

含咔唑的 POSS 杂化物对芳醛的荧光识别研究

李继鹏 肖新乐* (池州学院 材料与环境工程学院, 安徽 池州 247000)

摘要: 与热诱导点击反应相比, 巯基-烯紫外光聚合反应在操作简便、能源节约等方面表现更为突出。本文采用八巯基倍半硅氧烷、9-乙炔基咔唑为原料, 合成出含咔唑的 POSS 杂化物 (POL)。通过红外、核磁对其结构进行表征, 利用紫外光谱与荧光光谱评价了其光学性能。并研究了以 POL 为传感分子, 对不同芳醛的响应情况。研究表明, 杂化物 POL 荧光对水杨醛有较好的选择性响应, 其对应的线性范围为 1.0×10^{-5} mol/L 至 3.0×10^{-4} mol/L, 最低检测限为 2.0×10^{-4} mol/L。

关键词: 乙炔基咔唑; 巯基 POSS; 点击聚合; 芳醛; 荧光识别

1 引言

醛类及醛类衍生物已经有很多较为成熟的检测方法。如常见的甲醛检测方法有色谱法、电化学传感器法、光谱法和分光光度法等^[1]。其中分光光度法以设备简单、测量准确、投资少等优点在实际的生产生活中得到广泛运用。丙烯醛作为一种最简单的不饱和醛, 其化学性质比较活泼, 可以发生亲核反应, 对人体有较大的伤害。它的检测可以用气相色谱法、间氨基苯酚荧光测定法、4-己基间苯二酚分光光度法等进行测定。但是其色谱性能表现较差, 常用 2, 4-二硝基苯肼衍生法进行测定。对羟基苯甲醛是一种稳定的精细化工中间体, 目前对其检测的方法有直接滴定法、液相色谱-质谱联用法, 气相色谱法。随着近年研究的不断深入, 可以采用石英毛细管气相色谱法来测定对羟基苯甲醛。此种方法既能快速准确的测定对羟基苯甲醛, 又能进行大量样品的测定^[2]。近年来国内外发展了较多醛类及醛类衍生物的检测方法, 但是仍有很多的局限性。例如, 衍生化色谱分析法稳定性差、易受干扰、分离度低, 采样耗时长等。色谱法具有很好的检测效果, 但是检测需要专业设备及严格的专业操作, 使其较难推广。然而, 光谱法中的荧光光谱法具有选择性好、灵敏度高, 方便快捷等优点, 越来越受到人们的重视^[3-5]。

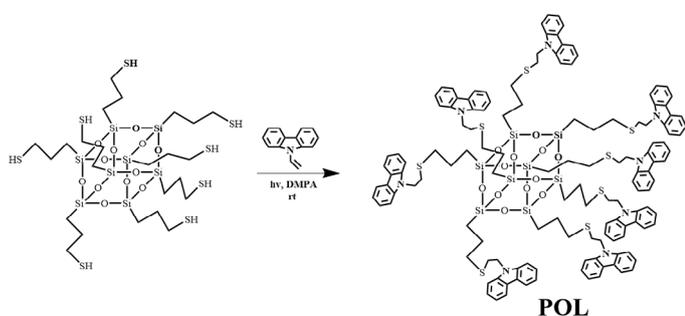


图 1 杂化物 POL 的合成路线

由于咔唑衍生物具有高的荧光量子产率, 在荧光化学传感器中经常被用作荧光基团^[6]。本文利用含咔唑的 POSS 杂化物来制备荧光传感器材料, 采用八巯基倍半硅氧烷 (PSH), 与 9-乙炔基咔唑进行紫外光聚合反应,

合成杂化物 (POL) (如图 1 所示), 从而制备对醛类具有响应的荧光传感探针。

2 实验部分

2.1 实验药品及仪器

9-乙炔基咔唑购自国药集团化学试剂有限公司, 安息香二甲醚由阿拉丁试剂 (上海) 有限公司购买, 乙酸乙酯购自上海中试化工总厂, 石油醚购自无锡亚盛化工有限公司, 三氯甲烷购自天津市大茂化学试剂厂, 四氢呋喃、水杨醛、4-硝基苯甲醛、2-吡啶甲醛、对二甲氨基苯甲醛、对羟基苯甲醛、对甲基苯甲醛、3,5-二叔丁基水杨醛购自国药集团上海化学试剂有限公司, 所有试剂均为分析纯。

荧光分光光度计 (RF-5301PC) 来自岛津企业管理 (中国) 有限公司, 紫外可见分光光度计 (U-3900) 购自上海康华生化仪器制造有限公司, 傅立叶红外光谱仪 (Thermo NICOLET iS10) 购自赛默飞世尔科技, 核磁共振谱仪 (AV-400) 购自瑞士 Bruker 公司。

2.2 实验方法

2.2.1 杂化传感分子 (POL) 的制备

实验前所有仪器均用干燥箱干燥去水, 称取八巯基倍半硅氧烷 (POSS) 0.4121 g, 9-乙炔基咔唑 0.7814 g, 安息香二甲醚 0.0162 g 溶于 10 mL 三氯甲烷中, 在 254 nm, 18 W 的紫外灯照射下反应 24 h。待反应结束后, 观察烧杯内棕黄色澄清液体变为深棕色粘稠状物。将产物用三氯甲烷溶解后于旋转蒸发仪中旋转蒸发, 待烧杯壁上的白色固体干燥后, 将其刮下, 再进行柱层析分离提纯。具体步骤如下: 用 300-400 目的细硅胶装柱, 使用乙酸乙酯: 石油醚 = 1:10 的体系展开剂, 经过 TLC 点板检测确认后, 用旋转蒸发仪将有 POL 的淋出液旋转蒸干, 最后将产物放入真空干燥箱中, 干燥至恒重, 即可得杂化传感分子 (POL), 称其重为 1.6242 g。

2.2.2 POL 传感溶液的制备

称取 17.8831 mg POL, 四氢呋喃 (THF) 作为溶剂, 用 100 mL 的容量瓶配成溶液, 定容。将配制好的溶液放在密闭遮光的橱柜中, 保存备用。

2.2.3 芳醛溶液的制备

取干净且干燥的 50 mL 容量瓶 7 个, 四氢呋喃 (THF)

作为溶剂，分别配制：水杨醛、苯甲醛、对甲基苯甲醛、4-硝基苯甲醛、对二甲氨基苯甲醛、2-吡啶甲醛和对羟基苯甲醛溶液，浓度为 1×10^{-3} mol/L。

2.2.4 POL 荧光探针浓度的优化

向干燥的比色皿中加入 1 mL POL 溶液，用荧光分光光度计测定其荧光强度。以此作为基础，依次用移液枪加入 100 μ L 四氢呋喃，每次移加完毕后混合均匀，重新测定混合液的荧光强度。一共移加 10 次，得到十组相关数据。

2.2.5 不同芳醛对 POL 的响应

向干燥的比色皿中加入 2 mL POL 溶液和 2 mL 四氢呋喃，混合均匀后用荧光分光光度计测定荧光强度。然后向混合液中移取 5 μ L 水杨醛溶液，混合均匀后测定荧光强度，再向混合液中移取 10 μ L 水杨醛混合均匀后测定荧光强度。以此再向混合液中加入 20 μ L, 30 μ L, 40 μ L, 50 μ L 水杨醛，依次测定混合液的荧光强度。以此为例，用同样的方法分别测定不同浓度的 2-吡啶甲醛、4-硝基苯甲醛、对二甲氨基苯甲醛等芳醛溶液对 POL 的响应情况。

3 结果与讨论

3.1 POL 的核磁共振谱图分析

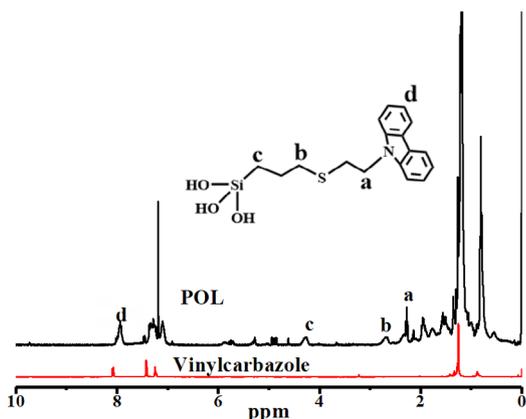


图 2 POL 及原料核磁共振谱图

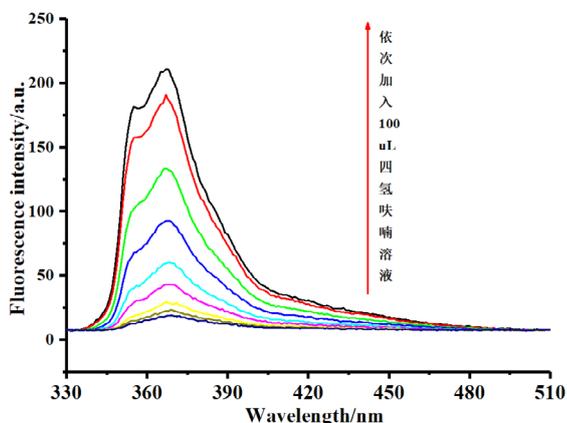


图 3 POL 的荧光探针浓度优化图

图 2 是 POL 的核磁共振 (^1H NMR) 谱图。由图可以看出在化学位移为 7.96 ppm 处为 d 处苯环上的 C-H 吸收峰；化学位移为 4.28 ppm 处为 c 处亚甲基的吸收峰；化学位移为 2.69 ppm 处为 b 处亚甲基的吸收峰；化学位

移为 2.28 ppm 处为 a 处亚甲基的吸收峰。由此可以进一步推断出 POL 的结构。

3.2 POL 荧光探针浓度的优化

取 1 mL 配制的 POL 传感溶液，依次加入 100 μ L 四氢呋喃进行稀释，结果如图 3 所示。当四氢呋喃与 POL 传感溶液的体积比为 1:1 (即 POL 溶液的浓度为 5.0×10^{-6} mol/L) 时，POL 传感溶液的荧光效果最好，此时激发波长为 320 nm，波长范围为 320 nm~500 nm，后续的测定实验，均以此浓度来作为探针浓度。

3.3 水杨醛对 POL 的荧光猝灭

取 2 mL 最佳检测浓度的 POL 传感溶液 (5×10^{-6} mol/L) 于干净且干燥的比色皿中，用紫外分光光度计进行分析，得到紫外谱图，在此基础上加入 5 μ L 水杨醛溶液，再用紫外分光光度计进行分析，得到新的紫外谱图。通过图 4 中对比发现，加入水杨醛溶液后，紫外谱图发生了显著地变化，由此可知 POL 传感溶液对水杨醛有响应。

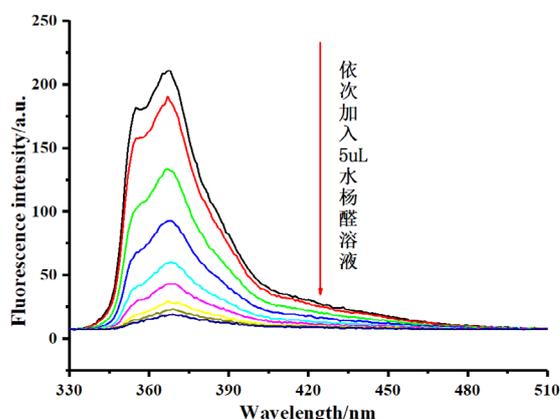


图 4 水杨醛对 POL 的荧光猝灭

取 2 mL 最佳浓度的 POL 溶液，依次加入 5 μ L 水杨醛溶液，共加 9 次。得到不同浓度水杨醛对 POL 的荧光强度曲线图。随着水杨醛浓度的增大，POL 溶液的荧光强度逐渐减弱，直至最后猝灭。当加入 25 μ L 水杨醛时，POL 溶液的荧光几乎完全猝灭，说明 POL 传感溶液对水杨醛的检测效果是十分显著的。经计算可得出其线性范围为 1.0×10^{-5} mol/L 至 3.0×10^{-4} mol/L，最低检测限为 2.0×10^{-4} mol/L。

3.4 不同种类芳醛对 POL 的响应

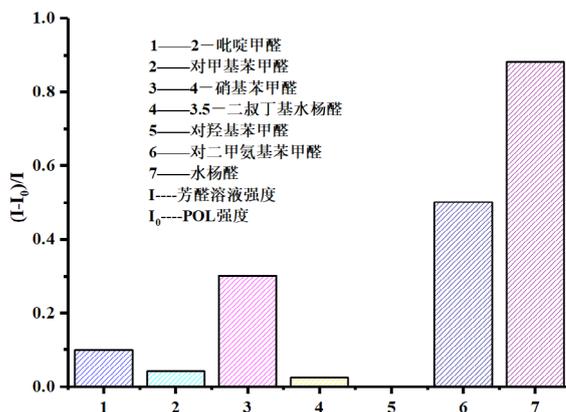


图 5 不同芳醛对 POL 的荧光响应

图 5 是不同芳醛对 POL 传感溶液的荧光响应情况,从图中可以发现,水杨醛对 POL 的荧光响应效果最为理想,其他种类芳醛的响应性较弱,足以看出杂化物 POL 在对水杨醛的检测中的潜在背景。

4 结论

本文侧重探究了含咪唑的 POSS 杂化物 (POL) 对不同芳醛识别情况,发现其对水杨醛的响应效果最为理想。醛作为化工中间体广泛应用于生产树脂、橡胶、塑料及制药、食品等工业中。研究开发灵敏度高的、便捷的醛类及醛类衍生物荧光检测技术,对于控制工业产品中醛类含量具有重大意义。

参考文献:

- [1] 王建莉. 国内外丙烯醛检测技术研究进展 [J]. 河北化工, 2011, 34(2): 38-39.
- [2] 麦键航, 刘军民. 基于杯芳烃识别金属离子荧光化学传感器研究进展 [J]. 广东化工, 2009, 4(36): 96-97.
- [3] 曾昭琼. 有机化学 (第四版, 上册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 194-202.

- [4] 陈厚. 高分子材料分析测试与研究方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 77-78.
- [5] 华中师范大学. 分析化学 (第四版, 下册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2011: 156-161.
- [6] 程鹏飞, 刘永真, 祖福丽, 等. 基于卟啉衍生物的荧光化学传感器的合成及其对金属离子的选择性识别性能 [J]. 化学研究, 2013, 24(4): 344-345.

作者简介:

李继鹏 (1998-), 男, 籍贯: 河南夏邑, 民族: 汉族, 研究方向: 功能膜材料的开发与应用, 单位名称: 池州学院。

通讯作者:

肖新乐 (1984-), 男, 籍贯: 安徽池州, 民族: 汉族, 职称: 副教授, 学位: 博士, 研究方向: 功能膜材料的开发与应用。

基金项目: 池州学院自然科学研究项目 (2014ZR001); 池州学院研究中心项目 (XKY201503); 国家级大学生创新创业训练计划项目 (201911306024)。

(上接第 192 页)



图 7 多彩石 (样品 4)

2 昌江玉的开发利用

昌江玉是一种次生石英岩玉,以各种黄色品种居多,褐红色品种次之,可作雕件、摆件、挂件、珠子、手镯及各种雕刻材料。目前,昌江县的宝玉石产业发展虽已初具雏形,但总体上仍处于起步发展阶段。主要表现在:①政府对宝石资源有一定关注,但对玉石资源储量、分布状况还不太了解;②社会对市场需求有一定热度,但市场培育不够,市场仍处于社会自发层面;③民间对玉石产业投资有一定热情,但产业链尚未形成,没有规模化的玉石专业市场。据当地地收藏爱好者介绍,推测昌江玉水料现有收藏存量约为 3000t,民间寻找玉石的热情高涨,在石碌铁矿围岩及其外围发现的宝玉石资源矿点和找矿线索较多,种类较多。据报道,未来几年,昌江黎族自治县县委、县政府按照“强化一产、提升二产、加快三产”的产业调整思路,加快产业结构调整步伐,大力发展县域特色优势产业,加快发展新型工业、

新兴旅游业和特色现代农业,推动资源型城市转型发展。充分发挥生态环境、按照“高端化定位、资源支撑、项目引领、园区化承载、集群化推进”产业集群发展思路,实现昌江珠宝玉石产业从粗放向集约化、集群化、高端化转变。充分发挥优势,以招商引资和承接产业转移为重点,以重点项目为支撑,体现旅游产业与珠宝玉石产业相结合、与调整优化产业结构相结合、与体制创新和技术创新相结合。着力扶持龙头企业和名牌产品;着力延伸产业链;实现昌江珠宝玉石产业集聚发展。在发展珠宝玉石产业上,坚持走“合理开采、集群发展、规范市场、品牌宣传”之路,促进以昌江玉为先导的珠宝玉石产业化、规模化发展。

参考文献:

- [1] GB/T16552-2017, 珠宝玉石名称 [S]. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2017.
- [2] GB/T16553-2017, 珠宝玉石鉴定 [S]. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2017.
- [3] GB/T34098-2017, 石英质玉 分类与定名 [S]. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2017.
- [4] 郭倩, 古志宏, 孙媛等. 我国黄蜡石的形成及市场价值探究 [J]. 中山大学研究生学刊 2009: 2-45.
- [5] 蔡中华. 中国黄蜡石 [M]. 扬州: 江苏广陵书社, 2016: 1-26.

作者简介:

何志方 (1974-), 男, 民族: 汉, 籍贯: 海南, 学历: 本科, 职称: 副教授, 研究方向: 珠宝玉石鉴定。