

文章编号:1674-2869(2011)11-0001-06

# 新型罗丹明 B 衍生物增色铜离子检测性能

黎俊波,曾 阳,陈方胜,高 杨,胡启辉,潘志权\*

(绿色化工过程教育部重点实验室,武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**设计、合成一种新的罗丹明与香豆素连接的功能染料,7-二乙胺基香豆素-3-罗丹明 B 酰肼西夫碱(RHC),在乙腈/水(4:1,  $v/v$ , pH=7.0)溶液中,该探针本身为黄色,加入铜离子后很快变为紫红色,而其它金属离子的加入没有明显的颜色变化.该探针与铜离子的结合比例为 1:2,探针能选择性的检测铜离子,可用于环境中铜离子的快速实时检测.

**关键词:**罗丹明;香豆素;铜离子;离子检测

**中图分类号:**O626.31

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.11.001

## 0 引 言

20 世纪以来科学技术迅猛发展,促进了经济的发展,提高了人民的生活水平,与此同时,人类却付出了惨重的代价.由于人类对重金属的开采、冶炼、加工及商业制造活动日益增多,造成不少重金属如铅、汞、镉、钴等进入大气、水、土壤中,引起严重的环境污染.随着环境保护意识的提高,对环境重金属离子的检测逐步受到人们的关注<sup>[1-3]</sup>.在过去,许多分析手段,如原子吸收光谱、电感耦合等离子体质谱、连续流冷蒸汽原子荧光光谱、电感耦合等离子体原子发射光谱、电化学方法等都被应用于检测环境中的重金属离子<sup>[4-8]</sup>.此类方法缺点为仪器价格过高,样品处理过于复杂.而有机小分子探针具有分子结构易修饰,合成简单,成本低廉,检测过程操作简单等优点,近年来,已经报道大量的有机小分子探针用于环境中重金属离子的检测<sup>[9-11]</sup>.

铜作为人们生产、生活中必不可少的一种重金属材料,同样对环境造成极大的污染.然而铜元素也是动植物体内所必需的微量重金属元素之一,其参与了大约二十多种酶的在机体内的作用,如过氧化物歧化酶、酪氨酸酶、多巴胺 B-羟化酶、赖氨酰氧化酶、细胞色素氧化酶和铜蓝蛋白等<sup>[12]</sup>.但是,当机体内的铜离子浓度过高时,细胞便会受损或坏死,从而导致脏器功能损伤.由此看来寻求

快速有效的铜离子检测方法不仅对环境合理保护而且对生物体正常运转都意义重大.由于二价铜离子是  $d^9$  结构的顺磁性离子,对荧光具有极强的淬灭性,许多报道的铜离子荧光探针是荧光淬灭型的,因此设计荧光增强型或者比色型  $Cu^{2+}$  探针具有重要的意义.

罗丹明 B 衍生物作为一种理想的金属离子探针发色团,具有良好的水溶性、大的摩尔吸光系数、可见光区的吸收及荧光等优点<sup>[13-15]</sup>.同时,罗丹明 B 衍生物在某些外界因素刺激下(如重金属离子的加入)能由闭环内酰胺状态转变为开环酰胺状态,这种结构的变化便导致颜色的改变以及荧光的产生,基于此独有原理制备的罗丹明 B 衍生物对重金属离子的检测已成为研究的热点<sup>[16-17]</sup>.而同样作为基础荧光传感器的香豆素类化合物是一类结构较为特殊的肉桂酸内酯,具有较好的荧光性能,近年来也逐渐成为一个新的研究热点<sup>[18-19]</sup>.另外,香豆素的羰基氧原子可以参与对金属离子的配位<sup>[20-21]</sup>,因此可以高效地对其颜色或荧光进行调整.在本研究中,笔者将罗丹明、香豆素这两类荧光团结合为一种西弗碱,得到了一种新的罗丹明香豆素衍生物(RHC)染料.该探针( $M = 1 \times 10^{-5}$  mol/L)在  $CH_3CN/H_2O$  ( $v/v$ , 4:1)溶液(pH=7.0)中具有良好的溶解性,溶液为黄色,当加入 10 eq 的铜离子后,其溶液立刻变为紫红色,并在 2 min 之内达到平衡.其它金

**收稿日期:**2011-09-19

**基金项目:**国家自然科学基金(20901063);绿色化工过程教育部重点实验室开放基金(GCP200905)资助;武汉工程大学第六届校长基金资助项目

**作者简介:**黎俊波(1979-),男,湖北监利人,副教授,博士.研究方向:超分子化学.

\* **通信联系人:**潘志权,教授,博士,博士研究生导师.研究方向:无机化学.

属离子,特别是易干扰铜离子的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  对其检测无明显干扰,该探针能选择性的对铜离子进行检测。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

紫外光谱仪(日本岛津公司 1601 型);精密 pH 计(Model pHs-3C 型);核磁共振仪(德国 Bruker 公司,400 和 600 MHz);Biflex III 质谱仪(德国 Bruker 公司)。

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  购于 Aldrich 公司,其它

化学试剂(除乙腈为色谱纯外)均为国产分析纯试剂,且所有溶剂均经过常规纯化过程处理,水为二次蒸馏水。金属离子  $\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等溶液均为其水合硝酸盐配制而成, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  溶液均为其水合高氯酸盐配制而成。

### 1.2 合成与表征

罗丹明酰肼(2)的合成方法参照文献[17],产率 77%。7-二乙氨基香豆素-3-醛参照文献方法由两步反应制得,总收率 56.1%<sup>[22]</sup>。其合成路线如图 1 所示。

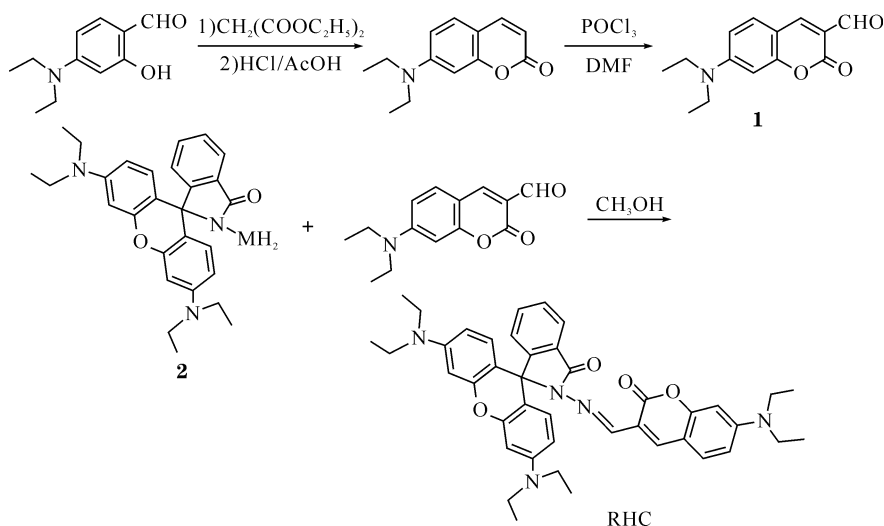


图 1 罗丹明香豆素衍生物 RHC 的合成路线图

Fig. 1 Synthetic process of Rhodamine Coumarin derivatives RHC

7-二乙氨基香豆素-3-醛(1)的合成:称取 1.93 g 4-二乙氨基水杨醛于 250 mL 圆底烧瓶,加入 30 mL 绝对无水乙醇溶解,再加入 3.2 g 丙二酸二乙酯以及 1 mL 吡啶,回流反应 6 h,减压蒸馏除去溶剂,加入 20 mL 浓 HCl 和 20 mL 冰醋酸使反应水解,倒入 100 mL 冰水中,逐滴加入质量分数 40% 的 NaOH 溶液将其 pH 调至 5,析出浅黄色沉淀,搅拌 30 min,过滤,用大量水洗涤滤饼,真空干燥,用甲苯重结晶得纯产物 7-二乙氨基香豆素。滴加 10 mL 无水 DMF 使该产物溶解。在 20~50 °C、氮气保护条件下将 2 mL 无水 DMF 逐滴加入到 2 mL  $\text{POCl}_3$  中,搅拌 30 min 得红色溶液,将该溶液加入到 7-二乙氨基香豆素溶液中,得到深红色的悬浮物,在 60 °C 下搅拌 12 h,再倒入冰水中。加入质量分数 20% 的 NaOH 溶液调节 pH 至中性,有大量沉淀析出,过滤,滤饼用大量水洗涤、真空干燥,经绝对无水乙醇重结晶得到目标产物,产率 56.1%。

罗丹明 B 酰肼(2)的合成:称取 5 g 罗丹明 B 于 250 mL 圆底烧瓶,加入 150 mL 无水甲醇溶解,再加入质量分数 85% 的水合肼 6.5 mL,回流反应

24 h。反应体系倒入 800 mL 蒸馏水中,产生大量沉淀,过滤,用大量水洗涤滤饼,真空干燥,得罗丹明酰肼 3.98 g,产率 77%。

RHC 的合成:在 100 mL 圆底烧瓶中加入 1.5 g 罗丹明酰肼、0.72 g 香豆素甲醛,并加入 30 mL 绝对无水甲醇溶解,加热回流 24 h 后,冷却、过滤,用适量无水甲醇洗涤所得滤饼,真空干燥,经无水甲醇重结晶得目标产物 1.29 g,产率 58.1%。

RHC  $^1\text{H}$  NMR 表征(氘代氯仿)  $\delta(\times 10^{-6})$ : 1.61(m, 18H), 3.31(q, 8H), 6.47(s, 2H), 6.52(d, 3H), 7.04(d, 1H), 7.27(s, 1H), 7.45(m, 2H), 7.99(d, 1H), 8.19(s, 1H), 8.36(s, 1H)。

RHC  $^{13}\text{C}$  NMR 表征(氘代氯仿)  $\delta(\times 10^{-6})$ : 12.5, 44.5, 65.7, 96.8, 98.1, 105.5, 107.9, 109.8, 114.6, 123.4, 127.7, 128.1, 128.5, 130.0, 133.3, 138.1, 148.8, 150.9, 152.3, 153.0, 156.7, 161.2, 164.9。

RHC 质谱表征:  $m/z$  684.4( $[\text{M}]^+$ ), 计算值 684.3。

1.3 实验方法

1.3.1 RHC 标准液的配制 准确称取 RHC68.4 mg于 100 mL 的容量瓶中,配制成  $10^{-4}$  mol/L的乙腈溶液,取 10 mL  $10^{-4}$  mol/L 的 RHC 溶液,70 mL 的色谱纯乙腈,20 mL 的二次蒸馏水于 100 mL 的容量瓶中,配制 RHC 标准液浓度  $1\times 10^{-5}$  mol/L.

1.3.2 测量方法 准确移取 3.00 mL 新配制的 RHC 标准液于 1 cm 紫外池中,测定其紫外-可见光谱.再分别加入 30  $\mu$ L  $10^{-2}$  mol /L 各种金属离子的溶液,摇匀,静置 2 min,测定其紫外-可见光谱.

2 结果与讨论

2.1 检测机理研究

2.1.1 结合比例与结合常数测定 利用 Job's Plot 方法配制了一系列 RHC 与铜离子总浓度为  $1\times 10^{-5}$  mol/L,浓度比分别为 10:0、9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9、0:10 的溶液,分别测定其紫外-可见吸收光谱,在最大吸收波长 554 nm处取值.如图 2 所示,当 RHC 染料浓度与铜离子浓度之比为 1:2 时吸光度达到最大值,表明  $\text{Cu}^{2+}$  与 RHC 染料的结合比为 2:1.

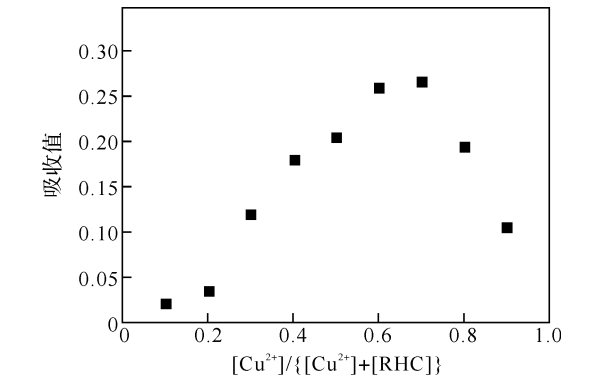


图 2 在 RHC 与铜离子总浓度为  $1\times 10^{-5}$  mol/L 的  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{水}(4:1,\text{v}/\text{v})$  混合溶剂中随铜离子比例的变化溶液在 554 nm 处吸收值的变化图

Fig. 2 Absorption at 554 nm of RHC and  $\text{Cu}^{2+}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -water (4:1, v/v) with a total concentration of  $[\text{RHC}] + [\text{Cu}^{2+}] = 10 \mu\text{M}$  indicating a 2:1 metal-ligand ratio of the complexation between RHC and  $\text{Cu}^{2+}$

利用非线性拟合方法得到其结合常数,拟合公式如下:

$$\frac{1}{A-A_0} = \frac{1}{K(A_{\text{max}}-A_0)[\text{Cu}^{2+}]_0^2} + \frac{1}{A_{\text{max}}-A_0}$$

其中  $A_0$  表示溶液中只存在染料 RHC 时的吸光度,  $A$  表示加入一定量的  $\text{Cu}^{2+}$  后的吸光度,  $A_{\text{max}}$

表示加入过量的  $\text{Cu}^{2+}$  后的吸光度,  $K$  是结合常数,  $[\text{Cu}^{2+}]_0$  是加入铜离子的浓度,如图 3 所示的滴定曲线,随着溶液中铜离子浓度增大,染料在 554 nm 处的吸收值不断上升,依据滴定曲线的数据得到  $1/(A-A_0)$  对  $1/[\text{Cu}^{2+}]_0^2$  成线性关系(图 4),线性拟合  $R=0.988\ 42$ ,表明染料 RHC 与  $\text{Cu}^{2+}$  以 1:2 的比例方式结合,染料与铜离子的结合常数  $K=2.52\times 108\ (\text{mol}/\text{L})^{-2}$ .

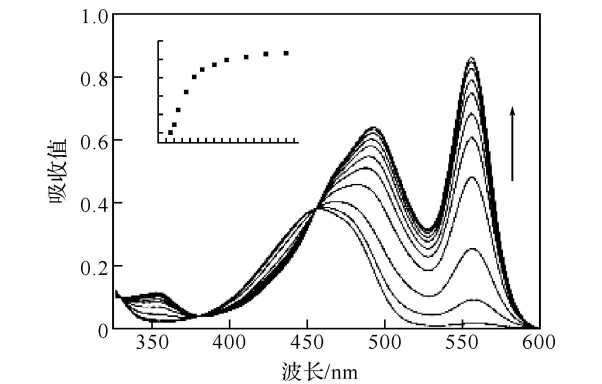


图 3 滴加  $\text{Cu}^{2+}$  至 RHC 中时紫外-吸收光谱变化图  
Fig. 3 UV-vis titration of RHC ( $1\times 10^{-5}$  mol/L) with  $\text{Cu}^{2+}$  ion in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  with increasing of  $\text{Cu}^{2+}$  concentration  
注:插图为滴加  $\text{Cu}^{2+}$  至 RHC 中时  $\text{Cu}^{2+}$  浓度对 554 nm 处吸收值的曲线.

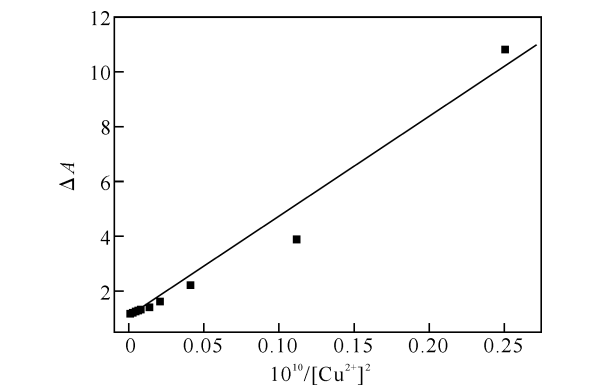


图 4 Benesi-Hildebrand 线性分析曲线  
Fig. 4 Benesi-Hildebrand linear analysis plot of RHC at different  $\text{Cu}^{2+}$  concentration

2.1.2 结合机理探讨 罗丹明羰基上的氧、胺上的氮原子以及香豆素羰基上的氧原子能作为重金属离子的配位点.图 5 所示为 RHC 及  $\text{RHC}^{+}\text{Cu}^{2+}$  的红外光谱图,加入了  $\text{Cu}^{2+}$  后, RHC 分子中  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}=\text{N}$  红外吸收峰由原先的  $1\ 716\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 615\ \text{cm}^{-1}$  处蓝移至  $1\ 588\ \text{cm}^{-1}$ ,表明羰基的氧原子以及胺上的氮原子与  $\text{Cu}^{2+}$  进行了配位.染料 RHC 与  $\text{Cu}^{2+}$  可能的结合方式如图 6 所示,染料与  $\text{Cu}^{2+}$  结合后,螺环碳打开,形成氧杂蒽环结构,此时所形成的这个共轭大  $\pi$  键使得该染料在 554 nm 处紫外-可见吸收明显增强.

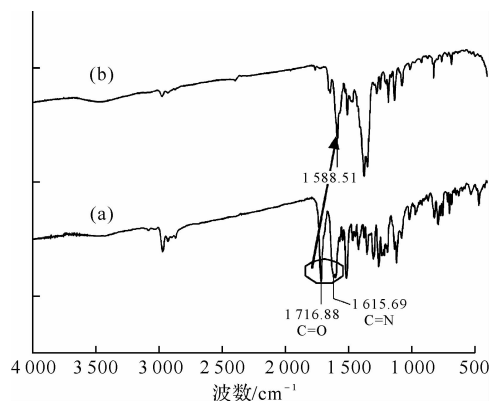


图 5 RHC 及 RHC+Cu<sup>2+</sup> 的红外光谱图

Fig. 5 IR spectra of RHC(a) and Cu<sup>2+</sup>-binding complex(b)

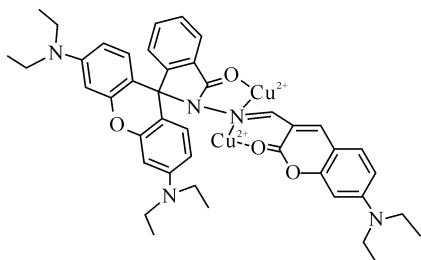


图 6 RHC 与 Cu<sup>2+</sup> 离子的可能结合方式图

Fig. 6 Possible binding mechanism of Cu<sup>2+</sup> and RHC

**2.1.3 可逆性质研究** 其测量方法为:在 1 cm 的比色皿中加入 3 mL,  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 的 RHC 溶液,测定紫外-可见光光谱,再向其中加入 30  $\mu$ L,  $1 \times 10^{-2}$  mol/L 的 Cu<sup>2+</sup> (10 eq) 溶液,摇匀、静置 2 min,测定其紫外-可见光光谱。之后继续加入足量配制好的 EDTA 溶液,摇匀,静置 2 min,测定其紫外-可见光光谱。由图 7 可见,RHC 染料溶液本身呈黄色透明,在加入 Cu<sup>2+</sup> 后溶液颜色变为紫红色,于 554 nm 处有强吸收,表明其对 Cu<sup>2+</sup> 有良好响应。再加入足量 EDTA 后溶液再次变回黄色透明,在 554 nm 处无明显吸收,表明 EDTA 将 Cu<sup>2+</sup> 全部结合,染料重新游离出来,证明该染料与 Cu<sup>2+</sup> 的结合是一个可逆过程。

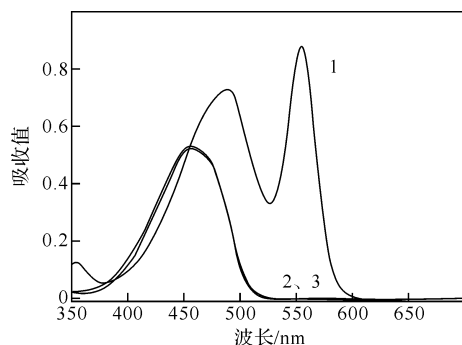


图 7 Cu<sup>2+</sup> 与染料可逆性结合的紫外-可见光光谱图

Fig. 7 Absorption spectra of RHC in the absence and presence of Cu<sup>2+</sup> and EDTA

注:[Cu<sup>2+</sup>]= $1 \times 10^{-4}$  mol/L, [RHC]= $1 \times 10^{-5}$  mol/L, CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (v/v,4:1,pH=7.0)。1,RHC+Cu<sup>2+</sup>;2,RHC;3,RHC+Cu<sup>2+</sup>+EDTA。

## 2.2 pH 值的影响

在 CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O(v/v,4:1)的混合溶剂中,测定了在不同 pH 值条件下染料 RHC 在 554 nm 处吸收值的变化。在 pH 值为 3~11 之间,RHC 溶液呈黄色(吸收值 A 小于 0.01),加入十倍当量 Cu<sup>2+</sup> 后溶液立即变为紫红色(吸收值 A=0.71 左右),如图 8 所示。而在 pH 小于 3 的条件下(在 554 nm 处吸收值小于 0.01),往 RHC 溶液加入铜离子溶液颜色没有明显的变化,其原因可能为强酸性条件下西夫碱的碳氮双键断裂,游离出的氨基与强酸作用生成铵盐,失去了与铜离子的结合能力,因此在铜离子的作用下螺环碳不能打开,不能形成氧杂萜环结构。在 pH 大于 11 的条件下,RHC 溶液为黄色,加入铜离子后颜色也没有大的变化,原因可能为强碱条件下 Cu<sup>2+</sup> 与 OH<sup>-</sup> 的结合能力大于其与 RHC 的,导致 Cu<sup>2+</sup> 基本上不与配体结合而无颜色变化。因此,该探针能在 pH 值为 4~11 之间选择性检测铜离子,考虑到该探针在生物体系的可能应用,笔者选用生物体系的 pH 值环境 (pH=7.0) 作为探针分子的性质测试 pH 值。

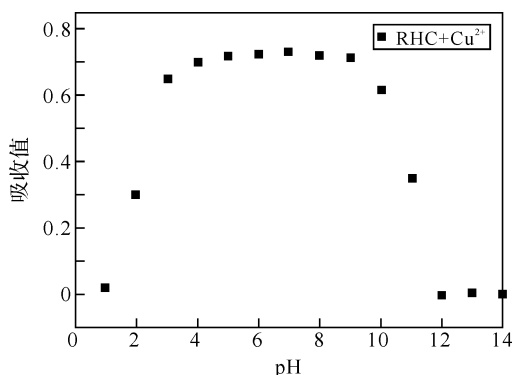


图 8 RHC+Cu<sup>2+</sup> 在不同的 pH 值条件下于 554 nm 处的吸收值

Fig. 8 Variation of UV-vis absorbance value at 554 nm of RHC ( $10 \mu$ mol/L) in aqueous solution (CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O=4:1) with Cu<sup>2+</sup> ( $100 \mu$ mol/L) as a function of pH

## 2.3 离子选择性探讨

RHC 的 CH<sub>3</sub>CN/水 (4:1, v/v) 溶液 ( $1 \times 10^{-5}$  mol/L) 中加入十倍当量的不同金属离子后的紫外-吸收光谱图变化如图 9 所示。456 nm 处吸收峰为香豆素骨架的特征吸收峰,加入铜离子后,RHC 在 554 nm 处吸收值增加至 0.71,同时香豆素特征峰红移至 488 nm,溶液由淡黄色变为紫红色。其它离子的加入除铁(Ⅲ)离子有一定的吸收外(最大吸收峰强度为加入铜离子后的 1/3.3 左右,其最大吸收峰红移至 559 nm),都基本没有影响。这主要是因为加入铜离子后,罗丹明酰胺被打开,生成开环结构<sup>[23-24]</sup>,使其 554 nm 处吸收大幅

增加。紫外测试结果表明,RHC 具有较好的离子检测的选择性。

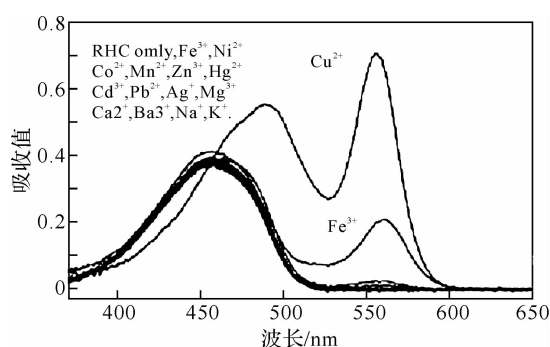


图 9 在 RHC 的乙腈/水=4:1 溶液( $1 \times 10^{-5}$  mol/L)中加入各种金属离子( $1 \times 10^{-4}$  mol/L)的紫外-吸收光谱图

Fig. 9 UV-vis spectra of RHC ( $1 \times 10^{-5}$  M) in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (4:1, pH=7.0) with 10 eq different metal ions

### 3 结 语

设计、合成了一种新型的罗丹明-香豆素类衍生物探针 RHC,该染料在含 80% 乙腈的水溶液中能选择性的检测  $\text{Cu}^{2+}$ ,其它的离子特别是极易干扰的  $\text{Fe}^{3+}$  以及  $\text{Pb}^{2+}$  对铜离子的检测无明显影响。该探针与  $\text{Cu}^{2+}$  为可逆性结合过程,且体系中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度发生变化时,可通过颜色上变化直观反映出来,从而实现对  $\text{Cu}^{2+}$  的实时快速检测。

### 参考文献:

- [1] Alizadeh K, Parooi R, Hashemi P, et al. A new Schiff's base ligand immobilized agarose membrane optical sensor for selective monitoring of mercury ion[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186: 1794-1800.
- [2] Tangang L J, Li F F, Liu M H, et al. Single sensor for two metal ions: Colorimetric recognition of  $\text{Cu}^{2+}$  and fluorescent recognition of  $\text{Hg}^{2+}$  [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2011, 78: 1168-1172.
- [3] Masrournia M, Zamani H A, Mirrashid H A, et al. Di-tert-butylazodicarboxylate based PVC membrane sensor for Fe(III) ion measurement in pharmaceutical formulation[J]. Materials Science and Engineering C, 2011, 31: 574-578.
- [4] Tseng C M, Diego A D, Martin F M, et al. Rapid Determination of Inorganic Mercury and Methylmercury in Biological Reference Materials by Hydride Generation, Cryofocusing, Atomic Absorption Spectrometry After Open Focused Microwave-assisted Alkaline Digestion [J]. J Anal Atom Spectrom, 1997, 12: 743-750.
- [5] Li Y F, Chen C Y, Li B. Elimination efficiency of different reagents for the memory effect of mercury using ICP-MS[J]. J Anal Atom Spectrom, 2006, 21:

- 94-96.
- [6] Chen Y W, Tong J, D'Ulivo A, et al. Determination of mercury by continuous flow cold vapor atomic fluorescence spectrometry using micromolar concentration of sodium tetrahydroborate as reductant solution[J]. Analyst, 2002, 127: 1541-1546.
- [7] Anthemidis A N, Zachariadis G A, Michos C E, et al. Time-based on-line preconcentration cold vapour generation procedure for ultra-trace mercury determination with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Anal Bioanal Chem, 2004, 379: 764-769.
- [8] Yantasee W, Lin Y H, Zemanian T S, et al. Voltammetric detection of lead(II) and mercury(II) using a carbon paste electrode modified with thiol self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS)[J]. Analyst, 2003, 128: 467-472.
- [9] Dujols V, Ford F, Czarnik A W. A Long-Wavelength Fluorescent Chemodosimeter Selective for  $\text{Cu}(\text{II})$  Ion in Water[J]. J Am Chem Soc, 1997, 119: 7386-7387.
- [10] Ciesienki K L, Hyman L M, Derisavifard S, et al. Toward the Detection of Cellular Copper(II) by a Light-Activated Fluorescence Increase [J]. Inorg Chem, 2010, 49: 6808-6810.
- [11] 黎俊波,李楠楠,余响林,等.高选择性铁离子荧光探针的合成及性质研究[J].武汉工程大学学报, 2010, 32(5): 11-14.
- [12] Malvankar P L, Shinde V M. Ion-pair Extraction and Determination of Copper (II) and Zinc (II) in Environmental and Pharmaceutical Samples [J]. Analyst, 1991, 116: 1081-1084.
- [13] Wang H G, Li Y P, Xu S F, et al. Rhodamine-based highly sensitive colorimetric off-on fluorescent chemosensor for  $\text{Hg}^{2+}$  in aqueous solution and for live cell imaging [J]. Org Biomol Chem, 2011, 9: 2850-2855.
- [14] Chen X Q, Jou M J, Lee H Y, et al. New fluorescent and colorimetric chemosensors bearing rhodamine and binaphthyl groups for the detection of  $\text{Cu}^{2+}$  [J]. Sensors and Actuators B, 2009, 137: 597-602.
- [15] Amrita C, Mithun S, Nayoun W, et al. Selective Fluorogenic and Chromogenic Probe for Detection of Silver Ions and Silver Nanoparticles in Aqueous Media[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131: 2040-2041.
- [16] Huang K W, Yang H, Zhou Z G, et al. Multisignal Chemosensor for  $\text{Cr}^{3+}$  and Its Application in Bioimaging[J]. Org Lett, 2008, 10(12): 2557-2560.
- [17] Yu F B, Zhang W S, Li P, et al.  $\text{Cu}^{2+}$ -selective naked-eye and fluorescent probe: its crystal structure and application in bioimaging[J]. Analyst, 2009, 134: 1826-1833.

- [18] Zhou Y, Liu K, Li J Y, et al. Visualization of Nitroxyl in Living Cells by a Chelated Copper (II) Coumarin Complex[J]. Org Lett, 2011, 13: 1290-1293.
- [19] He G J, Zhao X W, Zhang X L, et al. A Bright and Specific Turn-on Fluorescence Sensor for Imaging Copper (II) in Living Cells[J]. New Journal of Chemistry, 2010, 34: 1055-1058.
- [20] Jung H S, Kwon P S, Lee J W, et al. Coumarin-Derived  $\text{Cu}_{2+}$ -Selective Fluorescence Sensor: Synthesis, Mechanisms, and Applications in Living Cells[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131: 2008-2012.
- [21] Sheng R, Wang P F, Gao Y H, et al. Colorimetric Test Kit for  $\text{Cu}^{2+}$  Detection[J]. Org Lett, 2008, 10: 5015-5018.
- [22] Wu J, Liu W, Zhuang X, et al. Fluorescence Turn On of Coumarin Derivatives by Metal Cations: A New Signaling Mechanism Based on  $\text{C}=\text{N}$  Isomerization[J]. Org Lett, 2007, 9: 33-36.
- [23] Jun M E, Ahn K H. Fluorogenic and Chromogenic Detection of Palladium Species through a Catalytic Conversion of a Rhodamine B Derivative[J]. Org Lett, 2010, 12: 2790-2793.
- [24] Zheng H, Shang G Q, Yang S Y, et al. Fluorogenic and Chromogenic Rhodamine Spirolactam Based Probe for Nitric Oxide by Spiro Ring Opening Reaction[J]. Org Lett, 2008, 10: 2357-2360.

## Properties of novel Rhodamine B derivative colorimetric sensor for copper ion

**LI Jun-bo, ZENG Yang, CHEN Fang-sheng, GAO Yang, HU Qi-hui, PAN Zhi-quan**

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** A novel functional dye of Rhodamine linked with Coumarin derivative, Rhodamine B hydrazide 7-diethylamino-3-formoxyl-Coumarin schiff-base (RHC) were designed and synthesized. The solution of RHC ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}=4:1$ , v/v,  $\text{pH}=7.0$ ) turned from yellow to amaranth when 10 eq  $\text{Cu}^{2+}$  was added. The selectivity and sensitivity of RHC were very high. RHC formed 1:2 complex with  $\text{Cu}^{2+}$  which can be used in the quick detection of  $\text{Cu}^{2+}$  in environment.

**Key words:** Rhodamine B; coumarin; copper ion; ions detection

本文编辑:张 瑞