

文章编号:1006-9941(2022)11-1147-08

BPTAP的荧光特性及其稳定性

楼英杰¹,陈建波²,丁欢³,刘渝²,王涛¹

(1. 火箭军工程大学核工程学院, 陕西 西安 710025; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 3. 湖北三江航天江河化工科技有限公司, 湖北 宜昌 444200)

摘要: 为了掌握2,4,8,10-四硝基苯并-1,3a,6,6a-四氮杂戊搭烯并吡啶(BPTAP)独特的荧光性能,研究了BPTAP在不同溶剂(乙腈、甲醇、四氢呋喃、丙酮、三氯甲烷、乙酸乙酯、*N,N'*-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜)、含水量(0~100%)和pH(2.0~12.0)中的光谱性质,考察了光照、温度、pH等对BPTAP溶液荧光稳定性的影响,并结合超高效液相色谱-高分辨质谱联用技术解析了BPTAP的荧光衰退机制。结果表明,尽管BPTAP拥有4个硝基取代基,但其在部分有机溶剂中展现出较强的绿色荧光。BPTAP在乙腈中荧光强度最大,其最大吸收/发射波长为460 nm/508 nm。低含水量($\leq 10\%$)会增加BPTAP荧光强度,而高含水量($> 10\%$)会使BPTAP荧光强度急剧下降。BPTAP在酸性、中性及弱碱性中具有较强荧光,当pH大于 ≥ 9.0 时,BPTAP荧光强度随pH增大急剧下降。BPTAP在室温和自然光下稳定性较好,光照波长越接近其最大吸收波长,荧光稳定性越差。升高温度会使BPTAP荧光稳定性变差。pH增大不仅会降低BPTAP的荧光强度,同时也会加速BPTAP荧光的衰退。BPTAP在碱性条件下的荧光衰退机制涉及基于亲核取代反应的化学变化过程,BPTAP吡啶环对位的硝基在碱性溶液中被羟基所取代,形成新的化合物1([M-H]⁻)的元素组成为C₁₁H₃N₈O₇。

关键词: 2,4,8,10-四硝基苯并-1,3a,6,6a-四氮杂戊搭烯并吡啶(BPTAP); 荧光特性; 荧光稳定性; 荧光衰退机制

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022166

0 引言

耐热炸药不仅具有较高的能量,还具有优异的热安定性(热分解温度高于250 °C),在武器装备、宇航探索、深井射孔等高温严苛环境中具有重要的应用价值^[1-3]。自1983年Maquestiau^[4]首次报道了2,4,8,10-四硝基苯并-1,3a,6,6a-四氮杂戊搭烯并吡啶(BPTAP)的合成以来,BPTAP优异的综合性能引起了研究人员的广泛关注。作为新型耐热炸药,BPTAP晶体密度为1.87 g·cm⁻³,爆速为7.43 km·s⁻¹,爆压为29.4 GPa,表现出了较高的能量水平。此外,BPTAP的热分解温

度高达375 °C,耐热性能高于经典的钝感炸药1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)。

近年来,人们围绕BPTAP的合成制备、分析检测及性能评估等开展了一系列研究。如Huynh等^[5]在Maquestiau的基础上对BPTAP的合成制备方法进行优化,提高了反应收率,并对其单晶结构、能量特性等进行了研究。杨芳等^[6]利用差示扫描量热法(DSC)研究了BPTAP在不同升温速率下的热分解行为,并对BPTAP的热分解及热稳定性进行了详细研究。针对BPTAP的工程化应用,陈娅等^[7]采用先进的微通道反应技术实现了BPTAP的连续制备,改善了制备过程的安全性,并提高了制备效率。此外,丁欢等^[8]基于高效液相色谱(HPLC)建立了BPTAP的纯度分析方法,并用于BPTAP制备过程的质量控制。通过上述研究,人们对BPTAP的各项性能有了较全面的了解,但目前尚未对其荧光性质开展系统研究。

传统硝基炸药由于具有强吸电子性的硝基基团,抑制其荧光发射,自身并没有荧光现象^[9-11]。BPTAP分子是由苯环、吡啶、氮杂环组成的四元稠环结构,具

收稿日期: 2022-06-20; 修回日期: 2022-08-08

网络出版日期: 2022-09-21

基金项目: 国家自然科学基金资助(21975235)

作者简介: 楼英杰(1998-),男,硕士研究生,主要从事战斗部性能检测与评估研究。e-mail: lou1176965322@163.com

通信联系人: 刘渝(1976-),男,研究员,主要从事含能材料理化性能分析与结构表征研究。e-mail: liuyu307@caep.cn

王涛(1978-),男,教授,主要从事战斗部性能检测与评估研究。e-mail: wtao009@163.com

引用本文: 楼英杰,陈建波,丁欢,等. BPTAP的荧光特性及其稳定性[J]. 含能材料,2022,30(11):1147-1154.

LOU Ying-jie, CHEN Jian-bo, DING Huan, et al. Fluorescence Properties and Fluorescence Stability of BPTAP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(11): 1147-1154.

有明显的大 π 共轭体系。大 π 共轭的多元稠环体系不仅赋予了BPTAP分子优异的热稳定性^[12],还减弱了硝基基团的吸电子作用,有望使BPTAP产生荧光发射现象^[13-14]。相对于被动式的紫外吸收,主动的荧光发射如同在黑暗背景中点亮了一盏灯,不仅具有可视化的原位成像特性,还具有更高的检测灵敏度。通常情况下,基于荧光发射原理的检测灵敏度比紫外吸收法要高出至少3个数量级^[15],因此,具有荧光发射现象的有机分子在其生产制造、分析检测及性能评估中具有独特优势。通过荧光分析与标记技术,可对材料的制备过程、使用过程及长贮过程进行实时监测与高灵敏检测,有利于提升材料制备的质量水平^[15-16]。

为此,本研究考察了BPTAP的吸收光谱、发射光谱及斯托克斯位移等荧光性质,研究了不同溶剂、含水量及pH对BPTAP荧光行为的影响,参考文献^[17-18]的方法进行不同光照、温度、pH及时间作用下BPTAP的荧光稳定性研究,探究了BPTAP在碱性环境下的荧光衰退机制。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:BPTAP,纯度 $\geq 98.0\%$,中国工程物理研究院化工材料研究所;乙腈(ACN)、甲醇(MeOH),HPLC级,默克化工技术公司;四氢呋喃(THF)、丙酮(AC),AR级,麦克林生化科技有限公司;盐酸(HCl)、三氯甲烷(CHCl_3),AR级,成都市科隆化学品有限公司;乙酸乙酯(EtOAc),AR级,国药集团化学试剂有限公司; N,N' -二甲基甲酰胺(DMF),AR级,广东光华科技股份有限公司;二甲基亚砜(DMSO),AR级,天津市致远化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH),AR级,阿拉丁生化科技有限公司。

仪器:LS-55荧光分光光度计,美国PerkinElmer公司;Cary 100紫外-可见光分光光度计,美国Varian公司;PLS-SXE 300氙灯光源,俊辉达;Millipore-Q超纯水机,美国Millipore公司;Thermo Fisher Scientific Q Exactive液质联用仪,美国赛默飞世尔科技有限公司。

1.2 BPTAP的荧光强度影响因素实验

称取3.89 mg BPTAP样品溶于10 mL的DMSO中,配制成 $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 溶液作为储备液。取0.1 mL BPTAP储备液,分别用 CHCl_3 、EtOAc、THF、ACN、AC、DMSO、MeOH、DMF稀释至 $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{mL}^{-1}$,以考察不同溶剂对BPTAP光谱性质的影响。在ACN溶剂中加

入不同含量的水(0~100%),考察不同含水量对BPTAP荧光强度的影响。在水中加入NaOH溶液($0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)或HCl溶液($0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)以调节BPTAP溶液的pH值,考察不同pH值对BPTAP光谱性质的影响。

1.3 BPTAP的荧光稳定性影响因素实验

为考察光照对BPTAP荧光稳定性的影响,将BPTAP的ACN溶液经不同波长光照(光通量计测得光强为 $5.5 \text{ mw}\cdot\text{cm}^{-2}$),光照波长分别为254 nm、365 nm、450 nm和太阳光,并设置1组避光实验作为对照组。上述BPTAP溶液光照5.0 h,间隔1.0 h测定溶液的荧光强度。

为考察温度对BPTAP荧光稳定性的影响,将BPTAP的ACN溶液分别置于5、20、35、50 $^{\circ}\text{C}$ 温度环境下,依次测定0.5、1.0、1.5、2.0 h下BPTAP溶液的荧光强度。

为考察溶液pH值对BPTAP荧光稳定性的影响,调控BPTAP溶液(含水量为10%)的pH值(2.0~12.0),每隔10 min测定BPTAP溶液的荧光强度。

1.4 BPTAP的光谱性质测试

BPTAP的紫外光谱测定使用1 cm比色池,在Cary 100紫外-可见光分光光度计上测定200~800 nm波长范围内的紫外吸收光谱。

BPTAP的荧光光谱测定使用1 cm石英池,在LS-55荧光分光光度计上测定350~750 nm波长范围的发射光谱,激发波长为460 nm,激发狭缝和发射狭缝分别为10.5 nm和3.0 nm。

1.5 BPTAP荧光衰退的液质联用分析

采用超高效液相色谱-高分辨质谱联用技术(UPLC-HRMS)对BPTAP在不同pH环境下的荧光衰退机制进行分析^[19],待测的BPTAP溶液经0.22 μm 滤膜过滤后进入液质联用仪中进行BPTAP成分及结构演化分析。超高效液相色谱条件:色谱柱为Synchronis C18(100 mm \times 2.1 mm,1.7 μm);柱温为30 $^{\circ}\text{C}$;流速为 $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样体积为10 μL ;流动相为水和乙腈混合体系;采用梯度洗脱分离模式:0~7.0 min,35%~75%乙腈;7.1~8.0 min,100%乙腈;8.1~11.0 min,35%乙腈。二极管阵列检测器波长为210、230、254、360、460 nm和500 nm。

高分辨质谱条件:大气压化学电离源(APCI),毛细管温度320 $^{\circ}\text{C}$,探针温度350 $^{\circ}\text{C}$;鞘气流速35 arb,辅助气流速10 arb;扫描模式为Full MS/dd-MS²正负离子模式同时扫描,质量数(m/z)扫描范围为50~750,一级质谱分辨率为70000,二级质谱分辨率为17500;归一化碰撞能量为20、40 eV和60 eV。

2 结果与讨论

2.1 BPTAP 荧光强度的影响因素

2.1.1 溶剂种类对 BPTAP 光谱性质的影响

研究 BPTAP 在溶液中的紫外吸收光谱和荧光发射光谱有助于了解 BPTAP 的光谱特性。为此,考察了 BPTAP 在 CHCl_3 、EtOAc、THF、ACN、AC、DMSO、MeOH、DMF 中的紫外吸收光谱和荧光发射光谱。外吸收光谱如图 1 所示, BPTAP 在大部分溶剂中的最大吸收波长位于 457~464 nm。然而, DMSO 和 DMF 会导致 BPTAP 的紫外吸收光谱发生明显红移, BPTAP 在 DMSO 和 DMF 的最大吸收波长分别为 474 nm 和 512 nm。BPTAP 在大部分溶剂中的摩尔吸光系数为 $3.23 \times 10^4 \sim 3.90 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 但在 DMF 中的摩尔吸光系数较低, 仅为 $2.02 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

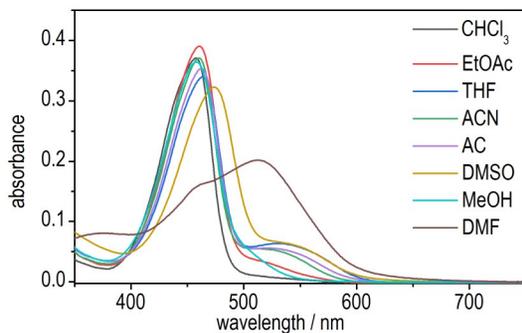
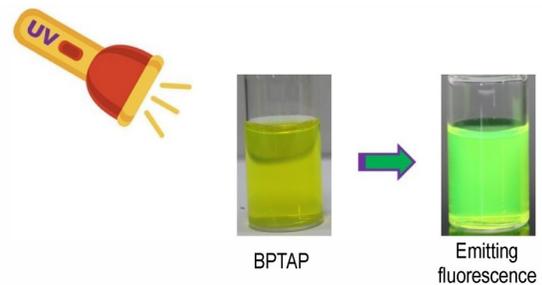


图 1 BPTAP 在不同溶剂中的吸收光谱

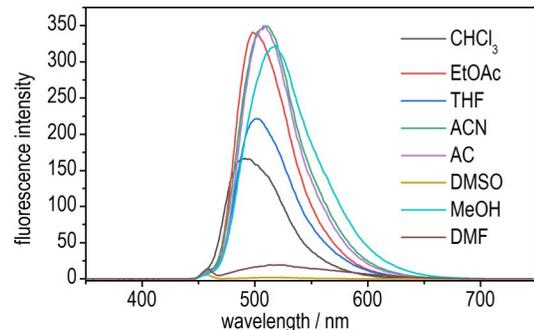
Fig.1 The absorption spectra of BPTAP in different solvents

BPTAP 的荧光光谱如图 2 所示, BPTAP 在部分有机溶剂中具有明显的荧光发射现象, 表现为绿色荧光。BPTAP 在不同溶剂中的荧光发射光谱范围为 450~650 nm, 最大荧光发射波长为 491~519.5 nm。BPTAP 的最大荧光发射波长随溶剂极性增加而展现出红移的趋势, 如在 CHCl_3 (极性 4.1)^[20] 中为 491 nm, 在 ACN (极性 5.8)^[21] 则红移至 508 nm, 在 DMF (极性 6.4)^[21] 中则红移至 519.5 nm。这主要是因为 BPTAP 分子受激发时, 激发态比基态具有更大的极性, 溶剂极性的增大对 BPTAP 激发态有更大的稳定作用。此外, BPTAP 在大部分溶剂中的斯托克斯位移为 34~48 nm, 但在 MeOH 中的斯托克斯位移较大 (60 nm), 在 DMF 中斯托克斯位移较小 (仅为 7.5 nm)。

另外, 研究发现溶剂类型对 BPTAP 荧光强度具有较大影响。BPTAP 在 ACN 中荧光最强 (相对强度定义为 100%), 在 EtOAc、AC 和 MeOH 具有较强荧光 (相对强度均在 90% 以上)。然而, DMF 和 DMSO 会导致



a. the fluorescence of BPTAP in some solvents



b. fluorescence spectra of BPTAP in different solvents

图 2 BPTAP 的荧光现象及在不同溶剂中的荧光光谱

Fig.2 Fluorescence of BPTAP and fluorescence spectra in different solvents

BPTAP 荧光大幅减弱, BPTAP 在 DMF 和 DMSO 中的相对荧光强度分别降至 5.55% 和 0.58%。可见, 虽然 BPTAP 具有 4 个硝基基团, 但其在部分有机溶剂中仍具有较强的荧光现象, BPTAP 是迄今为止首个具有荧光效应的硝基炸药。鉴于 BPTAP 在 ACN 中具有最高的荧光强度, 选用 ACN 作为后续研究的溶剂。

2.1.2 含水量对 BPTAP 荧光强度的影响

由于 BPTAP 的多元稠环结构表现出强的疏水作用, 溶剂含水量会对 BPTAP 的荧光强度造成较大影响。为此, 研究了含水量对 BPTAP 荧光强度的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, BPTAP 溶液的荧光强度随水含量的增加而先增强后减弱。当加入少量

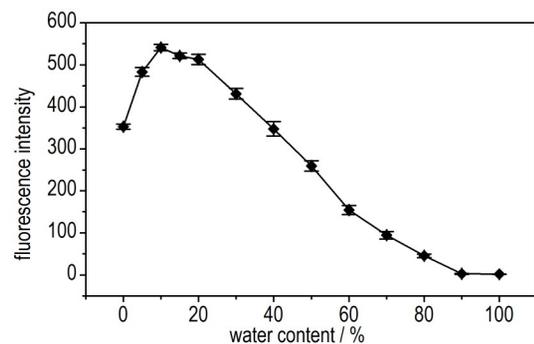


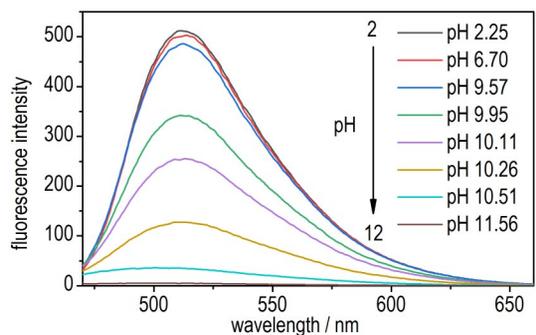
图 3 BPTAP 在乙腈溶液中的荧光强度随含水量的变化

Fig.3 Fluorescence intensity of BPTAP in acetonitrile solution varies with the change of water content

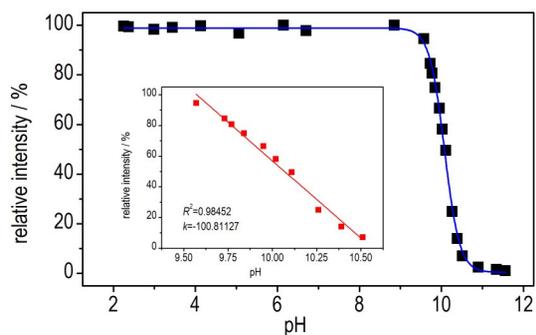
水时, BPTAP 溶液的荧光强度会有所增加。如含水量为 10%, BPTAP 荧光强度比无水情况下增加了 53%。这可能是因为水的极性高于乙腈, 增加含水量会增大乙腈-水混合溶剂的极性, 使得 BPTAP 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量增大, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量降低, 从而使 BPTAP 溶液荧光增强。当继续增大含水量时, BPTAP 溶液的荧光强度却快速下降。当含水量从 10% 增至 40%, 荧光强度降低了 36%。当含水量为 90% 时, BPTAP 溶液几乎没有荧光, 溶液颜色变浅, 并观察到少量沉淀析出。高含水量情况下 BPTAP 荧光大幅减弱, 主要是因为 BPTAP 自身具有较大共轭体系, 在溶剂中的疏水性较强、溶解性较差, 提高溶剂含水量会导致 BPTAP 溶解度大幅降低, 进而导致 BPTAP 分子从溶液中沉淀析出, 引起溶液荧光减弱。因此, 10% 的含水量会增强 BPTAP 的荧光, 而继续增大含水量则会导致 BPTAP 荧光迅速下降, 因此选择含水量为 10% 进行后续研究。

2.1.3 pH 对 BPTAP 荧光性质的影响

在明确含水量影响的基础上, 进一步研究了 10% 含水量下不同 pH 值对 BPTAP 荧光性质的影响。研究了 pH 值在 2.0~12.0 范围内的 BPTAP 荧光光谱及强度变化, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, BPTAP 在



a. fluorescence spectra of BPTAP in acetonitrile solutions at different pH values



b. relative fluorescence intensity of BPTAP varies with the pH value of acetonitrile solution

图 4 pH 对 BPTAP 光谱性质的影响

Fig.4 Effect of the pH value on spectral properties of BPTAP

pH 值 2.0~8.0 范围内, 具有较高的荧光强度, 且 pH 值增大不会明显改变其荧光强度。当 $\text{pH} \geq 9.0$ 时, BPTAP 溶液荧光强度急剧下降。当 pH 值为 10.5 时, BPTAP 溶液几乎没有荧光。BPTAP 的荧光强度 (y) 在 pH 值 (x) 在 9.5~10.5 范围内具有较好的线性关系, 线性方程为 $y=1065.10-100.81x$, $R^2=0.9845$ 。通过 Boltzmann 函数拟合 BPTAP 荧光强度与 pH 的关系^[22-23], 得出 BPTAP 的 pK_a 为 10.08。此外, 研究发现随着 pH 值的增加, BPTAP 溶液荧光光谱发生蓝移。pH=2.37 时, BPTAP 的最大发射波长为 513 nm, pH 增至 10.51 时, BPTAP 的最大发射波长蓝移至 500 nm。

2.2 BPTAP 的荧光稳定性

2.2.1 光照对 BPTAP 荧光稳定性的影响

BPTAP 需在外界光照射下才能发射出荧光, 而荧光的稳定性是 BPTAP 荧光性能的重要评价指标之一, 为此, 研究了 BPTAP 溶液在不同光照条件下的荧光稳定性。图 5 为不同波长光照对 BPTAP 溶液荧光强度的影响。如图 5 所示, 太阳光照射处理 1.0 h 后, BPTAP 溶液荧光强度有轻微下降, 下降了 1.32%。而经 254、365、450 nm 紫外光照 1.0 h, BPTAP 的荧光强度分别下降了 3.68%, 2.26% 和 6.03%。延长光照时间 (从 1.0 h 至 5.0 h), 不同光照条件对 BPTAP 荧光强度的影响程度排序为: 450 nm 紫外光 > 254 nm 紫外光 > 365 nm 紫外光 > 太阳光 ≈ 黑暗环境。相对于其他波长光照, 450 nm 光照更接近 BPTAP 的最大吸收波长, 450 nm 波长的光更易被 BPTAP 所吸收, 导致 BPTAP 分子易被 450 nm 光所降解, 荧光稳定性下降。

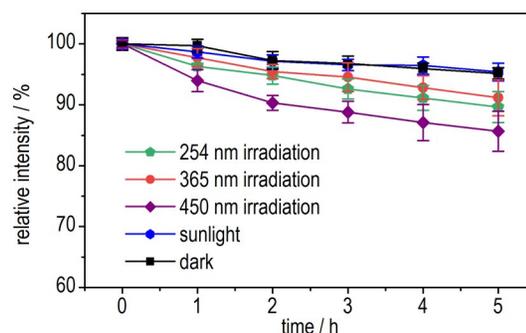


图 5 不同光照条件下 BPTAP 相对荧光强度随时间的变化

Fig.5 The change of relative fluorescence intensity of BPTAP with time at different light conditions

2.2.2 温度对 BPTAP 荧光稳定性的影响

温度通常也是影响荧光分子荧光强度的主要因素之一, 为此, 考察了 BPTAP 在 5、20、35、50 °C 温度条件

的荧光强度变化,结果如图6所示。由图6可以看出,在5、20℃下处理2.0 h, BPTAP溶液的荧光强度分别仅下降1.37%、3.67%,这表明低温环境下BPTAP溶液荧光稳定性较好。随着环境温度的升高, BPTAP溶液荧光强度降幅更为明显。在50℃环境中仅处理0.5 h, BPTAP荧光强度就下降了5.22%, 2.0 h后, 荧光强度下降则达9.79%, 下降程度是5℃环境下的7倍以上。可见, 升高温度会导致BPTAP的荧光稳定性下降, 这主要因为升高温度会加剧BPTAP作为溶质分子在溶剂中的扩散运动, 增大了BPTAP和溶剂分子碰撞猝灭的几率, 进而削弱了BPTAP溶液的荧光稳定性。

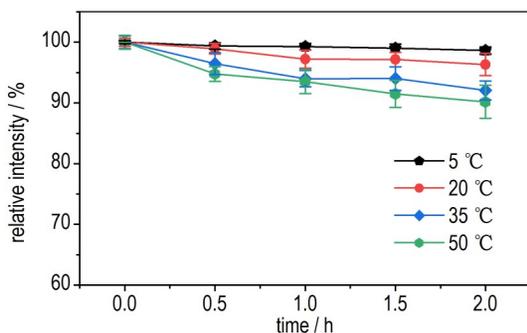


图6 不同温度下BPTAP相对荧光强度随时间的变化

Fig.6 The change of relative fluorescence intensity of BPTAP with time at different temperatures

2.2.3 pH对BPTAP荧光稳定性的影响

进一步考察了BPTAP溶液荧光在不同pH值溶液中的长期稳定性。如图7所示,图7a为无紫外光照下的溶液本体颜色,图7b为紫外光照下的溶液荧光现象。BPTAP在酸性、中性、弱碱性环境下均具有较强的绿色荧光。增强溶液碱性, BPTAP绿色荧光消失, 并逐渐表现出红色的本体颜色。图7c为不同pH环境下BPTAP溶液的荧光强度随时间的变化, 可以看到不同pH下BPTAP荧光强度均随时间增加而逐渐下降。溶液pH值越大, BPTAP荧光强度随时间变化的下降趋势就越明显。在初始时间段内, BPTAP荧光强度(y)与作用时间(x)具有较好的线性关系(表1), BPTAP荧光衰退速率(k)随pH值增加而逐渐增大, pH=2.08的 k 为 $0.015 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 当pH增大到10.39时, k 随之增至 $3.211 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。因此, 碱性环境不仅导致BPTAP荧光强度下降, 还会提高BPTAP荧光强度的衰退速率。

2.3 BPTAP荧光衰退机制研究

为解析BPTAP在不同pH值环境下荧光强度的变化机制, 进一步采用了紫外光谱、荧光光谱、液相色谱

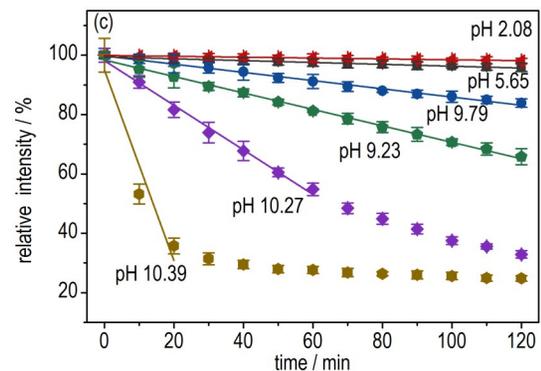
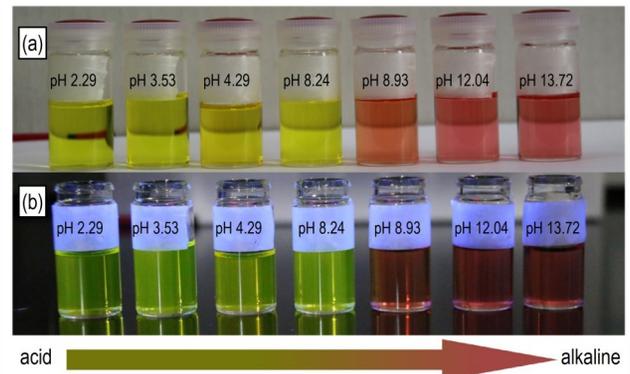


图7 不存在(a)存在(b)紫外光照射下不同pH的BPTAP溶液以及溶液相对荧光强度随时间的变化(c)

Fig.7 BPTAP solutions of different pH values without UV light (a); under UV light (b); the change of relative fluorescence intensity of BPTAP solution with time at different pH values (c)

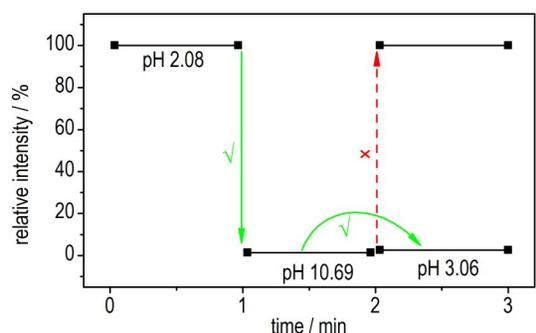
表1 不同pH环境下BPTAP溶液的相对荧光强度随时间的变化线性拟合参数

Table 1 Linear fitting parameters of relative fluorescence intensity of BPTAP solution over time in different pH environments

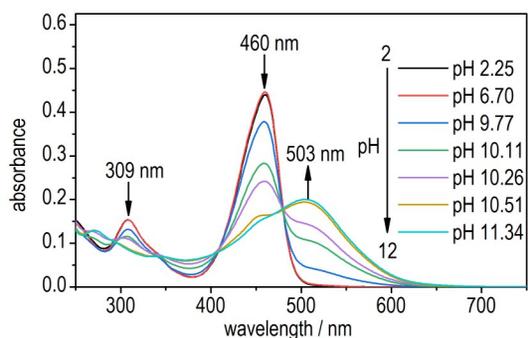
pH	linear fitting equation	R^2	k / min^{-1}
2.08	$y=99.9463-0.01478x$	0.9896	0.015×10^{-2}
5.65	$y=99.4382-0.03130x$	0.9725	0.031×10^{-2}
9.23	$y=99.7732-0.13859x$	0.9934	0.139×10^{-2}
9.79	$y=98.3953-0.27728x$	0.9839	0.277×10^{-2}
10.27	$y=98.1922-0.75115x$	0.9963	0.751×10^{-2}
10.39	$y=95.1180-3.21100x$	0.9352	3.211×10^{-2}

Note: R is correlation coefficient, k is the fluorescence decay rate of BPTAP solution.

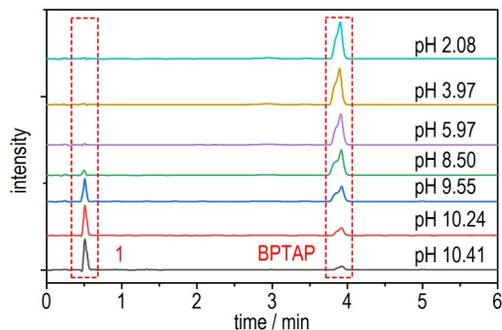
和高分辨质谱对其变化过程进行了深入分析。如图8a所示, 当溶液从酸性变为碱性, BPTAP荧光猝灭; 再把碱性溶液调回酸性, 荧光未能恢复, 表明BPTAP结构可能发生了变化。如图8b所示, 溶液从酸性变为碱性时, BPTAP的紫外吸收光谱发生红移, 最大紫外



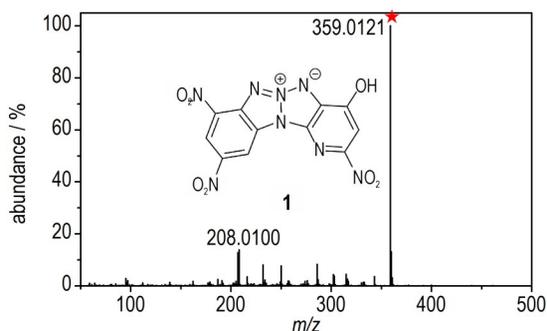
a. the change of fluorescence intensity after adjusting pH



b. UV absorption spectrum of BPTAP in different pH conditions



c. the UPLC of BPTAP in different pH conditions



d. HRMS of compound 1

图8 BPTAP荧光衰减机制表征分析

Fig.8 Characterization of fluorescence decay mechanism of BPTAP

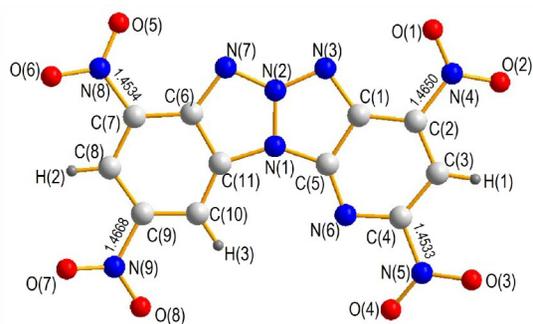
吸收波长从460 nm红移至503 nm,表明其母体结构和共轭体系并没有被破坏。进一步通过液相色谱分析发现(图8c),随着碱性的增强,BPTAP自身色谱峰(保留时间3.92 min)逐渐降低,并在0.51 min处出现了一个新的色谱峰(化合物1)。随着BPTAP含量的降低,化合物1含量逐渐增加,这表明BPTAP在碱性溶液中逐渐转化为化合物1。相对于BPTAP,化合物1在反相液相色谱中保留时间更短,这表明化合物1具有更强的极性。此外,采用高分辨质谱解析化合物1的化学结构,如图8d所示,化合物1在负离子模式下的准分子离子峰 $[M-H]^-$ 的精确质量数为359.0119 Da, $[M-H]^-$ 的元素组成为 $C_{11}H_3N_8O_7$ 。而BPTAP分子的精确质量数为389.0099 Da,元素组成为 $C_{11}H_3N_9O_8$ 。相对于BPTAP,化合物1准分子离子峰 $[M-H]^-$ 的质量数少了30 Da,元素组成上少了NO。

结合紫外光谱、液相色谱及高分辨质谱分析,推测BPTAP在碱性环境下荧光衰退的原因为碱性环境下游离的 OH^- 进攻BPTAP的硝基,并发生亲核取代反应,硝基基团从分子上离去并在溶液中转化为亚硝酸根离子,而原有的硝基则被羟基所取代形成化合物1。吡啶环比苯环更缺电子,因此相对于BPTAP苯环上的硝基,其吡啶环上的硝基的亲电性更强、反应活性更高,更易发生芳香族亲核取代反应(SNAr),前期研究^[24]发现BPTAP吡啶环对位的硝基可通过亲核取代反应进而被氨基所取代,这表明BPTAP吡啶环的对位易发生亲核取代反应。进一步,通过BPTAP单晶结构解析了不同硝基的C—N键长,如图9a所示,吡啶环邻位硝基的C—N键长为1.4533 Å,而吡啶环对位的硝基C—N键长为1.4650 Å,可见,吡啶环对位的硝基C—N键更长,反应活性更高,更易发生亲核取代反应。因此,综合上述分析,推测BPTAP吡啶环对位的硝基被羟基取代进而形成化合物1,具体形成机制如图9b所示。

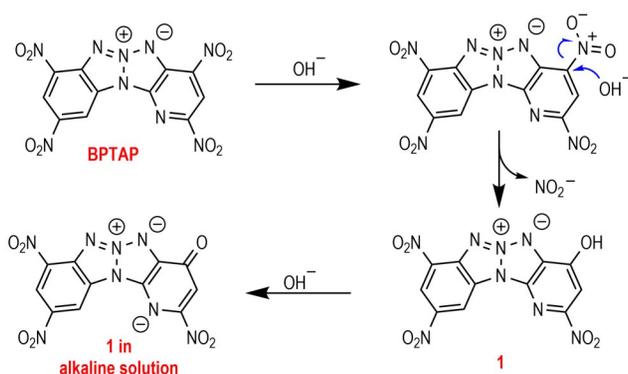
3 结论

(1)深入研究了BPTAP在8种不同溶剂中的紫外吸收光谱和荧光发射光谱,发现尽管BPTAP含4个强吸电子的硝基基团,但在部分有机溶剂中仍发射出了较强的绿色荧光,其中在ACN中的荧光最强。

(2)溶液含水量和pH值对BPTAP荧光强度具有较大影响。BPTAP荧光强度随含水量增加呈先增后降的趋势。10%的含水量会增强BPTAP的荧光,而继



a. single crystal structure and C—N bond lengths(Å) of BPTAP



b. possible fluorescent decay mechanism of BPTAP

图9 BPTAP 荧光衰减机制解析

Fig.9 Analysis of fluorescence decay mechanism of BPTAP

续增大含水量则会导致 BPTAP 荧光迅速下降。在酸性和中性、弱碱性环境下 BPTAP 的荧光强度较高,当 $\text{pH} \geq 9.0$ 时, BPTAP 荧光强度随 pH 值增加而急剧下降。当 pH 大于 10.5 时, BPTAP 几乎没有任何荧光。

(3) 研究发现光照波长越接近 BPTAP 的最大吸收波长, BPTAP 荧光稳定性就越差。同时, 升高溶液温度也会使 BPTAP 荧光稳定性降低。 pH 增大不仅导致 BPTAP 荧光强度下降, 还会提高 BPTAP 荧光强度的衰退速率。

(4) 结合 UPLC-HRMS 等分析表征研究解析了 BPTAP 在碱性环境下的荧光衰减机制。碱性环境下, 游离的 OH^- 进攻 BPTAP 吡啶环对位的硝基, 并发生亲核取代反应, 硝基离去并转化为亚硝酸根离子, 原有的硝基被羟基所取代进而形成化合物 1。

参考文献:

- [1] 刘宁, 肖川, 张倩, 等. 超高温耐热含能材料研究进展[J]. 兵器装备工程学报, 2021, 42(1): 115-121.
LIU Ning, XIAO Chuan, ZHANG Qian, et al. Research progress in ultra-temperature heat-resistant energetic materials[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2021, 42(1): 115-121.

- [2] 黄亚峰, 王晓峰, 冯晓军, 等. 高温耐热炸药的研究现状与发展[J]. 爆破器材, 2012, 41(6): 1-4.
HUANG Ya-feng, WANG Xiao-feng, FENG Xiao-jun, et al. Pre-set research and perspective of the high-temperature heat-resistant explosive[J]. *Explosive Materials*, 2012, 41(6): 1-4.
- [3] 张行程, 邹芳芳, 高畅, 等. 耐热炸药 ZXC-20 的合成与性能[J]. 含能材料, 2020, 28(3): 198-202.
ZHANG Xing-cheng, ZOU Fang-fang, GAO Chang, et al. Synthesis and properties of heat-resistant explosive ZXC-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(3): 198-202.
- [4] MAQUESTIAU A, FLAMMANG-BARBIEUX M, VILAIN E, et al. Synthèse et reactivité du [3, 2-b] pyridino [4, 5] benzo-1, 3a, 6, 6a-tetraazapentalène [J]. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 1983, 92(1): 67-75.
- [5] HUYNH M H V, HISKEY M A, CHAVEZ D E, et al. Tetraazapentalène chemistry: Unexpected intramolecular electron rearrangement induced by highly reactive ψ -dinitroso substituents [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(33): 7251-7256.
- [6] YANG Fang, CHEN Ya, ZHAO Chuan-de, et al. Studies on the thermal behavior and safety of a novel thermostable explosive BPTAP[J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 22198-22204.
- [7] 中国工程物理研究院化工材料研究所. 用微反应技术连续制备四硝基苯吡啶四氮杂戊搭烯(BPTAP)的方法: 中国, 51, CN201811277577.1[P], 2020.
Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics. Method for continuously preparing tetranitrophenylpyridine (BPTAP) by microreaction technology: *China*: 51, CN201811277577.1[P], 2020.
- [8] 丁欢, 陈建波, 赵海霞, 等. 基于高效液相色谱的 BPTAP 纯度分析方法[J]. 含能材料, 2021, 29(7): 658-666.
DING Huan, CHEN Jian-bo, ZHAO Hai-xia, et al. Development of a HPLC method for the purity analysis of BPTAP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(7): 658-666.
- [9] SAHA S, PANJA S K, DWIVEDI N. Tuning the intramolecular charge transfer (ICT) process in push-pull systems: effect of nitro groups[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 105786-105794.
- [10] 何娜, 钟发春, 舒远杰, 等. 硝基爆炸物对 2-(氯甲基)-4-苯基喹啉-3-甲酸乙酯的荧光猝灭研究[J]. 含能材料, 2012, 20(1): 44-48.
HE Na, ZHONG Fa-chun, SHU Yuan-jie, et al. Fluorescence quenching studies of ethyl 2-(chloromethyl)-4-phenylquinoline-3-carboxylate in the presence of nitro-explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(1): 44-48.
- [11] SUN Xiang-cheng, WANG Ying, LEI Yu. Fluorescent based explosive detection: from mechanisms to sensory materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(22): 8019-8061.
- [12] 耿文静. 基于氨基修饰的 BPTAP 类含能化合物的合成及其结构与性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2020.
GENG Wen-jing. Synthesis, structure and properties of BPTAP energetic derivatives based on amino modification[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2020.
- [13] CHEN Meng-chi, CHEN Deng-gao, CHOU Pi-tai, et al. Fluorescent chromophores containing the nitro group: Relatively unexplored emissive properties [J]. *ChemPlusChem*, 2021,

- 86: 11-27.
- [14] CHEN Meng-chi, LEE Yao-lin, HUANG Zhi-xuan, et al. Tuning electron-withdrawing strength on phenothiazine derivatives: achieving 100% photoluminescence quantum yield by NO₂ substitution[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2020, 26: 7124-7130.
- [15] 许金钩, 王尊本. 荧光分析法[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 1-47.
XU Jin-gou, WANG Zun-ben. Fluorescence analysis[M]. Beijing: Science Press, 2006: 1-47.
- [16] 张琤琦, 张淑娟, 曹立伟, 等. 分子荧光探针在含能材料废水检测中的应用[J]. 现代化工, 2014, 34(11): 163-167.
ZHANG Cheng-qi, ZHANG Shu-juan, CAO Li-wei, et al. Application of molecular fluorescent probe in detection of energetic compounds containing wastewater[J]. *Modern Chemical Industry*, 2014, 34(11): 163-167.
- [17] CHEN Jian-bo, YAN Tai-shan, WANG Chao-feng, et al. The photostability and degradation pathways of TKX-50 as a representative of nitrogen-rich energetic salts in aqueous solution[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, (2-3): 113178.
- [18] 易黎丽, 尚丽平, 李占锋, 等. 温度、pH对含油污水荧光特性的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(6): 1571-1573.
YI Li-li, SHANG Li-ping, LI Zhan-feng, et al. Effect of temperature and pH on the fluorescence characteristic of oily waste water[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(6): 1571-1573.
- [19] 丁欢. 两种新型低感高能炸药的纯度分析方法研究[D]. 太原: 中北大学, 2020.
DING Huan. The research on purity analysis methods of two new low-sensitivity high-energetic explosives [D]. Taiyuan: North University of China, 2020.
- [20] AFTIM N, G ISTAMBOULIÉ, PILETSKA E, et al. Biosensor-assisted selection of optimal parameters for designing molecularly imprinted polymers selective to phosmet insecticide[J]. *Talanta*, 2017, 174: 414-419.
- [21] JESUS S D, FERREIRA G F, MOREIRA L S, et al. Comparison of several methods for effective lipid extraction from wet microalgae using green solvents[J]. *Renewable Energy*, 2019, 143: 130-141.
- [22] 董国胜. 几种解离常数测定方法的比较与评价[J]. 安全、健康和环境, 2010, 10(10): 42-44.
DONG Guo-sheng. Comparison of some dissociation constant determination methods and their evaluation[J]. *Safety Health & Environment*, 2010, 10(10): 42-44.
- [23] 董亚琪. pH值响应的荧光传感器的设计、合成与应用[D]. 山东: 山东理工大学, 2020.
DONG Ya-qi. Design, synthesis and application of pH-responsive fluorescence sensors[D]. Shandong: Shandong University of Technology, 2020.
- [24] GENG Wen-jing, MA Qing, CHEN Ya, et al. Structure-performance relationship in thermally stable energetic materials: Tunable physical properties of benzopyridotetraazapentalene by incorporating amino groups, hydrogen bonding, and π - π interactions[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(3): 2106-2114.

Fluorescence Properties and Fluorescence Stability of BPTAP

LOU Ying-jie¹, CHEN Jian-bo², DING Huan³, LIU Yu², WANG Tao¹

(1. School of Nuclear Engineering, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 3. Hubei Sanjiang Aerospace Jianghe Chemical Technology Co., Ltd., Yichang 444200, China)

Abstract: The fluorescence properties and fluorescence stability of 2,4,8,10-tetraazapentro-benzopyrido-1,3a,6,6a-tetraazapentylene (BPTAP) were comprehensively investigated. The spectral properties of BPTAP in different solvents (acetonitrile, methanol, tetrahydrofuran, acetone, trichloromethane, ethyl acetate, *N,N'*-dimethylformamide, dimethyl sulfone), content of water (0-100%), pH (2.0-12.0) were studied in detail. The effects of light, temperature and pH value on the fluorescence stability of BPTAP solution were investigated, and the mechanism of fluorescence decay of BPTAP solution was analyzed by ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry (UPLC-HRMS). The results show that although BPTAP has four nitro groups, it exhibits strong green fluorescence in some organic solvents. The fluorescence intensity of BPTAP in acetonitrile is the highest, and its maximum absorption/emission wavelength is 460 nm/508 nm. Low content of water ($\leq 10\%$) can increase fluorescence intensity of BPTAP, while high content of water ($> 10\%$) decrease the fluorescence of BPTAP sharply. BPTAP has higher fluorescence in acidic, neutral and weak alkaline conditions. When the pH value is above 9.0, the fluorescence of BPTAP decreases rapidly with the increase of pH value. BPTAP shows good stability in room temperature and natural light. The closer the light wavelength is to the maximum absorption wavelength of BPTAP and the higher the temperature, the worse the fluorescence stability of BPTAP. The increase of pH value not only reduces the fluorescence intensity of BPTAP, but also accelerates the decline of BPTAP fluorescence. The mechanism of fluorescence decay of BPTAP under alkaline condition is based on nucleophilic substitution. The nitro group at para site of pyridine ring is replaced by the hydroxyl group in alkaline solution to form a new compound **1** (the elemental composition $[M-H]^-$ is C₁₁H₃N₈O₇).

Key words: 2,4,8,10-tetraazapentro-benzopyrido-1,3a,6,6a-tetraazapentylene (BPTAP); fluorescence characteristics; fluorescence stability; fluorescence decay mechanism

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022166

Grant support: National Natural Science Foundation of China(No. 21975235)

(责编: 王馨逸)