

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-08

## 用于氟离子检测的芘酰亚胺荧光探针

刘俊杰<sup>1,2†</sup>, 王茂隆<sup>1,3†</sup>, 曲雅茹<sup>1</sup>, 涂家骏<sup>1</sup>, 田凯丽<sup>1</sup>,  
韩 焯<sup>2\*</sup>, 任相魁<sup>1,3\*</sup>

(1. 天津大学化工学院 天津市膜科学与海水淡化技术重点实验室, 天津 300350;  
2. 天津大学合成生物与生物制造学院, 天津 300350;  
3. 天津大学浙江研究院, 宁波 315201)

**摘要:** 氟离子在生命健康与环境安全中有着双重作用, 实现对其快速、高灵敏及高选择性的检测具有重要意义。本文制备了新型的芘酰亚胺衍生物(PyDI-APTMS)用于检测氟离子。采用核磁共振谱图、荧光光谱和紫外-可见吸收光谱等手段对探针的分子结构、光物理性质、氟离子检测性能以及传感机理进行了研究。实验结果表明, 氟离子的加入会引发PyDI-APTMS的Si-O键断裂, 进而导致芘酰亚胺芳核的聚集, 引起荧光猝灭, 最终实现对氟离子的快速定量检测, 检测限为 $0.36 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该探针在氟离子的可视化检测和复杂环境中的定量分析方面具有潜在应用价值。

**关键词:** 芘酰亚胺; 氟离子; 硅氧烷; 荧光探针

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260106

CSTR: 32170.14.CJL.20260106

## A Pyrene Diimide Fluorescent Probe for Fluoride Ion Detection

LIU Junjie<sup>1,2†</sup>, WANG Maolong<sup>1,3†</sup>, QU Yaru<sup>1</sup>, TU Jiajun<sup>1</sup>, TIAN Kaili<sup>1</sup>,  
HAN Ye<sup>2\*</sup>, REN Xiangkui<sup>1,3\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin Key Laboratory of Membrane Science and Desalination Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China;  
2. School of Synthetic Biology and Biomanufacturing, Tianjin University, Tianjin, 300350, P. R. China;  
3. Zhejiang Institute of Tianjin University, Ningbo 315201, China)  
\* Corresponding Authors, E-mail: hanye@tju.edu.cn; renxiangkui@tju.edu.cn

**Abstract:** Fluoride ions play a dual role in human health and environmental safety, making rapid, sensitive, and selective detection highly significant. In this work, a novel pyrene diimide derivative (PyDI-APTMS) was synthesized for the detection of fluoride ions. The molecular structure, photophysical properties, fluoride sensing performance, and sensing mechanism were systematically investigated using nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, fluorescence spectroscopy, and ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectroscopy. The results demonstrate that the addition of fluoride ions induces the cleavage of Si-O bonds in PyDI-APTMS, leading to the aggregation of the pyrene diimide core and pronounced fluorescence quenching. This enables rapid and quantitative detection of fluoride ions, with a detection limit of  $0.36 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . The probe exhibits promising potential for visual detection of fluoride ions and quantitative analysis in complex environments.

**Keywords:** pyrene diimide; fluoride ions; siloxane; fluorescent probe

收稿日期: 2026-03-29; 修订日期: 2026-04-11

基金项目: 国家自然科学基金(22175129); 宁波市“科创甬江2035”重点研发计划国际科技合作项目(2024H017); 天津市重点研发计划项目(25YFXTZH00420, 25YFGKHZ00060)

Supported by National Natural Science Foundation of China(22175129); the International Sci-tech Cooperation Project Under the “Innovation Yongjiang 2035” Key R&D Programme(2024H017); the Key Research and Development Program of Tianjin (No. 25YFXTZH00420, 25YFGKHZ00060)

## 1 引 言

微量阴离子在生命科学、化工和环境等领域中具有重要作用<sup>[1-4]</sup>,因此开发选择性识别特定阴离子的传感器具有重要的应用价值<sup>[5-6]</sup>。其中,氟离子在生命健康与环境科学中具有双重作用:适量摄入有助于牙齿和骨骼健康;但过量则会引发氟骨症、氟斑牙,甚至损伤肝肾和神经系统<sup>[7-9]</sup>。因此,实现对氟离子的快速、高选择性及高灵敏度检测对于环境监测、食品安全及疾病预防有着重要意义。目前,氟离子的检测方法主要包括离子色谱法<sup>[10]</sup>、电化学法<sup>[11]</sup>、比色法<sup>[12]</sup>和荧光法<sup>[13]</sup>等。其中,荧光法因操作简便、响应迅速等优点,展现出良好的应用前景<sup>[14-18]</sup>。

在氟离子荧光探针的研究中,基于特异性化学反应构建的反应型探针因其高选择性受到关注<sup>[19-20]</sup>。其中,利用氟离子与硅原子之间的强亲和力诱导 Si-O 键断裂,进而调控探针的聚集态或光物理性质是设计氟离子探针的有效策略之一<sup>[21-23]</sup>。多环芳烃酰亚胺类化合物因其具有高稳定性、长荧光寿命及优异的吸电子能力,被广泛应用于有机半导体和传感材料领域<sup>[24-29]</sup>。近年来,芘酰亚胺(PyDI)因其分子尺寸介于萘酰亚胺(NDI)和菲酰亚胺(PDI)之间而受到关注,其结构在提供有效  $\pi$ - $\pi$  相互作用的同时,仍能保持酰亚胺基团对芳环骨架产生足够的吸电子效应<sup>[30-31]</sup>。因此,通过合理设计 PyDI 分子结构,有望构建用于微量氟离子检测的新型荧光探针。

本文将硅氧烷取代基引入芘酰亚胺体系,合成了一种新型芘酰亚胺衍生物 PyDI-APTMS,并对其光物理性质进行了研究。结果表明,氟离子可诱导硅氧烷取代基中 Si-O 键的断裂,进而引发 PyDI 芳核的聚集并导致荧光猝灭,从而实现快速定量检测,检测限低至  $0.36 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

## 2 实 验

### 2.1 试剂和仪器

(3-氨丙基)三(三甲硅氧基)硅烷(95%),上海毕得医药股份有限公司;1-甲基咪唑(98%),上海毕得医药股份有限公司;四丁基氟化铵( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  THF 溶液);天津希恩思生化科技有限公司;四丁基溴化铵(AR),天津市光复精细化工研究所;四丁基碘化铵(AR),天津希恩思生化科技有限公司;四丁基氯化铵(AR),天津希恩思生化科技有

限公司;四丁基高氯酸铵(AR),天津希恩思生化科技有限公司;四丁基醋酸铵(AR),天津希恩思生化科技有限公司;四丁基硫酸铵(AR),天津希恩思生化科技有限公司;其余药品及试剂均购买于天津市江天化工技术有限公司。所有药品购得后直接使用,未经进一步纯化。

采用德国布鲁克公司 AVANCE III 400 MHz 核磁共振谱仪测试样品的核磁共振氢谱( $^1\text{H}$  NMR)及碳谱( $^{13}\text{C}$  NMR),测试溶剂为氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ ),四甲基硅烷(TMS)为内标;采用德国耐驰公司 TG 209 F3 Tarsus 热重分析仪(TGA)研究样品的热稳定性,在氮气氛围下以  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率,从  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  升温至  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  进行测试;使用日本理学 SmartLab(9 KW)X 射线衍射仪(XRD)分析样品的聚集态结构,扫描范围为  $0.5^\circ$ - $30^\circ$ 。紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)由苏州岛津 UV-2600i 紫外-可见分光光度计测定,波长范围为  $250$ - $520 \text{ nm}$ ;荧光发射光谱(PL)采用日本日立 F-2500 荧光光谱仪测定,激发波长  $410 \text{ nm}$ ,发射波长范围为  $430$ - $700 \text{ nm}$ 。动态光散射(DLS)测试采用英国马尔文 Zetasizer Nano ZS 型粒度及 Zeta 电位仪,在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下测定样品的流体动力学粒径。

### 2.2 合成方法

目标产物 PyDI-APTMS 的合成路线如图 1 所示,其中 4,5,9,10-芘四酸二酐参照文献<sup>[32]</sup>的方法制备。将 4,5,9,10-芘四酸二酐( $0.50 \text{ g}$ ,  $1.46 \text{ mmol}$ )与 (3-氨丙基)三(三甲硅氧基)硅烷(APTMS,  $1.24 \text{ g}$ ,  $3.50 \text{ mmol}$ )加入  $250 \text{ mL}$  圆底烧瓶中,以 1-甲基咪唑( $100 \text{ mL}$ )为溶剂,加热至  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  搅拌回流反应  $12 \text{ h}$ 。反应结束后冷却至室温,加入适量饱和氯化钠溶液,析出黑色沉淀。经抽滤收集固

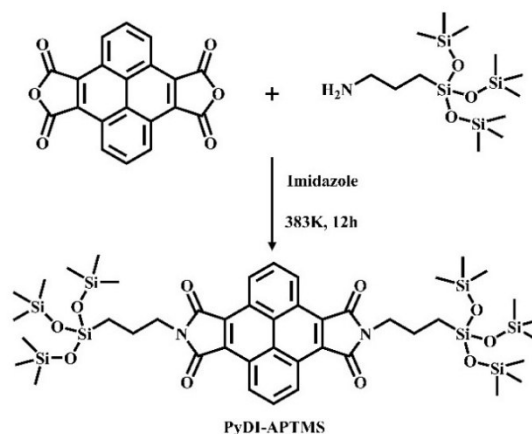


图 1 PyDI-APTMS 的合成路线。

Fig.1 Synthetic route of PyDI-APTMS.

体后,用二氯甲烷溶解,并再次抽滤除去不溶物,合并滤液,经无水硫酸镁干燥后减压除去溶剂,得到粗产物。粗产物经硅胶柱层析纯化(洗脱剂:二氯甲烷/石油醚=1:1, V/V),得到黄色固体 PyDI-APTMS 0.45 g(产率 30.41%)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 目标产物确认

通过<sup>1</sup>H NMR和<sup>13</sup>C NMR验证目标产物结构,如图2所示。<sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(TMS, ppm): 9.44(d, 4H, ArH), 8.26(t, 2H, ArH), 3.81(t, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.86(m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 0.59(t, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 0.11(s, 54H, -CH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(TMS, ppm): 169.23, 128.70, 128.06, 128.01, 126.50, 124.13, 40.95, 23.04, 11.99, 2.21, 1.92, 1.62, 1.17。

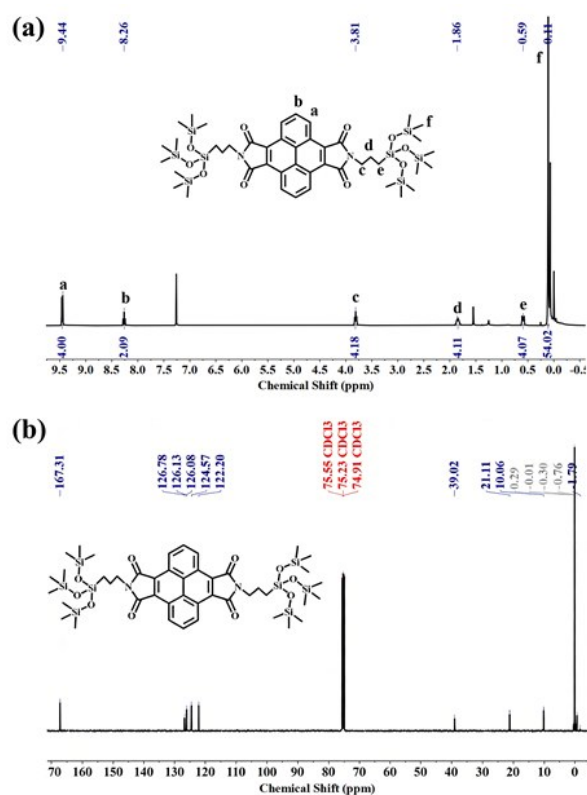


图2 PyDI-APTMS在CDCl<sub>3</sub>中的(a)核磁共振氢谱图和(b)核磁共振碳谱图。

Fig.2 (a)<sup>1</sup>H NMR and(b)<sup>13</sup>C NMR of PyDI-APTMS in CDCl<sub>3</sub>.

#### 3.2 热稳定性及晶体结构表征

通过TGA考察了PyDI-APTMS的热稳定性。如图3(a)所示,当温度升高至346°C时,样品失重5%,表明PyDI-APTMS具有良好的热稳定性。通

过XRD实验对PyDI-APTMS的聚集态结构进行表征。如图3(b)所示,样品在小角及广角区域出现一系列尖锐的衍射峰,说明PyDI-APTMS在固态下具有长程有序的晶体结构。这种有序堆积特征表明PyDI-APTMS分子间可能存在较强的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用。

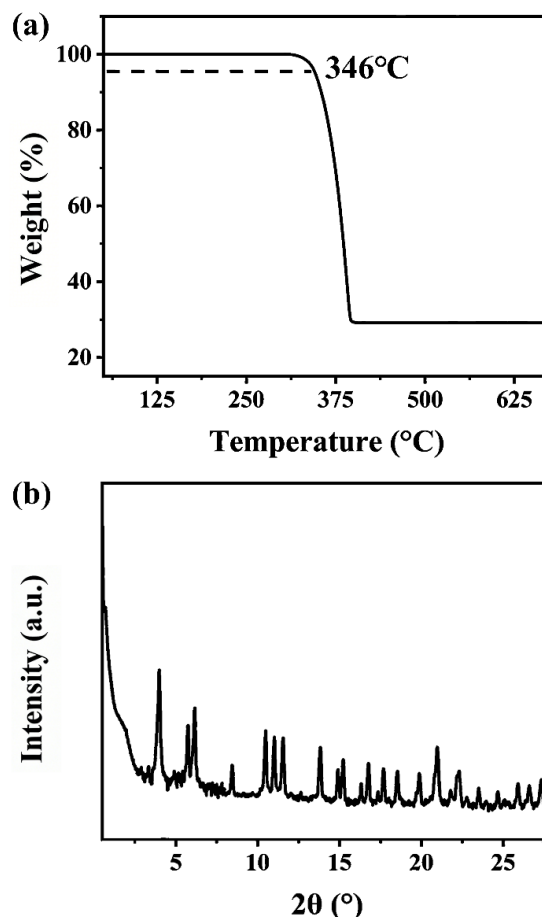


图3 PyDI-APTMS的(a)热失重曲线和(b)X射线衍射谱图。

Fig.3 (a)TGA curve and(b)XRD pattern of PyDI-APTMS.

#### 3.3 光物理性质

为了解PyDI-APTMS的光物理性质和自组装行为,进一步研究了PyDI-APTMS在不同比例水/四氢呋喃混合溶剂中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱,如图4所示。随着不良溶剂水体积分数的增加,PyDI-APTMS在约300 nm和420 nm处的特征吸收峰强度逐渐降低,谱带出现展宽和基线抬升现象,说明PyDI-APTMS分子逐渐自组装并产生聚集体。与此同时,随着水的加入,体系溶剂极性升高,PyDI-APTMS溶解度降低从而发生聚集,该聚集过程一方面增强了分子间相互作用并促进非辐射跃迁,导致荧光猝灭;另一方面,

分子间  $\pi$ - $\pi$  堆积改变了激发态能级结构,引起发射峰红移及谱带展宽。上述结果表明 PyDI-APTMS 的荧光性质对分子聚集状态具有较高敏感性。

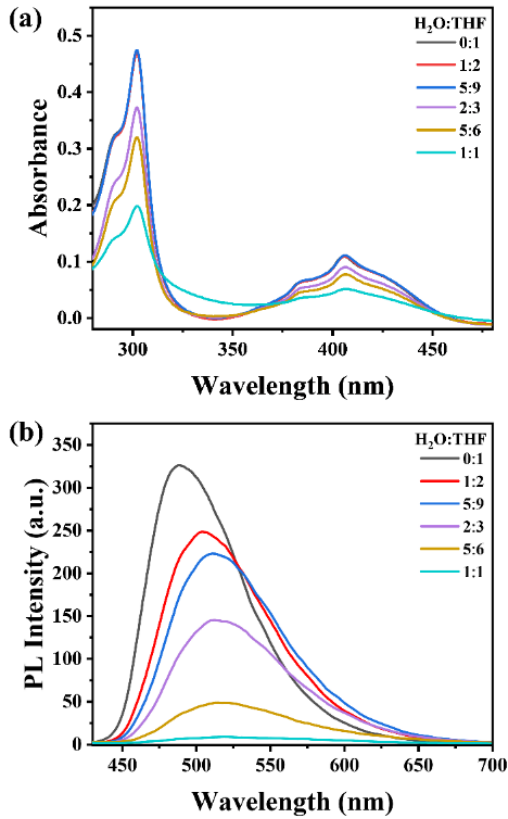


图4 PyDI-APTMS在不同比例水/四氢呋喃混合溶剂中的(a)紫外-可见吸收光谱和(b)荧光发射光谱( $[\text{PyDI-APTMS}] = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$ )。

Fig.4 (a) UV-Vis absorption spectrum and (b) fluorescence emission spectrum of PyDI-APTMS in  $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$  mixtures of different ratios ( $[\text{PyDI-APTMS}] = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$ ).

### 3.4 氟离子检测性能

本研究以四丁基氟化铵作为氟离子源,考察了 PyDI-APTMS 探针对氟离子的检测性能。为获得较好的检测效果,选取浓度为  $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 PyDI-APTMS 四氢呋喃溶液作为标准检测溶液,测定其在加入不同浓度氟离子后的荧光发射光谱,结果如图 5(a) 所示。随着氟离子的加入,溶液荧光强度持续降低,表明探针与氟离子之间可能发生了特异性相互作用并引起了光物理性质的改变。定量分析显示,当加入  $40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氟离子时,溶液荧光发射强度降至初始强度的约 1/13,表明该探针对氟离子具有良好的荧光响应能力。此外,从图 5(a) 中的插图可以看出,在紫外灯照射

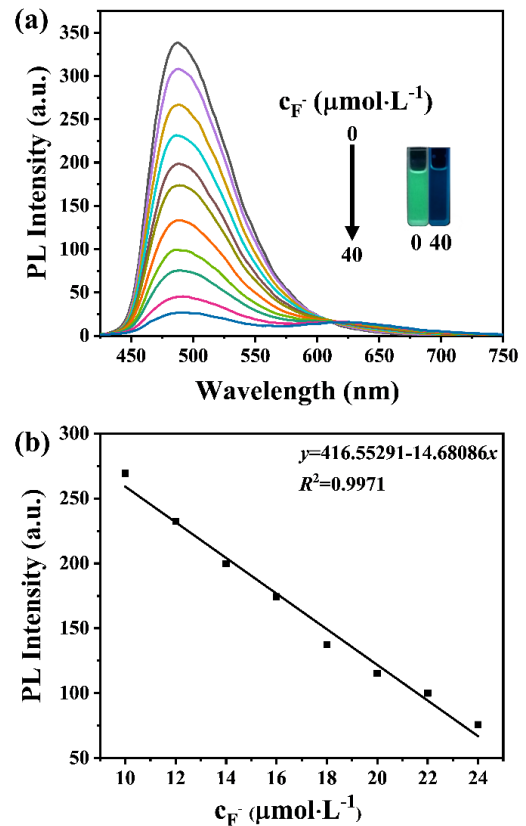


图5 (a)标准检测溶液加入不同浓度氟离子时的荧光发射光谱(插图为 365 nm 紫外灯照射下标准检测液与氟离子浓度为  $40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  检测液的实物对比图); (b)样品在 500 nm 处的荧光强度与氟离子浓度的关系( $[\text{PyDI-APTMS}] = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$ )。

Fig.5 (a) Fluorescence emission spectra of the standard detection solution upon addition of different concentration of  $\text{F}^-$  (Inset: visual change of PyDI-APTMS in the absence and presence of  $\text{F}^-$  ( $40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) under UV light); (b) relationship between the fluorescence intensity at 500 nm and the concentration of  $\text{F}^-$  ( $[\text{PyDI-APTMS}] = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$ ).

下, PyDI-APTMS 标准检测溶液呈现明亮的绿色荧光;而在加入  $40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氟离子后,溶液几乎不再发射荧光。上述现象为氟离子的可视化荧光检测提供了重要依据。

以氟离子浓度为横坐标,以样品在 500 nm 处的荧光发射强度为纵坐标绘制标准曲线,并对其进行线性拟合,结果如图 5(b) 所示。实验结果表明,氟离子浓度在  $10$ - $24 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内时,荧光强度与氟离子浓度之间呈现良好的线性关系( $R^2 = 0.9971$ ,  $k = 14.68$ )。根据 IUPAC 规定的方法 ( $\text{LOD} = 3\sigma / k$ , 其中  $\sigma$  为空白样品 20 次测量的标准偏差,  $k$  为曲线斜率) 计算出 PyDI-APTMS 标准

检测溶液对氟离子的检出限为  $0.36 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。上述结果说明, PyDI-APTMS 荧光探针对氟离子的检测具有灵敏度高、线性范围良好的优点。

此外, 考察了 PyDI-APTMS 探针的稳定性。如图 6 所示, 在未加入氟离子时, 标准检测溶液的荧光强度在 180 min 内基本保持稳定; 加入  $40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氟离子后, 溶液的荧光强度迅速下降, 约 60 min 内达到最低值, 随后在 120 min 内保持稳定。上述结果表明 PyDI-APTMS 探针具有较高的稳定性, 检测结果可靠, 满足实际检测对稳定性的需求。

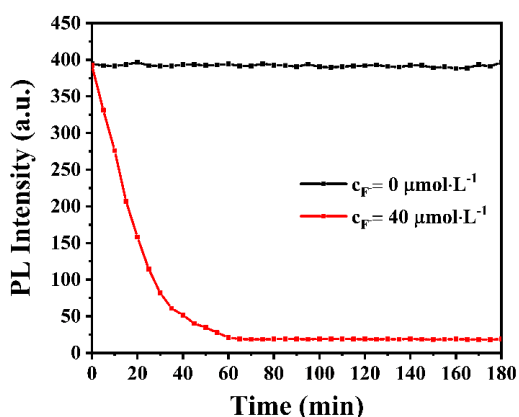


图 6 标准检测溶液加入氟离子前后的荧光强度随时间的变化曲线 ( $[\text{PyDI-APTMS}] = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{F}^-] = 40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$ )。

Fig.6 Fluorescence intensity of the standard detection solution as a function of time before and after the addition of  $\text{F}^-$  ( $[\text{PyDI-APTMS}] = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{F}^-] = 40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$ )。

考虑到实际检测环境的复杂性, 进一步考察了 PyDI-APTMS 荧光探针的选择性和抗干扰能力。如图 7(a) 所示, 在标准检测溶液中分别加入  $40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的不同阴离子 (均以四丁基铵盐形式加入) 后, 溶液的荧光强度与不添加阴离子的空白组相比均未出现显著变化, 只有在加入氟离子后, 荧光才发生显著猝灭, 这一结果充分证明, PyDI-APTMS 探针对氟离子具有优异的选择性。此外, 当氟离子与不同阴离子共存时, 探针的荧光响应与氟离子单独存在时基本一致, 由此可见 PyDI-APTMS 探针抗干扰能力强, 即使在其它阴离子的干扰下也能有效检测氟离子。以上两组实验的荧光实物图像如图 7(b) 所示, 在仅加入不同阴离子时, 体系均表现出较强的荧光; 而当氟离子与不同阴离子共存时, 各体系荧光均明显猝灭, 且与

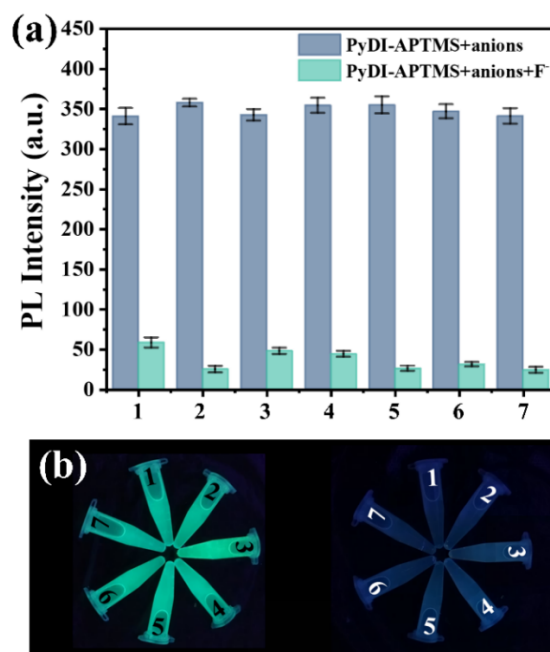


图 7 加入不同阴离子以及同时加入不同阴离子和氟离子后荧光检测液的 (a) 荧光强度 ( $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$ ); (b) 荧光图像 (365 nm 紫外灯), 其中, (1) 空白, (2)  $\text{HSO}_4^-$ , (3)  $\text{Ac}^-$ , (4)  $\text{ClO}_4^-$ , (5)  $\text{Cl}^-$ , (6)  $\text{I}^-$ , (7)  $\text{Br}^-$ 。(溶液: 四氢呋喃,  $[\text{PyDI-APTMS}] = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{F}^-] = [\text{anions}] = 40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig.7 (a) Fluorescence intensity ( $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$ ) and (b) fluorescence images (365 nm ultraviolet lamp) of the fluorescent detection solutions upon addition of different interfering anions, and upon simultaneous addition of different interfering anions and  $\text{F}^-$ . (1) Blank, (2)  $\text{HSO}_4^-$ , (3)  $\text{Ac}^-$ , (4)  $\text{ClO}_4^-$ , (5)  $\text{Cl}^-$ , (6)  $\text{I}^-$ , (7)  $\text{Br}^-$ . (Solvent: THF,  $[\text{PyDI-APTMS}] = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{F}^-] = [\text{anions}] = 40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

单独加入氟离子时的响应趋势基本一致。该结果与图 7(a) 中的荧光强度变化相一致, 直观表明其他阴离子的存在不会显著干扰探针对氟离子的识别, 进一步证明了 PyDI-APTMS 对氟离子具有良好的选择性和抗干扰能力。上述结果表明, PyDI-APTMS 在复杂实际样品体系中对氟离子的检测具有重要的应用潜力。

### 3.5 传感机理研究

采用动态光散射对加入氟离子前后体系的粒径分布进行了表征, 结果如图 8 所示。未加入氟离子时, 探针分子在四氢呋喃溶液中主要以单分子或小尺寸聚集体形式均匀分散, 平均粒径约为  $19.66 \text{ nm}$ ; 而在加入  $40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氟离子后, 体系中明显形成了粒径约为  $139.50 \text{ nm}$  的大尺寸聚集

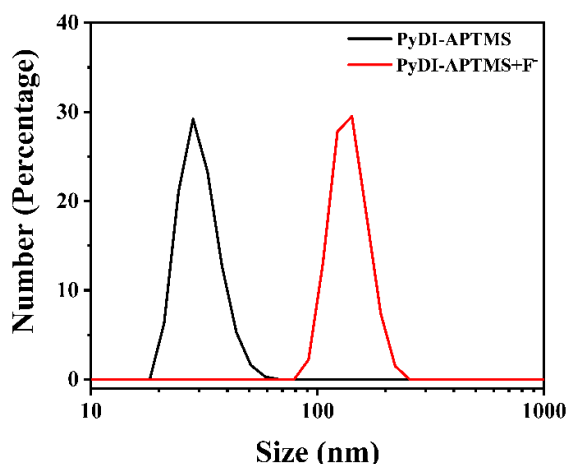


图8 PyDI-APTMS ( $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )加入氟离子 ( $40 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )前后的动态光散射尺寸分布图。

Fig.8 DLS size distribution of PyDI-APTMS ( $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) before and after the addition of  $\text{F}^-$  ( $40 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

体,粒径显著增大,证明了氟离子能够有效诱导PyDI-APTMS荧光探针分子发生聚集。

基于荧光响应、选择性及粒径变化等实验结果,推测PyDI-APTMS荧光探针对氟离子的荧光传感机理如图9所示:氟离子与APTMS基团相互作用,并诱导Si-O键断裂,导致探针分子空间结构改变,驱动PyDI发色团发生聚集,形成大尺寸聚集体;由于PyDI-APTMS具有典型的聚集导致荧光猝灭(ACQ)特性,最终引发体系荧光显著猝灭,从而实现对氟离子的高灵敏、高选择性检测。

#### 参 考 文 献:

- [ 1 ] 杨学琴, 来守军, 丁媛媛, 等. 四苯乙烯类聚集诱导发光探针在生物分子检测领域的应用 [J]. 发光学报, 2022, 43(06):961-985.  
YANG X Q, LAI S J, DING Y Y, *et al.* Application of tetraphenylene aggregation-induced emission probes in field of biomolecular detection [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(06):961-985. (in Chinese)
- [ 2 ] PENG F, XU T T, WU F, *et al.* Novel biomimetic enzyme for sensitive detection of superoxide anions [J]. *Talanta*, 2017, 174:82-91.
- [ 3 ] XIAO A W, GALATOLO G, PASTA M. The case for fluoride-ion batteries [J]. *Joule*, 2021, 5(11):2823-2844.
- [ 4 ] 李欣悦, 张凯山, 武文琪, 等. 成都市城区大气细颗粒物水溶性离子污染特征 [J]. 中国环境科学, 2021, 41(1):91-101.  
LI X Y, ZHANG K S, WU W Q, *et al.* Characterization of water-soluble ions pollution of atmospheric fine particles in Chengdu City [J]. *China Environ. Sci.*, 2021, 41(1):91-101. (in Chinese)
- [ 5 ] YUAN X, SHI X, WANG C, IDTI dyes for fluoride anion chemosensors [J]. *Front. Chem.*, 2020, 8:591860.
- [ 6 ] DONG J, WANG S Q, ZHANG, X Y, *et al.* Turn-on fluorescence detection of specific inorganic anions by Zr(IV)-MOF with amino-functional group [J]. *Tungsten*, 2023, 5:217 - 224.
- [ 7 ] ARPAN D B, TANMOY D, ANSUMAN C, Chronic exposure to environmentally relevant concentration of fluoride impairs osteoblast's collagen synthesis and matrix mineralization: Involvement of epigenetic regulation in skeletal fluorosis [J]. *Environ. Res.*, 2023, 236(2):116845.

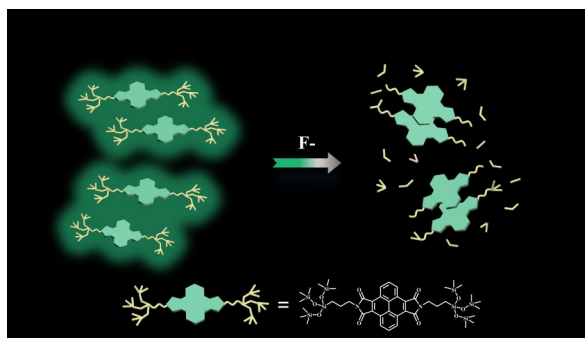


图9 PyDI-APTMS对氟离子传感机理示意图。

Fig.9 Schematic representation of the sensing mechanism of PyDI-APTMS toward  $\text{F}^-$ .

#### 4 结 论

综上所述,基于PyDI与APTMS连接而成的新型荧光传感器(PyDI-APTMS)被成功设计并合成。在氟离子的作用下,探针分子中的Si-O键发生断裂,引发PyDI发色团的聚集,进而产生聚集诱导荧光猝灭响应。该荧光探针对氟离子具备高选择性和高灵敏度,检测限低至  $0.36 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。本研究为卟啉亚胺荧光探针的发展提供了可行策略。

本文专家审稿意见和作者回复内容下载地址:<http://ejl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20260106>.

- [ 8 ] UMER M F. A systematic review on water fluoride levels causing dental fluorosis [J]. *Sustainability*. , 2023, 15(16): 12227.
- [ 9 ] LIU Y, JIANG A, JIA Q, *et al.* Rationally designed upconversion nanoprobe for simultaneous highly sensitive ratiometric detection of fluoride ions and fluorosis theranostics [J]. *Chem. Sci.* , 2018, 9(23):5242-5251.
- [ 10 ] YUSENKO V E, KAPSARGIN P F, NESTERENKO N P. Determination of fluoride ions in urinary stones by ion chromatography [J]. *J. Anal. Chem.* , 2014, 69(5):474-479.
- [ 11 ] MONIKA C, PETER T, ZUZANA J, *et al.* Indirect voltammetric detection of fluoride ions in toothpaste on a comb-shaped interdigitated microelectrode array [J]. *Talanta*. , 2011, 83:1472-1475.
- [ 12 ] SHI H, CHEN H J, Li X G, *et al.* A simple colorimetric and ratiometric fluoride ion probe with large color change [J]. *RCS Adv.* , 2021, 11(1):1-6.
- [ 13 ] 张丹, 刘婕, 石栋, 等. 基于硅氧烷修饰的茈萘二酰亚胺氟离子荧光传感器 [J]. 发光学报, 2021, 42(06):855-862.  
ZHANG D, LIU J, SHI D, *et al.* Fluorescent sensor for fluoride ions based on perylene diimide tethered with siloxane moieties [J]. *Chin. J. Lumin.* , 2021, 42(06):855-862. (in English)
- [ 14 ] 宋学智, 宋一凡, WONG S Q, 等. 用于全氟辛烷磺酸盐检测的“开启”式荧光探针 [J]. 发光学报, 2024, 45(05): 846-852.  
SONG X Z, SONG Y F, WONG S Q, *et al.* A “turn-on” fluorescent probe for detection of perfluorooctane sulfonate [J]. *Chin. J. Lumin.* , 2024, 45(05):846-852. (in Chinese)
- [ 15 ] 吕旭晨, 路琳, 黄汉军, 等. 用于快速检测苯胺的新型氰基苯乙烯荧光探针 [J]. 发光学报, 2023, 44(05):912-920.  
LYU X C, LU L, HUANG H J, *et al.* A novel cyanostilbene-based fluorescent probe for rapid detection of aniline [J]. *Chin. J. Lumin.* , 2023, 44(05):912-920. (in Chinese)
- [ 16 ] HUANG H J, TU J J, WONG S Q, *et al.* A novel smartphone-assisted “on-off-on” fluorescence probe based on tetraphenylethylene derivative for pyrophosphate detection [J]. *Dyes Pigm.* , 2026, 247:113488.
- [ 17 ] 吕妍婷, 王琪, 朱为宏. 聚集诱导发光材料在食品安全检测中的应用 [J]. 发光学报, 2021, 42(3):319-335.  
LV Y T, WANG Q, ZHU W H. Food safety detection using aggregation-induced emission materials [J]. *Chin. J. Lumin.* , 2021, 42(3):319-335. (in Chinese)
- [ 18 ] 余颖昊, 杜斌, 丁志军, 等. 萘酰亚胺衍生物的合成及对苦味酸的检测 [J]. 发光学报, 2015, 36(1): 39-44.  
YU Y H, DU B, DING Z H, *et al.* Synthesis of naphthalimide derivatives and its recognition for picric acid [J]. *Chin. J. Lumin.* , 2015, 36(1):39-44. (in Chinese)
- [ 19 ] Fu L, Wang F F, Gao T, *et al.* Highly efficient fluorescent BODIPY dyes for reaction-based sensing of fluoride ions [J]. *Sensor Actuat B-chem.* , 2015, 216:558-562.
- [ 20 ] Zheng Y, Duan Y, Ji K, *et al.* Tuning the reaction rates of fluoride probes for detection in aqueous solution [J]. *RSC Adv.* , 2016, 6(30):25242-25245.
- [ 21 ] Wu Z, Tang X. Visualizing fluoride ion in mitochondria and lysosome of living cells and in living mice with positively charged ratiometric probes [J]. *Anal. Chem.* , 2015, 87(17):8613-8617.
- [ 22 ] Liu S, Zhang L, Zhou P, *et al.* Distinctive fluoride fluorescent probes with ratiometric characteristics combine desilylation, hydrogen bond and ESIPT process: Spectral and mechanistic studies [J]. *Sensor Actuat B-chem.* , 2018, 255: 401-407.
- [ 23 ] Gao T, Zhou W F, Zhao Y, *et al.* Polyhedral oligosilsesquioxane tethered perylene diimide for application in optical limiting and rapid detection of fluoride ions [J]. *Chem. Commun.* , 2019, 55(20):3012-3014.
- [ 24 ] CHEN X K, ZOU L Y, GUO J F, *et al.* An efficient strategy for designing n-type organic semiconductor materials—introducing a six-membered imide ring into aromatic diimides [J]. *J. Mater. Chem.* , 2012, 22(13):6471-6484.
- [ 25 ] GUO X, FACCHETTI A, MARKS T J. Imide-and amide-functionalized polymer semiconductors [J]. *Chem. Rev.* , 2014, 114(18): 8943-9021.
- [ 26 ] 顾丹丹, 赵浩儒, 江晓泽, 等. 羧基改性茈萘亚胺与钙离子的络合组装及荧光增强 [J]. 发光学报, 2025, 46(03): 474-485.  
GU D D, ZHAO H R, JIANG X Z, *et al.* Complexation and fluorescence enhancement of bay-site carboxyl modified perylene diimide with calcium ion [J]. *Chin. J. Lumin.* , 2025, 46(03):474-485. (in English)
- [ 27 ] 连宁晓, 黄国斌, 田凯丽, 等. 手性茈萘亚胺衍生物的超分子结构与圆偏振发光性质 [J]. 发光学报, 2025, 46(06):

1075-1081.

LIAN N X, HUANG G B, TIAN K L, *et al.* Supramolecular structure and circularly polarized luminescence property of chiral perylene diimide derivatives [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025,46(06):1075-1081. (in Chinese)

- [ 28 ] JAGDALE S D, RAO C R K, BHOSALE S V, *et al.* New promising perylenediimide-naphthalenediimide-perylenediimide organic framework as an advanced electrode material for high performance pseudocapacitors [J]. *J. Energy Storage.*, 2024,90:111874.
- [ 29 ] QU Y R, TIAN K L, HUANG H J, *et al.* Fluorescence enhancement of perylene diimide: design strategy and application [J]. *Chin. J. Struct. Chem.*, 2025,44(12):100756.
- [ 30 ] HUANG J D, YU K, HUANG X, *et al.* Theoretical study of charge-transport and optical properties of organic crystals: 4, 5, 9, 10-pyrenediimides [J]. *IUCrJ.*, 2019,6(4):603-609.
- [ 31 ] SUN W J, WANG Y T, WANG J, *et al.* Thickness-Insensitive cathode interlayer via molecular-scale distance regulation for efficient organic solar cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2026,148(5):5102-5114.
- [ 32 ] WU Z H, HUANG Z T, GUO R X, *et al.* 4, 5, 9, 10-Pyrene diimides: a family of aromatic diimides exhibiting high electron mobility and two-photon excited emission [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017,56(42):13031-13035.



刘俊杰(2003-),男,江西赣州人,硕士研究生,2024年于天津大学获得学士学位,主要从事小分子及高分子材料的合成、结构及性能研究。

E-mail: 3020207223@tju.edu.cn



王茂隆(2001-),男,吉林白山人,硕士研究生,2023年于天津大学获得学士学位,主要从事小分子及高分子材料的合成、结构及性能研究。

E-mail: 3019207181@tju.edu.cn



韩辉(1968-),女,吉林白城人,副教授,2005年于吉林大学获得博士学位,主要从事食品生物技术方面的研究。

E-mail: hanye@tju.edu.cn



任相魁(1980-),男,河北邢台人,教授,2010年于南开大学获得博士学位,主要从事小分子及高分子材料的合成、相结构及性能研究。

E-mail: renxiangkui@tju.edu.cn