

# 喹啉酮荧光探针的合成及性能研究\*

王会镇, 肖梅杰, 张军庆, 肖学建, 杨海君

(西南科技大学材料科学与工程学院//四川省非金属复合与功能材料  
重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010)

**摘要:** 通过乙酰乙酸乙酯与间苯二胺反应制得 4-甲基-7-氨基-2-喹啉酮 (**3**), 进一步与氨三乙酸反应制得新的喹啉酮酰胺衍生物 **5**, 其结构经红外、核磁氢谱、质谱等表征。**5** 与  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  配位得到新的配合物 **6**。元素分析、红外、质谱、热重-差热分析和摩尔电导等确定配合物 **6** 的分子式为  $[\text{La}(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6)\text{NO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。荧光测试表明, 化合物 **5** 与稀土金属 La 配位后, 荧光发光强度明显增加, 荧光区间变窄。此外, 化合物 **5** 与不同浓度鲑鱼精 DNA 作用的荧光变化情况表明: 化合物 **5** 与鲑鱼精 DNA 有较强的相互作用, 荧光光谱变化明显; 鲑鱼精 DNA 对化合物 **5** 有荧光增强作用, DNA 浓度为  $4.02 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  时, 增幅最大可达 40%。实验结果表明, 化合物 **5** 在 DNA 检测或疾病防治等方面有潜在的应用价值。

**关键词:** 荧光物质; 镧配合物; 生物检测; 合成

中图分类号: TQ216 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579 (2014) 02-0094-07

## Studies on the Synthesis and Properties of Quinolinone-based Fluorescent Probe

WANG Huizhen, XIAO Meijie, ZHANG Junqing, XIAO Xuejian, YANG Haijun

(School of Materials Science and Engineering//State Key Laboratory Cultivation  
Base for Nonmetal Composite and Functional Materials,  
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** 7-Amino-4-methyl-2 (1H) -quinolinone was synthesized by the reaction of *m*-phenylenediamine with ethyl acetoacetate (**3**), which was further reacted with nitrilotriacetic acid and produced a new amide compound **5**. The chemical structure of compound **5** was characterized by IR,  $^1\text{H-NMR}$ , and MS analyses. Coordination of compound **5** with  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  produced a new La complex **6** with a molecular formula of  $[\text{La}(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6)\text{NO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , which was analyzed by IR, MS, TG-DTA, elemental analysis, and molar conductivity. The result of fluorescence analysis showed that the La-complex had a stronger fluorescence and narrower frequency-domain. The interaction of compound **5** with herring DNA solution was also studied by fluorescent spectroscopy at different concentrations. An obvious change of the fluorescent spectroscopy was observed, showing that there is a strong interaction between the DNA and compound **5**. Addition of herring DNA could effectively enhance the luminescence intensity, and an intensity increased to 40% was observed at a DNA concentration of  $4.02 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ . Therefore, compound **5** has potential applications in DNA analysis and/or prevention and treatment of diseases.

**Key words:** fluorescent compound; La complex; biological detection; synthesis

\* 收稿日期: 2013-06-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (90713002); 四川省非金属复合与功能材料重点实验室—省部共建国家重点实验室培育基地开放基金资助项目 (11zxfk10)

作者简介: 王会镇 (1988 年生), 男; 研究方向: 有机合成研究; 通讯作者: 杨海君; E-mail: yanghaijun@swust.edu.cn

稀土金属配合物具有独特的发光性质，在发光材料、结构探针、荧光分析和生物传感器等领域有着广阔的应用前景。1979 年，Soimi 等<sup>[1]</sup>提出利用稀土荧光螯合物替代放射性同位素作为免疫分析探针，由此开创了稀土螯合物作为荧光探针的应用领域。若直接用稀土离子来标记抗原或抗体的话，标记率很低，往往需要加入螯合剂，以形成稀土金属离子的螯合物。稀土离子的荧光，不仅与自身的能级结构有关，而且与配体的性质有关。配体不同，稀土离子的激发光和发射光也会有所不同<sup>[2]</sup>。通过设计不同结构的螯合剂，即可得到特定性能的稀土荧光探针。杨燕生等设计合成了一系列稀土金属螯合物，并对其结构和性能进行了研究，提出了稀土螯合物荧光探针必备的结构条件<sup>[3]</sup>。由于稀土荧光探针的特殊性质，稀土螯合物作“特效试剂”在生物学、医药学等研究中的应用越来越广泛，合成得到结构简单而且性能优异的稀土螯合物已成为一个研究热点<sup>[4-5]</sup>。

DNA 作为生命遗传的重要物质，自身的荧光效率很低，一般情况下几乎检测不到 DNA 的荧光，因此常选用荧光分子作为探针来实现对 DNA 分子的特异性识别和定量分析，这对基因学、分析生物学、病毒学等相关学科的发展具有非常重要的意义<sup>[6-7]</sup>。目前用于 DNA 研究的方法有很多种，如荧光光谱法、紫外光谱法和电化学方法等。具有检测快速、操作简单、重复性好及辐射小等优点的荧光探针法具有传统方法无法比拟的优点。已报道的 DNA 探针中利用荧光淬灭现象的占多数，但荧光淬灭的 DNA 探针在荧光成像等可视化应用中价值不高<sup>[8-9]</sup>。合成得到更加灵敏且生物相容性好的荧光探针已经成为当前研究的热点。喹啉酮类化合物具有良好的生物相容性，以及较好的荧光性能，因而可将其作为生物相容性荧光探针用于生物检测。本文拟合成结构简单的喹啉酮氨三乙酸衍生物，并研究其与 DNA 相互作用及其稀土金属螯合的荧光行为。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

间苯二胺 (AR, 天津市光复精细化工研究所); 乙酰乙酸乙酯、乙酸酐、吡啶、氨水、无水乙醚、盐酸、乙醇、硝酸镧、DMSO (AR, 成都市科龙化工试剂厂); 氨三乙酸 (AR, 西陇化工股份有限公司); 鲑鱼精 DNA (AR, Sigma 公司); 三羟甲基氨基甲烷 (AR, 天津科密欧化学试剂开发

中心); Tris (0.05 mol/L) -HCl 缓冲溶液临时配制，水为二次蒸馏水。

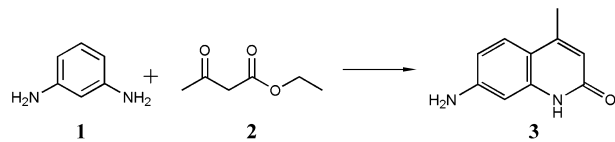
### 1.2 仪器

紫外、可见—近红外分光光度计 UV-3400 (岛津公司)，荧光分光光度计 LS-55 (美国珀金埃尔默公司)，液相色谱-质谱联用仪 Varian1200 (美国瓦里安公司)，傅里叶变换红外光谱仪 Spectrum One 型 (美国 PE 仪器公司)，元素分析仪 Vario EL CUBE (德国元素分析系统)，600 MHz 核磁共振谱仪 Bruker Aance600 (瑞士布鲁克公司)，数字式电导率仪 DDS-11A (上海日岛科学仪器有限公司)，同步热分析仪 SDT Q600 (美国 TA 仪器公司)。

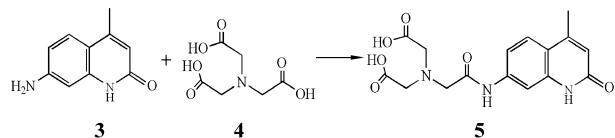
### 1.3 试验过程

#### 1.3.1 4-甲基-7-氨基-2-喹啉酮 (3) 的合成<sup>[10]</sup>

将间苯二胺 (1.00 g, 9.26 mmol) 加入到乙酰乙酸乙酯 (1.45 g, 11.2 mmol) 中，加热回流反应 20 h。自然冷却至室温，加入冰水 (10 mL)，剧烈搅拌，过滤析出的沉淀，并用水洗 3 次。将所得到的固体用甲醇重结晶 3 次，得白色晶体， $\theta_{mp}$  为 276 ~ 279 °C，产率 75%。4-甲基-7-氨基-2-喹啉酮 (3) 的合成反应式如下：

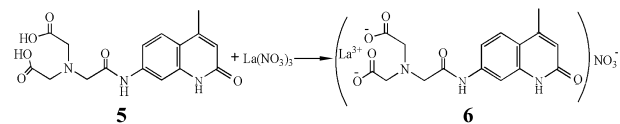


1.3.2 化合物 5 的合成<sup>[11]</sup> 将 129 mg 氨三乙酸溶于 1.75 mL 吡啶中，50 °C 下加热 10 min。然后加入 0.065 mL 醋酸酐，之后在 100 °C 下反应 30 min，待混合物温度下降到 50 °C 时加入 226 mg 4-甲基-7-氨基-2-喹啉酮，将混合物加热到 100 °C 反应 1 h。冷却后减压蒸馏除去吡啶，然后加入适量氨水将 pH 值调为 9.5，用无水乙醚萃取 3 次。在水相中加入稀盐酸，调节 pH 为 3 左右，过滤析出的白色固体，用乙醇/水 (体积比为 50:50) 重结晶 3 次，得白色固体，熔点为 182 ~ 185 °C，产率 20%。化合物 5 的反应式如下：



1.3.3 铜配合物 6 的制备 将硝酸铜 (0.433 g, 1 mmol) 溶于少量的水中备用。将化合物 5 (0.414 g, 1.12 mmol) 加到 20 mL 水中，加入两

滴氨水促进溶解。然后将硝酸镧的水溶液倒入化合物 **5** 的水溶液中, 立即有白色沉淀生成。加热回流 1 h, 旋蒸除去一部分水之后, 自然降温至室温, 然后在 8 500 r/min 下离心 5 min。倾出上清液, 白色固体用蒸馏水洗两次, 烘干即得到配合物 **6**。



1.3.4 化合物 **6** 的热分析 样品用量 3.457 0 mg, 升温速率 20 K/min, 空气气氛, 空气流速 100 mL/min, 实验温度范围为室温至 1 400 °C。

1.3.5 化合物 **5** 与鲱鱼精 DNA 作用<sup>[12]</sup> 以 pH = 7.4 的 Tris-HCl 缓冲液为溶剂, 分别配制化合物 **5** 的溶液 ( $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L) 和 DNA 的溶液 ( $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L)。在 1 cm 比色皿中, 加入 3.00 mL 化合物 **5** 的溶液, 以此溶液为空白参比测定其荧光光谱 (温度为 25 °C, 激发波长为 320 nm, 激发和发射光谱扫描狭缝宽度均为 5.00 nm, 激发电压为 700 V)。然后在该溶液中分次加入一定量的 DNA 溶液 (每次加入体积为 20  $\mu$ L), 每次加入 DNA 溶液后均需充分搅拌, 使溶液混合均匀后进行荧光扫描。

## 2 结果与讨论

### 2.1 4-甲基-7-氨基-2-喹啉酮 (**3**) 的合成及表征

参考文献 [10] 的方法来合成化合物 **3**。所得到的产品熔点为 276 ~ 279 °C, 与文献值<sup>[13]</sup> 275 ~ 278 °C 一致。化合物 **3** 的 IR 如图 1 所示。3 416  $\text{cm}^{-1}$  是  $\text{NH}_2$  的伸缩振动; 3 298  $\text{cm}^{-1}$  是  $\text{NH}$  的伸缩振动; 3 016.8、3 100  $\text{cm}^{-1}$  是芳环上的 C—H 伸缩振动; 2 882  $\text{cm}^{-1}$  是饱和碳原子上的 C—H 伸缩振动; 1 656  $\text{cm}^{-1}$  是 C=O 的伸缩振动, 1 618  $\text{cm}^{-1}$  是 C=C 的伸缩振动; 1 551 ~ 1 408  $\text{cm}^{-1}$  是苯环的骨架振动, 因存在共轭结构, 移向低频率; 770  $\text{cm}^{-1}$  处是取代苯的 C—H 面外弯曲振动。从以上数据可以确定制备得到的产品 **3** 为 4-甲基-7-氨基-2-喹啉酮。

### 2.2 化合物 **5** 的合成及表征

通过氨三乙酸酐与化合物 **3** 反应来制备化合物 **5**。在醋酐的作用下先将氨三乙酸转化为对应的酸酐, 可以大大增加氨三乙酸与化合物 **3** 中氨基的反应性。为了简化该反应, 直接在合成氨三乙酸酐的溶液体系中加入化合物 **3** 进行反应, 不需要对氨三

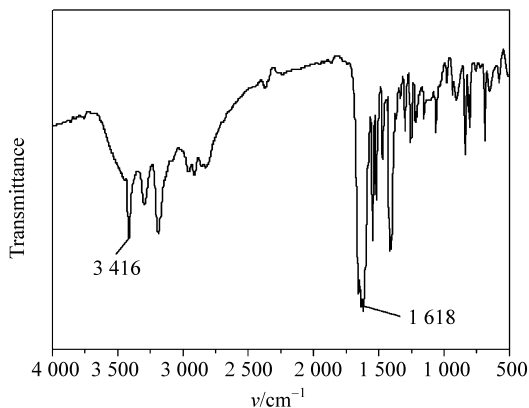


图 1 4-甲基-7-氨基-2-喹啉酮 (**3**) 的红外图谱  
Fig. 1 FTIR spectrum of 7-amino-4-methyl-2-quinoline (**3**)

乙酸酐进行分离纯化。由于醋酐与氨基反应的活性很高, 这样就需要严格控制醋酐的量, 保证氨三乙酸转化为酸酐后体系中醋酐剩余量很少。本实验中加入 1 mol 的醋酐, 与氨三乙酸反应完成后体系中的醋酐剩余量很有限, 因而可以成功得到目标产物 **5**。

化合物 **5** 的红外图谱见图 2。3 000 ~ 2 500  $\text{cm}^{-1}$  左右的宽峰为羧酸 O—H 的伸缩振动峰, 表明氨三乙酸片段已经引入。1 730  $\text{cm}^{-1}$  处的强峰是羧基中 C=O 的对称伸缩振动, 1 655  $\text{cm}^{-1}$  是生成的酰胺 C=O 伸缩振动峰, 1 560  $\text{cm}^{-1}$  是 C—N—H 弯曲振动 (酰胺 II 峰)。1 457  $\text{cm}^{-1}$  是  $\text{CH}_2$  剪式振动及  $\text{CH}_3$  反对称变形振动。765  $\text{cm}^{-1}$  处是取代苯的 C—H 面外弯曲振动。与化合物 **3** 的红外图谱相比, 3 281  $\text{cm}^{-1}$  和 3 270  $\text{cm}^{-1}$  两个峰的消失表明  $-\text{NH}_2$  基团参与了反应, 生成了酰胺。

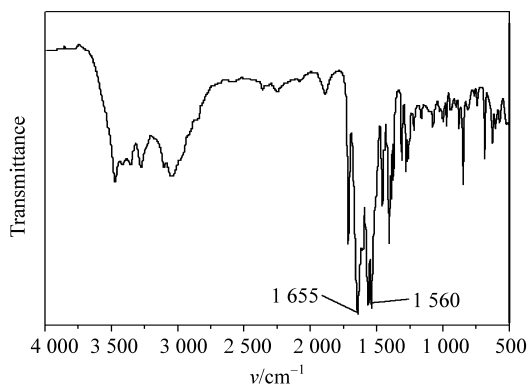


图 2 化合物 **5** 的 IR 谱图  
Fig. 2 FTIR Spectrum of compound **5**

采用负离子模式对化合物 **5** 进行电喷雾质谱检测, 所得质谱图见图 3。计算目标产物的相对分子质量为 347, 图谱中的 345.9 为化合物 **5** 的准分子

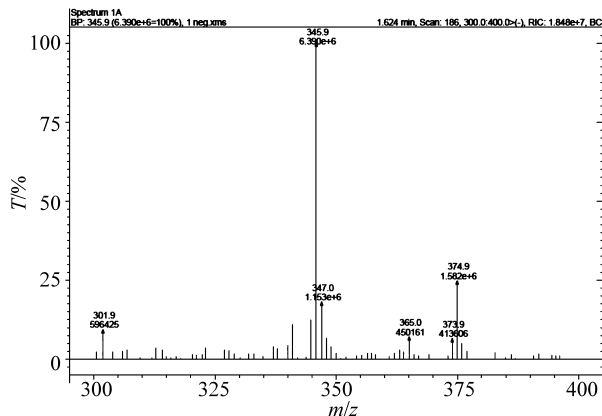


图3 化合物5的ESI-MS谱图

Fig. 3 ESI-MS spectrum of compound 5

离子峰  $[M-1]$ 。元素分析测定化合物5的C、H、N的质量分数分别为55.30%、4.96%和12.15%，与计算值55.33%、4.93%、12.10%相当吻合。

化合物5的 $^1\text{H}$  NMR (DMSO, 600 MHz) 核磁如图4所示。 $\delta$  12.63 (br s, 2H) 为羧基的OH氢, 11.55 (s, 1H) 为喹啉酮母体的1-NH, 10.49 (s, 1H) 为喹啉酮的7-NH。7.90 (d, 1H)、7.65 (d, 1H) 和7.25 (dd, 1H) 为喹啉酮的芳环氢, 6.26 (s, 1H) 为喹啉酮的3-H。3.58 (s, 4H) 和3.53 (s, 2H) 为氨三乙酸片段的3个亚甲基氢。2.39 (s, 3H) 为喹啉酮的4-Me 氢。

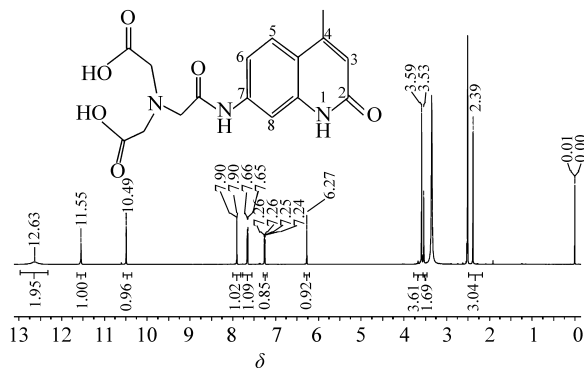


图4 化合物5的核磁氢谱

Fig. 4  $^1\text{H}$  NMR spectrum of compound 5

综合IR、ESI-MS、 $^1\text{H}$  NMR 和元素分析数据表明所合成的化合物5为4-甲基-7-氨基-2-喹啉酮的氨三乙酸酰胺衍生物。

### 2.3 镧配合物6的合成与表征

实验中发现, 所合成的配体化合物5在水中的溶解性较差。加入少量氨水后, 将其转化为对应的铵盐, 可以大大增加其水溶性。在化合物5的水溶

液中加入硝酸镧水溶液后, 立即出现大量的白色固体, 表明金属镧已经与化合物5发生了配位作用, 并且所生成的金属镧配合物6的水溶性较差。

镧配合物6的红外见图5。3 400  $\text{cm}^{-1}$ 左右处的-OH与-NH<sub>2</sub>的缔合伸缩振动吸收峰在配位后峰形变宽, 说明化合物5中的-NH<sub>2</sub>、-OH参与了配位。1 720  $\text{cm}^{-1}$ 处的伸缩振动吸收峰消失, 证明羧酸中的C=O可能发生了配位。化合物5在1 655  $\text{cm}^{-1}$ 处有较强的酰胺吸收峰, 配位后位移至1 648  $\text{cm}^{-1}$ 处, 说明酰胺发生了配位。化合物5中位于1 091  $\text{cm}^{-1}$ 处的羟基的C-O伸缩振动吸收峰移至1 076  $\text{cm}^{-1}$ 处且峰形变宽, 1 423  $\text{cm}^{-1}$ 的-OH收缩峰在配合物中几乎消失, 表明-OH参与了配位<sup>[14]</sup>。从红外数据来看, 反应中金属镧与化合物5已成功配位得到配合物6。

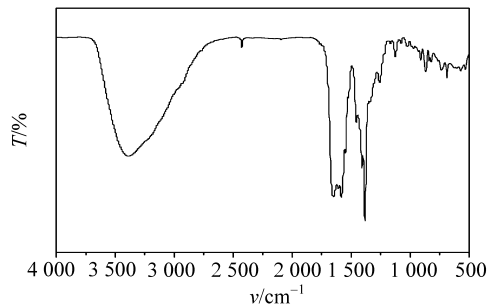
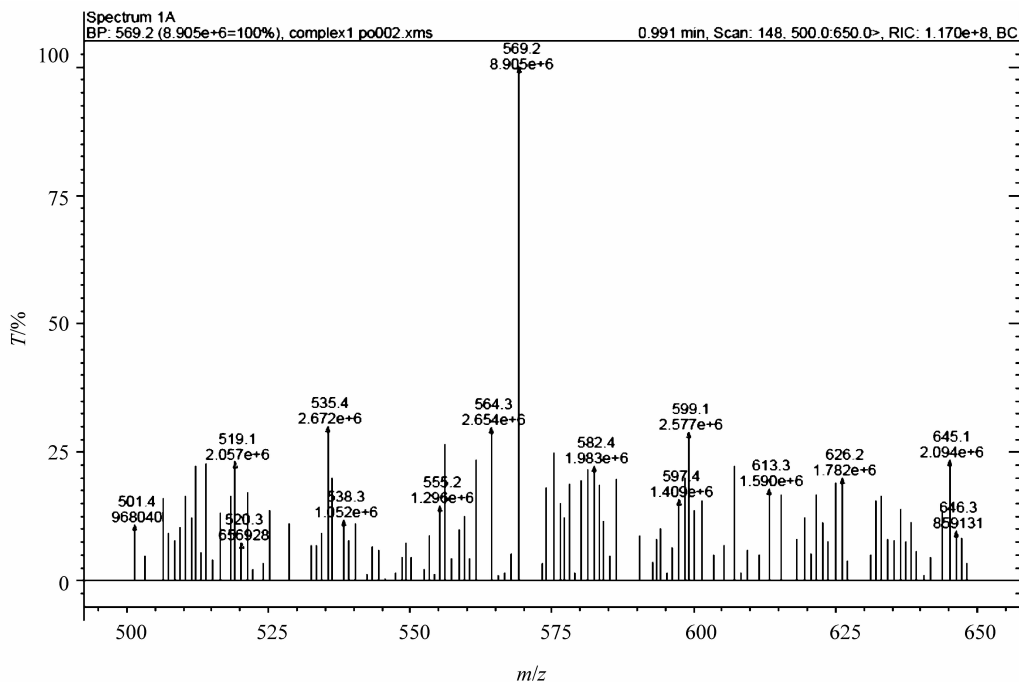


图5 配合物6的IR谱图

Fig. 5 FTIR spectrum of complex 6

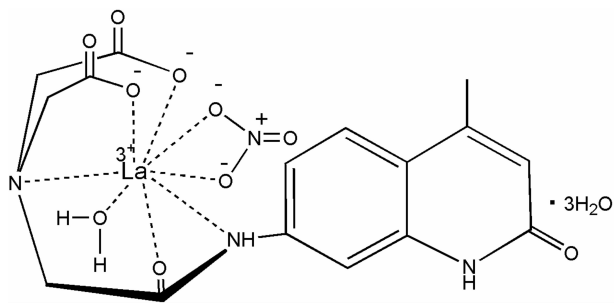
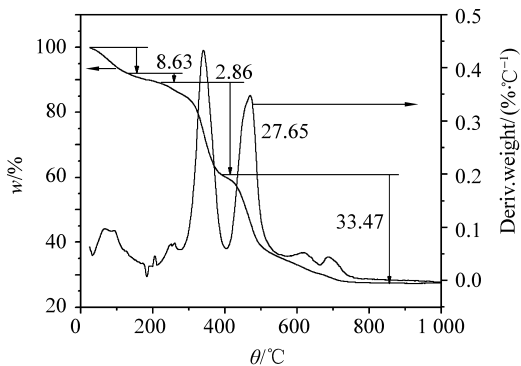
理论上, 配合物6应该是化合物5与金属La按1:1的配合物, 相对分子质量计算值为546.0。采用正离子模式对配合物6进行电喷雾质谱检测, 所得质谱图见图6。图谱中的569.2为配合物6与一个钠离子结合后的准分子离子峰  $[M+Na]^+$ , 证明配合物6确实是化合物5与金属La 1:1的配合物, 分子式为  $\text{La}(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6)\text{NO}_3$ 。

在氧气氛围下, 对配合物6进行热分析, 得到配合物6的TG-DTG曲线(图7)。配合物6受热后表现为四段不连续的失重, 整体失重率为72.61%。前两段失重温度在200  $^{\circ}\text{C}$ 以内, 为配合物6中水分子的失去, 失重率为11.49%, 经计算可知配合物6分子中约含有4个水分子。第一段失重的温度在130  $^{\circ}\text{C}$ 以内, 失重率约为8.63%, 可判断失去的是3个结晶水, 而不是配位水。第二段失重温度在130~200  $^{\circ}\text{C}$ , 失重率2.86%, 判断为配合物6中失去了1个配位水分子<sup>[15]</sup>。第三段失重发生在200~380  $^{\circ}\text{C}$ , 失重率为27.65%, 可能

图 6 配合物 **6** 的 ESI-MS 谱图Fig. 6 ESI-MS spectrum of complex **6**

是配合物 **6** 分子中不稳定的羧基等含氧官能团的分解。第四步失重发生在 380 ~ 720 °C, 可能是配体 **6** 骨架的分解和氧化等<sup>[16]</sup>。温度升高至 720 °C 后, 残余质量无明显变化, 残留物为  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 残余质量百分数为 27.39%, 与计算值 26.59% 基本一致。从以上分析结果可知, 配合物 **6** 的分子式为  $[\text{La}(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6)\text{NO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。元素分析测定配合物 **6** 的 C、H、N、O 的质量分数分别为 30.71%、3.86%、9.12% 和 33.86%, 与计算值 31.13%、3.59%、9.08%、33.70%, 相当吻合。

配合物在 DMSO 中不易解离, 由此可知配合物 **6** 中  $\text{NO}_3^-$  参与了配位<sup>[17]</sup>。ESI 质谱检测中, 未见  $[\text{M}-\text{NO}_3]^+$  的离子峰, 也说明  $\text{NO}_3^-$  参与了 La 的配位。综合以上分析, 可确定配合物 **6** 的结构式见图 8。

图 8 配合物 **6** 的结构式Fig. 8 Molecular structure of complex **6**图 7 配合物 **6** 的 TG-DTG 曲线Fig. 7 TG-DTG curves of complex **6**

在 25 °C 下, 配合物 **6** 在 DMSO 溶液中的摩尔电导率值  $\Lambda_m$  在  $5 \sim 6 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  范围内, 表明

#### 2.4 化合物 **5** 与镧配合物 **6** 的荧光谱图分析

由图 9 可以看出在激发波长为 320 nm 下, 化合物 **5** 与镧络合后荧光性能有明显的变化。化合物 **5** 的最大发射波长为 374 nm, 发射强度为 290。当与镧形成配合物后, 最大发射波长变为 420 nm, 发射强度为 1 210, 是化合物 **5** 的 4.17 倍, 且呈现出更好的峰形。化合物 **5** 与镧配合物 **6** 的荧光波长均比激发波长, 这正是 Stokes 荧光的特点<sup>[18]</sup>。化合物 **5** 分子中含有共轭体系, 受到激发光照射时可

发生电子跃迁, 进而产生荧光现象 (图 9)。当化合物 **5** 与镧形成配合物后, 配体的最低三重态能级与稀土离子激发态能级可以较好的匹配。化合物 **5** 吸收激发光能量后, 会以非辐射的方式将能量传递给金属镧阳离子, 从而间接地激发金属镧阳离子产生荧光<sup>[2,19]</sup>。镧配合物 **6** 的荧光性能优良, 在生物检测以及光物理和光电化学等领域具有的潜在的应用价值。

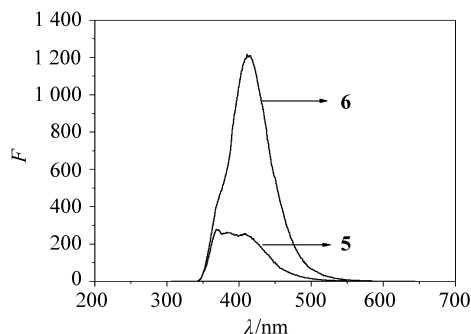


图 9 化合物 **5** ( $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L) 与镧配合物 **6** ( $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L) 的荧光谱图

Fig. 9 Fluorescence spectra of compound **5** and La-complex **6**

## 2.5 化合物 **5** 与鲑鱼精 DNA 的相互作用研究

以化合物 **5** 的缓冲溶液 (Tris (0.05 mol/L) - HCl) 作为空白溶液, 荧光扫描得到图 10 的曲线 1。曲线 2 至 6 分别为在 3 mL 的空白溶液中逐次滴加 20  $\mu$ L 的 DNA 缓冲溶液 ( $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L) 后的荧光变化情况。曲线 2 至 6 中 DNA 的浓度分别为  $0.67 \times 10^{-6}$ 、 $1.34 \times 10^{-6}$ 、 $2.01 \times 10^{-6}$ 、 $2.68 \times 10^{-6}$ 、 $3.35 \times 10^{-6}$  和  $4.02 \times 10^{-6}$  mol/L。据此图可知, 在 25  $^{\circ}$ C, pH = 7.4 的环境里, 随着 DNA 缓冲溶液的加入, 体系的荧光逐渐加强, 表明 DNA 与化合物 **5** 之间有较强的相互作用, 且 DNA 对化合物 **5** 具有荧光增强作用。当体系中的 DNA 浓度达到  $4.02 \times 10^{-6}$  mol/L 后, 体系的荧光强度不再随着 DNA 浓度的增加而明显增强。加入 DNA 分子后, 化合物 **5** 较大的疏水平面插入到 DNA 螺旋碱基对中, 发生  $\pi - \pi$  堆砌作用, 得到比化合物 **5** 更大的共轭结构, 从而获得更高的荧光强度。此外, 在 DNA 加入前, 化合物 **5** 在水溶液中因被水分子包围, 荧光较弱, 当化合物 **5** 以插入作用模式进入到 DNA 的疏水区域时, 减小了水分子对其的碰撞, 化合物 **5** 分子本身的热振动减少, 能量可更效率的转化为荧光发射, 使化合物 **5** 荧光强度增加, 即

产生增色效应<sup>[20-21]</sup>。图中显示荧光强度与 DNA 浓度的关系呈正相关, 可将该化合物用于 DNA 的定量检测等。

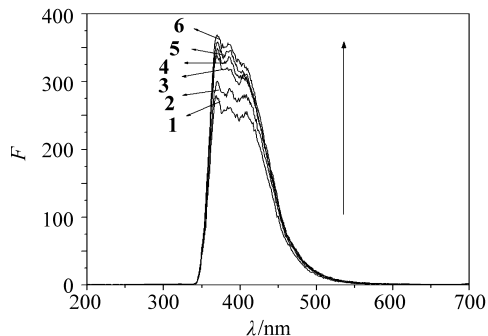


图 10 鲑鱼精 DNA 存在时化合物 **5** 荧光谱图  
Fig. 10 Fluorescence spectra of compound **5** ( $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L) in the presence of herring DNA

## 2.6 DNA 浓度与化合物 **5** 荧光强度的关系

图 11 中横坐标为溶液中的 DNA 浓度, 纵坐标为最大荧光发射强度 (测试条件为 25  $^{\circ}$ C, pH 7.4)。此环境下化合物 **5** 对 DNA 的响应非常迅速, 2 min 内即可达到平衡, 且在 25  $^{\circ}$ C 避光条件下, 相对荧光强度可保持 7 h 不变。由图可知, 在  $0 \sim 4.02 \times 10^{-6}$  mol/L 浓度区间内, 荧光发射强度与 DNA 浓度呈线性相关, 可用于 DNA 的定量检测等。以 10% 的荧光增强计算, 化合物 **5** 对 DNA 浓度的检测限可低至  $5 \times 10^{-7}$  mol/L。

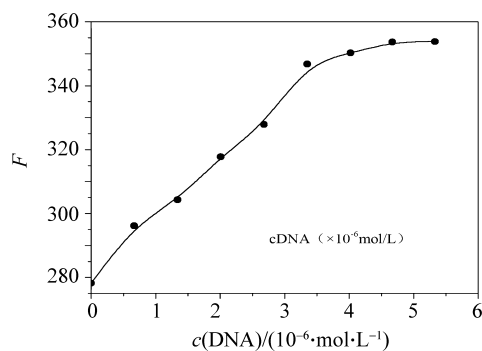


图 11 DNA 浓度对化合物 **5** 荧光强度的影响  
Fig. 11 Influence of DNA concentration on the fluorescence intensity of compound **5**

## 3 结 论

以间苯二胺和乙酰乙酸乙酯为原料, 成功合成了新的喹啉酮类荧光化合物 **5** 以及化合物 **5** 与金属镧的配合物 **6**。配合物 **6** 与未配位的化合物 **5**

相比, 荧光波长红移至 420 nm, 且呈现出更好的峰形, 荧光强度显著增强, 是配体化合物 **5** 荧光强度的 4.17 倍。由于其优良的荧光性能, 配合物 **6** 在生物检测及光电化学等领域有着潜在的应用价值。化合物 **5** 与 DNA 相互作用研究表明, 化合物 **5** 与 DNA 有很强的相互作用, DNA 对化合物 **5** 有荧光增强作用。化合物 **5** 的荧光强度与 DNA 的浓度在  $0 \sim 4.02 \times 10^{-6}$  mol/L 范围内呈线性关系, 可将其用于 DNA 的定量检测等。

### 参考文献:

- [1] SOINI E, HEMMILA I. Floroimmunoassay: present status and problems [J]. *Clinical Chemistry*, 1979, 25 (23): 353 - 361.
- [2] 郭周义, 田振, 贾雅丽. 时间分辨荧光免疫分析方法的光谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(5): 596 - 599.
- [3] 史华红, 杨燕生. 人尿 IgG 的时间分辨荧光免疫分析法以钼标记链亲合素作为标记物 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 1996, 35(2): 71 - 74.
- [4] 陈秀英, 彭孝军. DNA 分子荧光探针 [J]. *化学通报*, 2004, 67: 2 - 6.
- [5] 常文保, 王敏灿, 张柏林, 等. 稀土螯合物探针及其在时间分辨荧光免疫分析中的应用 [J]. *大学化学*, 1997, 12(1): 1 - 2.
- [6] YOU Y, XU W, TANNENAUM A. Behavioral analysis of anisotropic diffusions in image processing [J]. *IEEE Transaction on Image Processing*, 1996, 5(11): 1539 - 1553.
- [7] PERONA P, MALIK J. Scale-space and edge detection using anisotropic diffusion [J]. *IEEE Transaction on Pattern Recognition and Machine Intelligence*, 1990, 12 (7): 629 - 639.
- [8] YU L Y, KAVEH M. Fourth order partial differential equations for noise removal [J]. *IEEE Transaction on Image Processing*, 2000, 9(10): 1723 - 1730.
- [9] 杨斌盛, 刘文, 任列香, 等. 八肋游仆虫中心蛋白 N-端半分子金属离子结合性质的光谱研究 [J]. *山西大学学报: 自然科学版*, 2009, 32(4): 572 - 576.
- [10] KATHURIA A, PRIYA N, KARAM C. Substrate specificity of acetoxo derivatives of coumarins and quinolones towards calreticulin mediated transacylation: investigations on antiplatelet function [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2012, 20: 1624 - 1638.
- [11] SERDONS K, VERDUYCKT T, CLEYNHENS J. Development of  $^{99m}\text{Tc}$ -thioflavin-T derivatives for detection of systemic amyloidosis [J]. *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceutical*, 2008, 51: 357 - 367.
- [12] 费丹, 王兴明. 亚甲基蓝与鲑鱼精 DNA 相互作用的光谱法研究 [J]. *化学学报*, 2008, 66(4): 443 - 448.
- [13] FARHAN A S, NAJMA S, AGHA Z M, et al. Facile and manifest spectrophotometric methods for the determination of six quinolone antibiotics in pharmaceutical formulations using iron salts [J]. *Medicinal Chemistry Research*, 2010, 19: 1259 - 1272.
- [14] WANG X H, FAN L, LIU H, et al. Chitosan-metal complexes as antimicrobial agent synthesis, characterization and structure activity study [J]. *Polymer Bulletin*, 2005, 55: 105 - 113.
- [15] ZHAO Y R, HOU A X, DONG J X, et al. Solution-reaction calorimetric study of coordination compounds of rare earth perchlorates with alanine and imidazole [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2004, 22: 1267 - 1271.
- [16] 何其庄, 杨小飞, 钱秀萍. 稀土间氨基苯甲酸 8-羧基喹啉三元配合物的合成、表征及抑菌作用研究 [J]. *中国稀土学报*, 2002, 10(20): 1 - 5.
- [17] GEARY W J. The use of conductivity measurements inorganic solvents for the characterisation of coordination compounds [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1971, 7(1): 81 - 85.
- [18] 杨一心, 宋应谦, 忽满利, 等. 稀土铽配合物的升频转换荧光 [J]. *光子学报*, 2011, 30: 971 - 972.
- [19] BAZIN H, PRÉAUDAT M, TRINQUET E. Homogeneous time resolved fluorescence resonance energy transfer using rare earth cryptates as a tool for probing molecular interactions in biology [J]. *Spectrochimica Acta: Part A*, 2001, 57: 2197 - 2211.
- [20] 杨卫民, 刘利军, 杨玲, 等. 水杨醛缩胍基甲酸甲酯铜配合物的合成、表征及其与 DNA 的相互作用分析 [J]. *分析测试学报*, 2008, 27: 1075 - 1079.
- [21] HU X X, LI P H, KELVIN W K. Synthesis and characterization of fluorescent copolymer containing rare earth metal complex and its interaction with DNA [J]. *Journal of Polymer Science: Part A*, 2010, 48: 5961 - 5967.