

喹吡啶酮衍生物/介孔分子筛 MCM-41 组装体的金属离子传感性能研究

张慧东, 张 萍, 孙迎辉, 叶开其, 张晶莹, 王 悦
(吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室, 长春 130012)

摘要 将 5,12-二[6-(2-氨基乙基氨基)己基]喹吡啶酮(BAEAHQA)组装到介孔分子筛 MCM-41 的孔道中, 制备了金属离子传感材料 BAEAHQA/MCM-41. 荧光光谱显示组装体的发光避免了喹吡啶酮固体发光的浓度猝灭现象. 引入不同的金属离子将使 BAEAHQA/MCM-41 的荧光光谱强度发生不同程度的降低和峰位移动. 尤其是金属钴离子可以使 BAEAHQA/MCM-41 的发光产生明显的猝灭, 猝灭程度可达到 92.63%. 通过引入乙二胺基团 BAEAHQA 达到了发光基团与螯合基团之间的分离, 有效地避免了 pH 值对发光的影响. 实验结果表明, BAEAHQA/MCM-41 对于金属离子具有良好的传感特性.

关键词 金属离子传感材料; BAEAHQA; MCM-41; 钴离子

中图分类号 O621 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2006)03-0506-04

近年来, 金属离子因其在环境污染、生物体系的研究中占有重要地位而成为研究的热点^[1~3]. 金属离子的检测方法有很多种, 其中荧光传感方法以其高灵敏度、高选择性而备受关注^[4~6]. 最近, 人们研究发现了许多用于金属离子的小分子荧光传感器在微量离子分析和检测方面具有广泛的应用价值. 通常可以观察到金属结合键对荧光的调制作用, 但是发光基团会直接受到金属螯合基团上远离发光基团的非键合电子对的影响, 这种情况下所形成的金属传感器同时对 pH 值也具有传感能力^[7~10]. 因此需要寻求一种对 pH 值无依赖性的金属传感器.

众所周知, 喹吡啶酮及其衍生物是一类高效发光化合物, 在结构^[11,12]、光电池^[13,14]、有机电致发光器件^[15,16]等研究中都得到了广泛的应用. 将带有氨基的长碳链烷基引入到喹吡啶酮分子中, 螯合基团与发光基团没有直接作用, 既不影响化合物本身的发光性能, 又避免了 pH 值的影响. 为了利用化合物的传感性能制备传感材料, 还需选择合适的载体才能实现这种质的转变. 介孔分子筛由于自身具有比表面积大、孔道有序、孔径可调及孔道表面可修饰等特点而引起人们的重视. 在过去几年中, 以介孔分子筛为载体进行功能材料组装的研究已有很多报道^[17~21].

本文通过将一种喹吡啶酮衍生物(BAEAHQA)组装到载体介孔分子筛 MCM-41 中制备出组装体传感材料 BAEAHQA/MCM-41, 并对组装体的金属离子传感性能进行考察.

1 实验部分

1.1 试剂

氢氧化钠、1,6-二溴己烷、喹吡啶酮等购自 Aldrich 公司. 其余化学试剂均为国产分析纯试剂.

1.2 样品制备

1.2.1 氨基取代喹吡啶酮衍生物的合成 按照文献[22]方法, 在氮气保护下, 将氢氧化钠和喹吡啶酮在四氢呋喃溶剂中加热回流, 待氢气产生完全后, 加入 1,6-二溴己烷, 继续回流. 反应结束后, 经冷却减压蒸馏, 过滤, 柱层析分离等提纯, 得到亮橙色的产物 5,12-二(6-溴己基)喹吡啶酮 BBHQA. 再将

收稿日期: 2005-04-11.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50225313, 50573030)、国家重点基础研究发展规划(批准号: 2002CB613401)和吉林省杰出青年基金(批准号: 20050120)资助.

联系人简介: 王 悦(1962 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事有机发光材料的研究. E-mail: yuewang@jlu.edu.cn

BBHQA 的四氢呋喃溶液缓慢滴加到无水碳酸钾和乙二胺的四氢呋喃溶液中, 加热回流. 反应结束后, 经冷却, 过滤, 重结晶等提纯, 得到目标产物 BAEAHQA.

1.2.2 介孔分子筛的合成及样品的组装 将 CTAB 在室温搅拌下加入到 NaOH 溶液中, 当溶液澄清后加入正硅酸乙酯. 搅拌 3 h 后过滤, 依次用蒸馏水和乙醇洗涤, 晾干后待用. 于空气中和 560 °C 焙烧 8 h, 除去表面活性剂, 得到组装用介孔分子筛 MCM-41 样品^[23].

将 1 g 除去表面活性剂的 MCM-41 置于 50 mL 含有 20 mg BAEAHQA 的三氯甲烷和甲醇的混合溶液(体积比为 1:1)中, 搅拌 1 h, MCM-41 变为淡粉色, 而溶液基本变为无色. 将固体滤出, 用混合溶液洗涤 3 次, 至滤液无颜色. 将产物置于空气中干燥, 收集得到淡粉色的组装体 BAEAHQA/MCM-41 (20 mg/g).

2 结果与讨论

2.1 荧光光谱分析

化合物的分子结构见图 1. 将 BAEAHQA 组装到 MCM-41 中形成传感材料 BAEAHQA/MCM-41. 喹吡啶酮类化合物溶液的荧光非常强, 在阳光下无需紫外灯照射即可观察到黄绿光. 但由于喹吡啶酮分子间存在很强的作用力, 使发光具有浓度猝灭特性, 因此其固体状态的发光很弱^[24]. 图 2 分别对应 BAEAHQA 在溶液和固体状态下以及 BAEAHQA/MCM-41 的光致发光谱图.

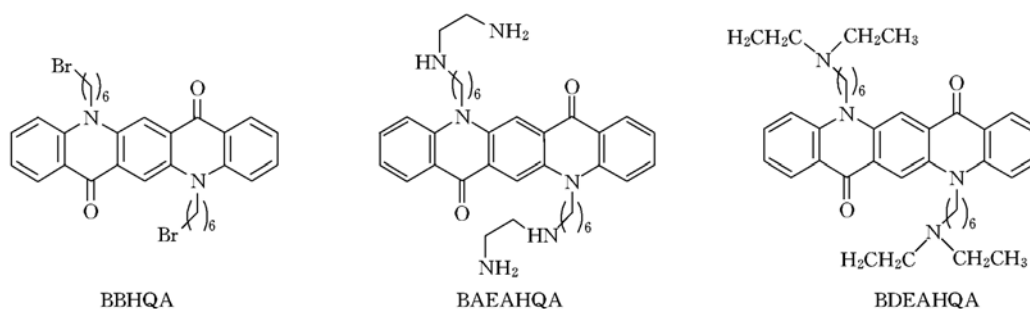


Fig. 1 Molecular structures of quacridone derivatives

由图 2 可见, BAEAHQA 在溶液状态下的峰位分别位于 545 和 575 nm, 且发光很强; 在固体状态时的发光强度与溶液相比要小得多, 峰位红移至 589 nm. 虽然 BAEAHQA/MCM-41 也是以固体形式存在的, 但观察其荧光光谱发现发光峰位于 554 nm 处, 比固体时蓝移了近 35 nm, 比液体时红移了 9 nm, 谱形接近液体的谱形.

我们认为, BAEAHQA/MCM-41 的发光性质应处于固体和液体两者之间, 更倾向于液体, 相当于一种固体溶液状态. 这样组装体 BAEAHQA/MCM-41 的发光强度因浓度改变而引起的猝灭作用就会小得多, 对其传感性能产生的影响也会减弱, 从而满足传感材料的需求. 如果用 BAEAHQA 的三氯甲烷与甲醇的混合溶液处理未经除去表面活性剂的分子筛, 将得到没有任何荧光的产物, 即 BAEAHQA 分子不能吸附在介孔分子筛的外表面. 而用 BAEAHQA 的混合溶液处理除去表面活性剂的分子筛, 则会得到淡粉色的固体产物. 即使用水多次洗涤, 产物仍然保持原状, 该固体在紫外光激发下会呈现出强的黄绿光发射. 实验结果表明, 只有当分子筛 MCM-41 的孔道处于空旷状态下, MCM-41 才能吸附 BAEAHQA, 说明组装体中的 BAEAHQA 分子确实是存在于 MCM-41 的孔道内部.

2.2 荧光传感性质

喹吡啶酮是一类发光很强的化合物, 可以通过侧链引入不同的基团而使其具有不同的性能. 因此

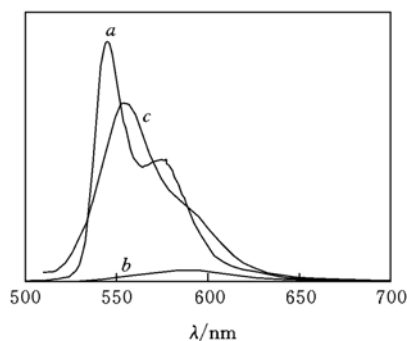


Fig. 2 Emission spectra of BAEAHQA in liquid state (a), solid state (b) and BAEAHQA/MCM-41 (c)

如果在侧链引入具有配位能力的基团, 配位状态的改变可能对喹吡啉酮的发光产生很大的影响, 即具有发光传感性能。

本文合成的 BAEAHQA 是在喹吡啉酮的侧链上引入具有配位能力的乙二胺基团. 为了考察其配位引起的发光传感, 使用不同的金属离子对组装体 BAEAHQA/MCM-41 进行处理, 测得如图 3 所示的发光光谱. 由图 3 可以看到, 引入金属离子会使组装体的荧光光谱发生不同程度的红移和发光强度的降低. 其中 Co^{2+} 离子引起的猝灭效果最为显著, 当用 Co^{2+} 离子溶液处理 BAEAHQA/MCM-41 后, 组装体的荧光基本上被完全猝灭。

图 4 为经不同浓度的 Co^{2+} 离子处理得到的 BAEAHQA/MCM-41 的发光光谱, 图 5 为 BAEAHQA/MCM-41 的发光强度随 Co^{2+} 离子浓度变化的谱线. 可以看到, 当 BAEAHQA/MCM-41 体系中引入 Co^{2+} 离子后, 其发光强度会随 Co^{2+} 离子浓度的增加而逐渐下降. 但这种变化趋势越来越缓慢, 这是因为当 Co^{2+} 离子达到一定浓度时, 对 BAEAHQA/MCM-41 发光的影响接近于饱和. 当 Co^{2+} 离子的质量分数达到 0.001 5% 时, BAEAHQA/MCM-41 的发光猝灭程度为 92.63%, 从外观上已经观察不到发光了. 当 Co^{2+} 离子的质量分数只有 0.000 1% 时, 也会使 BAEAHQA/MCM-41 的发光强度明显下降, 其猝灭程度也可达到 55.27%. 也就是说, BAEAHQA/MCM-41 作为离子传感材料, 对低浓度的金属离子也有依赖性。

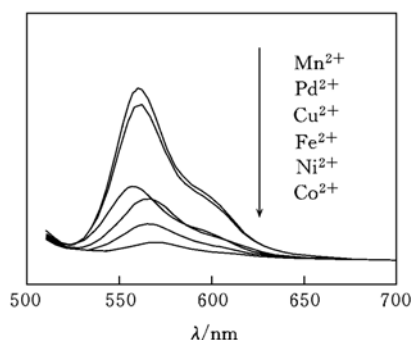


Fig. 3 Emission spectra of BAEAHQA/MCM-41 with different metal ions

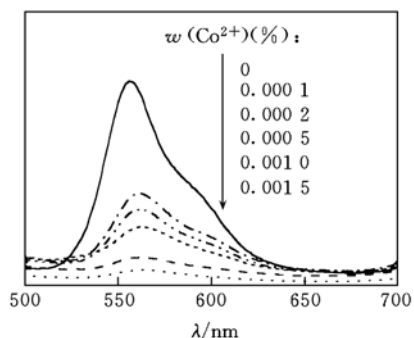


Fig. 4 Emission spectra of BAEAHQA/MCM-41 with different concentrations Co^{2+}

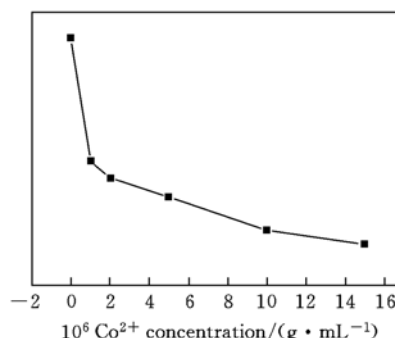


Fig. 5 The luminescent intensity vs. Co^{2+} mass concentrations curve of BAEAHQA/MCM-41

BAEAHQ/MCM-41 对金属离子的传感能力是由于当体系中引入金属离子时, 两条侧链上的两个乙二胺基团上的 4 个 N 原子与金属离子发生配位, 而作为发光基团的喹吡啉酮环并没有参与配位. 为了证实这一点, 我们用另一种喹吡啉酮衍生物 BDEAHQA 代替乙 BAEAHQA 考察金属离子对其发光的影响. BDEAHQA 也能与介孔分子筛 MCM-41 进行组装, 得到粉色的组装体 BDEAHQA/MCM-41. 同样用不同的金属离子进行处理, 观察其发光变化发现与 BAEAHQA/MCM-41 相比, BDEAHQA/MCM-41 的发光受金属离子的影响并不明显. 这是因为 BDEAHQA 的侧链上用了一个乙基取代了 BAEAHQA 侧链末端的氨基, 导致配位 N 原子数由 4 个减少到 2 个, 不能与金属离子发生作用, 即金属离子不会对其发光产生影响。

实验结果证明, BDEAHQA 仅是由侧链的 N 原子与金属离子发生作用, 而喹吡啉酮主环并未参与, 即发光基团与螯合基团之间无直接作用, 可以有效地避免 pH 值对发光的影响, 这对于大环化合物在金属离子传感方面的应用是十分重要的。

目前对于 BAEAHQA/MCM-41 体系的离子传感机理还不清楚, 我们认为当 BAEAHQA 上的二乙胺基团与不同金属离子作用后会形成 BAEAHQA/金属离子复合体, 其分子内和分子间的相互作用会导致 BDEAHQA 光物理性能不同程度的改变。

参 考 文 献

- [1] Torrado A. , Walkup G. K. , Imperiali B. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**: 609—610
- [2] Xia W. S. , Schmehl R. H. , Li C. J. *et al.* . J. Phys. Chem. B [J], 2002, **106**: 833—843
- [3] Chen C. T. , Huang W. P. A. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**: 6246—6247
- [4] Burdette S. C. , Walkup G. K. , Spingler B. *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2001, **123**: 7831—7841
- [5] Nolan E. M. , Burdette S. C. , Harvey J. H. *et al.* . Inorg. Chem. [J], 2004, **43**: 2624—2635
- [6] Burdette S. C. , Lippard S. J. . Inorg. Chem. [J], 2002, **41**: 6816—6823
- [7] Prodi L. , Brgossi C. , Montalti M. *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **122**: 6769—6770
- [8] Nolan E. M. , Lippard S. J. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 14270—14271
- [9] Callan J. F. , de Silva A. P. , Ferguson J. *et al.* . Tetrahedron [J], 2004, **60**: 11125—11131
- [10] Ressler S. , Iyer C. S. P. . J. Lumin. [J], 2005, **111**: 121—129
- [11] De Feyter S. , Gesquiere A. , De Schryver F. C. . Chem. Mater. [J], 2002, **14**: 989—997
- [12] Qiu D. , Ye K. , Wang Y. *et al.* . Langmuir [J], 2003, **19**: 678—681
- [13] Hiramoto M. , Kawase S. , Yokoyama M. . Jan. J. Appl. Phys. [J], 1996, **35**: 349—351
- [14] Wakimoto T. , Suezaki M. , Funaki J. *et al.* . Syn. Metals. [J], 1997, **91**: 15—19
- [15] Aziz H. , Popovic Z. D. , Hu N. X. . Appl. Phys. Lett. [J], 2002, **81**: 370—372
- [16] Li J. Z. , Yahiro M. , Ishida K. *et al.* . J. Phys. D: Appl. Phys. [J], 2005, **38**: 392—396
- [17] BAI Ni (白 妮) , ZHANG Ping (张 萍) , GUO Yang-Hong (郭阳虹) *et al.* . Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(5): 786—788
- [18] Zhang H. Y. , He Y. J. , Chen Y. B. . J. Appl. Phys. [J], 2002, **92**: 7636—7640
- [19] Zhao X. S. , Lu M. G. Q. , Song C. . J. Mol. A-Chem. [J], 2003, **191**: 67—74
- [20] XU Qing-Hong (徐庆红) , LI Hong-Wu (李洪武) , LI Lian-Sheng (李连生) *et al.* . Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2003, **24**(10): 1758—1760
- [21] Lei J. , Fan J. , Yu C. Z. . Micro. Meso. Mater. [J], 2004, **73**: 121—128
- [22] Klein G. , Karfmann D. , Schürch S. *et al.* . Chem. Commun. [J], 2001: 561—562
- [23] Onida B. , Bonelli B. , Flora L. *et al.* . Chem. Commun. [J], 2001: 2216—2217
- [24] Ye K. Q. , Wang J. , Sun H. *et al.* . J. Phys. Chem. B [J], 2005, **109**: 8008—8016

Metal Ion Sensing Properties of BAEAHQA/MCM-41 Assembly

ZHANG Hui-Dong, ZHANG Ping, SUN Ying-Hui, YE Kai-Qi, ZHANG Jing-Ying, WANG Yue*

(Key Laboratory for Supramolecular Structure and Materials of Ministry of Education,
Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract The quinacridone derivative 5,12-bis[6-(2-amino-ethylamino)-hexyl] quinacridone (BAEAHQ) which can be used as chelate ligand to coordinate with metal ions, was successfully incorporated into mesoporous molecular sieve MCM-41. The emission spectra indicate that BAEAHQA/MCM-41 emits a great yellowish-green light, which is similar with BAEAHQA in liquid state. And metal ions could quench the luminescence of BAEAHQA/MCM-41, especially when Co^{2+} ions exist, the luminescence of BAEAHQA/MCM-41 was quenched completely. It is suggested that BAEAHQA/MCM-41 can be used as the metal ions sensing material.

Keywords Metal ions sensing material; 5, 12-Bis [6-(2-amino-ethylamino) hexyl] quinacridone (BAEAHQA); MCM-41; Co^{2+}

(Ed. : I, X)