



# 双配体荧光配合物的合成及其对苦味酸的选择性传感

李 况, 王 秉, 彭志勤, 万军民

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

**摘 要:** 为提高对硝基芳烃易爆物的检测效率, 选用具有聚集诱导发光效应的四齿有机配体四[4-(4'-羧基苯基)乙烯]与二价锌离子( $Zn^{2+}$ )进行配位形成片层, 再采用水热法, 将具有吡啶基官能团的二齿有机配体 5,15-二(4-吡啶基)-10,20-二苯基卟啉与  $Zn(II)$  配位轴向桥联片层, 构筑成一种新型的双配体荧光配合物 Zn-TP; 并进一步以 Zn-TP 材料为荧光探针应用于硝基芳烃易爆物的选择性传感中。结果表明: Zn-TP 材料具有良好的热稳定性, 且苦味酸能使 Zn-TP 材料发生瞬时荧光淬灭; Zn-TP 材料检测苦味酸的体系中加入其他硝基芳烃易爆物也不会影响该淬灭结果, Zn-TP 材料对苦味酸具有优异的选择性传感能力。

**关键词:** 荧光传感; 硝基芳烃易爆物; 聚集诱导发光; 配合物; 卟啉

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)07-0520-07

## Synthesis of fluorescent complexes with double ligands and its selective sensing of trinitrophenol

LI Kuang, WANG Bing, PENG Zhiqin, WAN Junmin

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

**Abstract:** In order to improve the detection efficiency of nitroaromatics compounds (NACs), the 4', 4'', 4''', 4''''-(ethene-1,1,2,2-tetrayl) tetrabiphenyl-4-carboxylic acid ( $H_4ETTC$ ), four-dentate organic ligand with aggregation-induced emission (AIE) effect, was used to coordinate with divalent zinc ions ( $Zn^{2+}$ ) to form lamella, which were further pillared by 5,15-di(4-pyridyl)-10,20-diphenylporphyrin ( $H_2Pp$ ), bidentate organic ligand with pyridyl functional groups, to synthesize a novel fluorescent complex Zn-TP with double ligands. Furthermore, the Zn-TP material was adopted as a fluorescent probe to detect NACs selectively. The results indicated that Zn-TP material exhibited good thermal stability, and had instantaneous fluorescence quenching when exposed to picric acid. The addition of other NACs to the detection system wouldn't affect this result, indicating that Zn-TP had excellent selective sensing ability for TNP.

**Key words:** fluorescent sensing; explosive nitroaromatic compounds; aggregation-induced emission; coordination complex; porphyrin

## 0 引 言

道家在炼丹修行中意外地发明了火药<sup>[1]</sup>;之后在人类的不断探索下,火药除了用于烟花爆竹外,还

逐渐应用于军事战略之中。随着现代化工业的飞速发展,为了代替传统的黑火药,人类研发出更多的爆炸物,比如 1846 年 schonbein 制得的硝化棉、1847 年 Sobrero 发明的硝化甘油、1863 年 Joseph

收稿日期:2021-02-18 网络出版日期:2021-03-30

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LY13B030009)

作者简介:李 况(1997—),女,江西萍乡人,硕士研究生,主要从事荧光检测易爆物方面的研究。

通信作者:万军民, E-mail: wanjunmin@zstu.edu.cn

Wilbrand 研发出的梯恩梯(三硝基甲苯)、1885 年被 Eugène Turpin 用雷管起爆了的苦味酸(Trinitrophenols, TNP)。由于爆炸物易于生产、方便部署、在造成人员伤亡的同时也能造成巨大的财产损失,爆炸成为了迄今为止最常用的恐怖活动方式<sup>[2]</sup>。如今,随着人们对国土安全的需求不断增加,在面对恐怖主义的威胁时,快速、灵敏和选择性地爆炸物探测有助于追踪和定位爆炸物,可以在发生恐怖袭击前提供快速预警,并降低平民在雷区中丧生的风险,还能在特征分析和鉴定期间提供污染场地修复的反馈<sup>[3]</sup>。传统的分析检测技术包括离子迁移谱<sup>[4]</sup>、质谱<sup>[5]</sup>、X 射线衍射<sup>[6]</sup>、拉曼光谱<sup>[7]</sup>检测以及搜爆犬识别<sup>[8]</sup>等。然而这些方法在实际应用中存在诸多问题<sup>[9]</sup>;比如警犬训练时间长,价格昂贵且容易疲倦,不适宜长时间工作<sup>[10]</sup>;仪器笨重不易携带,操作复杂且耗时较长,不适合实时检测<sup>[11]</sup>。然而荧光探针检测法依赖于缺电子的硝基芳烃易爆物(Nitroaromatics compounds, NACs)与富电子的荧光材料之间的相互作用,如光诱导电子转移(Photoinduced electron transfer, PET)、荧光共振能量转移(Fluorescence resonance energy transfer, FRET)等光物理过程,通过荧光变化达到检测目的<sup>[12]</sup>。相比于传统的检测技术,荧光探针检测法具有许多的优势,比如低成本,可携带,高灵敏性和选择性,因而成为了爆炸物检测领域的研究热点<sup>[13]</sup>。1998 年,美国麻省理工学院的 Yang 等<sup>[14]</sup>首次报道了基于荧光淬灭现象的爆炸物检测方法,使用五蝶烯衍生物成功实现了对 2,4,6-三硝基甲苯(2,4,6-trinitrotoluene, TNT)与 2,4-二硝基甲苯(2,4-Dinitrotoluene, DNT)的蒸汽检测。2013 年北卡罗莱纳州立大学的 Nagarkar 等<sup>[15]</sup>首次报道了在其他 NACs 的存在下,金属有机框架(Metal-organic frameworks, MOF)材料对苦味酸具有特异性检测。

2012 年, Son 等<sup>[16]</sup>通过将金属节点锌离子先与四羧基苯基苯(1,2,4,5-Tetrakis(4-carboxyphenyl) benzene, TCPB)中的羧基配位,再与卟啉衍生物的吡啉官能团轴向连接,从而构筑了一种新型的三维荧光 MOF;该 MOF 在太阳能转换应用中实现了光生激子沿卟啉支撑体的高效定向运输。这说明这种由卟啉衍生物为支撑体的三维荧光 MOF 分子在接触缺电子的 NACs 后可以快速进行能量迁移<sup>[17]</sup>,实现对 NACs 的瞬时荧光传感,提高检测效率。此外, Luo 等<sup>[18]</sup>在 2001 年意外发现的聚集诱导发光(Aggregation-induced emission, AIE)分子被广泛

应用于荧光探针的构筑中<sup>[19]</sup>用于提高荧光探针的使用浓度<sup>[20]</sup>,比如六苯基噻咯(1,1,2,3,4,5-Hexaphenylsilole, HPS)<sup>[21]</sup>分子、四苯基乙烯(Tetraphenylethylene, TPE)<sup>[22]</sup>分子、二苯乙烯基蒽(9,10-Distyrylanthracene, DSA)<sup>[23]</sup>分子等。

本文以具有 AIE 效应的四[4-(4'-羧基苯基)苯基]乙烯<sup>[24]</sup>(4', 4'', 4''', 4''''-(ethene-1, 1, 2, 2-tetrayl) tetrabiphenyl-4-carboxylic acid, H<sub>4</sub>ETTC)及具有对位吡啉官能团的 5,15-二苯基-10,20-二吡啉基卟啉(5, 15-di(4-pyridyl)-10, 20-diphenylporphyrin, H<sub>2</sub>Pp)作为有机配体,用 Zn<sup>2+</sup>配位链接,合成了一种新型的三维荧光配合物 Zn-TP,并通过 Zn-TP 与苦味酸之间的相互作用和能量转移,达到对苦味酸选择性传感的目的。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

硝酸(HNO<sub>3</sub>)、甲醇(CH<sub>3</sub>OH)、无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)和 N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethyl-formamide, DMF)购自杭州高晶精细化工有限公司;间-二硝基苯(*m*-Dinitrobenzene, *m*-DNB)、对硝基苯酚(*p*-Nitrophenol, *p*-NP)和苦味酸(Trinitrophenol, TNP)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硝基苯(Nitrobenzene, NB)、对硝基甲苯(*p*-Nitrotoluene, *p*-NT, 99%)、邻硝基甲苯(*o*-Nitrotoluene, *o*-NT, 99%)和 N,N-二乙基甲酰胺(N,N-diethyl-formamide, DEF)购自上海麦克林生化科技有限公司;乙腈购自天津市永大化学试剂有限公司;六水硝酸锌购自无锡市展望化工试剂有限公司;5,15-二(4-吡啉基)-10,20-二苯基卟啉(5,15-Di(4-pyridyl)-10,20-diphenylporphyrin, H<sub>2</sub>Pp, >95%)及四[4-(4'-羧基苯基)苯基]乙烯(4', 4'', 4''', 4''''-(Ethene-1, 1, 2, 2-tetrayl) tetrabiphenyl-4-carboxylic acid, H<sub>4</sub>ETTC, >97%)购自郑州艾克姆化工有限公司。以上试剂均为分析纯,所有药品与试剂购买后未经处理直接使用。

### 1.2 仪器与设备

BSA124S 型电子分析天平(德国赛多利斯公司), TBS1-8D1 型基础型实验室纯水机(济南太平玛环保设备有限公司), KQ-250E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司), DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司), DZF6090(真空泵 2XZ-2)型真空干燥箱(杭州锦柏科技有限公司), 2015ZSIR0055ZF 型高速冷冻离心

机(杭州普天生物技术有限公司),JEM-2100 型透射式电子显微镜(日本电子公司),Nicolet 5700 型傅立叶红外光谱仪(美国热电公司),F-46001 型荧光分光光度计(日本日立公司),PYRIS 1 型热重分析仪(美国铂金—埃尔默公司)。

### 1.3 合成步骤

#### 1.3.1 材料合成

将 16.3 mg  $H_4ETTC$  及 18.5 mg 六水硝酸锌加入到 2 mL DEF 中,超声 30 min 分散均匀,所得溶液倾入聚四氟乙烯反应釜中,90 °C 条件下反应 1 h 取出。在室温下冷却 20 min 后,依次加入 12.3 mg 的  $H_2Pp$  及 2 mL 的硝酸(0.03 mol/L)乙醇溶液,随后在 100 °C 的条件下反应 72 h。离心得到墨绿色沉淀,经 DMF 洗涤,40 °C 真空干燥 8 h 后得到 18.0 mg 绿色产物。该实验步骤重复 3 次得到足量的化合物 Zn-TP。

#### 1.3.2 材料去溶剂化

取 10.0 mg 新鲜制得的 Zn-TP,充分研磨后浸入 20 mL 的甲醇中,轻旋烧杯后使其自然沉降,2 d 内更换 6 次溶剂后,倾出上层液体,将所得沉淀置于 80 °C 的真空烘箱中干燥 5 h。

### 1.4 荧光测试

#### 1.4.1 溶剂的选择

将合成的 Zn-TP 仔细研磨,取 2.0 mg Zn-TP 粉末加入 50 mL 的烧杯中,并分别分散在 20 mL 不同的溶剂(水、甲醇、乙醇、DMF、DMA、乙腈、丙酮)中,使用荧光分光光度计记录荧光数据。

#### 1.4.2 选择性传感测定

为了分析 Zn-TP 对 NACs 的传感能力,选取了 6 种 NACs 分析物:*m*-DNB、*p*-NP、NB、*p*-NT、*o*-NT 及 TNP。将 Zn-TP 研磨成粉末,取 2.0 mg 浸入 20 mL 的甲醇中,超声 30 min 处理,然后静置过夜形成稳定的悬浮液作为母液。分别取 2 mL 母液与 300  $\mu$ L 分析物(1 mmol/L)的甲醇溶液混合,并用荧光分光光度计检测其荧光变化。

#### 1.4.3 荧光滴定方法

将 Zn-TP 研磨成粉末,取 2.0 mg 浸入 20 mL 的甲醇中,超声 30 min 处理,然后静置过夜形成稳定的悬浮液作为母液。取 2 mL 母液加入到比色皿中,再逐步滴加苦味酸(1 mmol/L)的甲醇溶液,并依次进行荧光测试。

#### 1.4.4 干扰实验

进一步验证竞争 NACs(*m*-DNB、*p*-NP、NB、*p*-NT 及 *o*-NT)存在时,Zn-TP 对苦味酸的荧光传

感效果。在 2 mL 母液中分别加入 100  $\mu$ L 竞争 NACs(1 mmol/L)的甲醇溶液后,再加入 100  $\mu$ L 苦味酸(1 mmol/L)的甲醇溶液,分别记录荧光变化。

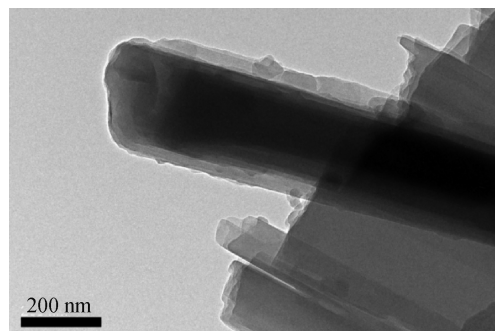
#### 1.4.5 瞬时荧光响应测定

为了探究 Zn-TP 与苦味酸接触时间对荧光传感的影响,在 2 mL 母液中加入 200  $\mu$ L 苦味酸(1 mmol/L)的甲醇溶液,记录接触时间与荧光强度之间的变化关系。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌结构

使用透射电子显微镜对所得化合物 Zn-TP 进行形貌观察,结果如图 1(a)所示。图 1(a)表明 Zn-TP 呈现长条棒状,且根据明暗不同的成像说明该棒状材料是由片层逐渐堆叠形成的。材料表面无明显晶格纹;图 1(b)中的选区电子衍射图中也未产生电子衍射花样,说明 Zn-TP 为非晶体。



(a) Zn-TP 的透射图



(b) Zn-TP 的选区电子衍射图

图 1 Zn-TP 的透射图及选区电子衍射图

使用傅立叶红外光谱仪来表征所得材料的结构,结果如图 2 所示。由图 2 可知,吡啶的红外谱图中位于 3309  $cm^{-1}$  处的吸收峰对应于氮氢单键(N—H)的伸缩振动,位于 968  $cm^{-1}$  处的吸收峰对应于氮氢单键(N—H)的弯曲振动,而在制得的 Zn-TP 材料中,3309  $cm^{-1}$  处的吸收峰消失,968  $cm^{-1}$  处的吸收峰蓝移至 1004  $cm^{-1}$  处,表明吡啶中氮氢单键的消失,金属与氮元素配位键(Zn—N)的形成。在

$H_4ETTC$  中, 羧基( $C=O$ )键的伸缩振动峰位于  $1689\text{ cm}^{-1}$  处, 而在合成的  $Zn-TP$  材料中, 该羧基峰红移至  $1610\text{ cm}^{-1}$  处, 表明羧基环境被破坏, 金属与氧原子发生配位。以上结果表明金属锌分别与有机配体  $H_2Pp$  和  $H_4ETTC$  发生配位生成了  $Zn-TP$  材料。

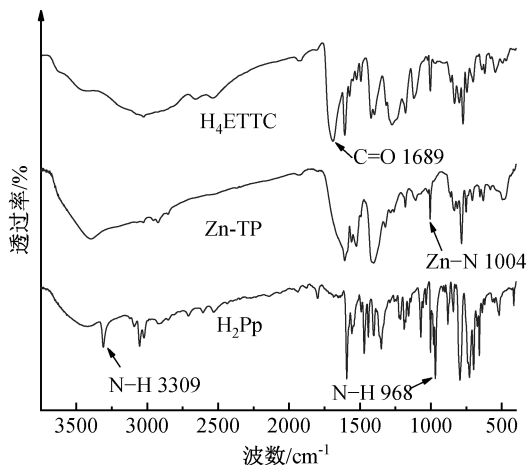


图 2  $H_4ETTC$ 、 $Zn-TP$  及  $H_2Pp$  的红外光谱图

## 2.2 稳定性

对去溶剂化前后的  $Zn-TP$  材料进行热重分析以探究其热稳定性。从室温开始, 在氮气气氛的保护下, 以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率记录其热重曲线, 结果如图 3 所示。可以看出, 化合物  $Zn-TP$  第一次失重 15% 的原因是孔隙中吸附的溶剂小分子, 且该材料具有较好的热稳定性, 加热至  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  才发生质量损失。

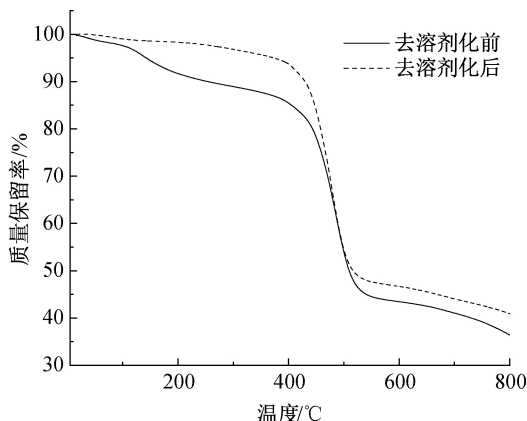


图 3  $Zn-TP$  去溶剂化前后的热重曲线

## 2.3 荧光传感

为确定荧光发射光谱的激发波长, 使用荧光分光光度计测试了  $Zn-TP$  的激发光谱, 如图 4 所示, 图中表明该化合物的激发波长位于  $365\text{ nm}$  处, 与文献中报道的  $H_4ETTC$  的激发波长相同, 这说明  $Zn-TP$  的荧光性能来源于结构中四苯基乙烯共轭

体系的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁。其后的荧光发射光谱均在  $365\text{ nm}$  的激发下获得。

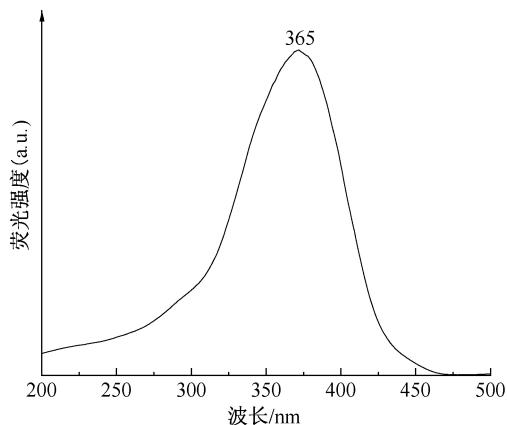


图 4  $Zn-TP$  的激发光谱

在  $Zn-TP$  对 NACs 进行荧光传感测试之前, 需要为该传感体系选择合适的溶剂, 如图 5 所示,  $Zn-TP$  分散在不同的有机溶剂中时, 荧光信号发生了很大的变化。由于溶剂效应,  $Zn-TP$  材料的最大荧光发射波长在丙酮中发生了蓝移, 发射峰位于  $420\text{ nm}$  处, 在 DMF 中发射峰红移至  $504\text{ nm}$  处; 且  $Zn-TP$  的荧光强度在乙腈、乙醇、水和 DMA 中存在不同程度的淬灭(荧光强度排名从大到小依次为: 甲醇、DMA、乙醇、乙腈和水), 因此选择甲醇作为  $Zn-TP$  荧光传感的分散液。

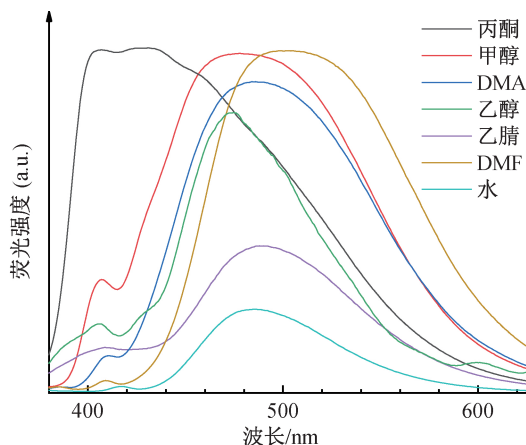


图 5  $Zn-TP$  在不同溶剂中的荧光曲线

当  $Zn-TP$  材料接触到 NACs 时, 荧光发射谱图中发射峰的位置并没有发生显著变化, 如图 6 所示。与空白样相比, 加入的 NACs 影响着发射峰的荧光强度; 且相比于 NB、 $p$ -NT 等其他 NACs, 苦味酸可淬灭  $Zn-TP$  的荧光, 其淬灭效率达到了 90%, 可见  $Zn-TP$  表现出对苦味酸的选择性传感性能。

$Zn-TP$  对苦味酸的荧光滴定效果如图 7 所示, 在甲醇中,  $Zn-TP$  的荧光强度与苦味酸的浓度之间

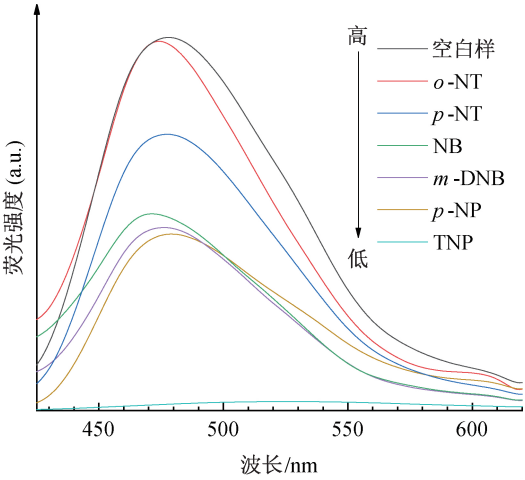


图 6 Zn-TP 对不同 NACs 的选择性荧光淬灭曲线

存在着明显的依赖关系,即随着苦味酸浓度的增加,Zn-TP 荧光发射峰的强度逐渐降低,当加入量为 200  $\mu\text{L}$  时,淬灭效率接近于 100%。

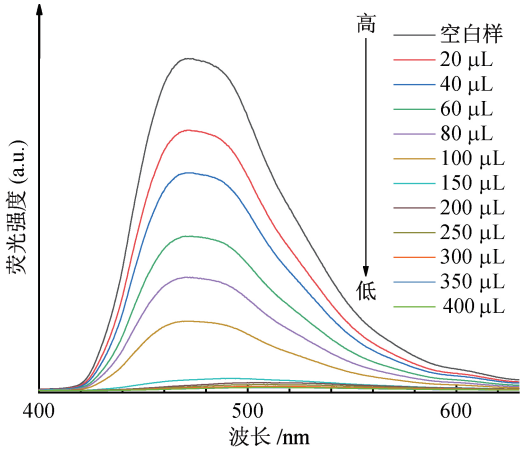
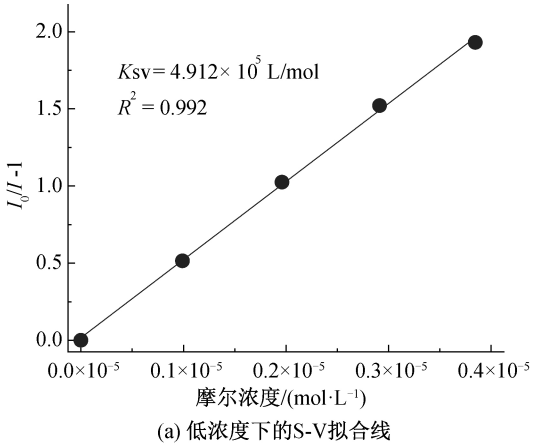


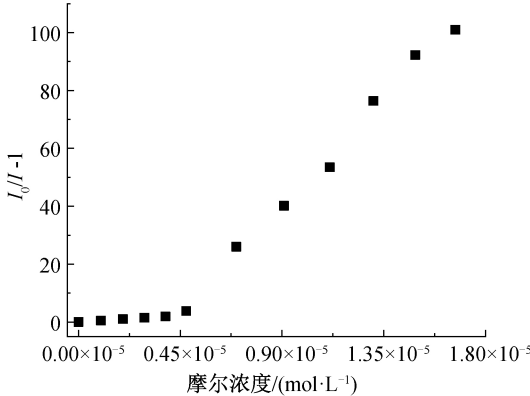
图 7 Zn-TP 对 TNP 的荧光滴定曲线

用 Stem-Volmer 方程对该荧光淬灭现象进行分析:  $\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv}[C]$ ; 其中  $I_0$  表示母液在未加入分析物前,其发射峰的荧光强度; $I$  表示母液在加入不同浓度分析物后,其发射峰的荧光强度; $K_{sv}$  是淬灭常数,  $[C]$  表示的是当前加入分析物的浓度。如图 8(a) 所示,在浓度较低时,S-V 曲线基本为一条直线,所得  $K_{sv}$  为  $4.9 \times 10^5 \text{ L/mol}$ ;然而在浓度较高时,曲线开始上凹。图 8(b) 给出了苦味酸滴定实验中的摩尔浓度与荧光淬灭效率之间的关系,可以看出,高浓度的苦味酸不仅使 Zn-TP 材料发射峰发生了蓝移(图 7),还增大了 S-V 曲线的斜率,这说明高浓度苦味酸会破坏 Zn-TP 的结构。

进一步探究在实际应用中,竞争 NACs 对 Zn-TP 检测苦味酸的干扰,100  $\mu\text{L}$  的竞争 NACs 加入到 Zn-TP 与苦味酸的荧光传感体系中。如图 9 所



(a) 低浓度下的 S-V 拟合线



(b) 苦味酸浓度与淬灭效率的关系

图 8 Zn-TP 对苦味酸荧光滴定的 S-V 图

示,加入的 NACs 不会影响到 Zn-TP 的检测效率,表明 Zn-TP 对苦味酸具有较强的选择性传感效果。

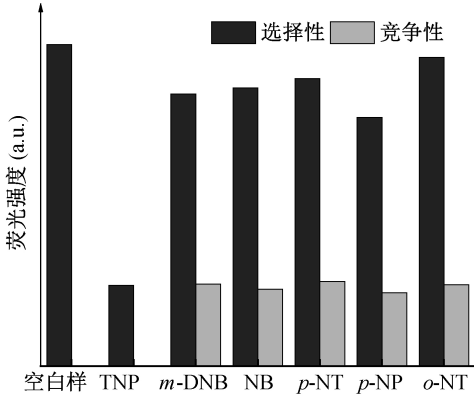


图 9 在不同 NACs 的干扰下,Zn-TP 荧光检测 TNP 时的荧光强度

与苦味酸混合后,Zn-TP 的荧光被瞬时淬灭,在 1 min 内达到了 99% 的淬灭平衡,且该淬灭现象在之后的 30 min 内无变化,如图 10 所示。

根据已报道的文献[25]合理推测,Zn-TP 结构中的卟啉单元含有大量富电子的氮原子,它会与酚类 NACs 中的 -OH 基团产生较强的静电相互作用。这使得在甲醇中,苦味酸会通过静电相互作用而富



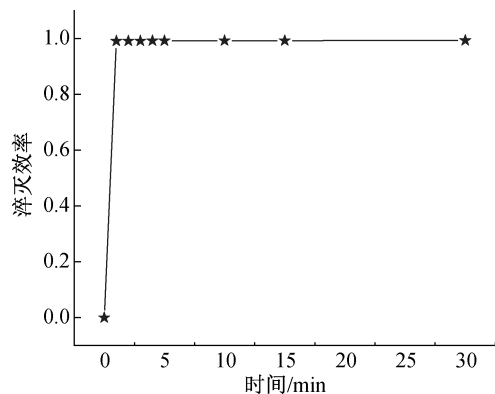


图 10 Zn-TP 暴露于 TNP 中后不同时间的荧光淬灭效率

集到 Zn-TP 表面,从而提高荧光传感的灵敏度。同理,Zn-TP 对具有一个酚羟基的 *p*-NP 也有一定的传感效果,如上图 6 中所示。此外,为解释 Zn-TP 对苦味酸选择性传感的能力而验证了荧光共振能量转移机理,该机理表明当分析物的吸收带与荧光探针的发射带重叠,则分析物与荧光探针之间存在荧光共振能量转移<sup>[26]</sup>。Zn-TP 的荧光发射光谱与不同 NACs 的紫外吸收光谱如图 11 所示,图中左侧的实线表示的是分析物 NACs 的紫外可见光吸收光谱,右侧虚线为 Zn-TP 在甲醇分散液中的荧光发射光谱。可以看出仅有苦味酸在 400~470 nm 有吸收带,说明 Zn-TP 在光激发下发射的能量会被基态的苦味酸吸收,造成 Zn-TP 的荧光淬灭。

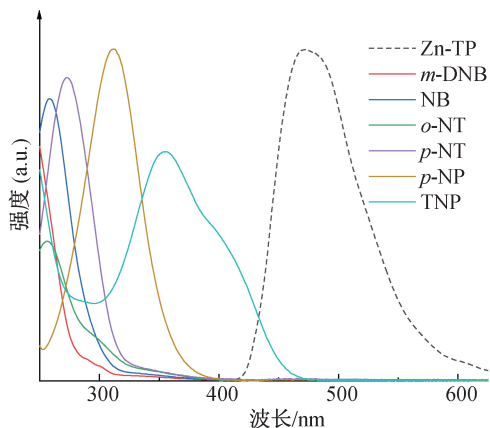


图 11 Zn-TP 的荧光发射光谱(虚线)与不同 NACs 的紫外吸收光谱(实线)

### 3 结 论

本文通过水热反应将两种刚性配体与  $\text{Zn}^{2+}$  进行配位,合成了一种荧光配合物 Zn-TP,并探究了其对于苦味酸的选择性荧光传感性能,主要结果如下:

a) Zn-TP 具有较高的热稳定性,可在 450 °C 左右保持稳定;并在 365 nm 的激发波长下发光,属于光致发光材料,可应用于荧光传感领域。

b) 溶剂影响 Zn-TP 的荧光信号。

c) Zn-TP 对苦味酸具有及时的、特异性的、高灵敏度的荧光传感能力,淬灭常数  $K_{sv}$  达到  $4.9 \times 10^5$  L/mol,其淬灭机理可由静电相互作用及荧光共振能量转移得以解释。

### 参考文献:

- [1] 杨承印. 火炸药的起源与演变[J]. 化学教学, 1995(8): 14-16.
- [2] Manna A, Das M, Mukherjee S, et al. All-in-one: Sensing, adsorptive removal, and photocatalytic degradation of nitro-explosive contaminants by microporous polycarbazole polymer[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2021, 42 (2): 2000469-2000481.
- [3] 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.
- [4] Zhang X, Zhang H F, Xu W, et al. Molecular characterization of alkyl nitrates in atmospheric aerosols by ion mobility mass spectrometry[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2019, 12(10): 5535-5545.
- [5] Bi L, Habib A, Chen L, et al. Ultra-trace level detection of nonvolatile compounds studied by ultrasonic cutter blade coupled with dielectric barrier discharge ionization-mass spectrometry[J]. Talanta, 2021, 222 (S3): 121673-121680.
- [6] Wang M, Wang C, Ma R. Explosive detection and identification using x-ray fluorescence and thermal fingerprint of silica encapsulated nanoparticles [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 601: 125027-125039.
- [7] Amin M, Wen P, Herzog W D, et al. Optimization of ultraviolet raman spectroscopy for trace explosive checkpoint screening [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2020, 412(19): 4495-4504.
- [8] 顾旭华, 孟戈, 王冲. 浅析搜爆犬在城市轨道交通安保中的使用要点[J]. 中国工作犬业, 2019(7): 28-29.
- [9] Chen X, Sun C, Liu Y, et al. All-inorganic perovskite quantum dots cspbx3 (br/i) for highly sensitive and selective detection of explosive picric acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122360-122368.
- [10] 张小波, 陈兆华, 汪锦龙. 搜爆犬在铁路安检工作中遇到的问题及解决办法[J]. 中国工作犬业, 2019(10): 45-46.
- [11] 魏玮, 叶苇韬, 卢荣杰, 等. 聚磷腈荧光纳米纤维用于选择性检测液相中苦味酸的研究[J]. 高分子学报, 2015(12): 1477-1485.

- [12] 吴晓甫, 童辉, 王利祥. 爆炸物检测用荧光聚合物材料[J]. 化学进展, 2019, 31(11): 1509-1527.
- [13] 刘丽萍, 叶尚辉, 黄维. 荧光传感方法检测爆炸物的研究进展[J]. 应用化学, 2017, 34(1): 1-24.
- [14] Yang J S, Swager T M. Porous shape persistent fluorescent polymer films; An approach to tnt sensory materials [J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120, (21): 5321-5322.
- [15] 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.
- [16] Son H J, Jin S, Patwardhan S, et al. Light-harvesting and ultrafast energy migration in porphyrin-based metal-organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(2): 862-869.
- [17] 初红涛, 姚冬, 陈嘉琪, 等. 金属有机骨架材料作为荧光探针的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(13): 13114-13120.
- [18] Luo J, Xie Z, Lam J W, et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole [J]. Chemical communications (Cambridge, England), 2001, 18: 1740-1741.
- [19] Wu Y w, Qin A j, Tang B Z. Aie-active polymers for explosive detection[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35(2): 141-154.
- [20] 王稳, 朱倩倩, 张旭毅, 等. 聚集诱导发光材料在爆炸物检测中的应用[J]. 中国刑警学院学报, 2017(4): 92-95.
- [21] Du Y J, Liu H Z. Silsesquioxane-based hexaphenylsilole-linked hybrid porous polymer as an effective fluorescent chemosensor for metal ions[J]. Chemistryselect, 2018, 3 (6): 1667-1673.
- [22] 夏琦, 陈子康, 张志德, 等. 基于四苯基乙烯的荧光纳米探针的合成及细胞成像研究[J]. 有机化学, 2018, 38(10): 2700-2707.
- [23] 马榛倩, 马莲, 韩文坤, 等. 二苯乙烯基蒽聚集诱导发光材料体系的研究进展[J]. 中国科学:化学, 2018, 48 (7): 683-697.
- [24] Wei Z, 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.
- [25] 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.
- [26] 邢杨, 王浩, 黄丽, 等. 富电子 Imofs 对有机农药的高效荧光检测[J]. 精细化工, 2020, 37(4): 682-688.

(责任编辑:唐志荣)