

一种亚胺类 COF 荧光探针 测定有机溶剂中水的含量

秦世丽, 由星宇, 苏立强, 王颖, 高立娣*

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要:采用溶剂热法,以1,3,5-三(4-氨基苯基)苯和对苯二甲醛为单体,通过席夫碱缩合反应制备得到一种结晶度高、稳定性好的介孔荧光共价有机骨架(LCOF),并将其应用于有机溶剂中水含量的分析。结果表明,所制备的LCOF的荧光发射波长与紫外吸收波长均同溶剂极性呈一定的线性关系,且在较宽的浓度范围(1%~50%)内,荧光猝灭率随水含量的增加呈现良好的线性关系($R^2 > 0.98$),检出限为0.25%~1.04%。该荧光探针对溶剂中水的特异性荧光响应扩大了LCOF的应用范围,有一定的实用价值。

关键词:共价有机骨架;荧光探针;水含量

中图分类号:O657.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)05-0225-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.043

Determination of water content in organic solvents by an imine COF fluorescent probe

QIN Shi-li, YOU Xing-yu, SU Li-qiang, WANG Ying, GAO Li-di*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: A mesoporous fluorescent covalent organic framework (LCOF) with high crystallinity and good stability is prepared by solvothermal method with 1,3,5-tri(4-aminophenyl) benzene and terephthalaldehyde as monomers through Schiff base condensation reaction, and applied to the detection of water content in organic solvents. The results show that the fluorescence emission wavelength and UV absorption wavelength of the prepared LCOF have a certain linear relationship with the solvent polarity. In a wide concentration range (1%–50%), the fluorescence quenching rate shows a good linear relationship with the increase of water content ($R^2 > 0.98$), and the detection limit is 0.25%–1.04%. This fluorescence probe shows specific fluorescence response to water in solvent, which expands the application range of LCOF and represents certain practical value.

Key words: covalent organic framework; fluorescence probe; water content

在化学合成工业中,有机溶剂中的水通常会导
致发生化学副反应、产物收率减少或是催化活性降
低,也正因此,水被视为这些反应中的杂质和污染
物。快速灵敏地检测有机溶剂中的水含量对超干试
剂和实验过程起着极其重要的作用。目前,传统的
有机溶剂中水的检测方法有电化学法、卡尔费歇尔
滴定法等,这些方法虽然已经得到了广泛的应用,但
存在一些缺点,如使用毒性试剂,容易对环境造成污
染,受外部水分影响,仪器设计制造对精确值影响较
大。近年来,荧光检测法因易于检测、灵敏度高、操
作简单、选择性好和响应时间短等优点,被认为是一
种有效的检测分析方法^[1]。其中,荧光探针的开发
和应用是影响该方法的重要环节。

π -共轭体系的荧光共价有机骨架材料(lumi-
nescent covalent organic frameworks, LCOFs)具有比

表面积大、结晶度高、孔径可调、热稳定性和化学稳
定性突出等优点而备受关注^[2],且优异的荧光性能
使其在传感应用方面显示出巨大潜力^[3-4]。目前研
究表明,LCOFs作为荧光探针对炸药^[5]、金属离
子^[6]和有机分子^[7]的检测表现出了较高的灵敏度、
快速的响应性和高选择性。

近年来,LCOFs被应用于检测有机溶剂中水含
量的研究相继被报道^[8-12]。虽然这些方法的灵敏度
较高,但其应用检测水含量的浓度范围却较小(一
般低于质量分数10%)^[9-12]。因此,开发研制一种
在较宽浓度范围内对水含量有良好荧光响应的
LCOFs十分重要。

本研究以1,3,5-三(4-氨基苯基)苯与对苯二
甲醛为单体,采用溶剂热法成功制备了一种结晶度
较高、热化学性质较稳定的LCOF TaTa,并以此作为

收稿日期:2022-05-06;修回日期:2023-03-16

基金项目:黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(145209503)

作者简介:秦世丽(1983-),女,博士,副教授,研究方向为色谱分析,qinshili1103@163.com;高立娣(1980-),女,博士,副教授,研究方向为色谱
分析,通讯联系人,gaolidi@163.com。

荧光探针建立了有机溶剂中水含量的荧光检测方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,3,5-三(4-氨基苯基)苯和对苯二甲醛(上海腾骞生物科技有限公司),邻二氯苯(*o*-DCB,97%)(上海麦克林生化科技有限公司),无水 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、无水四氢呋喃(THF)、无水甲醇(MeOH)、无水乙醇(EtOH)、正丁醇(*n*-BuOH)、乙酸(HAC,36%~38%)、无水乙腈(ACN)、乙酸乙酯(EA)、正己烷(Hexyl)(分析纯,中国上海阿拉丁试剂公司)。

S-4300 型扫描电子显微镜(日本日立公司);SpectrumOne 型傅里叶红外光谱仪(美国热电公司);采用 D8 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker AXS 公司);热重分析仪(美国 TA 仪器公司);UV-1901 紫外-可见分光光度计(上海普析),LS55 型荧光分光光度计(上海珀金埃尔默)获得 LCOFs 的荧光光谱和量子产率。

1.2 LCOF TaTa 的制备及荧光性能测定

共价有机骨架 LCOF TaTa 的制备:参考文献[13]制备得到黄色沉淀物,产率约为 80.5%。

最佳激发波长及稳定性测定:为获得适当的荧光强度,分别配制浓度为 1.0、1.8、3.0、2.5 mg/L LCOF TaTa 的 DMF、ACN、EtOH 和 MeOH 分散体系,调整不同激发波长获得 LCOF TaTa 在不同溶剂中的荧光光谱,且每间隔不同时间测定其荧光光谱来考察 LCOF TaTa 在不同溶剂中的稳定性。

不同溶剂中 LCOF TaTa 荧光光谱及紫外-可见吸收光谱的测定:分别测定浓度为 10 mg/L 的 LCOF TaTa 在不同极性溶剂 Hexyl、EA、DMF、ACN、EtOH、MeOH、水中的荧光光谱和紫外-可见吸收光谱,获得 LCOF TaTa 在这些溶剂中的最佳荧光发射波长和紫外-可见最大吸收波长。

量子产率的测定:利用 DMF 作溶剂配制一定浓度的 LCOF TaTa(确保该吸光度值小于 0.05),测定紫外吸收光谱,记录在 350 nm 处的吸光度(A_1),然后以 350 nm 为激发波长,获取其在 375~500 nm 范围内的荧光发射光谱,记录荧光积分峰面积(S_1);同样地,配制一定浓度的硫酸奎宁标准溶液(0.05 mol/L H_2SO_4)作为参比,重复以上步骤,记录吸光度(A_2)和荧光积分峰面积(S_2);根据文献[14-15]报道的方法计算 LCOF TaTa 的荧光量子产率。

1.3 有机溶剂中水含量的测定

采用 1.2 节中最佳激发波长及稳定性测定时所配制的相同浓度 LCOF TaTa 的 DMF、ACN、EtOH 和 MeOH 溶液,在比色管中加入适量水后,用相同的有机溶剂将溶液体积调整为 2.0 mL。分别获得了含水量为体积分数 0~50% 的 DMF、ACN、EtOH 和 MeOH 溶剂体系,测定荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 LCOF TaTa 的表征分析

实验分别采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)以及氮气吸附-脱附对所制备的 LCOF TaTa 进行表征,在不同放大倍数下观察 LCOF TaTa 形貌结构及尺寸分布如图 1。从图中可以看出,LCOF TaTa 整体呈现紧密堆积的状态,个体大小均匀,呈现球状,球体表面粗糙不平,直径约为 0.5 μm 。

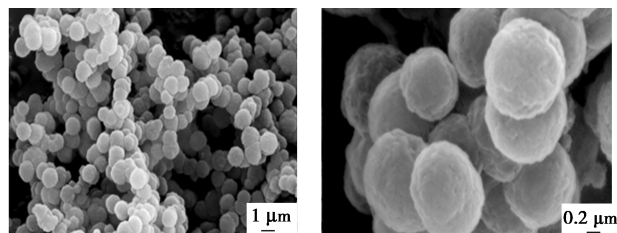


图 1 LCOF TaTa 的扫描电镜图

采用 FT-IR 对 LCOF TaTa 结构中特征官能团进行分析,见图 2。3 438.6、3 371.78 cm^{-1} 为氨基 N—H 伸缩振动峰;1 596.58、1 511.46、1 443.00 cm^{-1} 是苯环的特征吸收峰;1 619.73 cm^{-1} 为亚胺键 C=N 的伸缩振动峰^[8]。亚胺键 C=N 的伸缩振动峰的出现证明了荧光 LCOF TaTa 的成功制备。

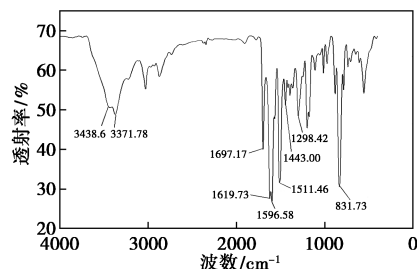


图 2 LCOF TaTa 的红外表征图

高结晶度是 COFs 材料区别于普通高聚物的主要特征。由图 3 可以看出,PXRD 谱在 2.7° 的强峰和 4.8°、5.6°、7.5° 的小峰分别对应 LCOF 结构中的 100、110、200 和 120 晶面^[16],这与文献[13]报道相一致。结果表明,实验制备的 LCOF TaTa 是 AA 堆

叠的晶体。

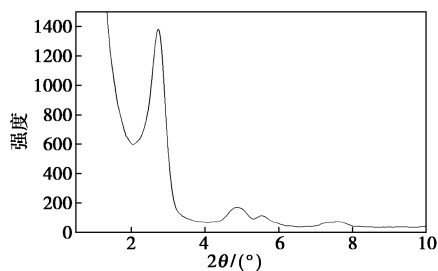
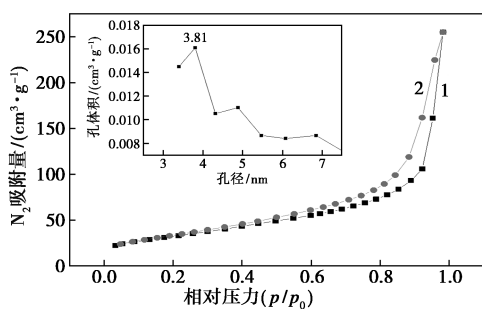


图3 LCOF TaTa 的 XRD 表征图

采用氮气吸附-脱附实验对 LCOF TaTa 进行了表征。如图 4 可知,吸附等温线归属于 IV 型吸附等温线,这是介孔材料的主要特征之一。据 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型可知 LCOF TaTa 的比表面积为 $730 \text{ m}^2/\text{g}$ 。用 Barrett-Joyner-Halenda 脱附模型计算获得 LCOF TaTa 的孔径主要为 3.81 nm 。



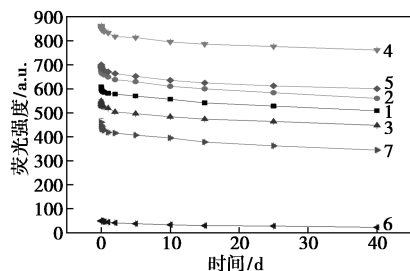
1—吸附曲线;2—脱附曲线

图4 LCOF TaTa 的 N_2 吸附-脱附曲线

2.2 LCOF TaTa 荧光性能研究

荧光激发和发射波长与材料的荧光强度紧密相关,从而影响荧光探针的分析检测。比较不同激发波长下获得的荧光光谱可知,当激发波长为 305 nm 时荧光强度最大,因此,选择 305 nm 为最佳激发波长。

实验中考察了 LCOF TaTa 在不同极性溶剂中的荧光稳定性。根据图 5 可知,在不同溶剂中 LCOF

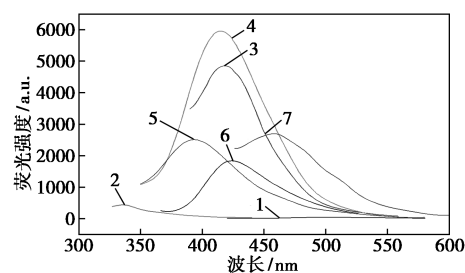


1—EA;2—MeOH;3—EtOH;4—DMF;5—ACN;6—水;7—正己烷

图5 LCOF TaTa 在不同极性溶剂中荧光强度

TaTa 的荧光强度在 40 d 内未发生明显变化,表明 LCOF TaTa 在正己烷、EA、DMF、ACN、EtOH、MeOH 和水中均具有良好的荧光稳定性。

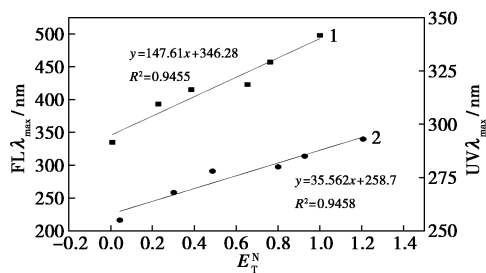
将 LCOF TaTa 分散于不同溶剂中获得的荧光谱图见图 6。由图可知,LCOF TaTa 在不同极性的溶剂中,发射波长不同;极性最小的正己烷中发射波长为 336 nm ,极性最大的水中发射波长红移至 498 nm ;不同溶剂中,LCOF TaTa 的荧光强度也不相同,在 DMF 中 LCOF TaTa 的荧光强度最强,在水中最弱。这也为有机溶剂中水含量的检测提供了依据。



1—水;2—正己烷;3—ACN;4—DMF;5—EA;6—EtOH;7—MeOH

图6 不同溶剂中 LCOF TaTa 的荧光光谱
($E_x = 305 \text{ nm}$)

根据 LCOF TaTa 在不同极性溶剂中(正己烷、EA、DMF、ACN、EtOH、MeOH 和水)的荧光光谱和紫外-可见吸收光谱,LCOF TaTa 在不同极性溶剂中的荧光发射波长和紫外-可见光谱最大吸收波长分别由 335 nm 和 255 nm 逐渐红移至 498 nm 和 293 nm ;将溶剂的极性参数 $E_T^{N[17]}$ 与 LCOF TaTa 在相应溶剂中的荧光发射波长和紫外-可见光谱最大吸收波长进行拟合(图 7)。发现峰位置与溶剂极性之间具有良好的线性关系,线性相关系数分别为 0.9455 和 0.9458 。表明 LCOF TaTa 在不同溶剂中表现出一定的溶剂极性依赖性。



1— FLA_{max} ;2— UVA_{max}

图7 峰位置与溶剂极性之间的线性关系

荧光量子产率是衡量荧光物质荧光量的尺度,

是表征材料荧光特性的重要参数^[18]。实验中考察 LCOF TaTa 在 DMF 中荧光量子产率。以硫酸奎宁为参比标准溶液,采用紫外和荧光法测定标准溶液和 LCOF TaTa 在 DMF 中的吸光度和峰面积(表 1),获得 LCOF TaTa 在 DMF 中的荧光量子产率为 0.33。

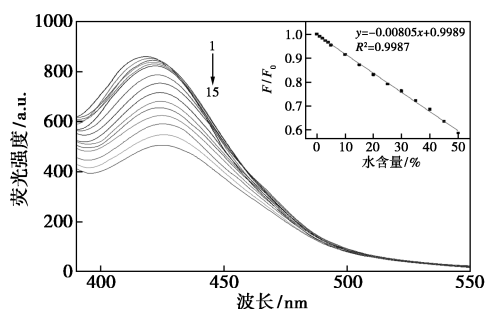
表 1 LCOF TaTa 在 DMF 中荧光量子产率的测定

荧光物质	峰面积 <i>S</i>	吸光度 <i>A</i>	溶剂折射率 <i>n</i>	量子产量 <i>Y</i>
硫酸奎宁	19022.035	0.013	1.33	0.54
LCOF TaTa	11798.059	0.015	1.4273	0.33

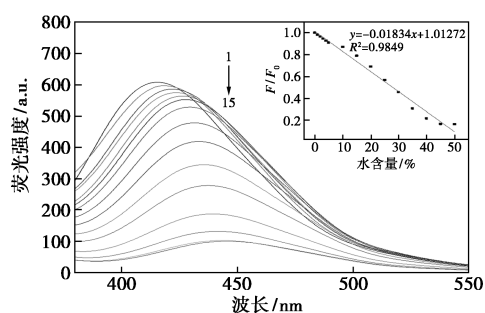
2.3 有机溶剂中水含量的检测分析

实验选择可与水任意比例混溶的 EtOH、MeOH、DMF 和 ACN 有机溶剂为分析对象,测定了不同含水量的 4 种溶剂体系中 LCOF TaTa 的荧光光谱(图 8)。

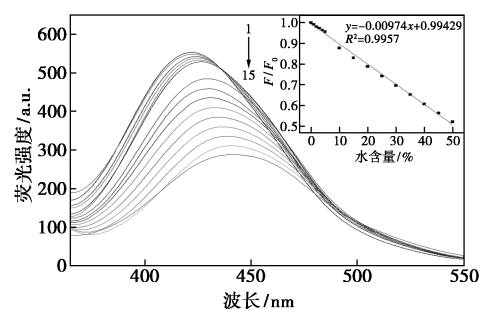
由图 8 可以看出,随水含量的增加,4 种溶剂体系的 F/F_0 逐渐减小,每个溶剂体系的荧光强度与



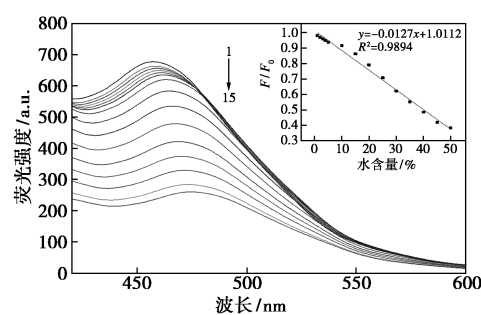
(a) ACN



(b) DMF



(c) EtOH



(d) MeOH

1—0%; 2—1%; 3—2%; 4—3%; 5—4%; 6—5%; 7—10%;
8—15%; 9—20%; 10—25%; 11—30%; 12—35%; 13—40%;
14—45%; 15—50%

图 8 LCOF TaTa 在不同溶剂中水含量对荧光强度的影响(插图为荧光猝灭率与水含量的线性关系)

水含量呈良好的线性关系,以 ACN 中的水含量(0~50%)变化为例[图 8(a)],随着 ACN 中水含量的增加,荧光发射的峰位置逐渐红移,荧光强度逐渐降低。在水含量为 0~50% 线性区域内,线性方程如式(1):

$$F_0/F = -0.0081[C] + 0.9983 \quad (1)$$

其中, F_0 和 F 分别是不含水和含水的 LCOF TaTa 的 ACN 溶剂体系荧光强度, C 为 ACN 溶剂体系中含水量, $R^2 = 0.9987$, 检出限为 1.04% ($3\sigma/k, n = 11$)。ACN 中水的含量与 LCOF TaTa 的荧光强度间具有良好的线性关系。在含水量为 0~50% 的 DMF[图 8(b)], EtOH[图 8(c)] 和 MeOH[图 8(d)] 溶剂体系中也观察到了类似的结果,线性相关系数 R^2 分别为 0.9849、0.9957 和 0.9894, 检出限分别为 0.25%、0.87% 和 0.36%。可见, LCOF TaTa 可作为荧光探针用于测定有机溶剂中的水含量。

LCOF TaTa 在有机溶剂体系中的荧光强度随水含量的增加而越小,原因可能有 2 方面,一方面随着水含量的增加,有机溶剂与水之间的氢键作用越强, LCOF TaTa 膨胀引起的猝灭效果越明显^[8]。另一方面,可能归因于水分子与荧光配体中的 N 原子之间发生氢键相互作用,从而使荧光强度降低^[6]。同时,由荧光光谱图可知,随着水含量的增加,不同溶剂中 LCOF TaTa 的荧光光谱均有明显的红移,这可能是由于 LCOF TaTa 在水中的分散性降低,逐渐发生聚集所致^[6]。

3 结论

以 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯与对苯二甲醛缩

合反应制备的 LCOF TaTa 在不同溶剂中具有不同的荧光强度,荧光峰位与溶剂极性呈线性关系。该 LCOF TaTa 对有机溶剂中的痕量水敏感,可作为检测有机溶剂中水含量的荧光探针。

参考文献

- [1] 丁娜,田庆勤,赵志刚,等.基于 FRET 机制的硫化氢荧光探针的合成及其性能研究[J].现代化工,2021,41(3):240-243,250.
- [2] 胡春洋,单玉华,刘平,等.基于共价有机骨架的固体酸催化剂合成及评价[J].现代化工,2020,40(10):124-130.
- [3] Albacete P A, López-Moreno, Mena-Hernando S, et al. Chemical sensing of water contaminants by a colloid of a fluorescent imine-linked covalent organic framework[J].Chemical Communications, 2019,55(10):1382-1385.
- [4] Zhu M W, Xu S Q, Wang X Z, et al. The construction of fluorescent heteropore covalent organic frameworks and their applications in spectroscopic and visual detection of trinitrophenol with high selectivity and sensitivity [J]. Chemical Communications, 2018, 54(18):2308-2311.
- [5] Zhang C L, Zhang S M, Yan Y H, et al. Highly fluorescent polyimide covalent organic nanosheets as sensing probes for the detection of 2,4,6-trinitrophenol [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(15):13415-13421.
- [6] Chen G, Lan H H, Cai S L, et al. Stable hydrazone-linked covalent organic frameworks containing O, N, O'-chelating sites for Fe(III) detection in water[J].ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(13):12830-12837.
- [7] Wang S, Liu Y C, Yu Y, et al. Conjugated microporous polymers based on biphenylene for CO₂ adsorption and luminescence detection of nitroaromatic compounds [J]. New Journal of Chemistry, 2018, 48:9482-9487.
- [8] Chen Y J, Zhang C Y, Xie J Y, et al. Covalent organic frameworks as a sensing platform for water in organic solvent over a broad concentration range [J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1109:114-121.
- [9] Ma W Y, Jiang S, Zhang W, et al. Covalent organic frameworks with electron-rich and electron-deficient structures as water sensing scaffolds [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2020, 41(24). DOI:10.1002/marc.202000003.
- [10] 钱海龙,严秀平.双荧光发射共价有机骨架及其痕量水传感应用[C].中国化学会第十三届全国分析化学学会论文集(一), 2018:859-860.
- [11] Deng L L, Kang X, Quan T, et al. Highly crystalline covalent organic frameworks act as a dual functional fluorescent-sensing platform for myricetin and water, and adsorbents for myricetin [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(28):33449-3346.
- [12] Jiang S, Meng L C, Ma W Y, et al. Dual-functional two-dimensional covalent organic frameworks for water sensing and harvesting [J]. Materials Chemistry Frontiers, 2021, 5(11):4193-4201.
- [13] Wang L L, Yang C X, Yan X P. Exploring fluorescent covalent organic frameworks for selective sensing of Fe³⁺ [J]. Science China: Chemistry, 2018, 61(11):132-136.
- [14] 汪亦凡,吴敏,佟政阳,等.绿色荧光碳点的合成研究及荧光量子产率的测定[J].山东化工,2020,49(2):84-86.
- [15] Parker C A, Rees W T. Correction of fluorescence spectra and measurement of fluorescence quantum efficiency [J]. Analyst, 1960, 85(1013):587-600.
- [16] Gomes R, Bhanja P, Bhaumik A. A triazine-based covalent organic polymer for efficient CO₂ adsorption [J]. Chemical Communications, 2015, 51(49):10050-10053.
- [17] Reichardt C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators [J]. Chemical Reviews, 1994, 94(8):2319-2358.
- [18] 杨洗,潘祖亭,马勇.用罗丹明 B 作标准物测定二氯荧光素的荧光量子产率[J].分析科学学报,2003,(6):588-589. ■
- [12] Yu L, Yu X Y, Lou X W D. The design and synthesis of hollow micro/nanostructures: Present and future trends [J]. Adv Mater, 2018, 30(38):e1800939.
- [13] Liu Dilong, Zhou Fei, Li Cuncheng, et al. Black gold: Plasmonic colloidosomes with broadband absorption self-assembled from monodispersed gold nanospheres by using a reverse emulsion system [J]. Angewandte Chemie, 2015, 127(33):9732-9736.
- [14] Phan-Quang G C, Lee H K, Phang I Y, et al. Plasmonic colloidosomes as three-dimensional sers platforms with enhanced surface area for multiphase sub-microliter toxin sensing [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2015, 54(33):9691-9695.
- [15] Li Q, Zhuo X, Li S, et al. Production of monodisperse gold nanopyramids with number percentages approaching 100% and evaluation of their plasmonic properties [J]. Advanced Optical Materials, 2015, 3(6):801-812.
- [16] Choi M, Kim S, Choi S H, et al. Highly reliable SERS substrate based on plasmonic hybrid coupling between gold nanoislands and periodic nanopillar arrays [J]. Optics Express, 2020, 28(3):3598-3606.
- [17] Han D, Li B, Yang S, et al. Facile synthesis of Fe₃O₄@ Au core-shell nanocomposites as an SERS substrate for the detection of thiram [J]. Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese, 2019, 40(10):2067-2074.
- [18] Oliveira M J S, Rubira R J G, Furini L N, et al. Detection of thiazobenzazole fungicide/parasiticide by SERS: Quantitative and mechanism [J]. Applied Surface Science, 2020, 517:145786-145794.
- [19] Wei H, Vikesland P J. pH-Triggered molecular alignment for reproducible SERS detection via an aulp/nanocellulose platform [J]. Scientific Reports, 2015, 5:18131-18141. ■

(上接第 224 页)