



文章栏目：环境监测技术

DOI 10.12030/j.cjee.202111168

中图分类号 X832

文献标识码 A

陈红硕. 新型吡啶鎓盐分子的合成及其对 Fe^{3+} 的检测[J]. 环境工程学报, 2022, 16(5): 1730-1736. [CHEN Hongshuo. Syntheses of novel pyridinium salt and its performance on ferric ion detection[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(5): 1730-1736.]

新型吡啶鎓盐分子的合成及其对 Fe^{3+} 的检测

陈红硕[✉]

中国昆仑工程有限公司, 北京 100037

摘 要 针对水中铁离子 (Fe^{3+}) 检测存在使用有毒溶剂、对设备要求较高、检测限高等缺点, 以四联吡啶和 5-溴甲基-间苯二甲酸二甲酯为原料, 以 N,N-二甲基甲酰胺为溶剂, 通过亲核取代和水解反应制备出一种新型的铁离子检测探针——吡啶鎓盐分子。运用一系列的表征技术分析吡啶鎓盐分子的性质, 并通过实验探索了共存离子、 Fe^{3+} 的浓度等对吡啶鎓盐分子识别 Fe^{3+} 的影响。表征实验结果表明, 吡啶鎓盐分子结构具有三齿吡啶氮和羧基, 使其与 Fe^{3+} 之间具有很高的亲和力, 可以与 Fe^{3+} 配位形成金属络合物。识别实验结果表明, 吡啶鎓盐分子对 Fe^{3+} 的络合显色实现了对 Fe^{3+} 的专一性检测, 其检测限为 $4.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 在 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 K^{+} 等多种干扰离子存在条件下, 对 Fe^{3+} 仍具有良好的识别效果, 体现出较强的抗干扰性能。综上所述, 新型吡啶鎓盐分子结构中具有三齿吡啶氮和羧基, 使其对水中 Fe^{3+} 具有易识别、灵敏度高、选择性好等优点。

关键词 吡啶鎓盐分子; 亲核取代; 金属络合物; Fe^{3+} 检测

铁可参与各种生物过程, 如氧气运输、酶转化和 DNA/RNA 修复等^[1-5]。但过量的铁会导致各种疾病, 如细胞损伤、肝炎、器官功能障碍、阿尔茨海默病、帕金森病等。因此, 定量检测铁对于监测细胞代谢和了解生物反应的机制具有重要意义^[6-10], 快速、灵敏、简便地测定铁离子 (Fe^{3+}) 至关重要。

目前, 针对 Fe^{3+} 的检测方法主要有原子吸收光谱、荧光技术、电化学及比色等^[11-18], 所依据的检测原理主要包括氧化、填充、d-d 跃迁等。其中, 原子吸收光谱、荧光技术、电化学 3 种方法在使用有毒溶剂、对设备要求较高、检测限高等缺点。相对其他检测方法而言, 比色法具有易识别、灵敏度高、选择性好等优点, 因此也是当下研究较多的领域。但是传统的比色法主要使用邻二氮菲试剂和硫氰化钾试剂来检测铁离子, 存在使用稳定性差的缓冲溶液、用量不准、检测限高等缺点^[19-20], 因此, 选择合适的比色试剂用于 Fe^{3+} 的检测成为研究焦点。

四联吡啶分子具有三齿吡啶氮原子的结构, 能与金属离子进行配位^[21-22]。羧基作为配体也易与金属离子进行配位^[23-25]。本研究以四联吡啶和 5-溴甲基-间苯二甲酸二甲酯为原料, 以 N,N-二甲基甲酰胺为溶剂, 通过亲核取代和水解反应制备吡啶鎓盐分子, 用于识别水中的 Fe^{3+} 。

1 材料与方法

1.1 实验原料

四联吡啶和 5-溴甲基-间苯二甲酸二甲酯购于南京黄龙化工科技有限公司, 均为分析纯。氢溴

收稿日期: 2021-11-28; 录用日期: 2022-02-06

作者简介: 陈红硕 (1988—), 男, 博士, 工程师, chen hongshuo2011@163.com; ✉通信作者

酸购于阿拉丁试剂有限公司, 为分析纯。 N,N -二甲基甲酰胺, 乙醇购于北京化工厂, 均为分析纯。各种金属离子溶解在蒸馏水中, 室温保存备用。

1.2 实验方法

一溴化 4'-(N -(3,5-二甲酯基-苯亚甲基)-4-吡啶基)-2,2':6',2''-三联吡啶分子 (吡啶鎓盐分子 D-COOCH_3) 的制备: 主要通过 4'-(4-吡啶基)-2,2':6',2''-三联吡啶与 5-溴甲基-间苯二甲酸二甲酯在 N,N -二甲基甲酰胺溶剂中发生亲核取代而制备。具体操作如下: 将 4'-(4-吡啶基)-2,2':6',2''-三联吡啶 (0.75 g, 2.5 mmol) 与 5-溴甲基-间苯二甲酸二甲酯 (1.15 g, 4 mmol) 溶于 10 mL N,N -二甲基甲酰胺溶剂中, 加热至 90°C , 反应 8 h, 至产生大量白色沉淀, 反应结束后, 趁热过滤, 用乙醇洗涤 3 次, 放入 70°C 烘箱中烘干, 得到白色固体, 产率为 75%。

一溴化 4'-(N -(3,5-二羧基-苯亚甲基)-4-吡啶基)-2,2':6',2''-三联吡啶分子 (吡啶鎓盐分子 D-COOH) 的制备 (图 1): 主要通过酯基的水解反应得到。具体操作如下: 将 3 g 吡啶鎓盐 D-COOCH_3 分子和 15 mL 溴化氢水溶液放入反应釜中, 搅拌 30 min, 放入 90°C 烘箱中; 反应 3 d, 降温 1 d, 过滤, 分别得到浅黄色晶体, 产率为 90%。

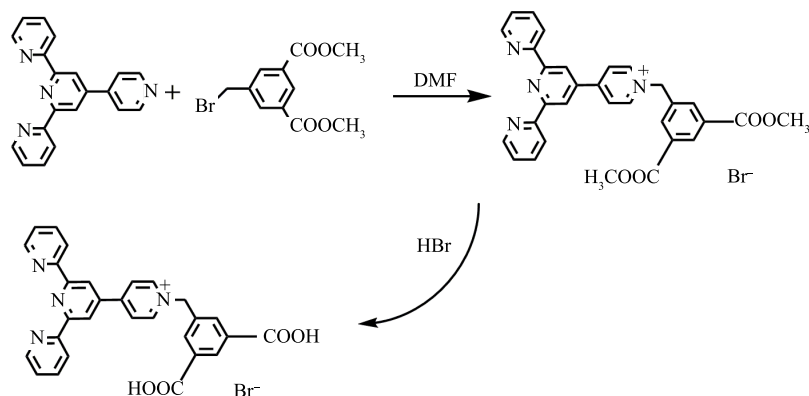


图 1 吡啶鎓盐分子 D-COOH 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of pyridinium salt D-COOH

Fe^{3+} 的检测: 配制 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe^{3+} 溶液, 再逐步稀释成不同浓度 (1.0×10^{-5} 、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 Fe^{3+} 溶液, 待用。取 $1 \mu\text{L}$ D-COOH 溶液加入到不同浓度的 Fe^{3+} 溶液中, 测定体系的吸收光谱。

选择性实验: 取 3 mL $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同的金属离子溶液 (Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 K^{+}) 与 $1 \mu\text{L}$ D-COOH 溶液混合, 测定其吸收光谱。

抗干扰实验: 分别取 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe^{3+} 溶液和 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 其他离子 (Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 K^{+}) 的溶液 (比例为 1:5 混合) 后, 取 $1 \mu\text{L}$ D-COOH 溶液加入到上述混合溶液中, 测定体系的吸收光谱。

1.3 分析方法

红外光谱分析由傅里叶转换红外光谱 (FT-IR) 测试: 采用 KBr 压片法, 在 Nicolet iS10 型红外光谱仪上测试, 测试波数为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。核磁共振氢谱在 Bruker Ascend 400M 仪器上进行测试。液体紫外在 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计上测试, 测量波长为 $190 \sim 600 \text{ nm}$ 。在一组比色管中, 分别加入不同浓度的 Fe^{3+} 标准溶液, 按实验方法测量体系的吸光度, 绘制校准曲线^[26-27]。检测限 (LOD) 按照式 (1) 计算。

$$L_{\text{LOD}} = \frac{3s}{k} \quad (1)$$

式中: L_{LOD} 为检测限数值; s 为测定 10 个空白样品的标准偏差; k 为斜率。

2 结果与讨论

2.1 D-COOH 的合成与表征

1) 红外光谱分析。由图2可以看出: $1\,726\text{ cm}^{-1}$ 为酯基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, $1\,641\text{ cm}^{-1}$ 为吡啶鎓盐的 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动, $1\,583$ 、 $1\,548$ 、 $1\,444\text{ cm}^{-1}$ 为吡啶环与苯环的特征骨架伸缩振动; $1\,704\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 为吡啶鎓盐的 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动, $1\,583$ 、 $1\,545$ 、 $1\,470\text{ cm}^{-1}$ 为吡啶环与苯环的特征骨架伸缩振动; 有机分子 D-COOCH_3 和 D-COOH 在 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 左右都有吡啶鎓盐特征的吸收峰, 即 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰。在 D-COOCH_3 、 D-COOH 这2个有机分子中, 有机官能团从酯基变到羧基, 极性增加, 导致红外吸收带向低波数移动, 因此酯基中羰基的吸收峰在 $1\,726\text{ cm}^{-1}$, 羧基中羰基的吸收峰在 $1\,704\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,709\text{ cm}^{-1}$ 。这说明该吡啶鎓盐分子结构中具有三齿吡啶氮和羧基。

吡啶鎓盐分子 D-COOH 结构具有三齿吡啶氮和羧基, 其与 Fe^{3+} 之间具有很高的亲和力, 可以与 Fe^{3+} 配位形成金属络合物。由图3可以看出, 417 cm^{-1} 和 516 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 $\text{Fe}-\text{N}$ 、 $\text{Fe}-\text{O}^{[28]}$ 。说明 Fe^{3+} 与 D-COOH 中的吡啶氮和羧基氧发生配位反应, 形成三价铁的配合物 Fe-D-COOH 。

2) 紫外光谱分析。对比原料与 D-COOH 的液体紫外吸收(图4), 在液体紫外中 D-COOH 在 280 nm 、 330 nm 左右有吸收。 280 nm 处的吸收归属于吡啶环与吡啶鎓盐之间的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 330 nm 左右的吸收峰归属于吡啶环分子内的电荷转移^[29-30]。

3) 核磁共振氢谱分析。由图5可看出, 化学位移 13.5 处出现2个H, 归属于 $-\text{COOH}$ 中的H; 化学位移 9.48 处出现2个H, 归属于图5中g位置的H; 化学位移 8.89 处出现2个H, 归属于e位置的H; 化学位移 8.84 处出现2个H, 归属于f位置的H; 化学位移 8.78 处出现2个H, 归属于a位置的H; 化学位移 8.68 处出现2个H, 归属于d位置的H; 化学位移 8.51 处出现3个H, 分别归属于i、h位置的H; 化学位移 8.12 处出现2个H, 归属于c位置的H; 化学

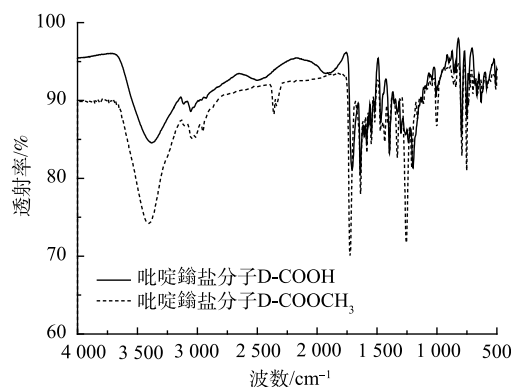


图2 吡啶鎓盐分子 D-COOCH_3 与 D-COOH 的红外谱图对比

Fig. 2 Comparison of infrared spectra of pyridinium salt D-COOCH_3 and D-COOH

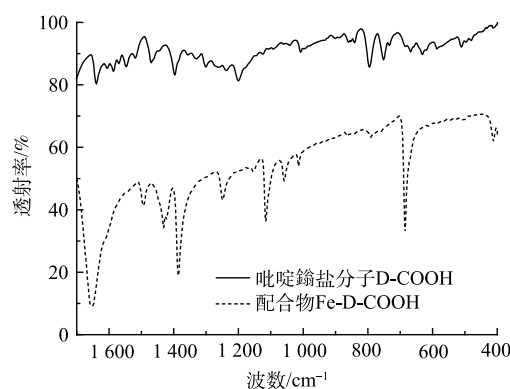


图3 吡啶鎓盐分子 D-COOH 与配合物 Fe-D-COOH 红外谱图对比

Fig. 3 Comparison of infrared spectra of pyridinium salt D-COOH and coordination compound Fe-D-COOH

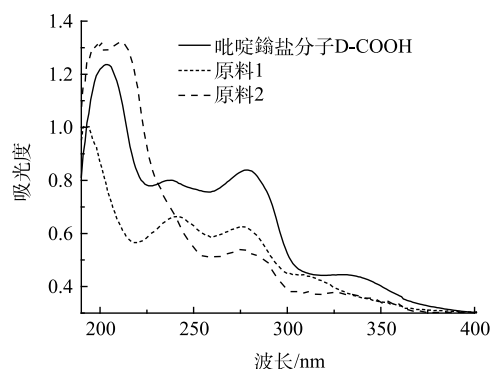


图4 原料与吡啶鎓盐分子 D-COOH 的紫外吸收对比

Fig. 4 Comparison of ultraviolet absorption spectra between raw materials and pyridinium salt D-COOH

位移 7.61 处出现 2 个 H, 归属于 b 位置的 H; 化学位移 6.07 处出现 2 个 H, 归属于 $-\text{CH}_2-$ 中的 H。

4) 电子透射分析。由图 6 可以看出, 当粒径均为 $1\ \mu\text{m}$ 时, D-COOH 与 Fe^{3+} 形成配合物 Fe-D-COOH, 两者形态发生变化, 由层状结构变为细小的条状, 且分散良好。

2.2 D-COOH 对 Fe^{3+} 的检测

1) 识别与检测限实验。由于制备的吡啶鎓盐分子具有三齿吡啶氮和羧基, 因而可实现对 Fe^{3+} 的比色检测。如图 7 所示, 当 Fe^{3+} 的浓度为 $1.0 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液立即由无色变为蓝色, 说明吡啶鎓盐分子对 Fe^{3+} 有良好的响应。对反应溶液进行液体紫外测试, 发现在 $600\ \text{nm}$ 处有新的吸收峰, 该吸收峰归属于三价铁离子与 D-COOH 络合形成的物质, 其发生 d-d 跃迁使其显色。由上述红外谱图可以看出, $417\ \text{cm}^{-1}$ 和 $516\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别归属于 $\text{Fe}-\text{N}$ 、 $\text{Fe}-\text{O}$ [28]。这说明三价铁离子与 D-COOH 中的吡啶氮和羧基氧发生配位作用, 形成三价铁的配合物。对不同浓度的 Fe^{3+} 进行检测, 发现在 $1.0 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的时候仍能观察到颜色的变化 (图 7)。

在一组比色管中, 分别加入不同量的 Fe^{3+} 标准溶液, 按实验方法测量体系的吸光度, 绘制校准曲线, 如图 8 所示, 线性浓度为 $0 \sim 10\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可决系数 $R^2 = 0.992\ 0$, 其线性回归方程如式 (2) 所示。

$$y = 0.006\ 2x - 0.001\ 2 \quad (2)$$

式中: x 为浓度; y 为吸光度。

对试剂空白进行 10 次测定, 求得标准偏差 $s = 1 \times 10^{-3}$, 检测限 ($3s/k$) 为 $0.48\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 8)。由表 1 可以看出: 与以金属锌环化合物 [31]、Ln-MOF [32]、磷腈 [33]、MOF [34]、Eu-MOF-吡啶 [35] 为检测试剂的荧光法相比较, D-COOH 显示出更低的检测限; 而与以有机纳米片 [36] 为检测试剂的荧光法相比较, D-COOH 虽然检测限更高, 但其所用检测溶剂为水, 有效避免了有毒溶剂的使用。同时, 与以苯并咪唑 [27] 为检测试剂的比色法相比较, D-COOH 具有检测线低、使用无污染的水为溶剂的优点。

2) 专一性实验。为了验证在其他金属离子存在的情况下吡啶鎓盐分子对 Fe^{3+} 的检测具有专一性, 分别检测了 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 K^+ 等多种干扰性金属离子对吡啶鎓盐分子识别信号的影响, 各金属离子的浓度均为 $1.0 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 结果如图 9 所示。可以看出, 除 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 遇吡啶鎓盐分子出现新的信号, 其余离子对吡啶鎓盐分子都没有新增的信号。为排除 Fe^{2+} 被氧

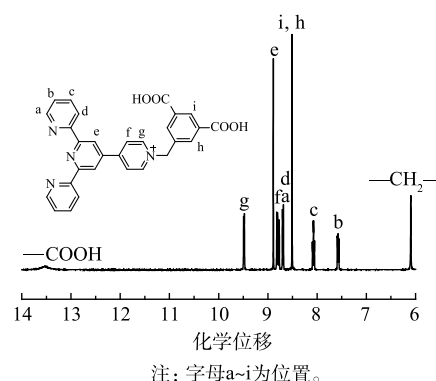


图 5 D-COOH 的核磁共振氢谱 (^1H NMR)

Fig. 5 ^1H NMR of D-COOH

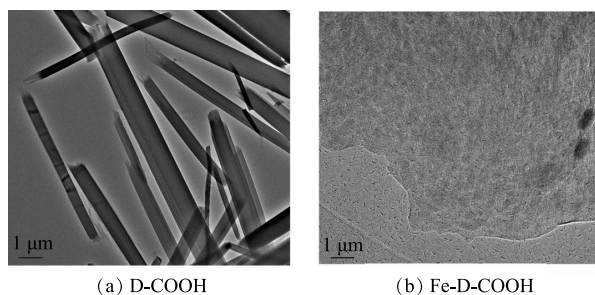


图 6 D-COOH 与 Fe-D-COOH 的电子透射显微镜

Fig. 6 Transmission electron microscope images of D-COOH and Fe-D-COOH

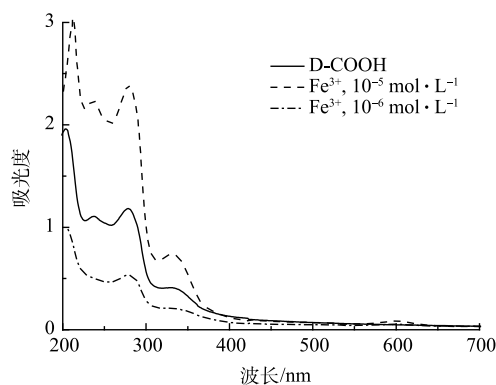


图 7 三价铁离子的最低检测限

Fig. 7 The lowest detection limit of Fe^{3+}

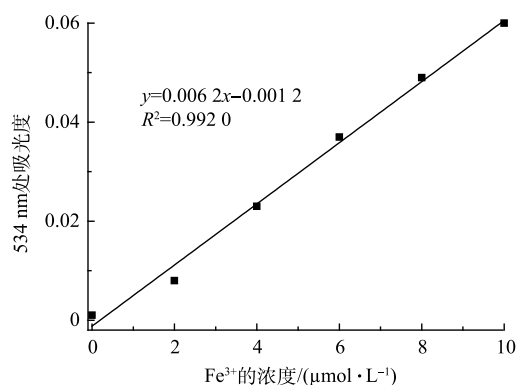
图8 Fe^{3+} 浓度与吸光度的线性关系Fig. 8 Linear relationship between Fe^{3+} concentration and absorbance

表1 D-COOH比色法与其他检测法的对比

Table 1 Comparison of D-COOH colorimetric method with other detection methods

检测试剂	溶剂	Fe^{3+} 检测限/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
有机纳米片	TPE-BIMEG和994 μL HPES	0.1×10^{-9}
金属锌环化合物	N,N-二甲基甲酰胺	2.5×10^{-6}
Ln-MOF	乙醇	1.0×10^{-5}
磷腈	四氢呋喃/水	4.8×10^{-6}
MOF	N,N-二甲基甲酰胺	1.7×10^{-4}
Eu-MOF	N,N-二甲基甲酰胺	3.3×10^{-7}
Eu-MOF-吡啶	水	5.0×10^{-4}
苯并咪唑	三异丙基乙磺酰和N,N-二甲基甲酰胺	1.2×10^{-6}
D-COOH	水	4.8×10^{-7}

化成 Fe^{3+} , 使吡啶鎓盐分子在 600 nm 出现新的信号, 在氮气氛围下进一步检测。实验结果表明, Fe^{2+} 对吡啶鎓盐分子检测 Fe^{3+} 不存在干扰。这说明实验制备的吡啶鎓盐分子对 Fe^{3+} 有专一性响应。

3) 抗干扰性实验。为了验证在多种金属离子存在下吡啶鎓盐分子对 Fe^{3+} 的抗干扰性情况, 以 D-COOH(空白 1)、 Fe^{3+} 溶液(空白 2)、单独 Fe^{3+} 与吡啶鎓盐混合溶液(空白 3)三者做为参比对象, 检测了 Fe^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 K^{+} 等多种干扰性金属离子与 Fe^{3+} 混合后对吡啶鎓盐分子识别信号的影响, 各金属离子的浓度均为 $1.0\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 结果如图 10 所示。可以看出, 即使其他金属离子浓度与 Fe^{3+} 的比例增加到 5:1, 吡啶鎓盐分子仍然显示出对 Fe^{3+} 具有很好的识别性能, 在 600 nm 处出现新的吸收峰。进一步观察图 10, 发现在 Cu^{2+} 干扰组, 溶液的吸光度明显降低, 这表明 Cu^{2+} 对吡啶鎓盐分子检测 Fe^{3+} 产生了一定的干扰, 但仍可较为灵敏的检测出 Fe^{3+} 。上述实验结果说明实验制备的吡啶鎓盐分子对 Fe^{3+} 检测具有较强的抗干扰能力。

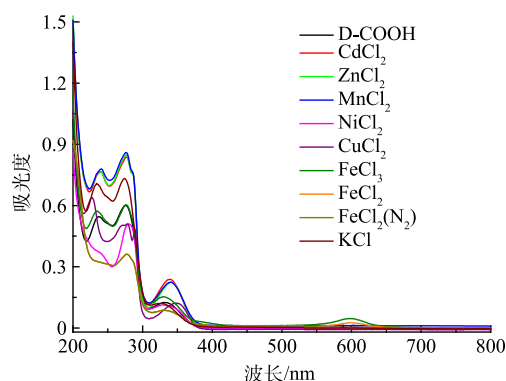
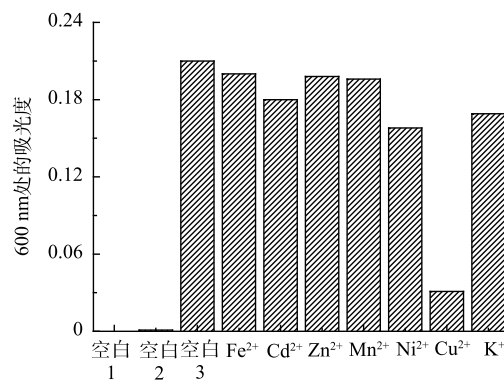


图9 D-COOH对多种金属离子的选择性

Fig. 9 Selectivity of D-COOH to various metal ions

图10 D-COOH对 Fe^{3+} 的抗干扰性Fig. 10 Anti-interference of D-COOH to Fe^{3+}

3 结论

1) 以四联吡啶和5-溴甲基-间苯二甲酸二甲酯为原料, 以 N,N-二甲基甲酰胺为溶剂, 通过亲核取代和水解反应制备了吡啶鎓盐分子, 该分子结构具有三齿吡啶氮和羧基, 与 Fe^{3+} 之间具有很高的亲和力, 可以与 Fe^{3+} 配位形成金属络合物, 使其显色。

2) 吡啶鎓盐分子对 Fe^{3+} 的络合显色实现了对 Fe^{3+} 的专一性检测, 其检测限为 $4.8\times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

吡啶鎓盐分子在 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 K^{+} 等多种干扰离子的存在下, 仍表现出较好的识别效果, 具有较强的抗干扰性能。

3) 使用吡啶鎓盐分子作为比色法检测试剂, 相对于其他检测方法具有易识别、灵敏度高、绿色环保、选择性好等优点。

参考文献

- [1] ANDREWS N C N. Disorders of iron metabolism[J]. The New England Journal of Medicine, 1999, 341: 1986-1995.
- [2] HAASJ D, BROWNLIE T J. Iron deficiency and reduced work capacity: A critical review of the research to determine a causal relationship[J]. Journal of Nutrition, 2001, 131: 676-690.
- [3] TESFALDETZ O, VAN STADENJ F, STEFAN R I. Sequential injection spectrophotometric determination of iron as $\text{Fe}(\text{II})$ in multivitamin preparations using 1, 10-phenanthroline as complexing agent[J]. Talanta, 2004, 64(5): 1189-1195.
- [4] AKATSUKA K, MCLAREN J W, LAM J W, et al. Determination of iron and ten other trace elements in the Open Ocean Seawater reference material NASS-3 by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1992, 7: 889-894.
- [5] ELROD V A, JOHNSON K S, COALE K H. Determination of subnanomolar levels of iron(II) and total dissolved iron in seawater by flow injection analysis with chemiluminescence detection[J]. Analytical Chemistry, 1991, 63(9): 893-898.
- [6] PERLMUTTER J S, TEMPEL L W, BLACK K J, et al. MPTP induces dystonia and parkinsonism. Clues to the pathophysiology of dystonia[J]. Neurology, 1997, 49(5): 1432-1436.
- [7] AISEN P, WESSLING-RESNICK M, LEIBOLD E A. Iron metabolism[J]. Current Opinion in Chemical Biology, 1999, 3(2): 200-206.
- [8] MOON S Y, NA R C, KIM Y H, et al. New Hg^{2+} -selective chromo- and fluoroionophore based upon 8-hydroxyquinoline[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2004, 69: 181-183.
- [9] PRODI L, BARGOSSO C, MONTALTI M, et al. An effective fluorescent chemosensor for mercury ions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(28): 6769-6770.
- [10] ZHOU G, WANG H, YANG M, et al. An NBD fluorophore-based colorimetric and fluorescent chemosensor for hydrogen sulfide and its application for bioimaging[J]. Tetrahedron, 2013, 69(2): 867-870.
- [11] SEN S, SARKAR S, CHATTOPADHYAY B, et al. A ratiometric fluorescent chemosensor for iron: Discrimination of Fe^{2+} and Fe^{3+} and living cell application[J]. The Analyst, 2012, 137(14): 3335-3342.
- [12] KUMAR M, KUMAR N, BHALLA V. FRET-induced nanomolar detection of Fe^{2+} based on cinnamaldehyde-rhodamine derivative[J]. Tetrahedron Letters, 2011, 52(33): 4333-4336.
- [13] HONG Y, XIONG H, LAM J W, et al. Fluorescent bioprobes: structural matching in the docking processes of aggregation-induced emission fluorogens on DNA surfaces[J]. Chemistry-A European Journal, 2010, 16: 1232-1245.
- [14] LM A, YI A, SY A, et al. Recent advances and progress of fluorescent bio-/chemosensors based on aggregation-induced emission molecules[J]. Dyes and Pigments, 2019, 162: 611-623.
- [15] ABBASPOUR A, KHAJEHZADEH A, GHAFFARINEJAD A. Development of a new method based on scanner electrochemistry: Applied for the speciation of iron(II) and iron(III)[J]. Analytical Methods, 2011, 3(10): 2268-2272.
- [16] KATO D, ODA A, TANAKA M, et al. Poly- ϵ -lysine modified nanocarbon film electrodes for LPS detection[J]. Electroanalysis, 2014, 26(3): 618-624.
- [17] ION A, BUDA M, MOUTET J, et al. Coordination of ferrocenyl ligands bearing bipy subunits: electrochemical, structural and spectroscopic studies[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2002: 1357-1366.
- [18] KUMAR S A, THAKUR N, PARAB H J, et al. A visual strip sensor for determination of iron[J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 851: 87-94.
- [19] 廖滢滢. 邻二氮菲分光光度法测定水中铁离子含量实验设计[J]. 化工管理, 2008, 21(4): 72-73.
- [20] 陆燕海. 审视 $\text{KSCN}/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液检验铁离子的实验[J]. 化学教学, 2011, 7(1): 52-53.
- [21] SAHA S, SANTRA S, GHOSH P. Cu^{II} -templated threading of a bis-amide-tris-amine macrocycle by substituted 2, 2'-bipyridyl derivatives assisted by strong π - π stacking and second-sphere H-bonding interactions[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2014, 12: 2029-2037.
- [22] FU Z, CHEN Y, ZHANG J, et al. Correlation between the photoactive character and the structures of two novel metal organic frameworks[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(22): 7895-7897.
- [23] SUN Y Q, ZHANG J, JU Z F, et al. Two-dimensional noninterpenetrating transition metal coordination polymers with large honeycomb-like hexagonal cavities constructed from a carboxybenzyl viologen ligand[J]. Crystal Growth & Design, 2005, 5(5): 1939-1943.
- [24] HIGUCHI M, TANAKA D, HORIKE S, et al. Porous coordination polymer with pyridinium cationic surface $[\text{Zn}_2(\text{tpa})_2(\text{cpb})]$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(30): 10336-10337.
- [25] YAO Q X, JU Z F, JIN X H, et al. Novel polythreaded coordination polymer: From an armed-polyrotaxane sheet to a 3D

- polypseudorotaxane array, photo- and thermochromic behaviors[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(4): 1266-1268.
- [26] 周杉杉, 李人宇, 马文慧. Zn^{2+} -邻菲罗啉-达旦黄体系光度法测定食盐中锌[J]. *中国调味品*, 2012, 37(1): 69-73.
- [27] KIM Y S, LEE J J, LEE S Y, et al. A highly sensitive benzimidazole-based chemosensor for the colorimetric detection of Fe(II) and Fe(III) and the fluorometric detection of Zn(II) in aqueous media[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 61505-61515.
- [28] NAKMOTO K Z. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*[M]. Third Edition. John Wiley & Sons, 1978.
- [29] JIN X H, CHEN C, REN C X, et al. Bright white-light emission from a novel donor-acceptor organic molecule in the solid state via intermolecular charge transfer[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(98): 15878-15881.
- [30] CHEN C, JIN X H, ZHOU X J, et al. Photo-facilitated aggregation and correlated color temperature adjustment of single component organic solid state white-light emitting materials[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(17): 4563-4569.
- [31] KUMAR G, GUDA R, HUSAIN A, et al. A functional Zn(II) metallacycle formed from an N-heterocyclic carbene precursor: A molecular sensor for selective recognition of Fe^{3+} and IO_4^- ions[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56: 5017-5025.
- [32] XU H, HU H C, CAO C S, et al. Lanthanide organic framework as a regenerable luminescent probe for Fe^{3+} [J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54: 4585-4587.
- [33] KAGIT R, YILDIRIM M, OZAY O, et al. Phosphazene based multicentered naked-eye fluorescent sensor with high selectivity for Fe^{3+} ions[J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53: 2144-2151.
- [34] WANG B, YANG Q, GUO C, et al. Stable Zr(IV)-based metal-organic frameworks with predesigned functionalized ligands for highly selective detection of Fe(III) ions in water[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 10286-10295.
- [35] ZHOU Z X, LI L, LI H H, et al. A flexible Eu(III)-based metal-organic framework: Turn-off luminescent sensor for the detection of Fe(III) and picric acid[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42: 12403-12409.
- [36] YANGY, WANG X, CUI Q, et al. Self-assembly of fluorescent organic nanoparticles for iron(III) sensing and cellular imaging[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 7440-7448.
- (责任编辑: 郑晓梅)

Syntheses of novel pyridinium salt and its performance on ferric ion detection

CHEN Hongshuo*

China Kunlun Contracting&Engineering Corporation, Beijing 100037, China

*Corresponding author, E-mail:chenhongshuo2011@163.com

Abstract To solve the problems existing in the process of Fe^{3+} detection, such as the used toxic solvents, high requirements for equipment and high detection limit, a novel Fe^{3+} detection probe-pyridinium salt molecule was prepared by nucleophilic substitution and hydrolysis reaction when tetrapyridine and dimethyl 5-bromomethyl-m-phthalate were taken as raw materials and N, N-dimethylformamide was taken as solvent. A series of characterization techniques were used to analyze the properties of pyridinium salt, and the effects of coexisting ions and Fe^{3+} concentration on Fe^{3+} recognition by pyridinium salt molecule were investigated. Characterizing experimental results showed that pyridinium salt molecular structure had tridentate pyridine nitrogen and carboxyl groups, which presented a high affinity with Fe^{3+} and could form metal complexes through coordination with Fe^{3+} . The detection experimental results indicated that the specific detection of Fe^{3+} was achieved by complex chromogenic of pyridinium salt in the presence of Fe^{3+} , and the detection limit was about $4.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; No change occurred in the probe signal in the presence of multiple interfering ions, such as Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , K^{+} and so on, showing good specific detection for Fe^{3+} . In conclusion, the novel pyridinium salt has the advantages of easy recognition, high sensitivity and good selectivity to Fe^{3+} in water due to its tridentate pyridine nitrogen and carboxyl groups.

Keywords pyridinium salt; nucleophilic substitution; metal complexes; Fe^{3+} detection