

文章编号: 1000-7032(2026)01-0185-13

基于花二酰亚胺的荧光变色型聚氨酯基柔性传感器制备及其在苯系物蒸气检测中的应用

耿向东¹, 李 庚², 汤克勇^{1*}, 李 洁^{2*}

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 由于苯系物蒸气的易挥发性和毒性, 开发便携式荧光变色型柔性传感器具有重要意义。为了实现 对苯系物蒸气迅速、灵敏可视化检测, 本文以花二酰亚胺为荧光单元、四乙二醇烷氧基为侧链、羟基或脲基嘧啶酮为空间约束基团, 设计合成了两种基于花二酰亚胺衍生物的荧光探针 HO-PDI-OH 和 UPy-PDI-UPy。将它们分别与聚氨酯基质复合, 获得了柔性荧光传感器 S1 和 S2。结果表明, 空间约束基团与聚氨酯基质协同提供的空间限域效应对荧光变色域及反应时间具有决定作用。其中, 基于脲基嘧啶酮空间约束基团 UPy-PDI-UPy 制备的传感器用于苯蒸气检测时表现出荧光变色域广(橙色-绿色)、检测速度快(<3 min)、检测限低(8.1 $\mu\text{mol/L}$)的显著优势, 可作为苯蒸气特异识别传感器。该工作为开发新型苯系物蒸气检测的荧光变色型柔性传感器提供了可行的方法。

关键词: 花二酰亚胺; 苯系物蒸气; 荧光传感器; 荧光变色; 柔性

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250203

CSTR: 32170.14.CJL.20250203

Fluorescence Color-changing Polyurethane Flexible Sensors Based on Perylene Diimide for Ultra-efficient Detection of Trace Benzene Series Vapor

GENG Xiangdong¹, LI Geng², TANG Keyong^{1*}, LI Jie^{2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

* Corresponding Authors, E-mail: kytang@zzu.edu.cn; lijie01@tyut.edu.cn

Abstract: The development of portable fluorescent color-changing flexible sensors for the detection of benzene series vapors is highly significant given their volatility and toxicity. To achieve ultra-efficient visual detection, two fluorescent probes HO-PDI-OH and UPy-PDI-UPy were developed by employing perylene diimide as the fluorescent unit, tetra-ethylene glycol ethoxy group as the side chain, and hydroxyl or urea pyrimidinone as the spatial constraint group, respectively. Flexible fluorescent sensors S1 and S2 were then fabricated by combining the probes with polyurethane matrix. It was indicated that the spatial confinement effect provided by the spatial constraint groups in synergy with the polyurethane matrix determined the detection performance. Specifically, the sensor S2 based on the urea pyrimidinone spatial constraint group UPy-PDI-UPy demonstrated remarkable performance in benzene vapor detection. It exhibited a broad fluorescence color-changing range from orange to green, a rapid detection speed of less than 3 minutes, and a low detection limit of 8.1 $\mu\text{mol/L}$, which suggested its potential as a specific fluorescent sensor for benzene vapor. This work offers a viable strategy for novel fluorescent color-changing flexible sensors for detecting benzene series vapor.

Keywords: perylene diimide; benzene series vapor; fluorescent sensor; fluorescence color-changing; flexible

收稿日期: 2025-08-18; 修订日期: 2025-09-03

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目(2024D100127)

Supported by Central Guidance Funds for Local Science and Technology Development Projects (2024D100127)

1 引 言

在全球制造业快速发展的背景下,结合人工智能的辅助,工业化进程得到加速推进,使得苯系物作为基础化工原料的使用量逐年增加^[1]。然而,苯系物由于其易挥发性和生物毒性,对人类健康和环境构成潜在威胁,其排放和泄漏问题引发全球范围内对生存环境和公众健康的担忧^[2-6]。因此,为确保公共安全,发展高效、灵敏、精准的苯系物检测方法以监测环境中的苯系物蒸气对工业安全与职业健康防护、室内空气质量检测、应急响应与反恐安检、环境监测与污染溯源等领域尤为重要。

目前,传统的检测方法如气相色谱和液相色谱虽然具有较高的准确性,但往往需要复杂的样品前处理和昂贵的设备,从而限制了其实际应用^[7-10]。相比之下,荧光传感器以其高灵敏度、快速响应能力和易于操作等优点,在苯系物检测领域具有潜在的应用前景^[11-14]。

在荧光传感器的研究中,金属有机框架(MOFs)、共价有机框架(COFs)以及小分子荧光探针展现出了各自独特的检测能力。例如,依托荧光强度猝灭效应和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁效应,**Zn₃-(TDPAT)(H₂O)₃**(TDPAT=2,4,6-三(3,5-二羧基苯氨基)-1,3,5-三嗪)和**Zr-MOF**实现了对亚硝基苯、温度以及苯丙基丙胺的检测^[14-15]。Li等通过调节MOFs的配体或金属中心,利用“双侧 $\pi-\pi$ 堆叠”相互作用促进电子转移过程,通过荧光增强效应实现了对苯蒸气的检测^[16-17]。在COFs领域,基于聚集诱导发光(AIE)原理开发的传感器在检测胺类气体方面表现出良好的效果^[11]。小分子探针方面,Sun等提出的4-(2-(4-(二苯氨基)苯基)-1H-菲并[9,10-d]咪唑-1-基)苯甲腈(**TPMCN**)探针利用光诱导电子转移(PET)机制,实现了对苯甲醛和硝基苯的选择性检测^[15]。不同体系的响应策略为荧光传感器在环境监测和化学分析中提供了多样化的解决方案。然而,已报道的传感器均为粉末状化合物,且检测响应依赖于荧光强度变化的单一响应模式,在实际应用中受到一定限制。

为提高荧光传感器的便携性,柔性荧光传感器因其独特的可剪裁性、可弯曲性、轻量化而在多种应用领域,特别是在可穿戴设备和非平整表面的检测中展现出广泛的潜力^[18-19]。柔性传感器通常将特定的荧光探针与基质复合,在检测目标物

质时荧光信号明显变化^[20-23]。其中,基质材料通常包括聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚酯(PET)或聚氨酯(PU)等,其具有优良的机械性能、可调节性和易加工性,在制备柔性传感器方面具有独特优势^[24-27]。荧光探针包括嵌段共聚物、量子点和有机荧光分子等,与目标物质相互作用时引发荧光信号的明显变化^[28-30]。例如,Zhang等报道过一种新型的茚单酰亚胺基荧光薄膜传感器,用于检测苯系挥发性有机物^[31]。Kou等制备了MOF与功能性聚合物复合的光子晶体传感器,通过MOF的呼吸效应和聚合物的刺激响应,利用荧光强度变化有效检测苯蒸气^[32]。Zhao等发展了基于聚集诱导发光分子的聚硅氧烷基传感器,在检测硝基芳香族化合物时表现出高灵敏度荧光猝灭效应^[33]。Xu等开发出基于噻啉基聚合物的中空光纤传感器,通过 $\pi-\pi$ 共轭作用,传感器对苯系物表现出荧光增强效应^[34]。此外,Luo等将基于五蝶烯的聚合物与单壁碳纳米管(SWCNTs)结合,通过气体分子的吸附引起荧光强度变化,实现了对苯系物蒸气的检测^[35]。尽管各种荧光探针应用到柔性传感器中实现了对目标蒸气分子的识别,但信号仍局限于荧光强度变化。为了进一步提升传感器在实际应用中的可靠性和可辨识性,开发具有荧光变色能力的荧光探针及其柔性传感器具有重要意义,但仍存在较大困难。

基于此,本工作聚焦于开发用于苯系物蒸气检测的荧光变色型柔性荧光传感器。茚二酰亚胺具有平面共轭分子结构,在特定状态能够实现激基缔合物与单体之间的相互转换,同时伴随荧光波长的显著变化,是荧光变色型探针的理想发光单元。本文以茚二酰亚胺衍生物为荧光探针,通过向茚二酰亚胺分子N原子上引入柔性烷氧基侧链,提高探针分子与聚氨酯基质的相溶性。同时,在侧链末端分别引入羟基或脲基噻啉酮作为氢键作用端基,以调控荧光探针分子间的相互作用及聚集状态。两种探针分子双N,N'-[2-(2-(2-(2-羟乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙基]茚四甲酸二酰亚胺(**HO-PDI-OH**)与2-(3-(6-甲基-4-氧代-1,4-二氢吡啶并[2,3-b]噻啉-2-基)脲基)乙基(6-乙酰胺基己基)氨基甲酸酯修饰的分子(**UPy-PDI-UPy**)聚集态在苯系物蒸气作用下,分子间距离发生改变,通过荧光光谱强度及波长变化,表现出对苯系物的识别响应能力。与聚氨酯基质复合,利用端基

和聚氨酯基质的协同空间限域效应,调控探针分子在聚氨酯基质中有序排列,荧光传感器对苯、甲苯、二甲苯表现出优异的检测灵敏度、高选择性和快速响应能力。通过调控氢键作用基团结构,两种传感器在苯蒸气中分别实现了从橙红光到黄光及从橙光到绿光的显著改变。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

实验试剂:1-氨基-3,6,9-三噁-11-十一醇、花四羧酸二酐(PTCDA)、2-氨基-6-甲基嘧啶-4(1H)-酮、N,N'-羰基二咪唑(CDI):分析纯,购自上海毕得医药科技有限公司;聚四氢呋喃(PHMG, $M_n=650$)、乙醇胺、1,6-二异氰酸酯(HDI)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、三乙胺(TEA):分析纯,购自萨恩化学技术上海有限公司;无水硫酸镁、中性氧化铝、盐酸、四氢呋喃(THF)、丙酮、氯仿、甲苯、二甲基亚砜(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;甲醇、乙酸乙酯、二氯甲烷、正己烷:分析纯,购自天津市大茂化学试剂厂。

实验仪器:核磁共振 ^1H (400 MHz)以及 ^{13}C (100 MHz)NMR谱图在Bruker ARX 400核磁共振仪上测得,以氘代氯仿(CDCl_3)或氘代二甲基亚砜($\text{DMSO}-d_6$)为溶剂。高分辨质谱(HRMS)在Bruker ESI-Q-TOF MS/MS质谱仪上获得。基质辅助激光解析电离飞行时间质谱(MALDI TOF MS)在Bruker AutoFlex Max质谱仪上获得。红外光谱在Bruker Tensor II红外光谱仪上测得。紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱分别在HITACHI U-3900紫外分光光度计和HITACHI F-4700荧光分光光度计上获得。溶液样品所用溶剂为二氯甲烷,测试浓度从 10^{-5} mol/L增加到 10^{-4} mol/L,测试温度为室温。

2.2 化合物的制备

2.2.1 化合物UPy-Imidazole的制备

将2-氨基-6-甲基嘧啶-4(1H)-酮(6.0 g, 0.048 mol)、CDI(9.4 g, 0.058 mol)溶于DMF(110 mL),在氮气保护下90℃反应5 h。反应结束后冷却至室温,向体系中加入150 mL丙酮作为沉淀剂,静置2 h。抽滤,滤渣以丙酮洗涤,置于50℃真空烘箱内烘干,得到目标产物UPy-Imidazole,为白色固体7.8 g,产率74.1%,直接用于下一步反应。

2.2.2 化合物UPy-OH的制备

将UPy-Imidazole(6.0 g, 0.027 mol)、乙醇胺(2.5 g, 0.041 mol)溶于THF(120 mL),氮气保护下25℃反应3 h。反应结束后浓缩反应液,向体系中加入400 mL蒸馏水作为沉淀剂,静置半小时。抽滤,滤渣依次用去离子水和丙酮洗涤,置于50℃真空烘箱烘干,得到目标产物UPy-OH,为白色固体4.5 g,产率78.7%。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 11.55 (s, 1 H), 9.76 (s, 1 H), 7.46 (s, 1 H), 5.78 (s, 1 H), 4.83 (t, $J=5.1$ Hz, 1 H), 3.46 (q, $J=5.5$ Hz, 2 H), 3.20 (q, $J=5.6$ Hz, 2 H), 2.10 (s, 3 H)。

2.2.3 化合物UPy-NCO的制备

将UPy-OH(1.5 g, 7 mmol)溶于HDI(15 mL)中,氮气保护下加热至90℃反应24 h。反应结束后冷却至室温,向体系中加入乙酸乙酯(100 mL)作为沉淀剂,静置半小时。抽滤,滤渣先后以甲苯、丙酮洗涤,置于50℃真空烘箱内烘干,得到目标产物UPy-NCO,为白色块状固体1.76 g,产率66.2%。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 11.55 (s, 1 H), 9.67 (s, 1 H), 7.32 (s, 1 H), 5.85 (d, $J=5.9$ Hz, 2 H), 3.36 (s, 4 H), 3.25~2.87 (m, 4 H), 2.10 (s, 3 H), 1.57~1.23 (m, 8 H)。MS (MALDI-TOF, m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}_5$, 379.18, found 379.09。

2.2.4 荧光探针HO-PDI-OH的制备

氮气保护下,将1-氨基-3,6,9-三噁-11-十一醇(2.6 g, 13.5 mmol)、花四羧酸二酐(2.2 g, 5.6 mmol)和三乙胺(25 mL, 180 mmol)溶于干燥二甲基亚砜(50 mL)中。混合物在150℃搅拌4 h后冷却至80℃。向反应溶液中加入10%的盐酸(600 mL)和甲醇(300 mL)的混合物,在60℃下继续搅拌2 h。将混合物冷却至室温并充分静置,过滤。滤渣用氯仿溶解,去离子水洗涤,无水硫酸镁干燥、过滤。减压蒸干溶剂,粗产物用柱色谱提纯(固定相:中性氧化铝;洗脱液:二氯甲烷/甲醇=5/1)后用正己烷重结晶,得到棕褐色固体HO-PDI-OH 3.6 g,产率86%。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.59 (t, $J=10.7$ Hz, 8 H), 4.59 (t, $J=5.5$ Hz, 2 H), 3.77~3.39 (m, 32 H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 163.06, 133.97, 131.02, 125.09, 122.97, 122.80, 72.52, 70.55, 70.24, 70.10, 67.89, 61.54, 46.00, 41.00。HR-MS m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_{12}$ 765.263 5;

Found 765.263 0。FT-IR (cm^{-1}) 2 927.89, 2 604.39, 2 947.36, 1 694.16, 1 654.62, 1 593.88, 1 442.01, 1 400.55, 1 036.55。

2.2.5 荧光探针 UPy-PDI-UPy 的制备

氮气保护下,将荧光探针 HO-PDI-OH (1.00 g, 1.3 mmol) 和 UPy-NCO (1.28 g, 3.25 mmol)、二月桂酸二丁基锡(83 μL)溶于 DMF(40 mL)中,混合物加热至 70 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h。过滤,滤渣通过氯仿/正己烷重结晶,得到棕褐色固体 UPy-PDI-UPy 1.76 g,产率 90%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 13.12 (s, 2 H), 12.90 (s, 2 H), 11.75 (s, 2 H), 10.24 (s, 1 H), 10.10 (s, 1 H), 8.68~8.41 (m, 8 H), 5.83 (s, 2 H), 4.51~4.43 (m, 4 H), 3.95~3.55 (m, 36 H), 2.23 (s, 6 H), 0.94~0.83 (m, 16 H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 163.16, 157.13, 134.07, 131.07, 122.90, 106.58, 72.57, 70.60, 70.30, 70.14, 68.00, 61.66, 51.96, 45.91, 40.82, 39.41, 31.88, 29.88, 29.66, 29.57, 29.45, 29.23, 26.68, 26.19, 25.41, 22.65, 18.86。HR-MS m/z : $[\text{M}]^+$ Calcd for $\text{C}_{66}\text{H}_{80}\text{N}_{12}\text{O}_{18}$ 1 328.571 4; Found 1 328.570 8。FT-IR (cm^{-1}) 3 334.95, 2 927.49, 2 854.39, 1 689.43, 1 664.77, 1 592.19, 1 528.66, 1 256.91, 1 137.56, 743.96。

2.2.6 柔性荧光传感器的制备

向干燥的 THF(10 mL)中加入 PTMG(1.95 g, 3 mmol)、DBTDL(30 μL)和 HDI(0.5 mL, 3.02 mmol)。在氮气保护下,将混合物在 60~65 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌,反应 20 h。

将混合物冷却至室温,向其中加入正己烷(200 mL)作为沉淀剂,收集沉淀,并用正己烷洗涤,真空干燥,得到空白聚氨酯基质(PU)。

将聚氨酯基质(3.0 g)与荧光探针 HO-PDI-OH 或 UPy-PDI-UPy(0.015 g)混合,加入最少量的四氢呋喃,并加热至完全溶解。将溶液倒入聚四氟乙烯模具(3.0 cm $\times$ 1.0 cm $\times$ 0.2 cm)中,于室温下静置过夜,使溶剂缓慢蒸发。然后将获得的试样真空干燥 24 h,获得完全干燥的柔性荧光传感器 S1、S2。

2.3 测试与表征

粉末样品测试对溶剂蒸气的荧光响应性表征:将粉末样品负载于石英片上,将石英片置于装有溶剂(1 mL)的密闭玻璃容器中,静置 3 min 后取出,测试负载有粉末样品的石英片的荧光光谱。

荧光传感器检测性能表征:将传感器试样(1.0 cm $\times$ 1.0 cm $\times$ 0.2 cm)置于石英比色皿(1.25 cm $\times$ 1.25 cm $\times$ 4.5 cm)底部的置样台(高 1 cm)上,向比色皿中缓慢加入待检测的溶剂(10 μL),将比色皿密封,测试相应的荧光光谱。

3 结果与讨论

3.1 荧光探针分子及柔性荧光传感器的合成

目标荧光探针分子的合成路线如图 1 所示。异氰酸酯基衍生化的多重氢键基团 UPy-NCO 以 2-氨基-6-甲基嘧啶-4(1H)-酮为原料,经过三步反应获得。羟基官能化的荧光探针 HO-PDI-OH 以茚四羧酸二酐为原料,与 1-氨基-3,6,9-三噻-

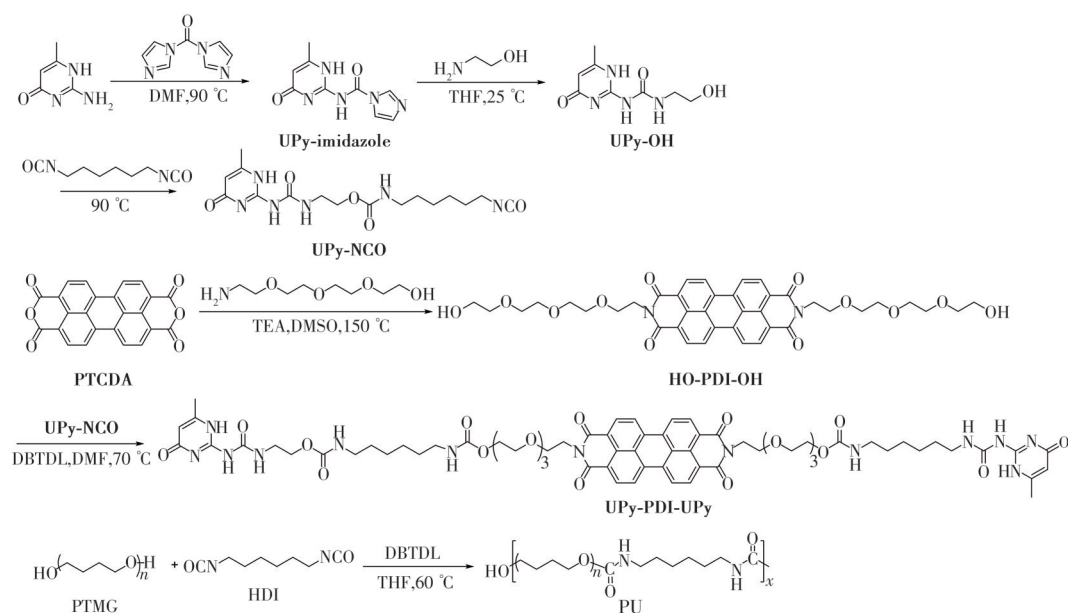


图 1 荧光探针 HO-PDI-OH、UPy-PDI-UPy 及空白聚氨酯基质 PU 的合成路线

Fig.1 Synthetic routes to fluorescent probes HO-PDI-OH, UPy-PDI-UPy and PU matrix

11-十一醇一步反应得到。接着,HO-PDI-OH与UPy-NCO反应,得到多重氢键官能化的荧光探针UPy-PDI-UPy。由于带有柔性烷氧基和烷基侧链,两种荧光探针分子在常见有机溶剂如二氯甲烷、甲苯、氯仿、四氢呋喃中具有良好的溶解性。

荧光传感器S1、S2以空白聚氨酯弹性体为基质,分别将荧光探针分子HO-PDI-OH或UPy-PDI-UPy以物理掺杂的形式与聚氨酯基质复合,利用溶液浇筑法制备复合材料作为柔性荧光传感器。两种传感器中,荧光探针分子的加入量相同,均为0.5%(质量分数)。

3.2 理论计算

采用B3LYP/6-31G(d)基组下的密度泛函理论(DFT)对多重氢键单元脲基嘧啶酮UPy(图2(a))的几何结构进行优化,使用Multiwfn 16.3和VMD1.9.3获得分子静电势(ESP)映射分子范德

华表面(vdM surface)^[36-37]。结果表明(图2(b)),UPy分子呈现平面构象,二氢嘧啶环上3-氮原子和4-羰基氧原子的孤对电子呈现负电势,而脲基上氢原子呈现明显的正电势,预示两脲基嘧啶酮分子可以以头尾相对的方式形成DDAA型稳定的四重氢键,表现出明显的方向性。为了验证该结合方式,进一步用相互作用指示等值面图(IRI isosurface map, isovalue为1.05)计算了UPy分子对的分子间相互作用(图2(c)、(d))。根据分子内原子(AIM)理论的解析方法,等值面的蓝色区域表明分子间存在四重氢键作用,键能分别为 $E_1=43.8$ kJ/mol($O\cdots H-N$)、 $E_2=32.3$ kJ/mol($N\cdots H-N$)、 $E_3=32.3$ kJ/mol($N\cdots H-N$)、 $E_4=43.8$ kJ/mol($O\cdots H-N$),属于中等强度的氢键^[38]。从相互作用指示等值面图中也可以看出,在 $-0.05\sim 0.03$ a. u. 区域内存在几个峰值,进一步验证了分子间和分子内弱相互作用的存在。

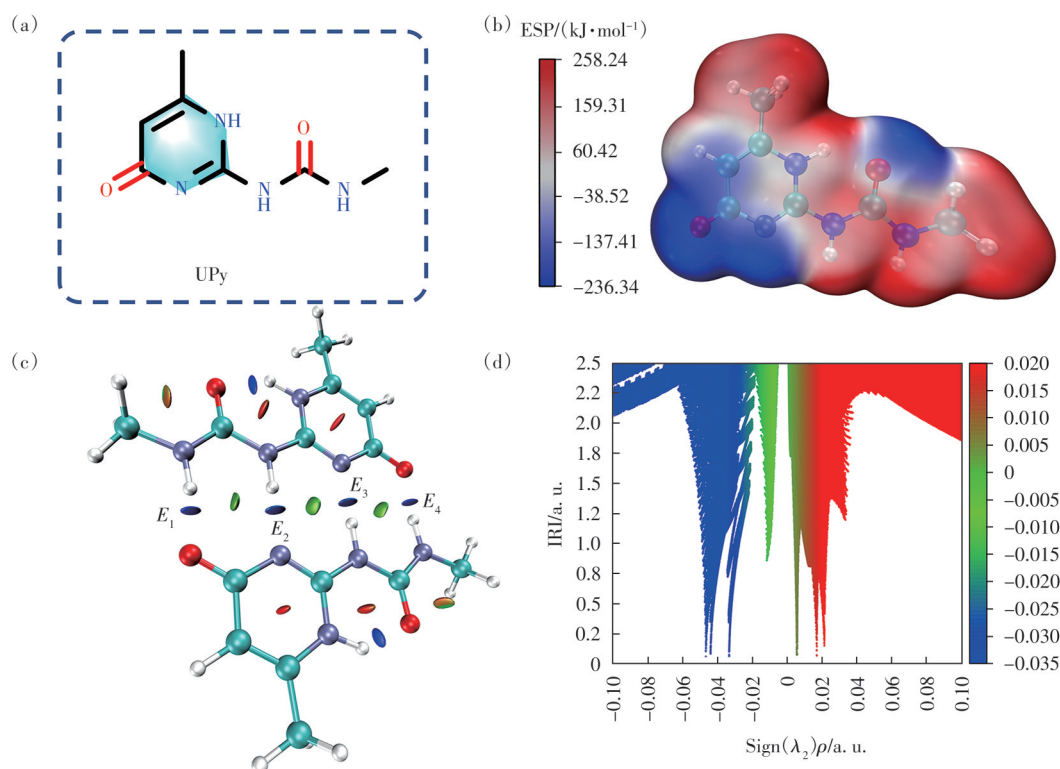


图2 (a)脲基嘧啶酮UPy几何优化三维分子模型以及通过ESP方法映射得到的分子范德华表面,红色和蓝色区域分别代表正区域和负区域;(b)脲基嘧啶酮分子对的分子间相互作用示意图;(c)相互作用区域指示图(IRI)等值面图(等值线为1.05);(d)IRI与 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 的散点图

Fig. 2 (a)The geometrically optimized 3D molecular model and the ESP-mapped molecular VDW surface of UPy. Red and blue surfaces correspond to positive and negative regions, respectively. (b)The binding diagram of UPy dimer. (c)Interaction region indicator (IRI) isosurface maps (isovalue=1.05). (d)The scatter plot of IRI versus $\text{sign}(\lambda_2)\rho$

3.3 荧光探针分子在溶液中的光物理性质

首先,对两种荧光探针分子在溶液中荧光光

谱的浓度效应进行研究。如图3(a),(b)所示,在 10^{-5} mol/L的二氯甲烷溶液中,HO-PDI-OH和UPy-

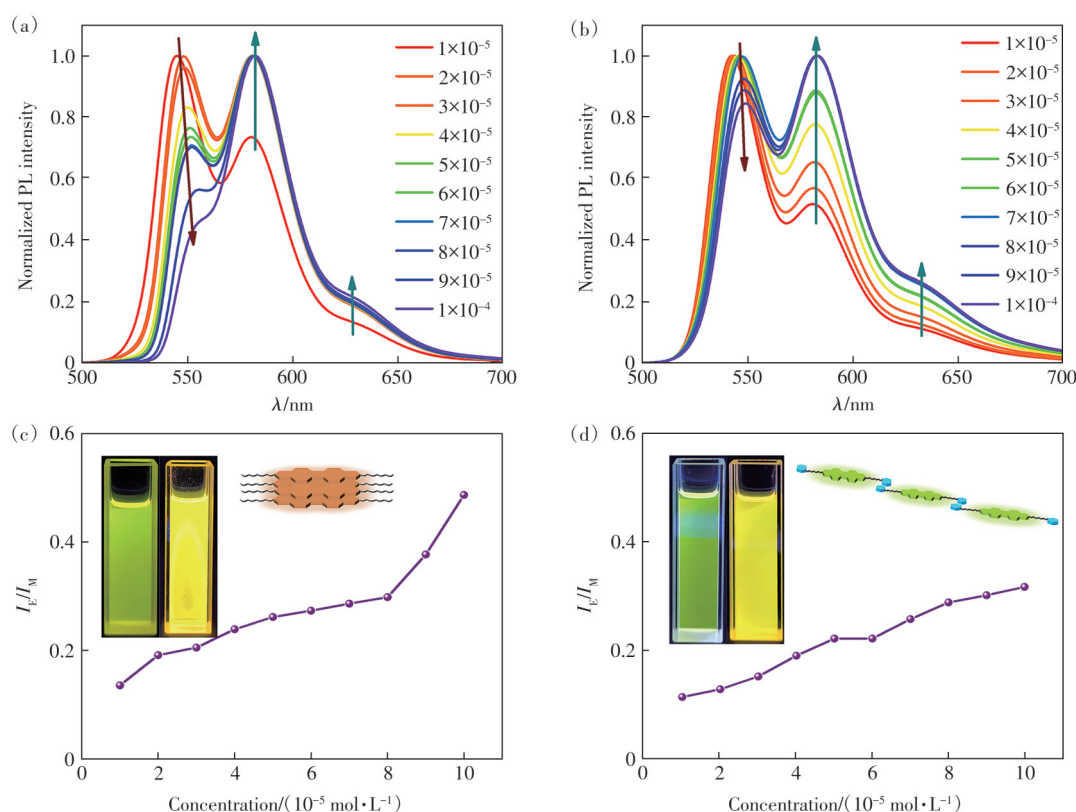


图3 探针 **HO-PDI-OH**(a)、**UPy-PDI-UPy**(b)在二氯甲烷溶液中不同浓度下的荧光光谱;探针 **HO-PDI-OH**(c)、**UPy-PDI-UPy**(d)激基缔合物和单体发光的荧光强度比值与溶液浓度的关系曲线及分子聚集示意图

Fig. 3 Fluorescent spectra of probes **HO-PDI-OH**(a), **UPy-PDI-UPy**(b) in CH_2Cl_2 solution of different concentrations. Fluorescence intensity ratio of excimer and monomer and the schematic diagram of molecular packing patterns of probes **HO-PDI-OH**(c), **UPy-PDI-UPy**(d) with concentrations

PDI-UPy 均表现良好的发光效率, 荧光量子产率分别为 0.65 和 0.69。其中, 光谱中 547 nm 和 581 nm 处的峰($\tau=4.351, 4.381$ ns)分别对应单分子的 0-0、0-1 发射峰, 630 nm 处的峰($\tau=17.223$ ns)对应激基缔合物的发射峰(补充文件图 S9)^[39]。随着浓度从 10^{-5} mol/L 增加到 10^{-4} mol/L, 单分子的发射峰相对强度逐渐下降, 激基缔合物的发射峰相对强度逐渐上升, 说明随浓度增加, 探针分子在二氯甲烷溶液中的存在形态发生从单体到激基缔合物的转变。与单体发射峰强度相比, 激基缔合物的发射峰强度相对较弱, 这是由于激基缔合物的荧光量子产率远低于单体^[39]。由于探针 **HO-PDI-OH** 和 **UPy-PDI-UPy** 的核心发光单元相同, 本文采用激基缔合物和单体的发光强度比值(I_E/I_M)来评估分子的聚集程度^[39-41]。相比较而言(图 3(c)、(d)), 在 10^{-5} mol/L 浓度条件下, 探针 **HO-PDI-OH** 荧光光谱中 I_E/I_M 的值为 0.731, 而探针 **UPy-PDI-UPy** 的 I_E/I_M 数值为 0.515, 说明 **HO-PDI-OH** 溶液中激基缔合物的相对浓度高于 **UPy-PDI-UPy**, 意

味着探针 **HO-PDI-OH** 的分子聚集程度更高; 随着浓度增加, 探针 **HO-PDI-OH** 分子发光 I_E/I_M 数值的上升速度远超过探针 **UPy-PDI-UPy**, 说明 **HO-PDI-OH** 在溶液中的聚集趋势高于探针 **UPy-PDI-UPy**。从荧光照片上也可以看出, 两种分子溶液的发光颜色均呈现从(黄)绿色向黄色的转变, 证明在低浓度溶液中探针主要以单分子形态存在, 而在高浓度溶液中以激基缔合物甚至多分子聚集体的形态存在。其中, 在 10^{-5} mol/L 浓度条件下, 探针 **HO-PDI-OH** 溶液呈现黄绿色发光, 而探针 **UPy-PDI-UPy** 则呈现绿色发光; 在 10^{-4} mol/L 高浓度条件下, 探针 **HO-PDI-OH** 溶液呈现黄色发光, 而 **UPy-PDI-UPy** 则呈现黄绿色发光, 同样证明探针 **HO-PDI-OH** 分子的聚集程度和聚集趋势高于探针 **UPy-PDI-UPy**。

上述表征结果表明, 基于茈二酰亚胺衍生物分子, 无论端基结构如何, 在溶液中均具备单体和激基缔合物相互转化的能力。但是, 端基结构对茈二酰亚胺片段间形成激基缔合物的分子间

作用力起到关键的调控作用。探针 **HO-PDI-OH** 的端基为羟基,能够提供分子间氢键,当分子在溶液中发生聚集时,起促进作用的分子间作用力有花二酰亚胺片段间的 π - π 作用、烷基侧链间的范德华力作用以及端羟基间的氢键作用;与 **HO-PDI-OH** 相比,探针 **UPy-PDI-UPy** 的端基为脲基嘧啶酮,能够提供具有方向性的四重氢键,在分子聚集时一定程度上减弱花二酰亚胺片段间的 π - π 作用,使部分分子倾向于“肩并肩”排列,从而在一定程度上减弱分子间的聚集作用(图3(c)、(d))。

3.4 荧光探针在聚集态的光物理性质及溶剂蒸气响应性质

在固态下,两种探针均为棕褐色粉末,发光波长与溶液中相比进一步红移,主要发射峰分别位于 685 nm($\tau=2.86$ ns)和 680 nm($\tau=7.02$ ns),在荧光灯下发光颜色呈现红光(图4和补充文件图S10)。其中,探针 **HO-PDI-OH** 粉末的发光波长与 **UPy-PDI-UPy** 相比进一步红移,且荧光寿命缩短,说明端基结构对苯二酰亚胺衍生物分子在聚集态的分子间相互作用有重要影响,**HO-PDI-OH** 分子间堆积更加紧

密。由于脲基嘧啶酮提供多重氢键的方向性,与羟基端基相比,在一定程度上减弱花二酰亚胺片段间的堆积作用。另一方面,端基提供的空间限域效应及分子间相互作用力预示这两种粉末样品对溶剂蒸气的响应及识别能力会有差异。

进一步地,利用荧光光谱对探针在聚集态下对苯系物的识别能力进行研究。利用不同溶剂的蒸气对粉末进行熏蒸处理,如图4(a)、(c)所示,探针 **HO-PDI-OH** 的粉末在溶剂蒸气熏蒸后,荧光强度均发生明显的增强,同时光谱波长基本保持不变,说明溶剂分子能够快速有效地渗透至粉末内部,破坏导致荧光猝灭的分子间相互作用,增强荧光。其中,不同的溶剂分子由于体积、极性不同,对花二酰亚胺分子间相互作用的解离能力不同,导致荧光强度增幅不同。荧光强度按照石油醚(PE)、苯(BZ)、二氯甲烷(MC)、甲苯(TL)到二甲苯(XY)的顺序增强,说明花二酰亚胺侧链及端基的空间限域效应对不同溶剂分子具有选择性响应的特性。该结果证明,探针 **HO-PDI-OH** 的粉末能够对苯蒸气产生识别作用,但是选择性不够强。

对探针 **UPy-PDI-UPy** 的粉末做相同溶剂蒸

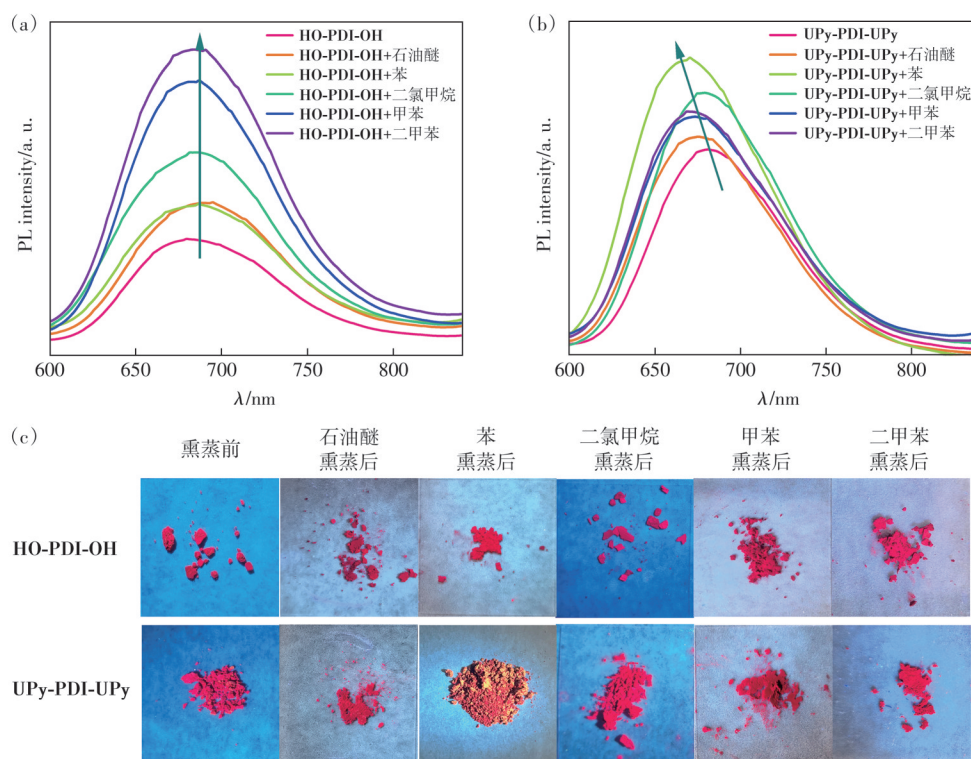


图4 探针 **HO-PDI-OH**(a)、**UPy-PDI-UPy**(b)粉末用不同有机溶剂蒸气熏蒸的荧光光谱;(c)相应粉末在紫外灯下的荧光照片

Fig.4 Fluorescent spectra of powder samples of **HO-PDI-OH**(a), **UPy-PDI-UPy**(b). (c)Fluorescent images under a UV-light under treatment of organic solvent vapor

气识别实验,结果如图 4(b)、(c)所示。与 **HO-PDI-OH** 不同,带有脲基嘧啶酮端基的 **UPy-PDI-UPy** 在不同溶剂蒸气熏蒸处理后,荧光光谱强度变化的敏感性减弱,但是荧光波长变化的敏感度增强。发光波长按照石油醚、二氯甲烷、甲苯、二甲苯到苯的顺序发生比较明显的蓝移,最大发射波长从 680 nm 蓝移至 667 nm。特别要指出的是, **UPy-PDI-UPy** 的粉末对苯蒸气表现出明显的高选择性识别,苯蒸气熏蒸后的粉末,其发光强度最高且发光波长蓝移最明显,说明苯分子对 **UPy-PDI-UPy** 分子间相互作用的解离能力最强。从样品的荧光照片也可以明显看出,苯蒸气熏蒸后的样品发光颜色变成橙黄色,与其他溶剂蒸气熏蒸后的样品有肉眼可见的明显差别。上述结果证明,端基结构对分子在聚集态的堆积方式和对茈二酰亚胺基团的空间约束作用对溶剂蒸气的识别

能力具有决定性的作用。

3.5 柔性荧光传感器对不同溶剂蒸气的响应性质

在上述研究结果的基础上,将两种荧光探针分别负载到聚氨酯基质中,制备成柔性荧光传感器 **S1** 和 **S2**。探针 **HO-PDI-OH** 与 **UPy-PDI-UPy** 的团聚体呈不规则形状的微米颗粒分散在聚氨酯基质中(补充文件图 S11)。如图 5(a)所示,传感器 **S1** 的发光峰位于 645 nm ($\tau=22.38$ ns)处,还有两个肩峰分别位于 589 nm ($\tau=6.98$ ns)和 548 nm ($\tau=3.03$ ns)(补充文件图 S12(a)),意味着在传感器 **S1** 中,探针 **HO-PDI-OH** 分子的存在形式包括聚集态、激基缔合物和单体形式。与粉末状态相比,探针分子的聚集程度有所下降,说明聚氨酯基质能够有效调控探针分子的聚集状态,其提供的空间限域作用能够提高分子的分散程度。

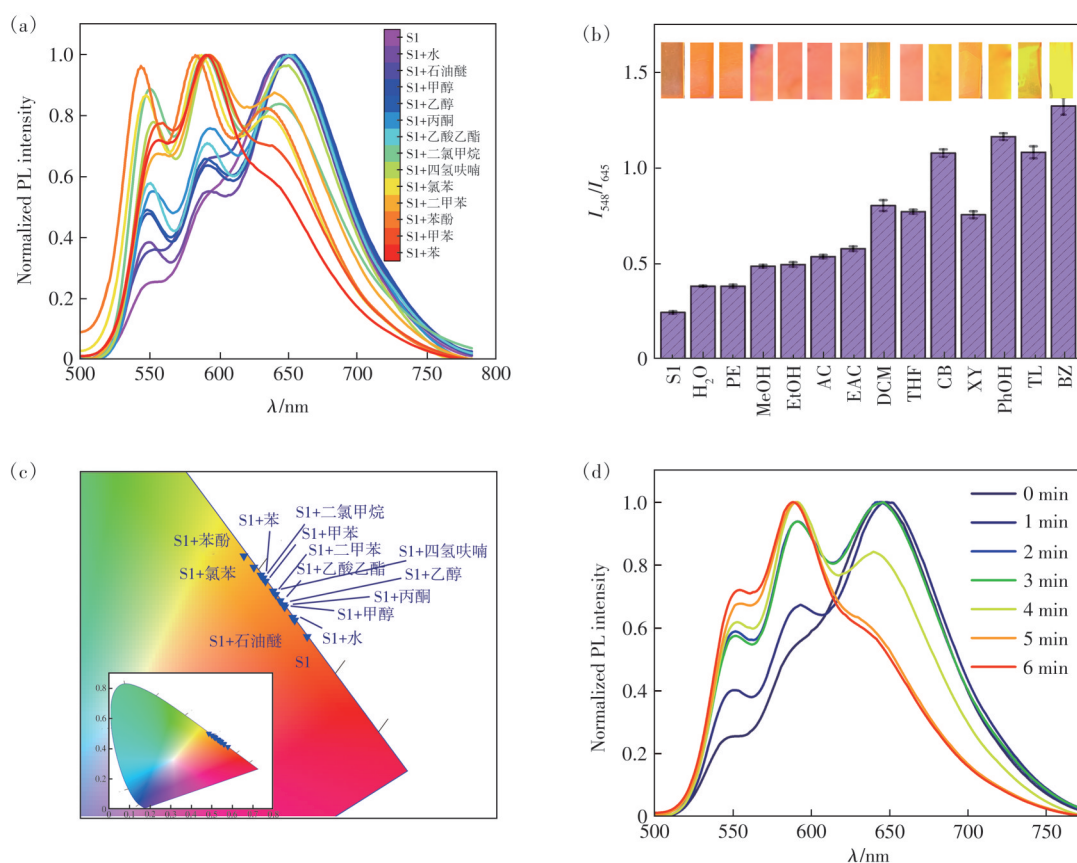


图5 传感器 **S1** 在不同溶剂熏蒸作用下的荧光光谱(a), 荧光光谱 I_{548}/I_{645} 的值与传感器荧光照片(b), 荧光光谱的色坐标(c); (d) 传感器 **S1** 与苯蒸气作用不同时间的荧光光谱

Fig.5 Fluorescent spectra (a), fluorescent intensity ratio I_{548}/I_{645} and images (b), CIE coordinates (c) of fluorescent sensor **S1** under treatment of different solvent vapor. (d) Fluorescent spectra of **S1** in benzene vapor under the treatment of different time

将传感器 **S1** 分别置于常见溶剂包括石油醚 (PE)、甲醇 (MeOH)、乙醇 (EtOH)、丙酮 (AC)、乙

酸乙酯 (EAC)、二氯甲烷 (DCM)、四氢呋喃 (THF)、氯苯 (CB)、二甲苯 (XY)、苯酚 (PhOH)、甲

苯(TL)、苯(BZ)及水(H_2O)蒸汽中,如图 5(a)所示,其荧光光谱均对溶剂蒸气产生响应。 S1 在 589 nm 和 548 nm 处的荧光强度显著上升,645 nm 处的荧光强度明显下降,说明溶剂分子能够增大探针分子间的距离,降低探针分子的聚集程度。以单体(548 nm)和激基缔合物(645 nm)荧光强度的比值 I_{548}/I_{645} 作为评判探针分子的解离程度,从图 5(b)中可以看出,荧光传感器在高湿度环境和石油醚中的比值最小,均为 0.36,在甲醇(0.48)、乙醇(0.48)、丙酮(0.53)和乙酸乙酯(0.57)中比值相当,在二氯甲烷(0.80)、四氢呋喃(0.77)和二甲苯(0.77)中的比值稍有提高,从二甲苯、氯苯(1.07)、甲苯(1.07)、苯酚(1.16)到苯(1.31)的比值依次增大,在苯中的比值达到最大,说明苯系溶剂对茈二酰亚胺分子聚集体的解离能力强于石油醚、甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷及四氢呋喃等非苯系溶剂,且苯的解离能力最强,这可能是苯系溶剂分子与茈二酰亚胺分子间较强的相互作用与分子尺寸大小匹配协同作用的结果。从传感器的荧光照片(图 4(b))及光谱的 CIE 坐标(图

5(c))也可看出,从石油醚到苯, S1 发光颜色逐渐从橙红(CIE(0.57,0.40))变为黄色(CIE(0.52,0.48)),实现了对苯的高选择性检测。

探针的荧光响应时间是评估检测性能的另一关键参数。为研究传感器对苯系物溶剂的敏感性,将其在苯蒸气中熏蒸不同时长后表征其荧光光谱变化,研究传感器对苯溶剂检测的响应时间。如图 5(d)所示,随时间延长,645 nm 处的发射峰强度逐渐降低,548 nm 处的发射峰强度逐渐升高,到 5 min 后基本达到稳定状态,说明苯分子渗透到聚氨酯基质并解离荧光探针 HO-PDI-OH 聚集体的过程可以在较短时间达到平衡,证明了传感器检测的快捷特性。

基于 UPy-PDI-UPy 荧光探针的传感器 S2 检测常见溶剂蒸气的结果如图 6 所示。原始状态下, S2 的发光峰分别位于 545 nm ($\tau=4.47$ ns)、585 nm ($\tau=5.57$ ns) 和 645 nm ($\tau=14.86$ ns) (图 6(a)和补充文件图 S12(b)),强度随波长延长依次递减。与 S1 相比, S2 中荧光探针单体发光峰的相对强度明显增强,聚集体发光的相对强度明

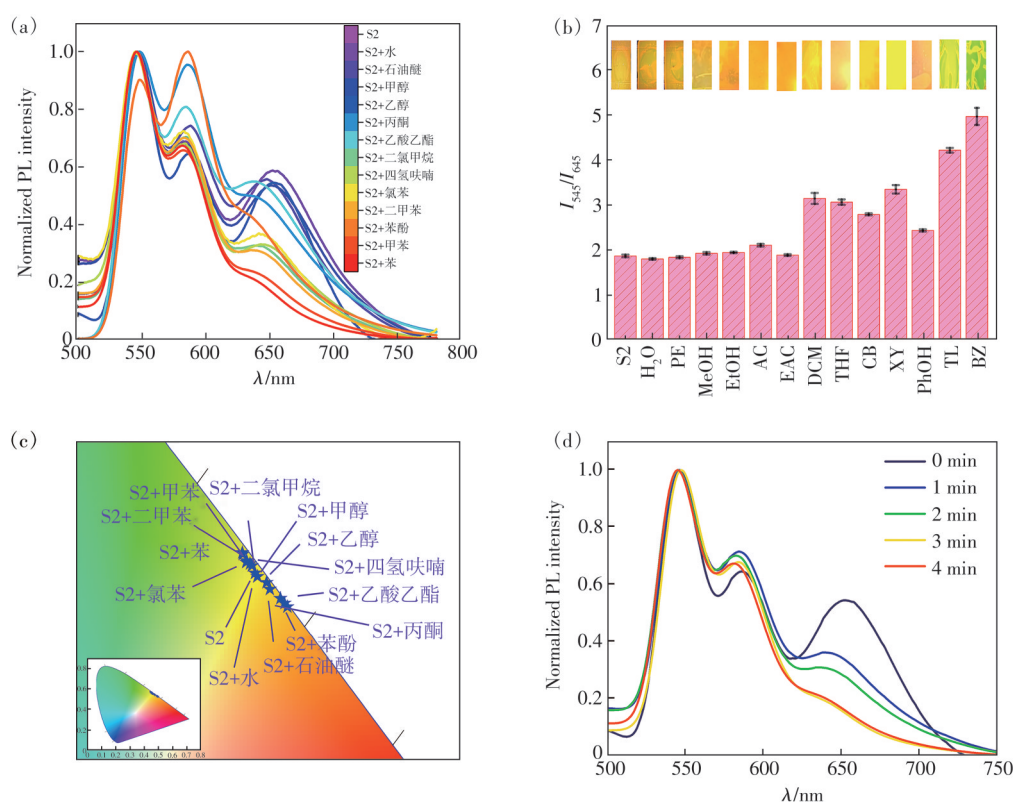


图 6 传感器 S2 在不同溶剂熏蒸作用下的荧光光谱(a), 荧光光谱 I_{545}/I_{645} 的值与传感器荧光照片(b), 荧光光谱的色坐标(c); (d) 传感器 S2 与苯蒸气作用不同时间的荧光光谱

Fig.6 Fluorescent spectra(a), fluorescent intensity ratio I_{545}/I_{645} and images(b), CIE coordinates(c) of fluorescent sensor S2 under treatment of different solvent vapor. (d) Fluorescent spectra of S2 in benzene vapor under the treatment of different time

显减弱。单体(545 nm)和激基缔合物(645 nm)荧光强度的比值 I_{545}/I_{645} 为 1.84, 说明在传感器 S2 中, 荧光探针 UPy-PDI-UPy 的存在形式主要包括单体和激基缔合物, 且激基缔合物的占比明显低于探针 HO-PDI-OH 在传感器 S1 的比例, 进一步证明 UPy 端基对 PDI 分子间以“肩并肩”形式为主导的空间限域效应仍然存在。

将传感器 S2 分别用常用有机溶剂石油醚、甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷、四氢呋喃、氯苯、二甲苯、苯酚、甲苯、苯及水蒸汽熏蒸, 除在水蒸汽和石油醚蒸气作用下光谱基本保持稳定外, UPy-PDI-UPy 单体发光峰的相对强度基本保持不变, 但激基缔合物的发射峰强度下降, 说明上述溶剂分子均表现出对荧光探针 UPy-PDI-UPy 分子聚集体的解离能力。其中, 在非苯系溶剂如甲醇、乙醇、丙酮和乙酸乙酯蒸气中, 激基缔合物的发光强度下降幅度较小; 在二氯甲烷和四氢呋喃蒸气中下降幅度增加, 在苯系溶剂如氯苯、二甲苯、苯酚、甲苯及苯中表现出明显下降。如图 6(b) 所示, S2 在不同溶剂熏蒸条件下发光光谱 I_{545}/I_{645} 的比值进一步反映光谱的变化。在水(1.77)、石油醚(1.82)、甲醇(1.90)、乙醇(1.92)、丙酮(2.08)和乙酸乙酯(1.86)中的比值和 S2 自身(1.84)相差较小, 在四氢呋喃(3.05)和二氯甲烷(3.13)蒸气中 I_{545}/I_{645} 的比值有了明显增加, 在苯系溶剂蒸气中从苯酚(2.41)、氯苯(2.77)、二甲苯(3.33)、甲苯(4.20)到苯(4.96), I_{545}/I_{645} 的比值逐渐增大, 在苯蒸气中达

到最大值。从传感器的荧光照片(图 6(b))和光谱的 CIE 坐标(图 6(c))也可以明显观察到发光颜色的变化, 传感器 S2 的发光从起始状态的橙色(CIE(0.47, 0.52))逐渐过渡到明黄、黄绿色, 在苯蒸气中呈现明亮的绿色发光(CIE(0.43, 0.56)), 表现出对苯蒸气明显的高选择性识别。与传感器 S1 相比, S2 在上述溶剂蒸气作用下荧光颜色从橙色过渡到绿色, 荧光变色域更广, 对于可视化检测而言, 辨识度更高、识别效果更明显。进一步地, 通过时间依赖的荧光光谱还可以发现, 传感器 S2 在苯蒸气作用下荧光光谱在 3 min 后基本达到平衡(图 6(d)), 说明其比 S1 的检测速度更快, 证明 UPy 端基与溶剂分子的协同作用对荧光探针分子聚集体的解离能力及解离速度均具有决定性影响。

进一步地, 为了计算传感器 S1 和 S2 的最低检测限, 分别测定在不同苯蒸气浓度(0~6 mg/L)条件下传感器在 545 nm 和 645 nm 处荧光强度的比值并做图。如图 7 所示, 探针的荧光强度比值随苯蒸气的浓度变化呈现良好的线性关系, 经过数据拟合可得到线性回归方程 $y=0.42x-0.004$ (S1) 和 $0.59x-0.007$ (S2) (线性相关系数 $R^2=0.99$)。根据一般仪器的最小检出浓度计算公式 $C_m=3\sigma_{bi}/m$, 通过计算得到 S1 和 S2 检测限分别为 11.2 $\mu\text{mol/L}$ 和 8.1 $\mu\text{mol/L}$, 表明传感器 S1 和 S2 均具有较高的灵敏度, 且 S2 的灵敏度高于 S1, 再次证明多重氢键脲基嘧啶酮端基对花二酰亚胺荧光探针分子聚集体的空间调控作用。

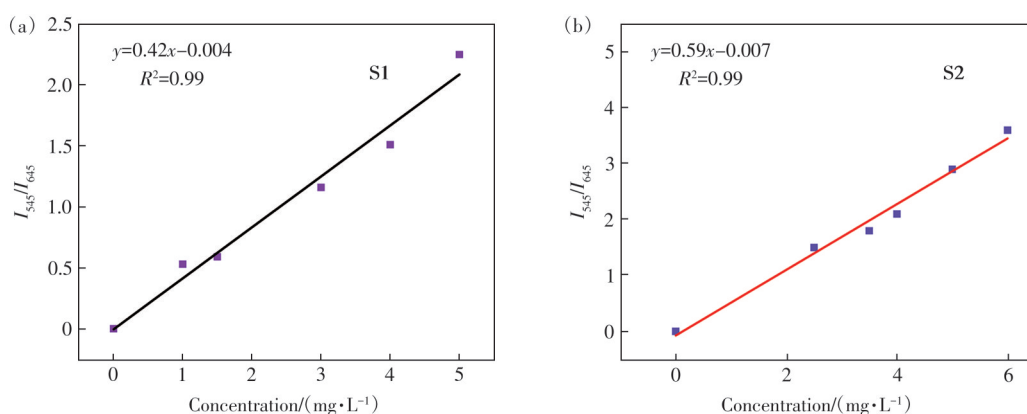


图 7 荧光传感器 S1(a)和 S2(b)荧光相对强度与苯蒸气浓度的关系及数据拟合直线

Fig.7 Fluorescent intensity ratio I_{545}/I_{645} with the concentration of benzene vapor and the corresponding fitting line of S1 (a), S2(b)

根据上述实验结果, 聚氨酯基柔性荧光传感器的作用机制总结如图 8 所示。在传感器 S1 中, HO-PDI-OH 探针主要以聚集体形式存在, 多数探针分子以面对面的方式排列, 分子间相互

作用较强, 表现出橙色发光。与苯蒸气接触后, 苯分子诱导聚集体解离, 单体发光增强, 聚集体发光减弱, 产生由橙色向黄色的荧光颜色变化。相对而言, UPy-PDI-UPy 探针在传感器 S2 的聚

氨酯基质中主要以紧密肩并肩的堆叠结构存在, 聚集体比例相对较少。与苯蒸气作用后, 由于苯分子对探针聚集体的解离作用, 单体发光占据主导地位, 荧光信号产生由橙色向绿色的

明显颜色变化。由此可见, 探针在聚氨酯基质中的聚集态形态对其对苯系蒸气的响应行为起到了关键作用, 为调控传感器的检测灵敏度提供了重要依据。

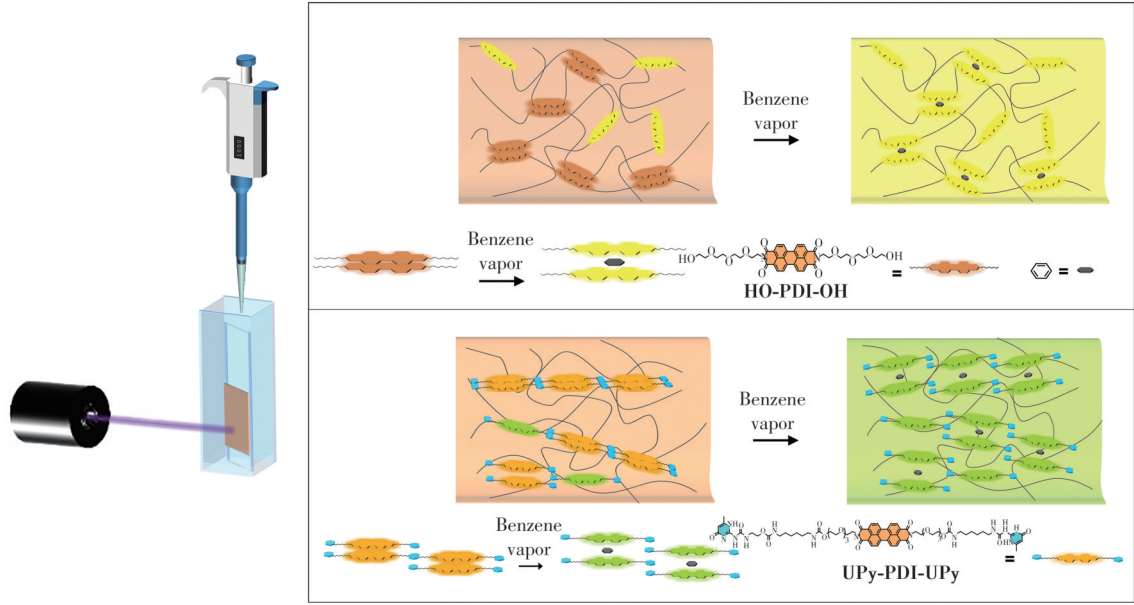


图8 传感器S1(上)和传感器S2(下)的荧光检测苯作用机制示意图

Fig.8 Schematic diagram of the fluorescence detection mechanism of S1(upper) and S2(down)

4 结 论

本文设计合成了两种基于花二酰亚胺衍生物的荧光探针 **HO-PDI-OH** 和 **UPy-PDI-UPy**, 通过荧光探针分子的端基结构调控分子间相互作用及发光性质。结果证明, 与端羟基 **OH** 相比, 能提供多重氢键相互作用的脲基嘧啶酮端基 **UPy** 能够提供更强的空间限域效应, 诱导分子多采用“肩并肩”的形式聚集。在溶液中相同浓度条件下, 探针 **UPy-PDI-UPy** 激基缔合物与单体发光强度的比值明显低于 **HO-PDI-OH**。根据聚集体-激基缔合物-单体相互转换原理, 在粉末聚集态下, 两种探针都对石油醚、苯、二氯甲烷、甲苯及二甲苯溶剂蒸气产生荧光响应, **HO-PDI-OH** 主要表现为荧光强度增加, 而 **UPy-PDI-UPy** 主要表现为荧光波长蓝移。其中, 苯蒸气使荧光蓝移

效应最明显, 通过从橙红光到橙黄光的转变实现对苯蒸气的高选择性识别。将两种探针分子分别与聚氨酯基质复合, 利用聚氨酯高分子链与探针分子端基协同提供的空间限域效应, 制备的柔性荧光传感器在溶剂蒸气作用下均表现出聚集体发光强度明显降低, 发光颜色按照石油醚、二氯甲烷、二甲苯、甲苯、苯的顺序逐渐蓝移的特性, 实现对苯系蒸气的高选择性检测。其中, 基于 **UPy-PDI-UPy** 的传感器发光颜色改变的辨识度更高、响应时间更短且检测限更低, 为发展新型苯系物检测用荧光变色型柔性荧光传感器提供了可行的思路。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250203>

参 考 文 献:

- [1] PENG C Y, LAN C H, LIN P C, *et al.* Effects of cooking method, cooking oil, and food type on aldehyde emissions in cooking oil fumes [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2017, 324: 160-167.
- [2] WANG B H, LI S, SUN D X, *et al.* Emission characteristics of benzene series in FCC flue gas [J]. *Chemosphere*, 2023, 328: 138561.

- [3] YI H H, HUANG Y H, TANG X L, *et al.* Characteristics of non-methane hydrocarbons and benzene series emission from commonly cooking oil fumes [J]. *Atmos. Environ.*, 2019, 200: 208-220.
- [4] AKSOY M. Hematotoxicity and carcinogenicity of benzene [J]. *Environ. Health Perspect.*, 1989, 82: 193-197.
- [5] ZHANG X M, XUE Z G, LI H, *et al.* Ambient volatile organic compounds pollution in China [J]. *J. Environ. Sci.*, 2017, 55: 69-75.
- [6] SIEGEL R L, MILLER K D, FUCHS H E, *et al.* Cancer statistics, 2022 [J]. *CA Cancer J. Clin.*, 2022, 72(1): 7-33.
- [7] DENG B L, HOU K H, CHEN Y Y, *et al.* Quantitative detection, sources exploration and reduction of in-cabin benzene series hazards of electric buses through climate chamber experiments [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2021, 412: 125107.
- [8] 俞博凡, 温丽丽, 宋永会, 等. 膜进样/飞行时间质谱实时分析水源水中挥发性有机污染物 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(8): 2259-2262.
- YU B F, WEN L L, SONG Y H, *et al.* Realtime analysis of volatile organic compounds in source water by membrane inlet/time-of-flight mass spectrometry [J]. *Spectrosc. Spectanal.*, 2011, 31(8): 2259-2262. (in Chinese)
- [9] CHENG Z Y, MO W Q, CHEN Y, *et al.* A new strategy for selective fluorescence detection of benzaldehyde and nitrobenzene [J]. *Microchem. J.*, 2022, 172: 106896.
- [10] LI Q B, WANG X F, WANG X Y, *et al.* Tube-type passive sampling of cyclic volatile methyl siloxanes (cVMSs) and benzene series simultaneously in indoor air: uptake rate determination and field application [J]. *Environ. Sci. Processes Impacts*, 2020, 22(4): 973-980.
- [11] GAO M, LI S W, LIN Y H, *et al.* Fluorescent light-up detection of amine vapors based on aggregation-induced emission [J]. *ACS Sens.*, 2016, 1(2): 179-184.
- [12] BASABE-DESMONTS L, REINHOUDT D N, CREGO-CALAMA M. Design of fluorescent materials for chemical sensing [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36(6): 993-1017.
- [13] VENDRELL M, ZHAI D T, ER J C, *et al.* Combinatorial strategies in fluorescent probe development [J]. *Chem. Rev.*, 2012, 112(8): 4391-4420.
- [14] MA D X, LI B Y, ZHOU X J, *et al.* A dual functional MOF as a luminescent sensor for quantitatively detecting the concentration of nitrobenzene and temperature [J]. *Chem. Commun.*, 2013, 49(79): 8964-8966.
- [15] SUN F, LIU H Z, CHEN J, *et al.* Ultrafast detection of an amphetamine-type derivative employing benzothiadiazole-based Zr-MOF: fluorescence enhancement by locking the host molecular torsion [J]. *Microchem. J.*, 2024, 199: 110039.
- [16] LI W B, LIANG G, CHEN D J, *et al.* Metal-organic framework based sensors for benzene vapor [J]. *Chem. Eur. J.*, 2024, 30(26): e202304334.
- [17] LI W B, WU Y, ZHONG X F, *et al.* Fluorescence enhancement of a metal-organic framework for ultra-efficient detection of trace benzene vapor [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(24): e202303500.
- [18] LIU K C, ZHANG Z Y, SHAN C X, *et al.* A flexible and superhydrophobic upconversion-luminescence membrane as an ultrasensitive fluorescence sensor for single droplet detection [J]. *Light Sci. Appl.*, 2016, 5(8): e16136.
- [19] HEIKENFELD J, JAJACK A, ROGERS J, *et al.* Wearable sensors: modalities, challenges, and prospects [J]. *Lab Chip*, 2018, 18(2): 217-248.
- [20] LEE C K, BEIERMANN B A, SILBERSTEIN M N, *et al.* Exploiting force sensitive spiropyrans as molecular level probes [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(10): 3746-3752.
- [21] YAMAKADO T, SAITO S. Ratiometric flapping force probe that works in polymer gels [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(6): 2804-2815.
- [22] NIU Y Q, ZHANG B K, GALLUZZI M. An amphiphilic aggregate-induced emission polyurethane probe for *in situ* actin observation in living cells [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, 582: 1191-1202.
- [23] CRENSHAW B R, WEDER C. Self-assessing photoluminescent polyurethanes [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(26): 9581-9589.
- [24] LENDLEIN A, KELCH S. Shape-memory polymers [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41(12): 2034-2057.
- [25] LENG J S, LAN X, LIU Y J, *et al.* Shape-memory polymers and their composites: stimulus methods and applications [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2011, 56(7): 1077-1135.
- [26] HU J L, ZHU Y, HUANG H H, *et al.* Recent advances in shape-memory polymers: structure, mechanism, functionality, modeling and applications [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2012, 37(12): 1720-1763.

- [27] WU D Y, MEURE S, SOLOMON D. Self-healing polymeric materials: a review of recent developments [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2008, 33(5): 479-522.
- [28] 李庚, 李洁, 姜泓宇, 等. 力刺激响应发光聚合物 [J]. *化学进展*, 2022, 34(10): 2222-2238.
LI G, LI J, JIANG H Y, *et al.* Mechano-responsive luminescent polymers [J]. *Prog. Chem.*, 2022, 34(10): 2222-2238. (in Chinese)
- [29] HAN Y S, KONG X, BAO R, *et al.* Excitation-dependent photostability and high fluorescence quantum yield of Cr-doped carbon polymer dots for sensors, anticounterfeiting inks, and light-emitting devices [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2024, 7(2): 1674-1683.
- [30] YANG H, LI M Q, ZHAO W J, *et al.* Photoresponsive aggregation-induced emission polymer film for anti-counterfeiting [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2021, 32(12): 3882-3885.
- [31] ZHANG M L, DING N N, LAI F Y, *et al.* Nonplanar perylene monoimide-based fluorescent film for enhanced BTX sensing [J]. *Chin. J. Chem.*, 2021, 39(8): 2088-2094.
- [32] KOU D H, MA W, ZHANG S F, *et al.* BTEX vapor detection with a flexible MOF and functional polymer by means of a composite photonic crystal [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(10): 11955-11964.
- [33] ZHAO X Z, LIANG Y, WANG T, *et al.* Self-assembled porous nanoparticles based on silicone polymers with aggregation-induced emission for highly sensitive detection of nitroaromatics [J]. *Polym. Chem.*, 2021, 12(48): 7016-7022.
- [34] XU C Y, ZHAO X Y, WANG C Y, *et al.* Hollow fiber sensors with a turn-on fluorescence response, recycling, and water proofing for monitoring benzene series [J]. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2024, 6(16): 9794-9805.
- [35] LUO S X L, LIN C J, KU K H, *et al.* Pentiptycene polymer/single-walled carbon nanotube complexes: applications in benzene, toluene, and *O*-xylene detection [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(6): 7297-7307.
- [36] LU T, CHEN F W. Quantitative analysis of molecular surface based on improved Marching Tetrahedra algorithm [J]. *J. Mol. Graphics Modell.*, 2012, 38: 314-323.
- [37] LU T, CHEN F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *J. Comput. Chem.*, 2012, 33(5): 580-592.
- [38] EMAMIAN S, LU T, KRUSE H, *et al.* Exploring nature and predicting strength of hydrogen bonds: A correlation analysis between atoms-in-molecules descriptors, binding energies, and energy components of symmetry-adapted perturbation theory [J]. *J. Comput. Chem.*, 2019, 40(32): 2868-2881.
- [39] MICHELETTI C, SOLDATI L, WEDER C, *et al.* Mechanochromic polyolefin elastomers [J]. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2024, 6(11): 6572-6580.
- [40] TRAEGER H, SAGARA Y, KIEBALA D J, *et al.* Folded perylene diimide loops as mechanoresponsive motifs [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(29): 16191-16199.
- [41] LIU J, ZHANG Y B, ZHANG C H, *et al.* Perylene diimide-based supramolecular polymer with temperature-sensitive ratiometric fluorescence responsiveness in solution and gels [J]. *Mater. Adv.*, 2020, 1(5): 1330-1336.



耿向东(1983-),男,山西交城人,博士,正高级工程师,2025年于郑州大学获得博士学位,主要从事有毒有害物质检测的研究。

E-mail: gengxd_cool@126.com



李洁(1980-),女,山西太原人,博士,副教授,2012年于北京航空航天大学获得博士学位,主要从事有机荧光材料的研究。

E-mail: lijie01@tyut.edu.cn



汤克勇(1964-),男,河南孟州人,博士,教授,1998年于四川大学获得博士学位,主要从事高分子材料的研究。

E-mail: kytang@zzu.edu.cn