

三苯胺衍生物的合成及其基于聚集诱导发光(AIE)机理对汞离子
“OFF-ON”荧光识别李阳阳^a 孙小飞^{*,a} 胡晓玲^a 任源远^b钟克利^{*,a} 燕小梅^c 汤立军^a^(a) 渤海大学化学与材料工程学院 食品科学与工程学院 辽宁锦州 121013)^(b) 中国水产科学研究院农业农村部水产品质量安全控制重点实验室 北京 100141)^(c) 大连医科大学检验医学院 辽宁大连 116044)

摘要 汞离子(Hg^{2+})作为一种环境污染物不能被生物降解, 而且还会通过食物链积累, 对人体造成损害, 因此, 开发简单、有效检测 Hg^{2+} 方法具有重要意义. 通过简单的两步反应合成了新颖的三苯胺衍生物 **Tbia**, 该探针在羟乙基哌嗪乙磺酸(HEPES)溶液中可与 Hg^{2+} 发生特异性反应, 释放出具有聚集诱导发光(AIE)特性的前体化合物, 从而实现了对 Hg^{2+} 荧光 “OFF-ON” 识别. **Tbia** 对 Hg^{2+} 具有良好的选择性和灵敏度, 较宽的 pH 适用范围, 检测限仅为 63 nmol/L. 此外, **Tbia** 可被制成隐形墨水有望用于防伪包装, 利用负载 **Tbia** 的试纸可定性或粗定量检测 Hg^{2+} , **Tbia** 还能检测真实水样中的 Hg^{2+} , 并可对活细胞中的 Hg^{2+} 进行荧光成像.

关键词 荧光探针; 聚集诱导发光(AIE); 识别; 汞离子; 多重应用

Synthesis of Triphenylamine Derivative and Its Recognition for
 Hg^{2+} with “OFF-ON” Fluorescence Response Based on
Aggregation-Induced Emission (AIE) MechanismLi, Yangyang^a Sun, Xiaofei^{*,a} Hu, Xiaoling^a Ren, Yuanyuan^bZhong, Keli^{*,a} Yan, Xiaomei^c Tang, Lijun^a^(a) College of Food Science and Technology, College of Chemistry and Materials Engineering,
Bohai University, Jinzhou, Liaoning 121013)^(b) Key Laboratory of Control of Quality and Safety for Aquatic Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs,
Chinese Academy of Fishery Sciences, Beijing 100141)^(c) College of Laboratory Medicine, Dalian Medical University, Dalian, Liaoning 116044)

Abstract As an environmental pollutant, mercury ion (Hg^{2+}) cannot be biodegraded, and will accumulate through the food chain and cause damage to human body. Therefore, it is of great significance to develop a simple and effective method for detecting Hg^{2+} . In this paper, a novel triphenylamine derivative **Tbia** was synthesized by a simple two-step reaction. **Tbia** can react with Hg^{2+} specifically in hydroxyethylpiperazine ethane sulfonic acid (HEPES) solution and release the precursor compound with aggregation-induced emission (AIE) properties, which realized recognition of Hg^{2+} with “off-on” response. **Tbia** has good selectivity and sensitivity for Hg^{2+} , a wide range of pH, and the detection limit of 63 nmol/L. In addition, **Tbia** can be prepared into invisible ink and is expected to be used in packaging of anti-counterfeiting. The test paper loaded with **Tbia** can be used for qualitative or roughly quantitative detection of Hg^{2+} , and **Tbia** can detect Hg^{2+} in real water samples as well as image of Hg^{2+} in living cells.

* Corresponding authors. E-mail: sunxf@bhu.edu.cn; zhongkeli2000@bhu.edu.cn

Received June 22, 2022; revised August 1, 2022; published online September 1, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22278038, 32201948), the Natural Science Foundation of Liaoning Province (Nos. 2020-MS-289, 20180551195), the Fund of Key Laboratory of Control of Quality and Safety for Aquatic Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs (No. 2021C001) and the Scientific Research Fund of Liaoning Provincial Education Department (Nos. LJKMZ20221480, LJKQZ2021135).

国家自然科学基金(Nos. 22278038, 32201948)、辽宁省自然科学基金(Nos. 2020-MS-289, 20180551195)、农业农村部水产品质量安全控制重点实验室基金(No. 2021C001)和辽宁省教育厅基本科研(Nos. LJKMZ20221480, LJKQZ2021135)资助项目.

Keywords fluorescent probe; aggregation-induced emission (AIE); recognition; mercury ion; multiple applications

众所周知, 离子在生命中起着重要的作用, 但是某些重金属离子^[1], 比如汞离子(Hg^{2+})由于其高毒性, 对人类健康和环境构成了严重威胁^[2-4]. 由于 Hg^{2+} 不能被生物降解, 而且还会通过食物链积累, 对人体造成损害^[5-8], 如破坏中枢神经系统、肾损伤、诱发内分泌系统疾病等^[9], 美国环境保护局将饮用水中的 Hg^{2+} 含量限制在 10 nmol/L 以内^[10]. 因此, 开发简单、有效检测 Hg^{2+} 的方法具有重要意义.

传统检测 Hg^{2+} 的方法有电感耦合等离子体质谱法、原子吸收发射光谱法、电化学传感法等^[11-13]. 这些技术操作复杂、耗时、昂贵, 限制了其应用. 与此相比, 荧光技术因其高选择性、高灵敏度、操作简单、响应快速等优点而受到广泛关注, 是检测 Hg^{2+} 的有效手段^[14-18]. 目前, 利用不同荧光团已开发出众多螯合型和反应型 Hg^{2+} 荧光探针^[19-23]. 其中, 反应型探针对 Hg^{2+} 具有较高的选择性以及较强的抗干扰能力, 使其更具有应用前景^[24], 因此备受科研工作者的青睐.

构建反应型探针常用策略是利用 Hg^{2+} 的亲疏性, 对荧光团“保护-脱保护”来实现对 Hg^{2+} 特异性识别^[25]. 如在含有醛基的荧光团上, 利用硫醇或巯基酸等对醛基进行保护, 然后利用 Hg^{2+} 与硫代缩醛脱保护释放出醛, 进而达到特异性识别 Hg^{2+} . 但目前构建的探针在应用中仍存在问题, 如部分探针水溶性差, 测试时需要用有机溶剂协助探针溶解^[26-28]. 另外, 开发的探针仍有少部分是淬灭型^[29], 无法避免背景荧光的干扰. 因此, 开发在纯水中能荧光“OFF-ON”检测 Hg^{2+} , 并可实现多重应用的荧光探针更具有应用价值.

自从唐本忠组^[30-31]首次发现聚集诱导发光(AIE)效应后, Atilgan 组^[32]率先利用四苯乙烯分子结合巯基乙

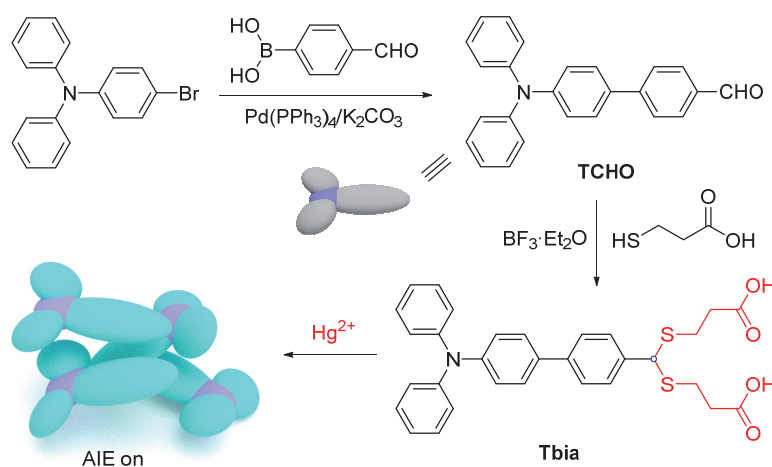
酸, 实现了对 Hg^{2+} 荧光“OFF-ON”识别. 我们组^[33]利用苯并噻唑分子结合激发态分子内质子转移(ESIPT)和 AIE 机理, 开发了新型的点亮型 Hg^{2+} 探针. 近几年, Gao 课题组^[34-35]利用三苯胺结合巯基乙酸开发了两种 AIE 型 Hg^{2+} 探针, 这些探针均实现了“OFF-ON”响应, 但是测试时有机溶剂的使用以及用途单一等仍需要进一步改进.

本文通过简单的两步反应合成了三苯胺-巯基丙酸衍生物 **Tbia**. 在纯水中, 利用 Hg^{2+} 触发 **Tbia** 中巯基水解释放出具有 AIE 性质的前体化合物 **TCHO**, 进而实现对 Hg^{2+} 的荧光“OFF-ON”识别. 此外, 利用负载 **Tbia** 的试纸可定性或粗定量检测 Hg^{2+} , **Tbia** 还能检测真实水样和活细胞中的 Hg^{2+} , 可被制成隐形墨水, 有望用于防伪包装等多重用途.

1 结果与讨论

1.1 荧光探针 **Tbia** 和中间体 **TCHO** 的 AIE 性质

以 4-溴三苯胺为原料, 与 4-甲酰基苯硼酸通过 Suzuki 偶联反应合成了化合物 **TCHO**, 然后与 3-巯基丙酸反应即可得到荧光探针 **Tbia** (Scheme 1), 利用 NMR 和质谱对其结构进行了表征. 众所周知, 三苯胺衍生物多数具有 AIE 性质, 因此, 首先考察了 **Tbia** 与 **TCHO** 的 AIE 特性. 在乙醇中随着水含量增加, **Tbia** 的荧光强度均没有明显的变化, 而当 f_w 在 80%~100% 范围内时, **TCHO** 在 510 nm 处的发射带明显增强(图 1a). 用激光照射纯水溶液中的 **TCHO** 和 **Tbia** 时, 可以观察到 **TCHO** 溶液中有一条明亮的通路, 而 **Tbia** 没有光路(图 1b), 说明 **TCHO** 形成了聚集体, 具有较好的 AIE 性质, 而 **Tbia** 在纯水中仍是真溶液状态, 没有聚集.



图式 1 探针 **Tbia** 的合成路线和识别 Hg^{2+} 机理
Scheme 1 Synthesis route and mechanism of **Tbia** sensing Hg^{2+}

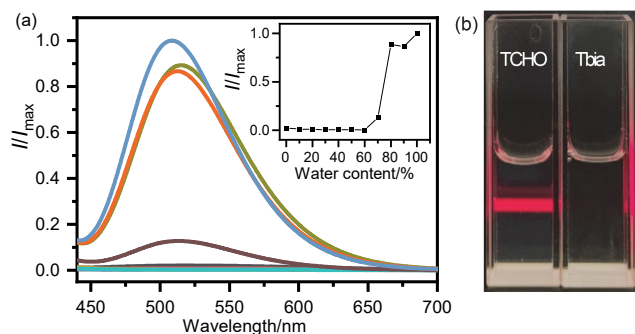


图1 (a) TCHO (10 $\mu\text{mol/L}$) 在 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH/HEPES}$ ($\text{pH}=7.4$) 中不同水含量的荧光光谱(内插: TCHO 在 510 nm 处荧光强度与水含量的关系); (b) 激光照射 TCHO 和 Tbia 溶液的丁达尔现象照片

Figure 1 (a) Fluorescence spectrum of TCHO (10 $\mu\text{mol/L}$) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH/HEPES}$ ($\text{pH}=7.4$) with different water content (insert: the relationship between the fluorescence intensity (510 nm) of TCHO and the content of water); (b) Photograph of Tyndall phenomena of TCHO and Tbia in HEPES solution

1.2 探针 Tbia 对 Hg^{2+} 的选择性

为了确定 Tbia 的识别性能, 完成了选择性实验. 如图 2 所示, Tbia 的羟乙基哌嗪乙硫磺酸(HEPES)溶液(10 $\mu\text{mol/L}$) 在波长 380 nm 激发下几乎没有荧光发射. 当 Tbia 中加入 22 $\mu\text{mol/L}$ 的 Hg^{2+} 和其他 17 种常见阳离子 (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Na^+ , Mn^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Ag^+) 时, 只有 Hg^{2+} 能使 510 nm 处荧光强度显著增强. 荧光颜色由微弱的蓝色荧光变成明亮的绿色荧光(图 2 内插图). 这些结果表明 Tbia 可以荧光“OFF-ON”识别 Hg^{2+} , 具有较好的选择性.

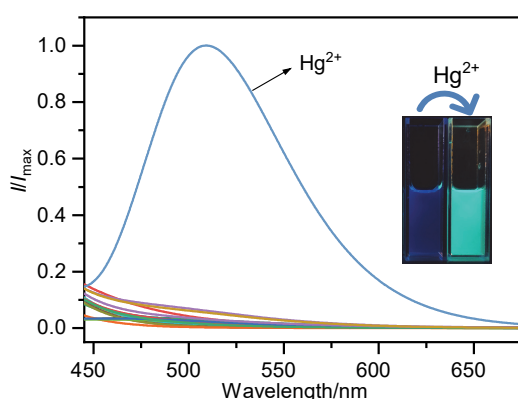


图2 Tbia 的 HEPES 溶液(10 $\mu\text{mol/L}$) 加入阳离子后的荧光变化(内插图: Tbia 溶液中加入 Hg^{2+} 前后荧光颜色变化)

Figure 2 Fluorescence change of Tbia (10 $\mu\text{mol/L}$) after adding various cations in HEPES solution (insert: The fluorescent color changes of Tbia without and with Hg^{2+})

1.3 探针 Tbia 识别 Hg^{2+} 的性能

为了测试 Tbia 传感 Hg^{2+} 的敏感性, 完成了 Tbia 的

滴定实验(图 3). 在 Tbia 的 HEPES ($\text{pH}=7.4$) 缓冲溶液中加入不同量(0~22 $\mu\text{mol/L}$) 的 Hg^{2+} 后, 溶液在 510 nm 处发射强度随 Hg^{2+} 浓度的增加逐渐增大, 当 Hg^{2+} 浓度达到 22 $\mu\text{mol/L}$ 时, 荧光强度基本不再变化, 达到平衡. Tbia 荧光强度与 Hg^{2+} 浓度在 1~17 $\mu\text{mol/L}$ 范围内显示出良好的线性关系($R^2=0.99303$, 图 3 内插图). 经计算, Tbia 识别 Hg^{2+} 检测限为 63 nmol/L, 表明 Tbia 识别 Hg^{2+} 具有较高的灵敏度. 此外, 动力学研究表明 Tbia 与 Hg^{2+} 反应在 60 min 内基本完成, 说明 Tbia 识别 Hg^{2+} 具有较好的响应速度. 抗干扰实验表明: 除了 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 有一定干扰外, 其他离子没有影响, 说明 Tbia 识别 Hg^{2+} 具有一定的抗干扰能力. pH 影响实验表明, pH 在 7~12 范围内, Tbia 识别 Hg^{2+} 后荧光显著增强(图 4), 较宽的 pH 应用范围可使 Tbia 在生物体系中检测 Hg^{2+} .

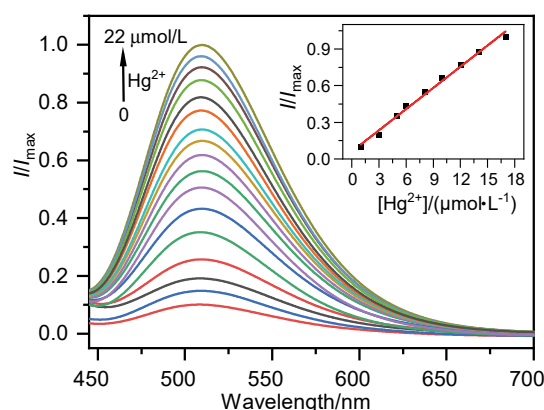


图3 Tbia 的 HEPES 溶液(10 $\mu\text{mol/L}$) 中加入 0~22 $\mu\text{mol/L}$ Hg^{2+} 的荧光变化(内插图: Tbia 荧光强度与 Hg^{2+} 浓度的线性关系)

Figure 3 Fluorescence emission change of Tbia with adding different concentrations of Hg^{2+} (0~22 $\mu\text{mol/L}$) in HEPES ($\text{pH}=7.4$) buffer (insert: the linear relationship between fluorescence intensity of Tbia and Hg^{2+} concentration)

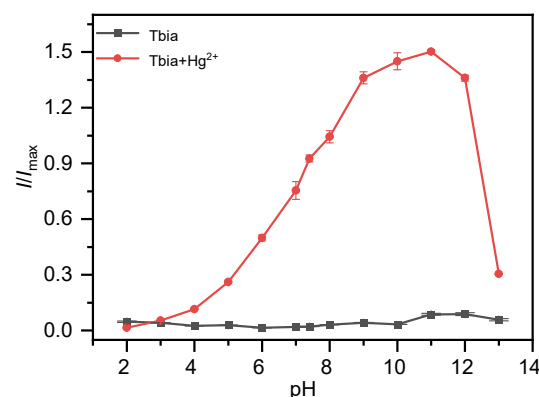


图4 Tbia 和 Tbia+ Hg^{2+} 在不同 pH 下的荧光强度变化
Figure 4 Fluorescence intensity changes of Tbia and Tbia+ Hg^{2+} at different pH

1.4 探针 **Tbia** 识别 Hg^{2+} 机理

首先利用薄层色谱法对探针 **Tbia** 识别 Hg^{2+} 机理进行初步判断. 将 **TCHO**、**Tbia** 与 Hg^{2+} 反应后的萃取物以及 **Tbia** 同时点板展开, 并用手持紫外灯进行照射观察. 发现反应后的萃取物与化合物 **TCHO** 的 R_f 值相同, 说明 **Tbia** 与 Hg^{2+} 反应生成了 **TCHO**. 为进一步验证该反应过程, 对 **Tbia**+ Hg^{2+} 进行了 HR-MS 测试. 观察到的 m/z 349.1478 峰可归属为 **TCHO** ($[\text{M}]^+$, 计算值 m/z 349.1467). 这些结果表明在水中 Hg^{2+} 触发 **Tbia** 中二缩硫醛水解, 释放出前体化合物 **TCHO**, 由于 **TCHO** 在水溶液具有聚集诱导发光(AIE)效应, 从而观察到明亮的绿色荧光, 其识别机理见 Scheme 1.

1.5 探针 **Tbia** 应用于隐形墨水

由于 **Tbia** 在识别 Hg^{2+} 前后有明显的荧光颜色变化, 而日光下却没有颜色, 因此, 尝试将 **Tbia** 开发成隐形墨水. 将 **Tbia** 用乙醇和少量甘油溶解, 搅拌 10 min 后得到隐形墨水, 将墨水注入培养皿中, 用刻有英文字母 BHU 的印章蘸取并印在硅胶板上, 在日光下发现只留下了字母的无色印记(图 5a 左), 在 365 nm 紫外灯下可观察到弱蓝色荧光(图 5b 左). 向墨水中加入少量 Hg^{2+} 溶液, 搅拌均匀后重新用印章蘸取并印在硅胶板上, 可发现在日光下依旧是无色印记(图 5a 右), 而在紫外灯下观察到明亮的绿色 BHU 字母(图 5b 右). 这些结果表明 **Tbia** 可被制成隐形墨水, 用于制作防伪标签或防伪商品包装.



图 5 **Tbia** 作为隐形墨水的应用, 印在硅胶板上的 BHU 字母在日光(a)和紫外光(b)下的印迹

Figure 5 Application of **Tbia** as invisible ink, the imprints of the BHU letters collected on a silica gel plate under daylight (a) and UV light (b)

1.6 探针 **Tbia** 试纸检测 Hg^{2+}

为了揭示 **Tbia** 的潜在应用, 制备了负载 **Tbia** 的试纸, 用于检测水中的 Hg^{2+} . 首先将滤纸裁成大小相同的圆形放在干净的载玻片上, 然后将 **Tbia** (1 mmol) 溶液倒入其中, 使试纸片浸渍完全, 取出晾干得到 **Tbia** 试纸片. 随后将晾干的试纸片浸泡在不同浓度(50、100、200、300、400 $\mu\text{mol/L}$)的 Hg^{2+} 溶液中, 10 min 后将试纸片取出晾干. 在手持式紫外灯(365 nm)照射下拍摄荧光照片

(图 6). 负载 **Tbia** 的试纸片呈现蓝色荧光, 随着 Hg^{2+} 溶液浓度的增加, 试纸片荧光颜色由蓝色逐渐向亮绿色转变, 说明 **Tbia** 可以制备成便携的试纸用于 Hg^{2+} 定性及粗定量检测.

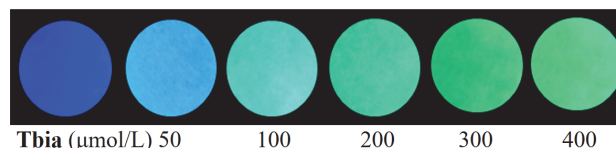


图 6 负载 **Tbia** 试纸浸渍不同浓度 Hg^{2+} 后在手持式紫外灯(365 nm)照射下的荧光照片

Figure 6 Fluorescent photographs of test strips loaded with **Tbia** with different concentrations of Hg^{2+} under portable UV light (365 nm)

1.7 探针 **Tbia** 在实际水样中检测 Hg^{2+}

为了探究 **Tbia** 在实际环境中的应用, 选取锦州市女儿河的河水, 渤海大学听林湖的湖水, 实验室的自来水三种水样, 测试 **Tbia** 检测实际水样中 Hg^{2+} 的能力. 对河水 and 湖水过滤并煮沸冷却备用. 用三种水样分别配制 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 **Tbia** 溶液, 然后向各自溶液中加入 0~22 $\mu\text{mol/L}$ 的 Hg^{2+} , 测试其在 510 nm 处的荧光强度. 探针 **Tbia** 溶液的荧光强度与 Hg^{2+} 浓度在 4~8 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈现良好的线性关系(图 7), 说明 **Tbia** 可在该范围内定量检测 Hg^{2+} . 此外, 利用加标法测试回收率, 结果如表 1 所示, 测得的 Hg^{2+} 浓度与加标浓度偏差很小, 回收率在 98%~102.7% 范围内, 说明 **Tbia** 可以应用于检测真实水样中的 Hg^{2+} , 具有较好的准确性.

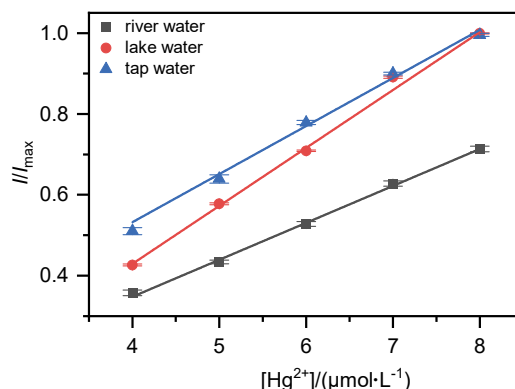


图 7 在三种实际水样中 **Tbia** (10 $\mu\text{mol/L}$) 的荧光强度与 Hg^{2+} 浓度(4~8 $\mu\text{mol/L}$)的线性关系

Figure 7 Linear relation between fluorescence intensities of **Tbia** (10 $\mu\text{mol/L}$) and concentration of Hg^{2+} (4~8 $\mu\text{mol/L}$) in three real water samples

1.8 探针 **Tbia** 对活细胞中 Hg^{2+} 成像

为了考查 **Tbia** 是否能应用于生物领域, 先用 Cell Counting Kit-8 试剂盒评估了 **Tbia** 的细胞毒性. 在 10

表 1 **Tbia** 在实际水样中检测 Hg^{2+} 的结果^aTable 1 Detection results of Hg^{2+} in water samples using **Tbia**

Sample	Added/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Found/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery rate/%	CV ($n=3$)
Tap water	4	4.11	102.7	0.08
	5	4.94	98.9	0.05
	6	5.97	99.5	0.06
Lake water	4	3.98	99.5	0.02
	5	5.04	100.7	0.02
	6	5.95	99.2	0.01
River water	4	4.01	100.2	0.05
	5	4.90	98.0	0.09
	6	6.07	101.2	0.04

^a The experiments were repeated three times.

$\mu\text{mol/L}$ 范围内细胞存活率仍在 80%以上, 因此选用 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 **Tbia** 作为低毒剂量进行细胞成像研究. 将 MCF-7 细胞与 **Tbia** 在 37 $^{\circ}\text{C}$ 下孵育 30 min, 然后用磷酸盐缓冲液(PBS)洗涤 3 次, 暗场下只有微弱蓝色荧光(图 8). 向 **Tbia** 预处理的 MCF-7 细胞中加入不同浓度(10、30、50 和 100 $\mu\text{mol/L}$)的 Hg^{2+} 进一步孵育 30 min, 暗场下蓝绿色荧光的亮度会随着 Hg^{2+} 浓度的增加而逐渐增强. 这些结果表明 **Tbia** 能够穿透细胞膜, 可以对活细胞中的 Hg^{2+} 进行荧光成像.

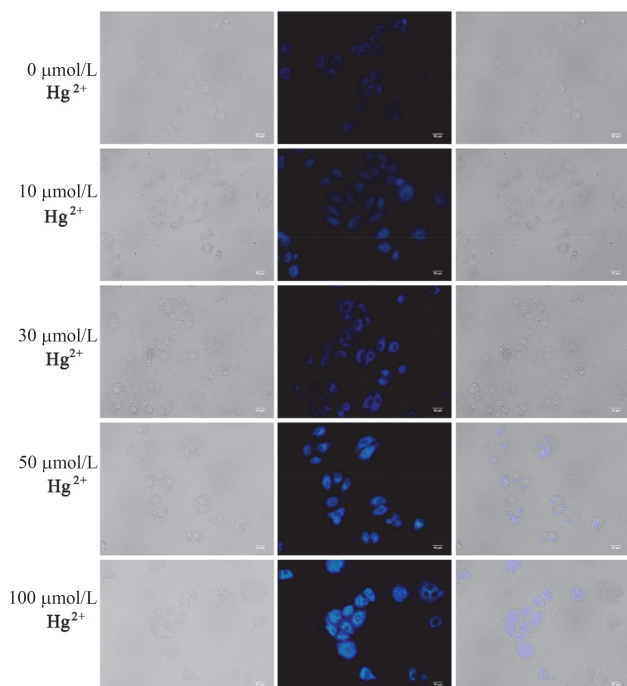


图 8 用 **Tbia** (10 $\mu\text{mol/L}$) 预处理 MCF-7 细胞与不同浓度(0、10、30、50、100 $\mu\text{mol/L}$)的 Hg^{2+} 进一步孵育 30 min 后的明场(左)、蓝色通道(中)和叠加通道(右)的荧光成像

Figure 8 Images of bright channel (left), blue channel (middle) and merged channel (right) of MCF-7 cells pretreated with **Tbia** (10 $\mu\text{mol/L}$) and incubated with Hg^{2+} (0, 10, 30, 50, 100 $\mu\text{mol/L}$) for 30 min

2 结论

本文开发了一种新型三苯胺荧光探针 **Tbia**, 在纯水溶液中利用 Hg^{2+} 与缩硫醛反应后释放出前体化合物 **TCHO**, 基于 AIE 机理实现对 Hg^{2+} 荧光 “OFF-ON” 识别. 易合成的 **Tbia** 具有良好的选择性和灵敏度, 对 Hg^{2+} 的检出限为 63 nmol/L. **Tbia** 可制作成试纸对 Hg^{2+} 进行定性或粗定量检测, 在隐形墨水方面也有一定的成效, **Tbia** 还能检测真实水样中的 Hg^{2+} , 并对活细胞中的 Hg^{2+} 进行荧光成像. 这种多用途探针在环境监测、防伪商标、生物成像领域具有较好的应用潜力.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

F-4700 荧光分光光度计; PHS-25B 型 pH 计; U-T1810DS 紫外分光光度计; Agilent 核磁共振光谱仪 (400 MHz). 4-溴三苯胺、4-甲酰基苯硼酸、四(三苯基磷)钼、碳酸钾、甲苯、四氢呋喃、3-巯基丙酸、三氟化硼乙醚、二氯甲烷等药品均购自安徽泽升科技有限公司(安耐吉化学), 不用纯化直接使用.

3.2 化合物 **TCHO** 的合成

将 4-溴三苯胺(8 mmol, 2.6 g)、4-甲酰基苯硼酸(12 mmol, 1.8 g)、四(三苯基磷)钼(0.12 mmol, 140 mg)、碳酸钾(12.96 mmol, 1.8 g)加入装有 40 mL 甲苯、60 mL 四氢呋喃和 20 mL 水的圆底烧瓶中. 脱气后在氮气保护下控制 85 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌 16 h, 用薄层色谱跟踪反应进程. 反应完全后倒入 100 mL 水中, 用 CH_2Cl_2 萃取, 有机层用无水 Na_2SO_4 干燥. 旋出溶剂后用硅胶柱色谱法纯化, 石油醚/二氯甲烷($V:V=5:1$)作洗脱剂, 得到柳绿色固体 **TCHO** (1.62 g, 58%). m.p. 112.4~114.1 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.02 (s, 1H), 7.95 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.35 (t, $J=7.8$ Hz, 4H), 7.10 (t, $J=9.5$ Hz, 6H), 7.04 (d, $J=8.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 192.94, 148.26, 147.13, 145.67, 134.92, 132.24, 130.58, 130.09, 128.51, 126.93, 125.05, 124.12, 122.80; HRMS (ESI^+) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{NO}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 350.1539, found 350.1548.

3.3 探针 **Tbia** 的合成

称取 **TCHO** (350 mg, 1.0 mmol)溶于干 CH_2Cl_2 中, 在冰浴下加入溶于 N,N -二甲基甲酰胺(DMF) (5 mL)中的 3-巯基丙酸(1.5 mmol, 160 mg)和 $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ 溶液, 在 N_2 保护下将混合物室温反应 12 h. 减压移除溶剂, 加入少量乙酸乙酯, 有机层用 1.0 mol 的 HCl 和盐水洗涤, 无水 Na_2SO_4 干燥. 旋出溶剂后用 $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($V:V=1:40$)作洗脱剂进行纯化, 得到乳白色固体 **Tbia** (270

mg, 48.9%). m.p. 146.3~148.2 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.60 (t, $J=7.8$ Hz, 4H), 7.47 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.32 (t, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.14~6.97 (m, 8H), 5.29 (s, 1H), 2.78~2.71 (m, 2H), 2.68~2.61 (m, 2H), 2.51~2.49 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 147.42, 130.03, 128.48, 128.02, 126.63, 124.61, 123.71, 123.61, 52.11, 34.77, 27.57; HRMS (ESI $^+$) calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{NO}_4\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 544.1611, found 544.1614.

3.4 各种阳离子溶液的配制

用氯化盐或金属硝酸盐配置所需的阳离子溶液. 以 Hg^{2+} 为例: 准确称取 135.7 mg HgCl_2 固体, 用蒸馏水定容于 10 mL 容量瓶中, 充分溶解, 摇匀, 得到 50 mmol/L 的 HgCl_2 溶液, 其他阳离子(Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+})溶液均用相同方法配置, 再用蒸馏水稀释, 即可得到所需浓度的离子溶液.

3.5 TCHO 溶液与 Tbia 溶液的配制及荧光测试条件

准确称量 3.49 mg 化合物 TCHO 溶于二甲基亚砜(DMSO), 定容于 10 mL 容量瓶中, 得到 1 mmol/L 的 TCHO 储备液. 取 20 μL 的 TCHO 用 HEPES 溶液稀释至 2 mL, 用于 AIE 测试.

准确称量 13.6 mg 探针 Tbia 溶于 DMSO, 并定容于 25 mL 容量瓶中, 即得到 1 mmol/L 的 Tbia 原液. 取 1 mL 原液加入到 100 mL 容量瓶中, 用 HEPES 溶液定容, 得到浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 Tbia 溶液. 光谱测试时 Ex 狭缝宽为 2.5 nm, Em 狭缝宽为 5 nm, 电压为 700 V, 激发波长为 380 nm.

辅助材料(Supporting Information) Tbia 和 TCHO 的表征数据, Tbia 在实际水样中检测 Hg^{2+} 及 Tbia 细胞毒性实验等数据, 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载.

References

- He, Y.; Sun, X.; Yan, X.; Li, Y.; Zhong, K.; Tang, L. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 9009.
- Driscoll, C. T.; Mason, R. P.; Chan, H. M.; Jacob, D. J.; Pirrone, N. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 4967.
- Sarkar, A.; Chakraborty, S.; Lohar, S.; Ahmed, E.; Saha, N. C.; Mandal, S. K.; Dhara, K.; Chattopadhyay, P. *Chem. Res. Toxicol.* **2019**, *32*, 1144.
- Tang, A.; Chen, Z.; Deng, D.; Liu, G.; Tu, Y.; Pu, S. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 11865.
- Liu, X.; Liu, X.; Tao, M.; Zhang, W. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 13254.
- Luo, W.; Jiang, H.; Zhang, K.; Liu, W.; Tang, X.; Dou, W.; Ju, Z.; Li, Z.; Liu, W. *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 3459.
- Gupta, S.; Milton, M. D. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 2838.
- Fang, W.; Zhang, G.; Chen, J.; Kong, L.; Yang, L.; Bi, H.; Yang, J. *Sens. Actuators, B* **2016**, *229*, 338.
- Yang, L.; Su, Y.; Geng, Y.; Xiong, H.; Han, J.; Fang, Q.; Song, X. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 5036.
- Gao, T.; Huang, X.; Huang, S.; Dong, J.; Yuan, K.; Feng, X.; Liu, T.; Yu, K.; Zeng, W. *J. Agric. Food. Chem.* **2019**, *67*, 2377.
- Li, Y.; Chen, C.; Li, B.; Sun, J.; Wang, J.; Gao, Y.; Zhao, Y.; Chai, Z. *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, *21*, 94.
- Tseng, C. M.; De Diego, A.; Martin, F. M.; Amouroux, D.; Donard, O. F. X. *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 743.
- Tian, M.; Wang, C.; Ma, Q.; Bai, Y.; Sun, J.; Ding, C. *ACS Omega* **2020**, *5*, 18176.
- Tang, L.; Yu, H.; Zhong, K.; Gao, X.; Li, J. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 23316.
- Zhong, K.; Yao, Y.; Sun, X.; Wang, Y.; Tang, L.; Li, X.; Zhang, J.; Yan, X.; Li, J. *J. Agric. Food. Chem.* **2022**, *70*, 5159.
- Wu, D.; Chen, L.; Lee, W.; Ko, G.; Yin, J.; Yoon, J. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *354*, 74.
- Zhong, K.; Hu, X.; Zhou, S.; Liu, X.; Gao, X.; Tang, L.; Yan, X. *J. Agric. Food. Chem.* **2021**, *69*, 4628.
- Pan, Y.; Ban, L.; Li, J.; Liu, M.; Tang, L.; Yan, X. *Dyes Pigm.* **2022**, *203*, 110305.
- Arivazhagan, C.; Borthakur, R.; Ghosh, S. *Organometallics* **2015**, *34*, 1147.
- Xu, D.; Tang, L.; Tian, M.; He, P.; Yan, X. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 3654.
- Li, G.; Gao, G.; Cheng, J.; Chen, X.; Zhao, Y.; Ye, Y. *Luminescence* **2016**, *31*, 992.
- Guo, Y.; An, J.; Tang, H.; Peng, M.; Suzenet, F. *Mater. Res. Bull.* **2015**, *63*, 155.
- Hu, D.; Liao, S.; Chen, X.; Du, J.; Dawood, K.; Chauhan, S.; Gao, C.; Li, W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2020**, *41*, 686.
- Wang, J.; Niu, Q.; Hu, T.; Li, T.; Wei, T. *J. Photochem. Photobiol., A* **2019**, *384*, 112036.
- Tang, L.; Zhou, L.; Yan, X.; Zhong, K.; Gao, X.; Li, J. *J. Photochem. Photobiol., A* **2020**, *387*, 112160.
- Huang, L.; Yang, Z.; Zhou, Z.; Li, Y.; Tang, S.; Xiao, W.; Hu, M.; Peng, C.; Chen, Y.; Gu, B.; Li, H. *Dyes Pigm.* **2019**, *163*, 118.
- Liu, Y.-Y.; Naha, S.; Thirumalaivasan, N.; Velmathi, S.; Wu, S.-P. *Sens. Actuators, B* **2018**, *277*, 673.
- Gao, Y.; Ma, T.; Ou, Z.; Cai, W.; Yang, G.; Li, Y.; Xu, M.; Li, Q. *Talanta* **2018**, *178*, 663.
- Huang, S.; Gao, T.; Bi, A.; Cao, X.; Feng, B.; Liu, M.; Du, T.; Feng, X.; Zeng, W. *Dyes Pigm.* **2020**, *172*, 107830.
- Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2009**, 4332.
- Hong, Y.; Lam, J. W.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361.
- Ozturk, S.; Atilgan, S. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 70.
- Xu, D.; Tang, L.; Tian, M.; He, P.; Yan, X. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 3654.
- Hu, D.; Liao, S.; Chen, X.; Du, J.; Dawood, K.; Chauhan, S.; Gao, C.; Li, W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2020**, *41*, 686.
- Liu, B.; Liu, J.; He, J.; Zhang, J.; Zhou, H.; Gao, C. *Chem. Phys.* **2020**, *539*, 110944.

(Cheng, F.)