



# 新型二维有机金属层状荧光传感器制备及其对 2,4,6-三硝基酚的超敏检测

柯伟泉, 王倩易, 楼恒屹, 万军民

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

**摘要:** 采用两步溶剂热法, 先将金属原子锆固定在配体四苯基卟啉(Tetraphenylporphyrin, TPP)中间空腔中, 然后将该金属原子与具有聚集诱导发光(Aggregation-inducing emission, AIE)效应的配体四[4-(4'-羧基苯基)苯基]乙烯(Tetrakis[4-(4'-carboxyphenyl)phenyl]ethylene,  $H_4$ ETTC)上的羧基配位, 制备得到了一种新型二维有机金属层状荧光传感器(记作 Zr-TP MOL)。采用 SEM、TEM、FT-IR、TGA 等对 Zr-TP MOL 的微观形貌、化学结构和热稳定等性能进行表征, 并将 Zr-TP MOL 作为荧光化学传感器对 2, 4, 6-三硝基酚(2,4,6-Trinitrophenol, TNP)进行响应检测。结果表明: Zr-TP MOL 是一种纳米级球体富集的非晶体材料, 具有良好的热稳定性和荧光稳定性; Zr-TP MOL 作为新型荧光化学传感器, 对 TNP 检测具有选择性高、超敏、响应快速以及抗干扰能力超强等特征。该研究结果可为荧光传感检测硝基芳烃化合物(Nitro-aromatic compounds, NACs)类炸药原料奠定实验基础。

**关键词:** 卟啉; 聚集诱导发光; 2, 4, 6-三硝基酚; 响应; 荧光化学传感器

**中图分类号:** O657.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2022) 09-0729-08

## Preparation and hypersensitivity test of 2,4,6-trinitrophenol by a novel two-dimensional organic metal layered fluorescent sensor

KE Weiquan, WANG Qianyi, LOU Hengyi, WANG Junmin

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** By using a two-step solvothermal method, the metal atom zirconium was first immobilized in the middle cavity of the ligand tetraphenylporphyrin (TPP), and then the metal atom was coordinated with the carboxyl on the ligand tetrakis [4-(4'-carboxyphenyl)phenyl]ethylene (denoted as Zr-TP MOL) with aggregation-induced emission (AIE) effect, to prepare a novel two-dimensional organic metal layered fluorescent sensor (denoted as Zr-TP MOL). The micro-morphology, chemical structure and thermal stability, etc. of Zr-TP MOL were characterized by SEM, TEM, FT-IR and TGA, etc., and Zr-TP MOL was adopted as a fluorescent chemical sensor for 2, 4, 6-trinitrophenol (TNP) for response detection. The results showed that: Zr-TP MOL was an amorphous material enriched by nano-spheres with good thermal stability and fluorescence stability; Zr-TP MOL, as a novel fluorescent chemical sensor, had high selectivity, hypersensitivity, quick response and ultra-strong anti-interference ability, etc. for TNP detection. These research results can lay an experimental foundation for the detection of nitro-aromatic compounds (NACs) explosive materials based on fluorescence sensing.

**Key words:** porphyrin; aggregation-induced emission; 2,4,6-trinitrophenol; response; fluorescent chemical sensor

## 0 引言

炸药类原料硝基芳烃化合物(Nitro-aromatic compounds, NACs)是一类高急性毒性物质,易引起人体食欲不振、恶心、呕吐、头晕、头痛、腹泻等症状,并对中枢神经系统造成损害。随着人类安全健康意识提升和检测技术日益发展,NACs检测问题受到人们的广泛关注<sup>[1]</sup>。寻找超快方法有效检测硝基苯(Nitrobenzene, NB)、间二硝基苯(m-Dinitrobenzene, m-DNB)、邻硝基甲苯(o-Nitrotoluene, o-NT)、对硝基甲苯(p-Nitrotoluene, p-NT)、2,4-二硝基酚(2,4-Dinitrophenol, DNP)、2,4,6-三硝基酚(2,4,6-Trinitrophenol, TNP)等有害NACs炸药类原料具有重要的现实意义<sup>[2]</sup>。

通常,科研人员主要通过复杂的分析仪器<sup>[3-4]</sup>来检测有害NACs。复杂分析仪器分析方法主要有气相色谱-质谱联用<sup>[5]</sup>、毛细管电泳<sup>[6]</sup>、离子迁移谱<sup>[7]</sup>、能量色散X射线衍射<sup>[8]</sup>和表面增强拉曼光谱<sup>[9]</sup>等方法;该类方法虽灵敏可靠,但成本高且耗时长,其应用受到了限制<sup>[10]</sup>。近年来,富电子荧光化学传感器发展迅速<sup>[11]</sup>;该传感器可与缺电子NACs形成 $\pi$ -堆叠配合物,有望实现瞬时痕量检测<sup>[12-13]</sup>,但该类传感器仍具有其自身的局限性,无法实现选择性识别。就目前而言,设计一种能够高效和选择性识别NACs的荧光探针化学传感器仍充满巨大挑战。

为了解决这一问题,科研人员采用不同合成方法<sup>[14]</sup>,使用不同的配体<sup>[15]</sup>和金属<sup>[16-17]</sup>进行反应来制备不同结构的配位化合物(Coordination polymers, CPs),通过系统地设计和调控CPs<sup>[18]</sup>的拓扑结构是一种较为常见的方式。四吡啶基卟啉因具有中间空腔结构,通过在其中引入不饱和金属位点可制备得到CPs<sup>[19]</sup>。He等<sup>[20]</sup>利用这一特性将贵金属单原子配位金属卟啉Zn-TCPP上的羧基,经自组装后形成具有拓扑结构的Zn-MOF CPs;该材料具有高比表面积和高负载能力,可抑制电子-空穴对的快速复合,这为高效应用光催化材料提供了新策略。Choi等<sup>[21]</sup>在金属卟啉中引入额外识别位点来调控其堆叠序列,最终制得了可作为光敏剂的三维金属-有机框架材料(3D Metal-organic framework materials, 3D-MOF);该卟啉光敏剂3D-MOF暴露于农药中时,会迅速发生荧光淬灭,表现出非常好的特异性识别能力。四苯乙烯的荧光基团会在聚集态下由于分子内的旋转或振动受限制而引起荧光发射增强,被称为“聚集诱导发光

(Aggregation-induced emission, AIE)效应”<sup>[22-23]</sup>。基于此特性,AIE类分子常作为有机配体用于荧光CPs构筑<sup>[24-25]</sup>。Wei等<sup>[26]</sup>使用Zr团簇桥接AIE基配体,制得的配体具有强烈的蓝绿色荧光,对DNP和TNP表现出选择性荧光化学效应。基于上述研究,若能将卟啉和AIE类分子同时固定在配合物中,将有望为设计与制备卟啉和AIE复合型的选择性荧光化学传感器类CPs提供一定的可行性。

本文采用两步溶剂热法,先将 $Zr^{4+}$ 金属原子固定在四苯基卟啉(Tetraphenylporphyrin, TPP)空腔中,然后使 $Zr^{4+}$ 金属原子与四[4-(4'-羧基苯基)苯基]乙烯(Tetrakis[4-(4'-carboxyphenyl)phenyl]ethylene,  $H_4$ ETTC)上的荧光化学传感器-COOH配位,制备得到一种新型的二维有机金属层状荧光传感器,命名为Zr-TP MOL。通过SEM、TEM、TGA等对Zr-TP MOL的微观形貌、化学结构和热稳定性等性能进行测试和表征,并将Zr-TP MOL作为新型荧光化学传感器用于检测TNP。本文的研究结果可为荧光传感高效检测NACs类炸药原料奠定实验基础。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 主要材料

苯甲酸、无水乙醇和N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF),购自杭州高晶精细化工有限公司;NB、m-DNB、o-NT、p-NT、DNP和TNP,购自上海麦克林有限公司;氯化锆(Zirconium chloride,  $ZrCl_4$ ),购自无锡市展望化工试剂有限公司; $H_4$ ETTC和TPP,购自郑州艾克姆化工有限公司。以上试剂均为分析纯。去离子水,实验室纯水机自制。

#### 1.1.2 主要仪器

PYRISI型热重分析仪(美国珀金-埃尔默公司),JEM-2100型透射式电子显微镜(日本电子公司),ZSIR0055ZF型高速冷冻离心机(杭州普天生物技术有限公司),SUPRA 40型扫描电子显微镜(德国卡尔蔡司公司),Nicolet 5700型傅里叶红外光谱仪(美国热电公司),TU-1950型紫外可见分光光度计(北京龙天韬略科技有限公司),F-46001型荧光分光光度计(日本日立公司)。

### 1.2 Zr-TP MOL的制备

将TPP(40 mg、0.065 mol)、 $ZrCl_4$ (23 mg、0.1 mol)和DMF(20 mL)的混合溶液倒入25 mL

的溶剂热反应釜中,搅拌使溶液混合均匀,于 120 ℃ 条件下进行溶剂热反应,反应时间为 1 d。待反应釜冷却至 25 ℃ 时,将反应产物离心(13000 r/min, 10 min),倒掉上层清液,沉淀物用去离子水洗涤 5 次后得到紫色粉末。将 80 mg 的  $H_4ETTC$  和紫色粉末依次加入到 EtOH 和 DMF 的混合溶液(EtOH 和 DMF 的体积比为 1:2)中,随后缓慢加入 200 mg 的苯甲酸,搅拌均匀后,再超声处理 30 min 使混合溶液分散均匀,接着将混合溶液倒入 25 mL 反应釜中,于 80 ℃ 条件下反应 2 d。待反应釜冷却至 25 ℃ 时,用 DMF 洗涤产物。最后将离心所得底部沉淀物置于 80 ℃ 的烘箱中进行烘干,烘干后的固体经研磨后即可得到 Zr-TP MOL。

### 1.3 Zr-TP MOL 对 TNP 的选择性传感实验

#### 1.3.1 最佳分散溶剂的筛选

分别将 2 mg 研磨好的 Zr-TP MOL 加入 8 mL 的 DMF、二氯甲烷、水、丙酮、乙醇、甲醇和乙腈中,超声分散 30 min 后形成均匀的悬浮液,随后取 2 mL 的悬浮液于石英比色皿中进行荧光测量。

#### 1.3.2 Zr-TP MOL 对 TNP 的荧光传感实验

将 25 mg Zr-TP MOL 超声分散在最佳分散溶剂(100 mL)中作为原液,同时将 NB、o-NT、m-DNB、p-NT、DNP 和 TNP 等一系列 NACs 分别以相同的浓度(1 mmol/L)在最佳分散溶剂中溶解。将 6 种新制备的 NACs 分析液(200  $\mu$ L)分别滴加于 2 mL 的原液中,之后将其加到石英比色皿中进行荧光测量。

荧光滴定测试时,将 NACs 分析液(20 ~ 350  $\mu$ L)分别滴加到 2 mL 原液来进行荧光滴定测试。抗干扰测试时,在含有 2 mL 原液的石英比色皿中,加入 350  $\mu$ L 竞争 NACs 溶液,再加入 200  $\mu$ L TNP 溶液,分别记录荧光信号变化。

### 1.4 测试与表征

#### 1.4.1 表观形貌

通过扫描电子显微镜观测 Zr-TP MOL 的表观形貌;测试时,将 1 mg Zr-TP MOL 粉末分散于 5 mL 乙醇中,随后滴至支撑膜上,待支撑膜干燥后将其装入样品台进行观测。采用透射电子显微镜观察 Zr-TP MOL 的内部形貌;测试时,取 2 mg 的粉末样品溶解于乙醇中,待样品完全溶解,用移液枪取微量样品溶液滴于导电玻璃上,置于通风处烘干,然后将样品置于样品台上进行观测。

#### 1.4.2 化学结构

利用傅里叶红外光谱仪测试 Zr-TP MOL 的结

构信息;测试时,采用 KBr 法,取 2 mg 样品与 100 mg KBr,充分研磨后压成薄片进行测试。

#### 1.4.3 热稳定性

通过热重分析仪测试 Zr-TP MOL 的热稳定性;测试时,设置程序控制加热速率为 10 ℃/min,升温范围为 25~800 ℃,测试过程全程氮气气氛保护。

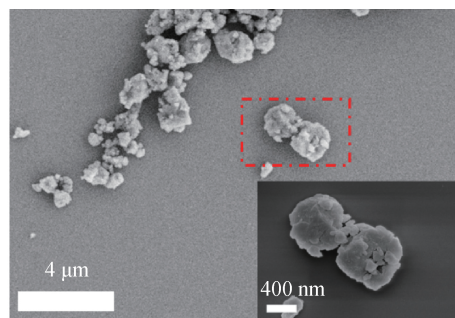
#### 1.4.4 荧光传感性能

通过紫外可见分光光度计观察不同 NACs 溶解在乙醇中的紫外吸收带;测试时,在比色皿中加入 2 mL NACs 乙醇溶液,并在 250~550 nm 的波长范围内进行紫外光谱测试。采用荧光分光光度计测试 Zr-TP MOL 溶液的荧光性能。

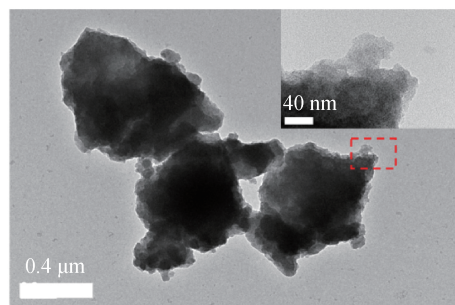
## 2 结果与讨论

### 2.1 Zr-TP MOL 的微观形貌分析

图 1(a)是 Zr-TP MOL 的 SEM 图像,从中可以看出,Zr-TP MOL 由直径为 50~500 nm 的球体富集而成。图 1(b)是 Zr-TP MOL 的 TEM 图像,其中不同深浅的圆形阴影也证实 Zr-TP MOL 由不同大小的颗粒组成。然而,在 TEM 图中没有观察到明显的晶格图案,由此可推测 Zr-TP MOL 为非晶体。这意味着该材料无须用单晶 XRD 来分析其结构<sup>[27]</sup>。



(a) SEM



(b) TEM

图 1 Zr-TP MOL 的 SEM 和 TEM 图像

### 2.2 Zr-TP MOL 的化学结构分析

图 2 为  $H_4ETTC$ 、Zr-TP MOL 及 TPP 的红外

谱图。从图2可见,  $H_4ETTC$  中  $C=C$  键的特征峰位于  $1922\text{ cm}^{-1}$  处,  $TPP$  大环中  $C=N$  键的特征峰位于  $1654\text{ cm}^{-1}$  处<sup>[22]</sup>。在  $Zr-TP\text{ MOL}$  红外光谱中存在两个特征峰, 表明  $Zr-TP\text{ MOL}$  中存在  $H_4ETTC$  和  $TPP$  两种配体。此外,  $TPP$  内的  $N-H$  键的面内弯曲振动峰和伸缩振动峰分别位于  $3338\text{ cm}^{-1}$  和  $966\text{ cm}^{-1}$  处<sup>[21]</sup>。另外, 配合物  $Zr-TP\text{ MOL}$  在  $1004\text{ cm}^{-1}$  处出现一个较弱新峰, 证实  $TPP$  中  $Zr$  与  $N$  发生配位, 形成锆四苯基卟啉。在  $H_4ETTC$  中,  $C=O$  键的特征峰位于  $1687\text{ cm}^{-1}$ , 但  $Zr-TP\text{ MOL}$  中  $C=O$  键的特征峰位于  $1710\text{ cm}^{-1}$ , 这说明  $Zr$  和  $O$  的配位改变了  $H_4ETTC$  中  $C=O$  键上电子云的化学环境, 导致该  $C=O$  发生红移; 该  $C=O$  的出现也说明  $H_4ETTC$  中的  $O-H$  键与卟啉中心不饱和位点  $Zr$  发生配位, 形成了二维金属有机层  $Zr-TP\text{ MOL}$ 。

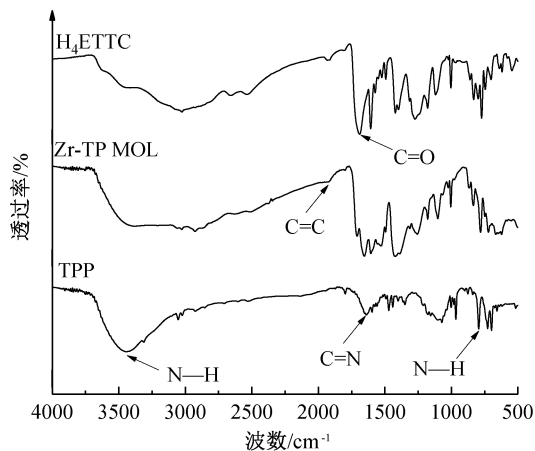


图2  $H_4ETTC$ 、 $Zr-TP\text{ MOL}$  及  $TPP$  的红外谱图

### 2.3 $Zr-TP\text{ MOL}$ 的热稳定性分析

通过热重测试分析  $Zr-TP\text{ MOL}$  的热稳定性, 结果如图3所示。  $Zr-TP\text{ MOL}$  从室温加热至  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  持续失重约5%, 这是由于  $Zr-TP\text{ MOL}$  孔道中的水分子在低温挥发所致; 从  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  加热至  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 由于  $Zr-TP\text{ MOL}$  孔道中有机小分子溶剂的挥发,  $Zr-TP\text{ MOL}$  体系的质量分数会减少至80%。从  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  加热至  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,  $Zr-TP\text{ MOL}$  再次发生失重,  $Zr-TP\text{ MOL}$  体系的质量分数减少至60%, 这是  $Zr-TP\text{ MOL}$  中配位键被破坏和羰基、苯环等官能团的脱落或断裂, 造成  $Zr-TP\text{ MOL}$  结构的坍塌<sup>[28]</sup>。在  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  后, 剩余的卟吩大环, 逐渐分解造成质量损失。以上现象表明在  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,  $Zr-TP\text{ MOL}$  仍然保持良好的热稳定性。

### 2.4 $Zr-TP\text{ MOL}$ 的荧光性能分析

$Zr-TP\text{ MOL}$  的激发光谱和发射光谱如图4所

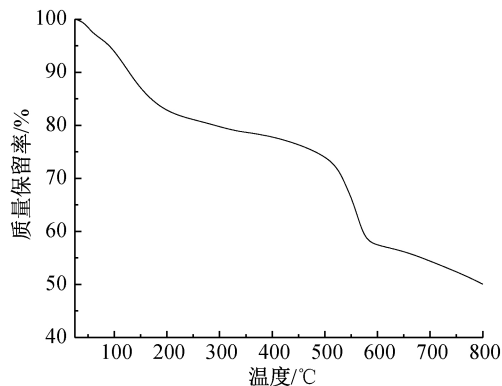


图3  $Zr-TP\text{ MOL}$  的TG曲线

示。在激发波长为  $365\text{ nm}$  时,  $Zr-TP\text{ MOL}$  的发射波长位于  $537\text{ nm}$  处, 与  $H_4ETTC$  的配体相似<sup>[29]</sup>, 这说明在紫外光  $365\text{ nm}$  激发下,  $Zr-TP\text{ MOL}$  中有机配体的四苯基乙烯结构产生了  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁, 导致发生了荧光现象。因此, 后续的荧光实验均在  $365\text{ nm}$  的激发波长下进行。

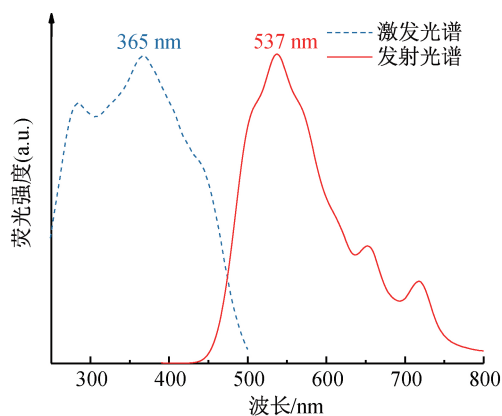


图4  $Zr-TP\text{ MOL}$  的激发光谱和发射光谱

### 2.5 $Zr-TP\text{ MOL}$ 的传感性能分析

为了确定分散溶剂对光学性质是否有影响, 测量前采集了  $Zr-TP\text{ MOL}$  的荧光强度, 结果如图5。从图5中可以发现  $Zr-TP\text{ MOL}$  溶于乙醇后的荧光强度不受影响, 且具有最大荧光发射强度。因此, 后续试验选择乙醇作为  $Zr-TP\text{ MOL}$  的最佳分散溶剂。

为探明荧光探针与分析试剂的相互作用, 在  $Zr-TP\text{ MOL}$  的乙醇溶液中, 加入不同的 NACs 进行荧光测试, 结果如图6(a)所示。在图6(a)中, 通过定性分析, 可以看出只有 TNP 出现明显的荧光淬灭现象。在  $Zr-TP\text{ MOL}$  分散液加入不同 NACs 后的荧光淬灭效率见图6(b)。其中  $I_0$  表示的是原液的荧光强度,  $I$  表示的是加入一定体积分析液后的荧光强度。通过定量分析, 在  $Zr-TP\text{ MOL}$  分散液中加入 TNP 的荧光淬灭比 ( $I/I_0$ ) 达到20%, 远



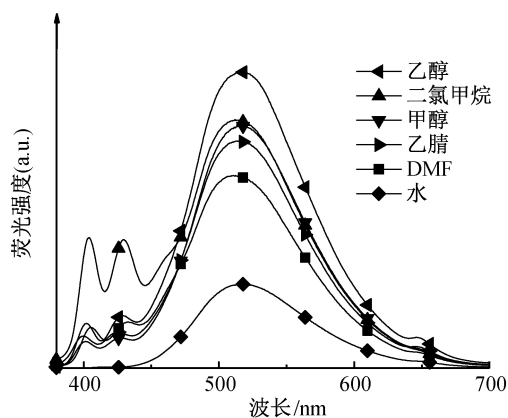


图 5 Zr-TP MOL 溶解于不同溶剂中所得的荧光发射光谱  
高于其他 NACs。这说明相比其他 NACs, Zr-TP MOL 对 TNP 的检测具有更高的选择性。

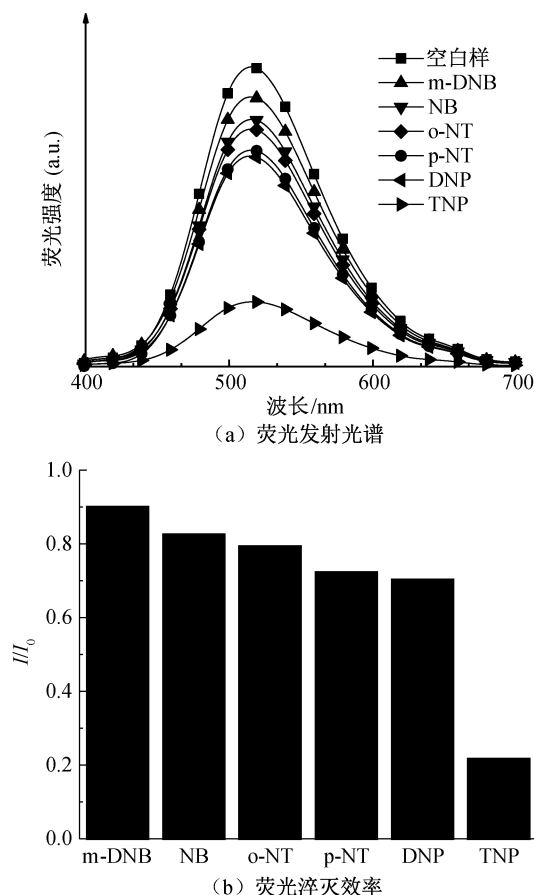


图 6 Zr-TP MOL 溶液加入不同 NACs 后的  
荧光发射光谱和荧光淬灭效率

为了考察检测的时间依赖性,记录了 Zr-TP MOL 分散液的荧光稳定性,结果如图 7(a)所示。在图 7(a)中,Zr-TP MOL 在 60 min 内荧光强度虽略有下降,但可以看出荧光强度下降不明显,这说明 Zr-TP MOL 分散液在超声分散后仍然具有良好的荧光稳定性。同时考察了 Zr-TP MOL 与 TNP 接触后荧光强度随时间的变化情况,结果如图 7(b)所

示。在图 7(b)中,在 Zr-TP MOL 中加入 TNP 的瞬间,会立即发生荧光淬灭现象,实现瞬时淬灭平衡,且在半小时内荧光强度无明显变化趋势,保持稳定。上述结果表明,Zr-TP MOL 作为一种原位、直观、快速的化学传感检测平台可用于对 TNP 的瞬时选择性检测。

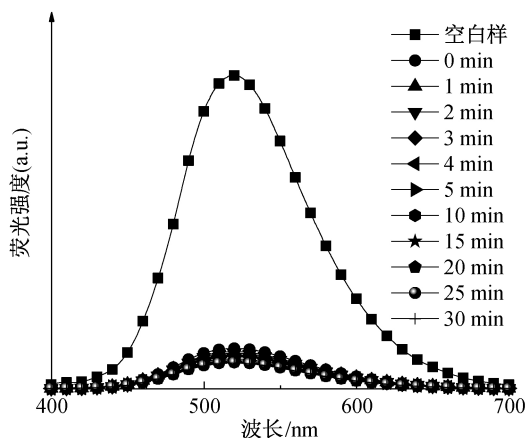
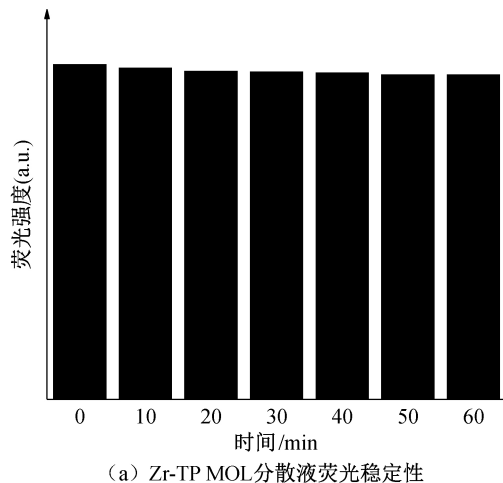


图 7 Zr-TP MOL 分散液对 TNP 检测的时间依赖性

## 2.6 Zr-TP MOL 对 TNP 的传感效率分析

为验证 TNP 与竞争 NACs 同时存在时,Zr-TP MOL 检测 TNP 的抗干扰性,对空白、加入竞争 NACs 以及在竞争 NACs 存在条件下再加入 TNP 的系列样品进行荧光强度测试,记录三种条件下的最大荧光强度,结果如图 8 所示。结果表明,虽然在 Zr-TP MOL 中加入竞争 NACs 会改变其荧光强度,但是整体变化不明显,不会对 Zr-TP MOL 检测 TNP 造成影响。这一现象说明即使在多种 NACs 共存的条件下,Zr-TP MOL 在选择性检测 TNP 时仍然具有超强的抗干扰能力。

为了探讨 Zr-TP MOL 对 TNP 的检测效率,本文对 TNP 进行了荧光滴定实验,结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,随着逐渐滴入 TNP 溶液,

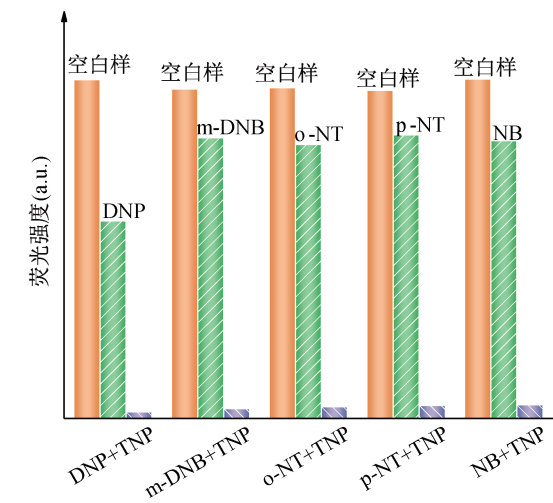


图 8 干扰条件下,Zr-TP MOL 分散液中  
加入 TNP 前后的荧光淬灭效率

Zr-TP MOL在乙醇中的荧光强度逐渐降低,而其他  
分析物浓度的变化对荧光强度的影响不大。

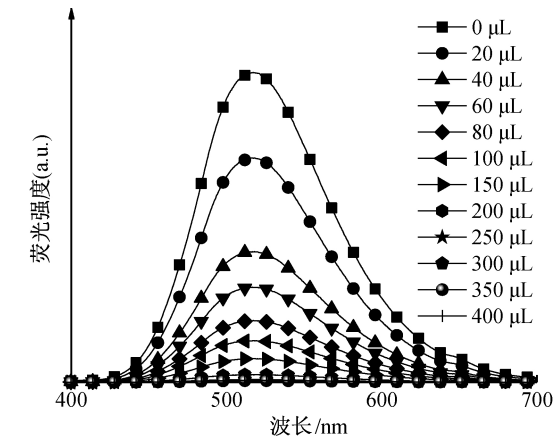


图 9 Zr-TP MOL 分散液检测 TNP 的荧光滴定曲线

为了进一步探讨 Zr-TP MOL 对 TNP 的检测  
效率,使用 Stern-Volmer 方程定量分析 Zr-TP  
MOL 对 TNP 的荧光滴定过程。其中,分析物浓度  
与荧光强度之间的关系可以用 Stern-Volmer 方程  
定量地解释<sup>[30]</sup>:

$$I_0/I = K_{sv}[Q] + 1,$$

其中: $K_{sv}$  为淬灭常数, $[Q]$  为 TNP 浓度。

TNP 的检测限(Limit of detection, LOD)可以  
通过  $3\sigma/K_{sv}$  ( $\sigma$  为标准差)<sup>[31]</sup> 得到,结果如图 10 和  
图 11 所示。与文献<sup>[32]</sup>中的荧光探针比较,S-V 图  
在低浓度范围内近似线性, $K_{sv}$  和 LOD 分别为  
 $1.33\times10^5$  L/mol 和  $0.205\text{ }\mu\text{mol/L}$ 。在较高的浓度  
范围内呈非线性分布,斜率逐渐增大,这是因为在高  
浓度范围内 Zr-TP MOL 与 TNP 相互作用时,同时  
存在静态和动态淬灭机制<sup>[31]</sup>。

为了更好地理解 Zr-TP MOL 对 TNP 具有高选

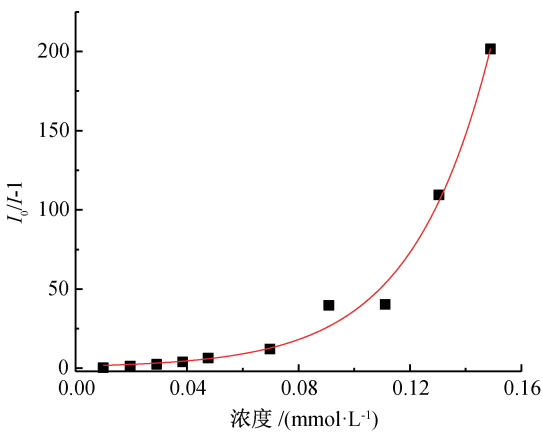


图 10 TNP 浓度与淬灭效率的 S-V 图

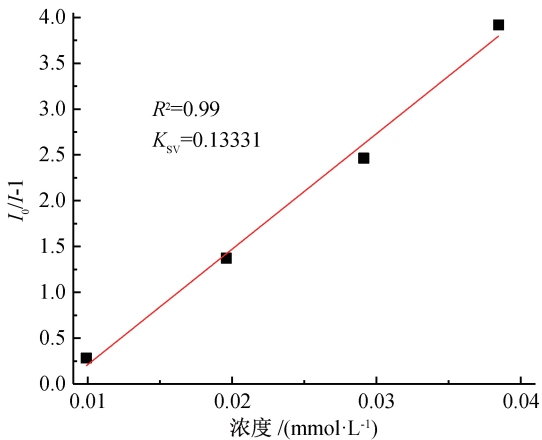


图 11 低浓度下的 S-V 拟合线

择性检测的原因,探讨了 Zr-TP MOL 对 NACs 选  
择性检测的机理。基于光诱导电子转移机制  
(Photoinduced electron transfer, PET),富电子荧  
光化合物的导带能远高于缺电子 NACs 的最低未  
占据分子轨道能<sup>[33]</sup>,该能级差驱动电子从 Zr-TP  
MOL 转移到 NACs 上,从而导致荧光淬灭。另外,  
Zr-TP MOL 和 NACs 之间存在的静电相互作用也  
可能是导致 Zr-TP MOL 可对 NACs 进行选择  
检测的原因。Zr-TP MOL 中的游离氮原子与酚类  
NACs 中的强酸性羟基会发生静电作用<sup>[34]</sup>,所以  
TNP 和 DNP 可以导致不同程度的淬灭,而这一点  
从荧光滴定实验可以证明。然而,通过 Zr-TP MOL  
对 TNP 的高选择性以及非线性 S-V 曲线证实 PET  
和静电相互作用这两种荧光淬灭机制不是导致荧  
光淬灭的全部原因。为此,本文进一步探索和验证  
荧光共振能量转移机制(Fluorescence resonance  
energy transfer mechanism, FRET)<sup>[35]</sup>。Zr-TP MOL  
的发射光谱和 NACs 的紫外吸收光谱如图 12 所  
示。从图 12 中可以看出,Zr-TP MOL 的荧光发射  
光谱和分析物的紫外吸收光谱之间存在的重叠较  
多,这意味着从 Zr-TP MOL 转移到分析物的能量  
就较多;在

400~500 nm 范围内,Zr-TP MOL 的发射光谱与 TNP 的紫外吸收光谱只有一次重叠,这意味着从 Zr-TP MOL 配体中转移到  $Zr^{4+}$  的激发能被 TNP 吸收,从而导致荧光淬灭。基于以上分析,与其他 NACs 相比,在 PET、FRET 和静电相互作用的共同影响下,Zr-TP MOL 对 TNP 的荧光传感效率得到明显提高。

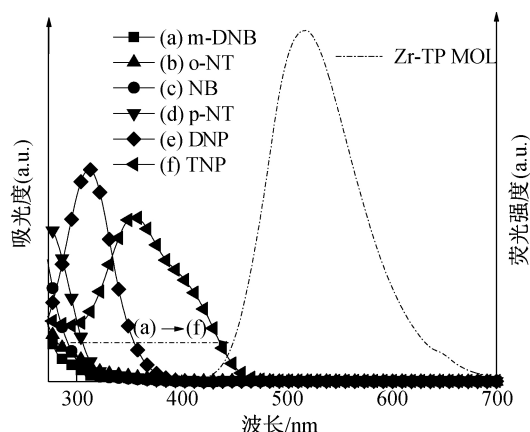


图 12 Zr-TP MOL 荧光淬灭机理图

### 3 结 论

本文通过采用两步溶剂热法,将金属节点锚固在 TPP 中,再与 AIE 配体  $H_4$ ETTC 配位,制得一种新型的二维荧光金属有机层状传感器 Zr-TP MOL。对 Zr-TP MOL 的微观形貌、化学结构和热稳定等性能进行表征,并探究其对 TNP 的选择性荧光传感性能,所得主要结论如下:

a)Zr-TP MOL 是一种由直径为 50~500 nm 的球体富集而成的非晶体材料,在 500 °C 以下具有良好的热稳定性;Zr-TP MOL 在 365 nm 的激发下,最大发射波长为 537 nm。

b)Zr-TP MOL 具有良好的荧光稳定性,60 min 内 Zr-TP MOL 分散液的荧光强度下降无明显变化;Zr-TP MOL 对 TNP 的选择性检测且具有超强的抗干扰能力,表现出瞬时响应、可视化的荧光传感检测能力,淬灭常数  $K_{sv}$  和最低检测限为 LOD 分别为  $1.33 \times 10^5$  L/mol 和 0.205  $\mu$ mol/L。

### 参考文献:

[1] Zhang W Y, Wu Z F, Hu J D, et al. Flexible chemiresistive sensor of polyaniline coated filter paper prepared by spraying for fast and non-contact detection of nitroaromatic explosives[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 304: 127233.  
[2] Ma H P, Li B, Zhang L M, et al. Targeted synthesis of

core-shell porous aromatic frameworks for selective detection of nitro aromatic explosives via fluorescence two-dimensional response [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(38): 19346-19352.

[3] 任翼飞, 郝红霞, 杨瑞琴. 荧光探针检测 2, 4, 6-三硝基苯酚研究进展[J]. 刑事技术, 2018, 43(2): 104-110.  
[4] Pramanik S, Zheng C, Zhang X, et al. New microporous metal-organic framework demonstrating unique selectivity for detection of high explosives and aromatic compounds [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(12): 4153-4155.  
[5] Cheng T, Hu J, Zhou C, et al. Luminescent metal-organic frameworks for nitro explosives detection[J]. Science China Chemistry, 2016, 59(8): 929-947.  
[6] Moreno-González D, Lara F J, Jurgovská N, et al. Determination of aminoglycosides in honey by capillary electrophoresis tandem mass spectrometry and extraction with molecularly imprinted polymers [J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 891: 321-328.  
[7] Tam M, Hill H H. Secondary electrospray ionization-ion mobility spectrometry for explosive vapor detection[J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(10): 2741-2747.  
[8] Sylvia J M, Janni J A, Klein J D, et al. Surface-enhanced Raman detection of 2, 4-dinitrotoluene impurity vapor as a marker to locate landmines [J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(23): 5834-5840.  
[9] Zou W, Liu W W, Luo L M, et al. Detection of nitro explosives via LSPR sensitive silver clusters embedded in porous silica[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(25): 12474.  
[10] Geng Y, Ali M A, Clulow A J, et al. Unambiguous detection of nitrated explosive vapours by fluorescence quenching of dendrimer films[J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 1-8.  
[11] Salinas Y, Martínez M E, Marcos M D, et al. Optical chemosensors and reagents to detect explosives [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(3): 1261-1296.  
[12] Sun X C, Wang Y, Lei Y. Fluorescence based explosive detection: From mechanisms to sensory materials[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(22): 8019-8061.  
[13] Shi Z Q, Guo Z J, Zheng H G. Two luminescent Zn (ii) metal-organic frameworks for exceptionally selective detection of picric acid explosives [J]. Chemical Communications, 2015, 51(39): 8300-8303.  
[14] Liu J Q, Luo Z D, Pan Y, et al. Recent developments in luminescent coordination polymers: Designing strategies, sensing application and theoretical evidences [J].

- Coordination Chemistry Reviews, 2020, 406: 213145.
- [15] Xie X X, Yang Y C, Dou B H, et al. Proton conductive carboxylate-based metal-organic frameworks [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2020, 403: 213100.
- [16] Mahata P, Mondal S K, Singha D K, et al. Luminescent rare-earth-based MOFs as optical sensors [J]. Dalton Transactions, 2017, 46(2): 301-328.
- [17] Pu Z H, Amiin I S, Kou Z K, et al. RuP<sub>2</sub>-based catalysts with platinum-like activity and higher durability for the hydrogen evolution reaction at all pH Values[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(38): 11559-11564.
- [18] Wang Q, Astruc D. State of the art and prospects in metal-organic framework (MOF)-based and MOF-derived nanocatalysis[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(2): 1438-1511.
- [19] Hiroto S, Miyake Y, Shinokubo H. Synthesis and functionalization of porphyrins through organometallic methodologies[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(4): 2910-3043.
- [20] He T, Chen S M, Ni B, et al. Zirconium-porphyrin-based metal-organic framework hollow nanotubes for immobilization of noble-metal single atoms [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(13): 3493-3498.
- [21] Choi E Y, Barron P M, Novotny R W, et al. Pillared porphyrin homologous series: intergrowth in metal-organic frameworks[J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48(2): 426-428.
- [22] 唐本忠, 王鑫, 王志明, 等. 聚集诱导发光[J]. 科学, 2017, 69(4): 15-17.
- [23] Mei J, Hong Y N, Lam J W Y, et al. Aggregation-induced emission: the whole is more brilliant than the parts [J]. Advanced Materials, 2014, 26(31): 5429-5479.
- [24] Shustova N B, McCarthy B D, Dincă M. Turn-on fluorescence in tetraphenylethylene-based metal-organic frameworks: An alternative to aggregation-induced emission [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(50): 20126-20129.
- [25] Dong J, Shen P, Ying S, et al. Aggregation-induced emission-responsive metal-organic frameworks [J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(15): 6706-6720.
- [26] Wei Z W, Gu Z Y, Arvapally R K, et al. Rigidifying fluorescent linkers by metal-organic framework formation for fluorescence blue shift and quantum yield enhancement[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(23): 8269-8276.
- [27] Liu J M, Ye Y, Sun X D, et al. A multifunctional Zr(VI)-based metal organic framework for highly efficient elimination of Cr(VI) from the aqueous phase[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(28): 16833-16841.
- [28] 李况, 王秉, 彭志勤, 等. 双配体荧光配合物的合成及其对苦味酸的选择性传感[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2021, 45(4): 520-526.
- [29] 李秀梅, 杨佳琦, 潘亚茹, 等. 两个基于双咪唑基配体的 Co(II)/Cu(I)配合物的合成, 晶体结构及荧光性质[J]. 无机化学学报, 2020, 36(4): 7-20.
- [30] Liu J, Ye Y, Sun X, et al. A multifunctional Zr(IV)-based metal-organic framework for highly efficient elimination of Cr(VI) from the aqueous phase[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(28): 16833-16841.
- [31] Nagarkar S S, Joarder B, Chaudhari A K, et al. Highly selective detection of nitro explosives by a luminescent metal organic framework [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(10): 2881-2885.
- [32] Deng Y, Chen N, Li Q, et al. Highly fluorescent metal-organic frameworks based on a benzene-cored tetraphenylethylene derivative with the ability to detect 2, 4, 6-trinitrophenol in water[J]. Crystal Growth & Design, 2017, 17(6): 3170-3177.
- [33] 李况. 新型配位聚合物的合成及其荧光传感性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2021: 44-45.
- [34] Xue H, Song D, Liu C, et al. A Porous framework as a variable chemosensor: From the response of a specific carcinogenic alkyl-aromatic to selective detection of explosive nitroaromatics [J]. Chemistry-A European Journal, 2018, 24(43): 11033-11041.
- [35] Wang X S, Li L, Yuan D Q, et al. Fast, highly selective and sensitive anionic metal-organic framework with nitrogen-rich sites fluorescent chemosensor for nitro explosives detection [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 344: 283-290.

(责任编辑:刘国金)