

文章编号: 1006-9941(2017)07-0597-06

过氧化氢检测用新型 BODIPY 探针的设计合成与性能

李保生^{1,2}, 陈建波², 孙杰²

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为提高荧光探针过氧化氢的检测性能,以过氧化氢(H₂O₂)作为检测对象,以苯偶酰为识别基团,二氟化硼二吡咯甲烷(BODIPY)为荧光团,设计合成了一种新型荧光探针4-(4-硝基苯偶酰基)-氟硼二吡咯甲烷(BD-3),并表征其化学结构、探讨其检测性能。BD-3自身仅有微弱的荧光,其最大吸收和发射波长分别为500 nm和508 nm。当BD-3响应H₂O₂之后,基于光致诱导电子转移(PET)机理,荧光强度增强11倍,发射出强烈的绿色荧光,并且肉眼可见。同时,BD-3对H₂O₂线性响应范围为 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,相关系数 $R=0.9998$,检出限为 $0.9 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。另外,BD-3对H₂O₂的检测表现出较好的光稳定性和高的选择性。该新型探针具有光稳定性好、选择性高及对H₂O₂的荧光增强响应等优点,可满足复杂环境下过氧化氢的现场检测需求。

关键词: 过氧化氢; 过氧化氢; 荧光探针; 二氟化硼二吡咯甲烷(BODIPY)

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.011

1 引言

早在19世纪,过氧化爆炸物如三过氧化三丙酮(TATP)、六亚甲基三过氧化二胺(HMTD)就被合成出来,由于其冲击感度高、稳定性低、挥发性高等缺点,很少被用于军事领域和民用工程^[1]。然而,过氧化爆炸物具有原料易得、制备简单及爆炸威力大^[2-3]等特点易被广泛用于恐怖爆炸袭击,如1994年的以色列驻英大使馆爆炸案、2005年的伦敦地铁爆炸案^[4]及2015年的“11.13”巴黎恐怖爆炸袭击等。爆炸物的分析检测是预防恐怖爆炸袭击的重要手段^[5],然而过氧化爆炸物既没有紫外吸收又没有荧光发射,且其化学结构同时缺乏硝基和芳香烃基,致使其分析检测面临极大的挑战^[3]。目前,过氧化爆炸物的检测方法主要有电化学法^[6],比色法^[7],荧光法^[8]等,其中基于荧光法的分子探针具有灵敏度高、选择性好、操作简单、易于携带等优点,是爆炸物检测领域的发展趋势之一^[9]。

过氧化爆炸物含有不稳定的过氧化基团(—O—O—),

易光解产生过氧化氢(H₂O₂)。另外,H₂O₂也是合成过氧化爆炸物的必要原料。因此,通过对H₂O₂的分析检测可实现对过氧化爆炸物的有效监测与预警。当前,研究人员常以苯基硼酸酯作为H₂O₂的识别基团,结合不同的荧光团组成荧光探针检测过氧化爆炸物^[10]。在识别基团方面,日本东京大学Nagano^[11]教授指出苯基硼酸酯识别过程易受NO干扰,可见硝基爆炸物光解NO会影响传统识别基团的检测可靠性。在荧光团方面,过氧化爆炸物光解H₂O₂的检测过程要求荧光团具有较高的光稳定性,然而美国加州大学Trogler教授报道的荧光素类荧光团的光稳定性较差^[12],难以满足检测要求。二氟化硼二吡咯甲烷(BODIPY)^[13]具有极好的光化学稳定性、较高的荧光量子产率和摩尔消光系数,已被广泛应用于生物标记、发光材料及化学传感等领域。遗憾的是,传统的识别基团如苯基硼酸酯却不易调控BODIPY对H₂O₂的荧光响应,以至于目前仍未见报道BODIPY荧光探针用于检测过氧化爆炸物。因此,针对过氧化爆炸物(H₂O₂)的分析检测,发展具备高选择性、高灵敏度与光稳定性的新型荧光探针具有十分紧迫的现实需求。

本研究以苯偶酰为识别基团,BODIPY为荧光团,设计合成得到对H₂O₂具有荧光增强响应的新型探针4-(4-硝基苯偶酰基)-氟硼二吡咯甲烷(BD-3)(见图1),并表征其化学结构、考察其光谱性质、探讨其检

收稿日期: 2017-01-19; 修回日期: 2017-04-10

基金项目: 国家自然科学基金(21607143、11472252)、中物院科技发展基金资助(2015B0302051)

作者简介: 李保生(1989-),男,硕士研究生,主要从事荧光探针的合成及爆炸物的检测。e-mail: Baoshengli51@126.com

通信联系人: 陈建波(1985-),男,助理研究员,主要从事爆炸物的分析检测研究。e-mail: whubobo@126.com

测性能。BD-3 自身仅有微弱荧光, 当与 H_2O_2 反应后可实现基于光致诱导电子转移 (*d*-PET) 原理的荧光增强响应, 发射出强烈的绿色荧光。此外, 新型探针还表现出了优异的检测性能包括好的光稳定性和高的选择性, 可满足复杂环境条件下过氧化爆炸物的现场检测需求。

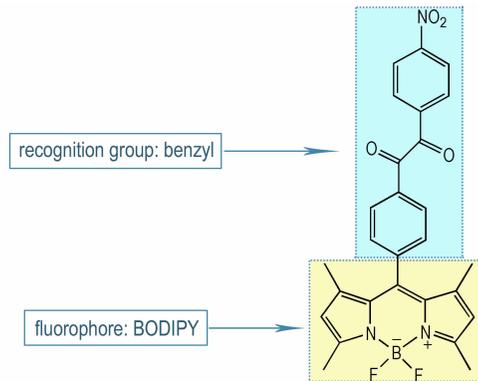


图1 新型荧光探针 BD-3 的化学结构

Fig.1 Chemical structure of new fluorescence probe (BD-3)

2 实验部分

2.1 实验仪器

LS-55 荧光分光光度计(美国 PerkinElmer 公司); Cary 100 紫外-可见分光光度计(美国 Varian 公司); MicroTOF Q II 高分辨质谱仪(德国 Bruker 公司); Avance III 600 MHz 核磁共振仪(美国 Bruker 公司); Gnnie 2T 漩涡混合器(美国 Vortex 公司); S220-K 多参数测试仪(梅特勒-托利多仪器上海有限公司); ME204 电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司); DF-1 集热式磁力恒温搅拌器(江苏金坛市江南仪器厂); RE-3000 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂); WFH-203B 暗箱式紫外分析仪(上海精科实业有限公司); ENF-260C 手提式管式紫外线灯(美国 Spectronics 公司); S300-H 超声波发生器(德国 Elma 公司); FD115 鼓风干燥器(德国 Binder 公司); VD23 真空干燥箱(德国 Binder 公司)。

2.2 实验试剂

碘化亚铜、氯化铵、氯化钠、碳酸氢钠、三乙胺、三氟化硼乙醚、无水四氢呋喃、柱层析硅胶(100~200目)均为分析纯, 购自上海晶纯生化科技股份有限公司; 2,4-二甲基吡咯, 分析纯, 购自浙江嘉兴玛雅试剂有限公司; 1-乙炔基-4-硝基苯、4-碘苯甲酰氯、碘化钯均为分析纯, 购自北京百灵威科技有限公司; 双(三苯基

膦)二氯化钯, 分析纯, 购自 Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司; 薄层层析硅胶板购自乳山太阳干燥剂有限公司; 二氯甲烷、环己烷、乙酸乙酯、无水硫酸钠、石英砂均为分析纯, 购自国药化学试剂有限公司。其他试剂均为分析纯, 水为去离子水。

2.3 探针 4-(4-硝基苯偶酰基)-氟硼二吡咯甲烷 (BD-3) 的合成

2.3.1 4-碘-氟硼二吡咯甲烷 (BD-1) 的合成

在氩气保护下, 将 2,4-二甲基吡咯(0.7 mL, 6.71 mmol) 滴加到含有 4-碘苯甲酰氯(0.7 g, 2.63 mmol) 的无水二氯甲烷溶液(150 mL)中, 室温搅拌 72 h; 然后依次加入三乙胺(2.2 mL, 15.75 mmol) 和三氟化硼乙醚(2.68 mL, 20.79 mmol), 室温搅拌 24 h; 混合溶液用饱和碳酸氢钠溶液(60 mL × 3)清洗, 并用二氯甲烷萃取有机层用无水硫酸钠干燥; 旋转蒸干除去溶剂, 经硅胶柱层析(淋洗剂: 环己烷/乙酸乙酯=4/1)纯化得到 BD-1 棕色粉末 361.2 mg, 产率 30.59%。

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.82 (dd, J =26.4, 8.2 Hz, 2H), 7.05 (d, J =8.2 Hz, 2H), 5.99 (s, 2H), 2.55 (s, 6H), 1.42 (s, 6H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 155.89, 142.92, 140.07, 138.35, 134.57, 131.14, 129.96, 121.44, 94.74, 14.66; HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}-\text{H}]$ 449.0498; found 449.0491。

2.3.2 4-(4-硝基苯乙炔基)-氟硼二吡咯甲烷 (BD-2) 的合成

在氩气保护下, BD-1(100 mg, 0.22 mmol) 与对硝基苯乙炔(80 mg, 0.54 mmol) 溶解在无水四氢呋喃(10 mL)中, 依次加入双(三苯基膦)二氯化钯($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)(10 mg, 0.02 mmol)、碘化亚铜(CuI)(5 mg, 0.03 mmol)、三乙胺(1 mL)作催化剂, 60 °C 下反应 10 h; 旋转蒸干溶剂, 经硅胶柱层析(淋洗剂: 二氯甲烷/环己烷=3/2)纯化得到 BD-2 橙黄色粉末 58.8 mg, 产率 56.51%。

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.30 ~ 8.25 (m, 2H), 7.76 ~ 7.68 (m, 4H), 7.37 (d, J =8.0 Hz, 2H), 6.03 (s, 2H), 2.59 (s, 6H), 1.45 (s, 6H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 154.95, 146.23, 141.85, 139.33, 135.06, 131.54, 131.34, 130.08, 128.71, 127.48, 122.73, 121.95, 120.46, 92.66, 87.74, 13.58; HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}-\text{H}]$ 468.1695; found 468.1688。

2.3.3 4-(4-硝基苯偶酰基)-氟硼二吡咯甲烷 (BD-3) 的合成

在氩气保护下, BD-2 (60 mg, 0.13 mmol) 溶解在 DMSO (3 mL) 中, 加入碘化钯 (PdI_2) (5 mg, 0.014 mmol) 作催化剂, 140 °C 下反应 4 h; 冷却至室温, 用 20 mL 水稀释, 再用 60 mL (20 mL \times 3) 的乙酸乙酯萃取, 收集有机层并用饱和氯化铵溶液清洗, 然后用无水硫酸钠干燥。旋转蒸干溶剂, 经硅胶柱层析 (淋洗剂: 二氯甲烷/环己烷 = 3/1) 纯化得到 BD-3 深红色粉末 27 mg, 产率 42.18%。

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.27 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.72 (dd, $J=12.0, 11.2$ Hz, 4H), 7.37 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 6.07 (s, 2H), 2.58 (s, 6H), 1.46 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ : 191.58 (s), 191.23 (s), 156.50, 151.31, 142.64, 142.52, 139.11, 137.12, 132.72, 131.15, 130.74, 130.67, 129.40, 124.21, 121.75, 14.68; HRMS (ESI): calcd for $[\text{M}-\text{H}]$ 500.1593; found 500.1597。

2.4 探针 BD-3 的光谱性能测试

紫外光谱测定使用 1 cm 比色池, 使用 Varian carry 100 紫外-可见吸收光谱仪测定 200 ~ 800 nm 波长范围的紫外吸收波长与吸收光谱。荧光光谱测定使用 1 cm 石英池, 在 PerkinElmer LS-55 荧光分光光度仪上测定 200 ~ 800 nm 波长范围的激发、发射光谱与荧光强度。测试介质选用缓冲溶液-乙腈混合液 (V/V 为 8/2, $\text{pH}=7.0$), 缓冲溶液为磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲液。在浓度为 $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的探针溶液中加入一定浓度的 H_2O_2 标准溶液, 在室温下反应 30 min 后进行光谱实验。

2.5 探针 BD-3 的光稳定性测试

用波长为 365 nm 的紫外光连续照射荧光探针溶液及其 H_2O_2 衍生产物溶液, 然后每隔 20 min 测定荧光强度, 激发波长为 500 nm, 激发和发射狭缝分别为 12.0/0.0。

2.6 探针 BD-3 的选择性测试

浓度为 $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的探针溶液中分别加入浓度为 $10 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NO_2^- 、 NO_3^- 、 ClO^- 、丙酮、过氧化二异丙苯 (DCP)、过氧化二苯甲酰 (BPO)、过氧化二叔丁基 (DTBP)、 H_2O_2 溶液室温反应 60 min; 探针浓度为 $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙腈溶液中分别通入 $10 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NO_2 、 NO 气体室温反应 60 min。然后于 PerkinElmer LS-55 荧光分光光度仪测定上述各衍生溶液的荧光强度, 激发波长为 500 nm, 激发和发射狭缝

分别为 12.0/0.0。

2.7 探针 BD-3 的灵敏度测试

在浓度为 $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的探针溶液中分别加入浓度为 0 ~ 10 mmol $\cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 溶液室温反应 60 min, 然后于 PerkinElmer LS-55 荧光分光光度仪测定上述各衍生溶液的荧光强度及荧光光谱, 激发波长为 500 nm, 激发和发射狭缝分别为 12.0/0.0。

检测限 (LOD) 计算公式为:

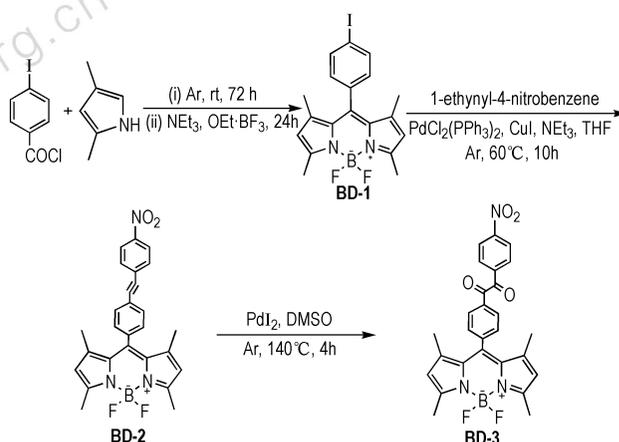
$$\text{LOD} = 3\sigma/\kappa \quad (1)$$

式中, σ 为空白样品的标准偏差; κ 为标准工作曲线的斜率。

3 结果与讨论

3.1 新型探针的设计与合成

过氧化爆炸物含有不稳定的过氧化基团 ($-\text{O}-\text{O}-$), 易光解产生 H_2O_2 , 其检测过程要求荧光探针具备更高的光稳定性。BODIPY 具有好的光化学稳定性, 可用作新型探针的荧光团。苯偶酰基可与 H_2O_2 高选择性反应, 且不受硝基爆炸物 NO 的影响, 可作为新型探针的识别基团。此外, 在苯偶酰上引入特定官能化基团, 通过与 H_2O_2 反应前后引起 BODIPY 共轭体系电子云分布的变化, 进而有望实现对 BODIPY 的荧光增强调控。基于上述设计思路, 以对硝基苯偶酰基作为识别基团, BODIPY 作荧光团, 以 4-碘苯甲酰氯和 2,4-二甲基吡咯为起始原料, 经过一系列有机合成反应, 制备了一种对 H_2O_2 具有荧光增强响应的新型探针 BD-3, 具体合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthesis strategy of new fluorescence probe (BD-3)

3.2 新型探针的光谱性质

实验考察了 $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的探针溶液加入 $10 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 响应前后的紫外吸收光谱和荧光

发射光谱,具体如图2所示。在未加入 H_2O_2 之前,探针在紫外吸收光谱的最大吸收峰为 500 nm,摩尔消光系数(ϵ)为 $6.68 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,其荧光发射光谱的最大发射峰在 508 nm 处,且荧光强度非常弱。在加入 H_2O_2 充分反应之后,探针最大的紫外吸收峰仍在 500 nm ($\epsilon = 6.9 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),且吸光度变化不大,其最大荧光发射峰仍在 508 nm,荧光强度增强 11 倍,并发射出强烈的绿色荧光。

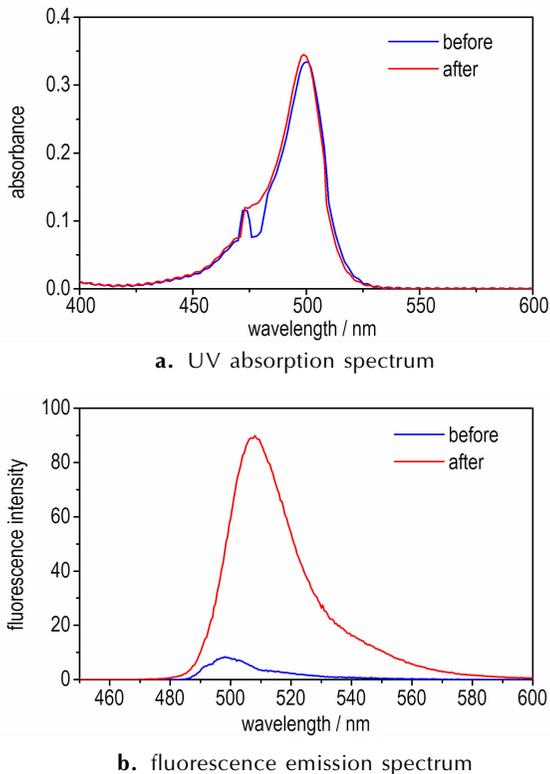


图2 BD-3 响应 H_2O_2 前后的紫外吸收光谱和荧光发射光谱
Fig.2 The UV absorption spectrum and fluorescence emission spectrum of BD-3 before and after reaction with H_2O_2

3.3 探针响应 H_2O_2 的荧光增强机理

通过紫外吸收光谱和荧光发射光谱研究发现探针 BD-3 与 H_2O_2 之间发生了不可逆的化学反应,其反应机理如图3所示。由于苯偶酰基团含有强吸电子的硝基,有效增强了苯偶酰基团的电负性,使得 BODIPY 上的电子云分布向苯偶酰基团转移,发生氧化型的光致诱导电子转移(d -PET)机理,从而使探针的强荧光受到抑制,仅展示出微弱的荧光。当加入 H_2O_2 后,探针与 H_2O_2 发生 Baeyer-Villiger 反应,使苯偶酰转变为苯甲酸酐,苯甲酸酐再进一步被水解为苯甲酸^[11]。这一过程导致强吸电子的硝基基团随苯偶酰基一起脱离 BODIPY, BODIPY 自身的荧光得以恢复,从而发射出

强的绿色荧光,实现对 H_2O_2 的荧光增强响应^[14-15]。

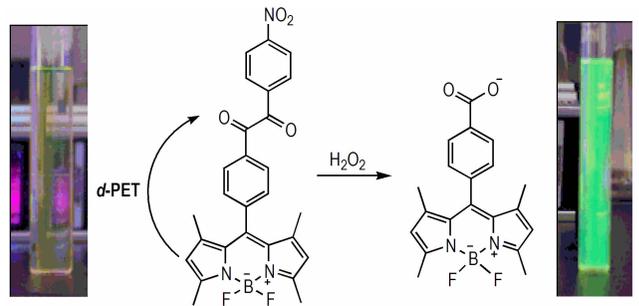


图3 新型荧光探针响应 H_2O_2 的机理

Fig.3 Reaction mechanism of new fluorescence probe for H_2O_2

3.4 新型探针的光稳定性研究

过氧化爆炸物的检测过程需要对爆炸物进行光解产生 H_2O_2 ,要求荧光探针及其衍生产物具有良好的光稳定性。实验研究了在波长为 365 nm 的紫外光连续照射下荧光探针溶液及其 H_2O_2 衍生产物溶液的荧光变化情况,如图4所示。光照 20 min 后,探针 BD-3 溶液的荧光强度未发生明显变化,其 H_2O_2 衍生产物溶液的荧光强度仅减小了 2%;光照 40 min 后,探针 BD-3 溶液的荧光强度基本保持不变,其 H_2O_2 衍生产物溶液的荧光强度仅减小了 4%;光照 90 min 后,探针 BD-3 溶液的荧光强度仅增加了 6%,其 H_2O_2 衍生产物溶液的荧光强度仍维持在 94% 以上。因此,本研究的新颖探针具有较好的光稳定性,能满足过氧化爆炸物的检测过程对探针光稳定性的要求。

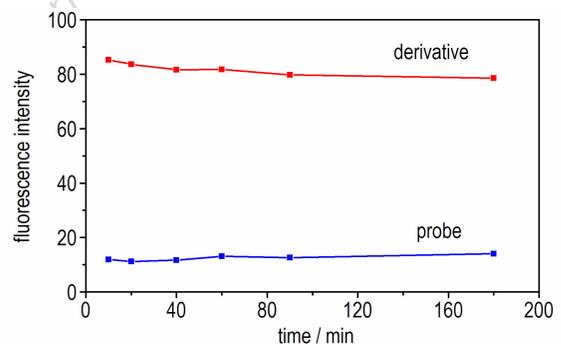


图4 BD-3 及其 H_2O_2 衍生产物在连续光照下的荧光强度变化

Fig.4 Fluorescence intensities of BD-3 and its H_2O_2 derivative solution under continuous illumination

3.5 新型探针的选择性分析

实际检测现场不仅存在过氧化爆炸物,还存在其他潜在干扰如硝基爆炸物,荧光探针对 H_2O_2 的选择

性关系到过氧化爆炸物检测的可靠性。本节考察了荧光探针 BD-3 在潜在的干扰物包括活性小分子、爆炸物光解产物和其他过氧化物的存在下对 H_2O_2 的选择性响应情况,见图 5。从图 5 中可以看出, BD-3 与 H_2O_2 反应之后荧光强度明显增强,而与 NO 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、丙酮、DCP、BPO、DTBP 反应后荧光强度未发生明显变化,与 NO_2 、 ClO^- 反应后,荧光强度分别减小了 10% 和 4%。另外,据报道传统的硼酸酯类探针易受硝基爆炸物光解产生的 NO 的影响,值得注意的是新型探针对 H_2O_2 的检测并不受 NO 的干扰。因此,新型探针对 H_2O_2 具有好的选择性响应,不受其他硝基爆炸物降解产物的干扰。

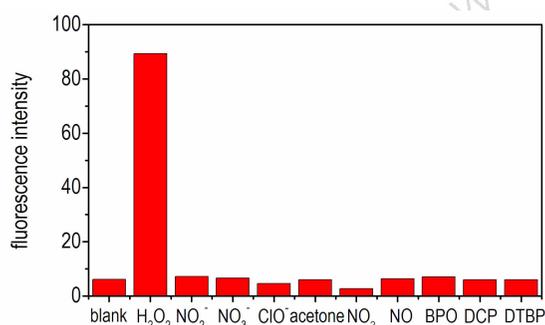


图 5 BD-3 在不同干扰物存在下的荧光强度变化

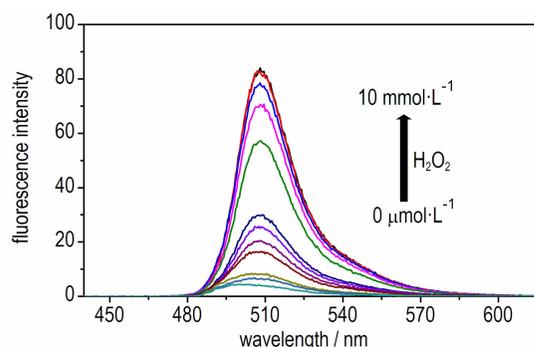
Fig. 5 Fluorescence intensities of BD-3 in the presence of different interferences

3.6 新型探针的工作曲线及灵敏度

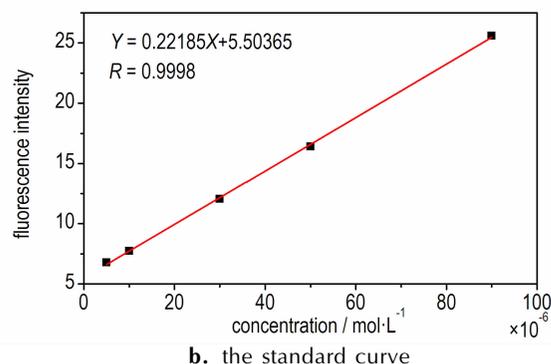
实验进一步考察了 $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的新型探针溶液响应不同浓度的 H_2O_2 ($0 \sim 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的荧光发射光谱及标准工作曲线,具体如图 6 所示。随着 H_2O_2 浓度的增加,荧光强度不断增强且在 H_2O_2 浓度达到 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之后趋于稳定。在 H_2O_2 浓度为 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内,新型探针的荧光强度与 H_2O_2 的浓度呈现较好的线性关系,线性方程为 $Y=0.22185X+5.50365$, $R=0.9998$ 。根据公式(1)可得出新型探针对 H_2O_2 的检出限 (LOD) 为 $0.9 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

4 结论

(1) 以苯偶酰作为识别基团,并以光稳定性好的 BODIPY 作荧光团,首次设计合成了一种对 H_2O_2 具有荧光增强响应的 BODIPY 探针 BD-3, BD-3 的最大吸收和发射波长分别为 500 nm 和 508 nm , 摩尔吸光系数 ϵ 为 $6.68 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。



a. fluorescence emission spectrum of probe BD-3 after reacting with various concentrations of H_2O_2



b. the standard curve

图 6 新型荧光探针 BD-3 与不同浓度 H_2O_2 响应的荧光发射光谱和标准工作曲线

Fig. 6 Fluorescence emission spectrum of BD-3 reacting with various concentrations of H_2O_2 and the standard curve

(2) BD-3 自身仅有微弱荧光,当与 H_2O_2 反应后,基于光诱导电子转移机理 (PET 机理) 发射出较强的绿色荧光,荧光强度增强约 11 倍,并且肉眼可视。新型 BD-3 对 H_2O_2 呈现出较好的线性响应,线性范围为 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 相关系数 R 为 0.9998 , 检出限为 $0.9 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3) 新型 BD-3 对 H_2O_2 的检测具有很好的光稳定性,当紫外光连续照射 90 min 后,新型 BD-3 响应 H_2O_2 的荧光强度仍维持其初始值的 94% 以上。此外,新型 BD-3 对 H_2O_2 还展现出了高的选择性,检测过程不受其他过氧化物、硝基爆炸物及其降解产物 NO 的影响。因此,新型荧光探针 BD-3 可应用于过氧化爆炸物的现场检测。

参考文献:

- [1] Dubnikova F, Karloff R, Along J, et al. Decomposition of triacetone triperoxide is an entropic explosion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(4): 1146-1159.
- [2] Schulte-Ladbeck R, Vogel M, Karst U. Recent methods for the determination of peroxide-based explosives [J]. *Analytical and*

- Bioanalytical Chemistry*, 2006, 386: 559–565.
- [3] Burks R M, Hage D S. Current trends in the detection of peroxide-based explosives[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 395(2): 301–313.
- [4] 伍星, 孙玉友. TATP 检测的研究进展[J]. 刑事技术, 2010(6): 33–35.
WU Xing, SUN Yu-you. Advance in analysis of TATP [J]. *Forensic Science and Technology*, 2010(6): 33–35.
- [5] 熊鹰, 刘勇, 刘学涌, 等. 9-乙炔基-9-羟基蒽酮结构和荧光性能的理论研究[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 189–193.
XIONG Ying, LIU Yong, LIU Xue-yong, et al. Theoretical study on structure and fluorescence properties of 9-ethynyl-9-hydroxyanthrone [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 189–193.
- [6] Wang J. Electrochemical sensing of explosives[J]. *Electroanalysis*, 2007, 19(4): 415–423.
- [7] Schulte-Ladbeck R, Kolla P, Karst U. A field test for the detection of peroxide-based explosives[J]. *Analyst*, 2002, 127(9): 1152–1154.
- [8] Meaney M S, McGuffin V L. Luminescence-based methods for sensing and detection of explosives[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 391(7): 2557–2276.
- [9] 王仕辰, 居佳, 艾文涛, 等. 炔基三苯胺的合成及其光谱性质[J]. 含能材料, 2015, 23(9): 892–897.
WANG Shi-chen, JU Jia, AI Wen-tao, et al. Synthesis and spectral properties of alkynyl substituted triphenylamines[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(9): 892–897.
- [10] 李震宇, 李静, 杜吕佩, 等. 硼酸及硼酸酯类过氧化氢荧光探针的最新研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2012, 42(12): 1683–1693.
LI Zhen-yu, LI Jing, DU Lü-pei, et al. Recent advances in the boric acid/boronate-based fluorescent probes for detection of hydrogen peroxide[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2012, 42(12): 1683–1693.
- [11] Abo M, Urano Y, Hanaoka K, et al. Development of a highly sensitive fluorescence probe for hydrogen peroxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 10629–10637.
- [12] Sanchez J C, Troglor W C. Polymerization of a boronate-functionalized fluorophore by double transesterification: applications to fluorescence detection of hydrogen peroxide vapor[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(42): 5134–5141.
- [13] Boens N, Leen V, Dehaen W. Fluorescent indicators based on BODIPY[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41: 1130–1172.
- [14] Abo M, Minakami R, Miyano K, et al. Visualization of phagosomal hydrogen peroxide production by a novel fluorescent probe that is localized via SNAP-tag labeling[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86: 5983–5990.
- [15] Zhang K M, Dou W, Li P X, et al. A coumarin-based two-photon probe for hydrogen peroxide[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 64: 542–546.

Novel Fluorescent Probe Based on BODIPY for the Detection of Hydrogen Peroxide

LI Bao-sheng^{1,2}, CHEN Jian-bo², SUN Jie²

(1. College of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: In order to improve the detection performance of the fluorescent probe to the peroxide explosives, hydrogen peroxide (H_2O_2) is typically taken as a signature compounds, and a new method for H_2O_2 will facilitate security monitoring of peroxide explosives. In this study, a novel fluorescent probe (4-(4-nitro-benzyl)-boron-dipyrromethene, BD-3) was firstly designed and synthesized by using benzyl as the recognition group and boron-dipyrromethene (BODIPY) as the fluorophore. Meanwhile, the chemical structure of BD-3 was characterized and its detection performance was investigated. The fluorescence of BD-3 itself was very weak with the maximum absorption/emission wavelength of 500/508 nm. When BD-3 was fully reacted with H_2O_2 , the fluorescence intensity of BD-3 was increased by approximately 11-fold and observed by the naked eye. The Turn-on fluorescence of BD-3 with response to H_2O_2 was based on the mechanism of photo induced electron transfer (PET). The linear range of BD-3 responding to H_2O_2 was from 1×10^{-6} to 1×10^{-4} mol · L⁻¹ with the correlation coefficient of 0.9998, and the detection limit was 0.9 μmol · L⁻¹. In addition, BD-3 displayed good photo-stability and high selectivity when responded to H_2O_2 . In conclusion, this new probe BD-3 had many advantages of good photo-stability, high selectivity and fluorescence enhancement to H_2O_2 , and it could meet the requirement of on-site detection of peroxide explosives under complex environmental conditions.

Key words: peroxide explosives; hydrogen peroxide; fluorescent probe; boron-dipyrromethene (BODIPY)

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.011