

# 基于喹啉和三唑环的开链冠醚 对金属离子的选择传感

杨东瑞, 张志君, 张衡益, 刘 育

(南开大学化学系, 元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071)

**摘要** 通过 Click 化学反应合成了一种含有喹啉基和三唑基的开链冠醚, 考察和比较了主体化合物对镉等金属离子的荧光传感和选择性键合行为, 并通过荧光光谱和核磁共振等手段研究了溶剂对荧光传感行为的影响.

**关键词** 荧光传感器; 镉离子; 锌离子; 开链冠醚

中图分类号 O625

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2011)09-2169-06

作为超分子化学的重要研究内容, 荧光传感器<sup>[1-3]</sup>正引起人们越来越多的关注. 其研究内容非常丰富, 涵盖了理论研究的化学信息学和光谱机理探讨, 以及实际应用的分析监测和生化传感等方面. 近年来对于小型荧光传感器的研究日趋成熟, 众多高灵敏度、高选择性的荧光传感器见诸报道<sup>[4-6]</sup>. 由于过渡金属和重金属离子在环境或有机体中的重要作用或潜在毒性<sup>[7,8]</sup>, 因此这类离子的检测对化学、生物和环境等相关领域都具有重要的意义. 荧光传感器由于具有较高的灵敏度、选择性和响应快速等优点而备受青睐. 近年来, 用于检测碱(土)金属离子、铜离子和汞离子等金属离子<sup>[9-13]</sup>和相关阴离子<sup>[14,15]</sup>的荧光传感器得到了极大的发展. 二价镉离子可以在体内产生许多急性和慢性的毒副作用, 并可以在人体器官中富集<sup>[16]</sup>, 而锌离子则对维持人体正常的生理活动有重要作用<sup>[17-20]</sup>. 因此, 设计和开发相应的荧光传感器就显得尤为重要. 然而, 目前报道的此类离子化学传感行为大多数都是在有机溶剂中实现的<sup>[21,22]</sup>, 这就极大地抑制了其实际应用. Liu 等<sup>[23]</sup>报道了一种基于喹啉荧光团的半刚性分子结构, 其在 95% 的甲醇水溶液中对镉离子有显著的荧光增强作用, 实现了对镉离子的特殊选择性. 针对镉<sup>[24]</sup>、锌<sup>[25]</sup>、汞<sup>[26,27]</sup>和镁<sup>[28]</sup>等多种金属离子的荧光传感器也有许多报道. 本文设计合成了以喹啉为配位点和荧光信号单元的水溶性开链冠醚 **1** 和 **2**, 并作为离子传感器, 应用荧光光谱和核磁共振等手段考察了其金属离子的光谱和选择性键合行为.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

8-羟基喹啉、三甘醇、六甘醇、3-溴丙炔、叠氮钠、对甲苯磺酰氯、氢氧化钠均为市售分析纯试剂; 光谱测定所用试剂均为去离子水 [ $(1.0 \sim 1.2) \times 10^{-6}$  S/cm], 色谱纯甲醇; 所用离子均为标准水合高氯酸盐.

Bruker 400 MHz 核磁共振仪, 溶剂为  $\text{CDCl}_3$  和  $\text{CD}_3\text{OD}$ ; Thermo Finnigan LCQ Advantage LC-MS 质谱仪; VARIAN 7.0T 傅里叶变换离子回旋共振高分辨质谱仪; 荧光光谱实验在 25 °C 条件下采用常规石英比色皿(10 mm × 10 mm × 45 mm) 在 VARIAN CARY Eclipse 荧光光谱仪上测定.

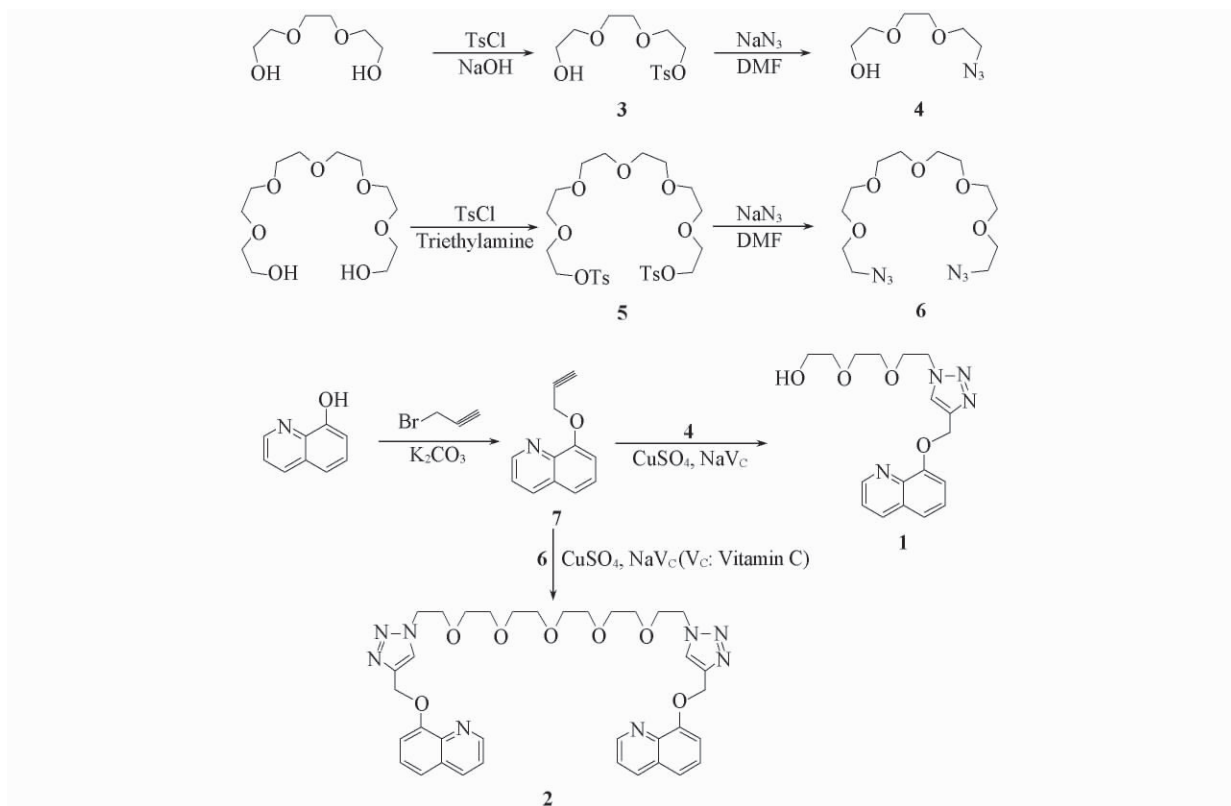
### 1.2 主体化合物的合成和表征

化合物 **1** 和 **2** 的合成路线见 Scheme 1.

收稿日期: 2011-04-01.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20932004, 20972077) 资助.

联系人简介: 刘 育, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事超分子化学研究. E-mail: yuliu@nankai.edu.cn



Scheme 1 Synthetic routes of chemosensors 1 and 2

化合物 3 的合成<sup>[29]</sup>: 将三甘醇 (70 mL, 0.52 mol) 的四氢呋喃 (80 mL) 溶液和 NaOH (22 g, 0.55 mol) 的水 (80 mL) 溶液加入到 2 L 圆底烧瓶中, 在冰浴条件下机械搅拌, 将对甲苯磺酰氯 (88 g, 0.48 mol) 的四氢呋喃 (160 mL) 溶液在 3 h 内逐滴加入上述反应液中, 继续反应 5 h. 减压除去四氢呋喃, 再向其中加入约 50 mL 水, 用乙酸乙酯 (250 mL × 3) 萃取水层, 合并有机相, 用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 减压除去溶剂. 将粗产物加入到 500 mL 甲醇中, 加热至回流, 然后冷却至 0 °C, 抽滤. 将滤液旋干, 过硅胶柱 [SiO<sub>2</sub>, V(乙酸乙酯): V(石油醚) = 2:1], 得到淡黄色不透明黏稠油状物 3 (40 g, 产率 27%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.78 (d, 2H), 7.31 (d, 2H), 4.13 (m, 4H), 3.62 (m, 4H), 3.49 (m, 4H), 2.44 (s, 3H).

化合物 4 的合成: 将化合物 3 (3 g, 10 mmol) 溶于 50 mL DMF 中, 加入 NaN<sub>3</sub> (3.3 g, 50 mmol), 加热回流 24 h. 将体系冷至常温, 过滤, 将滤液减压旋干. 加入 50 mL H<sub>2</sub>O 和 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 分液, 水相用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL × 3) 萃取. 合并有机相, 用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 减压除去溶剂, 得到化合物 4 (1.5 g, 产率 85.7%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 3.68 ~ 3.71 (m, 4H), 3.38 ~ 3.41 (m, 4H). ESI-MS, *m/z*: 176.2 [M + H]<sup>+</sup>.

化合物 5 的合成<sup>[30]</sup>: 将六甘醇 (6.8 g, 24 mmol) 和对甲苯磺酰氯 (11.4 g, 60 mmol) 的 50 mL 二氯甲烷溶液加入 250 mL 圆底烧瓶中, 冰浴, 搅拌, 将三乙胺 (3.3 mL, 24 mmol) 的 10 mL 二氯甲烷溶液滴入上述溶液中, 继续反应 4 h. 撤去冰浴, 在室温下反应 18 h. 将有机相用饱和氯化钠溶液 (50 mL × 3) 洗涤, 并用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 减压除去溶剂. 过硅胶柱 [SiO<sub>2</sub>, V(乙酸乙酯): V(石油醚) = 2:1], 得到淡黄色黏稠油状物 5 (7.96 g, 产率 70.5%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.79 (d, 4H), 7.34 (d, 4H), 4.15 (t, 4H), 3.68 (t, 4H), 3.58 ~ 3.61 (m, 16H), 2.44 (s, 6H).

化合物 6 的合成: 将化合物 5 (7.1 g, 12 mmol) 溶于 80 mL DMF 中, 加入 NaN<sub>3</sub> (7.8 g, 120 mmol), 加热回流 24 h. 将体系冷至常温, 过滤, 将滤液减压旋蒸至基本旋干. 加入 50 mL H<sub>2</sub>O 和 80 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 分液, 水相用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL × 4) 萃取. 合并有机相, 用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 减压除去溶剂, 得到化合物 6 (3.2 g, 产率 80.2%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 3.71 ~ 3.67 (m, 20 H), 3.39 (t,

4H). ESI-HRMS,  $m/z$ : 355. 1704  $[M + Na]^+$ .

化合物 7 的合成<sup>[24]</sup>: 将 7.3 g 8-羟基喹啉 (0.05 mol)、21 g 无水  $K_2CO_3$  (0.15 mol) 和 0.2 mol 3-溴丙炔 (质量分数 80%, 分散在甲苯中, 16.5 mL) 加入到 100 mL 无水 DMF 中, 在  $N_2$  气保护下于 45 °C 搅拌 18 h. 反应结束后, 抽滤, 减压旋干滤液. 然后将残余物溶解在 100 mL 三氯甲烷中, 有机层用饱和食盐水萃取 (50 mL  $\times$  3) 后, 用无水硫酸钠干燥. 粗品过层析柱 [ $SiO_2$ ,  $V$ (乙酸乙酯):  $V$ (石油醚) = 2:1] 纯化, 得到棕色固体 7 (6.5 g, 产率 71%).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 8.95 (m, 1H), 8.15 (m, 1H), 7.38 ~ 7.50 (m, 3H), 7.24 ~ 7.26 (m, 1H), 5.03 (d, 2H), 2.53 (t, 1H).

化合物 1 的合成: 将化合物 4 (877.5 mg, 5 mmol)、化合物 7 (916.0 mg, 5 mmol) 和  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (62 mg, 0.25 mmol) 溶于 15 mL THF/15 mL  $H_2O$  的混合溶液中, 在  $N_2$  气保护下, 微微加热至 40 °C. 10 min 后, 向体系中加入抗坏血酸钠 ( $NaV_c$ , 100 mg, 0.5 mmol), 反应 12 h. 过滤, 减压旋蒸, 除去混合液中的四氢呋喃, 再向其中加入 30 mL 水, 用  $CH_2Cl_2$  (80 mL  $\times$  4) 萃取水相, 合并有机相, 用无水  $Na_2SO_4$  干燥, 减压除去溶剂. 过硅胶柱 [ $SiO_2$ ,  $V$ (氯仿):  $V$ (甲醇) = 30:1], 得到淡黄色黏稠油状物 1 (1.1 g, 产率 61%).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 8.90 (d, 1H), 8.26 (s, 1H), 8.15 (d, 1H), 7.30 ~ 7.50 (m, 5H), 5.55 (s, 2H), 4.51 ~ 4.56 (m, 2H), 3.86 ~ 3.90 (m, 2H), 3.77 ~ 3.74 (m, 2H), 3.54 ~ 3.60 (m, 6H). ESI-MS,  $m/z$ : 359.0  $[M + H]^+$ . ESI-HRMS 实测值 (计算值),  $m/z$ : 381.1539 (381.1533)  $[M + Na]^+$ . 元素分析实测值 (%),  $C_{18}H_{22}N_4O_4$  计算值): C 59.52 (60.32), H 6.58 (6.19), N 15.51 (15.63).

化合物 2 的合成: 将化合物 6 (2 g, 6 mmol)、化合物 7 (2.4 g, 13.2 mmol) 和  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (150 mg, 0.6 mmol) 溶于 40 mL THF/40 mL  $H_2O$  的混合溶液中, 在  $N_2$  气保护下, 微微加热至 40 °C. 10 min 后, 向体系中加入  $NaV_c$  (257 mg, 1.3 mmol), 反应 18 h. 过滤, 减压旋蒸, 除去混合液中的四氢呋喃, 再向其中加入 30 mL 水, 用  $CH_2Cl_2$  (100 mL  $\times$  4) 萃取水相, 合并有机相, 用无水  $Na_2SO_4$  干燥, 减压除去溶剂. 过硅胶柱 [ $SiO_2$ ,  $V$ (氯仿):  $V$ (甲醇) = 30:1], 得到淡黄色黏稠油状物 2 (2.9 g, 产率 67%).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ ),  $\delta$ : 8.78 (d, 2H), 8.28 (m, 4H), 7.51 (m, 6H), 7.39 (m, 2H), 5.45 (m, 4H), 4.57 (m, 4H), 3.85 (m, 4H), 3.40 ~ 3.60 (m, 16H). ESI-MS,  $m/z$ : 699.5  $[M + H]^+$ , 721.4  $[M + Na]^+$ . ESI-HRMS 实测值 (计算值),  $m/z$  721.3065 (721.3069)  $[M + Na]^+$ . 元素分析实测值 (%),  $C_{36}H_{42}N_8O_7$  计算值): C 60.70 (61.88), H 6.58 (6.06), N 15.61 (16.04).

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成

由三甘醇和六甘醇生成化合物 3 和 5 的过程为冠醚合成中的常用反应; 而由化合物 3 和 5 分别生成化合物 4 和 6 的过程不仅具有较高的产率, 而且反应后处理过程简便. 化合物 7 是 8-羟基喹啉和 3-溴丙炔在碱性条件下反应得到的, 产率约为 70%. 化合物 7 和单叠氮 4 或双叠氮化合物 6 在四氢呋喃和水的混合溶剂中以  $NaV_c$  和  $CuSO_4$  为催化剂进行 Click 反应, 以较高的产率得到主体化合物 1 和 2. 由于醚氧链和羟基喹啉的亲水性, 主体化合物在水和甲醇等极性溶剂中有一定的溶解度.

### 2.2 主体化合物的荧光传感行为

图 1 为化合物 1 和 2 在相应金属离子存在条件下的荧光变化.  $Cd^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  的加入, 使主体化合物 2 在 417 nm 处的荧光发射显著增强;  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  等离子则使主体化合物产生荧光猝灭; 加入其它离子时荧光变化较小. 化合物 1 表现出与化合物 2 相似的荧光增强性质, 但对  $Cd^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  的区分不明显, 即化合物 1 对 2 种离子的荧光传感能力相当.

在主客体配位之前, 三唑基中氮原子上的孤对电子距离荧光团喹啉较近, 导致分子内产生电子转移效应, 能量以非辐射的方式被消耗, 致使主体发射的荧光较弱. 而主体配位离子后, 这种电子转移效应被抑制, 非辐射能量消耗的通道被阻隔, 导致主客体配位体系荧光增强. 主体化合物 2 对  $Cd^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  的选择性可以归因于由喹啉基和三唑基上的氧原子和氮原子所形成的配位点, 进而形成的配位结构抑制了配合物的构型改变<sup>[31, 32]</sup>. 另一方面, 在主体-离子配合物形成的过程中, 螯合荧光增强

(CHEF)作用也是提高主体化合物对  $\text{Cd}^{2+}$  的荧光传感能力的重要因素<sup>[33,34]</sup>. 在传感器的设计中,如果分子构象较为固定(如刚性和半刚性结构),则容易形成对特定客体的专属选择性. 在本文中,相对与主体 1,主体 2 通过醚氧链的连接对荧光团和配位点起到了预组织和构型限制的作用,使其锌离子和

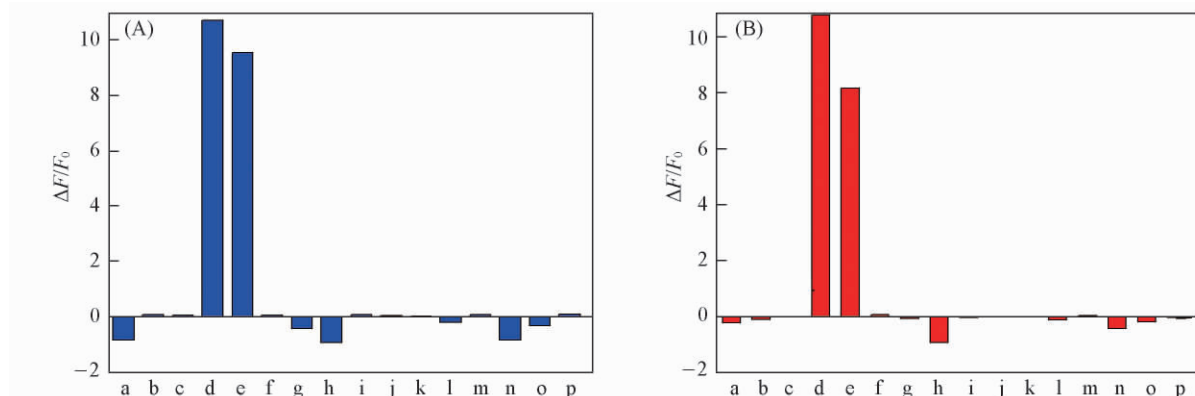


Fig. 1 Fluorescence change ( $\Delta F/F_0$ ) of compounds 1 (A) and 2 (B) at 417 nm in the presence of different metal ions in MeOH-H<sub>2</sub>O (5:95, volume ratio)

[1] =  $3.0 \times 10^{-5}$  mol/L, [2] =  $1.5 \times 10^{-5}$  mol/L,  $[M^{n+}] = 3.5 \times 10^{-3}$  mol/L.  $\lambda_{\text{ex}} = 303$  nm.

a. Ag<sup>+</sup>; b. Ba<sup>2+</sup>; c. Ca<sup>2+</sup>; d. Cd<sup>2+</sup>; e. Zn<sup>2+</sup>; f. Co<sup>2+</sup>; g. Cs<sup>+</sup>; h. Cu<sup>2+</sup>; i. K<sup>+</sup>; j. Li<sup>+</sup>; k. Mg<sup>2+</sup>; l. Mn<sup>2+</sup>; m. Na<sup>+</sup>; n. Pb<sup>2+</sup>; o. Ni<sup>2+</sup>; p. Sr<sup>2+</sup>.

镉离子的区分效果相对较好. 这也对高选择性离子传感器的设计有一定的指导意义.

甲醇和水的溶剂比例对主体化合物的荧光传感行为有一定的影响(图 2),随着甲醇比例的增加,荧光有不同程度的增强. 这是因为相对甲醇来说,水具有强烈的荧光猝灭能力,这也是很多荧光传感器避免以水作溶剂的原因. 然而实际应用要求,对很多离子客体的荧光传感需要在高含水量水环境中进行,所以开发在高含水量溶剂中发挥功能的传感器一直是此领域的重要研究方向. 另外,主体 2 对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  区分能力也随着溶剂比例的改变而改变. 在甲醇/水体积比为 1:1 时,体系对 2 种离子具有最佳区分效果.

### 2.3 主体 2 与 $\text{Cd}^{2+}$ 离子的键合模式

根据文献[23,35~38],荧光信号与相关参数之间符合以下关系:

$$F = ([M]^n F_{\text{max}} + 10^{-\beta} F_{\text{max}}) / (10^{-\beta} + [M]^n), \quad \lg(F - F_{\text{min}}) / (F_{\text{max}} - F) = n \lg[M] + \lg\beta$$

式中,  $F$  为特定波长的荧光值,  $F_{\text{max}}$  为荧光最大值,  $F_{\text{min}}$  为未加离子时的主体化合物荧光值,  $[M]$  为客体离子浓度,  $n$  为每个主体化合物所键合的客体离子个数,  $\beta$  为键合常数.

根据此关系得到荧光信号与  $\text{Cd}^{2+}$  浓度关系见图 3. 根据图 3 所得拟合直线方程为  $y = 1.0303x + 2.9538$ , 可以判定主体 2 与  $\text{Cd}^{2+}$  的键合比为 1:1, 键合常数约为  $900 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ . 同时, 荧光 Job 曲线也证实主体 2 与  $\text{Cd}^{2+}$  的键合比为 1:1.

由图 4 所示的核磁共振谱可见,  $\text{Mg}^{2+}$  的加入没有引起核磁共振谱明显的变化, 而在有  $\text{Cd}^{2+}$  或  $\text{Zn}^{2+}$  存在时, 喹啉基和三唑基上氢的化学位移有不同程度的位移或裂分(如  $\delta 7.3 \sim 9.0$ ). 同时, 位于三唑基和喹啉基之间氢的化学位移( $\delta 5.5$ )也向低场移动. 这是主客体配位后, 带正电荷的阳离子降低了周围氢原子上的电子云密度所引起的. 可以推测, 主体 2 中的喹啉基和三唑基协同配位  $\text{Cd}^{2+}$ , 并有效地抑制了原本存在于分子中的由氮原子向喹啉基的电子转移过程, 进而提高了配位体系的荧光发射

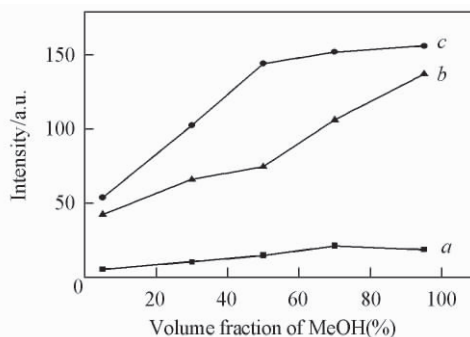


Fig. 2 Fluorescence intensity of compound 2 (a), 2 + Zn<sup>2+</sup> (b) and 2 + Cd<sup>2+</sup> (c) at 417 nm in the solution of MeOH-H<sub>2</sub>O (1:1, volume ratio)

[2] =  $1.5 \times 10^{-5}$  mol/L,  $[M^{n+}] = 3 \times 10^{-3}$  mol/L.  $\lambda_{\text{ex}} = 303$  nm.

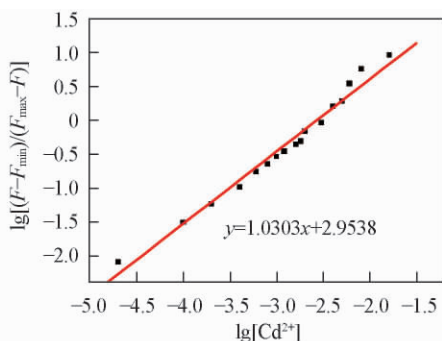


Fig. 3 Fluorescence intensity of compound 2 at 418 nm

vs.  $\lg[\text{Cd}^{2+}]$

$[\text{2}] = 1.5 \times 10^{-5}$  mol/L,  $[\text{M}^{n+}] = 3 \times 10^{-3}$  mol/L.

$\lambda_{\text{ex}} = 303$  nm.

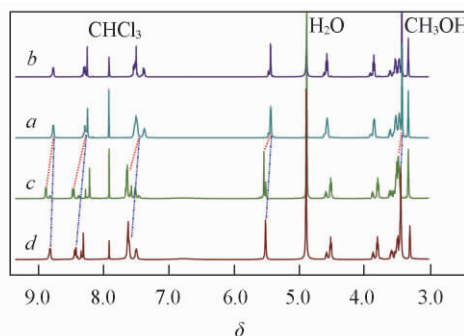


Fig. 4  $^1\text{H}$  NMR spectra of compound 2 (a) and 2 +

$\text{Mg}^{2+}$  (b), 2 +  $\text{Cd}^{2+}$  (c) and 2 +  $\text{Zn}^{2+}$  (d) in  $\text{CD}_3\text{OD}$

强度. 由图 4 可见, 主体化合物 2 分别与  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  作用时, 其核磁共振谱变化相似但略有不同, 即  $\text{Cd}^{2+}$  对主体化合物造成的化学位移变化和峰的裂分更为明显.  $\text{Zn}^{2+}$  的外层轨道是充满电子的, 而  $\text{Cd}^{2+}$  的外层则存在空轨道, 这使  $\text{Cd}^{2+}$  与主体的配位能力更强, 进而表现为核磁共振谱和光谱上更明显的变化. 同时, 受  $\text{Cd}^{2+}$  配位的影响, 位于高场的醚氧链上的氢也发生了明显的低场位移, 而  $\text{Zn}^{2+}$  引起的变化则很小. 这是由 2 种离子的半径不同造成的. 当氮原子键合位点与金属离子配位时, 半径较大的  $\text{Cd}^{2+}$  与醚氧链有更充分的接触, 而半径相对较小的  $\text{Zn}^{2+}$  与醚氧链距离较远而相互作用较弱; 另外, 在主体 2 与  $\text{Cd}^{2+}$  的配位过程中, 醚氧链所起的作用要大于主体与  $\text{Zn}^{2+}$  配位. 这种配位模式上的细微不同引起了核磁谱变化和荧光响应的不同, 显然,  $\text{Cd}^{2+}$  对主体化合物中光诱导电子转移过程的抑制更为强烈, 故而其荧光的正响应也更为明显.

综上所述, 本文合成了一种含喹啉基和三唑基的具有金属离子荧光传感功能的化合物, 通过荧光光谱和核磁共振谱等研究了其对多种金属离子的荧光传感和选择性键合行为. 研究发现, 化合物 1 和 2 在  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  存在下可产生大幅的荧光上升, 与其它离子相比对二者具有很高的选择性. 由于醚氧链的构型限制和预组织作用, 相对主体 1 而言, 主体 2 对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  有更好的选择性. 溶剂比例对该类化合物的荧光传感行为有明显的影响, 随着水溶液中甲醇比例的增加, 化合物荧光增强; 而对  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  区分效果则在 50% 的甲醇水溶液中效果较好. 通过对主体化合物 2 和  $\text{Cd}^{2+}$  键合模式的研究, 发现主体 2 中的喹啉基和三唑基能够协同配位  $\text{Cd}^{2+}$ , 而醚氧链在该过程中也起到了一定的作用.

## 参 考 文 献

- [1] Martinez-Manez R., Sancenon F.. Chem. Rev. [J], 2003, **103**: 4419—4476
- [2] Valeur B., Leray I.. Coord. Chem. Rev. [J], 2000, **205**: 3—40
- [3] de Silva A. P., Gunaratne H. Q. N., Gunnaugsson T., Huxley A. J. M., McCoy C. P., Rademacher J. T., Rice T. E.. Chem. Rev. [J], 1997, **97**: 1515—1566
- [4] Yoon S., Miller E. W., He Q. W., Do P. H., Chang C. J.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2007, **46**: 6658—6661
- [5] Tang X. L., Peng X. H., Dou W., Mao J., Zheng J. R., Qin W. W., Liu W. S., Chang J., Yao X. J.. Org. Lett. [J], 2008, **10**: 3653—3656
- [6] Zhou Y., Zhu C. Y., Gao X. S., You X. Y., Yao C.. Org. Lett. [J], 2010, **12**: 2566—2569
- [7] Jiang P., Guo Z.. Coord. Chem. Rev. [J], 2004, **248**: 205—229
- [8] Czarnik A. W.. Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition [M], Washington, DC: ACS, 1993
- [9] Nolan E. M., Ryu J. W., Jaworski J., Feazell R. P., Sheng M., Lippard S. J.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2006, **128**: 15517—15528
- [10] Danil de Namor A. F., Abbas I., Hammud H. H.. J. Phys. Chem. B [J], 2007, **111**: 3098—3105
- [11] Coskun A., Yilmaz M. D., Akkaya E. U.. Org. Lett. [J], 2007, **9**: 607—609
- [12] Nolan E. M., Lippard S. J.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2007, **129**: 5910—5918
- [13] Jung H. S., Park M., Han D. Y., Kim E., Lee C., Ham S., Kim J. S.. Org. Lett. [J], 2009, **11**: 3378—3381

- [14] SU Dong-Dong(苏冬冬), NIU Hao-Tao(牛浩涛), WANG Ying(王莹), HE Jia-Qi(何家骥), CHENG Jin-Pei(程津培). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报 [J]), 2010, **31**(4): 714—717
- [15] ZHANG You-Ming(张有明), REN Hai-Xian(任海仙), WEI Tai-Bao(魏太保). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报 [J]), 2006, **27**(11): 2079—2083
- [16] Nordberg G. F., Herber R. F. M., Alessio L. Cadmium in the Human Environment [M], Oxford: Oxford University Press, 1992
- [17] Lydia A., O'Halloran T. V. Science [J], 2003, **300**: 931—936
- [18] Christopher J., Bush A. L. Biometals [J], 2001, **14**: 353—366
- [19] Nathaniel C. L., Hedley C. F., Christian B. Chem. Eur. J. [J], 2005, **11**: 38—49
- [20] Peter W. L., Elias A. Eur. J. Neurosci [J], 2005, **21**: 647—657
- [21] Peng X., Du J., Fan J., Wang J., Wu Y., Zhao J., Sun S., Xu T. J. Am. Chem. Soc. [J], 2007, **129**: 1500—1501
- [22] Liu W., Xu L., Sheng R., Wang P., Li H., Wu S. Org. Lett. [J], 2007, **9**: 3829—3832
- [23] Tang X. L., Peng X. H., Dou W., Mao J., Zheng J. R., Qin W. W., Liu W. S., Chang J., Yao X. J. Org. Lett. [J], 2008, **10**: 3653—3656
- [24] Zhang Y. M., Chen Y., Li Z. Q., Li N., Liu Y. Bioorg. Med. Chem. [J], 2010, **18**: 1415—1420
- [25] Zhang N., Chen Y., Yu M., Liu Y. Chem. Asian J. [J], 2009, **4**: 1697—1702
- [26] Liu Y., Yu M., Chen Y., Zhang N. Bioorg. Med. Chem. [J], 2009, **17**: 3887—3891
- [27] LI Zhe(李喆), GUO Dong-Sheng(郭东升), LI Hong-Xia(李红霞), LIU Yu(刘育). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报 [J]), 2008, **29**(12): 2545—2548
- [28] Liu Y., Han M., Zhang H. Y., Yang L. X., Jiang W. Org. Lett. [J], 2008, **10**: 2873—2876
- [29] Bouzide A., Sauv  G. Org. Lett. [J], 2002, **4**: 2329—2332
- [30] Zhang C. J., Li S. J., Zhang J. Q., Zhu K. L., Li N., Huang F. H. Org. Lett. [J], 2007, **9**: 5553—5556
- [31] Lee T. S., Yang C., Kim J. L., Lee J. K., Park W. H., Won Y. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. [J], 2002, **40**: 1831—1837
- [32] Yi C. L., Tang Y., Liu W. S., Tan M. Y. Inorg. Chem. Commun. [J], 2007, **10**: 1505—1509
- [33] Ishikawa J., Sakamoto H., Nakao S., Wada H. J. Org. Chem. [J], 1999, **64**: 1913—1921
- [34] Zhang G., Yang G., Wang S., Chen Q., Ma J. S. Chem. Eur. J. [J], 2007, **13**: 3630—3635
- [35] Peng X., Du J., Fan J., Wang J., Wu Y., Zhao J., Sun S., Xu T. J. Am. Chem. Soc. [J], 2007, **129**: 1500—1501
- [36] Pan B., Gao F., He R., Cui D., Zhang Y. J. Colloid Interface Sci. [J], 2006, **297**: 151
- [37] Baruah M., Qin W., Vallée R. A. L., Beljonne D., Rohand T., Dehaen W., Boens N. Org. Lett. [J], 2005, **7**: 4377—4380
- [38] Cielen E., Stobiecka A., Tahri A., Hoornaert G. J., Schryver F. C. D., Gallay J., Vincent M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 [J], 2002, **6**: 1197—1206

## Selective Binding and Fluorescent Behavior of Metal Ions by Podand Possessing Quinoline and Triazole Groups

YANG Dong-Rui, ZHANG Zhi-Jun, ZHANG Heng-Yi, LIU Yu\*

(State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract** Fluorescent chemosensors based on supramolecular interactions are receiving increasing attention due to their potential in analytical chemistry and environmental monitoring. Podands possessing 8-hydroxyquinolino and triazole groups were synthesized *via* “Click chemistry” reaction. Their spectrometric behavior and the binding ability toward metal ions were investigated by fluorescence spectrum and NMR spectroscopy. With good water solubility, chemosensors **1** and **2** exhibited a distinct switch-on fluorescence response to Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> over other metal ions, according to which the chemosensory function are realized. Significantly, spectrophotometric studies also demonstrated that the proportion of methanol in aqueous solution greatly influence the selectivity and fluorescent emission ability of host compound. Additionally, <sup>1</sup>H NMR analysis revealed that the 8-hydroxyquinolino and the triazole group, as well as the ether chains, were involved in the bonding interactions with the ions.

**Keywords** Fluorescent chemosensor; Cd<sup>2+</sup>; Zn<sup>2+</sup>; Podand

(Ed.: H, J, D, Z)