

基于有机多孔聚合物的荧光探针

姚 婵,刘艳丽,刘铭晗,王文君,许彦红*

(环境友好材料制备与应用教育部重点实验室,吉林师范大学,长春 130103)

摘要:有机多孔聚合物(porous organic polymers, POPs)是由强共价键将不同几何构型的有机模块链接起来构筑的一类新型多维度骨架材料,具有轻质、比表面积大、稳定性好、结构可预设、功能可调控等优点。近年来,POPs 作为多孔材料家族的重要成员,已在催化、气体存储与分离、传感等领域有重要应用价值。国内外研究较多的 POPs 主要集中在共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)、共轭微孔聚合物(conjugated microporous polymers, CMPs)、自具微孔聚合物(polymer of intrinsic microporosity, PIMs)、超交联聚合物(hyper-crosslinked polymers, HCPs)等领域。POPs 由于其堆叠结构、丰富 π 键、分子水平上共轭单元的刚性、共轭结构的拓展性、以及电子在多个尺度和维度上的离域性等特性,使其往往具有良好的吸光性能。与线性聚合物和小分子单体相比,它们具有更大的协同作用。POPs 的多孔性(如高比表面积、大孔体积)既有利于客体分子的进入,又有利于电子的传输。因此,它们具有较高的光敏性,在荧光传感领域有杰出表现。本文着重评述了基于 POPs 的荧光探针在检测重金属离子、特定阴离子和硝基芳烃爆炸物等方面的研究进展,并且提出了基于有机多孔聚合物的荧光探针探究目前存在的问题及今后面临的机遇和挑战。

关键词:有机多孔聚合物;荧光探针;重金属离子;特定阴离子;硝基芳烃爆炸物

引言

随着社会的不断发展进步,人类的物质文化生活水平得到了大幅度的提升,人们关注的重点逐渐从解决温饱向改善自身生活环境转移,“绿水青山就是金山银山”,良好生活环境成为新时期人们最大的需求。目前,环境中可能出现的危险因素主要来自于工业废水废气、农业化肥残留、战争遗留的化学战剂等。在这些污染物中,重金属离子、特定阴离子、硝基芳烃爆炸物等是威胁人类生命安全的重要因素。汞、铜、铅等重金属离子会污染水体和土壤; I^- , F^- 等特定阴离子将损伤人体中枢神经及内脏器官,引发癌变;硝基芳烃爆炸物一旦爆炸,必将危害人身和财产安全。这些情况促使人们不断研究和发展快速、高效检测重金属离子、特定阴离子及硝基芳烃爆炸物等关键技术和有用材料。

传统的检测方法包括气相色谱、高效液相色谱、毛细管电泳、电喷雾离子化质谱、表面增强拉曼光谱等,这些检测技术具有较高的灵敏度和准确度,但是其缺点是成本高、便携性不佳。相对于这些检测方法,荧光分析法具有样品处理简单、检测操作简便、灵敏度高、快速、低成本等优点,在实际应用中无需大型设备、便携性好,只需紫外灯即可实现快速检测。因此,荧光分析法近年来在环境监测中具有广泛应用,研究具有荧光团的材料对荧光分析法的应用提供了更多可能性。

有机多孔聚合物(POPs)是将不同构型的有机小分子通过强共价键连接形成的一类二维或三维多孔网状骨架材料。因此,POPs 具有可模块化设计的优点,多孔聚合物按结构类型可分为共价有机框架(COFs)^[1]、多孔芳香框架构架(PAFs)^[2,3]、自具微孔聚合物(PIMs)^[4]、超交联聚合物(HCPs)^[5,6]、共轭微孔

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.018

收稿:2018-01-31;修回:2018-03-25;

基金项目:国家自然科学基金(21501065),长白山学者奖励计划(2013073),吉林省科技厅发展计划项目(20160101319JC, 20180520159JH);

作者简介:许彦红(1982—),女,黑龙江省哈尔滨人,现为吉林师范大学化学学院教授,“长白山学者”特聘教授,博士,研究方向为共轭微孔聚合物的设计和合成;

* 通讯联系人, E-mail: xuyh198@163.com.

聚合物(CMPs)^[7]等,其中 COFs 是晶态结构,而后几种都是无定型结构。目前,POPs 已被广泛用于气体吸附与分离、非均相催化、光电转换、化学/生物传感、能量存储与转换等领域^[8-12]。将 POPs 作为荧光探针材料有以下优势:(1)POPs 多由碳、氢、氧、硼、氮等轻质元素组成,其骨架密度低;(2)由于单体间共价连接,所以化学稳定性和热稳定性较好,可重复利用率高;(3)通过改变构建单元的长度,可以调控孔径大小,配合目标客体分子的进入;(4)通过引入功能化基团,可以进一步增强 POPs 材料的荧光性能与待检测分子间的相互作用,从而构建微观形态和功能明确的体系,应用于特定场合;(5)POPs 具有堆叠的结构和丰富的 π 电子,使其体系具有较强的荧光发射;(6)POPs 在高温、强酸、强碱等苛刻条件下依然能保持框架结构的稳定,成为荧光探针材料的基础条件。因此,科研人员可以通过优化调控 POPs 材料的单体、功能基团、框架结构等,实现有机多孔聚合物作为荧光探针在重金属离子、特定阴离子以及硝基芳烃爆炸物等方面的检测,这部分工作具有重要的学术价值和应用前景。基于此,本文扼要地归纳了几种有机多孔聚合物材料在荧光探针方面的前瞻性工作,并对其荧光发光机理、影响因素及研究前景进行总结和探讨。

1 POPs 在荧光探针中的应用

1.1 重金属离子荧光探针

废水中的重金属离子是威胁人类健康的一个重要因素。例如, Hg^{2+} 是水体重要污染源,毒性很大,且其在浓度非常低的情况下也会严重威胁人类的健康;再如 Cu^{2+} 超标对人体肝、胆脏器有着不可逆损伤。因此,快速检测和定量测定重金属离子具有重要意义。POPs 对重金属离子的检测一般是通过抑制荧光性聚合物内部电荷的有效转移来实现的,从而影响聚合物的荧光强度,导致荧光猝灭。这种抑制作用的前提是被检测离子与聚合物的位点发生紧密结合,以及金属离子空轨道能级与聚合物激发态轨道能级的良好匹配。因此,轨道能级匹配、待测离子与聚合物框架上作用位点的选择性结合是荧光探针具有高选择性、高灵敏度和快速响应的重要因素。

1.1.1 POPs 对 Hg^{2+} 离子的检测 2015 年,Pan 课题组利用三聚氯氰与二苯并呋喃作为单体,无水三氯化铝作为催化剂,合成了一种超交联共轭微孔聚合物 HCMP-1^[13]。该材料虽然比表面积只有 $432\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,但用于吸附 Hg^{2+} 时却获得了卓越的效果,其对 Hg^{2+} 的吸附量达到 $604\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。HCMP-1 框架具有良好的 π 共轭性,发强蓝色荧光,吸附 Hg^{2+} 后,荧光发生猝灭,如图 1 所示。实验结果发现,HCMP-1 拥有超高的检测限,达到了 $5 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,因此可以成为一种高效检测 Hg^{2+} 荧光探针。

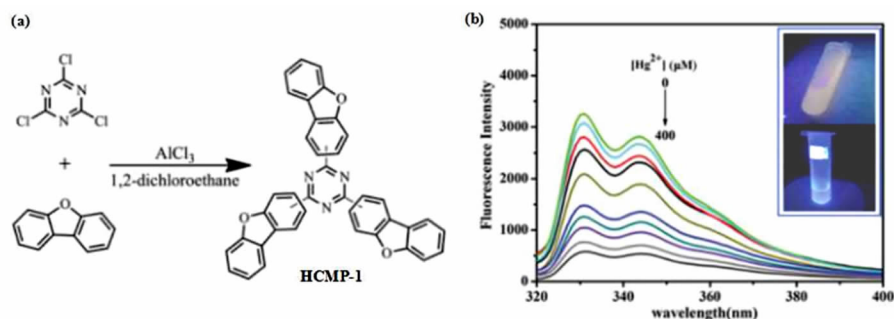


图 1 (a)HCMP-1 的合成过程;(b)加入不同浓度 Hg^{2+} 的荧光光谱(内:HCMP-1 分散液发光图片, Hg^{2+} ($40 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$))(上),无 Hg^{2+} (下)

Figure 1 (a) Synthetic route to HCMP-1 network; (b) Fluorescence spectra of HCMP-1 solution in ethanol after adding Hg^{2+} with different concentrations(inset: luminescent photograph of the HCMP-1 solution in the presence (up) and absence (down) of Hg^{2+} ($40 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$))

2017 年,Zhang 课题组利用无水 FeCl_3 氧化偶联聚合方法合成了一种具有四面体核的咪唑基功能性多孔聚合物 Cz-TPM,该聚合物的比表面积达 $713.2\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[14]。在 Cz-TPM 聚合物的四氢呋喃(THF)

分散液中,加入 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 CO_3^{2-} 阴离子时分散液无色;加入 I^- 离子后,分散液变为黄色,如图 2 所示。这种颜色差异非常明显,“裸眼”可识。通过荧光检测发现,只有加入 I^- 离子的分散液发生了荧光猝灭,加入其它阴离子的体系未发生变化,仍保持蓝色荧光。当向 Cz-TPM@I 分散液中加入 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 离子时,只有加入 Hg^{2+} 离子的 Cz-TPM@I 分散液几乎变为无色,加入其余金属离子的 Cz-TPM@I 分散液均为黄色,颜色差异明显,“裸眼”可识。通过荧光检测发现,加入 Hg^{2+} 的分散液发出蓝色荧光,荧光恢复;而加入其它金属离子的分散液未发生变化。这种有趣的现象可以描述为碘化物和 Hg^{2+} 的串联荧光检测,且 Cz-TPM 在多种溶剂中都很稳定,通过水洗和离心分离,可以实现多次重复利用,这也是咪唑基 POPs 作为 Hg^{2+} 荧光探针的首次报道。

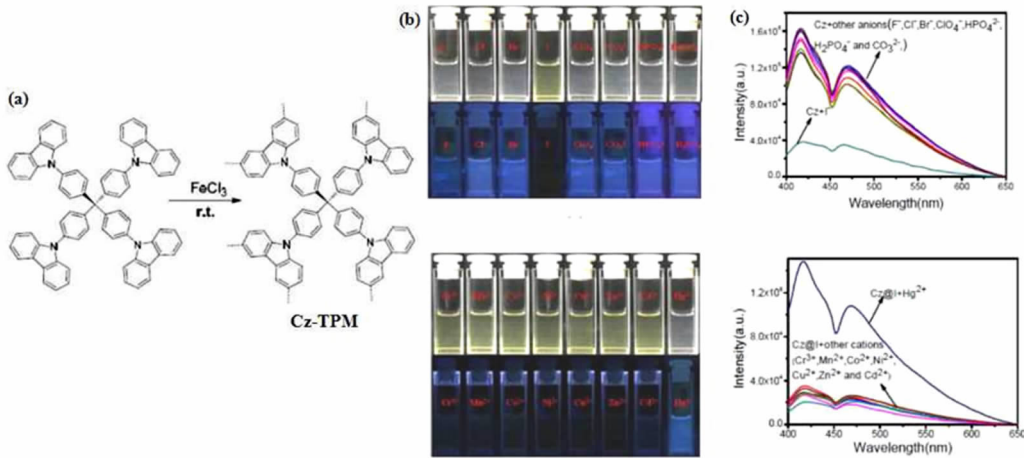


图 2 (a)Cz-TPM 的合成过程;(b)日光和紫外灯下各体系照片;(c)Cz-TPM 加入不同阴离子后体系荧光光谱和 Cz-TPM@I 加入不同金属离子后体系荧光光谱

Figure 2 (a) Synthetic route to Cz-TPM network; (b) Color (top) and fluorescence (bottom) changes of Cz-TPM dispersion in THF; (c) Fluorescence spectra of Cz-TPM upon addition of various anions (up) and fluorescence spectra of Cz-TPM@I upon addition of various metal cations (down)

最近几年,量子点的研究非常活跃。相对于金属量子点,不含金属的碳量子点(CQDs)无毒、环境危害小及造价便宜。在光照条件下可以发出明亮的光,就像微小的光球一样,科学家认为这种光致发光现象可能是由于碳量子点表面的空洞可以储存能量造成的,它在改进传感器、医学成像设备及发光二极管等领域都有广阔的应用前景。在荧光探针领域,掺杂 N 原子的碳量子点可以调节体系能隙,提高碳量子点作为荧光传感材料的灵敏度和选择性。COFs 作为一种晶态的纯有机纳米结构,具有离域的 π 电子体系。从理论上分析,COFs 可以作为一种理想的 N 掺杂 CQDs 材料。为了验证这个想法,2017 年,南京师范大学李亚飞和天津大学范晓彬课题组合作,从低成本层状三嗪共价有机框架(CTF-1)出发,成功制备了 N 掺杂碳量子点(CTFQDs)^[15],如图 3 所示。CTFQD 可以作为一种快速、灵敏、选择性检测 Hg^{2+} 离子的光致发光探针。其中,CTFQD-160 检测 Hg^{2+} 离子时,2min 之内即发生荧光猝灭,检出限为 $0.23\mu mol \cdot L^{-1}$,且裸眼可见。他们认为在众多重金属离子中, Hg^{2+} 离子由于其未共用电子对能与三嗪基团上的氮原子发生强烈作用,使得有效荧光发射消失,导致荧光猝灭。

1.1.2 POPs 对 Fe^{3+}/Fe^{2+} 离子的检测 POPs 作为荧光探针,除了检测 Hg^{2+} 离子以外,还可以对 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的体系进行检测。例如,2015 年,Yavuz 课题组合成了一个发强蓝紫色荧光的多孔纳米聚合物 COP-100。在其它金属阳离子 Al^{3+} 、 Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Co^+ 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^+ 、 Mg^+ 、 Mn^+ 、 Na^+ 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 存在的情况下,COP-100 对 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子表现出较高的选择性,检出限分别为 $2.13 \times 10^{-4} \mu mol \cdot L^{-1}$ 和 $2.45 \times 10^{-4} \mu mol \cdot L^{-1}$ ^[16]。这些结果表明,COP-100 是一种选择性检测铁离子的优秀荧光探针。除了材料的多孔性、共轭结构和框架构型以外,框架结构上的取代基对 POPs 的荧光性能也有影响。2016 年,

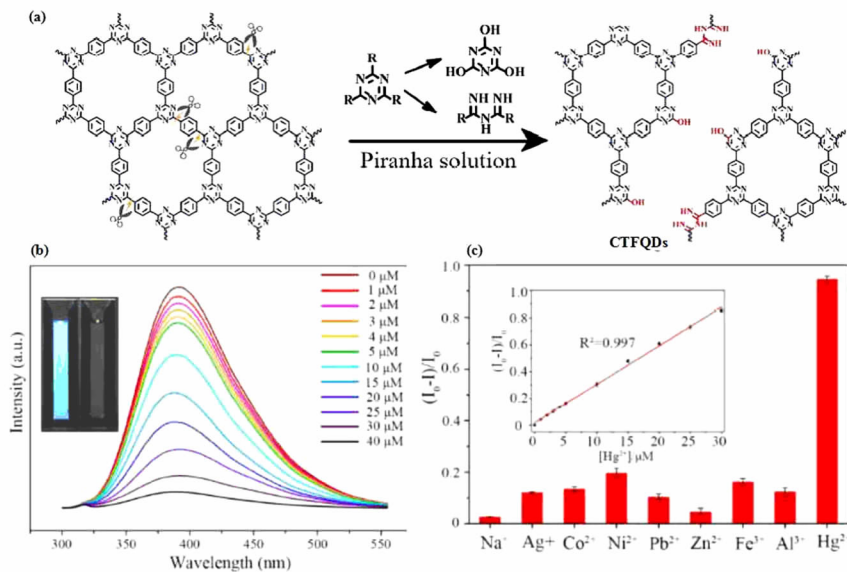


图 3 (a)CTFQDs 的合成过程;(b) Hg^{2+} 不同浓度下的荧光检测光谱(内:日光和紫外灯下照片);

(c)不同金属离子荧光强度柱状图

Figure 3 (a) Synthetic route to CTFQDs network; (b) Fluorescence spectra of CTFQD-160 solution after adding Hg^{2+} with different concentrations; (c) Bar graph upon the addition of different metal cations

Cao 课题组在 COP-401 框架结构中引入了不同取代基,如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$,获得了一系列共价有机聚合物,并探讨了取代基对 POPs 材料作为荧光探针性能的影响^[17]。研究发现,COP-401- SO_2Cl 可以作为一种双功能荧光探针—既可以检测 Fe^{3+} 离子,又可以检测氯仿。在氯仿溶剂中 COP-401- SO_2Cl 发射波长为 530nm 的黄光,肉眼可见;在二甲基甲酰胺(DMF)、THF、异丙醇、乙醇、丙酮、二氯甲烷、甲醇中,COP-401- SO_2Cl 则发射蓝色荧光,肉眼不可见。此外,聚合物 COP-401- COOH 也可以有效监测 Fe^{3+} 离子。2017 年,Hu 课题组报道了一个发强荧光的可溶性共轭聚合物纳米颗粒 SCPNs,通过改变反应条件调控颗粒尺寸及粒度分布^[18]。SCPNs 显示了从 380nm 到 525nm 范围的荧光发射,加入硼酸基团进行表面功能化后得到了相应聚合物(BA-SCPNS)。BA-SCPNS 应用于 Fe^{3+} 的检测时,荧光猝灭效率高达到 92.4%。此外,BA-SCPNS 对 Fe^{3+} 的荧光检测还表现出非常好的选择性。他们认为发生荧光猝灭的原因可能是 Fe^{3+} 与硼酸中丰富的羟基之间形成了金属氢氧化物。同年,北京化工大学曾晓飞、曹达鹏课题组利用四溴苯基甲烷作为核心构建单体,4,4-二溴-苯、9,10-二溴蒽、1,4-二溴萘分别作为共单体,合成了三个发光的多孔共价有机聚合物(COPs-6,-7,-8)^[19],如图 4 所示。在 10%(wt)的乙醇水溶液中,该 COPs 材料可作为检测 Fe^{3+} 离子的高灵敏度和高选择性荧光探针。他们认为 Fe^{3+} 离子导致该 COPs 材料荧光猝灭的原因是 COPs 材料和被检测 Fe^{3+} 离子间吸收光谱重叠,二者间产生了光源吸收竞争,即吸收竞争机制(absorption competition quenching, ACQ),这种机制可以作为一种设计荧光探针的有效策略。

2017 年,山东大学刘鸿志课题组通过调节三苯胺(TPA)与笼型八乙烯基半硅氧烷(OVS)的摩尔比,合成了一系列独特的混合发光多孔聚合物(HLPPs)^[20],如图 5 所示。HLPPs 比表面积为 $841 \pm 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,热稳定性好,分解温度在 440°C 。在 450nm 处有强的蓝紫色荧光。通过调整 TPA 与 OVS 的摩尔比,可以调节该聚合物的孔隙率和发光特性(如发射波长、强度、荧光量子产率等)。在该系列聚合物中,混合发光多孔聚合物 HLPP-3($n_{\text{OVS}}:n_{\text{TPA}} = 1.0:0.66$)可以作为一种检测 Fe^{3+} 离子的荧光探针。在悬浮状态下,最高荧光猝灭系数(K_{sv})为 8900 M^{-1} 。

1.1.3 POPs 对 Cu^{2+} 、 Pd^{2+} 离子的检测 在 Cu^{2+} 、 Pd^{2+} 离子的荧光检测方面,POPs 荧光探针的报道相

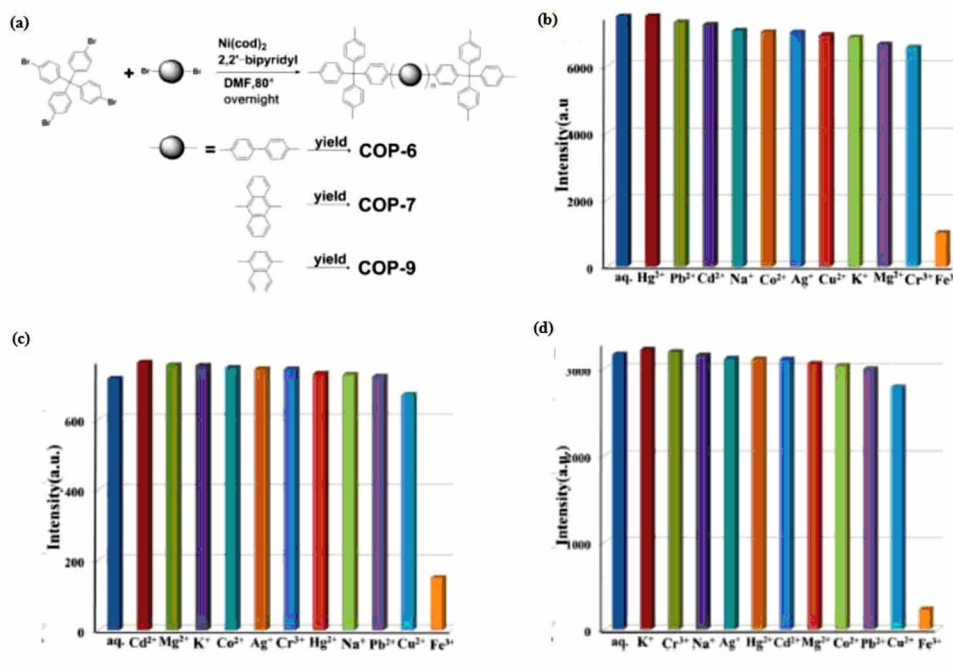


图 4 (a)COP-6,COP-7 和 COP-9 的合成过程;加入不同金属离子都的荧光强度柱状图((b)COP-6;
(c)COP-7;(d)COP-9)

Figure 4 (a) Synthesis illustrations of COP-6, COP-7, and COP-9; (b) Comparison of the luminescence intensity of the three COPs interacting with different metal ions ((b) COP-6, (c) COP-7, (d) COP-9)

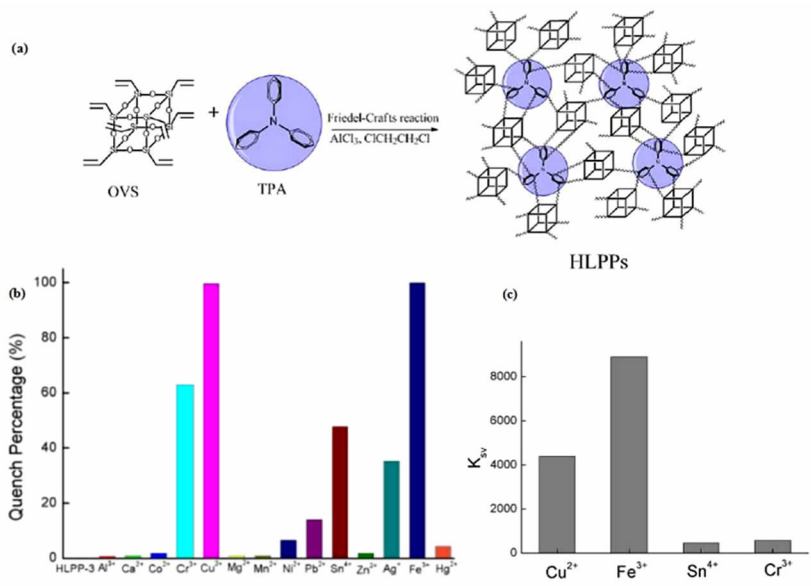


图 5 (a)HLPPs 的合成过程;(b)HLPP-3 分散液加入不同金属离子的荧光猝灭率柱状图;
(c)HLPP-3 分散液加入不同金属离子的荧光猝灭常数柱状图

Figure 5 (a) Synthesis illustrations of HLPPs; (b) Fluorescence quench percentage of HLPP-3 by adding various cations; (c) K_{sv} of HLPP-3 by adding various cations

对较少,但是从研究结果看,POPs 荧光探针的表现也十分出色。2016 年,刘晓明课题组在溶剂热条件下构建了一种氢键辅助的偶氮连接的共价有机骨架 COF-JLU3^[21],如图 6 所示。COF-JLU3 具有优异的结

晶度、孔隙度、稳定性和发光性。把 COF-JLU3 浸泡在浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{M}(\text{NO}_3)_x$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$) 的 THF 溶液中,发现其对 Cu^{2+} 表现出较高的灵敏度和选择性。因此,COF-JLU3 可作为金属离子 Cu^{2+} 荧光传感器,这是首次晶态 POPs 材料在离子传感方面显示出实用性的报道。他们认为晶态 COFs 扩展的 π -共轭网络提供了激发/能量迁移的支架。因此,COF-JLU3 展示了一种独特的荧光传感性能,扩展了 COFs 的应用范围。2017 年,McGrier 研究小组报道了一个 C_3 对称性的二维聚合物 TSA-POPs,该聚合物具有激发态分子内质子转移性质,且在固态状态下有强荧光发射。作为荧光探针检测 Cu^{2+} 和 Pd^{2+} 离子时,也变现出很好的灵敏度^[22]。Cheng 研究组采用两步法制备了系列晶态发荧光的纳米 POPs,随着反应时间的增长和反应温度的升高,聚合物的孔隙逐渐增大,最大比表面积可以达到 $715.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。该系列聚合物对 Pd^{2+} 离子和经典的有机染料罗丹明 B、亚甲基蓝有很好的吸附作用。对 Pd^{2+} 离子的吸附量 5min 高达 $20.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,且同时发生荧光猝灭,这一性质使该聚合物可以成为良好的 Pd^{2+} 离子荧光探针^[23]。

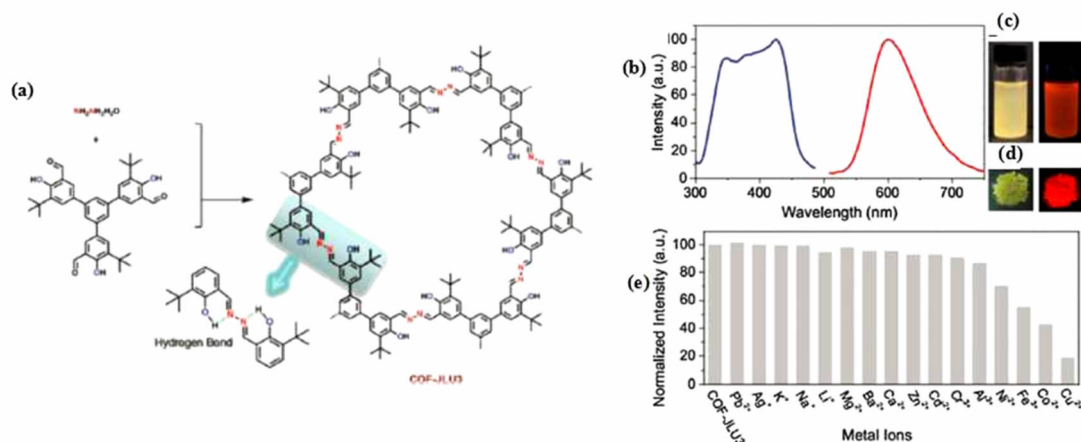


图 6 (a)COF-JLU3 的合成过程;(b)COF-JLU3 的荧光激发(蓝线)和发射(红线)光谱;(c)COF-JLU3 的图像和在 360nm 紫外线照射下的照片;(d)360nm 紫外照射固态 COF-JLU3 的图像;(e)在各种金属离子的存在下,COF-JLU3 的发光强度

Figure 6 (a) Schematic representation of the synthesis of COF-JLU3; (b) Normalized fluorescence excitation (blue line) and emission (red line) spectra of the COF-JLU3 powder; (c) Images of COF-JLU3 in PEG and under UV-light irradiation of 360nm; (d) Images of COF-JLU3 in the solid state and under UV-light irradiation of 360nm; (e) The luminescence intensity of COF-JLU3 in the presence of various metal ions

1.2 特定阴离子荧光探针

目前,POPs 对特定阴离子的检测对象主要集中在卤离子 I^- 、 F^- 上,如上面提到的 Zhang 课题组合成的含有咪唑单元的多孔聚合物 Cz-TPM^[14],可以实现 I^- 离子的荧光检测。2013 年,Feng 课题组报道了两种新型的三苯基硼类微孔聚合物 BN-Ph 和 BN-Ph-ae,它们具有高的比表面积和良好的热稳定性,表现出很好的荧光性能,被成功用于 F^- 离子识别方面^[24]。2015 年,Maji 课题组以三(4-溴-2,3,5,6-四甲基苯基)硼烷和 4,4'-二乙炔基联苯为原料制备了三苯基硼类微孔聚合物 BMOP^[25]。在对氟离子进行荧光检测时发现氟离子与 BMOP 框架上的三配位硼发生相互作用,产生有效电荷转移,导致体系发生荧光猝灭,从而实现了氟离子的荧光检测,其检测限为 $2.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,并且 BMOP 可以通过加入过量的水实现重复利用。刘晓明课题组报道了一例以三芳基硼为建筑单元,通过碳-碳偶合反应合成的一种发光共轭微孔聚合物(BCMP-3),该聚合物的比表面积为 $950 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔体积为 $0.768 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,稳定性好,骨架中硼单元丰富^[26]。在 365nm 激发光照射下,三苯基胺供体单元到三苯基硼烷受体单元之间会发生有效电荷转移,使得 BCMP-3 在 488nm 处发出强烈的蓝色荧光,固态量子产量达到 18%。有趣的是,BCMP-3 的荧光发射波长与溶剂密切相关,发射波长随着溶剂极性的增大而增加,如分散在正己烷中,荧光发射波长

为 478nm,分散在乙腈中,荧光发射波长为 560nm,红移了 82nm。他们还发现该聚合物可以成为一种良好的 F^- 离子荧光探针,如图 7 所示。与其它常见阴离子如 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 和 PF_6^- 相比,聚合物 BCMP-3 作为荧光传感器对 F^- 离子表现出很高的灵敏度和选择性。除此之外,BCMP-3 还是 F^- 离子的好吸附剂,在 298K 和 F^- 离子浓度为 $16mg \cdot L^{-1}$ 时,该聚合物对 F^- 离子的吸附量可以达到 $24mg \cdot g^{-1}$ 。BCMP-3 作为吸附剂可重复使用,且不损失吸附效率。

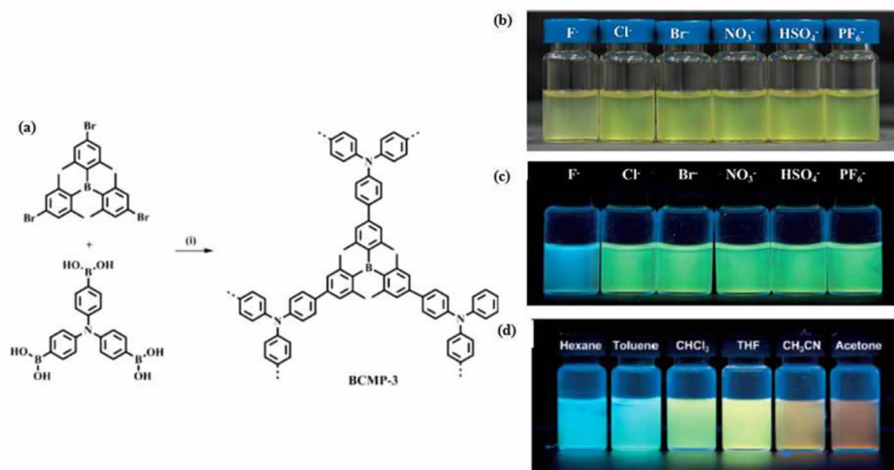


图 7 (a)BCMP-3 的合成过程;(b)加入不同阴离子的 BCMP-3 分散液的图像;(c)在 365nm 紫外线照射下加入不同阴离子的 BCMP-3 分散液的图像;(d)在 365nm 紫外线照射下 BCMP-3 不同溶剂分散液的图像

Figure 7 (a) Synthesis of BCMP-3; (b) Photographs showing THF suspensions of polymer framework BCMP-3 with various anions; (c) Fluorescence of BCMP-3 with anions in THF suspensions under UV irradiation at 365nm; (d) Photographs of BCMP-3 in various solvents under UV irradiation at 365nm

1.3 硝基芳烃爆炸物荧光探针

随着恐怖主义威胁、化学生物武器在战争中的应用、非金属地雷探测、环境监测等需求的增加,实现爆炸物的实时监测尤为重要。硝基芳香烃类化合物作为爆炸物的主要成分,对其进行有效快速的检测至关重要。荧光探针的检测技术相对于波谱法及电化学传感方法具有更加灵敏、操作简单等优点。含有良好 π 共轭性的 POPs 材料可以产生有效的电子转移,具有优良的发光性能。 $-NO_2$ 是典型的吸电子取代基,对硝基芳香化合物进行荧光检测时,光致激发的电子从 POPs 框架向硝基芳香化合物转移,造成 POPs 材料的荧光强度降低甚至猝灭。因此,可以通过有效设计获得选择性优异、快速检测硝基芳烃爆炸物的 POPs 材料^[27~35]。

2012 年,Jiang 课题组第一次合成了可以应用于化学传感领域的共轭微孔聚合物材料 TCB-CMP^[36]。TCB-CMP 的比表面积为 $1280m^2 \cdot g^{-1}$,孔体积为 $0.923cm^3 \cdot g^{-1}$ 。该材料成功应用于芳香烃蒸气的检测,并且具有超高的灵敏度和极快的响应速度,在使用多次之后仍然具有较好的效果。2013 年,该课题组用 1,3,6,8-四(对-甲酰基苯基)茈(TFP)和肼构建了一种新型的二维共价有机骨架 Py-Azine COF^[37],如图 8 所示。该材料具有高的比表面积($1210m^2 \cdot g^{-1}$),且稳定性良好。将 Py-Azine COF 浸泡在正己烷、THF、 CH_3OH 、 $HCl(1mol \cdot L^{-1})$ 及 $NaOH(1mol \cdot L^{-1})$ 中,其结构稳定不变。Py-Azine COF 被应用于硝基芳香烃荧光检测时发现各硝基芳香烃对其荧光猝灭效率不同,顺序为 2,4,6-三硝基苯酚(TNP) $>$ 2,4-二硝基苯酚(DNP) $>$ 2,4-二硝基甲苯(DNT) $\approx$ 对硝基苯酚(NP)。TNP、DNP、DNT、NP 对 Py-Azine COF 的荧光猝灭效率分别为 69%、13%、5%、3%。对应分析的硝基化合物荧光猝灭系数 K_{sv} 值分别为 $7.8 \times 10^4 M^{-1}$ (TNP)、 $2.1 \times 10^3 M^{-1}$ (DNP)和 $9.1 \times 10^2 M^{-1}$ (DNT)。Py-Azine COF 是第一个用于化学检测的共价有机骨架,为共价有机骨架材料的应用提供了广阔的前景。

2014 年,Liu 课题组利用无水 $FeCl_3$ 作为催化剂,以 2,4,6-三唑基-1,3,5-三嗪(CTRZ)为单体,通

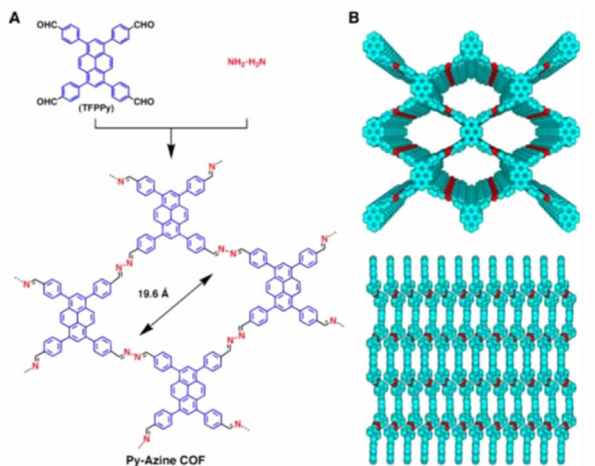


图 8 共价有机骨架 Py-Azine COF 的合成过程

Figure 8 Synthetic route to Py-Azine COF

过氧化偶联成功地合成了一种共轭有机微孔聚合物 MFCMP-1^[38]。聚合物 MFCMP-1 拥有永久的微孔结构、高度的发光性质和丰富的高氮结构,比表面积为 $843\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔体积为 $0.52\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,且合成原料成本低,还可重复利用。研究小组经过多次实验,研究了 DNT、NT 及硝基苯(NB)三种硝基化合物在不同浓度下对 MFCMP-1 荧光猝灭情况,如图 9 所示。在 THF 分散液中,当硝基化合物浓度达到 $0.04\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,荧光发射有明显的响应,随着硝基化合物浓度的增加,荧光猝灭效率显著增大,直至接近完全猝灭($>80\%$)。对三种硝基化合物的 K_{sv} 值分别为 $7.2\times 10^3\text{M}^{-1}$ (DNT)、 $4.3\times 10^3\text{M}^{-1}$ (NT) 和 $2.3\times 10^3\text{M}^{-1}$ (NB),这表明 MFCMP-1 具有良好的响应,实现了对硝基芳香烃类爆炸物的选择性荧光识别。2015 年,Jia 和 Xi 课题组合作研发了一种基于聚合物点(Pdots)的新型快速、灵敏、选择性和便携式的硝基芳烃荧光检测方法,实现了水介质中对 TNP 和硝基苯酚(PNP)荧光检测^[39]。当 TNP 和 PNP 的浓度分别在 $0.2\sim 20.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $0.05\sim 6.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 范围内,Pdots 的荧光猝灭率分别与 TNP 和 PNP 的浓度成正比,这是首次在水相中使用 Pdots 检测硝基芳烃。研究表明,富电子聚合物到缺电子硝基芳烃的电子转移导致了荧光猝灭,因此,基于 pdots 的检测方法可以很好地应用于硝基芳烃的现场定性检测和定量分析。

在对硝基芳香烃的荧光检测方面,绝大多数报道集中在对 TNP 的荧光检测,原因是一般 POPs 的 π 电子共轭体系为电子供体,硝基芳烃化合物缺电子体系为电子受体。光诱导激发后发生电子转移,导致荧光猝灭。硝基芳烃分子的最低空轨道能量越低,缺电子能力越强,电子转移的驱动力越强,荧光猝灭效率越高。如 TNP、NP 和 NT 的 LUMO 能级分别为 -3.92eV 、 -2.19eV 和 -2.31eV 。与 NP 和 NT 相比,TNP 的 LUMO 能级较低,因此对多孔有机材料的荧光猝灭效率高。2014 年,Feng 通过 Suzuki 偶联反应制备了具有永久微孔性的聚合物(PSFX),其比表面积为 $610\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ^[40]。PSFX 是一种高度疏水材料,且对甲苯具有良好的吸附能力($1.013\times 10^5\text{Pa}$, 25°C , $887\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。因此,在消除有害小分子芳香化合物方面 PSFX 显示了潜在的应用价值。PSFX 的 THF 悬浮液发强蓝色荧光,利用 PSFX 悬浮液作为探针,通过一系列荧光滴定发现其对 TNP 具有选择性,检出限为 $300\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。同年,Yu 研究组也报道了一系列可以用于 TNP 荧光检测的有机微孔聚合物 LMOP,其中 LMOP-8 在 TNP 存在时发生荧光猝灭^[41]。2016 年,Geng 采用钨催化的 1,3,6,8-四溴-9H-咔唑和 1,4-二乙基苯单体交叉偶联反应,利用溶液聚合和微乳液聚合的方法成功合成了两种基于咔唑衍生物的荧光共轭微孔聚合物(DCZP 和 DCZN)^[42]。DCZP 和 DCZN 具有较大的比表面积,分别为 $688\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $97\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔体积分别为 $0.43\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.15\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,孔隙分布集中在 1.65nm 、 3.82nm 和 1.99nm 、 2.33nm 。这两种聚合物的

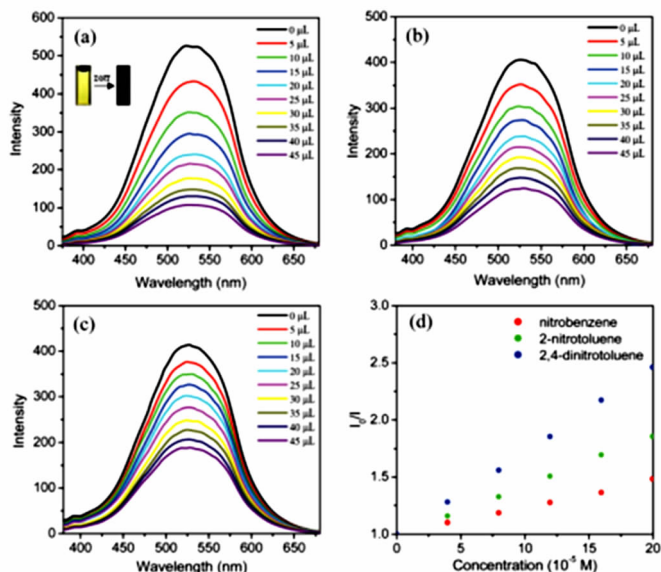


图 9 不同硝基化合物不同浓度下分别对 MFCMP-1 的 THF 分散液的荧光谱图的影响

(a)2,4-二硝基甲苯;(b)4-硝基甲苯;(c)硝基苯;(d)不同硝基化合物的 Stern-Volmer 图

Figure 9 The fluorescent emission spectra of the THF solutions of MFCMP-1 with different concentrations of 2,4-dinitrotoluene (a), 4-nitrotoluene (b) and nitrobenzene (c); Stern-Volmer plots of MFCMP-1 upon titration with various arenes (d)

THF 悬浮液,特别是 DCZN,在 365nm 光激发下,会发出强烈的黄色荧光,在对 TNP 进行荧光检测时发生明显的荧光猝灭,具有很高的灵敏度。在此基础上,该课题组还通过 Sonogashira-Hagihara 偶联反应制备了两个以苯醌为中心结构单元、具有三维内锁网络结构的荧光共轭微孔聚合物 DBQP 和 DBQN,这两个聚合物的比表面积分别为 $356\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $25\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔径主要集中在 2.12nm 和 3.84nm 处,这两个聚合物在 TNP 存在时也会发生荧光猝灭现象^[43]。2017 年,Geng 课题组再次合成了两个以三苯胺为中心的共轭微孔聚合物 PTPATTH 和 PTPATCZ。在 365nm 光激发下,在 THF 和 1,4-二氧六环(DOX)溶剂中分别发出强的白色和黄色的荧光。在 TNP 存在时,均发生明显的荧光猝灭^[44],以上几种聚合物都可以成为很好的 TNP 荧光探针材料。同年,Xian 课题组以四(4-氨基苯基)卟啉和茈四羧酸二酐为单体构建了一个新型荧光、多孔晶态结构的共价有机框架 PI-COF^[45],如图 10 所示。该聚合物热稳定性良好,高于 500℃ 仍保持框架结构的稳定性。此外,原子力显微镜和透射电镜分析证实,利用一种简单的液相剥离方法,可以很容易地获得 PI-CONs 共价有机纳米片。有趣的是,与 PI-COF 相比,PI-CONs 的荧光强度明显增强。在对 TNP 的灵敏性和选择性检测中,PI-CONs 被成功地用作一种高效的荧光探针,检出限为 $0.25\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,且在 TNP 的范围在 0.5 到 $10\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,PI-CONs 均表现出良好的线性响应。

2017 年,Murugavel 课题组合成了一种偶氮连接的、具有高效蓝色荧光的共价有机聚合物 Py-azo-COP,并研究了 TNP、DNT、对二硝基苯(*p*-DNB)、间二硝基苯(*m*-DNB)、NB 五个不同的缺电子硝基芳族化合物和硝基乙烷(NM)、六氟苯(HFB)、五氟苯酚(PFP)对聚合物 Py-azo-COP 荧光猝灭能力的影响^[46],如图 11 所示。结果表明只有 TNP 能使 Py-azo-COP 分散液发生荧光猝灭,而 *m*-DNB 和 DNT 使 Py-azo-COP 分散液的荧光强度发生轻微下降。将 TNP 加入到含有其它硝基芳香化合物 Py-azo-COP 分散液中,发现加入 TNP 前分散液的荧光几乎没有影响,加入 TNP 后荧光强度急剧下降,这说明 Py-azo-COP 对 TNP 具有很好的选择性。

Wang 课题组以 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪(TCT)和 *N,N,N,N*-四苯基联苯胺(TPB)为单体合成了一种新型富氮荧光共轭微孔聚合物 TTPB^[47],如图 12 所示。TTPB 具有延伸的共轭结构、富氮且结构扭曲的微孔网络结构特征。荧光研究表明,TTPB 对缺电子硝基芳香爆炸物具有较高的灵敏度。TTPB 对

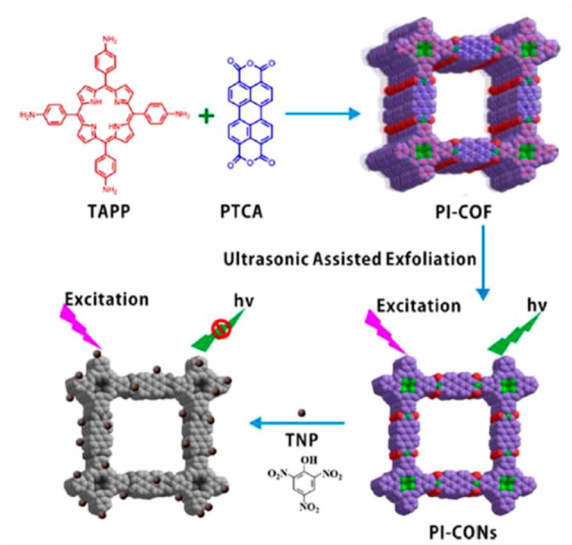


图 10 PI-CONs 的制备方法及其在 TNP 检测中的应用

Figure 10 Schematic representation for the preparation of the fluorescent PI-CONs and their application in the detection of TNP

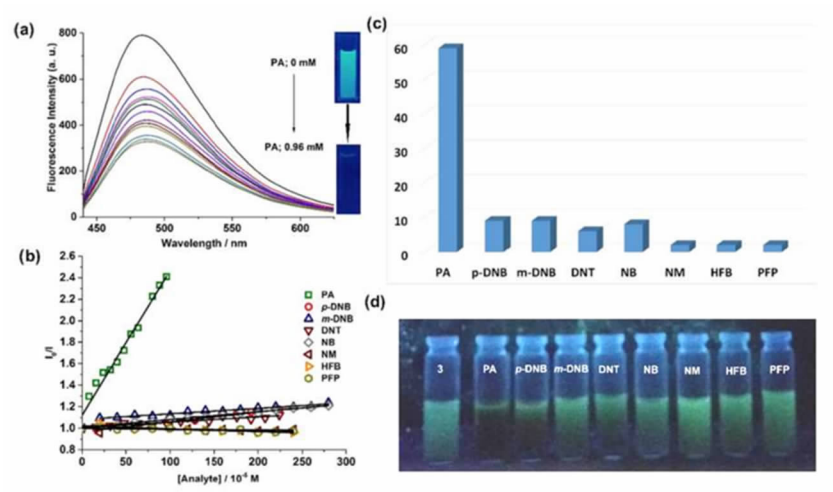


图 11 (a)加入不同浓度 PA 后的 Py-azo-COP 荧光光谱;(b)Py-azo-COP 的 Stern-Volmer 方程拟合图;

(c)不同的分析物对 Py-azo-COP 的淬灭百分比;(d)加入不同分析物的 Py-azo-COP 分散液的荧光照片

Figure 11 (a) Fluorescence quenching of Py-azo-COP dispersed in THF with PA; (b) Stern-Volmer plot of Py-azo-COP with different analytes; (c) Percentage quenching efficiency of Py-azo-COP for different analytes; (d) Luminescence photographs of the dispersion of Py-azo-COP with various analytes

NB、DNT、二氯苯(DClB)、苯酚(PhOH)和 NT 的荧光响应能力较低,但是体系中一旦加入 NP 或 TNP 后($\text{DOX}, 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),仅仅 20s TTPB 的荧光就发生猝灭。这一现象可以通过给体-受体电子传递猝灭机理来解释。在激发态时,电子从 TTPB 的导带转移到 NP 或 TNP 的最低空轨道(LUMOs),从而导致猝灭现象。另外,TTPB 对 NP 和 TNP 的荧光响应具有很大的 K_{sv} 值,说明被检测分子中是否存在苯酚基团是十分重要的。羟基与孔壁上的三嗪及三苯胺单元的氮原子发生相互作用,使被检测分子与聚合物之间具有更好的缔合性,获得一种基态复合物,这有利于荧光猝灭的发生,提高荧光猝灭效率。另一方面,TTPB 对 I_2 蒸汽表现出高效、可逆的吸收性能,吸收率可达 $4.43 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。TTPB 作为吸附 I_2 以及检测 NP 和 TNP 的荧光探针材料,为开发节约环保型材料提供了新的平台。

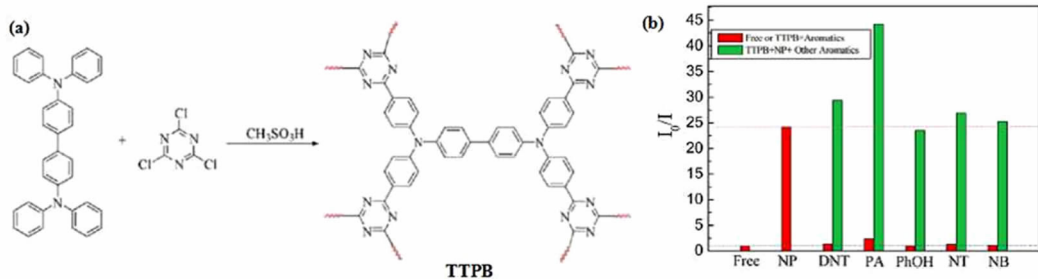


图 12 (a) TTPB 的制备过程; (b) 不同分析物的荧光猝灭效率

Figure 12 (a) Synthesis of TTPB; (b) Fluorescence quenching efficiency of TTPB

以上报道基本都集中在检测 TNP 的 POPs 荧光探针上,这与 TNP 的缺电子性质及羟基基团与 POPs 框架相互作用有关。Patra 研究组报道了一例硝基苯胺(PNA)荧光探针,他们以四苯基-5, 5-二辛基环戊二烯为单体制备了一个共轭有机聚合物(TPDC-DB)^[48]。TPDC-DB 在检测 PNA 时发生有效荧光猝灭,检测限为 $0.455 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,这与大部分 POPs 对 TNP 发生荧光猝灭机理不同。该体系中硝基芳烃和多孔聚合物之间的弱相互作用对荧光猝灭起了关键作用,硝基芳烃的缺电子性质并非是影响荧光猝灭的唯一因素。因此,TPDC-DB 可以作为一种有效检测 PNA 的荧光探针材料。设计硝基芳烃荧光探针时,不仅要考虑待测物的缺电子性质,还要考虑待测物与聚合物之间的相互作用,这将为设计高灵敏 POPs 荧光探针提供新思路。TPDC-DB 作为稀有检测 PNA 的荧光探针,对其荧光猝灭机理还需要继续深入探讨。

上述报道大多是在 POPs 的有机溶剂分散液中进行的荧光检测,这种方式在实际应用时具有器件化难、污染待测体系等诸多缺点和限制。将 POPs 制成薄膜可以弥补这些不足。基于以上考虑,Zhang 课题组采用树枝状结构的聚合物 PYTPAG2 通过电聚合方法(EP)制备了一种稳定的荧光性非晶质膜,聚合物 PYTPAG2 具有一个“核心”苊和四个以三苯胺为顶的外部“臂”^[49],如图 13 所示。荧光发射源于中心的苊单元,外臂的树枝结构形成的空间位阻有利于微孔结构的形成。该薄膜作为荧光探针检测三硝基甲苯(TNT)时,120s 即发生荧光猝灭,猝灭率达到 82%。检测苯时,薄膜荧光强度加强,120s 时荧光强度增加近 400%。此外,该薄膜还可以用来检测 Fe^{3+} ,检出限为 $8.5 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,灵敏度良好,且重复性良好。他们认为,以上这些优异的性能均源于 PYTPAG2 的分子特殊性及其薄膜的内在特性。因此,这种薄膜可以成为一种多功能可循环使用的优秀荧光探针传感材料。

1.4 荧光探针在其它领域的应用

除了上述几种有害物质的检测外,POPs 作为荧光探针材料在其它领域也有显著应用,如 pH 值、温度等方面。这方面的荧光检测机理主要是由于聚合物与待测分子间的能量转移,使得体系荧光波长发生移动,从而发出不同颜色的荧光。2010 年,Jiang 课题组利用 1,2,4,5-四溴苯和 1,4-对苯二硼酸为原料,通过 Suzuki 偶联反应成功制备了一种三维苯撑的聚亚苯基聚合物 PP-CMP,如图 14 所示。聚合物 PP-CMP 具有均一的孔径(1.56nm),较大的比表面积($1083 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),强蓝色荧光^[50]。当向这种微孔聚合物中引入客体分子-绿色荧光染料香豆素-6 分子时,形成一种新的“给体-受体”体系。激发聚合物骨架可以将材料收集的光能通过骨架传递给香豆素-6,从而发出闪耀的绿光,同时聚合物自身的荧光发生猝灭。这种独特的性质成功地将发蓝色荧光的聚合物骨架作为光捕获天线,并把能量高效地(90%)转移到染料客体分子上,实现蓝光到单一绿光的完全转变。

2011 年,Patra 研究组通过乳液聚合技术制备了一种发绿色荧光的微孔纳米聚合物 TPM-MOP。在聚合物 TPM-MOP 表面复合染料分子罗丹明 6G 后,聚合物发射的荧光从亮绿色变为黄橙色^[51],如图 15 所示。该研究表明,这种荧光发射波长的变化是由于聚合物纳米颗粒与表面束缚染料分子罗丹明 6G 之间发生了有效能量转移,从而影响了荧光发射波长。

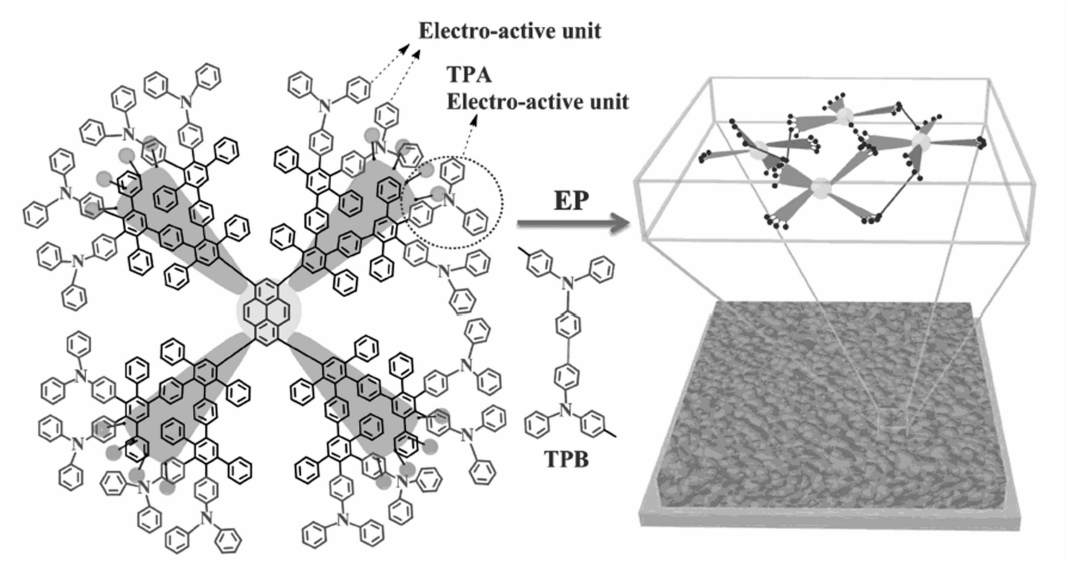


图 13 PYTPAG2 的分子结构、TPA、TPB 二聚交叉连接网络结构的 EP 膜

Figure 13 The molecular structure of PYTPAG2, the dimerization of TPA to TPB, and the schematics of EP films with their cross-linked network microstructure

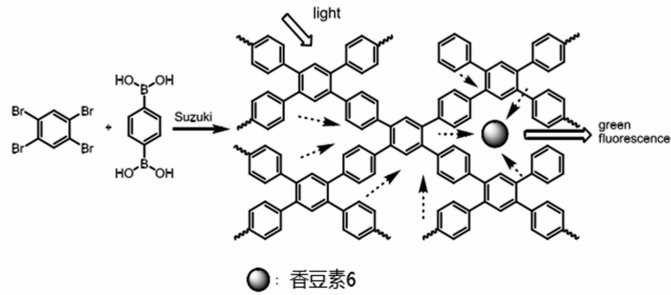


图 14 PP-CMP 的合成过程和能量传递示意图

Figure 14 PP-CMP synthesis process and energy transfer schematic

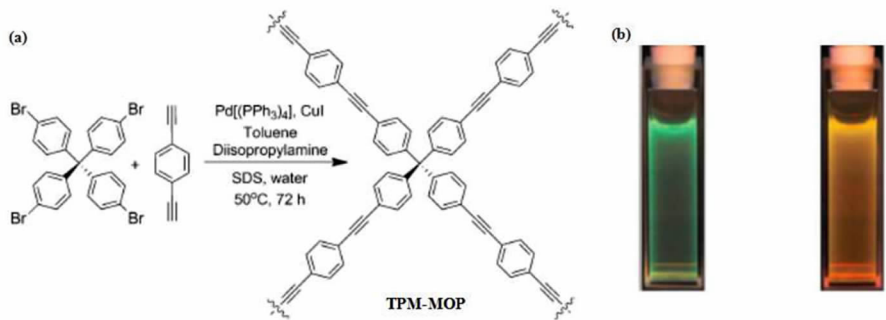


图 15 (a)TPM-MOP 的合成过程;(b)左:TPM-MOP 分散液荧光照片,右:负载罗丹明 6G 的 TPM-MOP 分散液荧光照片

Figure 15 (a) Synthesis of TPM-MOP; (b) Left: photographs of aqueous dispersion of TPM-MOP. Right: Photographs of aqueous dispersion of TPM-MOP loaded with Rhodamine 6G

2012 年,由聚[1-苯基-2-(对-三甲基硅基)苯乙炔](PTMSDPA)作为活性层、双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP)作为支撑层,Kwak 等成功制备了一种荧光双层膜^[52],如图 16 所示。活性层与支撑层的机械强度和表面能量十分相似,组成的双层膜十分坚固且连接紧密。该双层膜可以对外界化学刺激同时做出荧

光发射变化的响应。当暴露于酒精和水中,该双层膜发生高度可逆的平展-卷曲运动,且这种运动速度是相当快。通过剪切 PTMSDPA 层,可以简单地调整双层膜在驱动中的卷曲方向。这些研究结果将有助于设计具有环境特定驱动功能的新型荧光致动器材料。

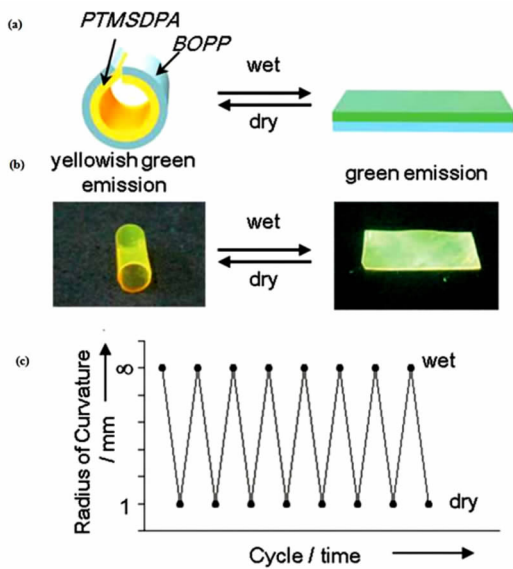


图 16 (a)原理图;(b)荧光照片;(c)PTMSDPA/BOPP 双层膜在湿(乙醇)和干燥(空气)过程中的曲率半径
Figure 16 (a) Schematic diagram; (b) fluorescence photographs; (c) radius of curvature of PTMSDPA/BOPP bilayer film in wet (in ethanol) and dry (in air) process

2014 年,Yan 课题组第一次合成了一系列酰亚胺键构筑的共价有机骨架材料(PI-COF-1、PI-COF-2 和 PI-COF-3),它们不仅具有高比表面积($1027\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1297\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2346\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),还具有超大的孔径(3.3nm 、 3.7nm 和 5.3nm),热稳定性良好, 530°C 时框架结构依然稳定。凭借其孔道结构的优越性,将罗丹明 B 负载到 PI-COFs 孔道内,使得负载的 PI-COFs 具有良好的温度传感性能^[53],如图 17 所示。以 PI-COF-3 为例,随着负载罗丹明 B 浓度的增加,PI-COF-3 的荧光发射峰发生红移。在负载的罗丹明 B 浓度达到 $4.0\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,PI-COF-3 的荧光发射波长为 609nm 。当温度从 298K 降低到 77K 时,PI-COF-3 的荧光发射波长不变,但是荧光发射强度呈线性增长。因此,负载罗丹明 B 的 PI-COF 材料可以成为一种潜在的荧光温度探针材料。

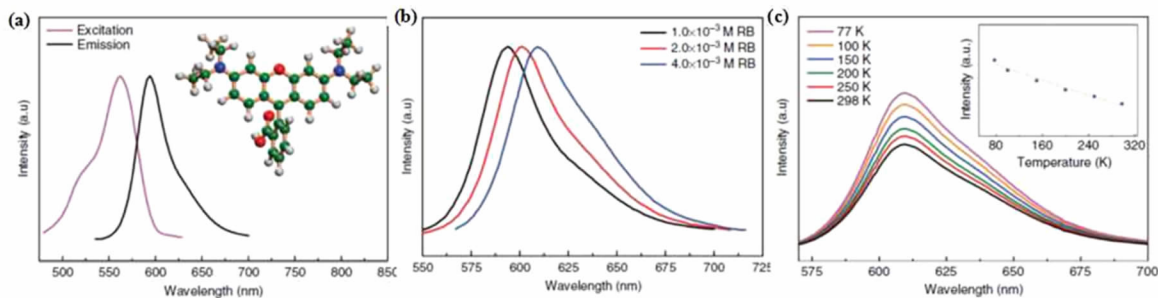


图 17 (a)PI-COF-3 室温下的激发和发射光谱;(b)在不同浓度的室温下的发射光谱;(c)不同温度下的发射光谱
Figure 17 (a) Excitation and emission spectra at room temperature of PI-COF-3; (b) Emission spectra at room temperature doped in different concentrations; (c) Emission spectra at different temperature

同年,Jiang 课题组利用电化学方法开发了一种共轭微孔聚合物薄膜厚度可控的制备方法,实现了 CMP 膜厚度的综合控制。通过该方法合成的 CMP 薄膜具有多孔性、扩展的 π 共轭体系、允许激子在骨

架中离域,支持高效的电子转移^[54]。研究发现,这种 CMP 薄膜对 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ag^+ 、3,4-二羟基苯乙胺、 HOCl 等均具有良好的选择性、快速响应和高灵敏度。通过荧光开关传感来鉴别富电子和缺电子的芳烃,通过氧化还原诱导的荧光猝灭选择性地检测氧化型金属离子。由于 CMP 结构的多样性和灵活性, CMP 薄膜将大大扩展 CMP 的应用潜力。2015 年, Jiang 和 Liu 研究组由笼型八乙烯基半硅氧烷(OVS)通过 Heck 偶联反应制备了一种新型的 pH 响应的 POPs 材料。该材料具有高孔隙率,比表面积为 $600\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,总孔体积为 $0.58\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,固态时的荧光发射波长为 530nm ^[55]。当检测液的 pH 值在 1~4 范围内时,由于 POPs 的氮中心被质子化,聚合物最大荧光发射波长与检测液的 pH 值之间呈现线性关系。因此,这种 POPs 材料在 pH 值的快速测试系统中非常有前途。2016 年, Liu 课题组通过 2,5-二甲氧基-1,4-对苯二甲酸二酰肼与 1,3,5-三羟基-2,4,6-三甲酰基苯进行缩合反应,制备了一种新型共价有机骨架 COF-JLU4^[56],如图 18 所示。这种有机骨架在强酸、强碱和大多数常规溶剂中均具有良好的化学稳定性。与其它多数 COFs 相比, COF-JLU4 具有良好的亲水性,可在水中良好的分散。在酸性或碱性溶液中,通过质子化与去质子化反应,可以改变 COF-JLU4 的电子跃迁条件,使其荧光光谱强度发生改变,从而实现 pH 值的荧光检测。在强酸或强碱的条件下,通过日光灯照射, COF-JLU4 表现出十分明显的颜色差异,“裸眼”可见。 COF-JLU4 应用于 pH 值检测,不但可以重复利用,而且不改变骨架结晶性,不破坏骨架结构,检测效果也没有明显的降低,这是 COF 首次用于 pH 值的荧光探针检测。

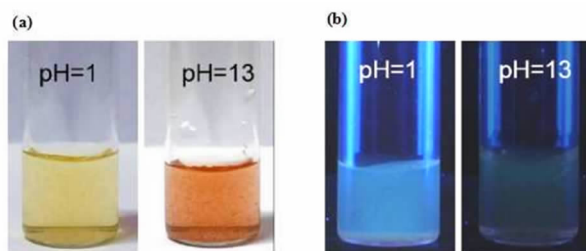


图 18 COF-JLU4 水分散液的照片(pH=1,pH=13)

(a) 日光灯; (b) 365nm 紫外灯

Figure 18 Photographs of aqueous dispersion of COF-JLU4 (pH=1, pH=13)

(a) normal light; (b) UV light (365nm)

除了特定条件下对特定物质的荧光检测以外, Cooper 研究组还开发了一种通过荧光响应变化构筑的二维图谱实现多物质识别的荧光检测。他们首先通过调节聚苯乙烯网络共聚物中的掺杂基团(如苯甲硫二唑 BT、噻吩苯噻二唑 TBT、过二亚胺 PDI 等)来调节共轭微孔聚合物的荧光发射,获得一种高效、发白光的 CMPs 材料^[57],再通过调节不同的发色基团、不同的掺杂比例及改变添加序列等方式,控制 CMPs 材料的荧光发射波长范围。他们选择其中一个固态荧光光谱具有两个清晰发射峰的聚合物 CP-CMP4a (TBT 掺杂)薄膜,将其暴露在 14 种极性不同的溶剂蒸气中检测其荧光光谱变化,构建了不同挥发性有机化合物的二维图谱,成功得到了一种可以定性鉴定挥发性有机化合物的荧光探针,如图 19 所示。当其暴露于缺电子的有机化合物蒸气中时,聚合物发生荧光猝灭,这是由于硝基化合物的最低空轨道影响了聚合物的电子传导。当其暴露于富电子的有机化合物蒸气中时,聚合物发生荧光强度增强,这是由于溶剂对聚合物网络的膨胀效应。该研究为 POPs 荧光探针材料实现物质识别提供一个新思路。

2 检测发光机理和分子设计原则

上文概述了一些典型 POPs 荧光探针材料的合成及其在重金属离子、特定阴离子和硝基芳烃爆炸物等检测方面的应用现状,其实此类研究工作远不止于此。随着 POPs 的研究和荧光探针技术的不断发展和完善,必然会给该领域带来新的发展契机,提供更有价值的方法和信息。影响 POPs 荧光传感性能关

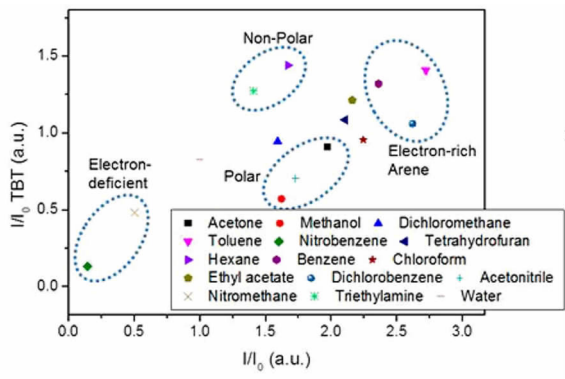


图 19 聚合物 CP-CMP4a 的硝基芳香烃二维识别图

Figure 19 2D map of nitroaromatic hydrocarbons recognition of CP-CMP4a

键因素如下：(1) POPs 的空间立体结构拥有较大的共轭 π 体系，被一定波长的光激发后能够完成 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，从而能够发射较强的荧光，与线性聚合物和简单有机小分子相比，拥有拓展共轭 π 结构的三维体系具有较高的荧光效率和良好的荧光特性，这是其成为优秀荧光探针的有效保证；(2) POPs 材料的孔隙与客体分子的有效吸附之间存在密切联系，调节孔径大小，不仅可以实现小分子的选择性吸附，还可以实现引入特定客体分子形成合理的负载 POPs 材料，从而开发具有不同发光性质的复合体系，实现荧光传感材料在检测领域和检出限方面的突破；(3) POPs 与待测物之间的相互作用不同将会影响荧光探针的选择性和灵敏度，不同有机砌块或后修饰方法制备的功能化 POPs 材料可以通过物理吸附、配位、氢键、 π - π 相互作用以及微孔填充效应等多种机理，吸附和选择性吸附待测物，提高 POPs 探针的选择性和灵敏度；(4) 溶剂效应对 POPs 的荧光传感性能也有很大影响，已报道的研究工作表明 POPs 对某些小分子溶剂存在很强的依赖性，不同极性有机溶剂存在的条件下，POPs 的荧光强度差异明显。一般情况下，随着溶剂极性的增加（如从正己烷到乙腈），聚合物的发射峰位会发生明显红移，即一种溶剂变色效应，因此实际应用中选取合适的溶剂也十分重要。

3 机遇与挑战

POPs 作为一种新型的荧光探针材料，要实现快速响应、检测限低、操作简单，目前还面临诸多问题和挑战：(1) POPs 材料的制备过程大多需要昂贵的过渡金属催化剂，如大部分 CMPs 的合成是通过贵金属 Pd(0) 催化得到的。因此，合成成本较高，同时所得聚合物中也会残留少量的 Pd，这将会影响 CMPs 的本征性质；(2) 制备 POPs 材料的单体复杂，往往需要苛刻的反应条件获得；(3) POPs 荧光探针的检测范围目前基本集中在重金属离子、特定阴离子、TNP 等，还有许多未深入开发的领域，例如 pH 值的非均相检测、温度传感等方面；(4) 已报道的研究主要集中在荧光探针的检测性能上，检测对象的筛选带有一定的随机性，对 POPs 结构和荧光性能之间的关联、荧光检测的机理研究不够深入。影响 POPs 荧光检测性能的关键因素究竟有哪些，机理是怎样的还比较模糊。因此，实现 POPs 的构效关系调控、可控制备和后功能化是一项重要任务；(5) 大多数研究仍停留在 POPs 有机溶剂分散液对待测物的选择性荧光响应上。但是从实际应用的角度来说，薄膜传感器具有易于器件化、无试剂消耗、不污染待测体系、更易重复使用等优点。因此，开发应用性强的 POPs 薄膜荧光探针是未来努力的方向之一。同时，需要指出的是，制成薄膜材料后想要获得良好的荧光传感性能，还需要解决待测物在薄膜中的穿透性、聚合物与待测物之间的相互作用、不污染待测体系等问题，这些问题的解决是实现 POPs 薄膜荧光探针的关键；(6) 基于 POPs 量子点的新型荧光传感器的研究是开发荧光探针的一个新思路，实现框架结构的可控切割获得特定掺杂的量子点材料也是未来需要突破的难点之一；(7) 基于多孔材料合理设计、孔径可调的优点，可以负载特定小分子，有助于荧光传感性能的提升和检测领域的拓展。

总之,开发制备成本低廉、合成条件温和、易于调控、适合大批量工业生产的 POPs 荧光探针材料,寻找到易形成薄膜或易与适当固体基质组装成膜的方法,实现高灵敏度、高选择性、高发光效率的 POPs 荧光探针材料的可控合成有待深入研究。另外,基于资源的有效利用及可持续发展的理念,如何通过结构设计,将吸附、荧光探针及催化等性质集于一身,实现 POPs 的多功能属性也是未来的发展方向之一。

4 结论与展望

综上所述,随着多孔有机材料的合成方法及其在荧光传感领域的不断发展和突破,POPs 荧光探针必将成为荧光传感领域的一颗新星。希望本综述能够为国内外该领域的同仁提供一些有益的借鉴和参考,吸引更多的研究力量加入到该领域。加速拓宽 POPs 荧光探针的检测对象范围,进一步提高检测的灵敏度和选择性,加深对荧光检测机理的研究,进而推动 POPs 在荧光检测领域的快速发展,更好地满足实际应用的需求。

参考文献:

- [1] Cote A, Benin A, Ockwig N, O'Keeffe M, Matzger A, Yaghi O. *Science*, 2005, 310: 1166~1170.
- [2] Ben T, Ren H, Ma S, Cao D, Lan J, Jing X, Wang W, Xu J, Deng F, Simmons J M, Qiu S, Zhu G. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 9457~9460.
- [3] 任浩,朱广山. *化学学报*, 2015, 73: 587~599.
- [4] McKeown N B, Makhseed S, Budd P M. *Chem Commun*, 2002, 2780~2781.
- [5] Tsyurupa M P, Davankov V A. *React Funct Polym*, 2002, 53: 193~203.
- [6] 谭良骁, 谭必恩. *化学学报*, 2015, 73: 530~540.
- [7] Jiang J, Su F, Trewin A, Wood C, Campbell N, Niu H, Dickinson C, Ganin A, Rosseinsky M, Khimyak Y, Cooper A I. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 8574~8578.
- [8] Cooper A I. *Adv Mater*, 2009, 21: 1291~1295.
- [9] Ding S Y, Wang W. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 548~568.
- [10] Feng X, Ding X, Jiang D. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 6010~6022.
- [11] Xu Y, Jin S, Xu H, Nagai A, Jiang D. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 8012~8031.
- [12] 刘德鹏, 陈琦, 赵彦超, 韩宝航. *科学通报*, 2013, 58: 2352~2359.
- [13] Lu X, Zhu Y L, Gu S, Chen D Y, Fu X, Zhang Y D, Yu G P, Pan C Y, Hu Y H. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36: 1566~1571.
- [14] Dang Q Q, Wan H J, Zhang X M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9 (25): 21438~21446.
- [15] Zhu Y Z, Qiao M, Peng W P, Li Y, Zhang G L, Zhang F B, Li Y F, Fan X B. *J Mater Chem A*, 2017, 5, 9272~9278.
- [16] Ozdemir E, Thirion D, Yavuz C T. *RSC Adv*, 2015, 5, 69010~69015.
- [17] Guo L, Zeng X F, Cao D P. *Sensor Actuat B-Chem*, 2016, 226: 273~278.
- [18] Dai Y N, Zhao P, Wang L L, Ding Y, Hu A G. *RSC Adv*, 2017, 7: 25740~25745.
- [19] Guo L, Zeng X F, Lan J H, Yun J, Cao D P. *ChemistrySelect*, 2017, 2: 1041~1047.
- [20] Shen R, Liu Y, Yang W Y, Hou Y Q, Zhao X L, Liu H Z. *Chem Eur J*, 2017, 23(54): 13465~13473.
- [21] Li Z P, Zhang Y W, Xia H, Mu Y, Liu X M. *Chem Commun*, 2016, 52: 6613~6616.
- [22] Jagadesan P, Eder G, McGrier P L. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 5676~5679.
- [23] Luo Y M, Ran J H, Chen R, Cheng X J. *RSC Adv*, 2016, 6: 79781~79791.
- [24] Zhao W X, Zhuang X D, Wu D Q, Zhang F, Gehrig D, Laquai F, Feng X L. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 13878~13884.
- [25] Suresh V M, Bandyopadhyay A, Roy S, Pati S K, Maji T K. *Chem Eur J*, 2015, 21: 10799~10804.
- [26] Li Z P, Li H, Xia H, Ding X S, Luo X L, Liu X M, Mu Y. *Chem Eur J*, 2015, 21: 17355~17362.
- [27] Novotney J L, Dichtel W R. *ACS Macro Lett*, 2013, 2: 423~478.
- [28] Gu C, Huang N, Wu Y, Xu H, Jiang D L. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 11540~11544.
- [29] Ma H P, Li B, Zhang L M, Han D, Zhu G S. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 19346~19352.
- [30] Li Y K, Bi S M, Liu F, Wu S Y, Hu J, Wang L M, Liu H L, Hu Y. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 6876~6881.
- [31] Guo L, Cao D P. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 8490~8494.

- [32] Wu W B, Ye S H, Yu G, Liu Y Q, Qin J G, Li Z. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33: 164~171.
- [33] Sun L B, Liang Z Q, Yu J H, Xu R R. *Polym Chem*, 2013, 4: 1932~1938.
- [34] Sun L B, Liang Z Q, Y J H. *Polym Chem*, 2015, 6: 917~924.
- [35] Bandyopadhyay S, Pallavi P, Anil A G, Patra A. *Polym Chem*, 2015, 6: 3775~3780.
- [36] Liu X M, Xu Y H, Jiang D L. *J Am Chem Soc*, 2012, 134 (21): 8738~8741.
- [37] Dalapati S, Jin S, Gao J, Xu Y H, Nagai A, Jiang D L. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(46): 17310~17313.
- [38] Zhang Y W, A S, Zou Y C, Luo X L, Li Z P, Xia H, Liu X M, Mu Y. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 13422~13430.
- [39] Huang J, Gu J J, Meng Z, Jia X D, Xi K. *Nanoscale*, 2015, 7: 15413~15420.
- [40] Feng L J, Guo J W, Zhong X, Sun Z Y. *J Macromol Sci A*, 2014, 51(9): 706~711.
- [41] Sun L B, Zou Y C, Liang Z Q, Yu J H, Xu R R. *Polym Chem*, 2014, 5: 471~478.
- [42] Geng T M, Zhu H, Song W, Zhu F, Wang Y. *J Mater Sci*, 2016, 51: 4104~4114.
- [43] Geng Y M, Li D K, Zhu Z M, Guan Y B, Wang Y. *Micropor Mesopor Mat*, 2016, 231: 92~99.
- [44] Geng T M, Zhu Z M, Wang X, Xia H Y, Wang Y, Li D K. *Sensor Actuat B-Chem*, 2017, 244: 334~343.
- [45] Zhang C L, Zhang S M, Yan Y H, Xia F, Huang A, Xian Y Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9 (15): 13415~13421.
- [46] Gupta S K, Kaleeswaran D, Nandi S, Vaidhyanathan R, Murugavel R. *ACS Omega*, 2017, 2: 3572~3582.
- [47] Geng Y M, Zhu Z M, Zhang W Y, Wang Y. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 7612~7617.
- [48] Deshmukh A, Bandyopadhyay S, James A, Patra A. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 4427~4433.
- [49] Ma H W, Li F, Li P, Wang H L, Zhang M, Zhang G, Baumgarten M, Mullen K. *Adv Funct Mater* 2016, 26: 2025~2031.
- [50] Chen L, Honsho Y, Saeki A, Seki S, Jiang D. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 6742~6748.
- [51] Patra A, Koenen J M, Scherf U. *Chem Commun*, 2011, 47: 9612~9614.
- [52] Lee W E, Jin Y J, Park L S, Kwak G. *Adv Mater*, 2012, 24: 5604~5609.
- [53] Fang Q, Zhuang Z, Gu S, Kaspar R, Zheng J, Wang J, Qiu S, Yan Y. *Nat Commun*, 2014, 5: 4503~4510.
- [54] Gu C, Huang N, Gao J, Xu F, Xu Y H, Jiang D L. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 126: 4950~4955.
- [55] Yang W Y, Jiang X S, Liu H Z. *RSC Adv*, 2015, 5: 12800~12806.
- [56] Zhang Y W, Shen X C, Feng X, Xia H, Mu Y, Liu X M. *Chem Commun*, 2016, 52: 11088~11091.
- [57] Bonillo B, Sprick R S, Cooper A I. *Chem Mater*, 2016, 28: 3469~3480.

Application of Porous Organic Polymers in Fluorescent Probe

YAO Chan, LIU Yan-li, LIU Ming-han, WANG Wen-jun, XU Yan-hong*

(*Key Laboratory of Preparation and Applications of Environmental Friendly Materials, Ministry of Education, Jilin Normal University, Changchun 130103, China*)

Abstract: Porous organic polymers (POPs) are a new type of multi-dimensional porous materials, which are constructed via the strong covalent bond linkage of pure organic building groups with different topologies. Owing to their advantages of light-weight, large specific surface area, excellent stability, pre-designable structure, precise tunable function and so on, POPs have been applied in the field of catalysis, gas storage/separation, sensing, etc. The research of POPs is mainly concentrated in covalent organic frameworks (COFs), conjugated microporous polymers (CMPs), polymers of intrinsic microporosity (PIMs), hyper-crosslinked polymers (HCPs), etc. Compared with the linear polymers and small molecular monomers, owing to POPs' stack skeleton, rich π -electrons and expanding of conjugated structure, POPs have greater properties of light absorption and synergy. The porous nature of POPs, such as high specific surface area and large pore volume, is not only conducive to the entry of guest molecules, but also beneficial to the transmission of electrons. Therefore, they have high photosensitivity and have outstanding performance in the field of fluorescence sensing. This article briefly reviewed research progress of POPs as a fluorescent probe in the detection of heavy metal ions, specific anions, nitroaromatic explosives and other aspects, and puts forward the existing problems in the research of functional POPs in the fluorescent probe and facing the opportunities and challenges in the future.

Key words: Porous organic polymers; Fluorescent probe; Heavy metal ions; Specific anions; Nitroaromatic explosive