

缩振动吸收峰. 1601, 1560, 1450 $cm^{-1}$为苯环骨架振动; 1265 $cm^{-1}$为C=S伸缩振动吸收峰; 1246 $cm^{-1}$为C—N伸缩振动吸收峰; 750, 695 $cm^{-1}$为苯环以一取代面外弯曲振动吸收峰. 对于HPPSNT, 1246 $cm^{-1}$为C—N伸缩振动吸收峰. 对于**d**, 3300 $cm^{-1}$为N—H伸缩振动吸收峰; 1592 $cm^{-1}$为伯胺N—H面内弯曲振动吸收峰; 1490 $cm^{-1}$为水解未完全的仲胺N—H变形振动吸收峰.

**表1** 化合物**a**, **c**, **d**的元素分析结果
**Table 1** The elemental analysis results of compounds **a**, **c** and **d**

| Sample | C/% | H/% | N/% | S/% | O/% | Cl/% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **a** | 47.41 | 1.99 | 0 | 21.73 | 0 | 28.88 |
| **c** | 54.01 | 4.18 | 4.77 | 21.85 | 10.92 | 4.27 |
| **d** | 56.39 | 3.97 | 5.13 | 24.02 | 9.40 | 1.09 |

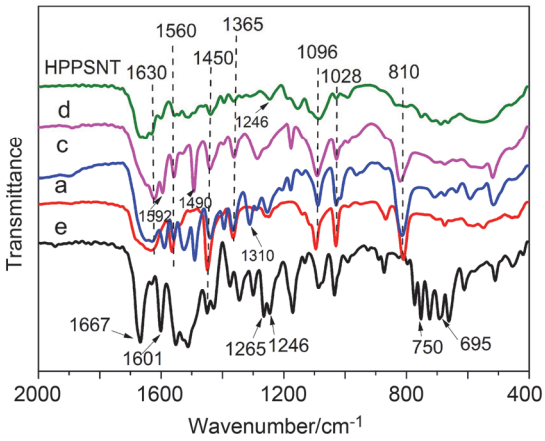


**图2** 化合物**a**, **c**, **d**, **e**和HPPSNT的红外光谱图
**Figure 2** IR spectra of compounds **a**, **c**, **d**, **e** and HPPSNT

图3是化合物**a**, **c**, **d**, HPPSNT在蓝光波段下放大400倍的倒置荧光显微镜成像以及其相应的数码照片. 从数码照片可以看出, 化合物**a**, **c**, **d**, HPPSNT分别呈灰白色、灰黑色、棕黄色和橙色. 从荧光成像图可以看出, 在蓝光波段下, 化合物**a**发黄绿色荧光、化合物**c**, **d**发亮黄色荧光、化合物HPPSNT发黄色荧光. 化合物**a**, **c**, **d**, HPPSNT均发黄色荧光, 主要原因是因为在HPPS分子中, 苯硫相连的共轭结构刚性稳定, 虽然对其进行了外围改性和修饰, 但其内部苯硫相连的结构没有发生变化.

## 2.3 HPPSNT对$Hg^{2+}$的荧光光谱特征

因为HPPSNT是荧光球形大分子, 在溶液高浓度下生成分子间激基缔合物会引起荧光的减弱, 选取了HPPSNT在DMF中荧光最强的浓度拐点0.1 μg/mL作为研究浓度. 图4是HPPSNT在不同浓度$Hg^{2+}$溶液存在下的荧光发射光谱图. 从图中可以看出, 以284 nm光激发时, HPPSNT的荧光发射峰位于345 nm处, $Hg^{2+}$的加入使得HPPSNT在345 nm处的发射峰强度逐渐降低.

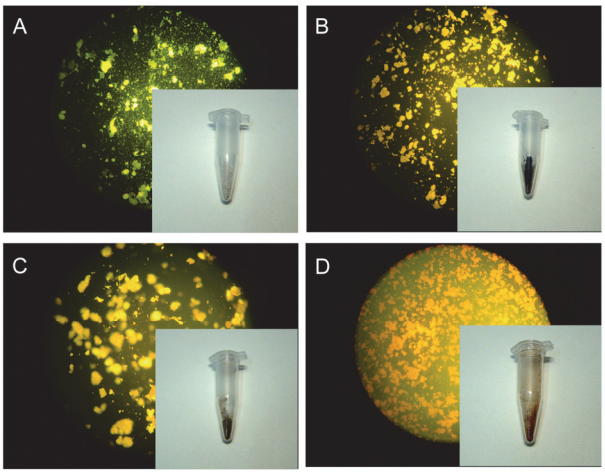


**图3** 化合物**a** (**A**), **c** (**B**), **d** (**C**)和HPPSNT (**D**)的荧光显微镜成像及(右下角)数码照片
**Figure 3** The images of compounds **a** (**A**), **c** (**B**), **d** (**C**) and HPPSNT (**D**) under fluorescent microscope and digital camera

随着$Hg^{2+}$浓度的增加, HPPSNT的荧光发射峰强度呈线性递减. 结合化合物**d**的元素分析结果和HPPSNT的产率, 可以半定量的计算出0.1 μg/mL的HPPSNT中活性小分子探针的含量为0.12 μmol/L, 当加入2.5 nmol/L的$Hg^{2+}$ (0.02倍HPPSNT浓度), 即可引起发射强度的显著变化, 表明HPPSNT对$Hg^{2+}$具有极高的灵敏度, 当汞离子浓度达到100 nmol/L (0.83倍HPPSNT浓度), 荧光发射峰强度接近0. 从图4可以看出, 0.1 μg/mL HPPSNT随着汞离子浓度的增加荧光发射强度逐渐减弱, 在2.5～100 nmol/L范围内呈线性相关. 检测限为0.46 nmol/L ($n$=8).

## 2.4 HPPSNT对$Hg^{2+}$的选择性

研究了HPPSNT(0.1 μg/mL)在不同金属离子存在下的选择性. 图5是分别加入0.2 mL 2.5 nmol/L $Al^{3+}$, $Hg^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^{+}$, $Ag^{+}$, None的荧光光谱图. 从图中可以看出, $Al^{3+}$, $Ba^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^{+}$等离子都不会引起荧光光谱的显著性变化, 而$Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Ag^{+}$离子会导致HPPSNT荧光几乎完全猝灭, $Hg^{2+}$会使得HPPSNT荧光强度部分减弱, 能够达到选择的目的.

## 2.5 HPPSNT对$Hg^{2+}$高灵敏响应的机理讨论

为了深入研究HPPSNT对汞离子高灵敏度响应机理, 对小分子**e**做了荧光检测. 图6是50 μmol/L **e**的DMF溶液和加入等物质的量$Hg^{2+}$后以200 nm和284 nm光激发下的荧光发射谱图. 从图中可以看出, 分子**e**没有明显的荧光发射峰, 400 nm左右出现的峰为200 nm激发波长的倍频峰. 以与HPPSNT对$Hg^{2+}$相同的284 nm激发光波长激发小分子**e**和**e**+$Hg^{2+}$的溶液, 也没有看到明显的荧光发射峰. 这表明分子**e**没有荧光, 且加入汞离子后荧光发射强度也没有明显变化. 说明单纯的

 © 2015 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences 

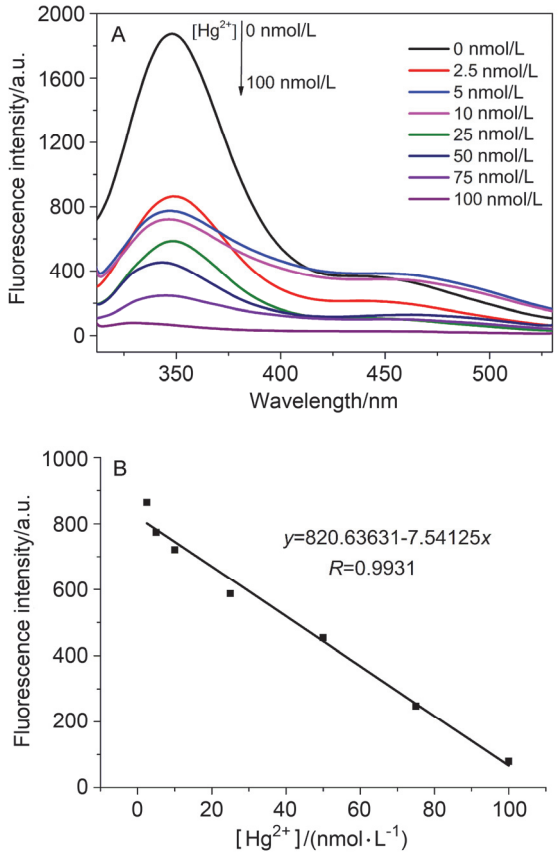


**图 4** 0.1 μg/mL HPPSNT 随 $Hg^{2+}$加入的荧光发射强度(A)和荧光发射峰强度线性拟合曲线(B)

**Figure 4** The spectra of 0.1 μg/mL HPPSNT fluorescence emission intensity (A) and the linear fitting curve of fluorescence emission peak intensity (B) with the increase of $Hg^{2+}$

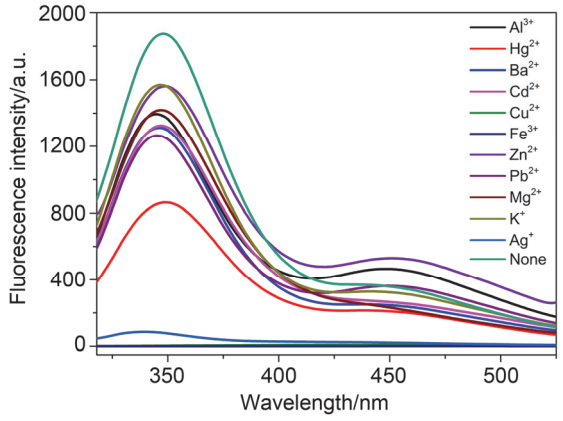


**图 5** 0.1 μg/mL HPPSNT 离子选择性荧光光谱图

**Figure 5** Fluorescence spectra of 0.1 μg/mL HPPSNT with different metal ions

能与 $Hg^{2+}$发生特异关环反应的硫脲小分子 **e** 在没有连接荧光分子时不具备荧光检测功能，对于一个传感器来说，需要同时具备识别和报告系统，小分子 **e** 具备识别功能，但缺少信号报告系统.

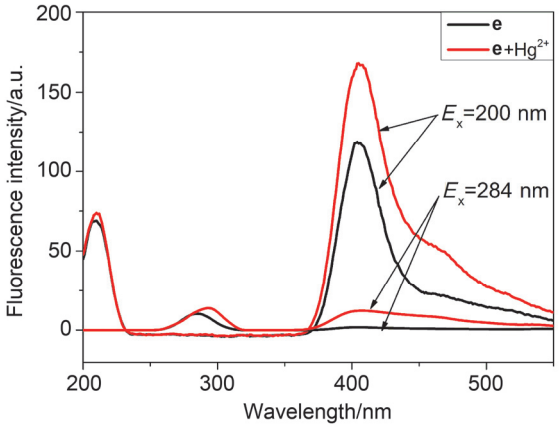


**图 6** 50 μmol/L 化合物 **e** 和 **e**+$Hg^{2+}$在 200 nm 和 284 nm 光激发下的荧光发射光谱图

**Figure 6** Fluorescence spectra of 50 μmol/L **e** and **e**+$Hg^{2+}$ with 200 nm and 284 nm photoirradiation

对化合物 **d** 也做了选择性实验. 图 7 是向化合物 **d** (0.1 μg/mL)分别加入 0.2 mL 2.5 nmol/L $Al^{3+}$, $Hg^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^{+}$, $Ag^{+}$, None 的荧光光谱图. 从图中可以看出，以 284 nm 光激发时，$Al^{3+}$, $Ba^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^{+}$等离子都不会引起化合物 **d** 在 455 nm 处荧光发射光强度的显著性变化，而 $Hg^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Ag^{+}$离子会导致化合物 **d** 荧光几乎完全猝灭.

对比未接小分子 **e** 的化合物 **d** 和已经接上小分子的 HPPSNT，发现 HPPSNT 对 $Hg^{2+}$出现了部分荧光减弱的特异性响应，而化合物 **d** 的荧光几乎完全猝灭，即使加入量仅为 0.05 nmol. 出现这种现象的主要原因是 HPPSNT 分子内部有大量的 S，而 $Hg^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Ag^{+}$与 S 都有很强的结合能力，在没有外围小分子探针存在的情况下，$Hg^{2+}$和 $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Ag^{+}$一样会进入大分子内部与分子内部 S 结合，形成非荧光络合物，导致荧光猝灭. 但当大分子外围有和 $Hg^{2+}$有特异反应硫脲基团存在时，$Hg^{2+}$会首先与特异反应型基团作用，发生脱硫关环反应，导致荧光强度部分减弱. 而超支化大分子可以实现低检测限的原因主要是超支化分子具有“分子导线”效应，一个探针小分子发生反应，能量也会因为共轭聚合物的离域结构沿分子链快速传递，使得荧光响应信号成倍放大，出现“天线效应”的效果，使得检测限可以达到 0.46 nmol/L，比同样的探针的小分子传感器 1 μmol/L 的检测限低 2000 多倍[15].

为了研究化合物 **d** 和 HPPSNT 对 $Ag^{+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Hg^{2+}$四种离子荧光响应的不同之处，我们检测了化合物 **d** 和 HPPSNT 随着这四种离子加入量增加其荧光强度的变化. 化合物 **d** 和 HPPSNT 随四种金属离子加入量增加的荧光光谱图请见支持信息图 S4, S5. 图 8 是化合物 **d** 和 HPPSNT 随着 $Ag^{+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Hg^{2+}$加入量增加的荧光强度变化图，从图中可以看出不同浓度的 $Ag^{+}$,

 © 2015 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences 

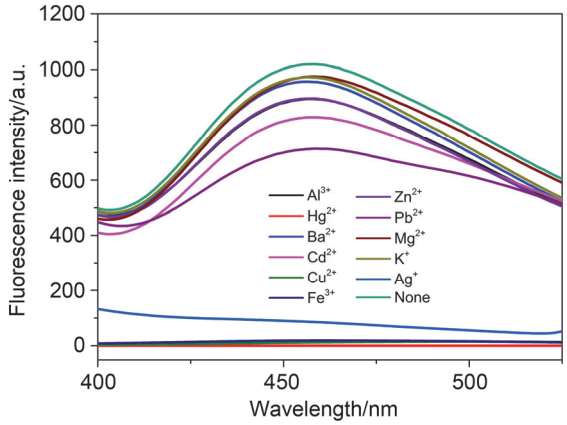


**图 7**　0.1 μg/mL 化合物 **d** 离子选择性荧光光谱图

**Figure 7**　Fluorescence spectra of 0.1 μg/mL **d** with different metal ions

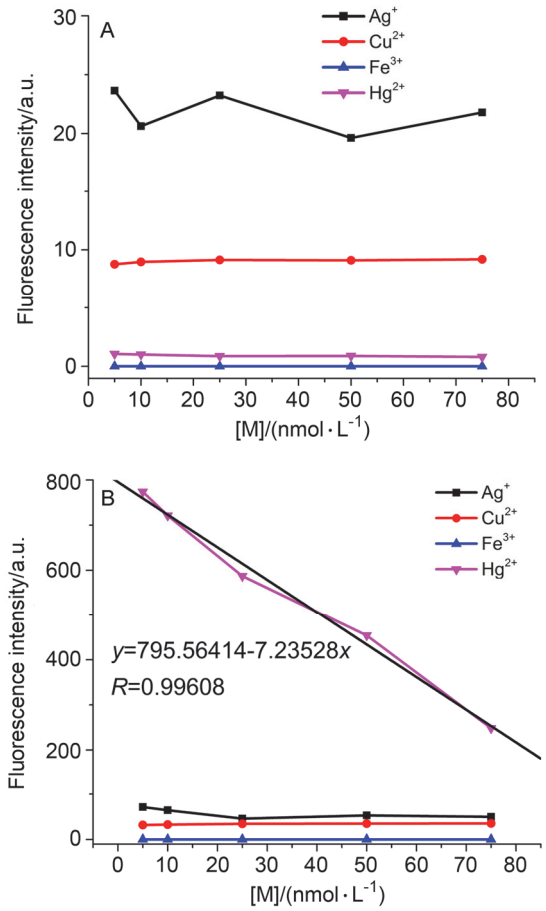


**图 8**　化合物 **d** (A)和 HPPSNT (B)随着 $Ag^+$, $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Hg^{2+}$加入量增加的荧光强度变化图

**Figure 8**　Fluorescence intensity tendency chart of compounds **d** (A) and HPPSNT (B) with the increase of metal ions $Ag^+$, $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$ and $Hg^{2+}$

$Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Hg^{2+}$都能使得化合物 **d** 的荧光强度几乎完全猝灭，且没有线性规律可寻；不同浓度的 $Ag^+$, $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$也会使得 HPPSNT 的荧光强度发生猝灭，也没有线性规律，而不同浓度的$Hg^{2+}$的加入不仅会使得HPPSNT的荧光强度减弱，荧光发射强度与浓度还会呈线性关系.

## 2.6　HPPSNT 对 $Hg^{2+}$荧光减弱机理讨论

为了进一步研究 HPPSNT 对 $Hg^{2+}$荧光减弱机理，我们通过高斯理论模拟计算了探针小分子关环前后的键长变化，通过计算其键长的变化，可以说明其共轭性质的变化，分子的荧光强度与分子的共轭性质呈正比.

如图 9 所示，由于 HPPSNT 大分子的计算复杂且繁琐，我们截取了大分子上部分重复单元与硫脲相连接的小分子，模拟了硫脲关环前后 **m** 和 **n** 两个小分子的结构，在 b3lyp/6-31g*理论水平下，采用 Gaussian 09 程序对分子构象进行了优化. 为了研究关环前后分子 **m** 和 **n** 的共轭性质，对反应前后未发生变化的两个分子末端的苯甲酰基的键长进行了计算. Gaussian 09 程序计算结果显示，分子 **m** 和 **n** 末端苯甲酰基的键长和分别为 11.09965 和 11.19607 Å，键长变长，共轭程度减弱，说明分子关环后荧光强度会有所减弱，与实验结果相符.

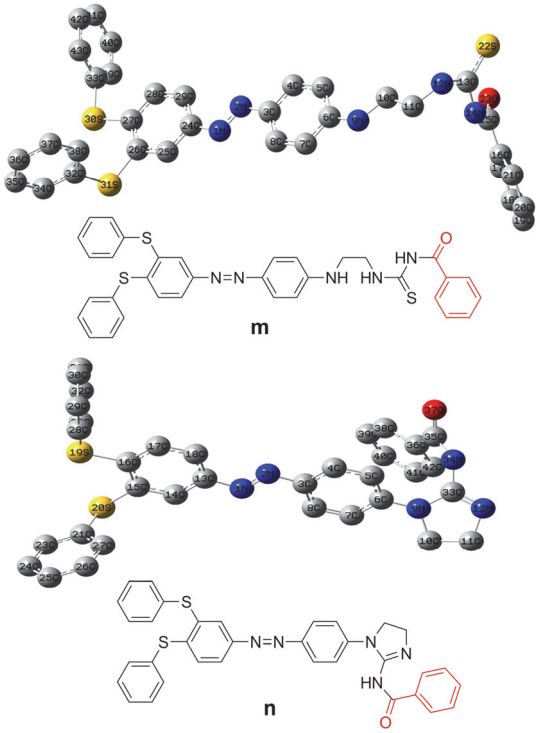


**图 9**　模拟小分子 **m** 和 **n** 关环前后的优化构象图

**Figure 9**　The optimized structure of simulated small molecules **m** and **n**

## 3　结论

本文采用“一步法”合成了树状的超支化聚苯硫醚(HPPS)，并以其为荧光核，外围连接与 $Hg^{2+}$能发生特异脱硫关环反应的氨基硫脲小分子，设计合成出了基于荧光树状聚合物的高灵敏化学反应型汞离子传感器(HPPSNT). 由于 HPPSNT 上有多个反应位点，超支化分子本身具有“分子导线”效应，对汞离子的荧光检测信号产生协同放大效果，整个分子集识别和报告系统为


© 2015 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

一身, 且分子尺寸处在纳米级别, 故能实现对汞离子进行高灵敏度, 低检测限的检测效果. 此类传感器有望在离子检测领域得到广泛应用.

## 4 实验部分

### 4.1 超支化聚苯硫醚(HPPS)(**a**)的合成[14,16]

向 250 mL 三口瓶中加入 2,4-二氯苯硫酚(5.0 g, 0.028 mol), $K_2CO_3$ (1.935 g, 0.014 mol), KOH (1.57 g, 0.028 mol). 在氮气流的作用下, 用注射器注入 80 mL 无水 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP). 体系在油浴中加热, 剧烈搅拌, 升温至 160 ℃, 保温反应 8 h. 反应完毕后冷却至室温, 将瓶内产物倒入 200 mL 6 mol/L 的 HCl 溶液中, 产生大量悬浊物, 剧烈搅拌 1 h. 产品过滤, 用大量的去离子水洗涤至滤液无色, 分离干燥后再用大量的无水乙醇洗涤至无色, 分离干燥得到 4.2 g 灰白色粉末. 收率 84%. $^1$H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 6.8～7.6 (broad, Ph-H), 3.4 (Ar-S-H) (支持信息图 S6).

### 4.2 对乙酰氨基苯硫酚(**b**)的合成

向装有磁子和 45 mL 蒸馏水的三口瓶中加入对氨基苯硫酚(15.5 g, 0.125 mol), 得到水油混合物, 且将反应体系至于水浴加热, 快速搅拌, 温度约 60 ℃后加入乙酸酐(18.0 g, 0.175 mol), 并将烧瓶激烈震荡. 乙酸酐一经加入, 便伴随黄色固体物质析出, 放出大量的热, 15 min 后结束搅拌. 将反应物冷却, 真空过滤, 得到的黄色固体物质用大量热水洗涤. 产品在热水中重结晶, 真空干燥 20 h, 得到黄色粉末状固体 **b**, 收率: 90%, m.p.: 150 ℃. $^1$H NMR (300 MHz, DMSO) $\delta$: 9.91 (NH), 7.47 (Ar-H), 7.21 (Ar-H), 5.25 (S-H), 2.02 ($CH_3$) (支持信息图 S7).

### 4.3 乙酰氨基-超支化聚苯硫醚(**c**)的合成

向 250 mL 三口瓶中加入(**b**) (6.15 g, 0.037 mol), 20 mL 无水 NMP, 室温搅拌使其完全溶解后置于冰浴中. 在氮气流的保护下, 向三口瓶中少量多次的加入 NaH (2.205 g, 0.09 mol). 将 **a** (3.0 g)溶解于 10 mL 无水 NMP 中, 待三口瓶中反应稳定后, 向其中缓慢滴加. 滴加完毕, 将三口瓶置于油浴中, 缓慢升温至 150 ℃, 保温反应 10 h. 反应完毕后, 将产物倒入 200 mL 6 mol/L 的 HCl 溶液中, 产生大量悬浊物, 剧烈搅拌 1 h. 产品过滤, 用大量的水洗涤后干燥, 得到灰色粉末. 将灰色粉末再用大量的无水乙醇洗涤, 过滤干燥后得到灰黑色粉末 **c**. 收率: 78%.

### 4.4 氨基-超支化聚苯硫醚(**d**)的合成

向装有回流冷凝管和磁子的 100 mL 三口瓶中加入(**c**) (3.0 g), 加入 30 mL DMSO 使其完全溶解, 向三口瓶中加入 12 mL 40% NaOH 水溶液. 将三口瓶置于油浴中, 剧烈搅拌, 升温至 90 ℃, 保温反应 5 h. 反应完毕后将产物倒入 200 mL 去离子水中, 出现大量沉淀, 产物过滤, 洗涤, 干燥, 得到棕黄色粉末 **d**. 收率: 70%. $^1$H NMR (600 MHz, DMSO) $\delta$: 6.2～7.6 (broad, Ph-H), 5.4 (Ar-$NH_2$), 2.1 ($COCH_3$) (支持信息图 S8).

### 4.5 苯甲酰-3-[2-苯氨基]-乙基硫脲(**e**)的合成[15]

向装有磁子的 100 mL 三口瓶中加入 *N*-苯基乙二胺(4.76 g, 35.0 mmol), 30 mL 乙腈, 搅拌使其充分溶解. 将苯甲酰基异硫氰酸酯(5.71 g, 35.0 mmol)溶于 30 mL 乙腈, 转入恒压滴液漏斗并置于三口瓶上. 将体系抽真空三次, 充入氮气, 在常温下剧烈搅拌, 边搅拌边缓慢滴入苯甲酰基异硫氰酸酯, 滴加完毕, 继续搅拌 24 h. 反应完毕, 减压蒸馏去除溶剂得到黄色粘稠液, 用石油醚/乙酸乙酯($V$∶$V$=4∶1)作为洗脱液, 用硅胶柱层析分离纯化, 脱溶, 得到白色固体粉末 **e**, 收率: 50%, m.p.: 110 ℃. $^1$H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 10.91 (CO-NH), 9.04 (CS-NH), 7.80 (Ph-H), 7.61～7.49 (Ph-H), 7.21～7.15 (Ph-H), 6.76～6.68 (Ph-NH), 4.03～3.95 ($CH_2$), 3.51 ($CH_2$) (支持信息图 S9).

### 4.6 HPPSNT 的合成

将 **d** (0.25 g)溶于 5 mL DMSO 中, 置于冰浴搅拌使其完全溶解, 向其中加入亚硝酸钠(0.345 g, 5.0 mmol), 浓盐酸(1.25 mL, 15 mmol), 继续在冰浴中搅拌 1 h. 将 **e** (1.197 g, 4.0 mmol)溶于 5 mL DMSO 中, 向其中加入 2 mL 吡啶, 置于冰浴中搅拌 30 min. 将冰冷的 **d** 缓慢滴入 **e** 中, 滴加完毕继续保持其在冰浴中反应 2 h, 后撤去冰浴升至室温继续反应 24 h. 反应完毕, 将粗产物倒入水中沉淀, 过滤, 真空干燥得到黄色粉末. 将粉末再用丙酮洗涤除去未反应完全的小分子 **e**, 产品过滤, 真空干燥得到橙色粉末, 收率 60%. $^1$H NMR (600 MHz, DMSO) $\delta$: 11.2 (CO-NH), 10.9 (CS-NH), 8.53～6.43 (Ph-H) (支持信息图 S10).

### 4.7 HPPSNT 的荧光光谱实验

在 1 cm 的石英池中加入 2 mL 0.1 μg/mL HPPSNT, 不同浓度的 $Hg^{2+}$水溶液 0.2 mL, 混合均匀后在 284 nm 激发波长下测定荧光光谱.

### 4.8 HPPSNT 及 **d** 的选择响应实验

HPPSNT 的响应性实验: 向 11 个小试剂瓶中分别加入 2 mL 0.1 μg/mL HPPSNT, 然后加入 0.2 mL 2.5 nmol/L $Al^{3+}$, $Hg^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$, $Ag^+$及 0.2 mL 二次水作为空白对比; **d** 的响应性实验: 向 11 个小试剂瓶中分别加入 2 mL 0.1 μg/mL **d**, 然后加入 0.2 mL 2.5 nmol/L $Al^{3+}$, $Hg^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$, $Ag^+$及 0.2 mL 二次水作为空白对比.

 © 2015 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences 

## References


[1] Ma, X.; Song, F.; Wang, L.; Cheng, Y.; Zhu, C. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2012**, *50*, 517.
[2] Nolan, E. M.; Lippard, S. J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 193.
[3] Mancin, F.; Rampazzo, E.; Tecilla, P.; Tonellato, U. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1884.
[4] Liu, B.; Tian, H. *Chem. Commun.* **2005**, 3156.
[5] Yang, Y. K.; Yook, K. J.; Tae, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16760.
[6] Zhu, M.; Yuan, M.; Liu, X.; Xu, J.; Lv, J.; Huang, C.; Liu, H.; Li, Y.; Wang, S.; Zhu, D. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1481.
[7] Niu, H. T.; Su, D.; Jiang, X.; Yang, W.; Yin, Z.; He, J.; Cheng, J. P. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3038.
[8] Zhang, Y.; Li, W.; Wang, Q.; Zhang, R.; Xiong, Q.; Shen, X.; Guo, J.; Chen, X. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 1496. (张勇, 李伟, 王强, 张若璇, 熊启杰, 沈祥, 郭靖, 陈雪梅, 化学学报, **2013**, *71*, 1496.)
[9] Adhikari, B.; Majumdar, S. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 699.
[10] Haupt, K.; Klaus, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2495.
[11] Jiang, T.; Jiang, G.; Wang, X.; Dong, Y.; Wei, Z.; Li, X.; Tang, B. *Des. Monomers. Polym.* **2014**, *17*, 576.
[12] Wu, X.; Xu, B.; Tong, H.; Wang, L. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4241.
[13] Feng, J.; Li, Y.; Yang, M. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2009**, *47*, 222.
[14] Mellace, A.; Hanson, J. E.; Griepenburg, J. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1812.
[15] Lee, M. H.; Cho, B.-K.; Yoon, J.; Kim, J. S. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4515.
[16] Xu, R.; Liu, H.; Shi, W. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **2006**, *44*, 826.


(Cheng, B.; Lu, Z.)

 © 2015 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences 