

综述

荧光探针检测有机溶剂水含量的研究进展

杨绍祥, 邓 兵, 端 宁

(北京工商大学 轻工科学技术学院, 北京 100048)

摘要: 近几年来, 由有机溶剂中微量水引起的工厂、实验室爆炸事件频频发生, 引起了社会的极大关注, 亟须一种便捷的方法对有机溶剂中的水含量进行测定。作为新兴发展的分析工具, 荧光探针具有灵敏度高、选择性好、毒性小、实时可视化监测等优点, 在化学化工、食品、环境等领域均有应用。该文综述了近 5 年水诱导质子化型荧光探针、水诱导金属络合物解离型荧光探针、水参与的化学反应型荧光探针、水诱导形成氢键型荧光探针、水诱导光致电子转移关闭型荧光探针、水诱导分子内电荷转移/扭曲分子内电荷转移型荧光探针、水诱导荧光聚集诱导增强型荧光探针识别水分子的机理; 总结了不同机理荧光探针灵敏度和检测限的差异, 比较了不同机理荧光探针之间性能的差异以及适用范围; 介绍了不同机理荧光探针检测有机溶剂中水含量的优缺点及其应用; 最后, 对荧光探针在检测有机溶剂水含量的前景进行了展望。

关键词: 水; 有机溶剂; 荧光探针; 食品; 识别策略

中图分类号: O657.3; TQ413.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 11-2203-12

Research progresses on fluorescent probes for water detection in organic solvents

YANG Shaoxiang, DENG Bing, DUAN Ning

(School of Light Industry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: In recent years, frequent factory and laboratory explosions caused by trace water in organic solvents have aroused great social concern, which makes the development of a convenient method for water content assessment in organic solvents is of urgent need. As an emerging analytic tool, organic fluorescent probes offer high sensitivity, good selectivity, low toxicity, real-time visual monitoring and are commonly used in the fields of chemical engineering, food, environment, and so on. In this review, water recognition mechanisms of water induction type fluorescent probes, water induced metal complex dissociation type fluorescent probes, water-involved chemical reaction type fluorescent probes, water induced to form hydrogen bond type fluorescent probes, water induced photo-induced electron transfer turn off type fluorescent probes, water induced intramolecular charge transfer/twisted intramolecular charge transfer type fluorescent probes and water induced aggregation induced emission enhancement type fluorescent probes developed in recent five years were summarized. The differences in sensitivity, detection limits, properties and application ranges of fluorescent probes with different mechanisms were then analyzed and compared, followed by discussions on the advantages, disadvantages and applications of fluorescence probes with different mechanisms for water content measurement in organic solvents. Finally, the future development directions of fluorescence probe for water detection in organic solvents was prospected.

Key words: water; organic solvents; fluorescent probes; foodstuff; responding strategies

水是生命孕育和延续的基础, 在人类生活的所有领域都至关重要, 但在化工与能源工业、实验室化学等行业, 微量水被认定是污染。例如: 石油基

燃料受到微量水污染会引起火灾和爆炸; 航空汽油中的微量水低温下结冰会堵塞燃料系统, 从而阻碍安全飞行^[1]; Mitsunobu 反应要求无水无氧条件^[2];

收稿日期: 2022-04-13; 定用日期: 2022-06-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220345

基金项目: 国家自然科学基金 (31901770)

作者简介: 杨绍祥 (1985—), 男, 教授, E-mail: yangshaoxiang@th.btbu.edu.cn。

实验室有机溶剂含水会导致化学反应速率降低、反应进程改变、产率降低^[3-5]；黄油、芝士等纯油基食品受到微量水的影响易发生降解和水酸败^[6]。因此，建立灵敏度高、选择性好的有机溶剂中水含量的检测方法具有重要意义。

目前，已开发的用于检测水含量的技术有气相色谱法^[7]、电测量法^[8]和 Karl Fisher 滴定法^[9]。由于这些方法存在使用有毒化学品、响应速度慢、灵敏度低以及需要专业的设备和工程师异地检测^[10-11]等缺点，不能用于实时分析有机溶剂中的水含量。为了克服这些缺陷，满足对水含量的快速检测和实时监控需求，基于发色团和荧光团的光学传感器便顺势快速发展起来。如今已经开发了小分子荧光探针、金属有机框架^[12-15]、纳米探针^[16-18]和有机聚合物探针^[19-20]等各种传感器技术来检测有机溶剂中的水含量。小分子荧光探针具有制备简便、操作简单、灵敏度高、颜色变化明显、现场检测的优势。目前，已经提出的探针识别水分子的策略包括分子内电荷转移 (ICT)、扭曲分子内电荷转移 (TICT)、光致电子转移 (PET)、荧光共振能量转移 (FRET)、荧光聚集诱导增强 (AIEE)、水诱导质子转移、金属络合物解离、氢键作用和发生特定化学反应等^[21-25]。为了评估和比较各种设计策略指导开发的荧光探针，检测限 (LOD，即在一定信噪比下能检测到分析物的最低浓度) 被用作评价的指标。

本文总结了 2016~2021 年报道的检测有机溶剂中水含量的荧光探针。将其根据探针对水的识别策略进行分类，重点阐述了各种策略指导下的探针对有机溶剂中水的识别过程，并讨论了其应用研究。根据探针识别机理不同，将水含量荧光探针进行分类，并总结了其潜在的应用价值，如图 1 所示。

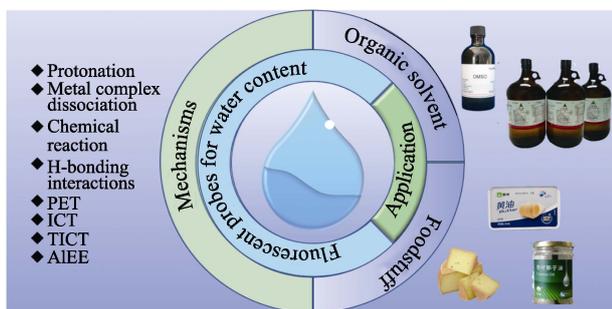


图 1 水含量荧光探针机理及实际应用分类示意图
Fig. 1 Graphical representation of the classification of water fluorescent probes based on mechanism and the practical application

1 水诱导质子化型荧光探针

基于氟离子-探针的双组分探针，近几年来发展迅速。强碱性的氟离子 (F⁻) 掠夺氨基 (-NH₂、-NH-)、羟基 (-OH) 的活泼氢，使探针分子去

质子化形成良好的质子受体。F⁻在水中高度溶剂化，水能够干扰 F⁻诱导探针去质子化的过程，使去质子化的探针恢复初始状态。去质子化-质子化这一过程是探针分子灵敏检测水分子的选择性来源。活泼氨基和羟基化合物被认为是良好的水分子传感器。但容易受到极性质子溶剂干扰，只适用于量化非质子溶剂中的水。

2016 年，CIGÁÑ 等^[26]基于酰肼和脲盐在水中的可逆互变策略，设计了香豆素-苯氨基脲骨架的开启型荧光探针 **1**。在 F⁻的作用下，荧光探针 **1** 失去质子形成脲盐 **1-F**，荧光完全消失，遇水获得质子后恢复为酰肼 (图 3)，荧光光谱蓝移，约 510 nm 处荧光强度显著增加。加入痕量水后，溶液在自然光下由橙色变为黄色，365 nm 紫外灯下由暗绿色变为亮绿色，如图 2 所示。荧光探针 **1** 在乙腈中痕量水的检测限为 0.0019% (质量分数)，灵敏度高。因此，荧光探针 **1** 可用于肉眼区分有机溶剂中的水含量，是日常快速检测有机溶剂水含量的有力工具。

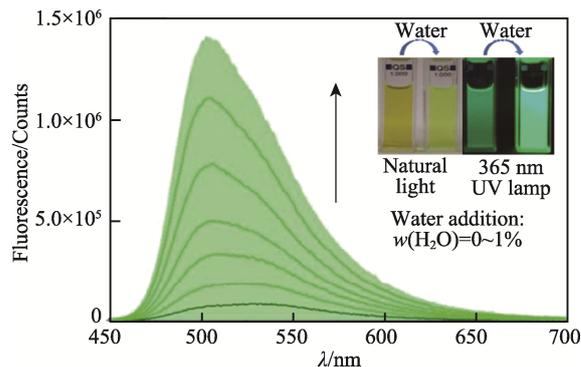


图 2 探针 **1** 的荧光光谱 (插图为与水响应前后探针溶液在自然光和 365 nm 紫外光下的颜色对比)^[26]
Fig. 2 Fluorescence spectrum of probe **1** (Insert is difference of probe solution under natural light and 365 nm UV light)^[26]

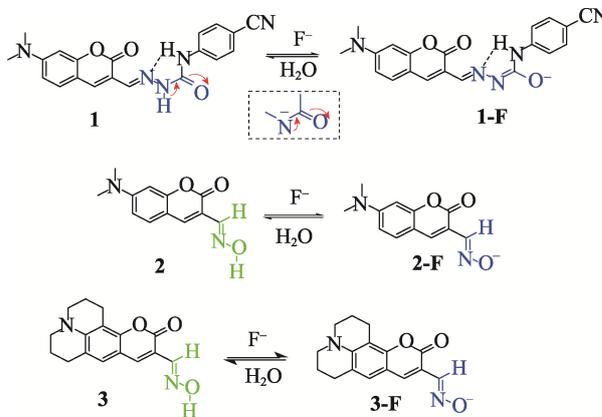


图 3 荧光探针 **1-3** 对水的响应机理
Fig. 3 Detection mechanism of fluorescent probes **1-3** for water

2017 年，CIGÁÑ 等^[27]使用 7-二烷基氨基香豆素为荧光母体，设计了荧光探针 **2** 和 **3**。由于脲

(—NH—OH) 具有酸性, 在 F^- 作用下, 荧光探针去质子化, 荧光猝灭, 又在水分子存在的情况下, 获得质子荧光恢复。荧光探针 **2**、**3** 实现了乙腈和 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 中微量水的检测, 荧光探针 **2** 在乙腈和 DMF 中痕量水的检测限分别为 0.0012%、0.0016% (体积分数); 荧光探针 **3** 在乙腈和 DMF 中痕量水的检测限分别为 0.0137%、0.0044% (体积分数), 具有较高的灵敏度。

2019 年, WU 等^[28]开发的近红外荧光探针 **4**, 在 F^- 的作用下失去质子形成 **4-F**, **4-F** 又从水分子中得到质子恢复再生 (图 4), 荧光信号发生变化。在 3 种非质子溶剂中, 随着水含量的增加, **4-F** 的紫外吸收光谱和荧光发射光谱发生规律变化, 在日光和 365 nm 紫外光照射下有肉眼可见的颜色差异, 具有高的灵敏性和可视化检测的潜力。荧光探针 **4** 在四氢呋喃、丙酮和乙腈中微量水的检测限分别为 0.0064%、0.0042% 和 0.192% (体积分数)。荧光探针 **4** 检测限低、灵敏度高、比色明显。基于该探针开发的试纸应用于食盐和蜂蜜两种食品中水含量的检测, 且有机溶剂中的水含量可直接通过试纸的比

色实现肉眼区分。

2020 年, WU 等^[29]以聚酰亚胺为荧光母体, 开发了荧光探针 **5**。同样, 荧光探针 **5** 在 F^- 作用下羟基失去质子, 形成良好的质子受体去识别有机溶剂中的痕量水分。荧光探针 **5** 具有响应速度快、灵敏度高和检测限低的优点, 在二甲基亚砜 (DMSO) 和 DMF 中微量水的检测限分别为 0.00084% 和 0.0015% (体积分数), 展现出高的灵敏度。荧光探针 **5** 被制成一次性测试膜设备, 通过比色法实现有机溶剂中水分的超快速检测, 效果显著。2021 年, YAN 等^[30]开发了基于萘酰亚胺-氟化物复合物的荧光探针 **6**, 该探针骨架上的二酮结构充分激活亚甲基的质子, 促使羰基向烯醇式转变, 提供了可脱去质子的羟基。在 F^- 的作用下, 烯醇失去质子形成烯醇负离子, 对水极为敏感, 与痕量水作用后, 恢复为原来的烯醇式。荧光探针 **6** 在乙腈中的痕量水的检测限为 0.048% (质量分数)。由于荧光探针 **6** 对环境中的水表现出高的敏感性, 能够捕捉皮肤表面存在的水滴微粒, 所以荧光探针 **6** 未来在指纹成像技术领域具有巨大的发展潜力。

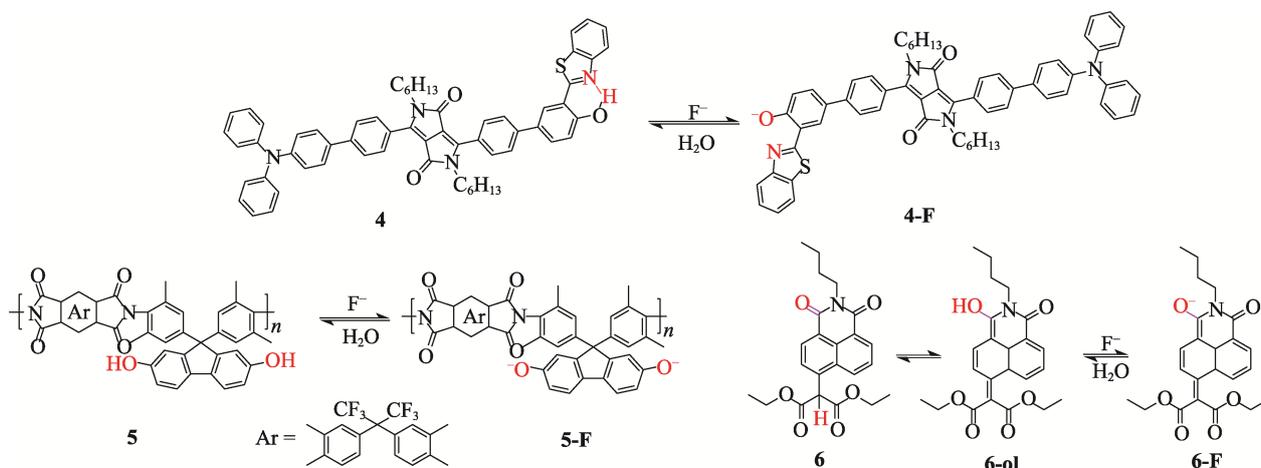


图 4 荧光探针 **4**~**6** 对水的响应机理

Fig. 4 Detection mechanism of fluorescent probes **4**~**6** for water

基于 F^- 诱导荧光探针去质子化, 水诱导质子化的荧光探针具有一定的局限。甲醇、乙醇等质子溶剂提供质子的能力会干扰溶剂中探针与水质子化的过程, 影响检测结果。此类基于 F^- 与水双重诱导发生质子转移的荧光探针无法实现所有质子性溶剂中水的检测, 只适用于非质子性溶剂。但此类荧光探针与水响应前后, 颜色差异表现十分明显, 在日常可视化区分有机溶剂水含量具有发展潜力。

2 水诱导金属络合物解离型荧光探针

基于金属络合物的探针主要研究配体或金属置换方法原理以及水与金属中心的配位。微量水会

使金属离子从络合物中解离, 改变探针的发射强度和溶液的颜色。

2020 年, KUMAR 等^[31]使用丹磺酰为荧光基团, 双(2-噻吩甲基)胺与 Fe^{3+} 形成的金属络合物遇水解离的策略 (图 5), 开发出荧光探针 **7**。荧光探针 **7** 在溶剂中几乎不发光, 遇水后荧光显著增强, 在四氢呋喃中尤为灵敏, 痕量水的检测限为 0.0003% (质量分数), 展现出对有机溶剂中痕量水的高灵敏响应性; 同时还用来评估花生、芥菜、向日葵、芝麻和杏仁等油料中的痕量水分, 检测结果与标准分析技术 Karl Fischer 滴定法相比, 差异微小。荧光探针 **7** 对水高灵敏响应且不受实际样品的干扰, 稳定性良

好, 将来有希望成为用于谷物和油籽水分检测的便携式工具, 具有实际应用的发展潜力。

KUMAR 等^[32]基于铜离子络合物水解, 开发了荧光探针 **8**, 实现了质子溶剂甲醇和 3 种非质子溶剂四氢呋喃、丙酮、乙腈中水含量的定量检测, 在四氢呋喃中, 345 nm 的激发波长下, 荧光探针 **8** 的荧光强度随着水含量的增加而显著增强, 溶液由无色转变为亮绿色, 对痕量水的检测限为 0.0041% (体积分数)。荧光探针 **8** 实际检测有机溶剂中水含量不受溶剂性质的影响, 适用范围广。其次, 荧光探针 **8** 检测限低对水十分敏感, 可实时检测食盐、糖果和小麦 3 种食品中痕量水分, 具有实际应用价值。最后, 荧光探针 **8** 可评估 4 种不同环境的湿度 (冰箱、厕所、水泥橱柜和带除湿器的空调房)。荧光探针实际应用于环境中水湿度的检测的研究报道十分罕见, 荧光探针 **8** 为该领域提供了潜在的指导。

基于金属络合物水解的荧光探针表现出检测限低、灵敏度高的特点, 可用于定量分析有机溶剂中的痕量水分。此类探针遇水释放金属离子后, 检测环境颜色突变明显, 可用于比色定量有机溶剂中的水分。金属络合物遇水发生解离不受溶剂干扰, 适用于各类溶剂中痕量水的检测, 同时还能捕捉空气中的水分检测、评估环境湿度, 具有强大的功能。但近几年报道的此类探针数量有限, 可能的原因是

此类探针检测水含量范围较窄, 无法定量分析与水具有一定相容性的样品, 实际应用受到一定限制。

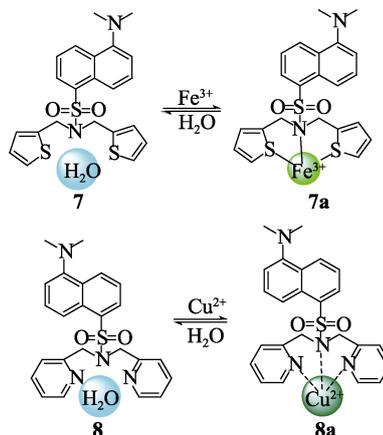


图 5 荧光探针 7~8 对水的响应机理
Fig. 5 Detection mechanism of fluorescent probes 7~8 for water

3 水参与的化学反应型荧光探针

在有机合成中, 三氯乙醛的水合反应曾用于制备第一代镇静催眠类药物。氧原子上的孤对电子赋予水分子亲核性, 水与醛酮类化合物亲核加成生成偕二醇。利用醛、水的可逆水合生成 1,1-二醇策略, 2017 年, KIM 等^[33]设计了基于氟化硼-二吡咯类荧光染料 (BODIPY) 的荧光探针 **9** (图 6)。

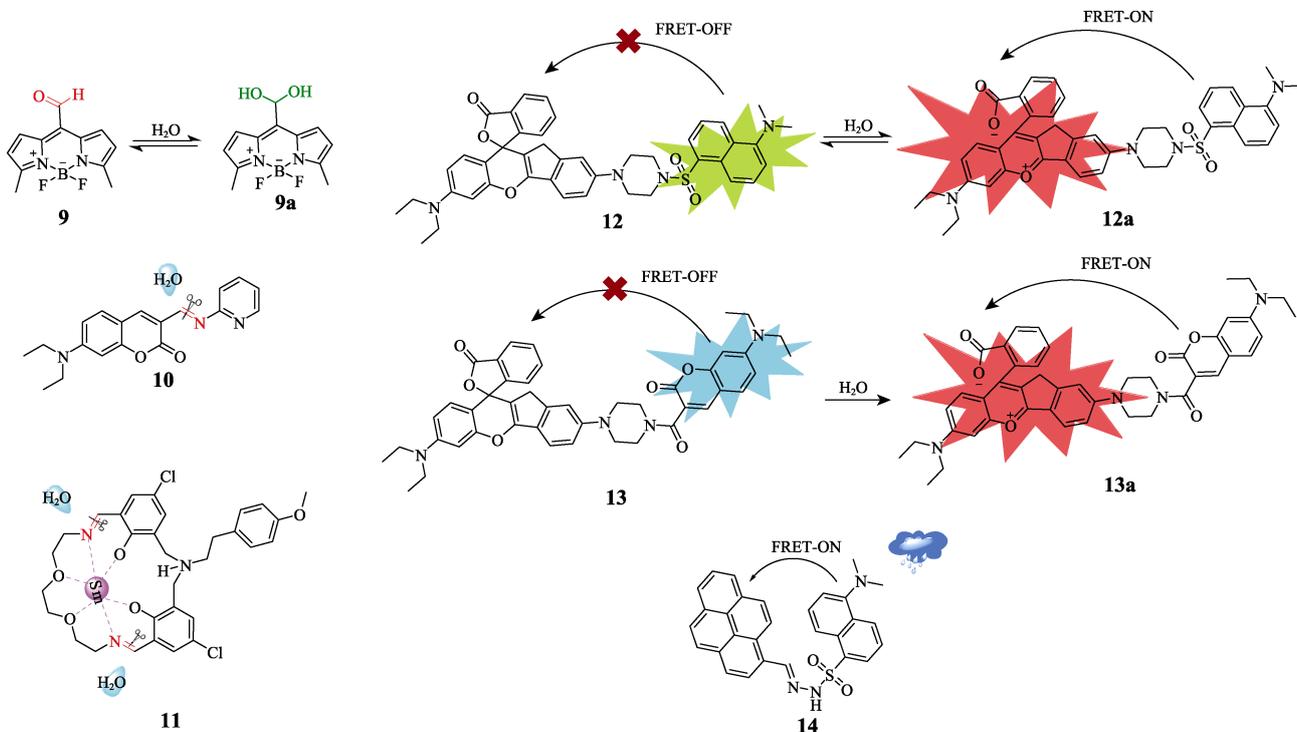


图 6 荧光探针 9~14 对水的响应机理
Fig. 6 Detection mechanism of fluorescent probes 9~14 for water

其中, BODIPY 染料的荧光发射特性高度依赖于八号碳原子上取代基的电子特性。荧光探针 **9** 中

作为识别位点的醛基识别水分子后转化为给电子的二羟化合物, 荧光发射发生从红色到绿色的显著变

化, 在 526 nm 发射波长处荧光强度大幅增加, 618 nm 处荧光强度减弱, 实现比例检测有机溶剂中的痕量水。在四氢呋喃中, 水的检测限为 0.003% (体积分数)。荧光探针 9 对水表现出高灵敏度, 操作简单快捷, 具有分析人造黄油和蜂蜜等多种食物和药物中微量水的潜在价值。

C=N 双键断裂, 释放胺和醛两个前体的席夫碱水解反应广泛地作为开发量化水分的荧光探针设计手段。2016 年, KIM 等^[34]报道了基于席夫碱原位水解反应的香豆素类水含量荧光探针 10。随着 DMSO 中水含量的增加 (体积分数 0~1%), 荧光探针 10 的荧光发射光谱蓝移, 荧光强度增强, 对有机溶剂中微量水检测限为 0.18% (体积分数), 综合目前的研究来看, 荧光探针 10 无论是从检测限还是比色检测都不具备优势, 但醛的水合仍是重要的识别策略, 未来可能对其荧光母体的选择进行改善。2020 年, ZHANG 等^[35]设计并开发了基于双席夫碱水解的关闭型荧光探针 11。荧光探针 11 与水响应后, 亚胺键断裂释放出前体, 探针溶液由紫红色向宝石蓝色过渡, 比色效果明显, 可实际应用于检测丙酮、甲醇等有机溶剂和生物乙醇和航空燃油等液体燃料的水含量。表明席夫碱水解型荧光探针在有机溶剂中灵敏检测水具有巨大潜力。

同时, 螺内酯开环以及伴随着 FRET 开启也是十分重要的识别水分子的策略之一。FRET 探针分子内包含一个能量供体荧光团和一个能量受体荧光团, 当使用供体的发射波长去激发探针分子时, 供体的能量通过非辐射的方式向受体转移, 往往表现出受体的荧光。通常结合 FRET 机制, 荧光探针在识别水分子前后荧光发生巨大变化, 灵敏度显著提高。2019 年, YANG 等^[36]构建了一种基于 FRET 机制, 双荧光母体的比率型荧光探针 12, 用于检测有机溶剂中的痕量水。荧光探针 12 由丹磺酰 (能量供体) 和罗丹明衍生物 (能量受体) 两部分构成。丹磺酰荧光几乎不受水的影响, 罗丹明部分以螺内酯形式存在, 荧光关闭。在水存在的情况下, 罗丹明螺内酯开环, 能量供体丹磺酰被激发, 能量转移到罗丹明部分, 荧光强度大幅增加。荧光探针 12 与水识别的过程 FRET 开启, 荧光信号变化, 实现比例荧光检测 DMF 中的水, 检测限低至 0.026% (质量分数), 灵敏度较高。同年, YANG 等^[37]再以香豆素衍生物为能量供体和罗丹明衍生物为能量受体设计了荧光探针 13, 用于研究 FRET 机制识别水分。随着水含量的增加, 罗丹明螺内酯开环触发能量从香豆素部分转移至罗丹明部分, 香豆素荧光强度显著降低, 罗丹明荧光显著增强, 识别过程发生 FRET 行为。荧光探针 13 用于比例检测乙腈中的痕量水

分, 对水的检测限低至 0.034% (质量分数)。荧光探针 13 比例响应有机溶剂中的水, 提高了检测的准确性, 同时也具有较高的灵敏度, 适用于定量分析有机溶剂中的痕量水分。

2020 年, WANG 等^[38]开发了基于丹磺酰和芘荧光基团之间发生 FRET 行为的荧光探针 14, 用于区分检测丙酮、DMF 和 DMSO 3 种溶剂中的水含量。3 种溶剂中微量水的检测限分别为 0.0165%、0.0012% 和 0.0014% (体积分数)。在 DMF 中, 随着水含量的增加, 荧光光谱在 396 nm 处的荧光强度增强, 在 441 nm 处荧光强度降低, 其比值与水含量呈线性关系 (相关系数 $R^2=0.9964$), 实现比例检测有机溶剂中的水。荧光探针法与 Karl Fischer 法测定商用 DMF 中的水含量, 两者检测结果相比仅有 0.7‰ 的差别。荧光探针 14 稳定性好、灵敏度高, 有望作为新的检测工具替代 Karl Fischer 法, 实时检测有机溶剂中的水含量。

基于席夫碱水解的荧光探针是最常见的类型, 探针的亚胺双键断裂暴露荧光基团, 光谱移动明显; 基于醛的可逆水合的荧光探针如何保持良好的稳定性需要继续深入研究。由于能量在供体受体间转移, 螺内酯开环的 FRET 探针光谱表现出此起彼伏的特点, 实现比例响应, 提升定量检测的精度及准确度。FRET 荧光探针检测限、比色、线性范围表现优势明显, 但设计和合成此类探针难度偏大。反应型荧光探针高的选择性保证定性分析水的准确度, 具有可预见性, 不受溶剂种类限制, 但响应时间稍长。

4 水诱导形成氢键型荧光探针

氢键是一种特殊的分子间作用力, 与碳氢之间的共价键不同。氢原子容易与原子半径小且电负性大的原子 (F、O、N) 形成氢键。常见的能与氢以氢键方式结合的官能团包括羧基 ($-\text{COOH}$)、羟基 ($-\text{OH}$)、氨基 ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$)、羰基 ($\text{C}=\text{O}$)、醛基 ($-\text{CHO}$)、硝基 ($-\text{NO}_2$) 和其他含有 F、O 和 N 的官能团。氢键网络的形成会使荧光光谱变化, 或红移或蓝移。

2020 年, WANG 等^[39]以席夫碱-喹啉衍生物为荧光母体, 开发了荧光探针 15 和 16, 用于超快速检测有机溶剂中的水含量。在水分存在下, 荧光探针 15 和 16 在 6-羟基喹啉和碳氮双键之间形成分子间氢键 (图 7), 荧光猝灭。荧光探针 15 和 16 对 DMSO 中的水分非常敏感, 检测限分别为 0.0220%、0.0274% (体积分数), 并且随着水含量的增加, 探针溶液在 365 nm 紫外灯下由墨绿色向浅绿色过渡, 最终失去颜色。该探针能够快速区分有机溶剂中的水分占比, 具备实际应用的发展潜力。2020 年, NOOTEM 等^[40]

设计了基于硝基与水形成氢键的荧光探针 **17**。荧光探针 **17** 分子骨架上具有吸电效应的硝基对供氢键分子十分敏感,能快速与水形成分子间氢键。硝基与强给电效应的三氮杂硼环使荧光探针 **17** 成为典型的电子供体-受体型分子,具有强的溶剂致变色效应。荧光探针 **17** 随着四氢呋喃、乙腈、丙酮和 DMF 中水含量的增加,荧光强度显著降低,检测限分别为 0.028%、0.013%、0.021%和 0.045% (体积分数)。综合氢键和溶剂致变色效应两因素,荧光探针 **17** 成为检测有机溶剂中痕量水的超灵敏工具,检测效果突出。同年,LIU 等^[41]通过对荧光探针 **18** 的研究,首次发现噻唑并噻唑衍生物与水分子之间会形成强大的氢键网络,用于识别有机溶剂中的水含量。荧光探针 **18** 噻唑环上的氮原子与水分子相遇后,会形成绵延的氢键网络,这种特殊的氢键网络结构具有明显的抗溶剂致变色效应,使荧光探针 **18** 在非质子性有机溶剂中无荧光,在水中荧光具有 300 倍的增强。通过使用该策略,荧光探针 **18** 在二噁烷,四氢呋喃、DMF 和 DMSO 4 种溶剂中,水含量 (体积分

数)为 0~90% 的范围内具有良好的线性,检测限分别为 0.046%、0.019%、0.120%和 0.110% (体积分数)。由于出色的灵敏度和抗溶剂背景干扰,荧光探针 **18** 对检测蜂蜜等水酸败食品中水分占比具有应用价值。

2021 年,ROY 等^[42]开发了基于酚盐与水形成分子间氢键,荧光显著减弱的荧光探针 **19**。该探针在有机溶剂中检测限低,丙酮和乙腈中检测限约为 0.01% (体积分数); DMSO 和 DMF 中检测限约 0.04% (体积分数),可实现灵敏检测不同有机溶剂中水分占比。对溶剂中微量水具有高灵敏性的荧光探针 **19** 可精准定量黄油、奶酪、椰子油和酥油等复杂食物样品中的水含量,在评估食用油水酸败程度方面具有应用前景。

荧光探针与水形成氢键网络屏蔽溶剂自身干扰,抗溶剂化效应能有效保障探针精准识别溶剂中的微量水分;但与水诱导质子化型荧光探针相似,由识别机理决定只适用于量化非质子溶剂中的水,质子溶剂干扰检测结果的准确性。

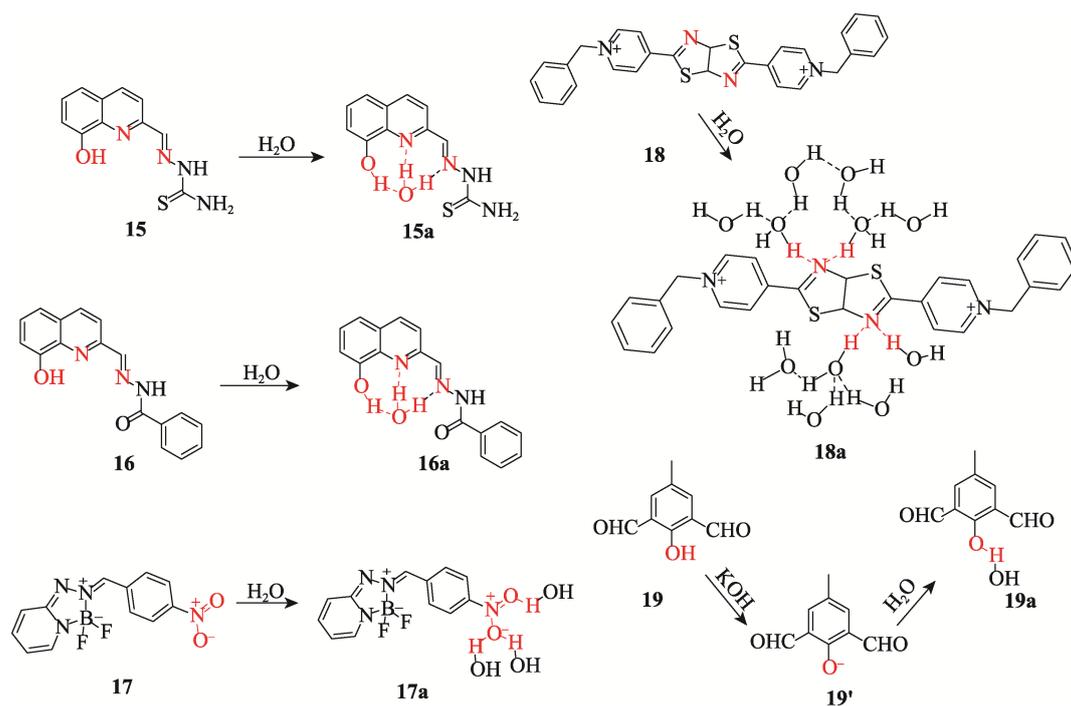


图 7 荧光探针 **15**~**19** 对水的响应机理

Fig. 7 Detection mechanism of fluorescent probes **15**~**19** for water

5 水诱导 PET 关闭型荧光探针

PET 是识别受体和荧光团之间发生电子转移的过程。识别基团与检测物结合之前,荧光基团受光激发,电子跃迁至激发态但无法回到基态,使荧光基团的荧光猝灭;识别基团与检测物结合后, PET 过程受阻,荧光基团的荧光得以恢复。

2016 年,OOYAMA 等^[43]提出了基于 BODIPY 染料的 PET 关闭型荧光探针 **20**。荧光探针 **20** 与水结合,氨基质子化形成非常稳定的正离子,氮原子电子无法向 BODIPY 染料转移阻断了 PET 行为(图 8)。当乙腈中水含量(质量分数,下同)为 20% 时,荧光探针 **20** 的荧光强度增强约 5 倍,对微量水的检测限为 0.3%;当二噁烷含水量 < 5% 时,检测限为

1.0%。JINBO 等^[44]于 2020 年, 继续提出了基于 PET 行为的 BODIPY 染料探针 **21** 和 **22**。与荧光探针 **20** 不同, 荧光探针 **21** 和 **22** 以葱作为能量供体, BODIPY 染料作为能量受体, 引入 FRET 行为探索其在水检测中的潜力。使用葱的发射波长激发荧光探针 **21** 和 **22**, 荧光强度随水含量的增加而增加, 荧光强度增加的原因是水触发 PET 行为关闭, 而 FRET 开启, 极大地改善了荧光信号。荧光探针 **21** 对乙腈中水的检测限为 0.25% (质量分数)。与荧光探针 **20** 相比, 基于 PET/FRET 共同调控的荧光探针 **21** 灵敏度有了一定提升。由此可见, 双机制或多种机制共同调控的荧光探针在灵敏度上具有优势, 设计多种机制共同调控的荧光探针可能是未来提升荧光探针灵敏度的研究重点。

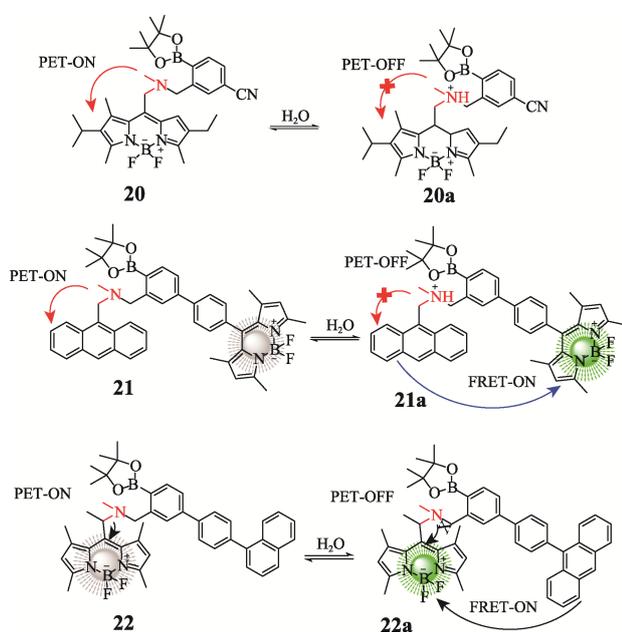


图 8 荧光探针 **20**~**22** 对水的响应机理

Fig. 8 Detection mechanism of fluorescent probes **20**~**22** for water

近 5 年, 由 PET 机制单独调控的水含量探针报道数量非常有限, 从上述探针可以清楚地看出, PET 探针的检测限并不理想, 灵敏度较低; 颜色变化与其他类型探针相比也无优势可言。因此, 需要进一步研究提升 PET 探针的性能, 优化探针的质子供体和受体部分可能是探针进一步改进的关键; 而且考虑到胺正离子化导致探针溶解度突变, 可能在溶剂中析出, 使探针失去检测意义, 设计探针时电荷密度需要注意和优化, 引入其他机制协调调控 PET 探针可能是综合性提升探针性能的研究重点。

6 水诱导 ICT/TICT 型荧光探针

ICT/TICT 水含量荧光探针荧光团两端同时连

有供电子基团和吸电子基团, 在受到光激发时, 电子沿着分子骨架中的 π 键由供体流向受体, 形成强的电子推拉体系, 溶剂致变色效应明显。TICT 探针分子内吸电子的助色团发生分子内的扭转, 这种扭转将有利于电荷的完全分离。基于 ICT/TICT 行为的探针对环境极性十分敏感, 微量的水便能影响有机溶剂的极性。这类探针最大的特点: 一是分子本身荧光高亮; 二是在与分析物识别后荧光光谱大范围红移或蓝移, 比色效果明显。

2017 年, ZHANG 等^[45]通过在氰苄桥的末端各自引入一个给电子的甲氧基和一个接受电子的硝基, 制备了 ICT 荧光探针 **23** (图 9), 应用于有机溶剂痕量水检测。

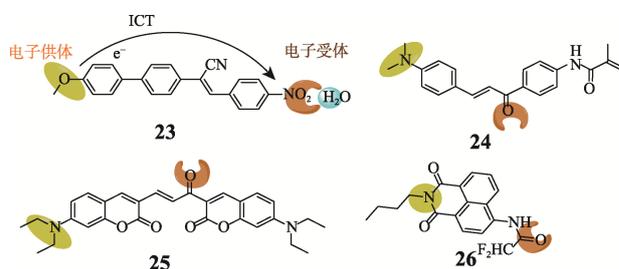


图 9 荧光探针 **23**~**26** 对水的响应机理

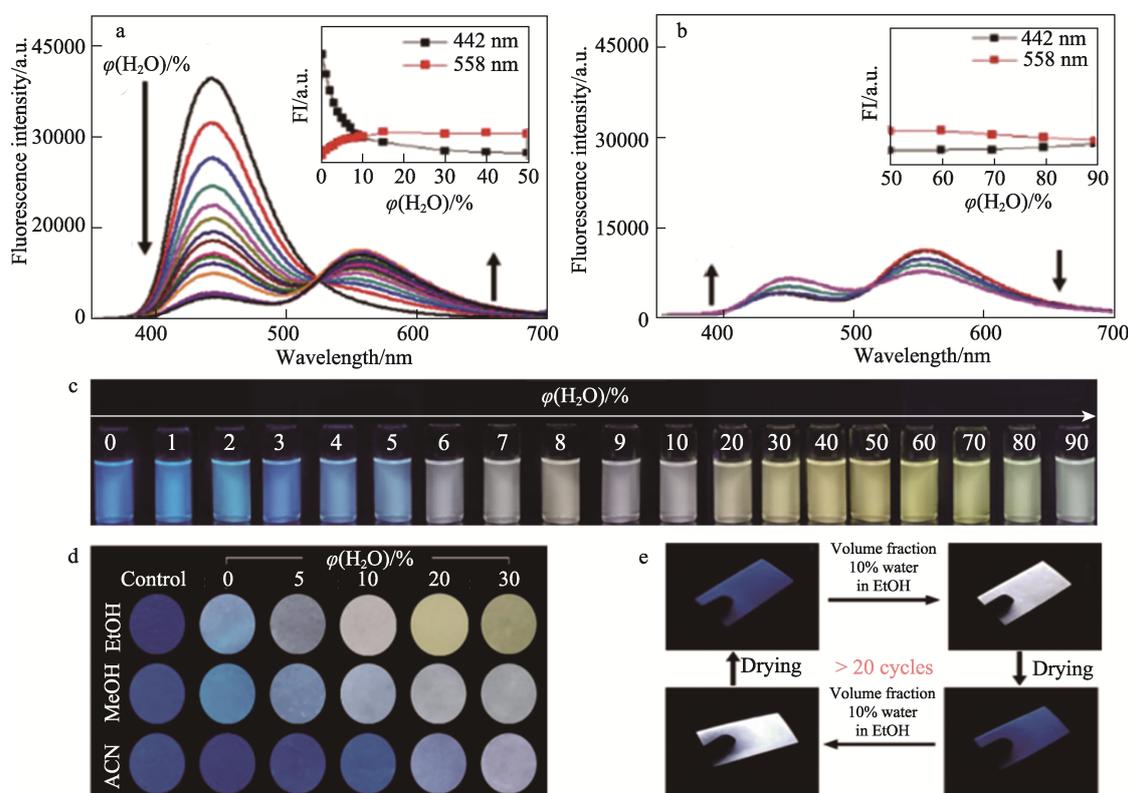
Fig. 9 Detection mechanism of fluorescent probes **23**~**26** for water

这样的 D- π -A 结构赋予荧光探针 **23** 分子内强的 ICT 效应, 对溶剂的极性十分敏感, 溶剂极性增加, 荧光强度降低。在向四氢呋喃中逐渐增加水时 (体积分数为 0~5%), 水分子与电子受体发生可逆结合, 提高了荧光探针 **23** 的分子内电荷分离程度, 荧光强度显著降低, 光谱红移; 当含水量达到 5% 时, 荧光探针 **23** 荧光完全猝灭, 对四氢呋喃的微量水检测限低至 0.0063% (体积分数)。2017 年, WANG 等^[46]报道了基于 ICT 效应识别有机溶剂中水分子的荧光探针 **24**。荧光探针 **24** 识别水分子后, 电子由 *N,N*-二甲基流向羰基, 荧光强度降低。荧光关闭的原因是水导致探针溶液极性增加。荧光探针 **24** 的检测限为 0.0097% (体积分数), 远低于有机溶剂含水量的工业要求, 灵敏度极高, 有望成为有机溶剂中水含量检测的超灵敏新型工具。使用荧光探针 **24** 附着在硅烷化玻璃表面上制备的传感膜设备已经实现了商用体积分数为 95% 乙醇和体积分数为 99.7% 的无水乙醇的灵敏检测。2018 年, WANG 等^[47]报道了基于 ICT 效应识别有机溶剂中水分子的荧光探针 **25**。基于双香豆素偶联的荧光探针 **25** 分子骨架两端的二乙基胺和共轭羰基使探针分子形成的电子推拉体系, 导致其荧光强度受环境中的水影响显著。随着 DMF 中水含量的增加, 荧光光谱在 460 nm 的荧光

强度显著增加, 595 nm 的发射显著减少, 发射波长为 460 和 595 nm 的荧光强度比值与水含量呈线性关系。荧光探针实现比率检测有机溶剂中的水含量。基于比例响应的荧光探针 **25** 在丙酮等其他 5 种非质子溶剂中, 对水检测限均在 0.001% (体积分数) 水平, 荧光探针 **25** 对水的灵敏度非常高。

2019 年, YOON 等^[48]对萘酰亚胺进行氟化乙酰胺修饰, 开发了荧光探针 **26**。水与具有吸电效应的氟化乙酰胺结合后, 萘酰亚胺部分的 ICT 效应开启, 使荧光探针 **26** 与水发生比率响应, 实现有机溶剂中水含量的精确检测。随着乙醇中水含量(体

积分数, 下同)的增加, 荧光探针 **26** 位于 442 nm 发射波长处的荧光强度 (FI) 降低, 526 nm 处发射波长处的荧光强度增加, 具有双重发射的比率变化。荧光探针 **26** 在乙醇中检测限为 0.024% (体积分数), 灵敏度高; 同时, 在含水量不同的乙醇中颜色各异。荧光探针 **26** 不仅表现出对水的高灵敏响应, 还具备比色检测的能力, 是一种可视化实时监测不同溶剂中水含量的有力检测工具, 使用荧光探针 **26** 制备的试纸可以用来快速区分乙醇中的水含量, 且试纸可循环使用, 应用前景十分广阔。如图 10 所示。



注: ACN 为乙腈; MeOH 为甲醇; EtOH 为乙醇。

图 10 荧光探针 **26** 比例响应乙醇中的水、乙醇和试纸中的比色^[48]

Fig. 10 Fluorescent probe **26** ratio responds to water in ethanol, and colorimetrics in ethanol and test strips^[48]

2019 年, SONG 等^[49]设计了吩噻嗪-醛类荧光探针 **27**。荧光探针 **27** 骨架上醛基可以自由旋转, 当电子由吩噻嗪流向醛基的过程被水干扰时, 荧光探针 **27** 的 TICT 行为开启(图 11), 基于 TICT 机制的荧光探针 **27** 在 4 种干燥溶剂中的荧光强度随着水含量的上升而降低, 在乙腈中荧光强度降低显著, 检测限为 0.046% (质量分数)。当水含量增至 6% (质量分数) 时, 该探针的丙酮-水混合溶液颜色由绿色过渡为黄色, 变化明显。由于在有机溶剂中具有良好的检测限和比色检测的能力, 荧光探针 **27** 具备潜在的应用价值。使用荧光探针 **27** 对食盐、味精、干茉莉和干红枣 4 种受潮易变质食品进行检测, 检测

结果与干燥法测定结果显示出一致性, 该探针的应用前景得到实验证实, 应用广泛。2020 年, SACHDEVA 等^[50]通过在吩噻嗪环上附加具有氢键能力的甲酰基苯环对荧光探针 **27** 进行了修饰, 开发了荧光探针 **28**。TICT 机制结合与水形成氢键的可能性大大提高了荧光探针 **28** 对水的敏感性。在乙腈中检测限低至 0.003% (体积分数), 与荧光探针 **27** (0.046%) 相比, 灵敏度提升了约 10 倍。荧光探针 **28** 对荧光探针 **27** 的改进再一次表明, 多种识别策略结合的荧光探针灵敏度更具竞争力, 两种或多种识别策略结合可能是未来提升荧光探针灵敏度的手段之一。

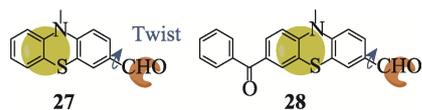


图 11 荧光探针 27~28 对水的响应机理

Fig. 11 Detection mechanism of fluorescent probes 27~28 for water

ICT/TICT 探针强的电子推拉体系、溶剂极性显著影响探针分子的激发态电子跃迁, 由极性最大的水调控溶剂的极性通常使 ICT/TICT 探针荧光猝灭及发射光谱显著蓝移或红移。此类探针在各方面都表现出优势, 检测限低、灵敏度高、比色明显, 实现肉眼区分溶剂含水量; 少量的水就能完全猝灭荧光, 往往适用于痕量水的检测; 但基于 ICT/TICT 的探针行为不太可预测。此类探针实际应用于化学工业和食品检测行业具有更广阔的前景, 而且总结发现, 受体电子性能越差的探针, 灵敏度越高, 应用价值越高。

7 水诱导 AIEE 型荧光探针

广泛使用的 AIEE 荧光基团四苯基乙烯分散在体系中时分子内苯基沿着 C—C 单键围绕乙烯基旋转导致激发态能量以非辐射形式衰减, 荧光猝灭; 当高度聚集后, 分子内旋转受阻, 激发态能量以辐

射形式衰减, 发射强荧光。AIEE 探针在水中聚集, 限制旋转导致荧光增强的特点赋予此类探针检测水分的潜力。

2016 年, HAN 等^[51]以四苯吡嗪-三苯胺为荧光母体开发了 AIEE 荧光探针 29, 并提出使用最大发射波长偏移量定量检测有机溶剂中的水含量(体积分数, 下同)。四氢呋喃中水含量在 0~40% 的范围内, 基于 ICT 效应, 荧光探针 29 的荧光光谱由 510 nm 红移至 545 nm; 当水含量增至 60% 时, 荧光探针 29 分子聚集, 苯环旋转受到限制(图 12), AIEE 效应开启, 光谱蓝移。水含量在 0~60% 范围内, 荧光探针 29 的检测限为 0.08% (体积分数)。作者提出的使用最大发射波长偏移量与有机溶剂水含量的定量关系为未来荧光探针检测分析物提供了可能的新方法。2017 年, OYAMA 等^[52]以典型的具有 AIEE 效应的四苯基乙烯为荧光母体, 开发了 AIEE 型荧光探针 30, 并结合 PET 机制共同调控检测有机溶剂中的微量水。荧光探针 30 骨架上叔胺从水中获得质子后, 电子无法向萘移动导致 PET 行为被禁止, 荧光开启。在质量分数为 0~5.0% 的低含水量范围内, 420 nm 处荧光强度随着四氢呋喃中水含量的增加而增加, 具有良好线性。荧光探针 30 的检测限为 0.44% (质量分数), 在低含水量范围并未显示出较高的灵敏度。

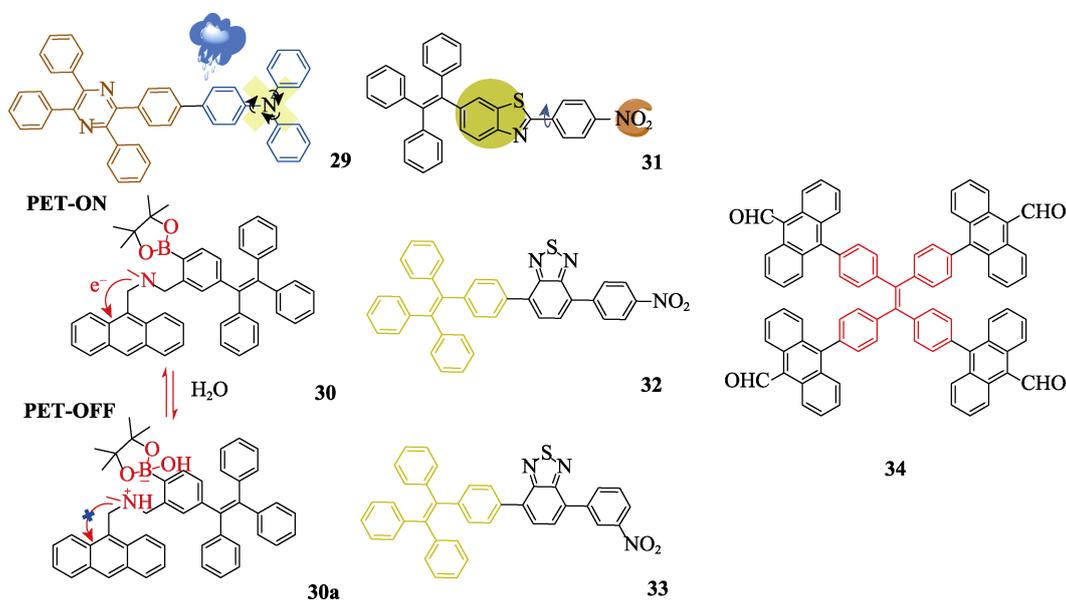


图 12 荧光探针 29~34 对水的响应机理

Fig. 12 Detection mechanism of fluorescent probes 29~34 for water

2018 年, SUN 等^[53]开发了四苯基乙烯-噻唑类荧光探针 31, 用于灵敏检测有机溶剂中的水含量(体积分数, 下同)。在水含量 < 5% 的低水含量区域, 随着四氢呋喃中水含量的增加, 硝基取代的苯环围绕单键自由旋转, TICT 效应开启, 荧光强度降低约

14 倍, 并发生红移。在紫外灯下, 荧光探针 31 由粉色逐渐变为无色; 在高水含量区域 (> 70%), 由于四苯基乙烯带来的 AIEE 效应, 荧光强度急剧增加, 颜色由无色转变为亮黄色。荧光探针 31 对水的响应实现了“开-关-开”的模式, 对四氢呋喃中的

水含量的检测限为 0.019% (体积分数), 是第一个不仅灵敏度高, 而且能检测全水含量 (0~99%) 范围内的 AIEE 型荧光探针。2020 年, SUN 等^[54]通过调整硝基的键合, 设计合成了基于四苯基乙烯的苯并噻二唑衍生物探针 **32** 和 **33**。向四氢呋喃中注入水, 低水含量 (体积分数, 下同) 区域 TICT 开启, 荧光探针 **32** 和 **33** 发射光谱红移, 荧光强度显著降低; 水含量 >60%, 才表现出 AIEE 特性, 荧光探针 **32** 和 **33** 的荧光强度显著增强。荧光探针 **32** 和 **33** 对四氢呋喃中水含量的检测限分别为 0.039% 和 0.014% (体积分数), 表现出较高的灵敏度。

2021 年, MISE 等^[55]开发了基于 AIEE 效应的荧光探针 **34**, 作为有机溶剂中水含量的定量检测工具, 水含量 (质量分数, 下同) 检测范围宽 (0~90%)。以供电子四苯基乙烯为核心和 4 个受电子蒽醌为外围单元, 荧光探针 **34** 具有溶剂化荧光显色特性和 AIEE 特性, 可在有机溶剂中从低水含量到高水含量区域进行检测。将水加到荧光探针 **34** 的四氢呋喃溶液中会引起荧光光谱红移和荧光强度的变化。在四氢呋喃中水含量 <30% 的低水含量区域, 随着水含量的增加, 荧光探针 **34** 荧光强度呈线性增加, 荧光光谱红移; 当水含量 >40% 时, 荧光探针 **34** 形成聚集态, 四苯基乙烯的分子内旋转受限, AIEE 特性开启, 约 540 nm 处荧光强度增强。水含量在 0~90% 的宽范围内, 随着水含量的增加, 荧光强度呈线性增加, 表明荧光探针 **34** 可用于检测从低水含量到高水含量区域的水。

AIEE 探针在水的作用下发生物理堆聚, 分子旋转受限, 通常水含量大的范围响应较好, 适用于宽范围水含量的检测。因物理堆聚作用识别水分, 探针响应十分迅速, 瞬间完成水含量的检测。AIEE 效应与 ICT 效应结合的荧光探针实现了优势互补, 不仅在低水含量区域具有高灵敏度, 还适用于高水含量区域的检测, 有望实现全水含量区域 (0~99%) 的超灵敏检测。

8 结论

有机溶剂中的水含量标准受到严格要求。例如: 优等品中工业甲醇严格要求水含量 (质量分数, 下同) $\leq 0.1\%$ 、工业四氢呋喃严格要求水含量 $\leq 0.02\%$ 。当前, Karl Fisher 滴定法测定有机溶剂中水含量占据市场主导地位, 荧光探针的实际应用数量有限。迫切需求稳定性好、灵敏度高的荧光探针代替有毒害污染的 Karl Fisher 法对有机溶剂中的水含量进行快速实时检测。

使用探针法量化有机溶剂中的水可以通过多种

策略实现。上面所概述的 7 种策略由于识别传感机制各有差异, 探针的应用也不尽相同, 优势与局限共存。受溶剂性质影响, 基于质子化和形成氢键的荧光探针存在局限, 只适用于非质子溶剂中水含量的检测; PET 荧光探针需要进一步研究改进策略, 提升性能; 金属络合物解离和化学反应型荧光探针表现出高度的选择性, 但响应时间较长; AIEE 荧光探针检测高水含量, 具有独一无二的优势, 但低水含量区域灵敏度不高; ICT/TICT 型荧光探针综合表现突出, 与 AIEE 机制共同调控的荧光探针在安全检测领域, 解决实际问题具有重大潜力。

未来检测水含量的探针需要在灵敏度和稳定性上进一步优化。研究水和探针分子间的相互作用并阐明响应机制, 为全新检测水含量探针的设计提供指导, 这也是未来的研究重点。围绕水含量荧光探针的设计和应用研究可消除水对相关工业生产带来的危险, 保障人体安全和健康具有重要意义。

参考文献:

- [1] BITTEN J. New method for determining free-water content in fuel[J]. *Analytical Chemistry*, 1968, 40(6): 960-962.
- [2] FLETCHER S. The Mitsunobu reaction in the 21st century[J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2015, 2: 739-752.
- [3] CHAI D I, LAUTENS M. Tandem Pd-catalyzed double C—C bond formation: Effect of water[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2009, 74(8): 3054-3061.
- [4] YE C L, QIN Y J, HUANG P C, *et al.* Facile synthesis of carbon nanodots with surface state-modulated fluorescence for highly sensitive and real-time detection of water in organic solvents[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1034: 144-152.
- [5] PAWAR S, TOGITI U K, BHATTACHARYA A, *et al.* Functionalized chitosan-carbon dots: A fluorescent probe for detecting trace amount of water in organic solvents[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(6): 11301-11311.
- [6] LARSSON W, JALBERT J, GILBERT R, *et al.* Efficiency of methods for Karl Fischer determination of water in oils based on oven evaporation and azeotropic distillation[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(6): 1227-1232.
- [7] MARTIN J H, KNEVEL A M. Gas chromatographic method of moisture determination[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1965, 54(10): 1464-1467.
- [8] YANG L T, PABALAN R T, JUCKETT M R. Deliquescence relative humidity measurements using an electrical conductivity method[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2006, 35(4): 583-604.
- [9] LIANG Y Y. Automation of Karl Fischer water titration by flow injection sampling[J]. *Analytical Chemistry*, 1990, 62(22): 2504-2506.
- [10] NIU C G, QIN P Z, ZENG G M, *et al.* Fluorescence sensor for water in organic solvents prepared from covalent immobilization of 4-morpholinyl-1,8-naphthalimide[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(3): 1067-1074.
- [11] OHIRA S I, GOTO K, TODA K, *et al.* A capacitance sensor for water: Trace moisture measurement in gases and organic solvents[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(20): 8891-8897.
- [12] DOUVALI A, TSIPIS A C, ELISEEVA S V, *et al.* Turn-on luminescence sensing and real-time detection of traces of water in organic solvents by a flexible metal-organic framework[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(5): 1651-1656.

- [13] DUNNING S G, NUNEZ A J, MOORE M D, *et al.* A sensor for trace H₂O detection in D₂O[J]. *Chem*, 2017, 2(4): 579-589.
- [14] YIN H Q, YANG J C, YIN X B. Ratiometric fluorescence sensing and real-time detection of water in organic solvents with one-pot synthesis of Ru@MIL-101(Al)-NH₂[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(24): 13434-13440.
- [15] ZHOU Y, ZHANG D N, XING W Z, *et al.* Ratiometric and turn-on luminescence detection of water in organic solvents using a responsive europium-organic framework[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(7): 4845-4851.
- [16] CAI Y Y, FENG L P, HUA Y, *et al.* Q-graphene-loaded metal organic framework nanocomposites with water-triggered fluorescence turn-on: Fluorimetric test strips for directly sensing trace water in organic solvents[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54: 13595-13598.
- [17] YU H J, LI H X, CHEN C, *et al.* Water-sensitive phase-transition of a carbon dot-calcium carbonate composite for moisture detection in organic solvents[J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(20): 2634-2638.
- [18] GUO Y M, ZHAO W. Nanomaterials for luminescent detection of water and humidity[J]. *Analyst*, 2019, 144(2): 388-395.
- [19] CITTERIO D, MINAMIHASHI K, KUNIIYOSHI K, *et al.* Optical determination of low-level water concentrations in organic solvents using fluorescent acridinyl dyes and dye-immobilized polymer membranes[J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(21): 5339-5345.
- [20] ZHAO Y, HE L, QIN S, *et al.* Tunable luminescence of lanthanide (Ln = Sm, Eu, Tb) hydrophilic ionic polymers based on poly(*n*-methyl-4-vinylpyridinium-*co*-styrene) cations[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(46): 7068-7077.
- [21] WU J S, LIU W M, GE J C, *et al.* New sensing mechanisms for design of fluorescent chemosensors emerging in recent years[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(7): 3483-3495.
- [22] OYOYAMA Y, AOYAMA S, FURUE K, *et al.* Fluorescence sensor for water based on PET (photo-induced electron transfer): Anthracene-bis(aminomethyl)phenylboronic acid ester[J]. *Dyes and Pigments*, 2015, 123: 248-253.
- [23] ALAM P, LEUNG N L C, ZHANG J, *et al.* AIE-based luminescence probes for metal ion detection[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 429: 213693.
- [24] ANSARI A A, THAKUR V K, CHEN G Y. Functionalized upconversion nanoparticles: New strategy towards fret-based luminescence bio-sensing[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 436: 213821.
- [25] XIAO H B, LI P, TANG B. Recent progresses in fluorescent probes for detection of polarity[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 427: 213582.
- [26] CIGÁŇ M, GAPAR J, GÁPLOVSKÁ K, *et al.* Coumarin phenylsemicarbazones: Sensitive colorimetric and fluorescent "turn-on" chemosensors for low-level water content in aprotic organic solvents[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(10): 8946-8953.
- [27] CIGÁŇ M, HORVÁTH M, JURAJ F, *et al.* 7-Dialkylaminocoumarin oximates: Small molecule fluorescent "turn-on" chemosensors for low-level water content in aprotic organic solvents[J]. *Molecules*, 2017, 22(8): 1340.
- [28] WU F Y, WANG L Y, TANG H, *et al.* Excited state intramolecular proton transfer plus aggregation-induced emission-based diketopyrrolopyrrole luminogen: Photophysical properties and simultaneously discriminative detection of trace water in three organic solvents[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(8): 5261-5269.
- [29] WU Y C, JI J Q, ZHOU Y B, *et al.* Ratiometric and colorimetric sensors for highly sensitive detection of water in organic solvents based on hydroxyl-containing polyimide-fluoride complexes[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1108: 37-45.
- [30] YAN X, LAN H C, LI Y, *et al.* High-contrast colourimetric probes for fluoride and trace water based on tautomerization of naphthalimide and application in fingerprint imaging[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2021, 254: 119674.
- [31] KUMAR P, GADIYARAM S, JOSE D A. Simple iron(III) complex based highly sensitive fluorescent off-on sensor for the detection of trace amount of water in organic solvents and edible oilseeds[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(34): 10648-10655.
- [32] KUMAR P, KAUSHIK R, GHOSH A, *et al.* Detection of moisture by fluorescent off-on sensor in organic solvents and raw food products[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(23): 11314-11318.
- [33] KIM T I, KIM Y. A water indicator strip: Instantaneous fluorogenic detection of water in organic solvents, drugs, and foodstuffs[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(6): 3768-3772.
- [34] KIM W Y, SHI H, JUNG H S, *et al.* Coumarin-decorated Schiff base hydrolysis as an efficient driving force for the fluorescence detection of water in organic solvents[J]. *Chemical Communication*, 2016, 52(56): 8675-8678.
- [35] ZHANG K, CHEN T T, SHEN Y J, *et al.* Luminescent macrocyclic Sm(III) complex probe for turn-off fluorescent and colorimetric water detection in organic solvents and liquid fuels[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 311: 127887.
- [36] YANG D, WU X T, CAO X J, *et al.* A reversible ratiometric fluorescence probe for fast detection of trace water in different organic solvents[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 170: 107558.
- [37] YANG D, CAO X J, WU X T, *et al.* A fret-based ratiometric fluorescent probe for sensing trace water in organic solvents[J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(24): 3079-3084.
- [38] WANG J, ZHANG X M, LIU H B. Highly sensitive pyrene-dansyl conjugate-based fluorescent sensor for discriminative detection of water in organic solvents[J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 182: 108685.
- [39] WANG J T, PEI Y Y, REN S F, *et al.* Two 8-hydroxyquinoline-based fluorescent chemosensors for ultra-fast and sensitive detection of water content in strong polar organic solvents with large Stokes shifts[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2020, 229: 117956.
- [40] NOOTEM J, SATTAYANON C, NAMUANGRUK S, *et al.* Solvatochromic triazaborolopyridinium probes toward ultra-sensitive trace water detection in organic solvents[J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 181: 108554.
- [41] LIU Y, LIANG Z Q, LI Z H, *et al.* Anti-solvatochromic fluorescence of thiazole[5,4-*d*]thiazole by forming hydrogen bond network and its application in fast detection of trace water[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 154: 104640.
- [42] ROY S, DAS S, RAY A, *et al.* An inquisitive fluorescence method for the real-time detection of trace moisture in polar aprotic solvents with the application of water acidity in foodstuffs[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(10): 4574-4583.
- [43] OYOYAMA Y, HATO M, ENOKI T, *et al.* A bodipy sensor for water based on a photo-induced electron transfer method with fluorescence enhancement and attenuation systems[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(9): 7278-7281.
- [44] JINBO D, OHIRA K, IMATO K, *et al.* Development of fluorescent sensors based on a combination of PET (photo-induced electron transfer) and FRET (Förster resonance energy transfer) for detection of water[J]. *Materials Advances*, 2020, 1(3): 354-362.
- [45] ZHANG Y P, LIANG C S, JIANG S M. A solvatochromic cyanostilbene derivative as an intensity and wavelength-based fluorescent sensor for water in organic solvents[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(16): 8644-8649.
- [46] WANG X Y, NIU C G, HU L Y, *et al.* A fluorescent ratiometric sensor based on covalent immobilization of chalcone derivative and porphyrin zinc for detecting water content in organic solvents[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 243: 1046-1056.
- [47] WANG K P, LEI Y, CHEN J P, *et al.* The coumarin conjugate: Synthesis, photophysical properties and the ratiometric fluorescence response to water content of organic solvent[J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 151: 233-237.
- [48] YOON S A, OH J H, KIM S K, *et al.* Water-sensitive ratiometric fluorescent probes and application to test strip for rapid and reversible detection of water[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 165: 421-428.
- [49] SONG H H, ZHOU Y M, XU C G, *et al.* A dual-function fluorescent

- probe: Sensitive detection of water content in commercial products and rapid detection of hypochlorite with a large Stokes shift[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 162: 160-167.
- [50] SACHDEVA T, MILTON M D. Fluorescent dyes for moisture detection in organic solvents: Push-pull based phenothiazine aldehydes with large Stokes shifts[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, 402: 112804.
- [51] HAN M K, CHEN M, EBENDORFF-HEIDEPRIEM H, *et al.* An optical fibre sensor for remotely detecting water traces in organic solvents[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(85): 82186-82190.
- [52] OYOYAMA Y, NOMURA R, ENOKI T, *et al.* Development of a dual-fluorescence emission sensor based on photo-induced electron transfer and aggregation-induced emission enhancement for detection of water[J]. *ChemistrySelect*, 2017, 2(26): 7765-7770.
- [53] SUN H, TANG X X, MIAO B X, *et al.* A new AIE and TICT active tetraphenylethene-based thiazole compound: Synthesis, structure, photophysical properties and application for water detection in organic solvents[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 267: 448-456.
- [54] SUN H, TANG X X, ZHANG R, *et al.* Tetraphenylethene-substituted benzothiadiazoles: AIE and TICT properties, tunable intramolecular conjugation and application in detecting trace water in organic solvents[J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 174: 108051.
- [55] MISE Y, IMATO K, OGI T, *et al.* Fluorescence sensors for detection of water based on tetraphenylethene-anthracene possessing both solvatochromic properties and aggregation-induced emission (AIE) characteristics[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(9): 4164-4173.

(上接第 2183 页)

- [87] CAO W T, CHEN F F, ZHU Y J, *et al.* Binary strengthening and toughening of MXene/cellulose nanofiber composite paper with nacre-inspired structure and superior electromagnetic interference shielding properties[J]. *ACS Nano*, 2018, 12: 4583-4593.
- [88] FAN X Q, YANG Y, SHI X L, *et al.* A MXene-based hierarchical design enabling highly efficient and stable solar-water desalination with good salt resistance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(52): 2007110.
- [89] CHEN Y, YANG J, ZHU L, *et al.* An integrated highly hydrated cellulose network with a synergistic photothermal effect for efficient solar-driven water evaporation and salt resistance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(27): 15482-15492.
- [90] LI R Y, ZHANG L B, SHI L, *et al.* MXene Ti₃C₂: An effective 2D light-to-heat conversion material[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 3752-3759.
- [91] FAN X Q, LIU L, JIN X, *et al.* MXene Ti₃C₂T_x for phase change composite with superior photothermal storage capability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(23): 14319-14327.
- [92] PAN S S, YIN J H, YU L D, *et al.* 2D MXene-integrated 3D-printing scaffolds for augmented osteosarcoma phototherapy and accelerated tissue reconstruction[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(2): 1901511.
- [93] LIU X Y, JIN X X, LI L, *et al.* Air-permeable, multifunctional, dual-energy-driven MXene-decorated polymeric textile-based wearable heater with exceptional electrothermal and photothermal conversion performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(25): 12526-12537.
- [94] HUANG Y B, JIANG S H, LIANG R C, *et al.* Thermal-triggered insulating fireproof layers: A novel fire-extinguishing MXene composites coating[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123621.
- [95] WANG B L, LAI X J, LI H Q, *et al.* Multifunctional MXene/chitosan-coated cotton fabric for intelligent fire protection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(19): 23020-23029.
- [96] CHENG H R, PAN Y M, WANG X, *et al.* Ni flower/MXene-melamine foam derived 3D magnetic/conductive networks for ultra-efficient microwave absorption and infrared stealth[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14: 63.
- [97] LI L, SHI M K, LIU X Y, *et al.* Ultrathin titanium carbide (MXene) films for high-temperature thermal camouflage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(35): 2101381.
- [98] LIU B J (刘冰洁), LIU Y (刘艳), ZHOU G W (周国伟). Research progress on preparation of MXene composite and their application in electrochemistry[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2020, 48(10): 1-5.
- [99] GONG K L, ZHOU K Q, QIAN X D, *et al.* MXene as emerging nanofillers for high-performance polymer composites: A review[J]. *Composites, Part B: Engineering*, 2021, 217: 10886.
- [100] HOU J H (侯建华), YANG M Y (杨木易), SUN A (孙昂), *et al.* Application of MXenes and their composite materials in the field of environment[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2422-2431.

(上接第 2202 页)

- [56] YAN L F (阎立飞), ZHANG G Q (张国强), LI Y J (李艳娇), *et al.* Influence of mesoporous modulation on CuY catalyst for oxidative carbonylation of methanol[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2017, 33(8): 1435-1442.
- [57] LIANG J H (梁家豪), ZHANG G Q (张国强), GAO Y (高源), *et al.* Effect of mesoporous construction on catalytic performance of CuY methanol oxidative carbonylation[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2021, 72(9): 4685-4697.
- [58] HUANG S Y, WANG Y, WANG Z Z, *et al.* Cu-doped zeolites for catalytic oxidative carbonylation: The role of Bronsted acids[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 417: 236-242.
- [59] ZHOU H X, WANG S P, WANG B W, *et al.* Oxycarbonylation of methanol over modified CuY: Enhanced activity by improving accessibility of active sites[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(3): 775-778.
- [60] WANG Y C, LIU Z R, TAN C, *et al.* High catalytic activity of CuY catalysts prepared by high temperature anhydrous interaction for the oxidative carbonylation of methanol[J]. *Royal Soc Chemistry Advances*, 2020, 10(6): 3293-3300.
- [61] ZHOU H X, WANG B W, WANG S P, *et al.* CuY zeolite catalyzed oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate: Comparative investigation of reduction method[J]. *Chemistry Letters*, 2018, 47(8): 1075-1078.
- [62] ZHANG G Q (张国强), LI Z (李忠), YI J (尹娇), *et al.* High-activity chloride-free CuI/Y catalyst, preparation method and application of high-activity chloride-free CuI/Y catalyst in synthesis of dimethyl carbonate: CN107519913A[P]. 2017-12-29.
- [63] LI M Y (李梦云), FU T J (付廷俊), WANG Y C (王玉春), *et al.* Influence of H⁺ contents of support on CuY catalyst for catalytic performances of oxidative carbonylation of methanol[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2016, 32(11): 1951-1958.