

一种荧光增强型甲醛荧光探针的合成及其性能研究

卢辉旭 唐永和 周红梅 林伟英*

(广西大学化学化工学院 广西电化学能源材料重点实验室 广西大学光功能材料与化学生物学研究院 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室 广西有色金属及特色材料加工重点实验室 南宁 530004)

摘要 甲醛(FA)对环境和人们的身体健康息息相关,例如暴露在环境中的FA被人体吸收后,轻则会引起头痛、喉咙发炎等不适,重则会损害人体重要器官进而引发诸如白血病、阿尔兹海默症等疾病。针对环境中FA的快速检测,开发了一个荧光增强性的FA探针HSU-FA。该探针选用萘酰亚胺染料作为荧光平台,以肼基基团作为识别FA的位点,通过肼基基团与羰基缩合成腙的反应达到识别FA的效果。通过测试条件优化得出,在乙酸含量为30%测试条件下探针HSU-FA对FA的识别效果最佳。通过紫外-可见吸收光谱可知,在FA的作用下探针的吸收光谱发生显著增强现象。通过荧光光谱测试得出,该探针对于FA具有突出的识别能力和响应速度。此外,该探针具有较强的抗光漂白能力,能够在溶液状态下稳定存在。在溶液中该探针与FA相互作用可以展示出不同的荧光强度,显示出了较强的浓度依赖性。更重要的是,利用无纺布制备的FA检测卡实现了环境中FA的快速检测。

关键词 甲醛; 荧光探针; 环境检测; 萘酰亚胺; 肼基

Synthesis and Study of Performance for An Enhanced Formaldehyde Fluorescent Probe

Lu, Huixu Tang, Yonghe Zhou, Hongmei Lin, Weiying*

(Guangxi Key Laboratory of Electrochemical Energy Materials, Institute of Optical Materials and Chemical Biology, MOE Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials, Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metals and Featured Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004)

Abstract Formaldehyde (FA) is closely related to the environment and people's health. For example, when FA is absorbed by the human body after exposure to the environment, it will cause discomfort such as headache and throat inflammation, or damage the vital organs of the human body and then cause diseases such as leukemia and Alzheimer's disease. For the rapid detection of FA in the environment, a fluorescent enhanced FA probe HSU-FA was developed. The probe uses naphthalimide dye as the fluorescent platform and hydrazine group as the site of FA recognition. The FA recognition effect is achieved by the condensation reaction between hydrazine group and carbonyl group condensation to form hydrazone. According to the optimization of test conditions, under the test condition of 30% acetic acid content, the probe HSU-FA has the best identification effect on FA. According to the UV-vis absorption spectrum, the absorption spectrum of the probe was significantly enhanced under the action of FA. The fluorescence spectrum test shows that the probe has outstanding recognition ability and response speed to FA. In addition, the probe has a strong resistance to photobleaching and can be stable in solution. The interaction between the probe and FA in solution showed different fluorescence intensities, showing a strong concentration dependence. More importantly, the rapid detection of FA in the environment by using the FA detection card prepared from non-woven fabrics was realized.

Keywords formaldehyde; fluorescent probe; environmental detection; naphthalimide; hydrazine moiety

* Corresponding author. E-mail: weiyinglin2013@163.com

Received October 10, 2021; revised December 6, 2021; published online December 22, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21672083, 21877048, 22077048, 22104019), the Natural Science Foundation of Guangxi Province (Nos. 2021GXNSFDA075003, 2019GXNSFBA245068, AD21220061) and the Startup Fund of Guangxi University (No. A3040051003).

国家自然科学基金(Nos. 21672083, 21877048, 22077048, 22104019)、广西省自然科学基金(Nos. 2021GXNSFDA075003, 2019GXNSFBA245068, AD21220061)和广西大学启动基金(No. A3040051003)资助项目。

甲醛(FA)可存在于环境中,也可以由人类的工业生产及日常生活产生^[1],同时 FA 亦是木材工业、纺织工业、医药工业和化学工业中最常见的原料之一^[2]。暴露在环境中游离态的 FA,如果被人体吸入往往会引起一些疾病,已有证据表明如少量的 FA 会引起头痛、喉咙发炎和呼吸困难^[3-5]。高浓度 FA 可引起极为严重的器官损伤^[6-7],甚至与白血病、阿尔兹海默症(AD)以及糖尿病等一系列恶性疾病相关。世界卫生组织将 FA 定为致癌致畸物质,我国国家标准(GB/t18883-2002)《室内空气质量标准》规定室内空气中的 FA 限值为 0.1 mg/m³。可见,应重视开发方便、可靠的甲醛浓度跟踪方法,这对环境安全和人体健康至关重要。

传统的 FA 检测方法主要依靠紫外-可见分光光度法、气相色谱法和高效液相色谱^[11-13]。尽管这些方法可以提供高灵敏度和选择性的检测性能。但是这些方法的缺点仍然很明显,如操作繁琐、技术复杂、样品预处理复杂,这些弊端使得这些方法在实际的 FA 检测应用中存在着种种限制^[14]。相比之下,具有成本低、使用方便、检出限低、灵敏度高、选择性高等优点的荧光分析法可以有效地避免这些缺陷。目前,荧光探针作为光学指示剂已经在多种分析物种检测,例如离子检测、气体信号分子检测、生物酶检测等中得到了广泛的应用^[15-26]。到目前为止,已经开发了不少 FA 荧光探针^[27-34],这些荧光探针的识别机理主要可以分为基于烯丙胺的 Aza-Cope 重排反应、形成腙和形成亚甲胺等。在这些识别机理中,FA 与胍基缩合形成腙的反应机理具有较快的识别性能,能够更快地达到识别平衡状态。然而,在现阶段所开发的 FA 荧光探针,大多只能进行溶液状态的识别,这对探针的保存和运输带来了种种不便,从而限制其显示及应用的转化。因此,开发一种固体负载的 FA 荧光探针将有力地扩展 FA 荧光探针的运输和使用范围。

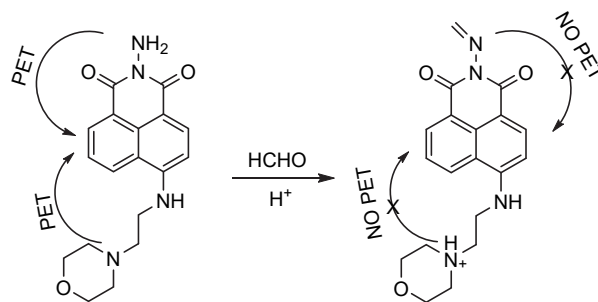
由于羰基染料具有优良的光学性能包括化学稳定性和光稳定性、高量子收益率、较大的 Stokes 位移等^[35-36],人们在设计荧光探针时经常将其作为荧光探针的母核。在羰基染料中引入羟基和氨基等供电子取代基,可以通过分子内电荷转移机制(ICT)产生增强的荧光^[37]。本工作中,我们利用羰基染料作为荧光团,并使用胍基团作为 FA 的识别位点,设计出了一个快速识别 FA 的荧光探针 HSU-FA,经过光学实验测定,该荧光探针对于 FA 具有显著的灵敏度和卓越的选择性,并且该探针在溶液中具有较好的稳定性(如抗光漂白特性),更重要的是,该探针能够快速识别溶液中的 FA (2 s 以内)。此外,我们还利用该探针的溶液,实现了对不同浓度的甲醛溶液的定性检测。更令我们欣喜的是,通过将探针溶液负载在无纺布上制备成无纺布检测

卡,我们对不同浓度的 FA 蒸汽实现了快速检测。

1 结果与讨论

1.1 探针 HSU-FA 的设计策略

众所周知,胍基化合物容易和羰基化合物发生缩合反应形成腙类化合物。例如在有机化学中,我们常常利用 2,4-二硝基苯胍来鉴定醛和酮化合物。在酸性条件下,该类型反应更容易进行,主要原因是质子容易与羰基的氧原子结合,从而提高羰基参与反应的活性。基于这类型反应的特点,在羰基染料荧光平台上引入胍基团,以此作为 FA 的识别位点,并根据该类型反应在酸性条件下较易反应的特点,引入了酸性开关基团——吗啉基团,以此构建出新型 FA 荧光探针 HSU-FA。起初,由于探针 HSU-FA 的分子结构内存在由胍基团到羰基的光诱导电子转移(PET)效应,此时探针在溶液或者固体负载状态下都几乎没有荧光信号产生,当探针在酸性条件下与 FA 相互作用后,一方面,由于胍基团与 FA 作用后生成腙,其束缚了胍基团的高密度电子云状态,从而破坏了探针的胍基团对羰基染料荧光团的 PET 机制;另一方面,由于在酸性环境中,吗啉基中的叔 N 原子会被质子化形成季 N 离子,限制了 N 原子上的孤对电子对羰基染料荧光团的微弱 PET 机制。两方面效果叠加,一是实现了酸性条件下胍基团与羰基基团的快速反应,二是破坏了探针分子上的导致荧光淬灭的 PET 机制,使得该探针能够实现快速检测,并能够产生显著的荧光信号变化(Scheme 1)。



图式 1 探针 HSU-FA 与甲醛作用机理

Scheme 1 Mechanism of reaction between HSU-FA probe and FA

1.2 探针 HSU-FA 的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱测试

在经过有机合成实验得到探针 HSU-FA 并确定其结构以后,开始对探针进行一些光学性质测试。首先,为了探究不同溶剂对探针 HSU-FA 的影响,选择了四氢呋喃、1,4-二氧六环、乙腈、甲醇、乙醇、二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺 7 种不同极性的有机溶剂作为探针

HSU-FA 的溶剂化效应测试体系. 在极性较小的四氢呋喃、1,4-二氧六环中, 探针 **HSU-FA** 的最大荧光信号分别出现在 500 和 510 nm 处. 然而在强极性溶剂甲醇、乙醇、二甲基亚砜、*N,N*-二甲基甲酰胺中, 探针的荧光信号呈现非常明显的下降趋势. 在中等极性的乙腈中表现出良好的荧光信号, 这是由于随着溶剂极性的增大, 探针 **HSU-FA** 分子的偶极矩增大, 进而导致了 PET 效应的增加, 因此探针的荧光信号降低, 相反在极性较小的溶剂中, PET 效应减弱, 荧光信号增强, 且探针的荧光发生蓝移. 在不同的酸性环境中, 探针与 FA 相互作用的光学信号有所差异. 首先测试探针 **HSU-FA** 与 FA 在不同的酸性环境中相互作用的光学信号有所差异. 首先测试体系中酸的含量(体积分数)对探针 **HSU-FA** 与 FA 识别能力的影响. 选取了含有 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 探针(其中乙酸体积分数为 5%~30%)的乙腈溶液进行荧光光谱测试, 在未加甲醛之前, 探针 **HSU-FA** 的荧光信号随着酸含量的增加呈现出微弱增强的趋势, 说明在酸性条件下, 探针分子内的 PET 效应有所减弱. 在加入 FA 后, 不同酸含量的测试体系的荧光信号都显著增强, 其中以体积分数为 30%~50%的酸含量的测试体系最为显著. 这说明探针的荧光信号变化在乙酸含量为 30%(体积分数)的时候最佳. 一方面说明了在弱酸条件下有利于增强探针 **HSU-FA** 对 FA 的识别能力, 另一方面, 酸性条件下对探针内存在的 PET 效应有部分抑制作用. 因此, 在后续测试中选择了含 30%(体积分数)乙酸的乙腈作为后续探针光学测试的体系.

在确定了探针的光学测试体系之后, 随后进行了探针 **HSU-FA** 和 FA 相互作用的紫外-可见吸收光谱测试. 在室温下, $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 探针和不同浓度的 FA 溶液(0 和 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在体积分数为 30%乙酸的乙腈溶液中作用 1 min 后进行紫外-可见吸收光谱测试. 起初 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 探针 **HSU-FA** 在 350~475 nm 处显示出较强的吸收峰(最大吸收峰在 432 nm 处, 其摩尔消光系数 ϵ 为: $7.1 \times 10^3 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$). 当加入 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FA 溶液并作用 1 min 后, 发现测试体系的吸光度值有所增加(其摩尔消光系数 ϵ 为: $1.75 \times 10^4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$). 根据紫外-可见吸收光谱测试的结果, 选用 440 nm 作为荧光发射光谱实验的激发波长.

随后在室温条件下又进行了探针 **HSU-FA** 与 FA 相互作用的荧光发射光谱实验. 如图 1 所示, $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的探针与不同浓度的甲醛($0 \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液在体积分数为 30%乙酸的乙腈溶液中相互作用, 并用荧光光谱仪记录下加入不同浓度的甲醛溶液并反 1 min 后, 测试体系的荧光信号变化. 正如我们所期待的, 在没有加入 FA 溶液之前(即纯探针), 测试体系的

荧光强度很低(荧光量子产率 $QY=4.87\%$). 随着不同浓度的 FA 加入, 测试体系的荧光信号逐渐增强, 当 FA 浓度达到 $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的时候, 探针的荧光信号值达到饱和($QY=54.46\%$). 通过整理波长为 523 nm 处的荧光强度值得, 当 FA 溶液浓度在 $2.0 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 荧光信号与 FA 浓度的相关性曲线表明了这一变化(线性相关系数为 0.99). 经过计算得出, 探针对 FA 的检出限 LOD 的检出限为 $4.67 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($3\sigma/k$ 法^[38]), 以上数据结果表明探针 **HSU-FA** 对 FA 具有较高的灵敏度和信噪比, 适合环境中微量甲醛的检测.

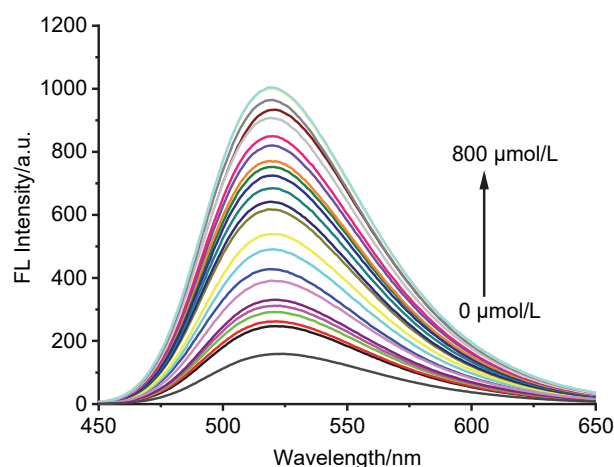


图 1 不同浓度 FA ($0 \sim 8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 与 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 探针 **HSU-FA** 作用后在波长 523 nm 处的荧光信号强度值曲线
Figure 1 Fluorescence signal intensity curves at 523 nm after the interaction of different concentrations of FA ($0 \sim 8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) and $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ probe **HSU-FA**
The test system is acetonitrile solution with 30% acetic acid; $\lambda_{\text{ex}}=440 \text{ nm}$; slit=10/10 nm

1.3 探针 **HSU-FA** 的光稳定性及其对 FA 的荧光动力学测试

荧光探针的识别速度及光稳定性能是探针作为检测指示剂的重要指标, 为了探究探针 **HSU-FA** 对 FA 的识别能力, 对其做了一系列相应的光学测试.

根据以往的报道羧酰亚胺荧光平台具有良好的光漂白能力^[39-40], 所以推测探针 **HSU-FA** 亦具有良好的抗光漂白的性质. 为了验证探针 **HSU-FA** 分子是否能长时间暴露在紫外光下, 探针分子的光稳定性测试就显得尤为重要, 这也是考验一个探针分子的稳定性的重要参数. 浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的探针分子在经过 0.5 h 的有光和无光照测试之后, 每隔 1 min 收集一组荧光强度值数据, 并将 523 nm 波长处的荧光强度作图, 如图 2 所示, 探针 **HSU-FA** 在紫外光持续照射 30 min 后荧光强度几乎不发生变化, 说明了探针 **HSU-FA** 具有非常好的

光稳定性,这也为了后续的应用实验提供了良好的光学数据.

荧光动力学测试中,在体积分数为30%乙酸的乙腈溶液中, $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 探针 **HSU-FA** 和 2.0×10^{-5} 、 5.0×10^{-5} 、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FA 溶液相互作用. 如图2所示,随着时间的延续,测试体系在523 nm处的荧光发射强度逐渐增强,并在能够快速达到荧光强度饱和状态. 此外,为了确定探针的光稳定性,测试了探针在连续光照和非光照条件下探针的稳定性,探针在连续光照30 min 和非光照时,其荧光强度值不发生明显变化. 与此同时,还对探针的识别进行了视频录制,探针具有超快速识别 FA 的能力. 此外,在测试体系的荧光强度达到饱和状态后,其荧光强度仍可保持长时间不发生变化,表明该探针识别 FA 后具有较高的稳定性能. 荧光动力学测试表明,该探针 **HSU-FA** 对 FA 具有快速的识别速度和较强的稳定性能,有助于对待测样品中的 FA 实现实时检测.

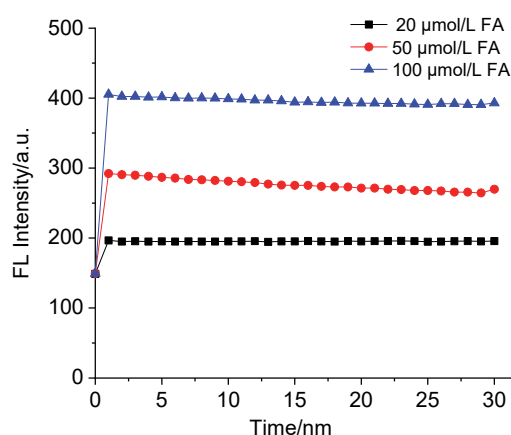


图2 探针 **HSU-FA** 与 FA 作用后在 523 nm 处的荧光强度随时间的变化

Figure 2 Time-dependent fluorescence intensity of probe **HSU-FA** at 523 nm treated with FA

1.4 探针 **HSU-FA** 对 FA 的识别机理研究

猜想探针 **HSU-FA** 与 FA 会发生特异性识别,因此采用了高效液相色谱(HPLC)法验证了这一猜想. 探针 **HSU-FA** 的保留时间为 $t=9.6 \text{ min}$, 当探针与 FA 作用后, $t=1.2 \text{ min}$ 处有一新的物质,同时 $t=9.6 \text{ min}$ 处的物质几乎反应完全. 为了进一步验证 **HSU-FA** 对 FA 可能的响应机理,使用了高分辨质谱法. 将探针 **HSU-FA** ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 FA ($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在甲醇中孵育 1 min 后进行测试. 高分辨质谱检测到分子离子峰(m/z 326.1502), 这与预测的识别产物的分子离子峰(m/z 326.1494 $[M+H]^+$)相吻合. 高效液相色谱数据表明,探针 **HSU-FA** 与 FA 反应生成了一新物质,高分辨质谱实

验数据表明,该荧光探针识别 FA 的机理与我们预测的结果一致.

1.5 探针 **HSU-FA** 的选择性测试

作为一种荧光指示剂,探针应该具有较强的选择识别性能,随后进行相关的选择性荧光测试实验来验证探针 **HSU-FA** 对 FA 是否具有较好的选择性能. 通过在含有 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 探针 **HSU-FA**, 体积分数为30%乙酸的乙腈溶液加入不同的分析物种,经过 1 min 的孵育,用荧光光谱仪进行荧光测试,并记录在 523 nm 处的荧光强度值. 测试的分析物种及其浓度分别是丙酮醛($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、丙酮酸钠($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、碘化亚铜($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、二氯化锰($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、氟化钠($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、磷酸二氢钠($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、硫氢化钠($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、硫氰化钠($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、硫酸钠($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、硫酸铜($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、氯化钙($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、氯化镉($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、氯化钴($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、氯化镍($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、氯化镁($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、氯化镍($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、氯化锌($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、氯化亚铁($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、叔丁基过氧化氢($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、水合氯醛($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、硝酸银($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、溴化钠($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、亚硫酸氢钠($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、亚硝基铁氰化钠($5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、乙醛($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、乙二醛($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). 从图3可以看出,当探针与其他分析物作用后,荧光信号几乎不发生变化,而当探针与甲醛作用后,其荧光强度远大于当探针 **HSU-FA** 浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 与其他分析物作用后

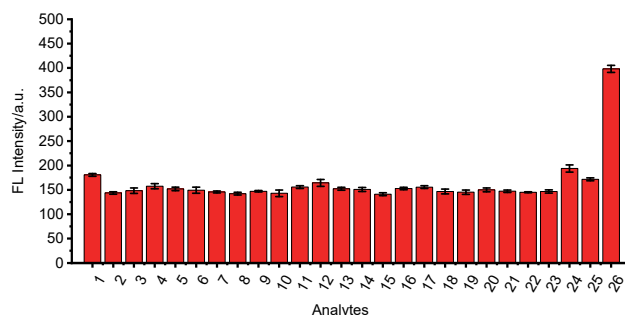


图3 各种分析物与探针 **HSU-FA** 作用后的荧光强度对比图.

测试条件为 $\lambda_{\text{ex}}=440 \text{ nm}$, 狭缝宽度 10/10 nm

Figure 3 Comparison diagram of the fluorescence intensity of the above analytes with the probe **HSU-FA**. The test conditions: $\lambda_{\text{ex}}=440 \text{ nm}$, slit=10/10 nm

The analytes from 1~26 are methylglyoxal, Sodium pyruvate, CuI, MnCl₂, NaF, NaH₂PO₄, NaHS, NaSCN, NaSO₄, CuSO₄, CaCl₂, CdCl₂, CoCl₂, MgCl₂, NiCl₂, ZnCl₂, FeCl₂, *tert*-butyl hydroperoxide, chloral hydrate, AgNO₃, NaBr, NaS₂, NaHSO₃, sodium nitroprusside, acetaldehyde, glyoxal

的荧光强度,说明探针识别甲醛具有很高的选择性,有望应用于环境中甲醛的高效专一性检测。

1.6 可视化检测

为了验证探针 **HSU-FA** 在溶液中识别甲醛的效果,如图 4 所示,将一定浓度($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的探针 **HSU-FA** 与不同浓度下的 FA 溶液在含 5 mL 体积分数为 30% 乙酸的乙腈溶液中,可以清楚地看到,溶液中只存在探针时,荧光很微弱。与之鲜明对比的是,随着 FA 浓度的增加,探针的荧光强度显著增强,当 FA 浓度增加到 $800 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,测试溶液的荧光信号强度相较于纯

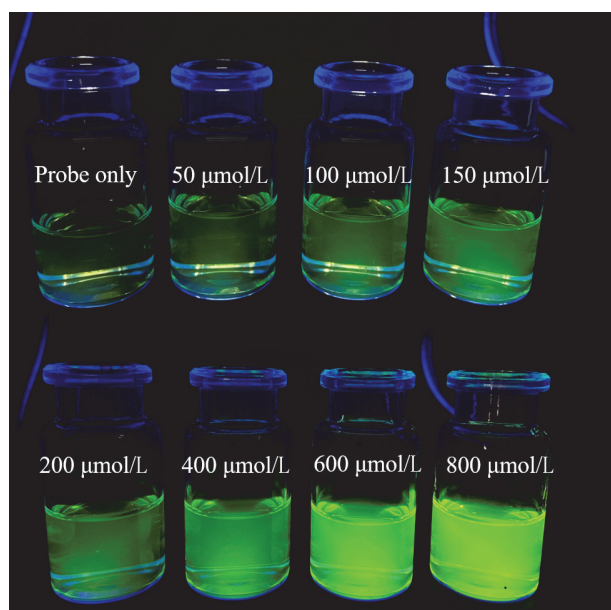


图 4 $0 \sim 800 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FA 溶液分别与 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的探针 **HSU-FA** 在含 30% 乙酸的乙腈溶液中作用的结果
Figure 4 Results of the interaction of $0 \sim 800 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FA solution and $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ probe **HSU-FA** in acetonitrile solution with 30% acetic acid, respectively

探针时的信号强度显著增强。这很好地说明探针 **HSU-FA** 能够通过与 FA 作用后荧光强度来达到识别 FA 的目的。结果表明探针能够运用到溶液中检测 FA。

为了测试探针能否检测气态甲醛,将无纺布浸泡于 $50 \text{ mL } 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的探针溶液中 1 h。同时准备不同浓度的甲醛溶液各 10 mL 放置于广口玻璃瓶中,用金属钩将浸泡好的无纺布固定并吊在瓶内。6 h 后将无纺布条取下置于共聚焦显微镜下拍摄,如图 5 所示,FA 溶液浓度最大时,挥发甲醛的量最多,因此在无纺布条上能够观察得到荧光是最强的,其余布条的荧光随着 FA 浓度的减小而减弱,这与滴定光谱测试的结果相符合。图 5B 为荧光强度与 FA 水平变化的线性关系图,表明探针在不同 FA 环境中其荧光强度值随甲醛浓度的增加呈现良好的线性增长关系($R^2 = 0.99$)。经计算得出,探针对于气态 FA 的检出限 LOD 的检出限为 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($3\sigma/\kappa$ 法^[34]),即在一类建筑中甲醛的释放量标准是 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。因此可以得出结论:探针可以实现气态甲醛的定量检测,在检测室内甲醛含量中具有很大的应用潜力。

2 结论

通过合理的构思和设计,构建了一种基于萘酰亚胺衍生物检测甲醛的荧光探针。探针最初由于氨基的存在出现一个很强的 PET 效应,导致探针的荧光很弱。发生质子化,原本的 PET 作用消失,荧光恢复。该过程通过前线轨道理论计算结果中得到证实。此外,探针对于甲醛反应灵敏检出限为 $4.67 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、专一性强、良好的光稳定性,值得注意的是探针能够有效检测溶液和空气中的 FA,其中对气态 FA 的检出限为 $0.06 \text{ mg}/\text{m}^3$,这低于国家一类建筑甲醛释放量的标准 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$,所以认为该探针具有较好的实际应用价值和前景。

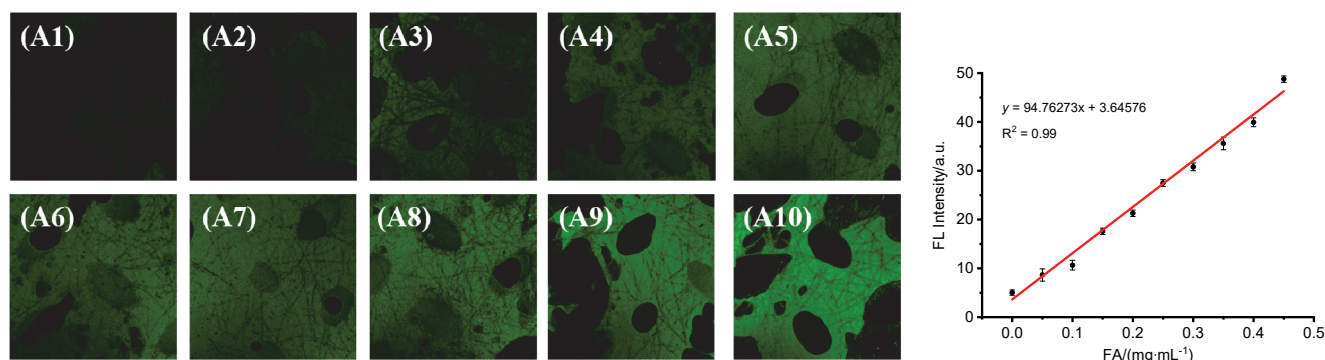


图 5 用不同浓度的 FA 溶液挥发后与浸泡过探针溶液的无纺布条分别作用,使用共聚焦成像系统拍摄的荧光图
Figure 5 Fluorescence images taken by confocal scanning system after volatilizing FA solution with different concentrations and acting on non-woven strips soaked in probe solution, respectively (A1~A10) $0, 5.0 \times 10^{-2}, 1.0 \times 10^{-1}, 1.5 \times 10^{-1}, 2.0 \times 10^{-1}, 2.5 \times 10^{-1}, 3.0 \times 10^{-1}, 3.5 \times 10^{-1}, 4.0 \times 10^{-1}, 4.5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (B) the liner relationship curve

3 实验部分

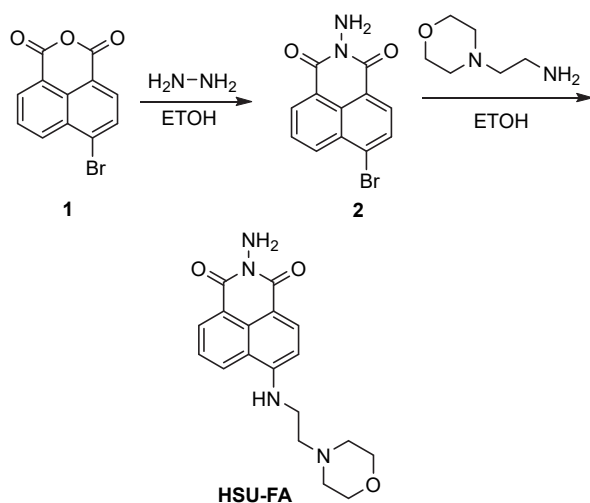
3.1 仪器与试剂

紫外-可见吸收光谱仪(SHIMADZU UV-2700), 荧光分光光度计(HITACHI F-4700), 核磁共振波谱仪(Bruker Avance500 MHz), 高分辨质谱(Bruker MAXIS IMPACT), 激光共聚焦显微镜成像(Leica TSC-SP8 Di-ve), 高效液相色谱仪(Agilent 1260 HPLC-VWD).

体积分数为 80%的水合肼采购于西陇科学, 4-溴-1,8-萘二甲酸酐、丙酮醛、丙酮酸钠、碘化亚铜、二氯化锰、氟化钠、磷酸二氢钠、硫化钠、硫氰酸钠、硫酸钠、硫酸铜、氯化钙、氯化镉、氯化钴、氯化镁、氯化镍、氯化锌、氯化亚铁、叔丁基过氧化氢、水合氯醛、硝酸银、溴化钠、亚硫酸氢钠、硝酸钠、亚硝酸钠、乙二醛采购于天津希恩思生化科技有限公司。

3.2 化合物的合成

如 Scheme 1 所示为探针分子 HSU-FA 的合成路线. 具体反应步骤如 Scheme 2 所示. 利用核磁共振(^1H NMR, ^{13}C NMR)、高分辨质谱(HR-MS)确定了中间体化合物 2 及探针 HSU-FA 结构.



图示 2 探针 HSU-FA 的合成路线
Scheme 2 Synthesis route of probe HSU-FA

3.2.1 探针 HSU-FA 的合成

化合物 2 的详细合成方法已经由先前的文献报道^[41]. 合成步骤如下: 称取 2.770 mg (10 mmol)的 4-溴-1,8-萘二甲酸酐, 并将其溶于 30 mL 无水乙醇中搅拌均匀, 随后加入 1.18 g 的水合肼($\omega=80\%$, 20 mL). 反应体系升高温度至 90 $^{\circ}\text{C}$, 开启搅拌反应 4 h. 反应结束, 等待反应体系温度降至室温, 有大量棕绿色产物析出, 抽滤, 用冰乙醇洗涤(50 mL $\times$ 3), 烘干. 重结晶提纯得到化合物 2, 产率为 90%. m.p. 135.4~137.1 $^{\circ}\text{C}$.

称取 548 mg 的化合物 1 于 25 mL 的圆底烧瓶中, 加入 10 mL 乙二醇甲醚, 然后加入适量的五水合硫酸铜, 边搅拌边加入 1.8 mL 4-二氨基(乙基)吗啉, 在氮气保护下加热至 130 $^{\circ}\text{C}$ 回流, 反应 8 h. 反应结束后, 在减压蒸馏下得到橘黄色的粗产物, 随后经过柱层析法[固定相为硅胶, 流动相为 $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{乙醇})=100:1$]分离, 提纯得到黄色固体产品, 产率为 85%. m.p. 155.6~157.5 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.60~8.61 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 8.44~8.46 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 8.13~8.15 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 7.65~7.68 (t, $J=15.8$ Hz, 1H), 6.66~6.68 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 5.54 (s, 1H), 3.80~3.82 (t, $J=8.6$ Hz, 4H), 3.44~3.47 (q, $J=15.6$ Hz, 2H), 2.85~2.87 (t, $J=11.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 160.97, 160.86, 149.96, 134.87, 131.24, 128.31, 126.32, 124.79, 122.11, 120.36, 109.05, 104.58, 67.07, 55.91, 53.11, 38.96; HR-MS calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 326.1494, found 326.1502.

3.3 表征样品制备

3.3.1 紫外光谱和荧光光谱样品制备

使用二甲基亚砜作为溶剂, 将 1.4 mg 探针溶解, 配制体积为 3 mL 浓度为 1.0×10^{-5} mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的探针母液, 在紫外光谱和荧光光谱的测试中使用, 且使用体积分数为 36%的甲醛水溶液分别配置成 1.0×10^{-5} 和 1.0×10^{-4} mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的分析物母液. 作为分析物进行测试. 在对甲醛浓度依赖性响应的测试中, 加入配置好一定浓度的甲醛水溶液后, 孵育 5 min 进行测试. 在时间响应测试中, 加入甲醛浓度保持为 5.0×10^{-4} mol $\cdot\text{L}^{-1}$, 随后记录相应数据.

3.3.2 可视化测试操作

对于溶液状态下的甲醛可视化检测实验, 分别准确量取 35 mL 乙腈和 15 mL 乙酸于 100 mL 烧杯中, 充分混合均匀后向 8 个干净样品瓶中加入 5 mL 的混合溶液, 接着往 8 份溶液中加入 5 mL 1.0×10^{-3} mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的探针母液, 充分搅拌均匀. 待体系稳定后分别加入 $0\sim 8.0\times 10^{-4}$ mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲醛溶液, 1 min 后将样品转移至紫外暗箱中观察并记录相应数据.

气态甲醛的检测操作如下: 将整块无纺布剪成形状大小近乎相等的矩形长条, 然后浸泡在上述探针混合液中 1 h. 浸泡结束后将这些无纺布用小金属钩固定在盛有 10 mL 不同甲醛浓度溶液的玻璃瓶中, 6 h 后将无纺布取下, 置于共聚焦显微镜中记录相应数据.

3.3.3 其他表征样品准备

在高分辨质谱(HR-MS)测试中所使用的溶剂为甲醇. 核磁共振测试前, 分别使用 0.6 mL CDCl_3 溶解 10

mg 化合物 **2** 和 20 mg 探针 **HSU-FA**. 核磁测试所使用的溶剂均为氘代试剂. 高效液相色谱(HPLC)测试中所使用的流动相为 $V(\text{水}):V(\text{甲醇})=1:9$, 探针 **HSU-FA** 浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, **FA** 浓度为 $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

辅助材料(Supporting Information) 探针 **HSU-FA** 的紫外吸收光谱、荧光光谱、核磁表征、高分辨质谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Manoj, K.; Joseph, S. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 9821.
- [2] Yang, Z.; Yan, J.; Zhang, N.; Li, D.; Xiao, S.; Zheng, K. *Sens. Actuators, B* **2018**, *114*, 162.
- [3] He, R.; Tong, Z. Q.; Zhang, J. L.; Luo, W. H.; Li, H.; Luo, H. J.; Wang, W. S.; Liu, Y. *Biophys. J.* **2009**, *96*, 89.
- [4] Kim, K. H.; Jahan, S. A.; Lee, J. T. *J. Environ. Sci. Health, Part C: Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* **2011**, *9*, 4.
- [5] Kim, J.; Han, Y.; Ahn, J. H.; Kim, S. W.; Lee, S. I.; Lee, K. H.; Ahn, K. *Br. J. Dermatol.* **2016**, *175*, 357.
- [6] Bruemmer, K. J.; Walvoord, R. R.; Brewer, T. F.; Burgos-Barragan, G.; Wit, N.; Pontel, L. B.; Patel, K. J.; Chang, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5338.
- [7] He, L.; Yang, X.; Ren, M.; Kong, X.; Liu, Y.; Lin, W. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9582.
- [8] Yu, W.; Jin, H.; Tang, C.; Du, J.; Zhang, Z. *Br. J. Pharmacol.* **2018**, *175*, 1114.
- [9] Tong, Z.; Wang, W.; Luo, W.; Lv, J.; Li, H.; Luo, H.; Jia, J.; He, R. *J. Alzheimer's Dis.* **2017**, *55*, 1031.
- [10] Pisoschi, A. M.; Pop, A.; Gajaila, I.; Iordache, F.; Serban, A. I. *Microchem. J.* **2020**, *155*, 104681.
- [11] Xie, W. Q.; Chai, X. S. *J. Chromatogr. A* **2016**, *1468*, 241.
- [12] Sun, Q.; Yang, S. H.; Wu, L.; Dong, Q. J.; Yang, W. C.; Yang, G. F. *Anal. Chem.* **2016**, *88*, 6084.
- [13] Wahed, P.; Razzaq, M. A.; Dharmapuri, S.; Corrales, M. *Food Chem.* **2016**, *202*, 476.
- [14] Tian, Y.; Xin, F.; Gao, C.; Jing, J.; Zhang, X. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 6890.
- [15] Tang, Y.; Ma, Y.; Yin, J.; Lin, W. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 4036.
- [16] Tang, L.; Tian, M.; Chen, H.; Yan, X.; Zhong, K.; Bian, Y. *Dyes Pigm.* **2018**, *158*, 482.
- [17] Bi, A.; Liu, M.; Huang, S.; Zheng, F.; Ding, J.; Wu, J.; Tang, G.; Zeng, W. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 3496.
- [18] Zhou, Y.; Yan, J.; Zhang, N.; Li, D.; Xiao, S.; Zheng, K. *Sens. Actuators, B* **2018**, *258*, 156.
- [19] Bi, A.; Gao, T.; Cao, X.; Dong, J.; Liu, M.; Ding, N.; Liao, W.; Zeng, W. *Sens. Actuators, B* **2018**, *255*, 3292.
- [20] Hao, Y.; Zhang, Y.; Zhang, A.; Sun, Q.; Zhu, J.; Qu, P.; Chen, S.; Xu, M. *Spectrochim. Acta, Part A* **2020**, *229*, 117988.
- [21] Wu, S.-Z.; Zeng, F.; Lin, M.-G.; Wang, C.; Huang, J. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 331 (in Chinese). (吴水珠, 曾钊, 林敏刚, 王超, 黄靖, 化学学报, **2021**, *79*, 331.)
- [22] Chen, D.-G.; Li, J.-B.; Chen, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 611 (in Chinese). (陈杜刚, 黎俊波, 陈莉, 有机化学, **2021**, *41*, 611.)
- [23] Tang, B.; Zhang, J.; Xie, X.-L.; Wang, X.; Li, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *79*, 36 (in Chinese). (唐波, 张建, 解希雷, 王栩, 李勇, 有机化学, **2021**, *79*, 36.)
- [24] Yu, Z.; Xiang, L.; Yang, S.; Qu, S.; Zeng, X.; Zhou, Y.; Yang, R. *Spectrochim. Acta, Part A* **2021**, *245*, 118887.
- [25] Sabina, K.; Shayeri, B.; Anupama, B.; Arup, P.; Nandita, M. *J. Photochem. Photobiol., B* **2020**, *209*, 111943.
- [26] Koji, N.; Kenjiro, H.; Takayuki, I.; Honami, E.; Tomoe, I.; Masakazu, M.; Toru, K.; Tasuku, U.; Yuji, I.; Tetsuo, N.; Yasuteru, U. *Analyst* **2020**, *145*, 7736.
- [27] Sebastian, R.; Eva, M. B.; Stephan, D.; Carmen, S.; Martin, Z.; Antonio, S.; Luiz, H. C. *Mater. Sci. Eng., C* **2021**, *129*, 112409.
- [28] Liu, X.; Li, N.; Li, M.; Chen, H.; Zhang, N.; Wang, Y.; Zheng, K. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *404*, 213109.
- [29] Bi, A.; Yang, S.; Liu, M.; Wang, X.; Liao, W.; Zeng, W. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 36421.
- [30] Cai, S.; Liu, C.; Jiao, X.; Zhao, L.; Zeng, X. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131617.
- [31] Jana, A.; Baruah, M.; Munan, S.; Samanta, A. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6380.
- [32] Nasirian, A.; Tikum, A. F.; Fortibui, M. M.; Lee, S.; Kim, J. *Dyes Pigm.* **2021**, *188*, 109156.
- [33] Xu, Q.-S.; Guo, Z.-Q. *East China Uni. Sci. Technol.* **2019**, *364*, 4357 (in Chinese). (徐清爽, 郭志前, 华东理工大学学报, **2019**, *364*, 4357.)
- [34] Yin, J.; Huang, L.; Wu, L.; Li, J.; James, T. D.; Lin, W. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 12098.
- [35] Kucheryavy, P.; Li, G.; Vyas, S.; Hadad, C.; Glusac, K. D. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6453.
- [36] Brana, M.; Ramos, A. *Curr. Med. Chem.: Anti-Cancer Agents* **2001**, *13*, 1.
- [37] Mcadam, C. J.; Morgan, J. L.; Robinson, B. H.; Simpson, J.; Rieger, P. H.; Rieger, A. L. *Organometallics* **2003**, *22*, 5126.
- [38] Ma, C.; Wei, C.; Li, X.; Zheng, X.; Chen, B.; Wang, M.; Zhang, P.; Li, X. *Dyes Pigm.* **2019**, *162*, 624.
- [39] Qu, D.; Zhang, F.; Gao, H.; Wang, Q.; Bai, Y.; Liu, H. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2019**, *35*, 345.
- [40] Ye, Z.; Zhang, R.; Song, B.; Dai, Z.; Jin, D.; Goldys, E. M.; Yuan, J. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8414.
- [41] Zakharko, M. A.; Panchenko, P. A.; Ignatov, P. A.; Fedorov, Y. V.; Fedorova, O. A. *Mendeleev Commun.* **2020**, *30*, 332.

(Cheng, F.)