

固态发光多孔有机聚合物的研究进展

李玉森, 李满荣, 张思梦, 陈 龙*

(天津大学理学院化学系, 天津 300072)

摘要: 多孔有机聚合物(Porous organic polymers, POPs)是一类新型的多孔高分子材料,通常具有骨架密度低、比表面积大、稳定性好等特性;在气体存储与分离、非均相催化、生物/化学传感等诸多方面有着巨大的应用前景。POPs 材料一般具有较大的 π 共轭体系,将一些发色团引入聚合物骨架之中可以得到不同发光性质的多孔材料。POPs 材料兼具多孔性和发光性质,在能量转换、金属离子及爆炸物检测等方面有着广泛的应用。本文通过对固态发光 POPs 的构筑策略以及相关应用进行概述总结,阐述了该类材料的发展和前景。

关键词: 多孔有机聚合物;发色团;固态发光;选择性检测

引言

多孔有机聚合物材料(POPs)是由 C、H、O、N、B 等轻质元素通过共价键连接而形成的一类新型多孔材料。与传统的无机多孔材料(如沸石、分子筛)相比,POPs 通常具有较低的骨架密度和较大的比表面积等特点^[1]。更重要的是,POPs 材料有着丰富的构筑策略,容易实现对材料比表面积可调、孔径可控以及后功能化等目的^[2]。POPs 材料可以根据结构分为两大类:(1) 无定型结构的共轭微孔聚合物(CMPs)、超交联聚合物(HCPs)、自聚微孔聚合物(PIMs)等;(2) 具有晶型结构的共价有机框架(COFs)和嗟基多孔聚合物(CTFs)。前者主要由 Sonogashira 偶联^[3]、Suzuki 偶联^[4]、Glaser 偶联^[5]、Knoevenagel 缩合^[6,40]、Yamamoto 偶联^[7]、傅克反应^[8]等不可逆的反应合成而得;后者则一般认为需由可逆的缩合反应形成,比较典型的有硼酸三聚^[9]、希夫碱缩合^[10]、氰基三聚^[11]等。POPs 材料合成方法的多样性为其应用奠定了坚实的基础,使得 POPs 材料在气体吸附、能量存储及催化等领域具有良好的应用价值和广阔的发展前景^[12~16]。

有机发光材料在光电子学、有机电子学、材料科学和生物科学等领域具有巨大的潜在应用价值,因此越来越受到科学界的关注^[17]。然而,大多数有机发光材料通常表现出聚集诱导猝灭(aggregation caused quenching, ACQ)现象,即在溶液状态下表现出很好的发光性能,而在聚集状态下发光效率会大大降低,甚至不发光^[18],这极大地限制了有机发光材料在固态或者薄膜态的应用。聚集诱导发光(aggregation induced emission, AIE)与 ACQ 截然相反,是分子在聚集态发光增强的现象,该现象由香港科技大学的唐本忠院士在 2001 年首次发现^[19],并提出分子内转动受阻(restriction of intramolecular rotation, RIR)是导致聚集诱导荧光现象的内在因素^[20]。AIE 系列分子的发现极大地拓宽了固态发光材料的设计范围,与 ACQ 系列分子形成有效互补,推动了固态发光材料的快速发展。

将多孔有机聚合物与有机固态发光材料进行交叉融合,则衍生出固态发光多孔有机聚合物的概念。由于构成多孔有机聚合物的分子单元之间通过较强的共价键连接,聚合物芳环链之间又具备较强的 π - π 相互作用,可将有机发光小分子牢牢锁定在聚合物的骨架之内,有效限制了其分子内转动,从而实现荧光增强的效果。本文梳理了近年来固态发光 POPs 材料的设计原则、合成策略、结构特点等方面的研究情

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.010

收稿:2018-01-26;修回:2018-03-19;

基金项目:国家自然科学基金(51522303);

* 通讯联系人:陈龙(1983-),男,天津大学理学院化学系教授,研究方向为有机共轭功能材料。E-mail: long.chen@tju.edu.cn.

况,对固态发光 POPs 在气体储存、爆炸物及金属离子检测等方面的应用进行简要介绍,展望了该类材料的发展前景;并对目前构建固态发光多孔有机聚合物的单体结构、合成方法、材料的主要性能及应用做了简要汇总(见附表1)。

1 固态发光多孔有机聚合物

近年来,许多具有固态发光性质的多孔聚合物陆续被合成出来,大体分为无定型和晶态两种,下面主要从这两方面介绍固态发光多孔有机聚合物的研究历程及现状。

1.1 无定型固态发光 POPs

固态发光 POPs 一般具有较大的 π 共轭体系,发色团的引入也往往会使材料的发光波长红移。

2008 年,Thomas 课题组报道了首例固态发光的多孔聚合物^[21]。他们利用 2,2',7,7'-四溴-9,9'螺二芴与 1,4-对苯二硼酸、4,4'-联苯二硼酸的 Suzuki 缩聚和与 1,4-对二乙炔基苯的 Sonogashira 缩聚分别合成了三种螺二芴基多孔聚合物 P1、P2、P3 蓝光材料(见图 1)。三种聚合物的比表面积分别为 $450\text{m}^2/\text{g}$ 、 $210\text{m}^2/\text{g}$ 和 $510\text{m}^2/\text{g}$ 。此外,对三种聚合物能带研究发现,由于 P1 和 P2 构筑基元较为类似,二者的最大发射波长(460nm)和带隙(2.6~2.7eV)基本相同,而聚合物 P3 中碳碳三键的存在使得其最大发射波长出现在 400 和 525nm,带隙也约为 3.1eV。这表明构筑单元的长度和聚合物的不同结构会影响聚合物的发光波长和带隙。

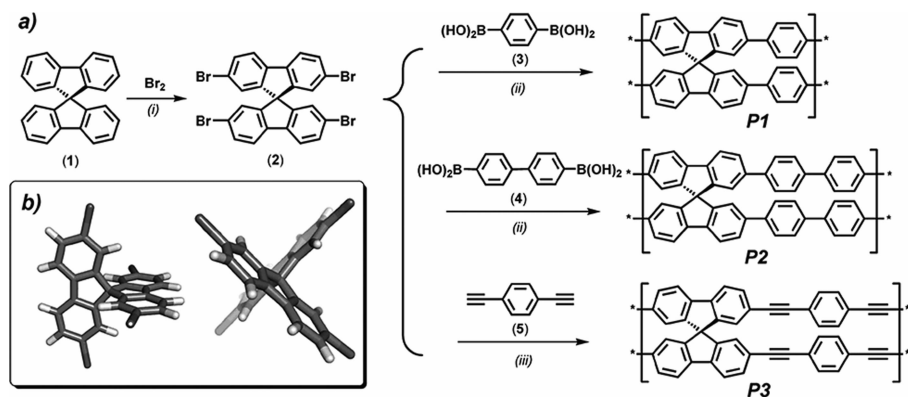


图 1 (a) 聚合物 P1-P3 的合成路线;(b) 2,2',7,7'-四溴-9,9'螺二芴的 3D 结构示意图^[21]

Figure 1 (a) Synthetic pathway towards the conjugated polymer networks P1-P3, (b) two 3D views on the structure of 2,2',7,7'-tetrabromospirobifluorene^[21]

2010 年,Jiang 等使用 1,2,4,5-四溴苯和 1,4-对苯二硼酸为原料,通过 Suzuki 缩聚反应得到三维聚苯撑多孔聚合物(PP-CMP)^[4]。该聚合物的比表面积为 $1083\text{m}^2/\text{g}$,材料的孔径分布均一(1.56nm)。高聚合度使 π 共轭结构得以延伸,使聚合物具有很强的蓝光发射特性。在使用 PP-CMP 包夹香豆素-6 后,材料具备了光捕获性能,可以将材料收集的光能通过聚合物骨架高效地(90%)传递给客体香豆素-6 分子,发出耀眼的绿光,而聚合物本身的荧光发生猝灭。通过调整包夹香豆素-6 的含量,可以实现蓝光到绿光的可控转变(见图 2)。

芘作为一种重要的大 π 共轭分子在有机发光二极管(organic light-emitting-diodes, OLEDs)领域有着广泛的应用。基于芘及其衍生物的一系列聚合物通常呈现出强烈的荧光特性^[22~25],Cooper 课题组使用 1,3,6,8-四溴芘(TBrPy)在 Ni 催化下进行 Yamamoto 自缩聚,或与 1,4-二溴苯(DB)、4,4'-二溴二联苯(DP)共缩聚首次得到三种基于芘的荧光多孔聚合物(见图 3a)^[26]。所得材料兼具优异的多孔性和强发光特性,材料的比表面积最大可达 $1508\text{m}^2/\text{g}$,固态荧光发射光谱表明,几种聚合物具有较大的 π 共轭结构,使得它们的最大荧光发射波长与四溴芘单体相比明显红移,聚合物粉末分别呈现红、橙、黄色荧光

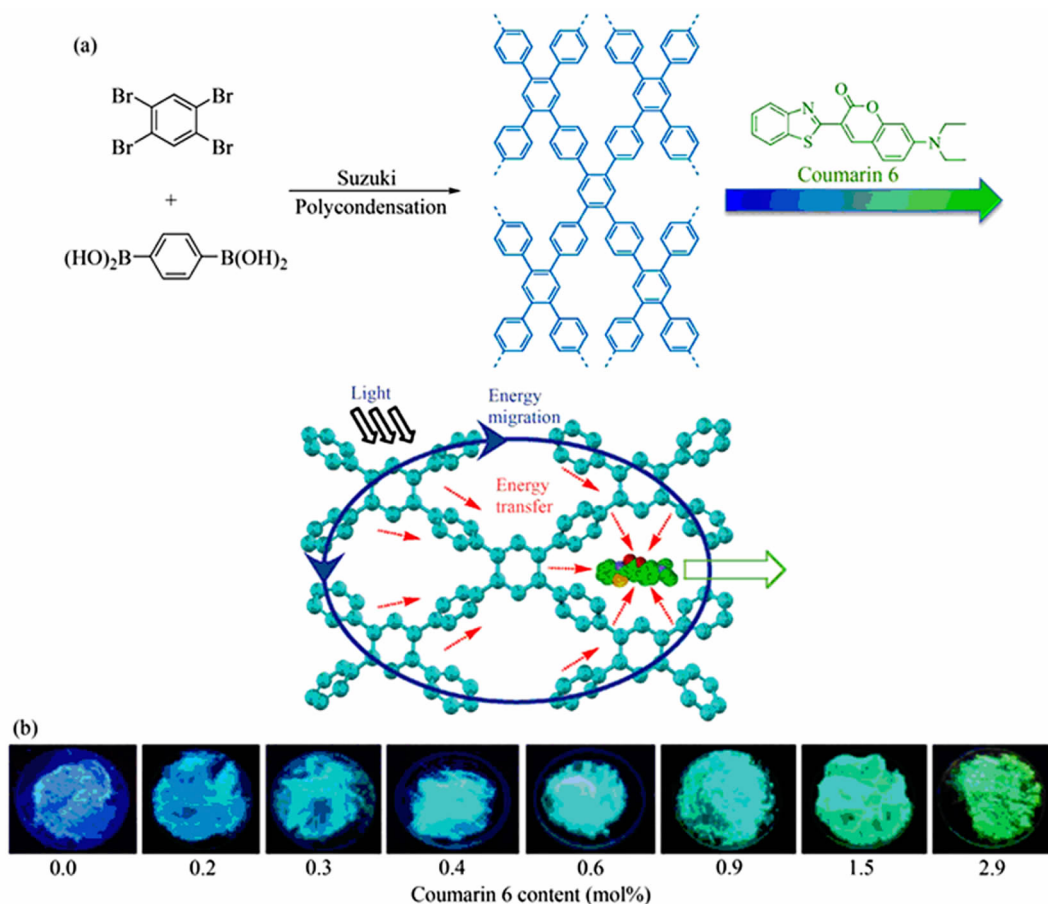


图 2 (a) PP-CMP 的合成路线;(b) 包夹不同量的香豆素-6 的 PP-CMP 固体粉末在 365nm 紫外光激发下的荧光照片^[4]

Figure 2 (a) Synthetic scheme of PP-CMP; (b) Fluorescence images of solid samples of PP-CMP coumarin 6 with different doping ratio upon excitation at 365 nm^[4]

发射(见图 3b-g)。通过 TBrPy 与对二苯硼酸的 Suzuki 聚合对比试验证明,共缩聚过程并非严格按照发色团和共聚小分子单体一对一交替进行的,而是在共缩聚过程中伴有不同程度的自缩聚,因此两种共缩聚的聚合物 YDPPy 和 YDBPy 有两个荧光发射峰。比较四种聚合物的最大发射波长和能带关系可知,随着聚合单体的共轭程度增大,所得聚合物的最大发射波长呈现红移趋势(530nm~620nm),带隙则呈现递减趋势(2.37eV~1.84eV),这就意味着可以选择不同的聚合单体和聚合方式来制备具有不同发光性质和能带的 POPs。

Cao^[27~29]小组在此基础上也做了深入研究。他们使用不同比例的 1,3,6,8-四溴苣和 1,3,5-三(4-溴苯基)苯通过 Yamamoto 偶联反应得到了荧光发射波长在 533~813nm 的一系列固态发光多孔聚合物,然后调整 1,3,6,8-四溴苣和 2,7-二溴苣的比例,得到从绿光到近红外红光发射的多孔材料,使用 2,4,6-三(4-溴苯基)-[1,3,5]-三嗪分别与 2,7-二溴苣和 1,3,6,8-四溴苣进行共缩聚反应,同样可以得到发光性能优异的多孔聚合物。

三苯胺、三苯基苯、2,4,6-三苯基-[1,3,5]-三嗪及它们的衍生物也是比较常见的发色团,用它们构筑固态发光聚合物的研究工作取得了系列进展。Cao 课题组使用三(4-溴苯基)胺、2,4,6-三(4-溴苯基)苯(TBT)和 2,4,6-三(4-溴苯基)-[1,3,5]-三嗪(TBB)自缩聚得到三种发光的多孔聚合物 COP-2~COP-4(见图 4a)。三种聚合物的比表面积都在 2000m²/g 左右,孔径分布集中在 1.3nm,是典型的微孔材料。固体荧光光谱显示以 275nm 为激发波长,COP-2 显示出较宽的荧光发射峰,两个主要发射峰位分别出现

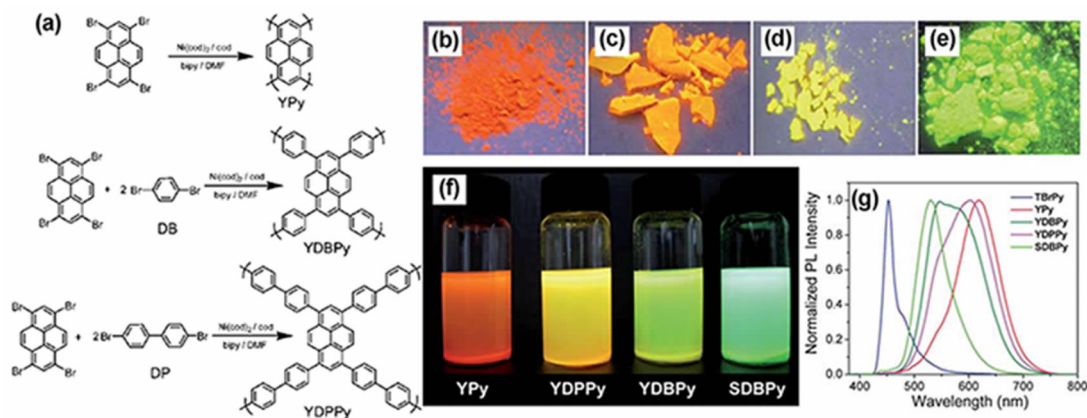


图 3 (a) 三种发光 CMPs 的合成路线; (b-e) YPy、YDPPy、YDBPy 和 SDBPy 的固体粉末在 365nm 紫外灯照射下的发光照片; (f) 在四氢呋喃悬浊液中的发光照片 (浓度为 10mg/mL); (g) 四溴苣单体和几种聚合物的固态荧光光谱 (激发波长为 360nm)^[26]

Figure 3 (a) Synthetic route to three kinds of luminescent CMPs; (b-e) Photographs of YPy, YDPPy, YDBPy, and SDBPy under irradiation with UV light ($\lambda_{\text{ex}} = 365\text{nm}$) in the solid state, respectively; (f) Photographs of suspensions of the polymers in THF (10mg/10mL); (g) Photoluminescent spectra of the monomer TBrPy and the resulting polymers measured in solid state powder ($\lambda_{\text{ex}} = 360\text{nm}$)^[26]

在 472 和 494nm, 而 COP-3 和 COP-4 都仅有一个发射峰, 分别位于 413nm 和 429nm (见图 4b)。另外, 将 COP-2 分散于四氢呋喃 (THF) 中, 分散液显示出黄色荧光, 而 COP-3 和 COP-4 的 THF 分散液则为蓝光。由于聚合物结构存在比较大的 π 电子共轭体系, 聚合物相较于对应的聚合单体, 其荧光发射峰明显红移^[30]。

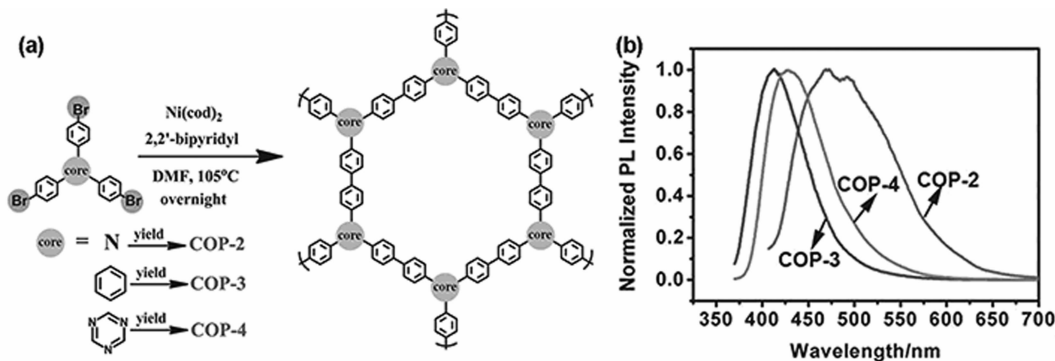


图 4 (a) COP-2~4 的合成示意; (b) 三种 COPs 的固态荧光光谱 (COP-2 的激发波长为 275nm, COP-3 的激发波长为 360nm, COP-4 的激发波长为 370nm)^[30]

Figure 4 (a) Schematic representation for synthesis of COP-2~4; (b) PL spectra of three COPs measured in solid state powder (excited at 275nm for COP-2; 360nm for COP-3; 370nm for COP-4)^[30]

Cooper 等使用 4,7-二溴苯并噻二唑及其衍生物与三(4-乙炔基苯基)胺和三(4-硼酸频哪醇酯基苯基)胺通过 Suzuki 和 Sonogashira 偶联反应得到一系列低带隙的发光多孔聚合物。研究发现, 材料包夹 C₆₀ 之后, 聚合物与 C₆₀ 之间形成有效的能量转移, 导致聚合物的发光猝灭^[31]。Tan 小组使用三苯基苯、三苯基磷以及其它一些不含官能团的单体通过一步法 Scholl 偶联自缩聚反应得到一系列超交联聚合物, 由于大共轭结构的存在, 这类聚合物具有良好的发光性能^[32]。Cao 等使用 TBT 和 TBB 与对二溴苯发生共缩聚反应, 得到发蓝光的聚合物材料^[33]。后续的研究表明, 使用不同官能团对 1,4-二溴苯进行修饰也能够改变多孔材料的发光性质^[34]。Geng 课题组使用三苯胺的衍生物 N,N,N',N'-四苯基联苯胺与三聚

酞酰氯通过傅克反应得到富氮类发光多孔聚合物^[35]。这些研究极大地丰富了固态发光 POPs 的合成策略。

四苯乙烯(TPE)作为典型的 AIE 发色团在固态发光 POPs 领域同样得到研究者的重视。2011 年, Han 课题组首次将 TPE 结构单元引入到共轭多孔聚合物的体系中^[36]。他们使用四(4-溴苯基)乙烯或者其与 2,2',7,7'-四溴-9,9'-螺二苌、四(4-溴苯基)甲烷的混合物与对苯二硼酸进行 Suzuki 缩聚反应制备出 TPOP-1~TPOP-3,并将四噻吩取代的四苯基乙烯或其与四噻吩取代的螺二苌在强路易斯酸 FeCl₃ 催化下实现氧化偶联聚合,得到另外两种 TPOP-4 和 TPOP-5(见图 5),这五种聚合物的比表面积范围在 472m²/g~810m²/g,固态发光波长范围在 530nm~610nm。噻吩单元的引入有利于聚合物 π 共轭体系的延伸,因此含噻吩的两种聚合物的荧光发射峰位置相比于其它几种 TPOPs 有明显的红移。

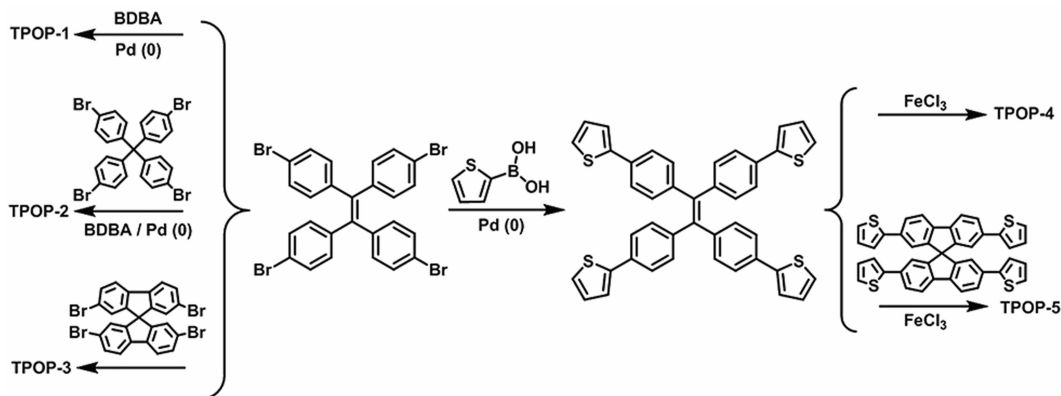


图 5 通过 Suzuki 偶联和氧化偶联方法合成 TPOPs^[36]

Figure 5 Preparation of TPOPs by Suzuki coupling polymerization and oxidative coupling polymerization^[36]

Jiang 等使用四溴代四苯基乙烯进行 Yamamoto 偶联反应制备了一种发强烈黄色荧光的多孔聚合物 TPE-CMP(见图 6a)^[37]。由于在聚合物的形成过程中 TPE 分子之间形成了互锁结构,限制了苯环的自由旋转,因此 TPE-CMP 材料的荧光性质得到极大提升,相比于 TPE 自身和其线性聚合物,荧光效率高 200~250 倍。研究还发现,随着反应时间的延长,TPE-CMP 的聚合度逐渐增大, π 共轭程度相应增加,材料的比表面积和荧光强度在一定反应时间范围内也呈现递增趋势。随后,他们进一步采用分步聚合法,利用两步 Suzuki 缩聚分别制备了以蓝色荧光聚苯撑 PP 为内核、黄色荧光聚四苯基乙烯 TPE 为壳层的多孔聚合物 TPE_s-PP_c-CMP(见图 6b)以及黄色荧光 TPE 为核,蓝色荧光 PP 为壳层的核壳多孔聚合物 PP_s-TPE_c-CMP(见图 6c),通过改变聚合单体的配比,可以使聚合物的发光波长在蓝光到黄光范围内连续可调^[38]。该方法并不局限于 PP-CMP 和 TPE-CMP 体系,也可扩展到其它发光多孔聚合物体系中,从而为设计构筑不同发光强度和颜色的多孔聚合物提供了设计思路。

Guo 课题组使用二溴取代的 TPE 与均三乙炔基苯先进行微乳液预聚反应,后通过溶剂热封端两步法得到一种发绿光的多孔聚合物。将该材料与发红光的染料尼罗红(Nile Red)、荧光桃红 B(Phloxine B)等进行掺杂,得到固态发白光的复合体系材料^[39]。

Chen 课题组使用碱催化的 Knoevenagel 缩合反应制备出四种固态发光多孔聚合物(见图 7)^[6]。材料的比表面积范围在 330m²/g~866m²/g,均具有良好的发光性质。其中包含有四苯乙烯单元的 TPE-CS-CMP 固体粉末在 365nm 紫外光激发波长下呈现出亮眼的黄光,最大发射波长为 595nm,荧光量子效率高达 39.9%,其它三种不含 TPE 的聚合物虽然也都有发光性质,但是它们的荧光量子效率均在 10% 以下,这说明聚合物中的结点对材料的发光性质起到极其重要的作用。

吡咯并吡咯二酮^[41]、苯并菲^[42]等发色团也成功用于构筑固态发光多孔聚合物。这表明固态发光多孔聚合物材料的合成及发光性质的探索正受到越来越多的关注与研究。

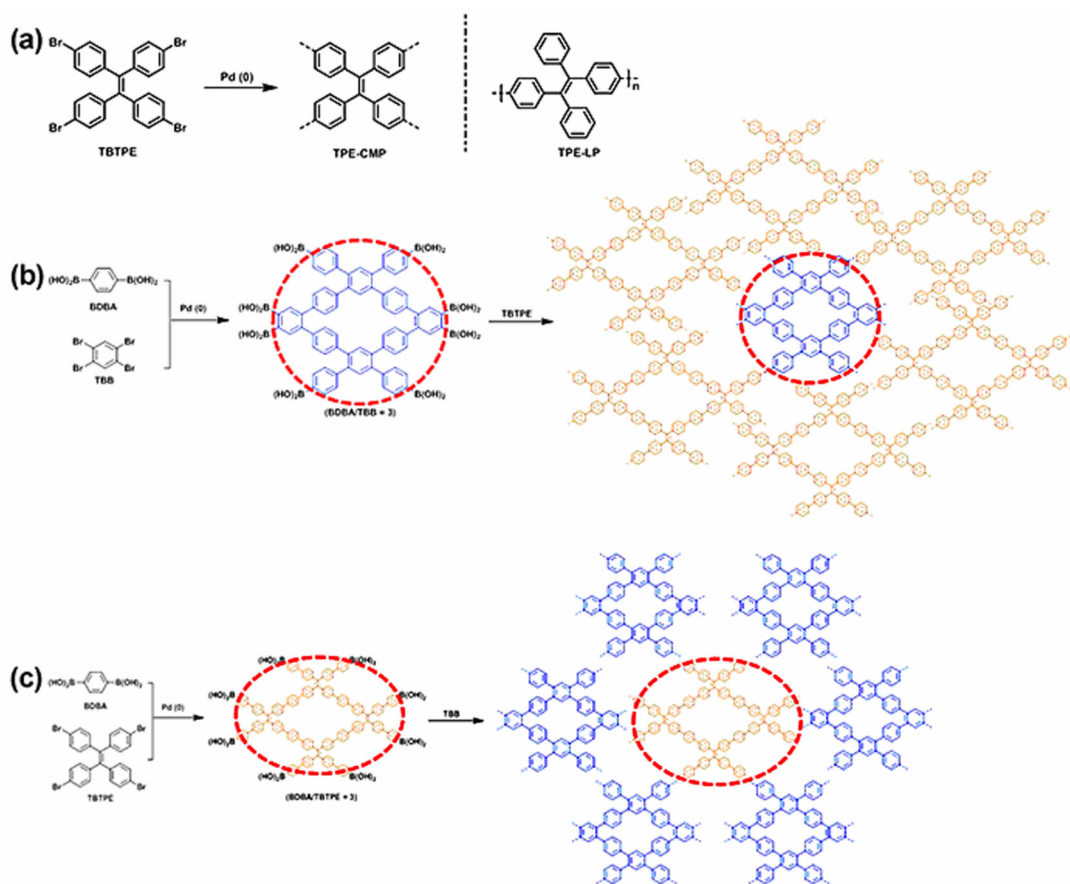


图 6 (a) TPE-CMP 的合成示意^[37]; (b) 和 (c) 基于四苯乙烯和聚苯撑的两种核壳结构的 CMPs 的合成路线^[38]

Figure 6 (a) Synthetic route to TPE-CMP^[37]; (b) and (c) schematic representation of the synthesis of conjugated polymers with core-shell architecture based on TPE and PP^[38]

1.2 晶态固体发光 COFs

共价有机框架(COFs)是一类结晶性多孔有机聚合物,具有规整的框架结构和孔隙度。近些年来,COFs 领域得到了快速的发展,通过合理的设计,具有三角形、菱形、正方形、六边形等多种孔道结构的 COFs 已经被制备并报道^[43~45]。尽管 COFs 的设计合成方法日渐成熟,但关于固态发光 COFs 的报道不多,一般认为,这是由于 2D COFs 层与层之间强烈的 $\pi\pi$ 相互作用使得激发能通过 ACQ 机理快速消散所致^[46]。已报道的几种荧光 COFs 主要包含 π 共轭程度比较大的茈、四苯乙烯或者其它一些刚性比较大的芳香结构单元^[46~47]。

2008 年,Jiang 课题组使用 2,3,6,7,10,11-六羟基苯并菲(HHTP)和 2,7-二硼酸(PDBA)缩合得到首例 2D 蓝色荧光 TP-COF^[48]。该 COF 具有规整的六方形孔道结构,比表面积为 868m²/g,最大荧光发射波长在 474nm(见图 8a-d)。另外,利用 PDBA 自缩聚得到有强烈蓝色荧光的 PPy-COF^[49]。材料的比表面积为 932m²/g,孔径为 1.88nm,在可见光(414nm)激发下能产生明亮的蓝光发射,发射波长为 484nm,与自聚单体 PDBA 相比发射峰位明显红移(见图 8e-h)。

将茈引入到亚胺连接的 COFs 结构中,也能够得到具有固态发光性质的 COFs 材料。2013 年,Jiang 课题组使用 1,3,6,8-四(4-甲酰基苯基)茈(TFPPy)和水合肼合成了具有荧光性质的 2D Py-Azine-COF(见图 9a-b)^[50]。所得材料有非常好的结晶性,热稳定性及化学稳定性。在 415nm 激发条件下,Py-Azine-COF 呈现出蓝绿色荧光,最大发射波长为 462nm;将激发波长增大到 470nm 时,材料的最大发射波长也会发生相应的红移,变为 522nm,呈现黄色荧光。Wang 课题组^[51]使用 TFPPy 与四(对氨基苯基)

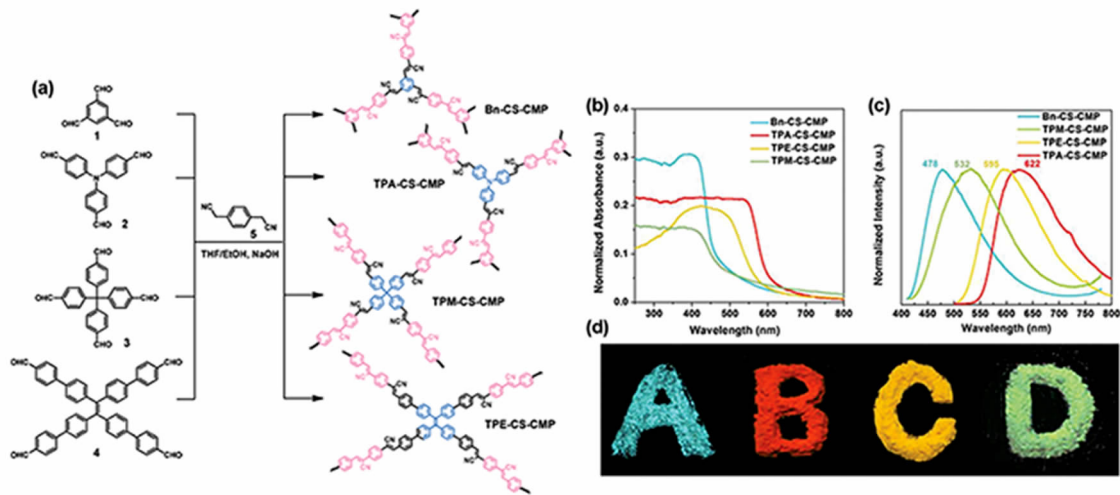


图 7 (a) 使用 Knoevenagel 缩聚反应制备多孔聚合物的一般路线;(b) 和(c) 四种 CMP 的固体紫外和固体荧光光谱 (蓝线:Bn-CS-CMP;红线:TPA-CS-CMP;黄线:TPE-CS-CMP;绿线:TPM-CS-CMP);

(d) 在 365 nm 紫外灯照射下四种 CMP 粉末的照片^[6]

图 7 (a) General pathway by Knoevenagel polycondensation to produce porous polymers. (b) Solid UV-Vis spectra and (b) fluorescence spectra of the four cyanostilbene based conjugated polymers (Bn-CS-CMP; black line, TPA-CS-CMP; red line, TPE-CS-CMP; blue line, TPM-CS-CMP; purple line); (c) photos of powder of these four CMPs under illumination of a 365nm UV hand lamp (character “A”: Bn-CS-CMP, “B”: TPA-CS-CMP, “C”: TPE-CS-CMP, “D”: TPM-CS-CMP)^[6]

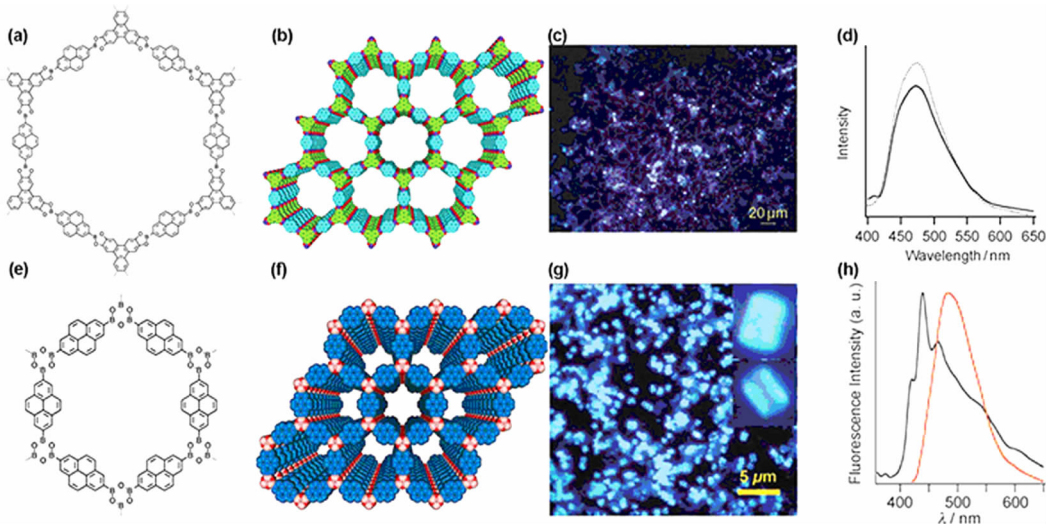


图 8 (a) TP-COF 的框架结构;(b) TP-COF 的 π 堆积模型;(c) TP-COF 的荧光照片;(d) 在 340nm(实线)和 376nm(虚线)波长的光激发条件下 TP-COF 的荧光发射光谱^[48];(e) PPy-COF 的框架结构;(f) TP-COF 的 π 堆积模型;(g) PPy-COF 的荧光照片;(h) 在 414nm 波长的光激发下 PDBA 和 PPy-COF 的荧光光谱^[49]。

Figure 8 (a) Structures of TP-COF; (b) π -stacked TP-COF; (c) Fluorescence image of TP-COF;

(d) Fluorescence spectra of TP-COF excited at 340 nm (solid curve) and 376 nm (dotted curve)^[48];

(e) Structures of PPy-COF; (f) π -stacked PPy-COF; (g) Fluorescence image of PPy-COF; (h) normalized fluorescence spectra of PPy-COF (red curve) and PDBA (black curve) excited at 414 nm^[49]

甲烷(TAPM)脱水缩聚得到了首例含芘的发光三维 COF(见图 9c, 3D-Py-COF)。该材料具有优异的结

晶性和多孔性,比表面积可达 $1290\text{m}^2/\text{g}$,并有着有趣的双重互穿结构和强烈的发光性质,在 404nm 激发波长下能够发出波长在 484nm 的黄绿色荧光。

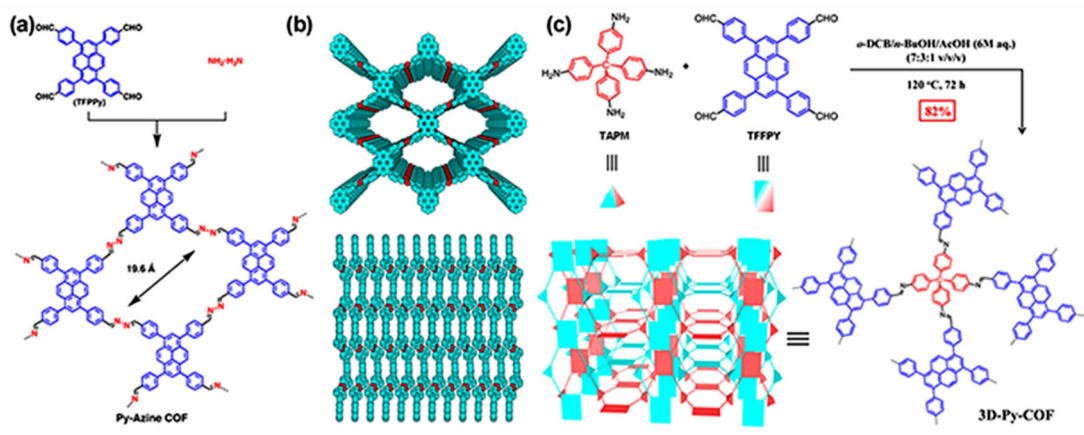


图 9 (a)Py-Azine-COF 的合成示意图;(b)Py-Azine-COF 的 AA 堆积结构^[50];

(c)3D-Py-COF 的合成路线和双重互穿结构的示意图^[51]

Figure 9 (a) Schematic Representation for the Synthesis of Py-Azine COF; (b) Top and Side Views of the AA Stacking Structure of the Py-Azine COF^[50]; (c) Schematic Representation of the Synthesis and Extended Two-Fold Interpenetrated Structure of 3D-Py-COF^[51]

直接将 AIE 明星分子(如 TPE)构筑到 COFs 骨架中是另一直接有效制备固态发光多孔材料的方法。Jiang 课题组使用四硼酸基取代的四苯乙烯(TPEBA)和 1,2,4,5-四羟基苯(THB)缩聚合成发蓝光的 TPE-Ph COF(见图 10a)^[52]。研究表明,该 COF 材料的微晶尺寸可以通过反应物浓度、反应温度以及反应时间来调控。随着反应时间从 3 天延长到 30 天,COF 的微晶尺寸可以从 $4\mu\text{m}$ 左右增长到 $53\mu\text{m}$,而微晶矩形带状的形貌并未发生改变,更重要的是材料的发光性能也并未受到影响(见图 10b-d)。此外,材料的绝对量子效率高达 32%,而对应模型化合物的量子效率仅为 15%。

除此之外,脰键连接的 COFs 也是很好的发光材料^[53],茈四羧酸二酐^[54]等大共轭体系的发色团也被用于固态发光 COFs 材料的构筑,并且在金属离子分离检测、pH 响应等方面有着不错的表现,这部分内容将在固态发光多孔有机聚合物的应用部分进行介绍。

2 固态发光多孔有机聚合物的应用拓展

固态发光多孔聚合物由于兼具了多孔性和发光性能,除了拥有传统多孔材料的吸附分离性能之外,还可以利用其荧光猝灭或者增强现象来实现对硝基爆炸物、金属离子的选择性检测,其中一些具备生物兼容性的材料还可以充当药物载体,应用到生物医药方面。下面简要介绍近年来固态发光多孔聚合物的应用。

2.1 硝基爆炸物的检测

硝基芳香化合物是一类易爆化学品,如硝基苯酚(NP)、硝基甲苯(NT)、2,4-二硝基甲苯(DNT)、间二硝基苯(mDNB)、对二硝基苯(pDNB)、2,4,6-三硝基甲苯(TNT)以及苦味酸(PA)等都属于此范畴。对此类化合物管理不当容易给人类安全以及自然环境造成损坏,因此对此类物质进行检测是必要的。所用检测材料需兼具选择性、灵敏性和稳定性,这使得固态发光多孔聚合物材料成为优异的化学传感器候选材料。

2012 年,Cao 课题组^[30]使用 2,4,6-三(4-溴苯基)苯(TBB)和 2,4,6-三(4-溴苯基)-[1,3,5]-三嗪(TBT)自缩聚得到 COP-3 和 COP-4,其对 PA 和 TNT 表现出良好的选择性检测,检出限小于 1ppm ,但

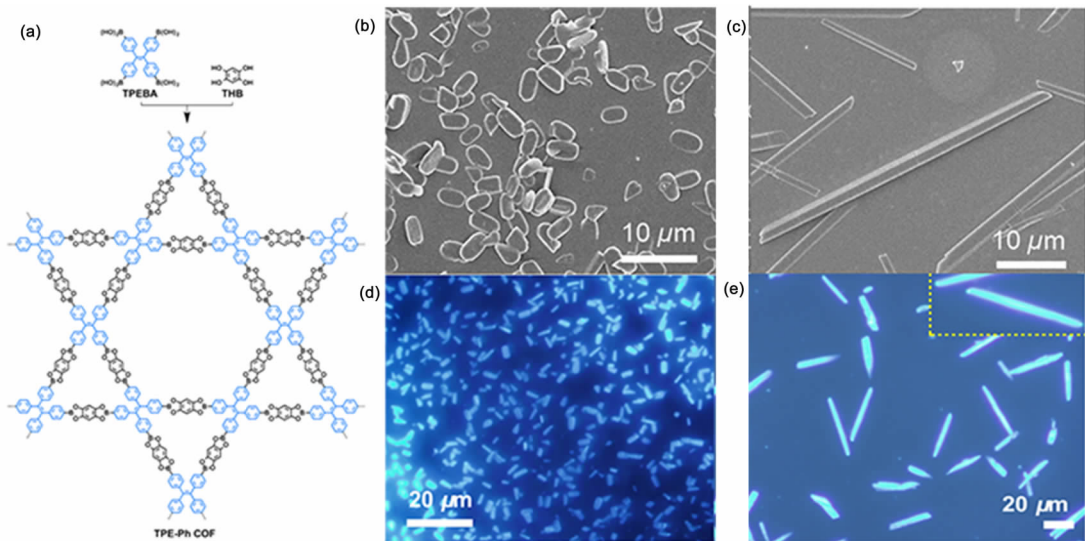


图 10 (a) TPE-Ph COF 的合成示意图;(b) 和(c) 反应 3 天和反应 30 天的 TPE-Ph COF 扫描电镜图片;
(d) 和(e) 反应 3 天和反应 30 天的 TPE-Ph COF 的荧光电子显微镜照片^[52]

Figure 10 (a) Schematic Representation for the Synthesis of TPE-Ph COF; (b) and (c) SEM images of the TPE-Ph COF samples prepared at different reaction times of 3 days and 30 days; (d) and (e) Fluorescence microscopy images of TPE-Ph COF samples prepared at different reaction times of 3 days and 30 days^[52]

是低浓度的 PA 和 TNT 都能够使两种 COPs 产生荧光猝灭,因此不能实现对 PA 和 TNT 的选择性检测。后续研究发现,分别使用 TBB 和 TBT 与对二溴苯合成的 COP-301 和 COP-401(见图 11a)可以实现对 PA 和 TNT 的选择性检测^[33]。当 PA 的浓度为 0.68ppm 时,PA 对 COP-301 和 COP-401 的猝灭效果分别为 40%和 29%;当 PA 的浓度增大到 38.5ppm 时,PA 对 COP-301 几乎可以实现完全猝灭,对 COP-401 的猝灭效果也可达 94%(见图 11b,c)。而且,COP-301 和 COP-401 对 PA 的猝灭常数是对其它几种硝基爆炸物猝灭常数的 100~200 倍(见图 11d)。因此,这两种材料在选择性检测 PA 方面是极其突出的。Cao 课题组设计合成的几种基于芘的发光多孔聚合物在选择性检测 PA 方面也有着不错的表现^[27~29]。

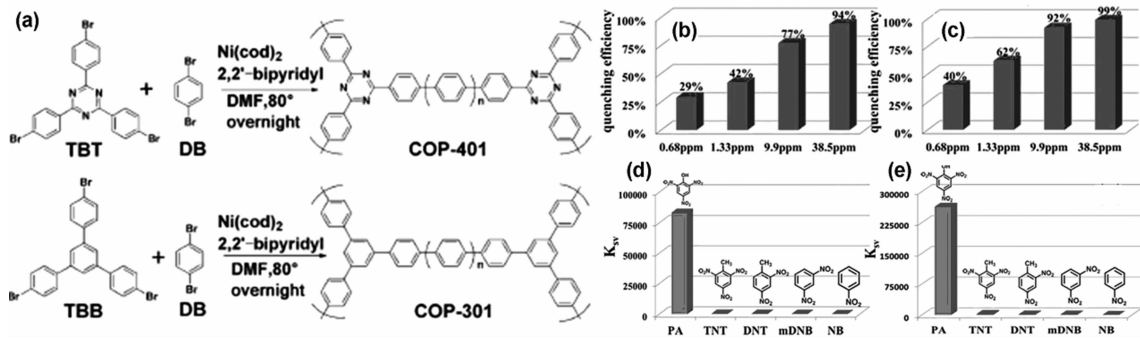


图 11 (a) COP-401 和 COP-301 的合成策略;(b) 和(c) 不同浓度 PA 对 COP-401 和 COP-301 的猝灭效果;
(d) 和(e) COP-401 和 COF-301 对 PA,TNT,DNT,mDNB,NB 的 Stern-Volmer 常数^[33]

Figure 11 (a) Schematic representation of synthesis of COP-401 and COP-301; (b) and (c) the quenching efficiency of COP-401 and COP-301 with various concentrations of PA; (d) and (e) the Stern-Volmer constants with PA, TNT, DNT, mDNB, NB analytes for COP-401 and COP-301^[33]

Geng 等报道的富氮发光多孔聚合物 TTBB 也在硝基爆炸物的检测方面表现出优异的性质^[35]。当

把 PA 和 NP 加入到 TTBB 的二氧六环(DOX)分散液中时,仅需 20s 就能够使分散液的荧光猝灭,这证明 TTBB 可以对 PA 和 NP 快速响应。通过 Stern-Volmer(SV)方程计算可知,TTBB 对 NP 和 PA 的猝灭常数分别为 4.85×10^4 和 1.29×10^3 ,远高于其它几种硝基爆炸物,而且检出限分别可以达 4.64×10^{-10} mol/L 和 8.14×10^{-9} mol/L。另外,材料的比表面积虽然只有 $222 \text{ m}^2/\text{g}$,但是由于材料中引入了富氮的三嗪环,有利于聚合物对碘的吸附,最大吸附值可达 4.43 g/g 。

当然,晶态的固体发光 COFs 在硝基爆炸物检测方面也是有所建树的。Jiang 课题组所报道的 Py-Azine-COF(见图 9a)对 PA 也有着很好的快速响应性能^[50]。当 PA 浓度为 70ppm 时,Py-Azine-COF 丙酮分散液的荧光猝灭程度可以达到 69%,显示出对 PA 的高灵敏度探测。这可能是由于 PA 通过分子中的羟基与 COF 孔隙壁上的氮原子之间形成氢键相互作用,使得聚合物的 π 共轭体系产生缺陷,导致聚合物的荧光发生猝灭。Wang 等所报道的 3D-Py-COF(见图 9c)同样可以用于 PA 的检测^[51]。当 PA 的浓度为 20ppm 时,3D-Py-COF 的 DMF 分散液的荧光猝灭程度可达 75%,猝灭常数为 3.1×10^4 ,表明 COFs 材料在硝基爆炸物的选择性检测方面有着巨大的应用潜力。

2.2 金属离子的检测

金属离子在自然世界和人类生活中都有极其重要的作用。人类每天都需要摄入很多种金属离子以维持正常的生理机能,但这些金属离子在人体的含量过高或者过低都会对人体机能造成一定影响。因此,金属离子的检测尤其是重金属离子的检测就显得尤为重要。

Cao 课题组的研究发现,固体发光的多孔有机聚合物可以用于金属离子的检测。以 COP-401^[34]为例(见图 12a),通过荧光猝灭现象可以实现对 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 的选择性检测。随着-COOH 和- SO_2Cl 等功能基团的引入,多孔聚合物本身的发光性质会受到一定的影响,对金属离子的灵敏度和选择性也会有所变化(见图 12b、12c、12d)。COP-401 的荧光量子效率为 1.51%,而引入功能基团的 COP-401-COOH 和 COP-401- SO_2Cl 的量子效率均有所提高,分别为 3.17% 和 2.78%;对 Fe^{3+} 的猝灭常数也由原来的 3184 提升到 84682 和 46106,这就意味着可以使用该材料对微量的 Fe^{3+} 进行检测(见图 13e)。

Wang 课题组在 2016 年合成了通过脲键链接的、硫醚功能化的荧光 COF-LZU8(图 13),可以用于检测剧毒的 Hg^{2+} ^[53]。COF-LZU-8 的比表面积为 $473 \text{ m}^2/\text{g}$,孔径为 1.3nm,在常见的溶剂中稳定性良好。在 390nm 激发光下,材料展现出良好的发光性质,荧光发射波长为 450nm,荧光量子效率为 3.5%。由于 Hg^{2+} 与 COF-LZU-8 材料中的硫原子之间的相互作用会导致荧光猝灭,从而实现 COF-LZU-8 对 Hg^{2+} 的检测。实验结果显示,加入仅 $33 \mu\text{mol}$ 的 Hg^{2+} 就能使 COF-LZU-8 的荧光猝灭程度达到 83% 以上。电感耦合等离子体(ICP)质谱的表征结果表明 11.6% 的 Hg^{2+} 就可以猝灭聚合物 80% 的荧光。综合以上数据可以说明 COF-LZU-8 可以高选择性和高灵敏度地进行 Hg^{2+} 的检测。

Liu 课题组使用 1,3,5-三(3'-叔丁基-4'-羟基-5'-甲酰基)苯和水合肼合成的 COF-JLU3(见图 14a)可以实现对 Cu^{2+} 的选择性检测^[55]。由于水杨醛结构单元中的羟基可以与 COF 骨架中的 N 原子形成氢键,COF-JLU3 的稳定性、结晶度以及多孔性都有所提高;叔丁基的存在可以调整层层之间的 $\pi\pi$ 相互作用,使得材料的发光性能得到增强;孔隙壁上大量的杂原子活性位点可以络合金属离子,从而可以使材料充当一种新型的化学探测器。由于具有较大的 π 共轭体系,COF-JLU3 的荧光发射峰位与对应的单体和模型化合物相比明显红移,呈现橘红色荧光,在激发波长为 424nm 条件下材料的最大荧光发射波长在 601nm,荧光量子效率可达到 9.91%。对一系列金属离子的检测实验结果显示,COF-JLU3 对 Cu^{2+} 表现出优异的选择性和灵敏度(见图 14b),对 Cu^{2+} 的检出限为 $0.31 \mu\text{mol}$,荧光猝灭常数为 3.8×10^4 ,而且阴离子的改变几乎不会对荧光猝灭的效果造成影响(见图 14c),说明这种荧光猝灭效应主要是由金属离子自身性质所决定的。

2.3 其它方面的应用

固态发光多孔聚合物除了在硝基爆炸物检测和金属离子检测方面有着较为广泛的应用之外,在气体的选择性吸附与分离、细胞成像、PH 探针甚至是有机溶剂中微量水的检测等方面也发挥着重要作用。

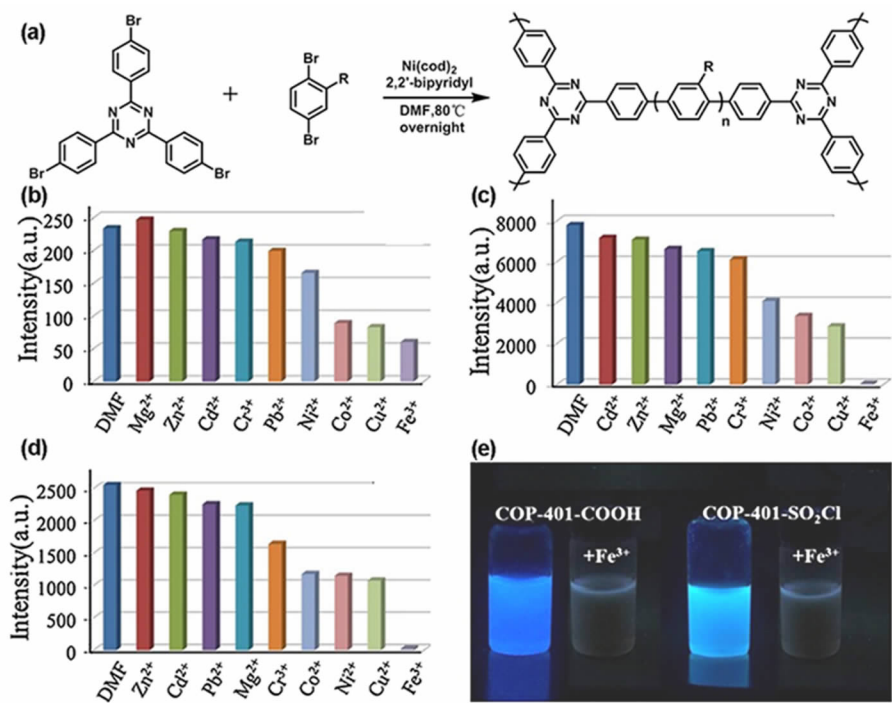


图 12 (a) 功能化 COPs-401 的合成策略(—R=—COOH,—SO₂Cl,—NH₂,—NO₂,—OH,—CHO)；
(b)、(c) 和(d) 分别是加入不同金属离子 M(NO₃)_x 的 1×10⁻³ mol/L 的 DMF 溶液后 COP-401、COP-401-COOH、
COP-401-SO₂Cl 的荧光强度；(e) 将 Fe³⁺ 加入 COP-401-COOH 和 COP-401-SO₂Cl 的 DMF 分散液后的荧光猝灭图片，
激发波长为 365nm^[34]

Figure 12 (a) Synthetic route of the COPs-401 (—R=—COOH,—SO₂Cl,—NH₂,—NO₂,—OH,—CHO)；(b)，
(c) and (d) The luminescence intensity of the COP-401, COP-401-COOH, COP-401-SO₂Cl interacting with different
metal ions in 1×10^{-3} mol/L DMF solution of $\text{M}(\text{NO}_3)_x$ ；(e) the PL quenching photographs by adding Fe^{3+} into
COP-401-COOH and COP-401-SO₂Cl suspensions in DMF solutions, $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ^[34]

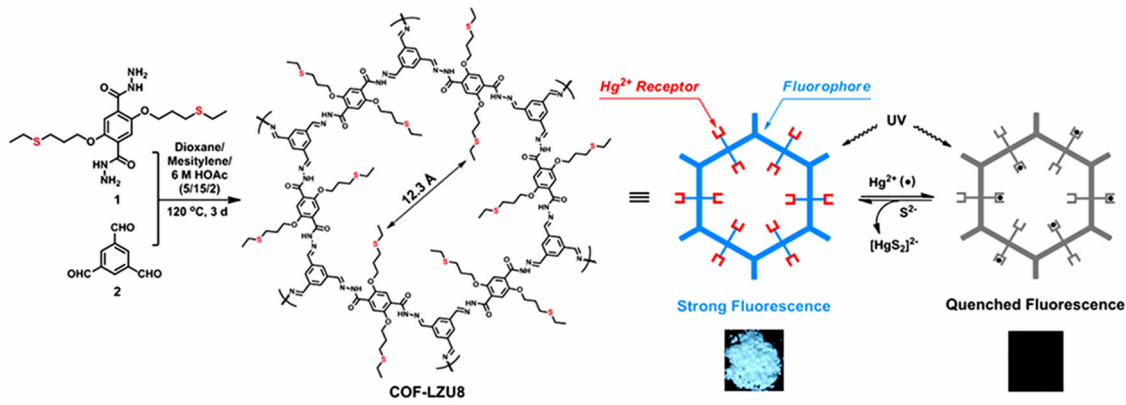


图 13 COF-LZU8 的合成和结构示意图以及加入 Hg²⁺ 后荧光猝灭的示意图^[53]

Figure 13 Synthesis and structure of COF-LZU8 (left)；Schematic representation of the
fluorescence of COF-LZU8 was effectively quenched after the addition of Hg^{2+} ^[53]

Bu 课题组使用 2,3,6,7,10,11-六溴代苯并菲和对二苯硼酸通过 Suzuki 偶联反应得到的 TP-CMP 在气体的选择性分离方面有着不错的表现(见图 15)^[42]。TP-CMP 的比表面积高达 1104m²/g,孔径分布在 0.9nm,正好在可进行氢气吸附孔径范围 0.7nm~1.2nm 之内^[56]。在 77K、900mm 汞柱压力条件下，

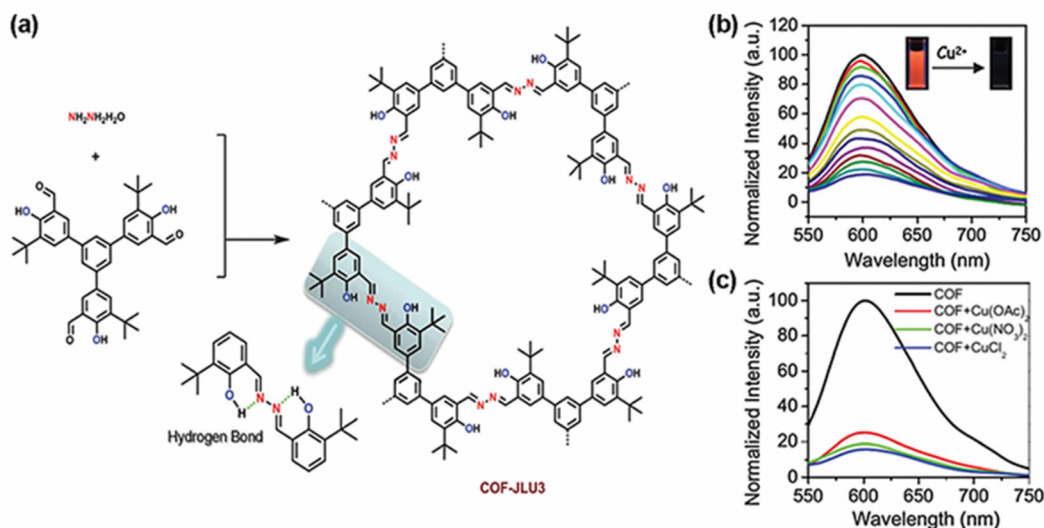


图 14 (a) COF-JLU3 的合成示意图; (b) COF-JLU3 的四氢呋喃分散液中加入不同浓度 Cu^{2+} (0 到 $2 \times 10^{-4} \text{ M}$) 后的荧光光谱图 ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$); (c) 使用不同阴离子的铜盐对 COF-JLU3 的荧光猝灭效果比较 ($[\text{COF-JLU3}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{金属盐}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$)^[55]

Figure 14 (a) Schematic representation of the synthesis of COF-JLU3; (b) Luminescence spectra of COF-JLU3 in THF suspensions containing different concentrations of Cu^{2+} (0 to $2 \times 10^{-4} \text{ M}$), $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$; (c) Luminescence spectra of COF-JLU3 in THF suspensions upon addition of different Cu^{2+} salts, $[\text{COF-JLU3}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{metal ion}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ^[55]

TP-CMP 对 H_2 的吸附量可达到 7.08 mmol/g , 当温度升高到 88 K 时, 吸附量会降低到 5.17 mmol/g 。分别在 273 K 和 298 K 温度下测试了材料对 CO_2 、 CH_4 和 N_2 的选择性吸附, 发现 TP-CMP 对 CO_2 有较好的吸附效果, 在 273 K 条件下材料对 CO_2/N_2 的选择性系数为 $23.5 \sim 25.2$ 。另外, 由于材料存在较大的 π 共轭体系以及苯并菲芳香发色团, 材料本身具有发光性质, 因此也可以通过荧光猝灭现象来检测硝基苯。

Bhaumik 等使用 2,4,6-三氨基嘧啶和 1,4-对苯二异氰酸酯通过有机溶液-凝胶法合成了一种多孔聚脲材料 POP-PU (见图 16a)^[57]。该多孔材料的比表面积只有 $142 \text{ m}^2/\text{g}$, 但是具有一定的结晶性。有意思的是, 该材料的固体是不发光的, 但是在高极性有机溶剂中却呈现出强烈的发光现象, 在 DMF 溶剂中甚至能出现白光发射 (见图 16b)。后续研究发现, 胞嘧啶可以使 POP-PU 水溶液的荧光性显著增强 (见图 16c), 因此 POP-PU 材料可以作为固态的胞嘧啶生物探测器。另外, 由于良好的生物兼容性和荧光性质, POP-PU 还可以充当药物环己酰亚胺的运载工具, 对癌细胞进行治疗和诊断。

Liu 课题组使用三甲酰间苯三酚和 2,5-二甲氧基-对苯二甲酸二酰肼合成的 COF-JLU4 (见图 17a, b) 有着良好的 pH 响应性^[58]。COF-JLU4 本身具有很好的发光性质, 在 380 nm 激发下最大荧光发射峰位于 568 nm (见图 17c), 荧光量子效率为 2.9% , 而且在水中分散度较好, 因此具备了 pH 响应荧光探针的基本条件。研究发现, 当 pH 范围在 $0.9 \sim 13$ 之间时, COF 的荧光强度和波长与 pH 值存在明显的对应关系——酸性越强荧光越强, 碱性越强荧光越弱 (见图 17d)。这是因为酸性条件使 COF 中的 N 原子质子化, 而碱性条件使 N 原子被去质子化所致。而且, 该材料可以循环使用, 在为期 5 次的循环过程中未表现出明显的荧光强度变化, COF 的晶态结构也依然保持良好, 意味着材料良好的重复利用性。

Yan 课题组使用 2,4,6-三(4-氨基苯基)-[1,3,5]-三嗪 (Tz) 和 2,5-二羟基对苯二甲醛 (Da) 合成的荧光 COF TzDa 可以用于检测有机溶剂中的痕量水^[59]。由于 COF 结构中存在强吸电子的三嗪环且含有羟基, 因此 COF 结构存在分子内电荷转移 (ICT) 和激发态分子内质子转移 (ESIPT), 导致 TzDa 有 500 和 590 nm 两个主要的荧光发射峰 (见图 18a)。当体系中有水时会阻碍 ICT 和 ESIPT 这两种效应, 使得 COF 的荧光性质发生变化。随着有机溶剂中的含水量逐渐增加, TzDa 在 500 nm 处的荧光发射峰逐渐减弱, 而在 590 nm 处的

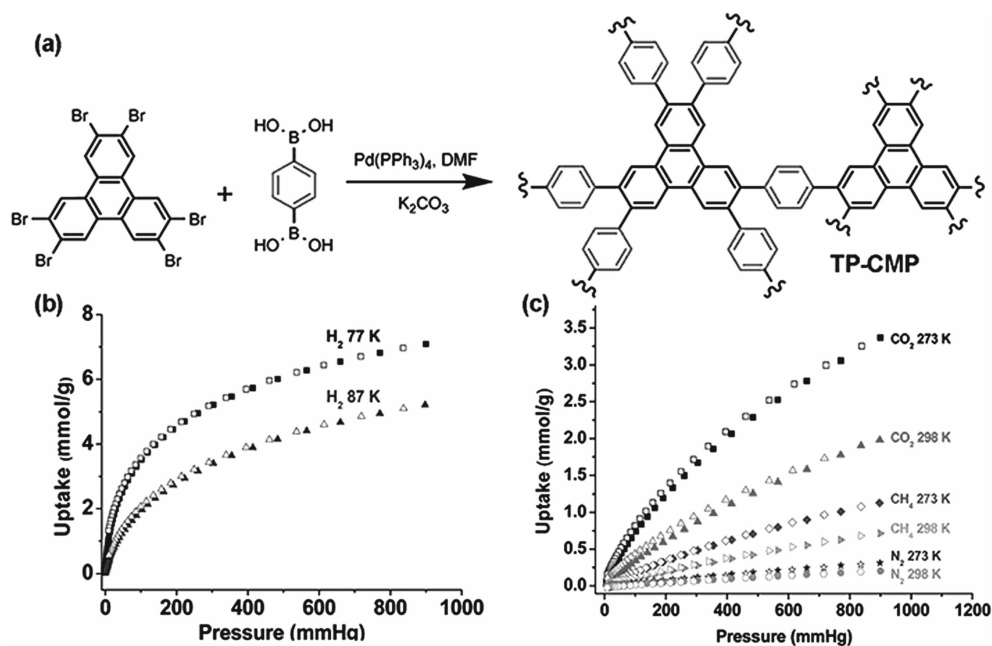


图 15 (a) TP-CMP 的合成示意;(b) 在温度为 77K 和 87K 条件下对 H_2 吸附(实点)脱附(虚点)曲线;
(c) 在 273K 和 298K 条件下对 CO_2 、 CH_4 、 N_2 的吸附(实点)脱附曲线(虚点)^[42]

Figure 15 (a)The synthesis of TP-CMP; (b)Volumetric H_2 adsorption isotherms and desorption isotherms up to 900mmHg at 77K and 87K; (c)The adsorption and desorption isotherms of CO_2 , CH_4 , and N_2 at 273K and 298K (adsorption branch is labeled with filled symbols and desorption is labeled with empty)^[42]

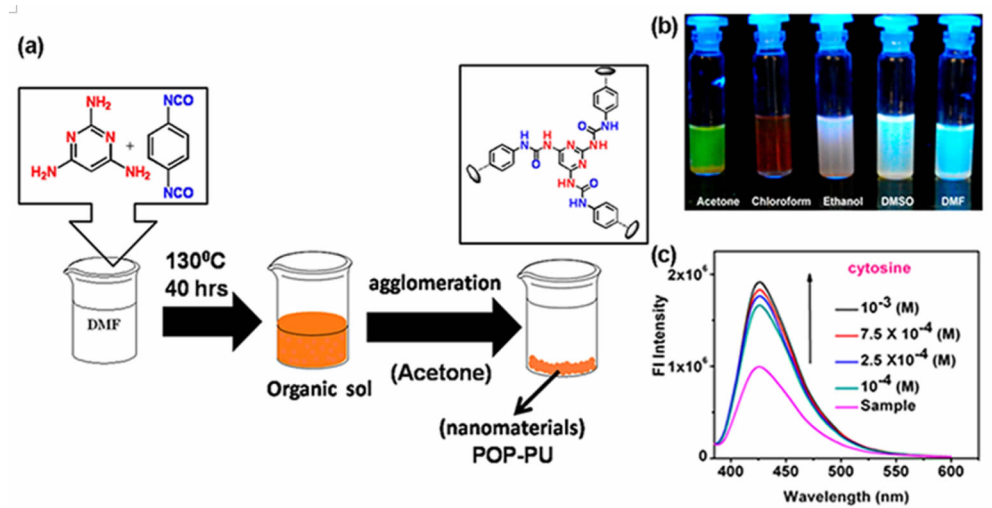


图 16 (a) 通过有机溶液-凝胶法制备 POP-PU 的合成示意图;(b) POP-PU 在不同溶剂中的荧光照片
(激发波长为 375nm);(c) 加入不同浓度的胞嘧啶后 POP-PU 的荧光光谱(呈现荧光增强趋势)^[57]

Figure 16 (a)Synthesis of POP-PU through the organic sol-gel reaction; (b) photographic images of POP-PU in different solvents after photoexcitation (excitation at 375nm); (c)photoluminescent spectra of cytosine-POP-PU (amplifying)^[57]

荧光发射逐渐增强(见图 18b)。这是因为水分子和 Tz 之间的氢键相互作用会阻碍三嗪环和苯环之间的电荷转移,同时水也能和 Da 分子中的一OH 产生相互作用,致使一OH 和 $\text{C}=\text{N}$ 之间的氢键断裂(见图 18c)。材料对常见溶剂中水含量的检出限均在 $10^{-2}\%$ (wt) 水平,并且具有很好的循环性能。

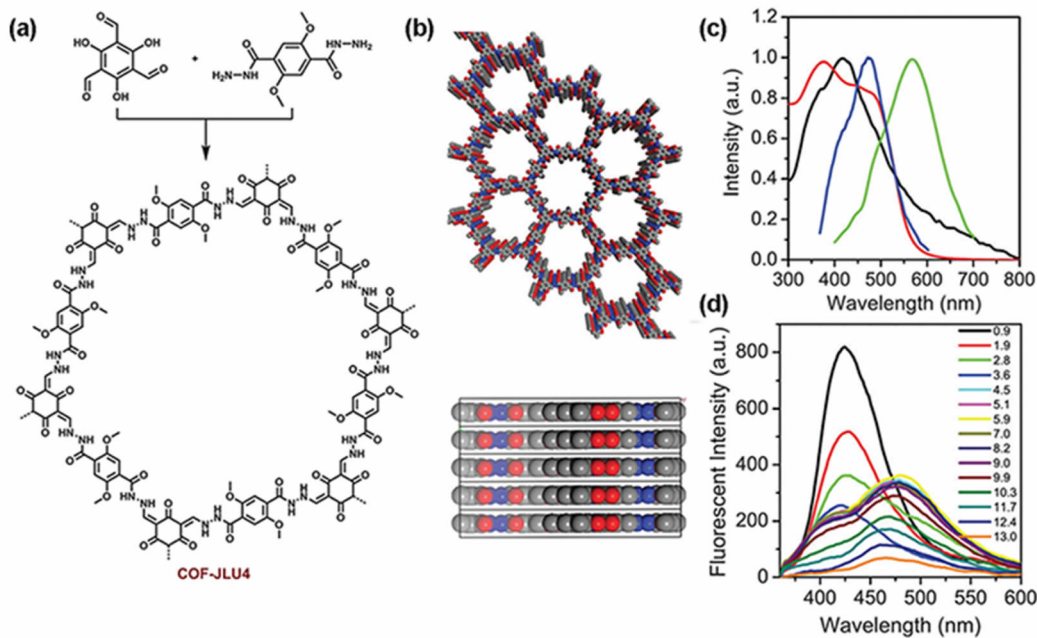


图 17 (a) COF-JLU4 的合成示意图; (b) COF-JLU4 AA 堆积模式的俯视图和侧视图; (c) COF-JLU4 的电子吸收光谱(分散在水中: 黑线, 固态: 红线)和荧光光谱图(分散在水中: 蓝线, 固态: 绿线); (d) 在不同 pH 条件下 COF-JLU4 在水中分散液的荧光强度(pH 范围: 0.9~13, 激发波长 334nm)^[58]

Figure 17 (a) Schematic representation of the synthesis of COF-JLU4; (b) top and side views of the AA stacking structure of COF-JLU4; (c) Electronic absorption (in water: black line, in the solid state: red line) and fluorescence spectra (in water: blue line, in the solid state: green line) of COF-JLU4; (d) pH dependent fluorescence of COF-JLU4 in the aqueous solutions with pH ranging from 0.9 to 13.0 measured under excitation at 334nm^[58]

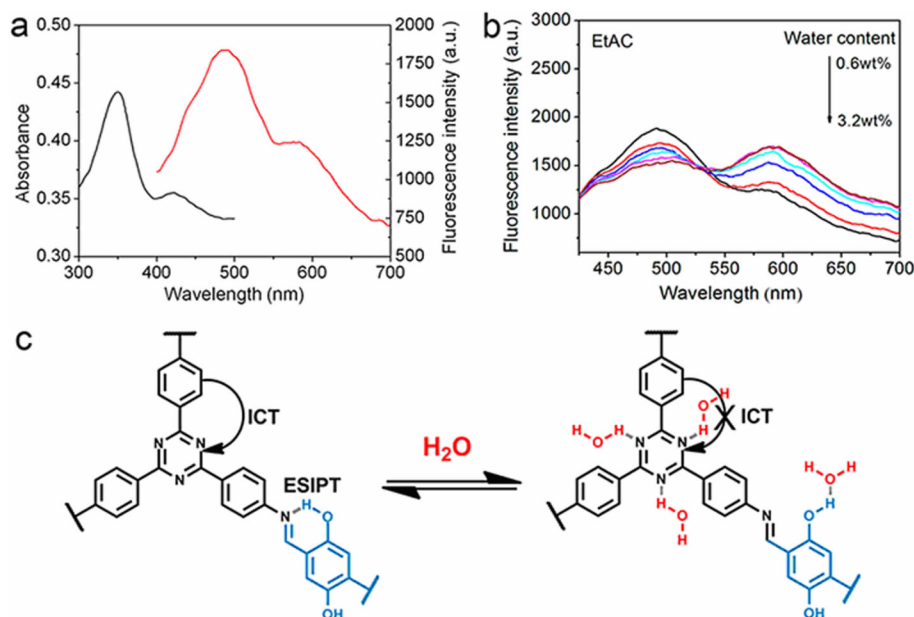


图 18 (a) TzDa 在乙酸乙酯中的紫外(黑线)和荧光光谱(红线); (b) TzDa 在不同含水量的乙酸乙酯中的荧光光谱; (c) TzDa 对水的传感机制^[59]

Figure 18 (a) UV-vis absorption (black) and fluorescence (red) spectra of TzDa in pure EtOAc; (b) fluorescence spectra of TzDa in EtAC with different water content; (c) H₂O-sensing mechanism of TzDa^[59]

最近, Tan 课题组所报道的 CTF-HUSTs 系列多孔聚合物^[60]在光催化水解制氢性能优异。研究表明, 在可见光($\lambda > 420\text{nm}$)照射下, 材料的最大产氢速率可达到 $2647\mu\text{molh}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外, 经高温热解处理后该系列多孔材料的层状结构仍得以保持, 在应用于钠离子电池的阳极材料中, 表现出非常优异可逆容量、充放电速率以及循环性能。

3 总结和展望

综上所述, 固态发光多孔有机聚合物材料自报道以来的短短十年左右的时间里, 得到了迅速发展, 在合成方法和应用范围方面都得到了拓展。合成方法逐渐由贵金属催化的偶联反应扩展到廉价的路易斯酸催化的傅克反应、氧化偶联反应、碱催化的 Knoevenage 缩合反应等; 引入聚合物框架内的发色团单体也不再局限于经典的芘、三苯基苯、四苯乙烯等明星发光分子, 越来越多的 π 共轭分子及功能化分子也逐渐被应用到固态发光聚合物的构筑; 应用范围由传统的硝基爆炸物检测、金属离子的检测逐渐扩展到药物运输、pH 响应、痕量水的检测等方面。

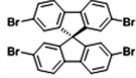
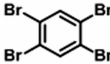
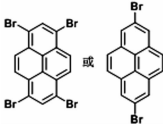
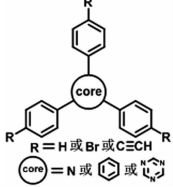
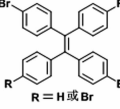
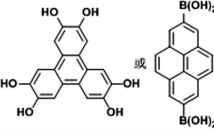
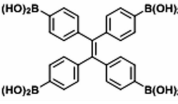
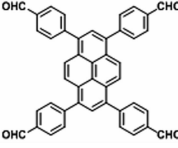
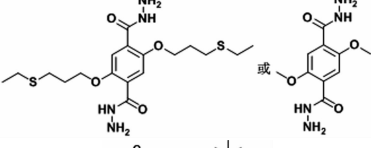
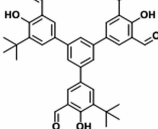
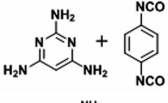
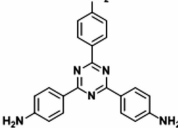
固态发光多孔聚合物在快速发展的同时也面临着一些问题: (1) 虽然可以使用多种合成方法进行发光材料的构筑, 但是常用的几种偶联方法仍然是需要贵金属催化, 因此兼具廉价性和普适性的合成方法仍亟待发展; (2) 目前所开展出的诸多应用大多是依靠聚合物的荧光猝灭或增强现象来实现的, 而其多孔性质并没有得到充分的发挥; (3) 由于聚合度较高, 所得多孔材料的溶解性一般较差, 后加工较为困难, 较难实现材料的真正应用等。因此, 探寻这些问题的解决办法为固态发光多孔聚合物的发展指明了方向和道路, 固态发光多孔聚合物领域也将进一步得到完善和发展, 越来越多性质优异的发光材料也必然会逐渐问世。

参考文献:

- [1] Dawson R, Cooper A I, Admas D J. *Prog Polym Sci*, 2012, 37(4): 530~563.
- [2] Zhang Y, Riduan S N. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(6): 2083~2094.
- [3] Jiang J X, Su F, Trewin A, Wood C D, Campbell N L, Niu H, Cooper A I. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(45): 8574~8578.
- [4] Chen L, Yang Y, Jiang D. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(26): 9138~9143.
- [5] Jiang J X, Su F, Niu H, Wood C D, Campbell N L, Khimyak Y Z, Cooper A I. *Chem Commun*, 2008, 4: 486~488.
- [6] Wei Y, Chen W, Zhao X, Ding S, Han S, Chen L. *Polym Chem*, 2016, 7(24): 3983~3988.
- [7] Schmidt J, Werner M, Thomas A. *Macromolecules*, 2009, 42(13): 4426~4429.
- [8] Wang X, Mu P, Zhang C, Chen Y, Zeng J, Wang F, Jiang J X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(24): 20779~20786.
- [9] Cote A P, Benin A I, Ockwig N W, Michael O K, Matzger A J, Yaghi O M. *Science*, 2005, 310(5751): 1166~1170.
- [10] (a) Uribe-Romo F J, Hunt J R, Furukawa H, Cornelius K, O'Keeffe M, Yaghi O M. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(13): 4570~4571; (b) Kandambeth S, Mallick A, Lukose B, Mane M V, Heine T, Banerjee R. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(48): 19524~19527.
- [11] Katekomol P, Roeser J, Bojdys M, Weber J, Thomas A. *Chem Mater*, 2013, 25(9): 1542~1548.
- [12] Xu Y, Jin S, Xu H, Nagai A, Jiang D. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(20): 8012~8031.
- [13] Feng X, Ding X, Jiang D. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(18): 6010~6022.
- [14] Ding S Y, Wang W. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(2): 548~568.
- [15] Spitler E L, Dichtel W R. *Nat Chem*, 2010, 2: 672~677.
- [16] Waller P J, Gandara F, Yaghi O M. *Acc Chem Res*, 2015, 48(12): 3053~3063.
- [17] Rogers J, Someya T, Huang Y. *Science*, 2010, 327(5973): 1603~1607.
- [18] Friend R, Gymer R, Holmes A, Burroughes J, Marks R, Taliani C, Bradley D, Santos D, Bredas J, Logdlund M, Salaneck W. *Nature*, 1999, 397: 121~128.
- [19] Luo J, Xie Z, Lam J, Cheng L, Chen H, Qiu C, Kwok H, Zhan X, Liu Y, Zhu D, Tang B. *Chem Commun*, 2001, 18: 1740~1741.
- [20] Hong Y, Lam J, Tang B. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(11): 5361~5388.

- [21] Weber J, Thomas A. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(20): 6334~6335.
- [22] (a) Qu L, Shi G. *Chem Commun*, 2004, 24: 2800~2801; (b) Li X G, Liu Y W, Huang M R, Peng S, Gong L Z, Moloney M G. *Chem-Eur J*, 2010, 16(16): 4803~4813.
- [23] Kawano S I, Yang C, Ribas M, Balushev S, Baumgarten M, Müllen K. *Macromolecules*, 2008, 41(21): 7933~7937.
- [24] Mikroyannidis, J A. *Synth Met*, 2005, 155(1): 125~129.
- [25] Figueira-Duarte T M, Simon S C, Wagner M, Drtezhinin S I, Zachariasse K A, Müllen K. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(52): 10175~10178.
- [26] Jiang J, Trewin A, Adams D J, Cooper A I. *Chem Sci*, 2011, 2(9): 1777~1781.
- [27] Guo L, Cao D. *J Mater Chem C*, 2015, 3(33): 8490~8494.
- [28] Guo L, Cao D, Yun J, Zeng X. *Sensors and Actuators B*, 2017, 243: 753~760.
- [29] Wang M, Guo L, Cao D. *Sci China Chem*, 2017, 60: 1090~1097.
- [30] Xiang Z, Cao, D. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33(14): 1184~1190.
- [31] Ren S, Dawson R, Adams D J, Cooper A I. *Polym Chem*, 2013, 4(22): 5585~5590.
- [32] Li B, Guan Z, Yang X, Wang W D, Wang W, Hussain I, Song K, Tan B, Li T. *J Mater Chem A*, 2014, 2(30): 11930~11939.
- [33] Sang N, Zhan C, Cao D. *J Mater Chem A*, 2015, 3(1): 92~96.
- [34] Guo L, Zeng X, Cao D. *Sensors and Actuators B*, 2016, 226: 273~278.
- [35] Geng T, Zhu Z, Zhang W, Wang Y. *J Mater Chem A*, 2017, 5(16): 7612~7617.
- [36] Chen Q, Wang J X, Yang F, Zhou D, Bian N, Zhang X J, Yan C G, Han B H. *J Mater Chem*, 2011, 21(35): 13554~13560.
- [37] Xu Y, Chen L, Guo Z, Nagai A, Jiang D. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(44): 17622~17624.
- [38] Xu Y, Nagai A, Jiang D. *Chem Commun*, 2013, 49(16): 1591~1593.
- [39] Zhang P, Wu K, Guo J, Wang C. *ACS Macro Lett*, 2014, 3(11): 1139~1144.
- [40] zdemir E, Thirion D, Yavuz C T. *RSC Adv*, 2015, 5(84): 69010~69015.
- [41] Zhang K, Tieke B, Vilela F, Skabara P J. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32(11): 825~830.
- [42] Han J, Fan X, Zhuang Z Z, Song W C, Chang Z, Zhang Y H, Bu X H. *RSC Adv*, 2015, 5(20): 15350~15353.
- [43] Feng X, Ding X, Jiang D. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(18): 6010~6022.
- [44] Ding S Y, Wang W. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(2): 548~568.
- [45] Waller P J, Gandara F, Yaghi O M. *Acc Chem Res*, 2015, 48(12): 3053~3063.
- [46] Dalapati D, Gu C, Jiang D. *Small*, 2016, 12(47): 6513~6527.
- [47] Xue R, Guo H, Wang T, Wang Y, Ai J, Huang D, Chen H, Yang W. *Anal Methods*, 2017, 9(25): 3737~3750.
- [48] Wan S, Guo J, Kim J, Ihee H, Jiang D. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(46): 8826~8830.
- [49] Wan S, Guo J, Kim J, Ihee H, Jiang D. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(30): 5439~5442.
- [50] Dalapati S, Jin S, Gao J, Xu Y, Nagai A, Jiang D. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(46): 17310~17313
- [51] Lin G, Ding H, Yuan D, Wang B, Wang C. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(10): 3302~3305.
- [52] Dalapati S, Jin E, Addicoat M, Heine T, Jiang D. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(18): 5797~5800.
- [53] Ding S Y, Dong M, Wang Y W, Chen Y T, Wang H Z, Su C Y, Wang W. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(9), 3031~3037.
- [54] Zhang C, Zhang S, Yan Y, Xia F, Huang A, Xian Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(15): 13415~13421.
- [55] Li Z, Zhang Y, Xia H, Mu Y, Liu X. *Chem Commun*, 2016, 52(39): 6613~6616.
- [56] Xu Y, Jin S, Xu H, Nagai A, Jiang D. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(20): 8012~8031.
- [57] Bhunia S, Chatterjee N, Das S, Saha K D, Bhaumik A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(24): 22569~22576.
- [58] Zhang Y, Shen X, Feng X, Xia H, Mu Y, Liu X. *Chem Commun*, 2016, 52(74): 11088~11091.
- [59] Qian H L, Dai C, Yang C X, Yan X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(29): 24999~25005.
- [60] Wang K, Yang L M, Wang X, Guo L, Cheng G, Zhang C, Jin S, Tan B, Cooper A. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 129(45): 14337~14341.

附表 1. 构成固态发光多孔有机聚合物的单体结构、合成方法、主要性能及应用汇总

材料分类	构筑单体	合成方法	性能及应用	参考文献
无定型固态发光 POPs		Suzuki 缩聚和 Sonogashira 缩聚	蓝光材料	引文[21]
		Suzuki 缩聚	蓝光材料, 光捕获, 能量转移	引文[4]
		Yamamoto 缩聚	绿光到红光发射, 爆炸物检测	引文 [26]、[27]、[28]、[29]
		Yamamoto 缩聚, Suzuki 缩聚, Sonogashira 偶联, Scholl 偶联, 傅克反应	蓝光或黄光发射; 爆炸物检测, 金属离子检测, 碘吸附, 能量转移等	引文 [30]、[31]、[32]、[33]、[34]、[35]
		Suzuki 缩聚, Yamamoto 偶联, Sonogashira 偶联	蓝光到红光发射可调; 储氢	引文 [36]、[37]、[38]、[39]
晶态固体发光 COFs		硼酸与邻苯二酚脱水, 硼酸三聚脱水	蓝光材料	引文[48]、[49]
		硼酸与邻苯二酚脱水	蓝光材料	引文[52]
		希夫碱反应	黄绿色荧光; 爆炸物检测	引文[50]、[51]
		希夫碱反应	蓝光材料; Hg ²⁺ 检测, pH 响应	引文[53]、[58]
		希夫碱反应	橘红色荧光; Cu ²⁺ 检测	引文[55]
		溶液-凝胶法	DMF 中呈现白光; 生物探测器	引文[57]
		希夫碱反应	有机溶剂中痕量水的检测	引文[59]

Research Progress in Solid-state Luminescence Porous Organic Polymers

LI Yu-sen, LI Man-rong, ZHANG Si-meng, CHEN Long*

(*Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

Abstract: Porous organic polymers (POPs) are a new class of porous polymer materials, which feature many excellent merits, like low skeleton density, large specific surface area, good stability. Those materials exhibit enormous potential applications in gas storage and separation, heterogeneous catalysis, biochemical sensing, and many other aspects. Meanwhile, due to its large π -conjugated skeleton, pre-designable chromophores can be introduced into the polymer networks to obtain porous materials with different luminescence. This kind of materials exhibit both porous and luminescent properties, thus it shows wide applications in energy conversion, metal ions sensing and explosives detection, etc. Herein, we summarized the design principles and construction strategies of solid-state luminescent POPs, presented their applications which have been developed, and prospect for future development in such area.

Key words: Porous organic polymers; Chromophores; Solid state luminescence; Selective detection