

检测硫酸氢根离子光化学探针分子研究进展

李 欠^{*1} 邵士俊²

¹(甘肃农业大学,农学院,甘肃省干旱生境作物学重点实验室,植物生产类实验教学中心,兰州 730070)

²(中国科学院兰州化学物理研究所,中国科学院西北特色植物资源化学重点实验室,
甘肃省天然药物重点实验室,兰州 730000)

摘 要 硫酸氢根离子(HSO_4^-)在生命、环境科学中发挥着非常重要的作用,进入环境后会污染环境,对人体造成危害。因此,选择性和高灵敏识别检测生物与环境样品中 HSO_4^- 具有非常重要的意义。在众多的分析检测手段中,基于分子识别理念发展起来的光化学传感分子(探针)具有独特的优势。阴离子光化学传感体系以其选择性好、灵敏度高、易于实现在线分析,特别是可通过目视比色识别和原位检测等特点成为目前研究的热点。本文根据探针分子与 HSO_4^- 之间的作用机理,对近年来 HSO_4^- 的光化学探针分子进行分类和总结,综述了 HSO_4^- 光化学探针的研究进展,并对其应用前景与发展趋势进行了展望。

关键词 硫酸氢根; 分子识别; 比色识别; 荧光探针; 综述

1 引言

阴离子识别与传感是当前超分子化学研究领域一个重要和活跃的研究课题,与之相关的合成受体设计备受关注^[1~4]。酰胺、胺、硫脲、脲、胍、吡咯/吡啶和酚羟基等具有氢键作用的基团作为阴离子结合单元,已被广泛应用于合成受体设计和阴离子识别研究,而具有荧光/吸收光谱响应的信号报告基团的引入赋予受体良好的光化学传感性能。基于分子识别理念发展起来的光化学传感分子(探针)具有独特的优势^[5~8]。阴离子光化学传感体系以其选择性好、灵敏度高、易于实现在线分析,特别是可通过目视比色识别和原位检测等特点成为目前研究的热点。在众多阴离子中, HSO_4^- 在生物、环境科学和催化科学领域中起到重要作用:(1) SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 在人体细胞中大量存在,在人体血浆中, SO_4^{2-} 和 HSO_4^- 的含量排在第4位,生物体细胞生长发育所需成分。很多重要的生物过程,包括生物合成和解毒都是通过将外源性和内源性物质硫酸盐化实现的。(2) HSO_4^- 常与其它氧化性离子共存于核废料中,对放射性废物修复中的玻璃化过程产生非常不利的影响,在较高 pH 值的环境下会转化为毒性的 SO_4^{2-} ,进入到环境后会刺激人的皮肤和眼部,甚至造成呼吸麻痹。此外,很多化肥中含有 HSO_4^- ,会污染耕地;煤炭中含有 HSO_4^- ,有时会导致煤发电厂供电中断。(3) NaHSO_4 是非常重要的催化剂,特别是对催化缩合、脱水反应相当有效,受到广泛关注。因此, HSO_4^- 的检测非常重要。检测阴离子的手段主要有电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、离子色谱法和离子电极法。这些方法使用的仪器一般比较昂贵,并且需要训练有素的专业操作人员。而光化学探针方法所使用的紫外分光光度计和荧光分光光度计比较常见,操作简单,选择性好,灵敏度高,具有独特的优势^[9~16]。但是, HSO_4^- 是两性离子,具有氢键给体/受体的双重特性,还具有四面体结构,由于受体对底物的选择性识别,可形象地描述为“锁与钥匙”的空间匹配, HSO_4^- 的特殊性质导致其受体设计比较复杂,目前关于 HSO_4^- 的光化学探针分子的研究报道还相对较少。识别 HSO_4^- 的机理主要通过氢键、金属-配体配位相互作用和化学反应等。本文根据其识别机理,综述了近十年 HSO_4^- 光化学探针分子的研究进展。

2017-02-18 收稿;2017-06-01 接受

本文系国家自然科学基金(Nos. 20972170, 21275150)和甘肃农业大学伏羲青年新秀引进人才项目资助

* E-mail: liqian1984@gsau.edu.cn

2 基于氢键/质子化作用的硫酸氢根离子光化学探针分子

2.1 吡咯/吲哚类

Sessler 等^[17]合成了一类大环状阴离子受体 1 (结构见图 1), 该受体由吡啶-二酰胺基团和二吡咯甲烷基团通过 C=N 链接在一起。该受体可在 CN_3CN 溶液中选择性识别 HSO_4^- 和 H_2PO_4^- , 有可能应用于硝酸盐废料中 HSO_4^- 的去除。通过 DFT 理论计算, 受体 1 具有一个深穴, 构象柔顺, 受体中的 NH 可直接与 HSO_4^- 通过多重氢键形成 1:1 氢键络合物。但是吡咯类阴离子受体光化学信号较弱, 影响了吡咯类受体在光化学传感中的应用。

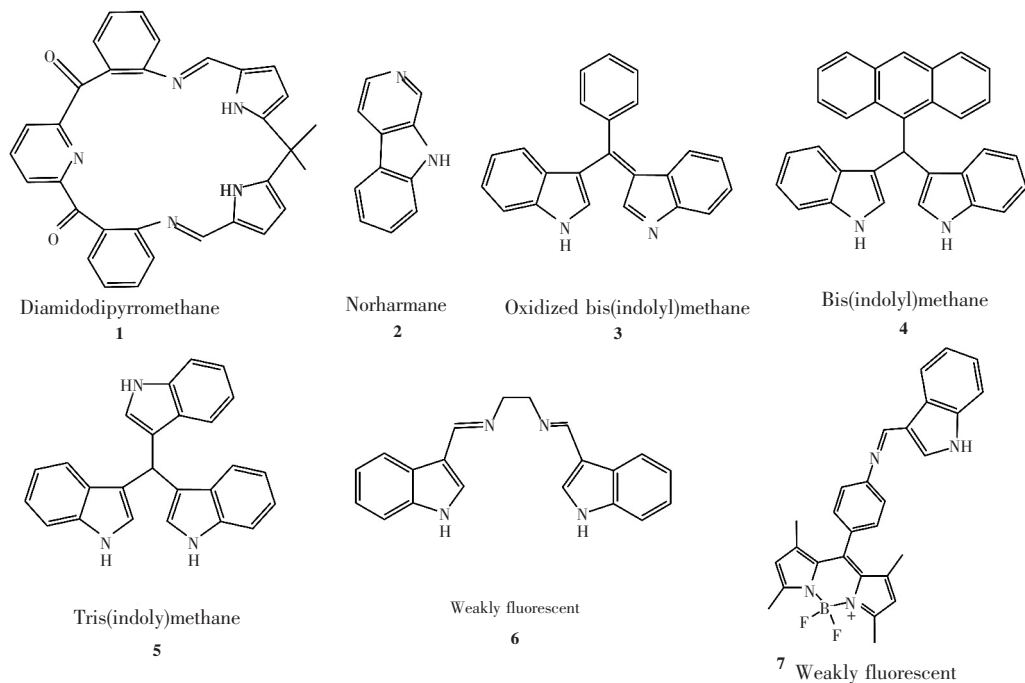


图 1 吡咯和吲哚类阴离子光化学受体

Fig. 1 Pyrrole and Indole based optical receptors for anions

而苯并吡咯类衍生物即吲哚类化合物, 不但可提供 NH 基团作为氢键给体, 还可作为基本的光化学信号报告单元, 在光化学传感分子设计中引起了广泛关注。Mallick 等^[18]研究了 β -咔啉 9H-吡啶并 [3,4-b] 吲哚 (去甲哈尔满, Norharmane) 2 的阴离子识别与传感性能。该分子含有酸性氢键给体 NH 和 1 个碱性氢键受体单元 N, 可与碱性物质形成氢键, 也可被酸性物质质子化。该受体可通过紫外和荧光手段选择性识别 F^- 和 HSO_4^- , 呈现出不同的比率荧光变化特性, 可高灵敏的检测阴离子。

本课题组首次合成了双吲哚烯类阴离子光化学传感分子 3, 该受体具有一个酸性氢键给体单元 NH 和一个碱性氢键受体单元 N 原子, 是具有双重功能的比色传感分子^[19]。可在有机溶剂中选择性识别 F^- , 在含水体系中选择性识别 HSO_4^- 。在含水体系中 HSO_4^- 可将受体质子化, 从而引起体系颜色变化, 达到比色识别 HSO_4^- 的目的。

Sain 等^[20]研究了介位苄基取代的双吲哚烷 4 和三吲哚烷 5 的阴离子识别与传感性能, 发现双吲哚烷 4 可通过比色和荧光双渠道高选择性识别 HSO_4^- , 而受体 5 可选择性识别 CN^- 和 HSO_4^- , 但是颜色变化不同。通过紫外-可见吸收光谱、荧光光谱、核磁共振谱和 DFT 理论计算研究了识别机理, 双吲哚烷 4 和三吲哚烷 5 主要通过 NH 基团与 HSO_4^- 发生氢键作用, 而其它 CH 基团与阴离子之间形成的氢键也起到一定的辅助作用。

Wan 等^[21]合成了一类简单的双吲哚类阴离子荧光传感分子 6, 吲哚基团通过 C=N 连接起来, 该分子可作为 HSO_4^- 的比色和荧光增强型荧光探针。通过紫外可见吸收光谱、荧光光谱与核磁共振谱和

研究了其识别机理,发现 HSO_4^- 可在乙醇溶剂中与受体中 $\text{N}(\text{C}\equiv\text{N})$ 原子以及吡啶 NH 质子形成多重氢键,从而抑制受体的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 异构化,增强平面刚性,从而引起荧光增强,探针分子与 HSO_4^- 结合后荧光增强 31 倍。该探针分子合成简单,是一类荧光增强型的探针分子,但是荧光发射波长短(329 nm),在复杂体系中可能会有干扰。

吡啶类衍生物的合成相对比较简单,并且具有优良的阴离子识别性能,但是简单的吡啶类化合物的荧光信号较弱,共轭结构较小,量子产率较低,很难实现荧光传感与成像。因此在吡啶受体中引入强荧光信号单元,能够提高吡啶类受体的光化学信号。

氟硼荧(4,4-Difluoro-4-borata-3a-azonia-4a-aza-s-indacene, BODIPY) 作为一类重要的有机荧光染料备受关注^[22~24]。通过分子设计、有效组合不同的活性官能基团制备的功能化荧光探针分子成功应用于阴离子、阳离子和气体等的检测。本课题组合成了 BODIPY 修饰的吡啶类荧光受体 7,该受体可在有机相和含水体系中高选择性识别 HSO_4^- ,可作为 HSO_4^- 的关-开型荧光探针分子^[25]。采用多种谱学手段研究表明,受体在乙腈有机体系中, HSO_4^- 与受体之间形成多重氢键,从而抑制了光诱导的电子转移(Photo-induced electron transfer, PET)过程,增强了受体平面刚性,导致受体荧光增强;在含水体系中, HSO_4^- 可将受体质子化,同样抑制 PET 过程,导致受体荧光增强。

2.2 含有杯[4]芳烃类

杯芳烃是由对位取代的苯酚与醛经缩合反应得到的一类大环化合物,因其形状像一个酒杯,故被称为杯芳烃(见图 2),是继冠醚和环糊精之后出现的“第三代”主体分子。杯芳烃以其大小可调的空腔、构象可变和易于修饰等优点,可借助于氢键、静电作用、分子作用力、堆积等非共价键作用来识别客体分子。目前,杯芳烃在分子组装、酶模拟、分子识别和光化学传感器等方面的应用已得到广泛而深入的研究^[26]。

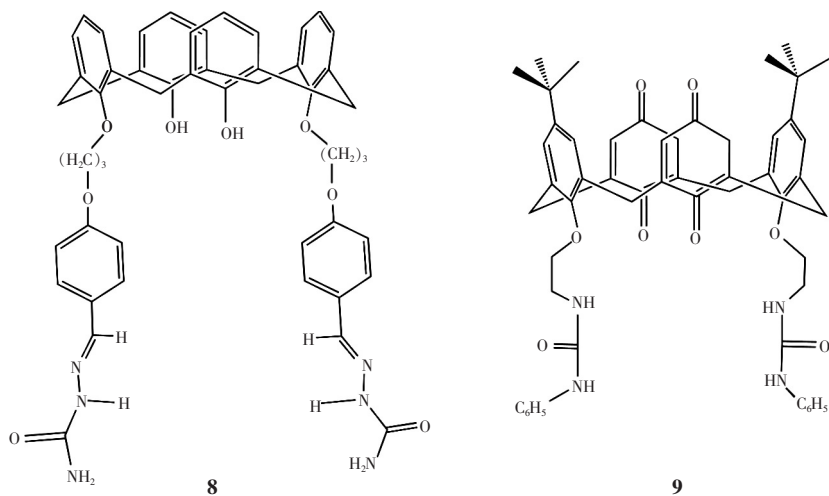


图 2 杯[4]芳烃类衍生物类阴离子受体

Fig. 2 Calix[4]arenes based anions receptors

Chawla 等^[27]合成了杯[4]芳烃修饰的胺基脒受体 8,该受体可高选择性识别 HSO_4^- ,核磁滴定实验表明,受体中 $\text{N}=\text{CH}$ 和 $\text{N}-\text{NH}$ 质子与 HSO_4^- 在氯仿溶剂中通过多重氢键形成 1:1 的氢键络合物,可高选择性识别 HSO_4^- 。Nam 等^[28]合成了杯[4]芳烃修饰脒类受体分子氧化得到杯[4]二脒修饰的脒类受体 9,该受体可高选择性识别 HSO_4^- ,研究表明, HSO_4^- 与受体中的 NH 质子和脒基团形成了多重氢键。受体 8 和 9 与 HSO_4^- 之间的作用机制已经得到充分研究,该类受体具有良好的识别性能,但是由于其光化学信号较弱,光化学传感性能未得到进一步研究。此外,该类受体需要多步合成才能得到,合成相对复杂,限制了其在光化学传感领域的应用。

2.3 苯并咪唑盐类

Zhang 等^[29]合成了系列吡啶作为荧光团的传感分子,该类分子含有两个苯并咪唑盐,具有钳型结构

(见图 3)。其中受体 10 含有两个脲作为阴离子键和单元,可通过紫外和荧光光谱高选择性识别检测 HSO_4^- 和 H_2PO_4^- 。受体与 H_2PO_4^- 结合后呈现出比率荧光变化的特性,当与 HSO_4^- 结合后荧光会发生一定程度的淬灭,可归因于 PET 过程。核磁滴定研究发现,受体中 NH 、 CH 质子和吡啶 N 与 HSO_4^- 形成了多重氢键,这也是受体可高选择性键合 HSO_4^- 的原因。

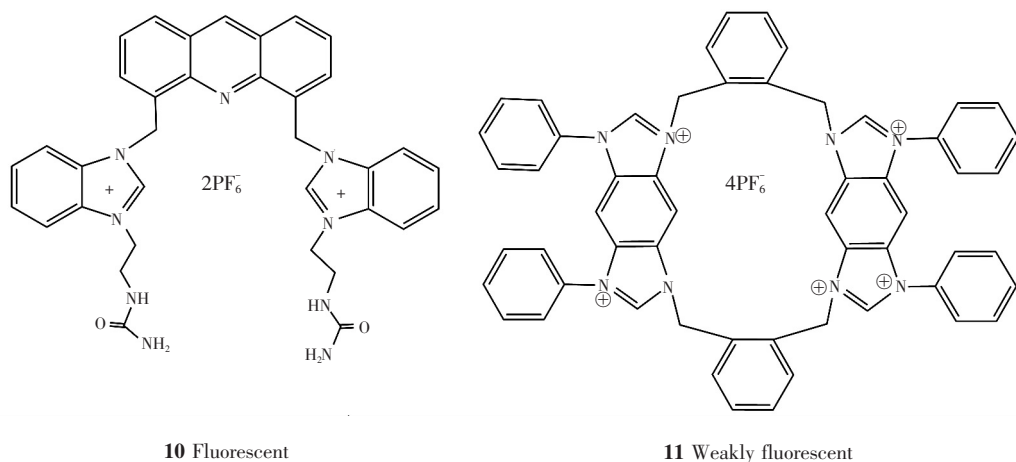


图 3 苯并咪唑盐类阴离子受体

Fig. 3 Benzimidazolium based anions receptors

Song 等^[30]合成了一类环状的苯并二咪唑盐衍生物 11,该化合物可在含水体系中通过紫外和荧光高选择性识别 HSO_4^- ,是 HSO_4^- 的关-开型荧光传感分子,受体在结合 HSO_4^- 后,荧光强度增强 6 倍。紫外、荧光、核磁滴定、X-射线衍射以及理论计算表明,受体的预组织化、中性 $\text{C}-\text{H}$ 氢键作用和静电作用是受体能够实现在水中识别 HSO_4^- 的关键原因。另一方面,理论计算表明,受体键合 HSO_4^- 后电子分布在整个荧光团和苯并二咪唑单元中,电子密度的平均化是荧光增强的原因。

在荧光受体 10 和 11 的识别过程中,静电作用和 CH 的氢键作用均起到非常重要的作用,为 HSO_4^- 受体的设计提供很好的思路。另一方面,受体 11 是“关-开”型探针分子,而受体 10 是“开关型”探针分子,就选择性而言,受体 11 的识别性能优于受体 10。

2.4 其它类型荧光探针

Sen 等^[31]合成了含有苯并咪唑基团作为荧光信号报告单元的七元环化合物 12,该传感分子可在含水体系中通过紫外可见吸收光谱和荧光光谱选择性检测 HSO_4^- ,分子与 HSO_4^- 结合后,呈现出比率荧光增强变化的特性。核磁滴定实验和理论计算结果表明,传感分子通过氢键和螯合作用与 HSO_4^- 结合后,形成新的体系,会抑制探针分子的 PET 过程,所以传感分子荧光增强。该分子具有良好的光谱性能和生物相容性,已经成功应用于 Hela 细胞荧光成像,可用于细胞内检测识别 HSO_4^- 。

Kaur 等^[32]研究了喹啉作为荧光报告信号单元的荧光传感分子 13 的阴离子识别性能(见图 4),该分子可选择性识别 HSO_4^- ,与其作用之后呈现荧光淬灭的现象,通过 Stern-Volmer plot 线性拟合结果阐明受体荧光淬灭过程为静态淬灭。核磁滴定和 DFT 理论计算结果表明 HSO_4^- 与 NH (与喹啉基团相连的)和喹啉基团的 $\text{C}-5$ 位 CH 形成氢键,形成了没有荧光的氢键络合物。该探针分子合成方法较为成熟,荧光量子产率较低(0.024),灵敏度较高,具有良好的线性范围($0 \sim 60 \mu\text{mol/L}$)范围,但是该探针分子是荧光淬灭型的探针分子,在复杂体系中干扰物可能会影响受体的选择性。

Li 等^[33]合成了一类硝基取代的偶氮苯基团作为光化学信号报告单元的比色传感分子 14,该分子还包含希夫碱单元和羧基,可通过比色方法在含水体系中选择性识别 HSO_4^- 。紫外和核磁滴定光谱分析表明传感分子与 HSO_4^- 形成了多重氢键,具有较高的结合常数($K_a = 6.59 \times 10^4 \text{ L/mol}$),因此可实现在含水体系中对 HSO_4^- 的选择性键合。并且具有较低的检出限($2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$),具有良好的应用前景。

Alfonso 等^[34]合成了一类双二茂铁-苯并二咪唑的三元体系分子 15,该分子可作为 HSO_4^- 和 Hg^{2+} 的

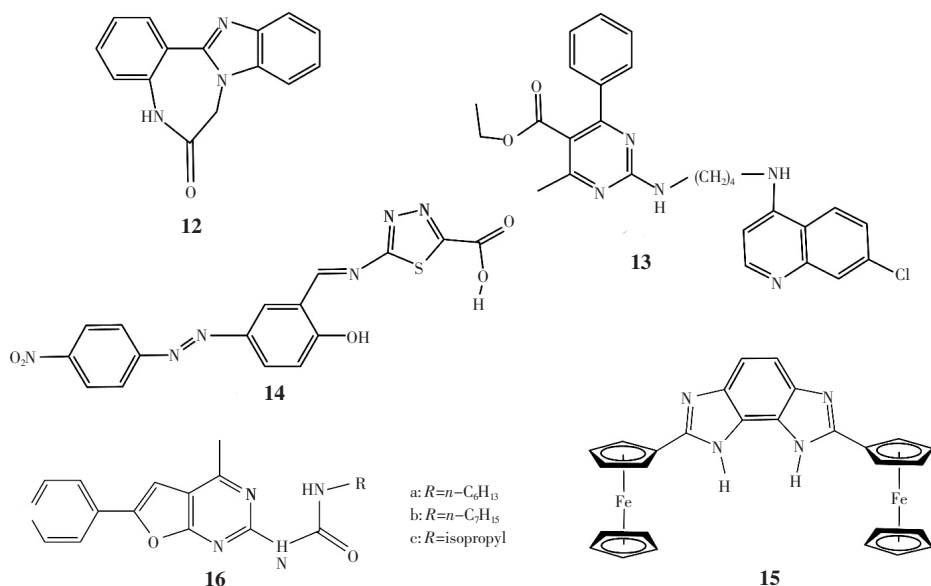
图 4 其它基于氢键作用的 HSO_4^- 受体

Fig. 4 Other receptors for hydrogen sulfate based on hydrogen bonding interaction

荧光传感分子。该传感分子具有较低的量子产率 ($\Phi=0.001$), 在乙醇溶剂中与 HSO_4^- 作用后, 荧光增强 100 倍 ($\Phi=0.1$)。核磁滴定和电化学实验发现, 当 HSO_4^- 与传感分子作用后, HSO_4^- 可能先发生质子转移, 一方面对苯并咪唑的 N 原子质子化, 另一方面 HSO_4^- 的氧原子与苯并二咪唑 NH 形成双重氢键。该分子是一类荧光增强型探针分子, 具有良好的荧光性能, 并且提供一种相对较新的 HSO_4^- 识别与传感机制, 但是该探针分子不能在水溶液中实现对 HSO_4^- 的识别检测。

Xue 等^[35]合成了系列杂环类化合物 16, 该类分子含有吡啶、呋喃和噻唑基团。研究发现该类探针分子可在 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 混合溶剂中通过紫外和荧光光谱双渠道检测 HSO_4^- , 探针分子通过氢键作用于 HSO_4^- 结合, 结合配比为 1:2。探针分子与 HSO_4^- 作用后, 紫外和荧光光谱均呈现出比率变化的特性, 荧光发射波长由 380 nm 红移至 470 nm, 具有良好的光谱性能, 但是探针分子在含水体系中的识别和传感性能没有被研究, 限制了其进一步应用。

2.5 荧光传感分子材料化

基于氢键弱相互作用的阴离子探针分子, 很难将其应用到含水体系中阴离子的检测, 为了将其推向实际应用, 开发固态传感材料, 实现含水体系中 HSO_4^- 的原位、快速检测具有重要意义。

罗丹明类化合物是以氧杂蒽为母体的碱性咕吨染料, 由于苯环间有“氧桥”相联, 分子具有刚性平面结构, 具有较高的荧光量子产率。而闭环结构的罗丹明内酰胺摩尔吸光系数和荧光量子产率非常低, 几乎没有荧光。近年来, 利用罗丹明的内酰胺螺环状结构设计荧光探针分子成为研究的热点^[36]。

Rull-Barrull 等将罗丹明传感分子修饰到纸上^[37], 二者通过羧酸酯键连接, 形成了易携带、可重复使用的识别传感材料 17。该材料可通过比色和荧光增强双渠道识别检测水中的 HSO_4^- , 通过比色检测可实现对 HSO_4^- 的半定量检测, 检测极限为 0.1 ~ 0.5 mmol/L。荧光分析手段检测 HSO_4^- 的线性范围为 0.5 ~ 30 mmol/L, 检出限为 11.6 $\mu\text{mol/L}$, 该方法具有很强的实用性。这是首例可实现对含水体系中 HSO_4^- 检测的固态传感材料, 提供了一种简便的固态传感器的制备方法。

Kaur 等^[38]使用再沉淀法将罗丹明类传感分子 18 制成纳米聚集体 N1, 然后进一步将金纳米离子包裹在 N1 上, 形成新的有机-无机杂化材料 H1。研究表明, H1 可在含水体系中选择性检测 HSO_4^- , H1 与 HSO_4^- 作用后荧光增强。荧光分析手段检测 HSO_4^- 的线性范围为 0 ~ 37 $\mu\text{mol/L}$, 该材料具有较强的应用前景, 已经将其应用于日常用品中 HSO_4^- 的检测。Chopra 等^[39]再次使用再沉淀法将蔡类荧光传感分子 19 作为纳米聚集体 N2, 研究发现, N2 可在含水体系中选择性检测 HSO_4^- , 呈现出荧光淬灭的现象, 但是

该传感材料具有良好的线性范围($0 \sim 65 \mu\text{mol/L}$)和较低的检出限($1.12 \mu\text{mol/L}$),适用于实际环境和生物样品的检测。

Lu 等^[40]合成了一类水溶性的共聚物 20,可在含水体系中实现对 HSO_4^- 的识别检测,与 HSO_4^- 作用后呈现出比率荧光增强现象。核磁共振研究表明 HSO_4^- 与聚合物的 $\text{N}(\text{C}=\text{N})$ 原子和羟基形成氢键,会增强萘基团和 $\text{C}=\text{N}$ 基团之间的分子内电荷转移(Intramolecular charge transfer, ICT)。该聚合物材料具有良好的成膜性能,将其制作在石英片上,具有良好的稳定性,可实现在含水体系中对 HSO_4^- 快速和高选择性识别。该薄膜对检测 HSO_4^- 的线性范围为 $50 \sim 160 \mu\text{mol/L}$,检出限为 $50 \mu\text{mol/L}$ 。

通过不同的方法制备了不同的荧光传感材料(图 5),这些材料均可在含水体系中选择性检测 HSO_4^- ,适用于实际样品的检测,对 HSO_4^- 具有不同的荧光响应、线性范围和检出限,可根据实际需要选择不同的材料。

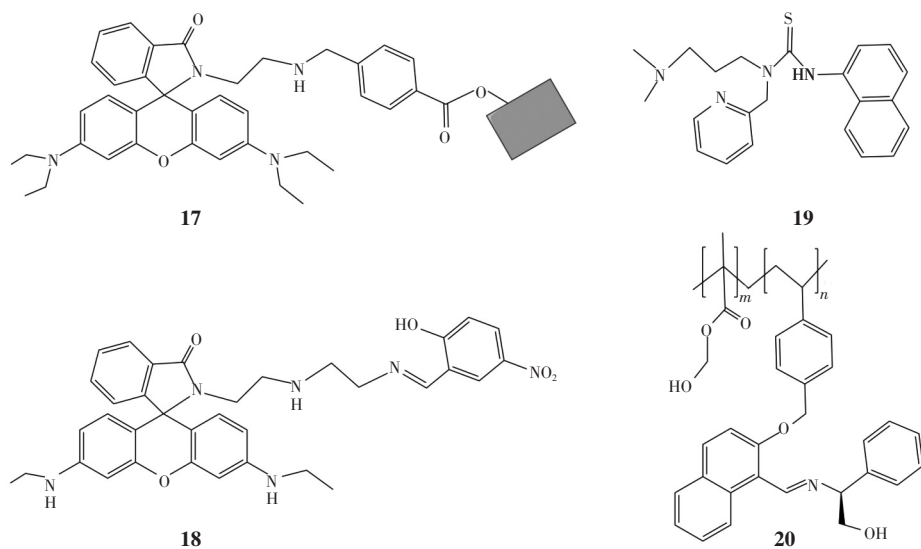


图 5 阴离子荧光传感材料

Fig. 5 Fluorescent sensing material for anions

3 基于希夫碱水解反应机理的硫酸氢根离子光化学探针

Kim 等^[41]首先合成了化合物 21~23,并研究了其在含水体系中对阴离子的传感性能,研究发现荧光探针 21 和 23 可通过氢键作用选择性识别 HSO_4^- ,引起传感分子的荧光增强。然而,Kumar 等^[42]否定了其作用方式和传感机理,重新研究了探针 21~23 的分子识别与传感性能,并且合成了化合物 24 作为参照。他们采用多种谱学手段证实 HSO_4^- 在含水体系中会导致 $\text{C}=\text{N}$ 水解,这是传感分子 21~24 实现对 HSO_4^- 识别与光化学检测的原因。反应型阴离子荧光探针结构见图 6。

Luo 等^[43]研究了喹啉-萘酰亚胺体系 25 的阴离子识别与传感性能,发现探针 24 可在含水体系中实现对 HSO_4^- 的高选择性识别,探针分子与 HSO_4^- 作用后荧光($\lambda_{\text{em}}=542 \text{ nm}$)增强 8 倍,是 HSO_4^- 的荧光增强型荧光探针分子。通过核磁滴定和质谱研究发现, HSO_4^- 在含水体现中可将 $\text{C}=\text{N}$ 水解,形成醛基喹啉和萘酰肼类混合物。该探针分子检测 HSO_4^- 的线性范围为 $5 \sim 50 \mu\text{mol/L}$,检出限为 $0.78 \mu\text{mol/L}$ 。而且,探针分子对 HSO_4^- 的响应时间较短(3.5 min),响应 pH 值较宽($6 \sim 8$),具有检测生物和环境中 HSO_4^- 的应用潜力。

Wang 等^[44]合成并研究了 BODIPY-希夫碱类化合物 26 在含水体系中的阴离子识别与传感性能,发现荧光探针 26 可通过紫外和荧光光谱高选择性检测 HSO_4^- ,是一类关-开型荧光探针分子。探针分子与 HSO_4^- 作用后荧光(533 nm)增强 116 倍,体系溶液发出绿色荧光。通过核磁滴定和高分辨质谱研究发现, HSO_4^- 在含水体现中可将探针 26 的 $\text{C}=\text{N}$ 水解,形成醛基 BODIPY 和萘胺类混合物。探针分子对

HSO_4^- 的响应时间为 2 min, 检出限为 $0.065 \mu\text{mol/L}$ 。该探针分子具有良好的水溶性和生物相容性, 成功应用于 HeLa 细胞中 HSO_4^- 的成像研究。此外, 他们进一步将探针分子涂覆在试纸上, 制成检测 HSO_4^- 的试纸。

硝基苯呋咱(Nitrobenzofurazan, NBD)是荧光传感研究中一类重要的荧光团, 其系列衍生物具有摩尔吸光系数大、荧光量子产率高、对环境变化灵敏以及荧光辐射波长在可见光区域等优点, 引起了广泛关注^[45]。Lin 等^[46]合成了 NBD-希夫碱类化合物 27, 并研究了该探针分子在含水体系中对阴离子识别作用和光化学传感行为, 发现探针 27 可通过比色和荧光双通道选择性检测 HSO_4^- , 是 HSO_4^- 的关-开型荧光探针。探针分子对 HSO_4^- 的响应时间为 1 min, 检出限为 $0.24 \mu\text{mol/L}$ 。核磁共振、质谱和 X-射线衍射检测结果表明, HSO_4^- 与探针 27 作用后导致 $\text{C}=\text{N}$ 水解, 这是实现 HSO_4^- 检测的机理。

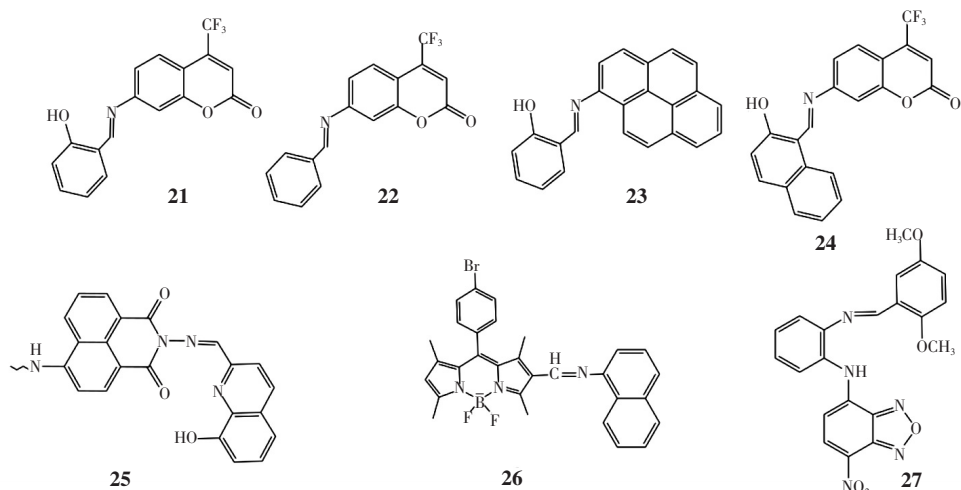


图 6 反应型阴离子荧光探针

Fig. 6 Reaction based fluorescent probes for anions

基于希夫碱 ($\text{C}=\text{N}$) 水解反应的 HSO_4^- 荧光探针相比于基于氢键作用的荧光探针分子具有明显的优势: (1) 希夫碱化合物的合成一般较为容易, 通常是将羰基化合物与胺(肼)类物质在乙醇/甲醇溶剂中一步反应得到, 产物在室温下一般不溶于醇类溶剂, 所以后处理较为简单; (2) 探针分子是通过化学反应识别检测 HSO_4^- , 具有很高的选择性和灵敏度, 能够应用到含水体系和实际样品中 HSO_4^- 的检测。因此, 希夫碱的水解反应提供了一种方便、快捷和专一的分析检测 HSO_4^- 的方法。

4 基于金属-配体的配位作用

Shen 等^[47,48]合成了氧杂蒽酮修饰的冠醚化合物 28, 研究发现该化合物可与多种金属离子形成配合物, 其中金属配合物 28a 和 28b 可选择性识别 HSO_4^- 。配合物 28 由于 PET 作用, 本身荧光比较弱, 当探针 28 与金属离子形成配合物 28a 和 28b, 金属离子会阻断 PET 过程, 所以金属配合物的荧光较强, 金属-配体的阴离子探针结构见图 7。当探针 28a 与 HSO_4^- 作用后, HSO_4^- 会将 Mg^{2+} 萃取出来, 形成 MgSO_4 , 同时释放出的质子可能会将冠醚中的氧质子化或者形成水合氢离子包裹在大环内, 导致体系荧光减弱, 从而实现对 HSO_4^- 的检测。探针 28b 与 HSO_4^- 作用后, Zn^{2+} 被萃取出来形成 ZnSO_4 , 导致体系荧光减弱, 达到分析检测 HSO_4^- 的目的。

近年来, 四苯基乙烯类化合物引起了极大关注, 四苯基乙烯具有特殊的荧光性能, 在溶液中荧光较弱或者没有荧光, 在固体状态下荧光较强, 被称为聚集诱导荧光。Zhang 等合成了四(吡啶基苯基)乙烯 29, 该化合物在溶液中荧光较弱, 在加入 4 倍量的 Hg^{2+} 后, 荧光增强, 但是依然较弱, 然后在体系中加入 HSO_4^- , 体系的荧光大幅度增强, 然而在探针 29 的溶液中只加入 HSO_4^- 并不能使体系荧光增强。研究表明, 探针 29 中吡啶氮原子首先与 Hg^{2+} 形成配合物, 然后再通过 HSO_4^- 互相连接, 形成新的聚集体, 导致体系荧光增强。这是首例阴阳离子协同调控四苯基乙烯荧光的报道, 对于合成新的四苯基乙烯类的离子

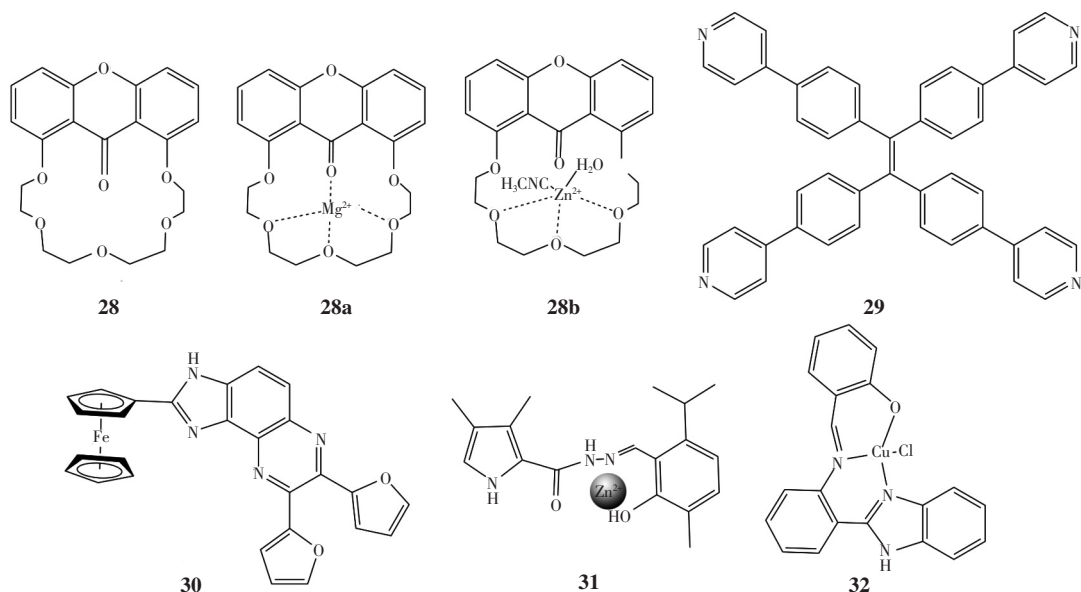


图 7 基于金属-配体配位作用的阴离子探针

Fig. 7 Anions probes based on metal-ligand coordination effect

对荧光探针有重要意义^[49]。Alfonso 等^[50]合成了二茂铁类荧光离子对配体 30, 该配体可与 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 在 CH_3CN 溶液中形成配合物, 这两类配合物可选择性识别 HSO_4^- , 与 HSO_4^- 作用后形成新的配合物, 分别使体系荧光增强 5 倍和 7 倍, 是 HSO_4^- 的关-开型荧光探针。但是, 该配合物无法实现含水体系和实际样品中 HSO_4^- 的检测, 实际应用受到限制。

Fegade 等^[51]报道了吡咯取代的水杨酰亚胺-锌离子配合物 31, 该配合物可在含水体系中选择性识别 HSO_4^- , 可通过紫外和荧光光谱双通道检测 HSO_4^- 。 HSO_4^- 与配合物作用后, 会诱发体系的 PET 过程, 使体系荧光减弱, 是开-关型荧光探针。该探针分子检测 HSO_4^- 的线性范围为 $0.2 \sim 80 \mu\text{mol/L}$, 检出限为 $0.04 \mu\text{mol/L}$, 具有良好的应用前景。

Sen 等^[52]合成了唑啉衍生物, 并与 Cu^{2+} 形成了水溶性无荧光的金属配合物 32, 可选择性与 HSO_4^- 作用形成螯合物, 使得体系荧光增强, 荧光量子产率由 0.07 增加到 0.51。 HSO_4^- 与配合物中 NH 两个原子通过分子间氢键形成稳定的六元环结构, 是通过螯合作用使得荧光增强过程。该探针分子检测 HSO_4^- 的线性范围为 $0.32 \sim 12.5 \mu\text{mol/L}$, 检出限为 $0.03 \mu\text{mol/L}$, 由于该配合物具有良好的生物相容性, 可应用于 Hela 细胞中 HSO_4^- 的检测。

5 总结与展望

近年来, HSO_4^- 光化学探针分子的研究已经取得了很大的进展, 大部分探针分子的识别机理是氢键作用, 使其很难应用到含水体系中, 限制了其实际应用。此外, 具有良好生物相容性, 适用于活细胞和活体内 HSO_4^- 成像检测的新型荧光分子探针还比较少。 HSO_4^- 探针分子的研究应侧重以下两个方面: (1) 通过设计合成新的探针母体和信号响应基团, 制备稳定性高、选择性好、能够在含水体系中检测 HSO_4^- , 并且具有良好生物相容性的探针分子, 可实现在含水体系和生物体系的识别检测和成像, 发展新型的基于希夫碱水解反应和其它反应型的探针分子可能实现这一目标; (2) 探针分子器件化, 有机探针分子与纳米材料、高分子材料等结合, 发展器件化的探针分子, 实现含水体系和实际样品中 HSO_4^- 的检测。

References

- 1 Busschaert N, Caltagirone C, Van Rossom W, Gale P A. *Chem. Rev.*, **2015**, 115(15): 8038–8155
- 2 Li A, Wang J, Wang F, Jiang Y. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39: 3729–3745
- 3 Duke R, Veale E, Pfeffer F, Kruger P, Gunnlaugsson T. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39: 3936–3953

- 4 Gale P. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39: 3746–3771
- 5 Sakai R, Satoh T, Kakuchi T. *Polym. Rev.*, **2017**, 57: 159–174
- 6 Moragues M, Martínez-Mañez R, Sancenón F. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40: 2593–2643
- 7 Santos-Figueroa L E, Moragues M E, Climent E, Agostini A, Martinez-Manez R, Sancenon F. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42: 3489–3613
- 8 Martinez-Manez R, Sancenon F. *Chem. Rev.*, **2003**, 103: 4419–4476
- 9 Wang L Y, Yang L L, Cao D R. *J. Fluoresc.*, **2014**, 24: 1347–1355
- 10 Mukherjee M, Pal S, Sen B, Lohar S, Banerjee S, Banerjee S, Chattopadhyay P. *RSC Adv.*, **2014**, 4: 27665–27673
- 11 Li Q, Yue Y, Guo Y, Shao S J. *Sens. Actuators B*, **2012**, 173: 797–801
- 12 Yang S T, Liao D J, Chen S J, Hu C H, Wu A T. *Analyst*, **2012**, 137: 1553–1555
- 13 Erdemir S, Tabakci B, Tabakci M. *Sens. Actuators B*, **2016**, 228: 109–116
- 14 Paul S, Karar M, Mitra S, Sher Shah S A, Majumdar T, Mallick A. *Chem. Select.*, **2016**, 1: 5547–5553
- 15 Lu W, Chen D, Jiang H, Jiang L M, Shen Z Q. *J. Polym. Sci. A*, **2012**, 50: 590–598
- 16 Lu W, Zhang M Y, Liu K Y, Fan B, Xia Z, Jiang L M. *Sens. Actuators B*, **2011**, 160: 1005–1010
- 17 Sessler J L, Katayev E, Pantos G D, Ustynyuk Y A. *Chem. Commun.*, **2004**: 1276–1277
- 18 Mallick A, Katayama T, Ishibasi Y, Yasuda M, Miyasaka H. *Analyst*, **2011**, 136: 275–277
- 19 He X M, Hu S Z, Liu K, Guo Y, Xu J, Shao S J. *Org. Lett.*, **2006**, 8: 333–336
- 20 Sain D, Kumari C, Kumar A, Dey S. *Supramol. Chem.*, **2016**, 28: 239–248
- 21 Wan C F, Yang S, Lin H Y, Chang Y J, Wu, A T. *Luminescence*, **2014**, 29: 500–503
- 22 Boens N, Leen V, Dehaen W. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41: 1130–1172
- 23 Ulrich G, Ziesel R, Harriman A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47: 1184–1201
- 24 Loudet A, Burgess, K. *Chem. Rev.*, **2007**, 107: 4891–4932
- 25 Li Q, Guo Y, Shao S J. *Analyst*, **2012**, 137: 4497–4501
- 26 LYU Jian-Quan, HE Xi-Wen, CHEN Lang-Xing, LAI Jia-Ping. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2001**, 29(11): 1336–1344
吕鉴泉, 何锡文, 陈朗星, 赖家平. *分析化学*, **2001**, 29(11): 1336–1344
- 27 Chawla H M, Sahu S N, Shrivastava, R. *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48: 6054–6058
- 28 Nam K C, Kang S O, Jeong H S, Jeon S. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40: 7343–7346
- 29 Zhang D W, Jiang X Z, Dong Z Y, Yang H Q, Martinez A, Gao G H. *Tetrahedron*, **2013**, 69: 10457–10462
- 30 Song N R, Moon J H, Choi J, E J Jun, Kim Y, Kim S J, Lee J Y, Yoon J. *Chem. Sci.*, **2013**, 4: 1765–1771
- 31 Sen B, Mukherjee M, Pal S, Mandal S K, Hundal M S, Khuda-Bukhsh A R, Chattopadhyay P. *RSC Adv.*, **2014**, 4: 15356–15362
- 32 Kaur P, Kaur H, Singh K. *Analyst*, **2013**, 138: 425–428
- 33 Li P, Zhang Y M, Lin Q, Li J Q, Wei T B. *Spectrochim. Acta A*, **2012**, 90: 152–157
- 34 Alfonso M, Tárraga A, Molina P. *Org. Lett.*, **2011**, 13: 6432–6435
- 35 Xue W J, Li L, Li Q, Wu A X. *Talanta*, **2012**, 88: 734–738
- 36 Chen X Q, Pradhan T H, Wang F, Kim J S, Yoon J. *Chem. Rev.*, **2012**, 112(3): 1910–1956
- 37 Rull-Barrull J, d'Halluin M, Le Grogne E, Felpin F X. *Chem. Commun.*, **2016**, 52: 2525–2528
- 38 Kaur R, Singh J, Saini A, Singh N, Kaur N. *RSC Adv.*, **2014**, 4: 48004–48011
- 39 Chopra S, Singh J, Singh N, Kaur N. *Anal. Methods*, **2014**, 6: 9030–9036
- 40 Lu W, Zhou J T, Liu K Y, Chen D, Jiang L M, Shen Z Q. *J. Mater. Chem. B*, **2013**, 1: 5014–5020
- 41 Kim H J, Bhuniya S, Mahajan R K, Puri R, Liu H G, Ko K C, Lee J Y, Kim J S. *Chem. Commun.*, **2009**: 7128–7130
- 42 Kumar V, Kumar A, Diwan U, Upadhyay K K. *Chem. Commun.*, **2012**, 48: 9540–9542
- 43 Luo Z L, Yin K, Yu Z, Chen M X, Li Y, Ren J. *Spectrochim. Acta A*, **2016**, 169: 38–44
- 44 Wang L Y, Ou J J, Fang G P, Cao D R. *Sens. Actuators B*, **2016**, 222: 1184–1192
- 45 GU Zhen-Yuan, XU Qin-Chao, XING Guo-Wen. *Prog. Chem.*, **2013**, 25(8): 1302–1312
古振远, 徐勤超, 邢国文. *化学进展*, **2013**, 25(8): 1302–1312
- 46 Lin C Y, Huang K F, Yen Y P. *Spectrochim. Acta A*, **2013**, 115: 552–558
- 47 Shen R, Pan X B, Wang H F, Wu J C, Tang N. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, 11: 318–322

- 48 Shen R, Pan X B, Wang H F, Y L H, Wu J C, Tang N. *Dalton Trans.* , **2008**: 3574–3581
- 49 Huang G X, Zhang G X, Zhang D Q. *Chem. Commun.* , **2012**, 48: 7504–7506
- 50 Alfonso M, Espinosa A, Tarraga A, Molina P, *Chem. Commun.* , **2012**, 48: 6848–6850
- 51 Fegade U, Bhosale J, Sharma H, Singh N, Bendre R, Kuwar A. *J. Fluoresc.* , **2015**, 25: 819–824
- 52 Sen B, Mukherjee M, Pal S, Sen S, Chattopadhyay P, *RSC Adv.* , **2015**, 5: 50532–50539

Progress on Optical Probes for Hydrogen Sulfate Anion Sensing

LI Qian^{*1}, SHAO Shi-Jun²

¹(College of Agronomy, Gansu Agricultural University, Gansu Provincial Key Laboratory of Aridland Crop Science, Plant Production Experimental Education Demonstration Center, Lanzhou 730070, China)

²(Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources and Key Laboratory for Natural Medicine of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract The hydrogen sulfate plays an important role in biological and environmental areas and can contaminate the environment, which will cause harm to human body. Thus it is of primary importance to detect hydrogen sulfate with high selectivity and sensitivity. Among these methods for detection of hydrogen sulfate, the optical chemosensor based on molecular recognition is desirable with unique advantage. Anions optical sensing systems are predominantly attractive due to their simplicity, high degree of specificity, low detection limits, easy on-line analysis and especial colorimetric recognition and in situ detection. Herein, the progress during the last decades of optical chemosensors and probes for hydrogen sulfate based on the recognizing mechanism is summarized. The further research orientations are also prospected.

Keywords Hydrogen sulfate; Molecular recognition; Colorimetric recognition; Fluorescent probe; Review

(Received 18 February 2017; accepted 1 June 2017)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20972170, 21275150).