

负载香豆素衍生物 MOF 荧光探针的制备 及其对 Al^{3+} 的荧光增强识别

孙超凡¹, 张兴天¹, 侯丽伟¹, 张 永², 唐万侠¹, 马文辉^{1*}

(1. 齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006; 2. 齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 以 2-氨基对苯二甲酸 (BDC-NH₂) 和六水合硝酸锌为原料, 室温下制备了金属有机骨架 (MOF) 材料 MOF-5-NH₂, 将香豆素衍生物 7-*N,N'*-二乙氨基香豆素-3-氨基硫脲亚胺采用浸渍法封装到 MOF-5-NH₂ 的孔道中, 制备了荧光探针 MOF-5-NH₂@Coumarin。利用 SEM、XRD、FTIR 和 XPS 对 MOF-5-NH₂ 和 MOF-5-NH₂@Coumarin 的微观形貌和结构组成进行了表征, 通过荧光分光光度计考察了探针 MOF-5-NH₂@Coumarin 对 Al^{3+} 的特异性荧光增强响应识别能力, 以及在常见金属阳离子 (K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+}) 存在情况下的抗干扰荧光识别 Al^{3+} 的性能。评价了其可逆识别和实际水样 (湖水、自来水) 中识别 Al^{3+} 的能力。结果表明, 乙醇中, 探针 MOF-5-NH₂@Coumarin 对 Al^{3+} 具有特异性荧光增强响应识别能力, 检出限为 0.163 $\mu\text{mol/L}$, 并且具有较强的抗干扰能力和良好的裸眼识别的能力, 检测时间 <300 s; 且 MOF-5-NH₂@Coumarin 可以实现对 Al^{3+} 可逆识别, 并能用于实际水样中 Al^{3+} 的识别和检测。

关键词: 金属有机骨架; 香豆素; 封装; 荧光识别; Al^{3+} 检测; 功能材料

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 07-1492-09

Preparation of coumarin derivative-loaded MOF fluorescent probe and its fluorescence enhanced recognition for Al^{3+}

SUN Chaofan¹, ZHANG Xingtian¹, HOU Liwei¹, ZHANG Yong²,
TANG Wanxia¹, MA Wenhui^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, Heilongjiang, China; 2. College of Material Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, Heilongjiang, China)

Abstract: Metal-organic framework (MOF) material MOF-5-NH₂ was prepared from 2-aminoterephthalic acid (BDC-NH₂) and zinc nitrate hexahydrate at room temperature, into which coumarin derivative 7-*N,N'*-diethylaminocoumarin-3-amino thiourea iminium was encapsulated *via* impregnation method to obtain the fluorescent probe MOF-5-NH₂@Coumarin. The microtopography and structural compositions of both MOF-5-NH₂ and MOF-5-NH₂@Coumarin were characterized using SEM, XRD, FTIR, and XPS. The ability of the probe MOF-5-NH₂@Coumarin to recognize the specific fluorescence-enhanced response of Al^{3+} was analyzed by fluorescence spectrophotometer, while the anti-interference fluorescence recognition of Al^{3+} in the presence of common metal cations (K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} , Ni^{2+}) was evaluated. The results showed that the probe MOF-5-NH₂@Coumarin exhibited specific fluorescence-enhanced response recognition of Al^{3+} in ethanol, with a detection limit of 0.163 $\mu\text{mol/L}$, and strong anti-interference ability as well as good naked-eye recognition, with a detection time of less than 300 s. Moreover, the MOF-5-NH₂@Coumarin could achieve the reversible recognition of Al^{3+} and be used for the recognition and detection of Al^{3+} in real water samples.

收稿日期: 2024-05-07; 定用日期: 2024-07-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240373

基金项目: 2021 年黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目 (145109103); 黑龙江省表面活性剂与工业助剂重点实验室开放课题基金资助项目 (BMHXJKF002)

作者简介: 孙超凡 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 1922979300@qq.com. 联系人: 马文辉 (1970—), 男, 教授, E-mail: mwh972@163.com.

Key words: metal-organic framework; coumarin; encapsulation; fluorescence recognition; Al^{3+} detection; functional materials

铝广泛应用于人们的日常生活和工业生产中。但 Al^{3+} 在人体中过量富集会对外枢神经、骨骼和消化系统产生诸多不利的影响^[1-3]。如何高效、准确识别环境中的 Al^{3+} 非常必要。目前, 已报道了许多检测 Al^{3+} 的方法, 如电感耦合等离子体质谱原子吸收光谱法、高效液相色谱法、电化学分析法等^[4]。但仪器成本高、需要专业的人员、程序复杂等问题使上述方法难以用于日常和快速监测。荧光分析法具有灵敏度高、响应时间短、易于操作、成本低等优点, 是用于检测低浓度分析物最有吸引力的方法之一。

金属有机骨架 (MOF) 是一种拥有良好孔隙结构和开放金属位点的配位聚合物, 具有结构多样性和可修饰性等独特性质, 已在催化、气体储存、药物递送和传感等领域得到了广泛应用^[5-7]。发光金属有机框架 (LMOF) 材料是 MOF 材料的一个重要分支, 在荧光检测领域具有极大的应用潜力^[8]。迄今为止, 已经开发了许多具有荧光性质的 MOF 材料应用于各种分析物, 如金属离子、阴离子、有机小分子等^[9-11] 的检测。但 LMOF 材料可调荧光性质主要来自镧系金属离子和复杂的有机配体; 此外, 其还存在着响应信号弱、灵敏度差和荧光量子产率低等问题, 这极大地限制了其在实际检测中的应用^[12-13]。众所周知, 荧光染料在聚集状态下会发生聚集诱导猝灭, 而 MOF 材料具有的多孔道结构能够为荧光染料提供分散平台, 进而可以减少由其聚集所引起的猝灭^[14]。将荧光染料引入到 MOF 材料孔道结构中, 能够有效改善自身荧光性能, 并能够保持其原有的晶体结构。MOF-5- NH_2 具有良好的热稳定性 (热分解温度约 $450\text{ }^\circ\text{C}$) 和化学稳定性, 并具有较大的孔径和比表面积, 其多孔结构可以负载不同的荧光客体 (荧光染料、量子点和金属纳米簇等)^[15-17]。香豆素类衍生物具有 Stokes 位移大、荧光量子产率较高、光稳定性高和修饰容易等优点, 常被用于荧光探针的设计^[18-19]。

本文拟通过浸渍法, 将 7- N,N' -二乙氨基香豆素-3-氨基硫脲亚氨 (III) 封装到 MOF-5- NH_2 的孔道中, 制备荧光探针 MOF-5- NH_2 @Coumarin, 用于荧光增强识别 Al^{3+} , 并且测定其在实际水样中检测 Al^{3+} 的回收率。以期为香豆素类衍生物荧光探针增强识别 Al^{3+} 研究提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙二酸二乙酯、三氯氧磷、哌啶, 分析纯, 国

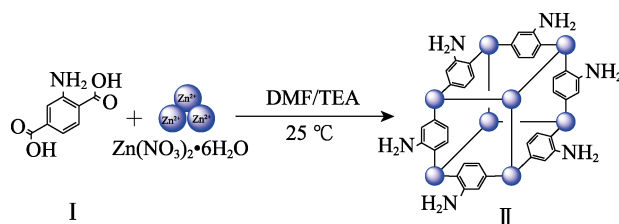
药集团化学试剂上海有限公司; 硅胶, 200~300 目, 青岛海洋化工厂; 4-(N,N' -二乙氨基)水杨醛, 分析纯, 北京成宇化工有限公司; 二氯甲烷 (DCM)、乙酸乙酯 (AEC)、无水乙醇 (EtOH)、 N,N' -二甲基甲酰胺 (DMF)、三乙胺 (TEA), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 1,3-二氨基硫脲 (硫代卡巴肼), 分析纯, 英国 Alfa Aesar 公司; 2-氨基对苯二甲酸 (BDC- NH_2 , 化合物 I, 质量分数 98%), 北京百灵威科技发展有限公司; 六水合硝酸锌 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 分析纯, 沈阳化学试剂厂; 7- N,N' -二乙氨基香豆素-3-甲醛, 河南拉瓦锡化工产品有限公司。

H-7650 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、LS55 型荧光分光光度计, 美国珀金埃尔默仪器有限公司; Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS)、Ultimate 型超高效液相色谱四极杆波谱静电场轨道阱质谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; D8-FOCUS 型 X 射线粉末多晶衍射仪 (PXRD)、AV600+BH0055 型超导核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司。

1.2 方法

1.2.1 MOF-5- NH_2 (II) 合成

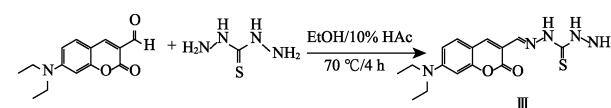
合成路线如下所示。



向 150 mL 烧杯中依次加入 2.38 g (8 mmol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.72 g (4 mmol) BDC- NH_2 (I) 和 60 mL DMF, 室温搅拌至完全溶解。将 1.7 mL (12 mmol) TEA 缓慢加入到上述混合溶液中, 在室温下进一步搅拌 120 min 后, 离心分离得淡粉色沉淀。将沉淀用 DMF (5×30 mL)、无水乙醇 (5×30 mL) 进行洗涤, 然后, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 6 h, 得到淡粉色粉末状产物 MOF-5- NH_2 (II) 1.35 g。

1.2.2 7- N,N' -二乙氨基香豆素-3-氨基硫脲亚氨 (III) 的合成

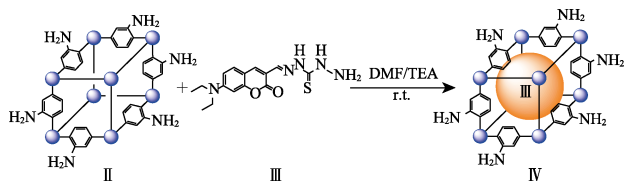
合成路线如下所示。



7-*N,N'*-二乙氨基香豆素-3-氨基硫脲亚氨 (Ⅲ) 参考文献[20]方法合成。在 100 mL 三口烧瓶中, 加入 245 mg (1 mmol) 7-*N,N'*-二乙氨基香豆素-3-甲醛、212 mg (2 mmol) 1,3-二氨基硫脲和 20 mL 无水乙醇, 用质量分数 10% 的醋酸 (10% HAc) 调节体系 pH=4。随后, 将该反应体系在 N₂ 保护下回流反应 4 h。回流反应结束, 待体系冷却至室温后, 进行抽滤, 滤饼经水洗 3~5 次、热乙醇洗 3 次。最后, 将滤饼 60 °C 下真空干燥 8 h, 得到 296 mg 橘黄色固体粉末, 即 7-*N,N'*-二乙氨基香豆素-3-氨基硫脲亚氨 (Ⅲ), 产率 88.89%。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 11.54 (s, 1H), 9.78 (s, 1H), 8.74 (s, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.41 (d, *J*=9.0 Hz, 1H), 6.78 (q, *J*=3.6 Hz, 1H), 6.57 (d, *J*=2.4 Hz, 1H), 4.86 (s, 2H), 3.46 (q, *J*=7.0 Hz, 4H), 1.14 (t, *J*=6.9 Hz, 6H)。API-ES MS, C₁₅H₁₉N₅O₂S, *m/z*: [M+H]⁺理论值 334.1, 测试值 334.1; [M+Na]⁺理论值 356.1, 测试值 356.1。

1.2.3 MOF-5-NH₂@Coumarin (Ⅳ) 的合成

合成路线如下所示:



将 1.00 g MOF-5-NH₂ (Ⅱ) 和 0.36 g (1 mmol) 化合物Ⅲ超声分散在 30 mL DMF 中, 室温避光搅拌 12 h, 经离心分离后得沉淀物, 用 DMF、无水乙醇多次洗涤, 直至上清液薄层色谱法检测无化合物Ⅲ, 将沉淀物在 60 °C 真空下干燥 12 h, 得到 1.14 g 橘黄色固体, 即 MOF-5-NH₂@Coumarin (Ⅳ)。

1.3 表征方法与性能测试

SEM 测试: 样品粉末喷金后进行测试, 工作电压 5 kV。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim60^\circ$ 。FTIR 测试: 溴化钾压片法, 波数范围 4000~500 cm⁻¹。XPS 测试: 真空度 5×10^{-5} Pa, 能量分析范围为 0~1350 eV。

荧光性能测试: 采用荧光分光光度计, 在激发波长 340 nm, 透过率为全透模式, 狭缝宽度 15/7 nm 下进行测试。测试的金属离子 (K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Hg²⁺、Ag⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Cr³⁺) 均为对应 0.10 mol/L 的硝酸盐水溶液。将 MOF-5-NH₂@Coumarin 配成质量浓度为 30 mg/L 的分散液, 然后测定其对不同待测物的荧光响应。

1.4 可逆性识别实验

在 MOF-5-NH₂@Coumarin 的无水乙醇分散液 (质量浓度 30 mg/L) 中交替加入浓度 1700 μ mol/L

的 Al³⁺ 和乙二胺四乙酸二钠 (EDTA), 并记录每次的荧光强度。

1.5 实际水样的检测

在实际水样测试中, 500 mL 自来水取自齐齐哈尔市自来水管网系统; 500 mL 河水取自嫩江齐齐哈尔段; 500 mL 湖水取自齐齐哈尔劳动湖。所有测试的水样经过 0.22 μ m 的微孔滤膜过滤。用 20 个样品溶液测定该溶液中待测物的含量。在样品中加入不同量的待测物, 记录每个样品的荧光信号, 每次实验重复 3 次。

2 结果与讨论

2.1 MOF-5-NH₂@Coumarin 的表征

2.1.1 SEM 分析

图 1 为 MOF-5-NH₂ 和 MOF-5-NH₂@Coumarin 的 SEM 图。

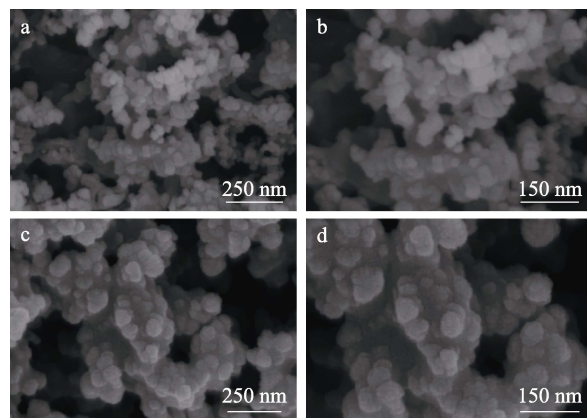


图 1 MOF-5-NH₂ (a、b) 和 MOF-5-NH₂@Coumarin (c、d) 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of MOF-5-NH₂ (a, b) and MOF-5-NH₂@Coumarin (c, d)

从图 1 可以看出, MOF-5-NH₂ 粒径较小, 晶体形貌比较均一 (图 1a、b); MOF-5-NH₂@Coumarin 仍具有与 MOF-5-NH₂ 相似形貌结构, 但棱角不清晰 (图 1c、d)。这可能是由香豆素分子覆盖在 MOF-5-NH₂ 的表面所致^[21]。

2.1.2 UV-Vis 吸收光谱分析

图 2 为 MOF-5-NH₂、MOF-5-NH₂@Coumarin 和化合物Ⅲ乙醇溶液的 UV-Vis 吸收光谱。

从图 2 可以看出, MOF-5-NH₂@Coumarin 同时出现了 MOF-5-NH₂ 和化合物Ⅲ的吸收峰, 表明 MOF-5-NH₂@Coumarin 结合了化合物Ⅲ和 MOF-5-NH₂ 的光学特性。此外, 与化合物Ⅲ的最大吸收波长相比, MOF-5-NH₂@Coumarin 的最大吸收波长明显红移, 表明化合物Ⅲ被成功封装在 MOF-5-NH₂ 的孔道结构中。

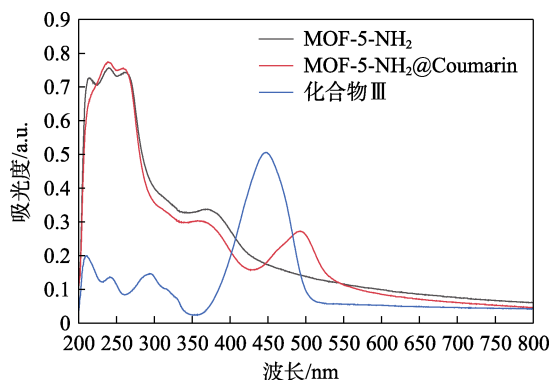


图 2 MOF-5-NH₂、MOF-5-NH₂@Coumarin 和化合物Ⅲ乙醇溶液的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of MOF-5-NH₂, MOF-5-NH₂@Coumarin and compound III solutions

2.1.3 PXRD 分析

图 3 为 MOF-5-NH₂ 和 MOF-5-NH₂@Coumarin 的 PXRD 谱图。

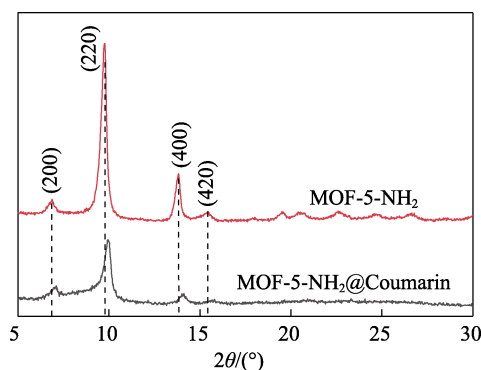


图 3 MOF-5-NH₂ 和 MOF-5-NH₂@Coumarin 的 PXRD 谱图

Fig. 3 PXRD patterns of MOF-5-NH₂ and MOF-5-NH₂@Coumarin

从图 3 可以看出, MOF-5-NH₂ 在 $2\theta=6.86^\circ$ 、 9.78° 、 13.80° 和 15.43° 处出现了较尖锐的衍射峰, 分别对应样品的(200)、(220)、(400)、(420)晶面^[22], 表明 MOF-5-NH₂ 结晶度较好, 晶相纯度较高; 而 MOF-5-NH₂@Coumarin 衍射峰强度比 MOF-5-NH₂ 明显下降, 并且 2θ 增大。这可能是因为, 在 MOF-5-NH₂@Coumarin 的形成过程中, 香豆素占据了 MOF-5-NH₂ 的孔道, 使 MOF-5-NH₂@Coumarin 晶体的晶格产生缺陷, 引起了结晶度下降^[23]。

2.1.4 FTIR 分析

图 4 为 MOF-5-NH₂、MOF-5-NH₂@Coumarin 和化合物Ⅲ的 FTIR 谱图。

从图 4 可以看出, MOF-5-NH₂ 在 3479 和 3368 cm^{-1} 处出现的双吸收峰为 N—H 的对称和不对称拉伸振动; 1575 和 1383 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 BDC-NH₂ 配体—COOH 的不对称和对称伸缩振

动; 771 cm^{-1} 处出现了 BDC-NH₂ 苯环中 C—H 的面外弯曲振动特征峰。MOF-5-NH₂@Coumarin 同样出现了上述特征峰, 表明香豆素的封装并不影响 Zn_4O^{6+} 与 BDC-NH₂ 中—COOH 的配位^[24]。而且 MOF-5-NH₂@Coumarin 在 2970 和 1127 cm^{-1} 处还出现了分别代表—N(CH₂CH₃)₂ 中—CH₂ 的吸收峰和内酯环中 C—O—C 的不对称伸缩振动吸收峰。上述特征峰与化合物Ⅲ的特征峰吻合, 进一步证明化合物Ⅲ已被成功地封装在 MOF-5-NH₂ 中。

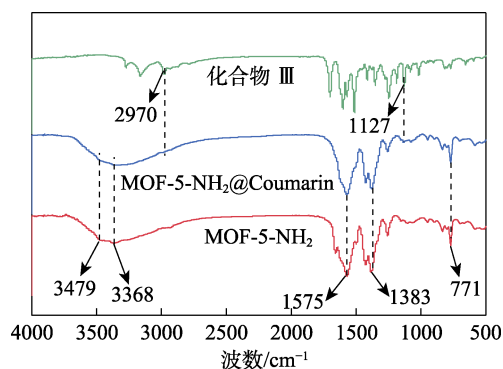
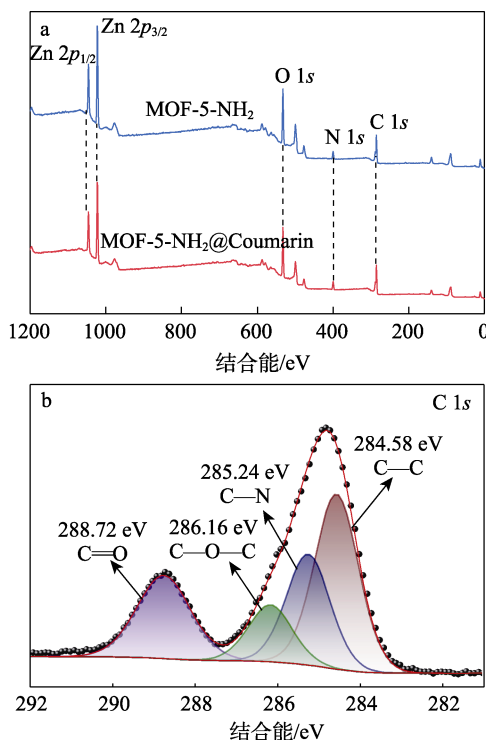


图 4 MOF-5-NH₂、MOF-5-NH₂@Coumarin 和化合物Ⅲ的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of MOF-5-NH₂, MOF-5-NH₂@Coumarin and compound III

2.1.5 XPS 分析

图 5 为 MOF-5-NH₂ 和 MOF-5-NH₂@Coumarin 的 XPS 谱图。



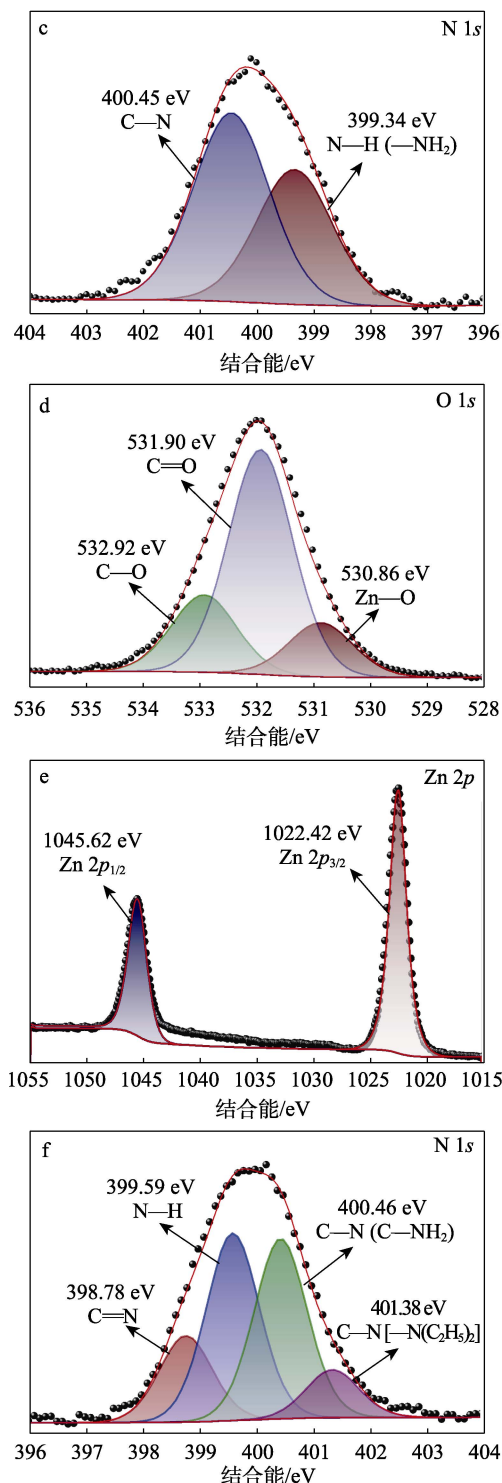


图 5 MOF-5-NH₂ 和 MOF-5-NH₂@Coumarin 的 XPS 全谱 (a); MOF-5-NH₂ 的 C 1s (b)、N 1s (c)、O 1s (d) 和 Zn 2p (e) 高分辨 XPS 谱图; MOF-5-NH₂@Coumarin 的 N 1s 高分辨 XPS 谱图 (f)

Fig. 5 Full XPS spectra of MOF-5-NH₂ and MOF-5-NH₂@Coumarin (a); High-resolution C 1s (b), N 1s (c), O 1s (d) and Zn 2p (e) XPS spectra of MOF-5-NH₂; High-resolution N 1s XPS spectrum of MOF-5-NH₂@Coumarin (f)

从图 5a 可以看出, MOF-5-NH₂ 和 MOF-5-NH₂@Coumarin 在结合能 1020~1050 eV 出现了代表 Zn 2p 的特征峰, 在 532、399、285 eV 处分别出现了代表

O 1s、N 1s 和 C 1s 的特征峰^[25]。从图 5b 可以看出, MOF-5-NH₂ 在 284.58、285.24、286.16 和 288.72 eV 处的结合能分别代表 BDC-NH₂ 配体中的 C—C、C—N、C—O 和 C=O^[26]。从图 5c 可以看出, 在 399.34 和 400.45 eV 处的结合能分别归属于 BDC-NH₂ 中芳香胺的 N—H 和 C—N 的特征峰^[27]; 从图 5d 可以看出, 在 530.86 eV 处的结合能对应 Zn—O 的特征峰, 531.90 和 532.92 eV 处的结合能对应 —COO— 中的 C=O 和 C—O, 表明 Zn²⁺ 与 BDC-NH₂ 中的 —COOH 发生了配位^[28]。从图 5e 可以看出, 在 1022.42 和 1045.62 eV 处的结合能为 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2} 能级的特征峰。结果表明, 成功合成了 MOF-5-NH₂。从图 5f 可以看出, MOF-5-NH₂@Coumarin 在 399.59 和 400.46 eV 处的结合能对应 BDC-NH₂ 中芳香伯胺的 N—H 和 C—N 的特征峰; 在 398.78 和 401.38 eV 处的结合能对应 C=N 和 —N(CH₂CH₃)₂ 中 C—N 的特征峰, 上述特征峰归属于化合物 III, 进一步证实化合物 III 与 MOF-5-NH₂ 的成功复合。

2.2 MOF-5-NH₂@Coumarin 对 Al³⁺ 的荧光识别性能

图 6 为 MOF-5-NH₂@Coumarin 在不同 Al³⁺ 浓度 (700~1700 μmol/L) 乙醇分散液中的荧光滴定光谱及其荧光强度随 Al³⁺ 浓度变化的线性拟合曲线。

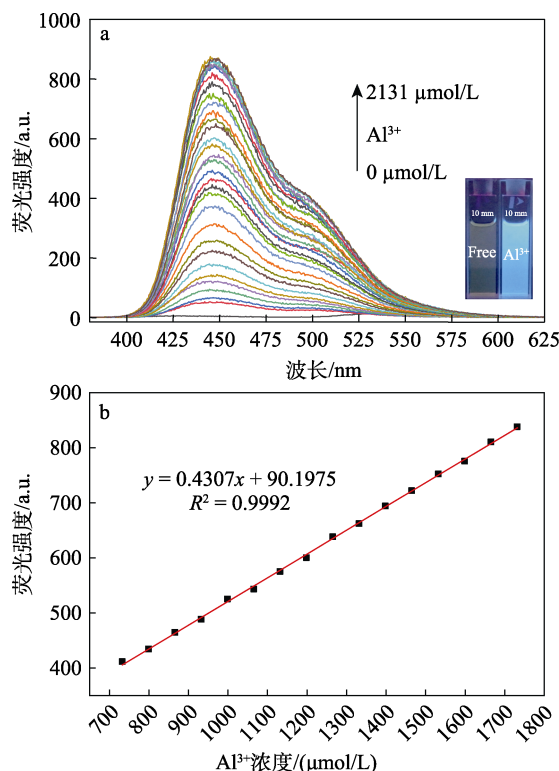


图 6 MOF-5-NH₂@Coumarin 在不同 Al³⁺ 浓度乙醇分散液中的荧光滴定光谱, 插图为溶液加入 Al³⁺ (1700 μmol/L) 前后紫外灯 (365 nm) 照射下的照片 (a); 荧光强度随 Al³⁺ 浓度变化的线性拟合曲线 (b)

Fig. 6 Fluorescence titration spectra of MOF-5-NH₂@Coumarin in ethanol dispersions with different Al³⁺ concentrations, the insert is photographs of solution before and after adding Al³⁺ (1700 μmol/L) under UV light (365 nm) (a); Linear fitting curve of fluorescence intensity as a function of Al³⁺ concentration (b)

从图 6a 可以看出, 当向质量浓度 30 mg/L 的 $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ 的乙醇分散液中加入不同浓度 (0~2131 $\mu\text{mol/L}$) Al^{3+} 后, 随着 Al^{3+} 浓度的增加, 体系的荧光强度不断增大。当 Al^{3+} 浓度达到 1700 $\mu\text{mol/L}$ 时, 体系的荧光强度比浓度 0 $\mu\text{mol/L}$ 时增大 162 倍, 达到最大值。继续增加 Al^{3+} 浓度, 体系的荧光强度增加不明显。此外, 当 Al^{3+} 的浓度在 733~1732 $\mu\text{mol/L}$ 的范围内时, $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ 的荧光强度 (F) 与 Al^{3+} 浓度 (c) 呈良好的线性关系 (图 6b), 其线性拟合方程为 $y=0.4307x+90.1975$, $R^2=0.9992$ 。根据检出限 (LOD) 公式, $\text{LOD}=3\sigma/k^{[29]}$ (σ 为 20 个标准空白样的偏差; k 为线性拟合曲线的斜率) 可以得出, $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ 对 Al^{3+} 的 LOD 为 0.163 $\mu\text{mol/L}$ 。结果表明, $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ 具有较高的识别灵敏度, 可以作为选择性检测 Al^{3+} 的“开启型”荧光传感器。

图 7 为 $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ 对 Al^{3+} 的选择性和竞争性实验结果 (Free 代表不加入金属阳离子的空白样品)。

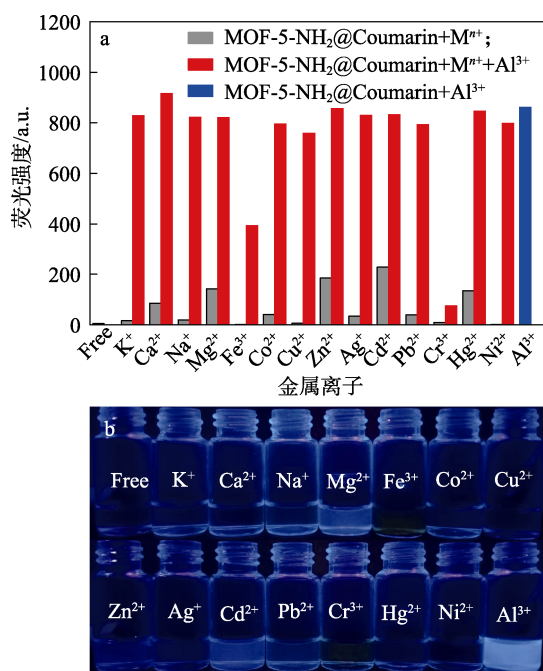


图 7 $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ 对 Al^{3+} 的选择性和竞争性结果 (a); 加入不同金属阳离子 (M^{n+}) 或 Al^{3+} 时 $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ 乙醇分散液的荧光变化 (b)

Fig. 7 Selectivity and competition results of $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ for Al^{3+} (a); Fluorescent changes of $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ ethanol dispersion upon addition of different metal cations (M^{n+}) or Al^{3+} (b)

从图 7a 可以看出, $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ 乙醇分散液加入浓度 1700 $\mu\text{mol/L}$ 的不同金属阳离子 (K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+}) 或 Al^{3+} 后, 除

Al^{3+} 外, 体系中加入其他金属阳离子后均无明显的荧光增强, 表明 $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ 在乙醇中对 Al^{3+} 有较高的选择性。从图 7a 还可以看出, 当 Al^{3+} 与其他金属阳离子共存时, 除 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 对 $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ 识别 Al^{3+} 有一定的干扰外, 其他金属阳离子对 Al^{3+} 检测的干扰都比较小。所以, $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ 对 Al^{3+} 的检测具有较好的抗干扰能力。

从图 7b 可以看出, 在乙醇中加入不同金属阳离子或 Al^{3+} 时, 只有加入 Al^{3+} 的样品呈现出了强烈的淡蓝色荧光, 加入其他金属阳离子的样品则无明显的荧光增强。所以, 探针 $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ 在乙醇中对 Al^{3+} 具备较强的裸眼识别能力。

图 8 为 $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ 对 Al^{3+} 时间响应的实验结果。

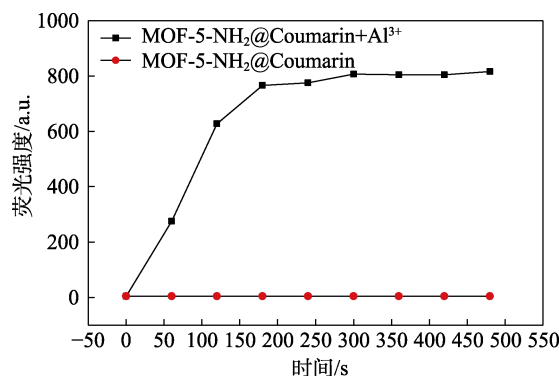


图 8 $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ 检测 Al^{3+} 的时间响应曲线

Fig. 8 Time-response curve of $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ for detection of Al^{3+}

从图 8 可以看出, 当体系加入 Al^{3+} 200 s 时, 体系的荧光强度迅速增加到最大值, 之后荧光强度保持稳定, 表明 $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ 可以在较短时间内 (<300 s) 灵敏地检测 Al^{3+} 。

图 9 为 $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ 对 Al^{3+} 的可逆性识别实验结果。

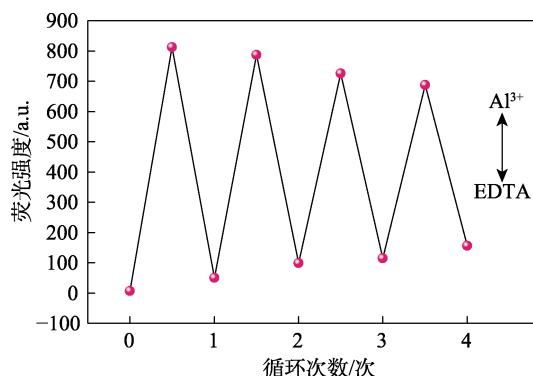


图 9 $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ 对 Al^{3+} 的可逆性识别

Fig. 9 $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$ reversibility recognition of Al^{3+}

从图 9 可以看出, 当在 $\text{MOF-5-NH}_2\text{@Coumarin}$

的乙醇分散液中交替加入 Al^{3+} 和 EDTA 后, 体系的荧光强度产生了可逆变化, 表明 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 是以配位的方式与 Al^{3+} 相互作用, 并且其对 Al^{3+} 的检测具备可重复利用的能力。这是因为, Zn^{2+} 与 BDC- NH_2 在配位过程中会发生四核 $[\text{Zn}_4\text{O}]$ 团簇, 导致周围羧酸基团缺失, 造成其原有的羧基被氢氧根与水分子取代。因此, $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 结构会含有一定数量的 Lewis 酸性位点, 并使其孔体积和比表面积增加, 所以 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 的孔道结构对 Al^{3+} 会起到锚定的作用。因此, EDTA 不能完全捕获 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 孔道中的 Al^{3+} , 这也是在 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 的乙醇分散液中加入 EDTA 后, 体系的荧光强度不能完全降至其初始水平的原因^[30-33]。

2.3 实际水样检测分析

表 1 为真实水样中 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 检测 Al^{3+} 的结果。

表 1 真实水样中 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 对 Al^{3+} 的检测
Table 1 Detection of Al^{3+} by $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin in real water samples

水样	Al^{3+} 浓度/ ($\mu\text{mol/L}$)		回收率/%	RSD/%
	加入值	测定值		
湖水	150	152.31	101.54	3.86
	360	360.74	100.02	3.56
	1000	998.42	99.84	2.65
自来水	150	149.65	99.76	2.94
	360	363.86	101.07	3.74
	1000	1014.37	101.44	3.18

从表 1 可以看出, 两种水样中 Al^{3+} 回收率 (99.76%~101.54%) 较高, 相对标准偏差 (RSD) 较小, 最高为 3.86%, 表明 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 可用于实际水样中 Al^{3+} 的检测, 并能够排除潜在干扰物的影响。

2.4 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 对 Al^{3+} 的识别机理

图 10 为 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 和 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin+ Al^{3+} 的 XPS 谱图。

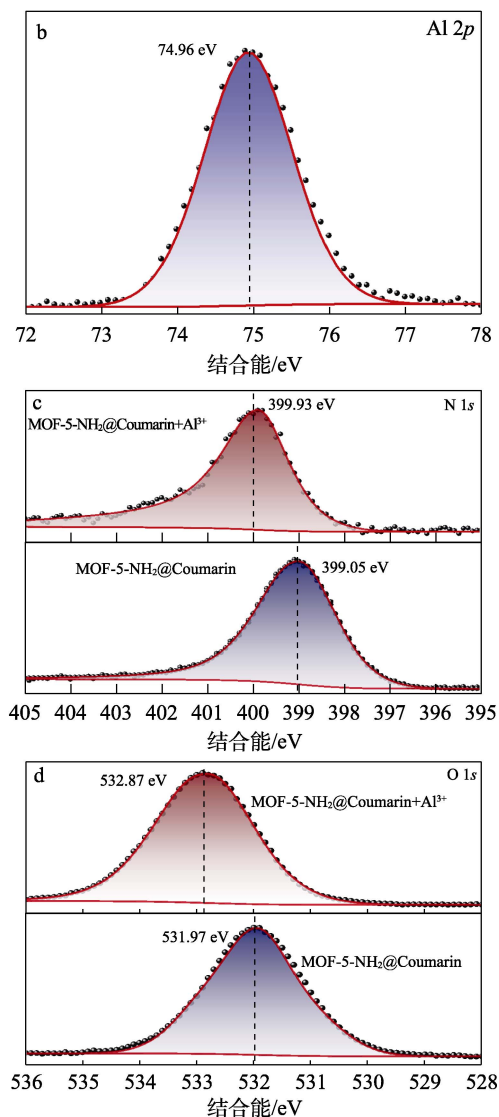
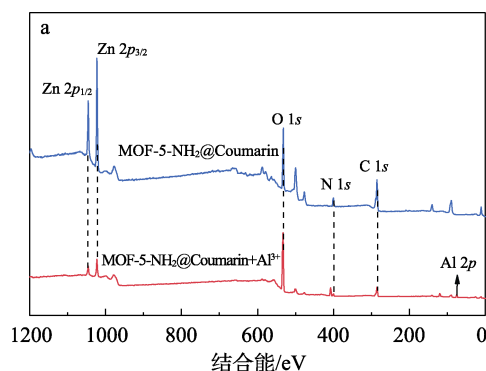


图 10 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin+ Al^{3+} 和 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 的 XPS 全谱 (a); $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin+ Al^{3+} 的 $\text{Al } 2p$ 高分辨 XPS 谱图 (b); $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 加入 Al^{3+} 前后的 $\text{N } 1s$ (c) 和 $\text{O } 1s$ (d) 高分辨 XPS 谱图

Fig. 10 Full XPS spectra of $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin+ Al^{3+} and $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin (a); High-resolution $\text{Al } 2p$ XPS spectrum of $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin+ Al^{3+} (b); High-resolution $\text{N } 1s$ (c) and $\text{O } 1s$ (d) XPS spectra of $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin before and after adding Al^{3+}

从图 10a 可以看出, $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 和 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin+ Al^{3+} 都出现了代表 $\text{Zn } 2p$ 、 $\text{O } 1s$ 、 $\text{N } 1s$ 和 $\text{C } 1s$ 的特征峰, 与 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 相比, $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin+ Al^{3+} 在结合能 74.96 eV 处出现了 $\text{Al } 2p$ 的特征峰, 表明 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 与 Al^{3+} 之间有相互作用^[34], 图 10b 也为此结论提供了佐证。而从图 10c 和 d 可以看出, 两种样品分别在结合能 399.05 和 399.93 eV 处出现了 $\text{N } 1s$ 的特征峰, 在 531.97 和 532.87 eV 处出现了 $\text{O } 1s$ 的特征峰。

上述结果表明, $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 加入 Al^{3+} 后, 络合物 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin+ Al^{3+} 的 N 1s 和 O 1s 的结合能增高, 反映了 N 和 O 原子的电子密度的降低, 说明 Al^{3+} 是与 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 中的 N 原子和 O 原子配位的^[35]。

分别向质量浓度 30 mg/L 的化合物Ⅲ乙醇溶液、 MOF-5-NH_2 与化合物Ⅲ质量比为 1:1 的乙醇分散液中加入不同金属阳离子, 测试其荧光响应能力, 结果见图 11。

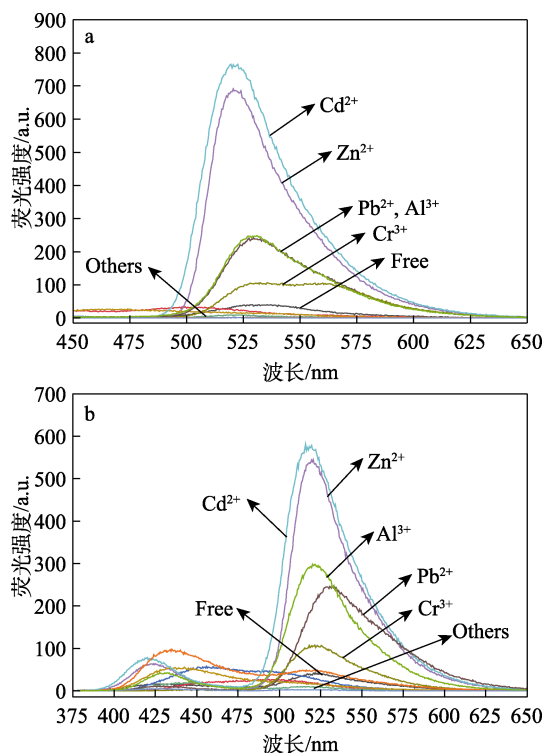


图 11 化合物Ⅲ乙醇溶液 (a)、 MOF-5-NH_2 与化合物Ⅲ乙醇分散液对不同金属离子的荧光响应能力 (b)
Fig. 13 Fluorescence responsiveness of ethanol solution of compound Ⅲ (a) and ethanol dispersion of MOF-5-NH_2 and compound Ⅲ to different metal ions (b)

从图 11a 可以看出, 化合物Ⅲ乙醇溶液对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 具有不同程度络合作用和荧光响应, MOF-5-NH_2 与化合物Ⅲ的乙醇分散液也呈相同趋势, 这是因为, 化合物Ⅲ结构中存在较丰富识别位点 ($-\text{NH}-$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等), 表明化合物Ⅲ、化合物Ⅲ与 MOF-5-NH_2 物理混合后的体系并不具备对 Al^{3+} 选择性荧光响应的能力。

将化合物Ⅲ封装在 MOF-5-NH_2 的孔道内, 一方面, 修饰后的孔隙空间结构适合于 Al^{3+} 的进入; 另一方面, BDC-NH_2 中的 $-\text{NH}_2$ 可以提供 N 原子参与配位, 化合物Ⅲ所具有的 $-\text{NH}_2$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 均容易与 Al^{3+} 配位, 这为 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 提供了许多 N 和 O 螯合位点。所以, 只有当化合物Ⅲ和

MOF-5-NH_2 复合在一起形成络合物 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 时, 对 Al^{3+} 才具有特异性识别的能力。

综合上述分析, $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 对 Al^{3+} 的选择性荧光增强, 是由其内部的 $-\text{NH}_2$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 与 Al^{3+} 的配位作用及其孔隙对 Al^{3+} 的吸附所产生的。

3 结论

室温下制备了 MOF-5-NH_2 , 采用浸渍法将 7- N,N' -二乙氨基香豆素-3-氨基硫脲亚氨封装到 MOF-5-NH_2 的孔道内, 制备了 MOF 荧光探针 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin。

(1) 乙醇中, 探针 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 对 Al^{3+} 具有特异性荧光增强响应识别能力, 检出限为 $0.163 \mu\text{mol/L}$, 并且具有较强的抗干扰能力和良好的裸眼识别的能力, 可以用于实际水样中 Al^{3+} 的识别和检测。

(2) $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 对 Al^{3+} 的选择性荧光增强, 是由其内部的 $-\text{NH}_2$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 与 Al^{3+} 的配位作用及其孔隙对 Al^{3+} 的吸附所产生的。

本文制备的负载香豆素衍生物的 MOF 荧光探针为开发新型的 Al^{3+} 传感材料提供了思路。后续将进一步深入研究 $\text{MOF-5-NH}_2@$ Coumarin 对 Al^{3+} 的识别机理, 以期在此基础上开发性能更加优异的 Al^{3+} 传感材料。

参考文献:

- [1] WANG L Y, LI H H, CAO D R. A new photoresponsive coumarin-derived Schiff base: Chemosensor selectively for Al^{3+} and Fe^{3+} and fluorescence "turn-on" under room light[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 181: 749-755.
- [2] GUPTA V K, SINGH A K, KUMAWAT L K. Thiazole Schiff base turn-on fluorescent chemosensor for Al^{3+} ion[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 195: 98-108.
- [3] SEN B, SHEET S K, THOUNAOJAM R, *et al.* A coumarin based Schiff base probe for selective fluorescence detection of Al^{3+} and its application in live cell imaging[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 173: 537-543.
- [4] LI Q P, MA L, LI J Y, *et al.* Study of a fluorescent system based on the naphthalene derivative fluorescent probe bound to Al^{3+} [J]. *Micromachines*, 2023, 14(4): 868.
- [5] DUAN C X, LIANG K, ZHANG Z N, *et al.* Recent advances in the synthesis of nanoscale hierarchically porous metal-organic frameworks [J]. *Nano Materials Science*, 2022, 4(4): 351-365.
- [6] ZHANG Y F (张玉凤), PEI H N (裴浩楠), FAN X Q (樊小青), *et al.* Synthesis, structure, and methane storage capacity of an indium-based organic framework[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(5): 1008-1013, 1021.
- [7] SEOANE B, DIKHTIARENKO A, MAYORAL A, *et al.* Metal organic framework synthesis in the presence of surfactants: Towards hierarchical MOFs?[J]. *CrystEngComm*, 2015, 17(7): 1693-1700.
- [8] WANG J X, YIN J, SHEKHAH O, *et al.* Energy transfer in metal-organic frameworks for fluorescence sensing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(8): 9970-9986.

- [9] PATEL N, SHUKAL P, LAMA P, *et al.* Engineering of metal-organic frameworks as ratiometric sensors[J]. *Crystal Growth & Design*, 2022, 22(5): 3518-3564.
- [10] ZHAO Y, ZENG H, ZHU X W, *et al.* Metal-organic frameworks as photoluminescent biosensing platforms: Mechanisms and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(7): 4484-4513.
- [11] JIN J, XUE J J, LIU Y C, *et al.* Recent progresses in luminescent metal-organic frameworks (LMOFs) as sensors for the detection of anions and cations in aqueous solution[J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(6): 1950-1972.
- [12] YU Q Y, LI Z, CAO Q, *et al.* Advances in luminescent metal-organic framework sensors based on post-synthetic modification[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 129: 115939.
- [13] FENG D Y, ZHANG T, ZHONG T Y, *et al.* Coumarin-embedded MOF UiO-66 as a selective and sensitive fluorescent sensor for the recognition and detection of Fe^{3+} ions[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(47): 16978-16984.
- [14] HUANG C J, YE Y X, ZHAO L W, *et al.* One-pot trapping luminescent rhodamine 110 into the cage of MOF-801 for nitrite detection in aqueous solution[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2019, 29: 1476-1484.
- [15] HAN B Y, HU X X, YU M B, *et al.* One-pot synthesis of enhanced fluorescent copper nanoclusters encapsulated in metal-organic frameworks[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(40): 22748-22754.
- [16] YANG J, RUAN B, YE Q, *et al.* Carbon dots-embedded zinc-based metal-organic framework as a dual-emitting platform for metal cation detection[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 331: 111630.
- [17] ZHANG N Z, ZHANG D W, ZHAO J, *et al.* Fabrication of a dual-emitting dye-encapsulated metal-organic framework as a stable fluorescent sensor for metal ion detection[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(20): 6794-6799.
- [18] SHANG Y F, WANG H L, BAI H. A coumarin-based turn-on chemosensor for selective detection of $\text{Zn}(\text{II})$ and application in live cell imaging[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 228: 117746.
- [19] SANTHIYA K, MATHIVANAN M, THARMALINGAM B, *et al.* A new 7-(diethylamino)coumarin and 4-(diethylamino)phenol appended unsymmetrical thiocarbonylhydrazide: Detection of moisture in organic solvent and sequential fluorimetric detection of Cu^{2+} ions and cysteine[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022, 432: 114105.
- [20] MA W H, XU Q, SONG B, *et al.* Bis-coumarins bridged by thiocarbamide as novel fluorescent sensor for Fe^{3+} [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 396: 2137-2140.
- [21] ZHONG T Y, LI D L, LI C, *et al.* Turn-on fluorescent sensor based on curcumin@MOF-5 for the sensitive detection of Al^{3+} [J]. *Analytical Methods*, 2022, 14(27): 2714-2722.
- [22] WANG M, GUO L, CAO D P. Amino-functionalized luminescent metal-organic framework test paper for rapid and selective sensing of SO_2 gas and its derivatives by luminescence turn-on effect[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(5): 3608-3614.
- [23] LUO J M, WANG J, XU J L. Effect of laser shock peening on plasma nitriding microstructure and properties of H13 steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 473: 130004.
- [24] ZHANG Z (张卓). Preparation and fluorescence sensing properties of metal organic frameworks and their composites[D]. Changchun: Northeast Normal University (东北师范大学), 2022.
- [25] LIU Y Y, FAN J J, HE F, *et al.* Glycosyl/MOF-5-based carbon nanofibers for highly sensitive detection of anti-bacterial drug quercetin[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 27: 101488.
- [26] CHENG S A, LI Y X, YU Z, *et al.* Waste PET-derived MOF-5 for high-efficiency removal of tetracycline[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 339: 126490.
- [27] ZHANG Y P, JIN Z L, LUAN A, *et al.* Charge transfer behaviors over MOF-5@g-C₃N₄ with Ni₃Mo₁₋₃S₂ modification[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(21): 9914-9923.
- [28] CAO J, GUO C, CHEN Z. Loading and release mechanisms of MOF-5@BTA-X [$\text{X} = -\text{CH}_3/-\text{NH}_2/-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$]: Experimental and theoretical investigations[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 666: 131274.
- [29] GYANENDRA K, DHANRAJ T M. Sustainable synthesis of MOF-5@GO nanocomposites for efficient removal of Rhodamine B from water[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(14): 9587-9599.
- [30] ZHONG T Y, LI D L, LI C, *et al.* Turn-on fluorescent sensor based on curcumin@MOF-5 for the sensitive detection of Al^{3+} [J]. *Analytical Methods*, 2022, 14(27): 2714-2722.
- [31] ZHONG T Y, SUN F X, ZHANG Z, *et al.* A new quercetin@ZIF-8 composite as turn-on fluorescent sensor for selective and sensitive detection of Al^{3+} ions[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2023, 440: 114677.
- [32] ZHENG X H, ZHAO Y J, JIA P, *et al.* Dual-emission Zr-MOF-based composite material as a fluorescence turn-on sensor for the ultrasensitive detection of Al^{3+} [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(24): 18205-18213.
- [33] HU Z G, ZHAO D. Metal-organic frameworks with Lewis acidity: Synthesis, characterization, and catalytic applications[J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(29): 4066-4081.
- [34] EL-BINDARY M A, SHAHAT A, EL-DEEN I M, *et al.* Synthesis of novel fluorescent sensor based on a modified amino Al-MOF for rapid, sensitive, and selective detection of arsenic in aqueous solution [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2023, 37(6): e7102.
- [35] ZHU S Y, YAN B. A novel covalent post-synthetically modified MOF hybrid as a sensitive and selective fluorescent probe for Al^{3+} detection in aqueous media[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(5): 1674-1681.