



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107629786 B

(45)授权公告日 2019.03.01

(21)申请号 201710996321.5

审查员 陈雅清

(22)申请日 2017.10.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107629786 A

(43)申请公布日 2018.01.26

(73)专利权人 济南大学

地址 250022 山东省济南市市中区南辛庄  
西路336号

(72)发明人 关瑞芳 聂晨

(74)专利代理机构 济南泉城专利商标事务所

37218

代理人 李桂存

(51)Int.Cl.

G09K 11/06(2006.01)

G01N 21/64(2006.01)

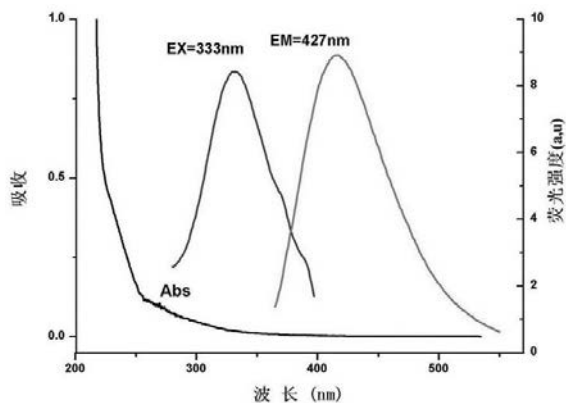
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

2-甲基咪唑啉作为pH值和Fe<sup>3+</sup>双功能荧光探针的应用及其荧光探针

(57)摘要

本发明涉及pH探针和金属离子识别应用领域,具体涉及一种2-甲基咪唑啉作为pH值和Fe<sup>3+</sup>双功能荧光探针的应用,以及采用2-甲基咪唑啉制成的用于pH传感和Fe<sup>3+</sup>检测的双功能荧光探针。本发明的有益效果:该荧光物质2-甲基咪唑啉毒副作用小、选择性好、灵敏度高,首次发现其具有良好荧光特性并应用于荧光探针领域。该荧光化合物合成机制成熟,成本低且水溶性高,可实现水溶液中酸性(2.0~5.0)pH测定和生理环境中Fe<sup>3+</sup>识别及定量检测。



1. 2-甲基咪唑啉作为pH值和 $\text{Fe}^{3+}$ 双功能荧光探针的应用。
2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所述pH值响应范围为2.0~5.0。
3. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所述2-甲基咪唑啉溶解在磷酸盐缓冲溶液中,所述2-甲基咪唑啉的浓度为10mmol/L,磷酸盐缓冲溶液的pH为7.4。
4. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:测量的荧光波长为427nm。

## 2-甲基咪唑啉作为pH值和Fe<sup>3+</sup>双功能荧光探针的应用及其荧光探针

### 技术领域

[0001] 本发明涉及pH探针和金属离子识别应用领域,具体而言,涉及一种不含典型荧光基团的小分子2-甲基咪唑啉作为pH值和Fe<sup>3+</sup>双功能荧光探针上的应用。

### 背景技术

[0002] 众所周知,一些有机化合物的荧光性质随pH的变化可用于指示目标介质中酸碱度的改变。目前荧光探针主要应用在生物分析化学以及细胞生物学领域,异常的pH变化会导致细胞功能紊乱,尤其当细胞内pH在偏酸性条件下,细胞的作用变弱会致其新陈代谢减慢,对脏器功能造成一定影响。而荧光探针测定pH可以采用缓和模式操作实时监测细胞内pH的动态分布和区域变化。同样,铁是人体必需微量元素中含量最高的一种,与人类的健康和疾病密切相关。生物体内游离态Fe<sup>3+</sup>负荷过重引起多种肝脏疾病、糖尿病、心脑血管疾病等。此外铁也是地壳中最丰富的金属元素之一,是生活饮用水检测的感官性状指标。水中铁可来自于自然环境和工业废水污染,含量超标时,对居民健康产生威胁。因此,准确地定量分析人体内以及饮用水中铁含量对疾病的治疗和预防具有重要的现实意义。

[0003] 近年来,具有光学性能的材料在信息传感领域受到了广泛关注。其中具有典型生色团的传统荧光探针由于合成过程较复杂,易在水中自聚集,且毒性大,使其在水相中的应用受到了一定限制。目前研究者们发现一些含有伯胺、仲胺、叔胺和酰胺等简单官能团的含氮类小分子也具有荧光性能,但由于相关研究还处于起步阶段,其发光机制以及结构与荧光性能之间的关系还在探索中,因而还未能广泛应用。因此,许多研究者们致力于设计和开发具有合成简单、反应时间短、操作便捷、高灵敏度、毒性低等优点的荧光材料代替传统荧光探针。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供2-甲基咪唑啉作为pH和Fe<sup>3+</sup>双功能荧光探针的应用,所述的不具传统荧光芳香环的2-甲基咪唑啉不仅可以测定2.0~5.0范围内的pH值,在生理环境及饮用水中也对Fe<sup>3+</sup>具有很好的选择识别性能。并且原料结构简单、荧光量子产率较高(8.6%)、水溶性高、毒副作用小,整个操作过程简单,应用方便。

[0005] 本发明还提供了一种采用2-甲基咪唑啉制成的用于pH传感和Fe<sup>3+</sup>检测的双功能荧光探针,可实现水溶液中酸性(2.0~5.0)pH测定和生理环境中Fe<sup>3+</sup>识别及定量检测。

[0006] 本发明是通过以下措施来实现的

[0007] 本发明公开了2-甲基咪唑啉作为pH值和Fe<sup>3+</sup>双功能荧光探针的应用。

[0008] 上述发明的应用,优选的,所述pH值响应范围为2.0~5.0。

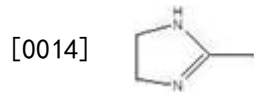
[0009] 本发明还公开了一种采用2-甲基咪唑啉制成的用于pH传感和Fe<sup>3+</sup>检测的双功能荧光探针。

[0010] 上述发明的荧光探针,优选的,所述pH值响应范围为2.0~5.0。

[0011] 上述发明的荧光探针,优选的,所述2-甲基咪唑啉溶解在磷酸盐缓冲溶液中,所述2-甲基咪唑啉的浓度为10mmol/L,磷酸盐缓冲溶液的pH为7.4。

[0012] 上述发明的荧光探针,优选的:测量的荧光强度液为427nm。

[0013] 本发明的2-甲基咪唑啉作为荧光探针,其化学结构式为



[0015] 该具有特定结构的2-甲基咪唑啉是按照“Synthetic Communications, 1997, 27, (15):2701-2707”这篇文献记载的方法进行合成,属于一种已经公开的化学物质,2-甲基咪唑啉作为重要的化工产品中间体,虽然在医学、兽药、染料等领域具有广泛应用,但是还没有资料提出2-甲基咪唑啉具有优良荧光性能、将其应用于pH检测和离子识别,本专利报道的将2-甲基咪唑啉应用于该领域尚属首创。

[0016] 本发明公开的双功能荧光小分子探针具有如下有益效果:

[0017] 1、该荧光物质2-甲基咪唑啉毒副作用小、选择性好、灵敏度高,首次发现其具有良好荧光特性并应用于荧光探针领域。

[0018] 2、该荧光化合物合成机制成熟,成本低且水溶性高,可实现水溶液中酸性(2.0~5.0)pH测定和生理环境中 $\text{Fe}^{3+}$ 识别及定量检测。

#### 附图说明

[0019] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,以下将对实施例所需要使用的附图作简单介绍。

[0020] 图1是2-甲基咪唑啉的紫外—可见光吸收光谱、最佳激发和发射荧光光谱;

[0021] 图2是不同pH溶液中,激发波长为333nm,2-甲基咪唑啉溶液在荧光发射光谱中的发射峰强;

[0022] 图3是酸性pH与荧光强度的线性关系图;

[0023] 图4是荧光探针与不同金属离子作用后的荧光强度柱状图;

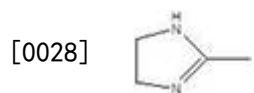
[0024] 图5荧光探针与不同浓度 $\text{Fe}^{3+}$ 作用后的荧光发射光谱图;

[0025] 图6是荧光探针 $\text{Fe}^{3+}$ 检测限的线性关系图。

#### 具体实施方式

[0026] 实施例1

[0027] 本发明实施例以2-甲基咪唑啉作为荧光探针,其化学结构式为



[0029] 该具有特定结构的2-甲基咪唑啉是按照“Synthetic Communications, 1997, 27, (15):2701-2707”这篇文献记载的方法进行合成,属于一种已经公开的化学物质,2-甲基咪唑啉作为重要的化工产品中间体,虽然在医学、兽药、染料等领域具有广泛应用,但是还没有资料发现其优良的荧光性能以及可在pH检测和离子识别上应用,2-甲基咪唑啉在该领域的应用尚属首创。

[0030] 在室温下,2-甲基咪唑啉的相对荧光量子产率测定是以硫酸奎宁( $\phi=0.54$ )为参

比物,在同一条件下,通过测量2-甲基咪唑啉和参比物质所配稀溶液的积分荧光强度和该激发波长入射光的吸光度,计算得到2-甲基咪唑啉的相对荧光量子产率为8.6%。

[0031] 用2-甲基咪唑啉和磷酸盐缓冲溶液配制成3mL混合溶液(pH为7.4),形成反应总体系,所述荧光小分子探针的浓度为10mmol/L。以333nm荧光激发,记录340-650nm荧光信号。

[0032] 测量结果如图1所示。从图中可以看出,以333nm荧光激发,427nm处的荧光强度最强。

[0033] pH探针探测的操作过程按如下步骤进行:

[0034] 1) 配制10mmol/L 的2-甲基咪唑啉的水溶液,用盐酸和氢氧化钠调节pH,分别制得pH=1.0~12.0,间隔为1的溶液各3mL。

[0035] 2) 精确吸取2mL不同pH的2-甲基咪唑啉水溶液,分别置于四面透光的1cm荧光石英比色皿,放入荧光分光光谱仪中,激发波长选择图1确定的333nm,测定不同pH溶液的荧光发射光谱。

[0036] 溶液pH值由pH-3C型精密酸度计测定,荧光光谱测定在荧光分光光度计上进行,pH值等于1.0~12.0的2-甲基咪唑啉水溶液的荧光发射强度如图2所示。由图2可见,pH等于2.0~5.0的溶液在427nm处的荧光强度直线增强,而pH等于6.0~12.0时溶液的稳定性较强,基本不受影响。

[0037] 实施例2

[0038] 该荧光探针在pH=2.0~5.0范围内线性关系的确定:

[0039] 溶液的配制、pH值的调整步骤和荧光光谱的取得参照实施例1。分别取pH=2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0的2-甲基咪唑啉水溶液并测定其荧光发射光谱。由图3可见,pH等于2.0~5.0的溶液在427nm处的荧光强度呈线性关系,线性相关系数 $R^2=0.99036$ ,其pH检测范围较宽使其应用更广泛。

[0040] 实施例3

[0041] 荧光探针2-甲基咪唑啉溶液对 $Fe^{3+}$ 的选择性测试如下步骤进行:

[0042] 1) 为模拟正常生理环境,配制pH为7.4的磷酸盐缓冲溶液100mL,加入0.08g2-甲基咪唑啉使其浓度达到10mmol/L,并搅拌均匀。

[0043] 2) 分别取2mL待测溶液置于荧光石英比色皿中,依次加入20 $\mu$ L的金属离子( $Al^{3+}$ ,  $Br^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ),混合均匀后立即检测溶液的荧光发射光谱变化,结果如图4所示。由图4可知,与空白样对比,当加入 $Fe^{3+}$ 离子后,荧光探针溶液在427nm处发射峰明显降低;然而其他金属离子,如 $Al^{3+}$ ,  $Br^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ 后,荧光探针溶液在427nm处发射峰无明显变化;实验结果表明,只有加入 $Fe^{3+}$ ,才能引起荧光探针溶液的显著荧光降低,该荧光探针2-甲基咪唑啉在磷酸盐缓冲溶液中对 $Fe^{3+}$ 具有良好的选择性。

[0044] 实施例4

[0045] 荧光探针2-甲基咪唑啉溶液对 $Fe^{3+}$ 的荧光滴定实验:

[0046] 在10mmol/L 2-甲基咪唑啉的磷酸盐缓冲溶液(pH为7.4)中,逐渐增加 $Fe^{3+}$ 的浓度,混合均匀后测试各试样的荧光光谱,如图5所示。由图5可以看出,随着 $Fe^{3+}$ 浓度的逐渐增大,探针溶液在427nm处的荧光强度逐渐降低,当 $Fe^{3+}$ 浓度增大到 $1.6 \times 10^{-3} M$ 时,滴定达到饱和,发射强度不再降低;由图6可见,滴加 $Fe^{3+}$ 的浓度小于 $0.5 \times 10^{-3} M$ 的溶液在427nm处的荧光强度呈线性关系,线性相关系数 $R^2=0.99853$ ,这也说明该荧光探针对 $Fe^{3+}$ 具有较好的传感性

质,可实现Fe<sup>3+</sup>定量检测。

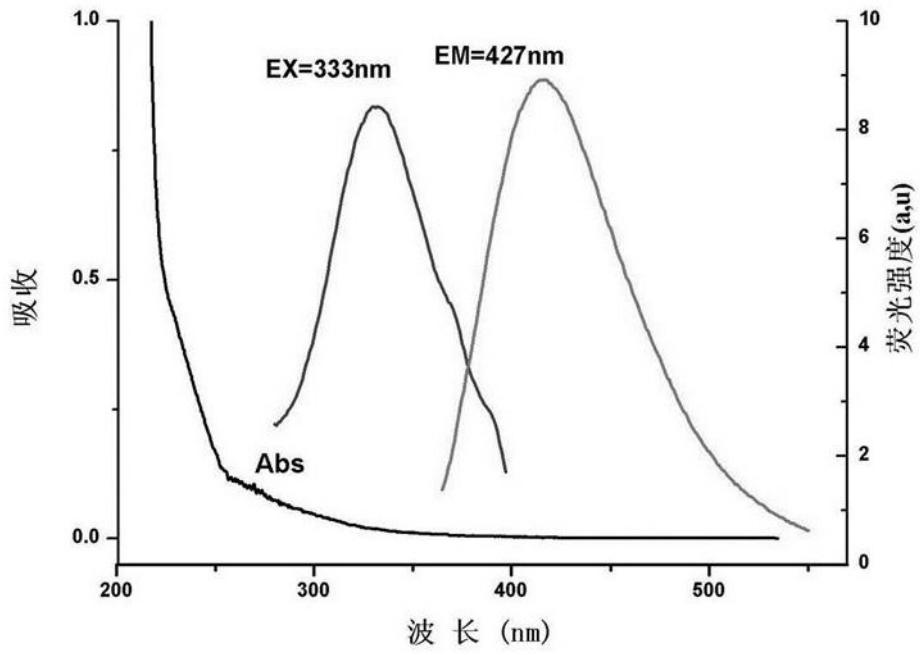


图1

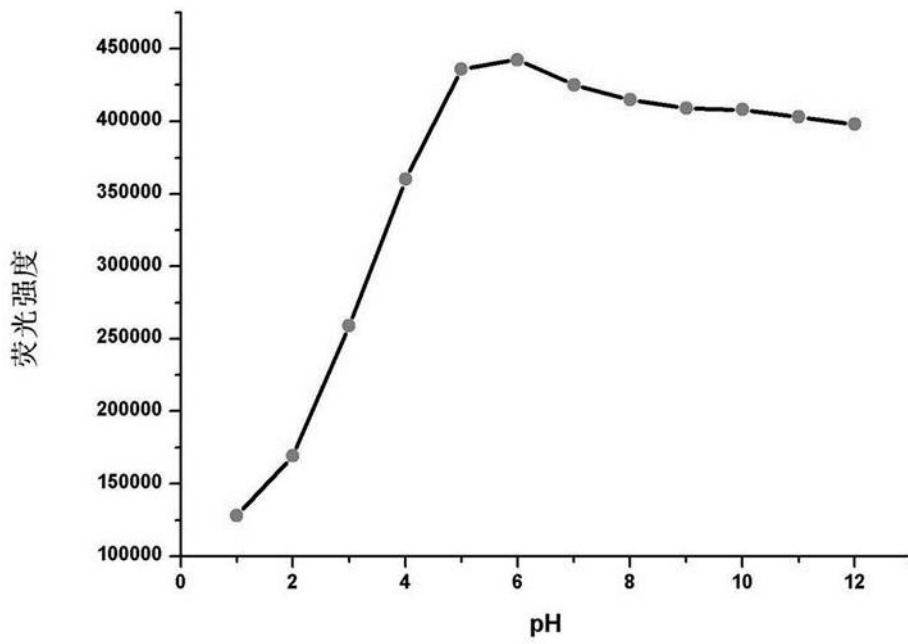


图2

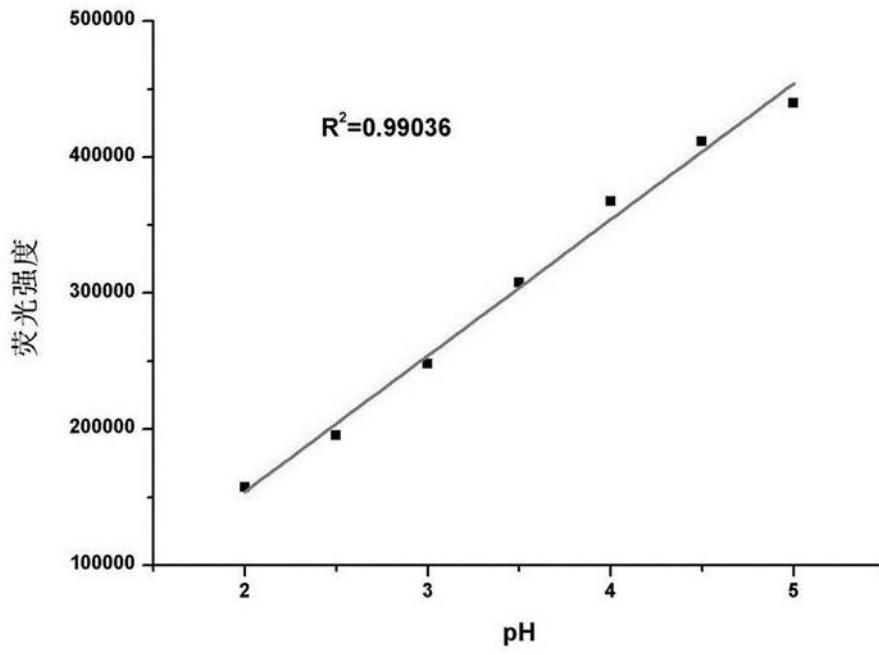


图3

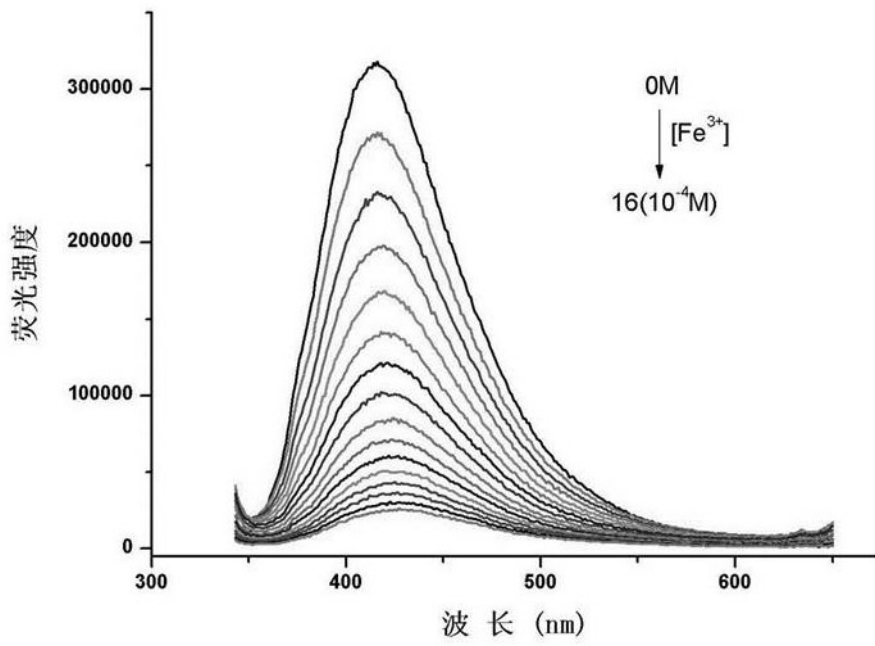


图4



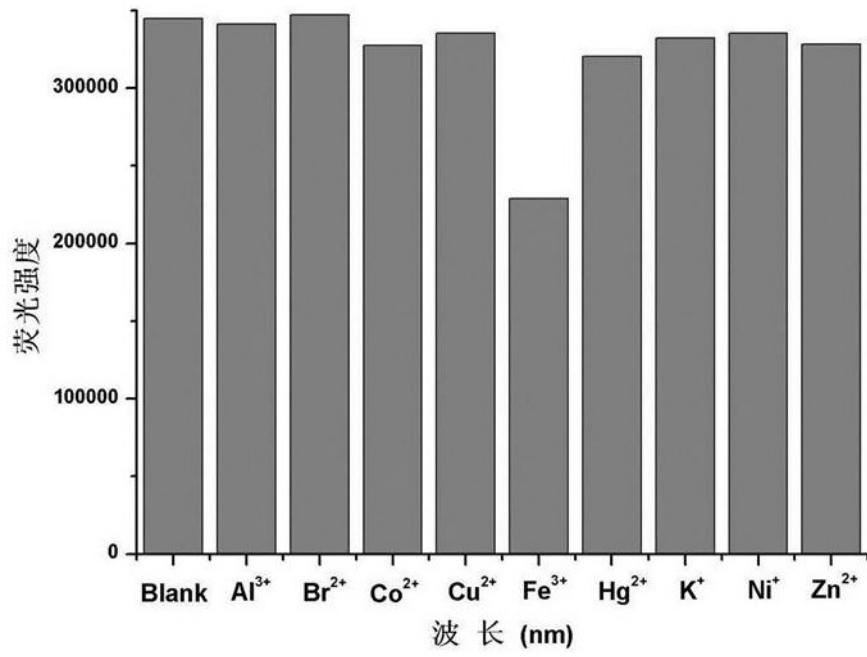


图5

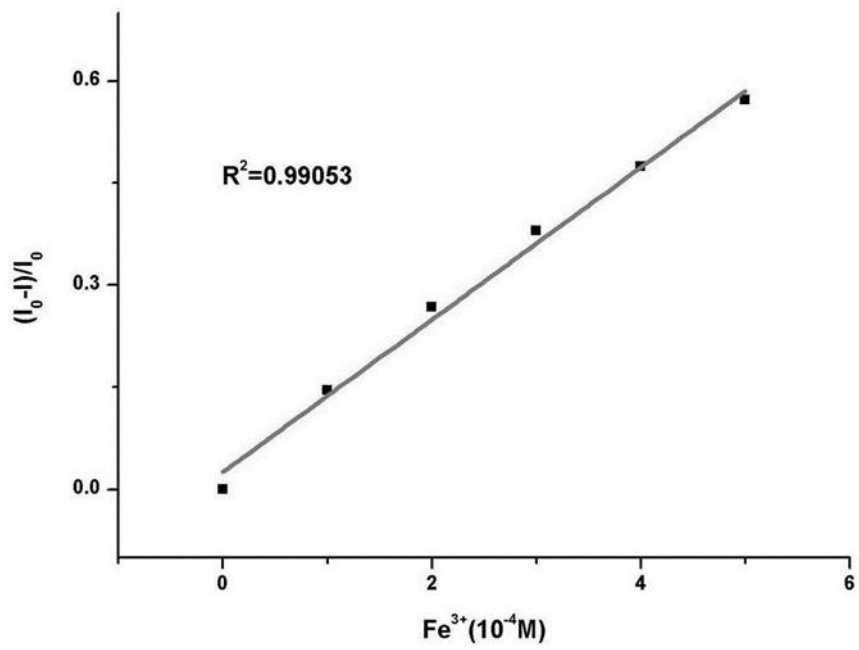


图6