

文章编号: 1000-7032(2023)10-1862-10

# 含苯甲酸乙酯结构的共轭材料对 硝基芳烃爆炸物的荧光检测

杨 成, 胡 欣, 陶 涛\*

(南京信息工程大学 化学与材料学院, 江苏 南京 210044)

**摘要:** 以苯甲酸乙酯为骨架, 在不同位置引入不同数量的三苯乙烯和四苯乙烯, 制备了含苯甲酸乙酯结构的系列共轭化合物 EB1~EB4。紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱测试结果表明, 所合成的四种共轭材料均具有明显的聚集诱导发光特性。将四种共轭材料作为荧光探针, 成功用于硝基爆炸物的水相识别。荧光滴定结果表明, 该系列共轭化合物对苦味酸(PA)具有潜在的传感性能, 化合物 EB1~EB4 对溶液中 PA 的检测限分别为  $1.35 \times 10^{-6}$ ,  $1.69 \times 10^{-6}$ ,  $1.12 \times 10^{-6}$ ,  $8.88 \times 10^{-7}$  mol/L; 做成试纸检测器的裸眼检测限为 1.14 ng/cm<sup>2</sup>。这类含苯甲酸乙酯结构的共轭材料及其衍生物为新型荧光材料的制造提供了重要思路。

**关键词:** 苯甲酸乙酯; 三苯乙烯; 四苯乙烯; 聚集诱导发光; 硝基芳烃爆炸物

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230084

## Conjugated Materials Containing Ethyl Benzoate Structure for Fluorescent Detection of Nitroaromatic Explosives

YANG Cheng, HU Xin, TAO Tao\*

(School of Chemistry and Materials Science, Nanjing University of Information Science &amp; Technology, Nanjing 210044, China)

\* Corresponding Author, E-mail: taotao@nuist.edu.cn

**Abstract:** A series of conjugated compounds EB1~EB4 have been synthesized with different positions and numbers of triphenylethylene/tetraphenylethylene groups and the same ethyl benzoate (EB) skeleton via the Suzuki coupling reaction. The UV-Vis absorption and fluorescent emission experiment show that all four compounds exhibit obvious aggregation-induced emission (AIE) properties. More importantly, these materials can identify and recognize nitro explosives for the aqueous phase as fluorescent probes. The fluorescent titration results indicate compounds EB1~EB4 possess the potential sensing properties for picric acid (PA), with a low detection limit of  $1.35 \times 10^{-6}$ ,  $1.69 \times 10^{-6}$ ,  $1.12 \times 10^{-6}$ ,  $8.88 \times 10^{-7}$  mol/L, respectively. Interestingly, the best result of the test paper detector is 1.14 ng/cm<sup>2</sup> for PA. These conjugated compounds and their derivatives containing EB structure provide important ideas for the manufacture of future fluorescent materials.

**Key words:** ethyl benzoate; triphenylethylene; tetraphenylethylene; aggregation-induced emission; nitroaromatic explosives

### 1 引 言

硝基芳烃类化合物多数是爆炸物或爆炸物的

重要原料及中间体, 被广泛应用于军事和民用领域。合理规范地使用这种威力巨大的爆炸物能不断推动人类文明的进程, 而非法使用硝基爆炸物

收稿日期: 2023-04-14; 修订日期: 2023-05-06

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20201389); 江苏省高校青蓝工程(R2018Q03)

Supported by Natural Science Foundation of Jiangsu Province(BK20201389); The Qing Lan Project of The Jiangsu Higher Education Institutions of China(R2018Q03)

将对人类造成巨大的安全威胁。值得警惕的是,伴随着全球范围内恐怖主义势力和地缘军事冲突的抬头,大量硝基芳烃类爆炸物被使用,并在爆炸后依然残留在生态环境中,成为环境污染物,因其监测和管控风险不明确,也被列为一类新污染物。近年来,对硝基爆炸物的检测方法及技术引起了人们广泛的关注。硝基芳烃化合物的检测方法大致可分为三类:借助猎犬进行感官检测,利用化学反应颜色变化进行识别,或使用仪器进行分析检测,比如荧光光谱分析法、离子色谱法、气相色谱法等。这些方法中,荧光分析方法<sup>[1]</sup>可与便携式检测器结合,能满足现场测试的需要,具有测试成本低、选择性高、灵敏度高、操作方便、检测结果可靠等优点。传统的有机荧光基团<sup>[2]</sup>分子聚集在固体器件中时,其发光往往会减弱或猝灭,使得这些材料难以在水相中实现有效的检测。为解决这一问题,研究者引入具有聚集诱导发光(AIE)特性的新型荧光小分子材料用于硝基芳烃化合物的检测识别,这种材料具有良好的溶解性,并且在聚集状态下的荧光效率高,推动了有机荧光小分子传感器的发展<sup>[3-4]</sup>。

AIE是指一类材料在单分子状态下发光较弱甚至不发光,但在聚集状态下可被诱导发出较强的荧光。这一概念最初是由唐本忠及其研究团队在2001年提出的<sup>[5]</sup>。此后,AIE作为一种新材料,逐渐成为国内外的研究热点,这些具有聚集诱导发光现象的荧光分子在发光器件<sup>[6]</sup>、生化传感<sup>[7]</sup>、生物成像<sup>[8]</sup>等领域具有广阔的应用前景。AIE为荧光传感材料开辟了新的领域,吸引了化学家、材料学家以及光电器件工程师的强烈兴趣。近年来,一系列具有AIE特性的基团如六苯基噻咯<sup>[9]</sup>、四苯乙烯<sup>[10]</sup>、三苯乙烯<sup>[11]</sup>、芳基硼<sup>[12]</sup>和席夫碱<sup>[13]</sup>等陆续被发现、研究。AIE发光机理可以解释为在固态或凝聚态中分子内运动受限,包括分子内旋转受限和分子内振动受限,原本有可能通过非辐射形式损失的能量途径被禁止,激发态能量将以辐射形式产生强荧光发射<sup>[14]</sup>。目前已报道的AIE材料通常含有富电子结构,具有一定的给电子能力;而大部分爆炸物因含有硝基等缺电子结构,具有一定的吸电子能力。利用这种电子授受作用可以用来定性或定量检测爆炸物<sup>[15]</sup>,主体AIE分子与客体爆炸物分子相互作用,由于分子间电荷或电子转移,使得原本发光的AIE分子形成荧光/磷

光猝灭效应,通过检测AIE体系发光强弱变化来实现对爆炸物的检测。然而,如何设计新的AIE发色团及探明其发光机制仍然是富有挑战性的科学问题。

在众多的AIE基团中,苯乙烯类基团因分子内旋转受限而产生荧光。因此,本文通过铃木偶联反应将三苯乙烯、四苯乙烯基团与苯甲酸乙酯骨架结构共价互连,得到四个有机共轭分子。引入酯基旨在增强分子在水溶液或近水体系中的溶解性,通过改变酯基的数目探究不同结构对于光谱表征和荧光检测的影响;同时引入具有一定偶极矩的苯甲酸乙酯结构能够促进形成有机聚集体并更好地分散于混合溶剂中,其酯基单元可能与客体分子形成氢键等弱相互作用。实验表明,四个有机分子不仅表现出典型的AIE特性,而且在四氢呋喃(THF)和水的混合溶液中表现出对苦味酸(PA)的荧光传感特性,其中对溶液中PA的最佳荧光检测限为 $8.88 \times 10^{-7}$  mol/L。更重要的是,本工作将共轭材料粘附在纸基材料上,创制柔性试纸化学传感器,对PA裸眼检测限为1.14 ng/cm<sup>2</sup>。这种方法快速便捷,缩短了检测时间,提高了检测效率。

## 2 实 验

### 2.1 材料

所有试剂和有机溶剂购自国药集团化学试剂有限公司,纯度为分析纯。催化剂四(三苯基膦)钯购自阿拉丁试剂有限公司。硝基爆炸物,包括硝基苯,2-硝基甲苯,对硝基甲苯,间硝基甲苯,2,6-二硝基甲苯和苦味酸(2,4,6-三硝基甲苯)购自上海迈瑞尔化学技术有限公司,所有材料均直接使用。需要注意,所有爆炸物或爆炸性前体只能按毫克级少量处理。3',5'-二溴-[1,1'-双苯基]-4-甲酸乙酯(化合物1)、5'-溴-[1,1':3',1''-三苯基]-4,4''-双甲酸乙酯(化合物2)及相关中间体<sup>[16-18]</sup>详见补充文件图S1~S3。制备的含苯甲酸乙酯结构的共轭材料EB1~EB4如图1所示。

### 2.2 化合物EB1的制备

在100 mL单口烧瓶中,依次加入碳酸铯(2.62 mmol, 852 mg),去离子水(5 mL),化合物1(1.30 mmol, 500 mg),4,4,5,5-四甲基-2-(1,2,2-三苯基乙基)-1,3,2-二氧杂硼烷(2.62 mmol, 1 000 mg),催化剂四(三苯基膦)钯(0.065 mmol, 75.22 mg)和1,4-二氧六环(50 mL),在氩气气氛

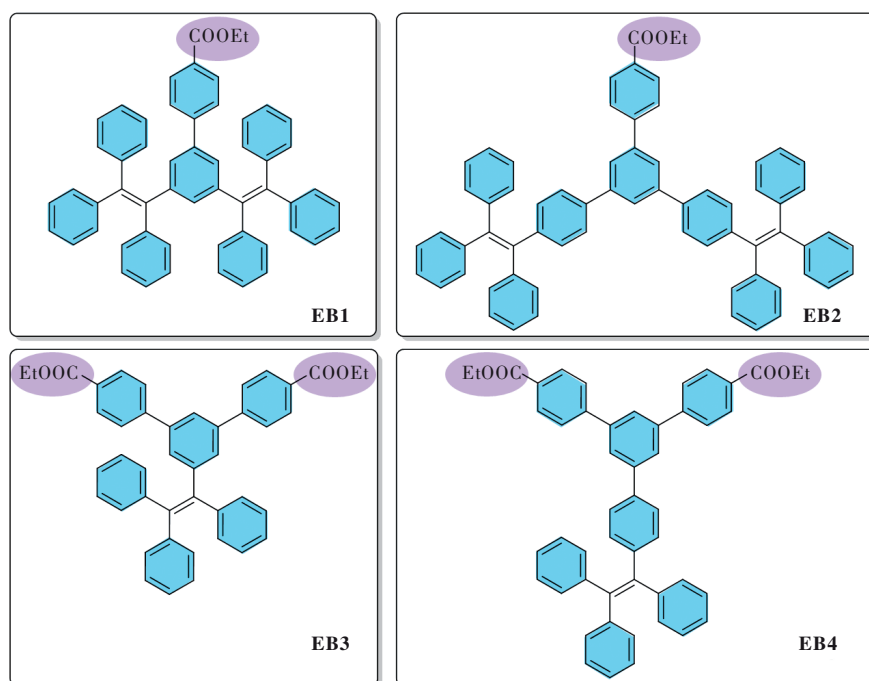


图 1 含苯甲酸乙酯结构的共轭材料 EB1 ~ EB4

Fig.1 Chemical structures of conjugated materials EB1-EB4 having the same ethyl benzoate skeleton

条件下,加热搅拌回流 24 h。停止反应,冷却至室温。用二氯甲烷/饱和氯化钠水溶液萃取 3 次,收集有机相,用无水  $MgSO_4$  干燥。在 20 °C 减压蒸馏除去溶剂,粗产品以石油醚:二氯甲烷=1:2(V/V)为洗脱剂,柱层析分离,得到淡黄色固体 EB1 (产率 84%), 详见补充文件图 S4。 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.91(d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 7.17(m, 6H), 7.08(m, 12H), 6.99(m, 12H), 6.89(m, 4H), 4.38(q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H), 1.40(t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H)。 $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  166.4, 144.0, 141.4, 140.5, 139.11, 131.2, 128.7, 127.9, 127.5, 126.9, 123.0, 61.0, 13.8。ESI-MS ( $m/z$ ): calcd for  $[M+H]^+$  735.3185, found 735.3276。

### 2.3 化合物 EB2 的制备

制备条件同 EB1, 只是使用 4,4,5,5-四甲基-2-(4-(1,2,2-三苯基乙烯基)苯基)-1,3,2-二氧杂硼烷代替上述 4,4,5,5-四甲基-2-(1,2,2-三苯基乙烯基)-1,3,2-二氧杂硼烷,得到白色固体 EB2 (产率 90%), 详见补充文件图 S5。 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.13(d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 7.70(m, 5H), 7.43(d,  $J$  = 8.5 Hz, 4H), 7.14~7.04(m, 34H), 4.44(q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 1.43(t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H)。 $^{13}C$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  166.5, 143.7, 141.9, 141.0, 138.5, 131.3, 129.4, 127.8, 127.7, 127.2, 126.5, 126.4, 61.0, 14.4。ESI-MS ( $m/z$ ): calcd

for  $[M+H]^+$  887.3811, found 887.3926。

### 2.4 化合物 EB3 的制备

制备条件同 EB1, 只是使用化合物 2 代替化合物 1, 得到淡黄色固体 EB3 (产率 81%), 详见补充文件图 S6。 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.04(d,  $J$  = 8.6 Hz, 4H), 7.55(t,  $J$  = 1.8 Hz, 1H), 7.38(d,  $J$  = 8.7 Hz, 4H), 7.31(d,  $J$  = 1.7 Hz, 2H), 7.21~7.14(m, 13H), 7.08~7.06(m, 2H), 4.39(q,  $J$  = 7.1 Hz, 4H), 1.41(t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H)。 $^{13}C$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  166.4, 144.7, 143.4, 142.1, 140.0, 131.2, 129.9, 128.0, 127.7, 127.0, 124.3, 68.0, 61.0, 25.6, 14.3。ESI-MS ( $m/z$ ): calcd for  $[M+H]^+$  629.2614, found 629.2722。

### 2.5 化合物 EB4 的制备

制备条件同 EB3, 只是使用 4,4,5,5-四甲基-2-(4-(1,2,2-三苯基乙烯基)苯基)-1,3,2-二氧杂硼烷代替上述 4,4,5,5-四甲基-2-(1,2,2-三苯基乙烯基)-1,3,2-二氧杂硼烷,得到淡黄色固体 EB4 (产率 75%), 详见补充文件图 S7。 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.15(d,  $J$  = 8.6 Hz, 4H), 7.79(d,  $J$  = 1.7 Hz, 2H), 7.77(t,  $J$  = 1.7 Hz, 1H), 7.73(d,  $J$  = 8.7 Hz, 4H), 7.44(d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 7.16~7.11(m, 15H), 7.10(m, 2H), 4.45(q,  $J$  = 7.1 Hz, 4H), 1.43(t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H)。 $^{13}C$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  166.3, 145.1, 143.6, 142.1, 141.2,

140. 2, 138. 2, 130. 1, 129. 6, 127. 8, 127. 7, 127. 1, 126. 4, 125. 0, 61. 0, 14. 3。ESI-MS( $m/z$ ): calcd for  $[M+H]^+$  705. 292 7, found 705. 301 7。

## 2.6 不同含水量 THF 溶液配制及荧光滴定实验

将 **EB1**~**EB4** 制备成  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 的 THF 溶液, 分别取 1.00 mL 上述溶液加入 10 mL 空瓶中, 再根据不同含水量要求稀释 10 倍, 如水的体积分数为 50% ( $f_w = 50\%$ ), 即在上述 10 mL 试剂瓶中加入 4.00 mL THF 和 5.00 mL  $H_2O$ 。根据荧光光谱测试选出荧光最强时的含水量比例进行后续荧光滴定实验, 开始滴定前 **EB1**~**EB4** 浓度保持为  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L。猝灭常数测试方法详见 Stern-Volmer 方程 (1)<sup>[19]</sup>, 溶液检测限 (LOD) 的计算方法详见公式 (2)。

$$I_0/I = 1 + K_{sv}[Q], \quad (1)$$

$I_0$  为没有加入硝基芳烃爆炸物客体分子时的初始荧光强度,  $I$  为在一定量的硝基芳烃爆炸物下的荧光强度,  $K_{sv}$  为猝灭常数,  $[Q]$  为爆炸物溶液摩尔浓度。

$$C_L = 3S/K_{sv}, \quad (2)$$

$C_L$  为检测限 (LOD) 的数值,  $S$  为对空白平行样品测试 15 次的荧光强度标准偏差。

## 2.7 纤维基材料传感器的制备

挑选均匀整洁的聚丙烯熔喷布材料, 切割成 1 cm×1 cm 大小的片状纤维块状片, 随后浸润于

四种苯甲酸乙酯系列化合物的无水 THF 溶液中。浸泡过夜后取出并在室温洁净环境下使其自然晾干, 由此制得四种基于化合物 **EB1**~**EB4** 的硝基芳烃类爆炸物快速识别试纸<sup>[19-20]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 光谱表征

为研究苯甲酸乙酯衍生物的光物理性质, 本文利用紫外-可见分光光度计和荧光光谱仪在室温下分别对 **EB1**~**EB4** 的 THF 溶液进行了测试表征, 测试时设置的各项参数保持一致, 测试浓度为  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L。由图 2(a) 可知, **EB1**~**EB4** 均含有两个或两个以上的主要吸收带, 这可能是苯甲酸乙酯和三苯乙烯/四苯乙烯不同的跃迁特征峰引起的。**EB1** 的两个峰分别位于 242 nm 和 270 nm; **EB2** 的吸收峰分别位于 256 nm 和 290 nm, 同时在 320 nm 左右出现肩峰; **EB3** 的两个峰分别位于 270 nm 和 289 nm; **EB4** 的吸收峰分别位于 252 nm 和 295 nm, 与 **EB2** 类似, 在 330 nm 左右呈现出肩峰。肩峰的出现可归因于四苯乙烯和苯甲酸乙酯形成共轭结构的跃迁, 三苯乙烯系列中没有观察到类似的肩峰可能是因为三苯乙烯与苯甲酸乙酯结构的扭转角较大。与 **EB1** 相比, **EB2**~**EB4** 的最大吸收波长均发生了红移, 最大红移长度为 25 nm。

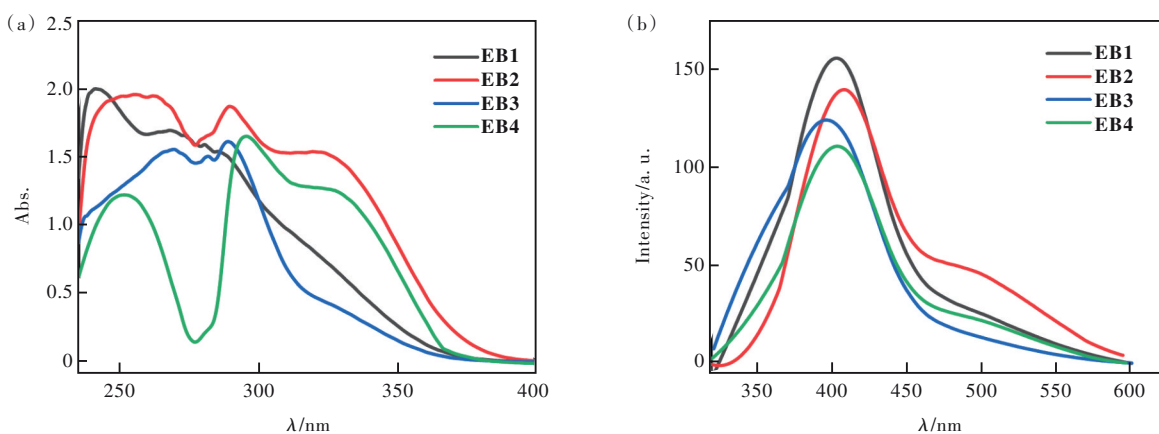


图 2 共轭材料 **EB1**~**EB4** 的紫外-可见光谱 (a) 和荧光发射光谱 (b)

Fig.2 UV-Vis absorption (a) and fluorescent emission (b) spectra of conjugated materials **EB1**~**EB4**

由图 2(b) 可知, 化合物 **EB1**~**EB4** 荧光发射光谱呈现单一发射带, 均只有一个最大发射峰, **EB1**~**EB4** 发射峰分别位于 403, 408, 395, 404 nm。相比于 **EB1**, **EB2** 发生了红移; 相比于 **EB3**, **EB4** 发生了红移, 这主要是因为四苯乙烯比三苯乙烯有更长的共轭结构。**EB3** 和 **EB4** 虽然有两个

酯基助色团, 但是都只有一个三苯乙烯或四苯乙烯发色团, 相比于 **EB1** 和 **EB2** 都有一定程度的蓝移。从发光强度上说, 同一浓度的四个化合物相差不多。

### 3.2 聚集诱导发光

化合物 **EB1**~**EB4** 在不同含水量 THF 溶液中

的荧光发射光谱和对应的可视化照片如图3所示,相对应的紫外-可见吸收光谱见补充文件图S8。随着水的体积分数( $f_w$ )增加,EB1~EB4荧光发射强度在不断增强。当 $f_w$ 为0~50%时,荧光强度不断增大;当 $f_w$ 为60%时,4个化合物的荧光发射均呈现红移,且随着 $f_w$ 提高而迅速增加。在 $f_w$ 从50%增加到60%时,发光主体由原来溶液发光转变为析出的固体颗粒物发光,这是非常典型的聚集诱导发光增强

现象<sup>[21-22]</sup>。通过对比,四种含苯甲酸乙酯结构的化合物EB1~EB4在含水量为90%的混合溶液中,最大荧光发射峰位置分别是485,486,478,480 nm。通过可见光和紫外光照射下的可视化照片可以看出,含水量低于60%时,EB1~EB4在紫外光照射下都呈现出不发光或者弱荧光现象;当含水量超过60%时,视觉上明显观察到荧光增强;当含水量为90%时,荧光强度最大,其中EB2表现最为显著。

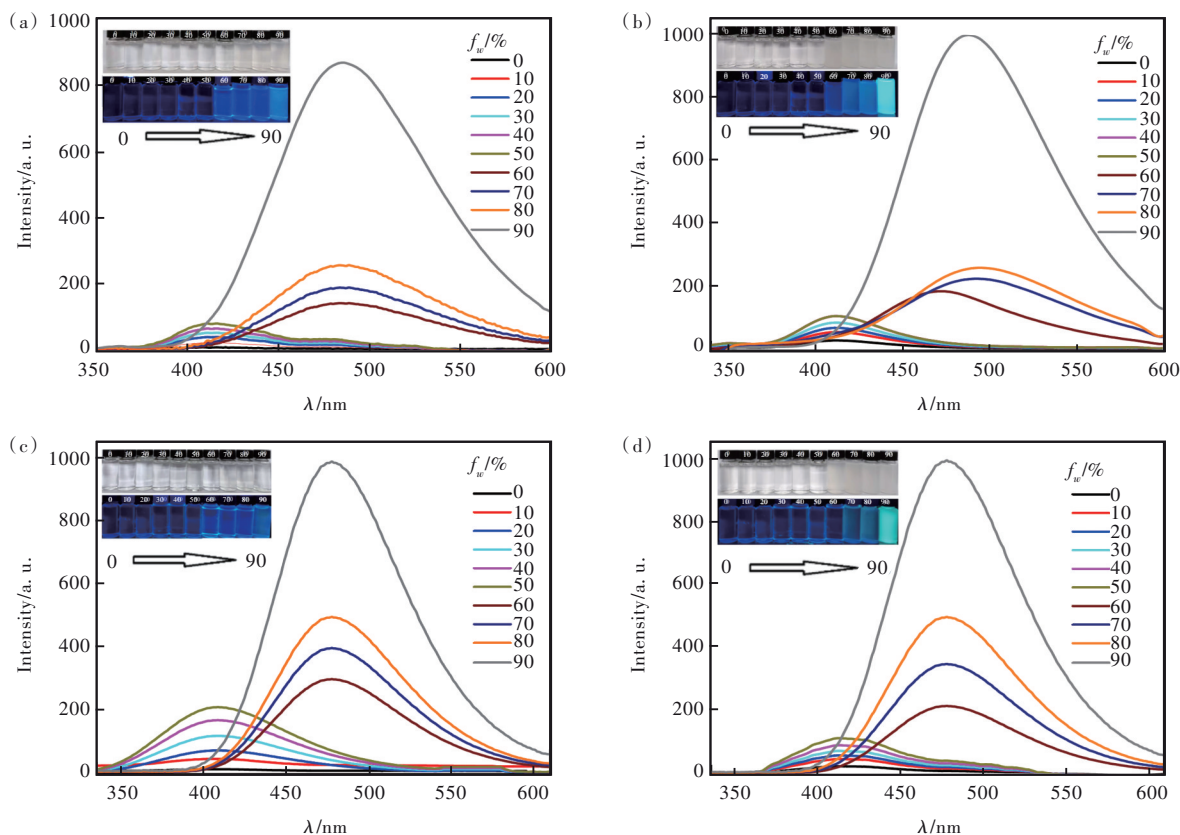


图3 共轭材料EB1(a)、EB2(b)、EB3(c)、EB4(d)在不同THF/H<sub>2</sub>O混合溶液中的荧光发射光谱,内插图为可见光和紫外光照射下的可视化照片。

Fig.3 Fluorescent emission spectra of conjugated materials EB1(a), EB2(b), EB3(c), and EB4(d) in THF/water mixtures. Inset: a visual photo under UV/Vis light.

### 3.3 电化学性能与理论计算

本文使用电化学和理论计算(B3LYP/6-31G\*)的方式研究了四种化合物与硝基芳烃爆炸物的能级匹配情况。如图4所示,通过差分脉冲伏安法<sup>[23]</sup>(DPV)和循环伏安法<sup>[24]</sup>(CV)测试,系列化合物EB1~EB4呈现出较为明确的氧化还原峰,特别是在DPV中出现了两个以上的氧化峰,这可以归属为苯甲酸乙酯和三苯乙烯/四苯乙烯不同结构部分的氧化行为。以第一氧化峰电极电位 $E_{ox}^1$ 为基准,EB1~EB4电位分别为1.44, 1.46, 1.54, 1.47 eV。相比EB1,EB2~EB4具有

更高的氧化电位,意味着其可能具有更低的HOMO能级。将电化学和紫外可见光谱数据综合分析,即可得到HOMO和LUMO实验能级。如图5所示,通过密度泛函理论(DFT)计算可以得出EB1~EB4的HOMO和LUMO理论能级<sup>[25-27]</sup>,相关数据见表1。在能隙方面,EB1~EB4的理论能隙分别为3.91,3.85,4.00,3.83 eV,这与紫外可见光谱近边吸收的数据基本保持一致。计算可得PA的LUMO能级为-3.90 eV,HOMO能级为-8.24 eV。EB4的LUMO能级理论值低至-1.55 eV,相比于其他三种材料最低;EB4的LUMO能

级实验值为  $-2.47$  eV。EB1 ~ EB4 的 LUMO 能级理论值和实验值均大于  $-3.90$  eV, 表明由基态激

发到 LUMO 能级上的电子具备转移到 PA 的 LUMO 能级的可行性。

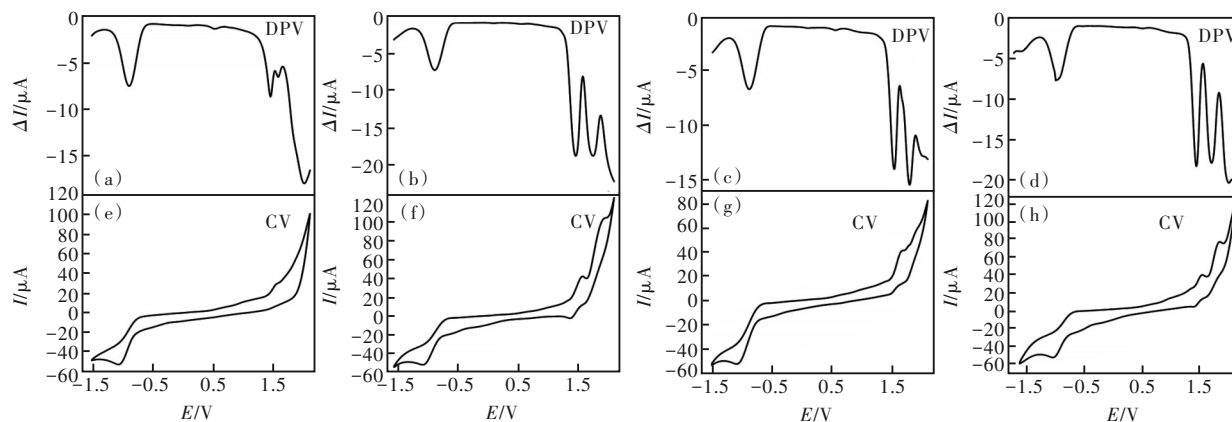


图 4 共轭材料 EB1((a), (e)), EB2((b), (f)), EB3((c), (g)), EB4((d), (h)) 差示脉冲伏安图和循环伏安图(实验条件: 氩气气氛中, 二氯甲烷为溶剂, 浓度为  $1.0 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>, 支持电解质为 Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, 浓度为 0.10 mol·L<sup>-1</sup>)。

Fig.4 DPV and CV diagrams for related conjugated materials EB1((a), (e)), EB2((b), (f)), EB3((c), (g)), and EB4((d), (h)) in DCM( $1.0 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>) containing 0.10 mol·L<sup>-1</sup> of Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> under argon.

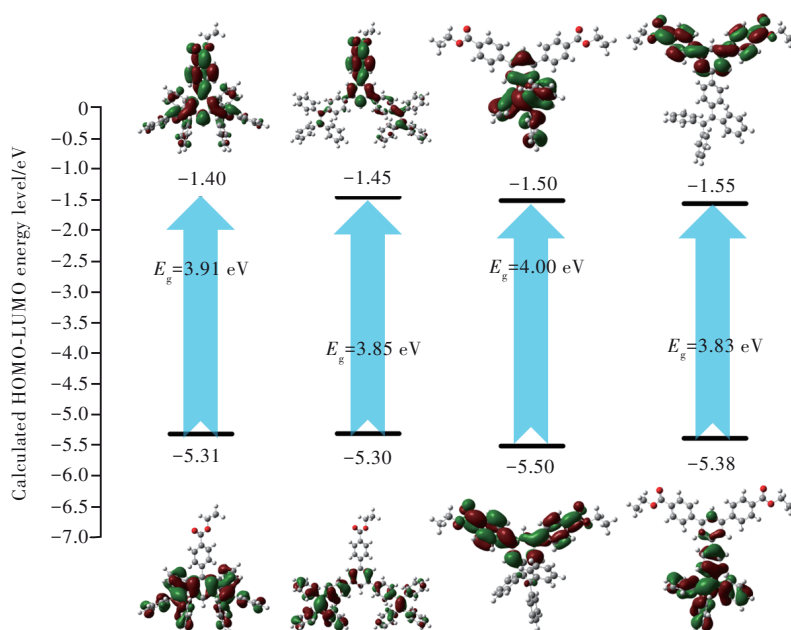


图 5 共轭材料 EB1 ~ EB4 的理论前线分子轨道能级图

Fig.5 Theoretical HOMO/LUMO energy levels for conjugated materials EB1-EB4

表 1 化合物 EB1~EB4 光谱、电化学及实验能级数据

Tab. 1 Optical, electrochemistry, experimental energy level data of compounds EB1-EB4

Compd	UV-Vis $\lambda_{\max}$ /nm	$E_g^{\text{opt}}/eV$	$E_g^{\text{calcd}}/eV$	$\lambda_{\text{em}}(\Phi_s^c)/nm$	$E_{\text{ox}}^{\text{1d}}/V$	$E_{\text{HOMO}}^e/eV$	$E_{\text{LUMO}}^f/eV$
EB1	270	3.47	3.91	403 (0.233)	1.44	-5.84	-2.37
EB2	290	3.35	3.85	408 (0.185)	1.46	-5.86	-2.51
EB3	289	3.55	4.00	395 (0.175)	1.54	-5.94	-2.39
EB4	295	3.40	3.83	404 (0.152)	1.47	-5.87	-2.47

<sup>a</sup>化合物 UV-Vis 光谱近边吸收所得; <sup>b</sup>理论计算所得; <sup>c</sup>荧光量子产率(标准物为蒽); <sup>d</sup>由 DPV 确定的第一氧化峰电极电位; <sup>e</sup> $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}}^{\text{1d}} + 4.40)$ ; <sup>f</sup> $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_g^{\text{opt}}$ 。

### 3.4 苦味酸荧光滴定

爆炸物检测<sup>[28-29]</sup>是 AIE 材料荧光传感的重要应用之一。如图 6 所示,一定量浓度梯度的苦味酸(PA)溶液对 **EB1** ~ **EB4** 分别进行荧光滴定实验,其他硝基芳烃化合物滴定结果见补充文件图 S9~S12。随着 PA 浓度的增加,体系的荧光强度逐渐降低,表现出定量响应特性。具体来说,当 PA 浓度从 0 到  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 时, **EB1** ~ **EB4** 荧光强度明显下降,荧光猝灭百分比分别为 72%、65%、76%、76%;当 PA 浓度为  $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L 时, **EB1** ~ **EB4** 荧光猝灭百分比分别为 87%、83%、91%、93%;当 PA 浓度为  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 时,荧光猝灭百分比基本均接近 100%。

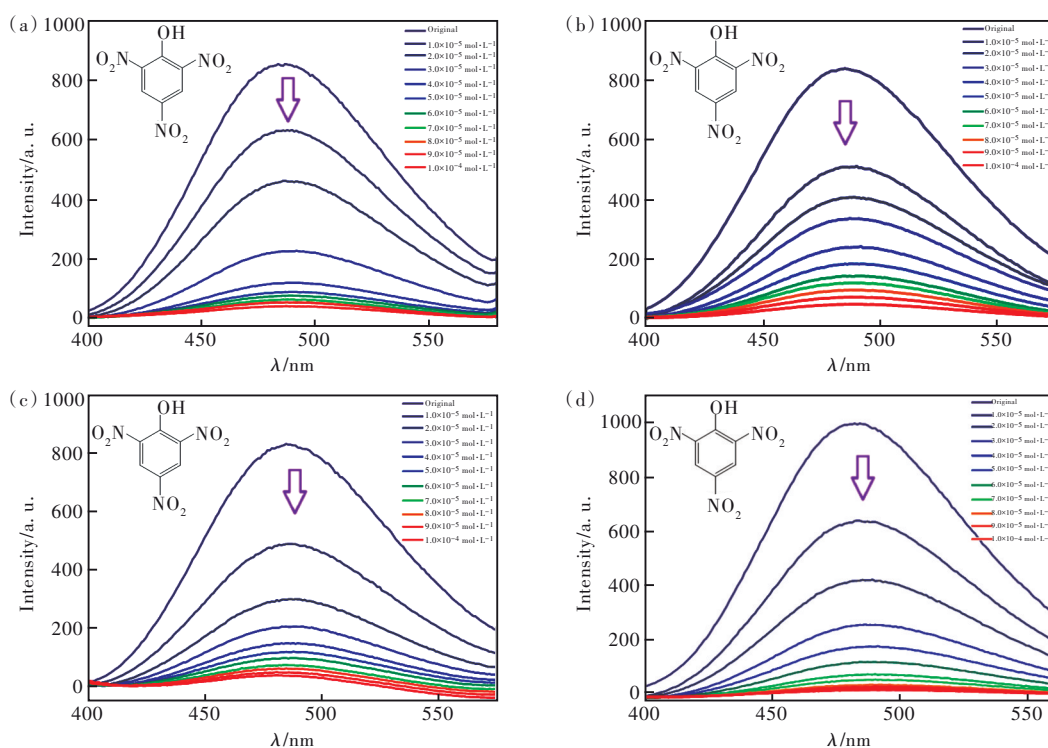


图 6 共轭材料 **EB1**(a)、**EB2**(b)、**EB3**(c)、**EB4**(d) 对不同浓度 PA 的荧光滴定。

Fig.6 Fluorescent titration spectra of conjugated materials **EB1**(a), **EB2**(b), **EB3**(c), and **EB4**(d) for different concentrations of PA.

同时,实验分别测定了  $\text{pH} = 2\sim 12$  和水中常见离子干扰物下化合物 **EB1** ~ **EB4** 在不滴加 PA 和已滴加 PA 情况下溶液的荧光强度。**EB1** ~ **EB4** 溶液浓度为  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L, PA 溶液浓度为  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L, 阳离子  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ , 阴离子  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  等干扰物浓度为  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/L, 详见补充文件图 S14~S15。实验表明,化合物 **EB1** ~ **EB4** 具备一定的稳定性,几乎不受 pH 和上述干扰物的影响,验证了该体系能够进一步应用于复杂

此外,根据补充文件图 S13 实验结果及 Stern-Volmer 方程拟合,化合物 **EB1**~**EB4** 的猝灭常数分别是  $1.39 \times 10^6$ ,  $1.05 \times 10^6$ ,  $1.83 \times 10^6$ ,  $2.19 \times 10^6$  L/mol, 对应的化合物对 PA 的检测限分别为  $1.35 \times 10^{-6}$ ,  $1.69 \times 10^{-6}$ ,  $1.12 \times 10^{-6}$ ,  $8.88 \times 10^{-7}$  mol/L。**EB3** 和 **EB4** 对 PA 的检测效果优于 **EB1** 和 **EB2**。一方面,随着酯基增加,材料水溶性得以提升;另一方面,**EB3**、**EB4** 和 PA 的能级更加匹配,电子给体的 LUMO 能级更低,有利于电子转移,因此电子转移诱导的荧光猝灭更加显著。而 **EB4** 对 PA 的识别性能强于 **EB3**,除了上述原因外,四苯乙烯比三苯乙烯具有更强的给电子特性也是一个重要原因。

水体的硝基芳烃爆炸物检测。

### 3.5 纸基化学传感器

图 7 展示了包括 PA 在内的 6 种硝基化合物的定性检测<sup>[30]</sup>,图 8 展示了不同浓度 PA 的半定量检测<sup>[31]</sup>。在可见光照射下,纸基材料的变化并不显著,主要因为这类材料一般为浅黄色,滴加硝基化合物未能引起化学反应或颜色变化。然而,材料的荧光发生了较大的改变,例如 **EB1** 识别试纸在 365 nm 紫外灯照射下呈现蓝绿色强荧光,

在滴加 PA 后, 荧光转而变暗。半定量检测操作方法与定性检测类似, 在每块  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  试纸上滴加  $50\ \mu\text{L}$  不同浓度 PA 的 THF 溶液。分析结果则更加清晰地表明, 随着 PA 浓度的逐步增大,

识别试纸的荧光强度逐步猝灭, 其肉眼识别的检测限为  $1.14\ \text{ng}/\text{cm}^2$ 。因此, 作为化学传感器而言, 苯甲酸酯系列材料对于 PA 的检测具有较高的灵敏度。

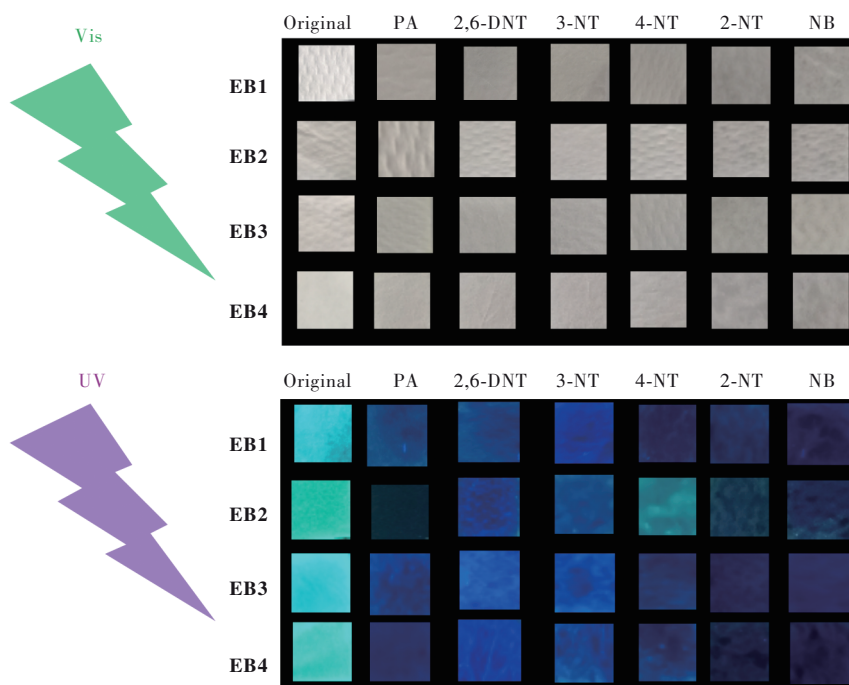


图 7 基于 EB1 ~ EB4 制备的试纸对滴加不同硝基芳烃类化合物前后变化 (PA = 苦味酸; 2,6-DNT = 2,6-二硝基甲苯; 3-NT = 3-硝基甲苯; 4-NT = 4-硝基甲苯; 2-NT = 2-硝基甲苯; NB = 硝基苯)

Fig.7 Matrix image of test strips based on EB1-EB4 before and after addition of explosives (PA = picric acid; 2,6-DNT = 2,6-dinitrotoluene; 3-NT = 3-nitrotoluene; 4-NT = 4-nitrotoluene; 2-NT = 2-nitrotoluene; NB = nitrobenzene)

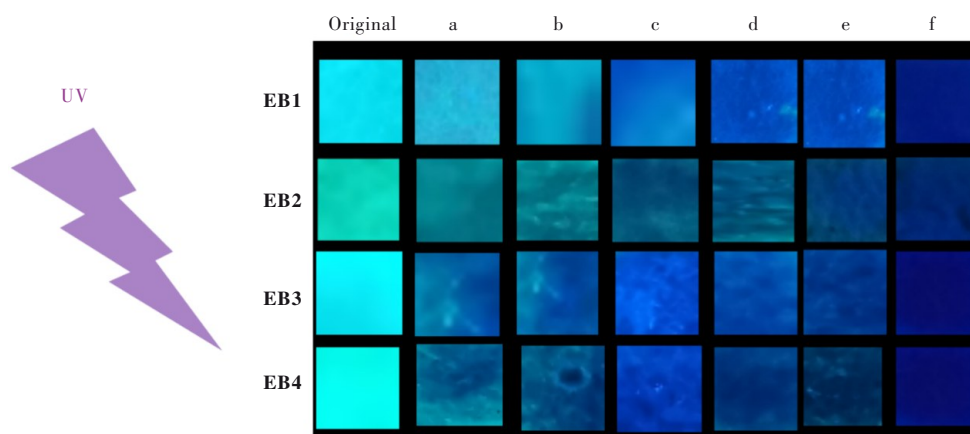


图 8 在  $365\ \text{nm}$  紫外光照射下基于 EB1 ~ EB4 制备的试纸对不同浓度 PA 的荧光猝灭图: original  $0\ \text{mol}/\text{L}$ , (a)  $1.0 \times 10^{-7}\ \text{mol}/\text{L}$ , (b)  $5.0 \times 10^{-7}\ \text{mol}/\text{L}$ , (c)  $1.0 \times 10^{-6}\ \text{mol}/\text{L}$ , (d)  $5.0 \times 10^{-6}\ \text{mol}/\text{L}$ , (e)  $1.0 \times 10^{-5}\ \text{mol}/\text{L}$ , (f)  $5.0 \times 10^{-5}\ \text{mol}/\text{L}$ 。

Fig.8 Test strips based on EB1-EB4 for the detection of different concentrations of PA: original  $0\ \text{mol}/\text{L}$ , (a)  $1.0 \times 10^{-7}\ \text{mol}/\text{L}$ , (b)  $5.0 \times 10^{-7}\ \text{mol}/\text{L}$ , (c)  $1.0 \times 10^{-6}\ \text{mol}/\text{L}$ , (d)  $5.0 \times 10^{-6}\ \text{mol}/\text{L}$ , (e)  $1.0 \times 10^{-5}\ \text{mol}/\text{L}$ , (f)  $5.0 \times 10^{-5}\ \text{mol}/\text{L}$  under UV illumination at  $365\ \text{nm}$ .

#### 4 结 论

本文设计并成功制备了四种兼具有 AIE 特性

和硝基芳烃爆炸物识别特性的有机共轭材料, 其具有相同的苯甲酸酯骨架结构。不同的水体积分数下光谱表明, 化合物 EB1 ~ EB4 具有显著的荧光



增强现象。随着含水量的提高,荧光光谱逐渐增强,当含水量达到90%时,荧光强度达到相对最大。荧光滴定实验表明,化合物EB1~EB4对PA的检测限分别为 $1.35 \times 10^{-6}$ ,  $1.69 \times 10^{-6}$ ,  $1.12 \times 10^{-6}$ ,  $8.88 \times 10^{-7}$  mol/L,具备制作水相中PA的化学传感器的潜力。当PA浓度为 $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L时,荧光猝灭百分比基本均接近100%。以低浓度、低成本的方式向试纸中添加爆炸物溶液,在几秒钟内试纸

就会产生明显的荧光变化,试纸传感器的肉眼检测限为 $1.14 \text{ ng/cm}^2$ 。该系列化合物的制备与应用研究拓展了爆炸物荧光探针材料的应用,为新型AIE材料的发展提供了新的思路。

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.20230084>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] ZENG G L, LIANG Z H, JIANG X, *et al.* An ES IPT-dependent AIE fluorophore based on HBT derivative: substituent positional impact on aggregated luminescence and its application for hydrogen peroxide detection [J]. *Chem. - Eur. J.*, 2022, 28(5): e202103241-1-9.
- [ 2 ] HAN C, SUN S B, JI X, *et al.* A novel fluorescent probe with ACQ-AIE conversion by alkyl chain engineering for simultaneous visualization of lipid droplets and lysosomes [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2023, 285: 121884.
- [ 3 ] 周璐璐, 吴斌, 李安泽, 等. 六硫苯六吡啶在有机相中的光控聚集诱导发光行为 [J]. *发光学报*, 2021, 42(3): 296-302.  
ZHOU L L, WU B, LI A Z, *et al.* Photocontrolled aggregation induced emission of hexathiobenzene hexapyridine in organic phase [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(3): 296-302. (in Chinese)
- [ 4 ] MA Y Q, ZHANG Y Y, LIU X J, *et al.* AIE-active luminogen for highly sensitive and selective detection of picric acid in water samples: Pyridyl as an effective recognition group [J]. *Dyes Pigm.*, 2019, 163: 1-8.
- [ 5 ] LUO J D, XIE Z L, LAM J W Y, *et al.* Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole [J]. *Chem. Commun.*, 2001(18): 1740-1741.
- [ 6 ] RAVOTTO L, CERONI P. Aggregation induced phosphorescence of metal complexes: From principles to applications [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2017, 346: 62-76.
- [ 7 ] WU K L, ZHANG T, ZHAN L S, *et al.* Tailoring optoelectronic properties of phenanthroline-based thermally activated delayed fluorescence emitters through isomer engineering [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2016, 4(10): 1558-1566.
- [ 8 ] LU N N, JIANG T, TAN H Q, *et al.* A red fluorescent turn-on chemosensor for  $\text{Al}^{3+}$  based on a dimethoxy triphenylamine benzothiadiazole derivative with aggregation-induced emission [J]. *Anal. Methods*, 2017, 9(18): 2689-2695.
- [ 9 ] WEN X Y, FAN Z F. A novel 'turn-on' fluorescence probe with aggregation-induced emission for the selective detection and bioimaging of  $\text{Hg}^{2+}$  in live cells [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2017, 247: 655-663.
- [ 10 ] NAIK V G, HIREMATH S D, THAKURI A, *et al.* A coumarin coupled tetraphenylethylene based multi-targeted AIEgen for cyanide ion and nitro explosive detection, and cellular imaging [J]. *Analyst*, 2022, 147(13): 2997-3006.
- [ 11 ] WANG J, MEI J, HU R R, *et al.* Click synthesis, aggregation-induced emission, E/Z isomerization, self-organization, and multiple chromisms of pure stereoisomers of a tetraphenylethylene-cored luminogen [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(24): 9956-9966.
- [ 12 ] SHI H P, XIN D H, GU X G, *et al.* The synthesis of novel AIE emitters with the triphenylethylene-carbazole skeleton and *para/meta*-substituted arylboron groups and their application in efficient non-doped OLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(6): 1228-1237.
- [ 13 ] NEENA K K, SUDHAKAR P, DIPAK K, *et al.* Diarylboryl-phenothiazine based multifunctional molecular siblings [J]. *Chem. Commun.*, 2017, 53(26): 3641-3644.
- [ 14 ] TSENG N W, LIU J Z, NG J C Y, *et al.* Deciphering mechanism of aggregation-induced emission (AIE): Is E-Z isomerization involved in an AIE process? [J]. *Chem. Sci.*, 2012, 3(2): 493-497.
- [ 15 ] CHU Z W, FAN Z X, ZHANG X, *et al.* A comparison of ACQ, AIE and AEE-based polymers loaded on polyurethane

- foams as sensors for explosives detection [J]. *Sensors*, 2018, 18(5): 1565-1-12.
- [ 16 ] WALDRON C, PANKAJAKSHAN A, QUAGLIO M, *et al.* Closed-loop model-based design of experiments for kinetic model discrimination and parameter estimation: benzoic acid esterification on a heterogeneous catalyst [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, 58(49): 22165-22177.
- [ 17 ] RAJALAKSHMI C, KRISHNAN A, SARANYA S, *et al.* A detailed theoretical investigation to unravel the molecular mechanism of the ligand-free copper-catalyzed Suzuki cross-coupling reaction [J]. *Org. Biomol. Chem.*, 2022, 20(22): 4539-4552.
- [ 18 ] ZHANG X L, LI P H, JI Y, *et al.* An efficient and recyclable magnetic-nanoparticle-supported palladium catalyst for the Suzuki coupling reactions of organoboronic acids with alkynyl bromides [J]. *Synthesis*, 2011(18): 2975-2983.
- [ 19 ] SIEGEL R, GLAZIER S. TNT Sensor: Stern-Volmer analysis of luminescence quenching of ruthenium bipyridine [J]. *J. Chem. Educ.*, 2021, 98(8): 2643-2648.
- [ 20 ] LIU Y C, HOU J Y, ZHANG Y L, *et al.* A simple AIE chemosensor based on diphenyl imidazole scaffold for 2, 4, 6-trinitrophenol detection and dye absorption [J]. *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2023, 285: 121867-1-10.
- [ 21 ] PAN D Y, DON Y, LU Y H, *et al.* AIE fluorescent probe based on tetraphenylethylene and morpholine-thiourea structures for detection of HClO [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2022, 1235: 340559-1-10.
- [ 22 ] ZHANG X N, WANG J K, ZHAO H T, *et al.* Efficient single benzene AIE system: Optical waveguide and invisible ink [J]. *Dyes Pigm.*, 2023, 209: 110947-1-9.
- [ 23 ] YANG K, CHEN L, LIU D Y, *et al.* Quantitative prediction and ranking of the shock sensitivity of explosives *via* reactive molecular dynamics simulations [J]. *Def. Technol.*, 2022, 18(5): 843-854.
- [ 24 ] KUBO M, YOSHIDA H. Electron affinities of small-molecule organic semiconductors: Comparison among cyclic voltammetry, conventional inverse photoelectron spectroscopy, and low-energy inverse photoelectron spectroscopy [J]. *Org. Electron.*, 2022, 108: 106551-1-5.
- [ 25 ] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL J, *et al.* *Gaussian 09, revision C. 01* [M]. Wallingford CT: Gaussian Inc, 2010.
- [ 26 ] DEL BENE J, PERSON W B, SZCZEPANIAK K. Properties of hydrogen-bonded complexes obtained from the B3LYP functional with 6-31G(d,p) and 6-31+G(d,p) basis sets: comparison with MP2/6-31+G(d,p) results and experimental data [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99(27): 10705-10707.
- [ 27 ] CHIDO S, RUSSO N, SICILIA E. LANL2DZ basis sets recontracted in the framework of density functional theory [J]. *J. Chem. Phys.*, 2006, 125(10): 104107-1-8.
- [ 28 ] WU K, HU J S, SHI S N, *et al.* A thermal stable pincer-MOF with high selective and sensitive nitro explosive TNP, metal ion Fe<sup>3+</sup> and pH sensing in aqueous solution [J]. *Dyes Pigm.*, 2020, 173: 107993-1-9.
- [ 29 ] DELENTE J M, UMADEVI D, SHANMUGARAJU S, *et al.* Aggregation induced emission (AIE) active 4-amino-1, 8-naphthalimide-Tröger's base for the selective sensing of chemical explosives in competitive aqueous media [J]. *Chem. Commun.*, 2020, 56(17): 2562-2565.
- [ 30 ] LIU H X, FU X M, HU J H. AIE based colorimetric and fluorescent sensor for the selective detection of CN<sup>-</sup> in aqueous media [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2022, 142: 109662-1-7.
- [ 31 ] HEMAMALINI P T. An explosive instability of Kelvin-Helmholtz flows in ferrofluids: Effect of periodic tangential magnetic field with rotation [J]. *Indian J. Chem. Technol.*, 2019, 12(23): 1-7.



杨成(1996-),男,江苏泰州人,硕士研究生,2019于常州大学获得学士学位,主要从事发光材料的研究。  
E-mail: 3181336901@qq.com



陶涛(1988-),男,安徽马鞍山人,博士,副教授,2014年于南京大学获得博士学位,主要从事光功能材料的研究。  
E-mail: taotao@nuist.edu.cn