

荧光共价有机框架材料在分析检测中的应用进展

侯林丽 何非凡 黄春芳 罗志刚 刘利民*

(井冈山大学化学化工学院, 吉安 343000)

摘要 共价有机框架(COFs)材料是由有机结构单元通过共价键在原子水平上精确连接形成的周期性多孔材料,具有结晶性好、密度低、比表面积高和结构可设计等优点,在荧光分析检测领域展现出巨大的应用潜力,已引起科研工作者的广泛关注。本文讨论了 COFs 的结构和荧光性能之间的关系,重点介绍了近年二维 COFs 在爆炸物、有机污染物、金属离子和 pH 值等的分析检测中的研究和应用进展,对基于 COFs 的荧光传感器面临的挑战进行了分析,并对未来的发展方向进行了展望。

关键词 共价有机框架; 荧光检测; 有机分子; 金属离子; 评述

随着社会经济的高速发展以及工业化进程日益加快,化工污染、农药残留和生产生活垃圾等污染物的排放已对人们的生活质量产生了极大的负面影响,严重威胁人类健康,破坏生态系统,带来诸多危害。针对特定污染物开发绿色经济、操作简单和快速高效的分析检测技术非常重要。荧光传感分析是一种将分子识别信号转化为可供测量的荧光信号的分析方法,因其具有灵敏度高、特异性强、响应速度快和可原位实时监测等优点而被广泛应用于分析检测领域^[1-2],设计性能良好的荧光检测材料是构筑高效荧光传感器的关键。

共价有机框架(Covalent organic frameworks, COFs)是在金属有机框架(MOFs)材料基础上开发合成,由轻元素(C、H、O、N、Si 和 B)通过共价键在原子水平上精确连接形成的一类周期性多孔材料^[3-7]。COFs 具有良好的结晶度和热稳定性、较大的比表面积、开放的孔道、较低的密度以及高度灵活的分子结构设计等性能,已成为近年的研究热点^[8-10]。根据形成材料的共价键种类不同,COFs 可分为硼酸类、三嗪类、亚胺类、苯胺类、酮-烯胺类、聚酰亚胺类、酞菁类和卟啉类等类型;根据构筑 COFs 结构单元的不同,COFs 可分为硼酸酐和硼酸酯系列、席夫碱系列、聚酰亚胺系列、三嗪系列、吡嗪系列和脲系列等。COFs 具有高度有序的二维或三维分子骨架结构^[11-15]。在二维共价有机框架(2D COFs)中,顶点和棱通过共价键连接形成延伸的二维多边形片层,这些片层通过层层堆叠构成多层的骨架^[16-19],其有机共轭重复单元被长程有序地固定在二维平面大分子的节点和连接处,同时在垂直于平面的方向通过 π - π 相互作用而有序堆积成柱状结构,这种高度有序的面面堆积方式导致大的静电耦合和电荷离域化,使其表现出优异的载流子迁移性能。此外,有机共轭体系还可延展到三维共价有机框架(3D COFs)中,扩大了 π 电子的离域区间。因此,COFs 是一种性能优良的新型光电传感材料^[20-21],而具有荧光性能的 COFs 则在荧光传感领域展现出巨大应用潜力。本文主要综述了 COFs 的荧光性能及其在分析检测领域的应用,由于 3D COFs 的结构设计和材料合成较困难,在荧光检测中的应用研究仍然较少,因此,重点介绍了近年来 2D COFs 在爆炸物、其它有机分子、金属离子以及 pH 等的分析检测中的研究进展,并讨论了基于 COFs 的荧光传感器面临的挑战和未来的发展方向。

1 COFs材料的荧光性能

COFs 的荧光特性与其组成单元、叠加方式和层间相互作用密切相关,当其目标离子/分子结合时会引起这些性能发生改变,导致电子运输通道发生变化,进而影响 COFs 的荧光性能,如荧光增强/猝灭或

2022-04-05 收稿; 2023-09-12 接受

国家自然科学基金项目(Nos. 22266016, 21765011)和井冈山大学自然科学基金项目(Nos. JFD2201, JZB2203)资助。

* E-mail: lhm24@126.com

发射波长位移^[2,4]等。COFs 荧光材料通常以苯基、三嗪、茈、四苯乙烯、酞菁和卟啉等包含稠环结构和较大共轭体系的单体作为构建单元。材料的荧光是由扩展 π 共轭框架的电荷迁移引起的,此外, π - π 共轭框架还可放大荧光变化,因此可充当优异的信号转换器^[20]。但是,由于 COFs 材料层间 π - π 堆积产生聚集诱导猝灭(ACQ)效应和分子内旋转导致发光效率低,制约了其在荧光检测领域的应用。为此,研究人员一方面通过层间和层内氢键、增强结晶度以及将 COFs 纳米片卷曲成球状以增加张力等方式克服分子内旋转;另一方面,通过引入单体侧链的空间位阻增加层间距离,克服 π - π 堆叠的 ACQ 效应,或使用聚集诱导发射(AIE)发色团(如非共面单体四苯基乙烯基团)阻止荧光猝灭;还可通过机械剥离或溶剂辅助剥离法制备 COFs 纳米片增强荧光。与 MOFs 相比,COFs 同样具有出色的荧光性能,但密度更低,由作用力更强的共价键结合,在荧光分析检测中具有更优异的潜能^[22-26]。与其它传统荧光材料相比,采用 COFs 构筑荧光传感器还具有如下独特的优势:(1)由共价键连接而成的 COFs 具有良好的热稳定性和化学稳定性,为荧光检测提供了良好条件;(2)刚性的 COFs 框架在荧光检测中保持结构的完整,可实现材料的重复利用;(3)COFs 的高比表面积有利于分析物与识别位点充分作用;(4)COFs 的周期有序多孔结构促进了激子和电荷在框架上的迁移,放大传输信号,提高了检测灵敏度;(5)COFs 规整开放的多孔框架起到预筛选和预分离效果,消除潜在竞争对手干扰,还可对客体分子起到富集和去除作用;(6)COFs 具有设计性强、可精确定制的特性,应用“自下而上”或“后合成”策略在单体或者 COFs 上引入特定功能基元,对 COFs 框架结构进行预设计,可获得功能导向的 COFs 材料,进而实现对分析物的靶向识别和多样化应用的选择性荧光检测。总之,原子精度的晶态多孔结构与定制功能相辅相成,COFs 作为优良荧光检测材料具有巨大的实际应用价值,受到研究者的广泛关注与青睐。

2 COFs在荧光分析检测中的应用

2.1 有机分子

2.1.1 爆炸物

硝基芳烃 2,4,6-三硝基酚(TNP)、2,4,6-三硝基甲苯(TNT)、2,4-二硝基酚(DNP)和 2,4-二硝基甲苯(DNT)等硝基酚类化合物是工业炸药中常见的化合物,在极低的浓度下也具有很高的毒性,而且很难被自然降解。因此,对硝基炸药进行快速灵敏和选择性地检测至关重要。Lin 等^[27]以四(对氨基苯基)甲烷(TAPM)和 1,3,6,8-四(4-甲酰基苯基)茈(TFFPy)为前驱体合成了三维荧光 3D COF(3D-py-COF),该材料可用于爆炸物 TNP 的快速检测。Zhu 等^[28]以 1,4'-(双(4-甲酰基苯基)氨基)-[1,1'-联苯]-3,5-二碳醛(BABD)为 C_{2v} 对称砌块、1,4-二氨基苯(DB)和联苯胺(BZ)为线性连接剂合成了两种双孔光致发光 COFs(COF-BABD-DB 和 COF-BABD-Bz)。不同于普通的只含一种孔隙类型的 COFs,此双孔 COFs 含有两种不同种类的孔隙,具有分级/非均质孔隙度,对 TNP 展现出极高的选择性和灵敏度,可作为比色化学传感器肉眼检测 TNP。Faheem 等^[29]构建了新型双发光 DL-COF 用于硝基炸药的靶向检测。蒽和四苯基乙烯(TPE)作为双发光基团掺入 COFs 壁,两者的协同作用赋予了荧光 DL-COF 独特的传感功能。DL-COF 骨架中具有双富电子核和结合位点,在液相中表现出对 TNP、DNP、DNT、4-NP 和 4-NT 等富电子硝基炸药的高灵敏度和高选择性探测功能。然而,上述 COFs 材料由于具有疏水特性,只能分散在有机溶剂中进行检测,无法完成水介质中爆炸物的荧光分析。Wang 等^[30]采用水包油乳液法将荧光 COFs、MnO₂ 微球催化剂和磁性 Fe₃O₄ 纳米颗粒集成到可生物降解的聚己内酯(PCL)聚合物微球中,形成亲水性荧光自推进式 COFs 微传感器,实现了水溶液中硝基炸药的探测,并且这种水包油的 COFs 组件具有大规模生产的应用前景。

2.1.2 手性有机小分子

光学纯 1,1-双-2-萘酚(BINOL)是有机合成和材料学中最重要的手性材料之一,广泛应用于不对称催化、手性识别和光学研究。研究者将 BINOL 引入到 MOFs 材料中用于手性识别分析物。在 COFs 中引入手性光学官能团目前仍是一个挑战。Wu 等^[31]首次利用含 BINOL 基团的 BINOL-DA 作为手性源和核心荧光团,构建了具有亚胺键连接的二维层状六角形和四角形结构的两种荧光手性 COFs(CCOFs)。将这种含有 BINOL 基团的手性助剂置于 COFs 的开放通道中,能够放大对分析物的手性鉴别能力。由于框

架内 BINOL 基团的限制效应和构象刚性,此 CCOFs 纳米片无论在溶液体系还是在膜体系中,对萘烯类化合物均表现出极高的灵敏度和选择性。Yuan 等^[32]采用含 BINOL 基团的 BINOL²-C 制备了两种烯炔链连接的 CCOFs。通过烯炔键 C=C 的还原,还可得到两种等结构的 C—C 单键链 CCOFs。与原始结构相比,新形成的 C—C 键导致母结构发生蓝移发射,具有更高的量子产率和荧光寿命,但对 COFs 结晶度、孔隙度和化学稳定性均不产生影响。4 种 CCOFs 采用 AA 滑移堆积的方式形成二维层状四方结构,表现出高结晶度和高孔隙度,在强酸强碱中仍保持高的化学稳定性。氨基醇通过与 CCOFs 内置冠醚基团相互作用形成冠醚-氨基醇配合物,产生激发态分子内质子转移(ESIPT)效应,可有效猝灭 CCOFs 荧光。

2.1.3 其它有机物

Deng 等^[33]通过溶液聚合的方法得到明亮蓝色荧光高结晶 COF-TD。由于 COF-TD 体系中含有丰富的碱性基团(—NH₂)、酚羟基和苯环,杨梅素很容易与 COF-TD 相互作用,消除其它化合物的干扰,通过内滤效应(IFE)和静态猝灭机制选择性猝灭 COF-TD 的荧光,并可富集在 COF-TD 上。结果表明,COF-TD 对杨梅素具有较高的吸附能力($Q=124.6$ mg/g),检出限为 0.30 μg/mL。Zhao 等^[34]采用不使用有机溶剂的绿色方法,构建了两种晶态聚酰亚胺 COF-1 和 COF-2。在 *N,N*-二甲基甲酰胺和碱性水溶液中,具有 π 共轭骨架的 COF-1 和 COF-2 均能发出来自 $n-\pi^*$ 跃迁的强荧光。COF-1 和 COF-2 对两种典型抗生素(四环素和氧氟沙星)均表现出明显的荧光关闭性能。

COFs 内部规整的空腔内表面可作为刚性或柔性的主体,包裹荧光客体分子,如发光量子点、荧光小分子和稀土离子等。这些荧光客体分子的引入可赋予 COFs 材料新的发光功能,产生协同效应,使得 COFs 复合材料表现出独特性质,而不仅是两种材料性质简单相加的结果,可实现对分析物的快速灵敏检测。Zhang 等^[35]利用一锅水热聚合法制备了 MPTS 修饰的 S 掺杂碳量子点(S-CDs)嵌入 COFs 的离子液体荧光探针,用于葡萄酒和肉制品中组氨的快速检测。Li 等^[36]将 Eu(III)接枝到羧基功能化 3D-COF(COOH-3D-COF)上,制备了 Eu(III)功能化的 3D-COF(Eu-3D-COF),用于去除环境中有毒的醌类污染物,其荧光可被 9,10-菲醌选择性猝灭。Gong 等^[37]开发了一种简单、可靠的方法,通过两步聚合结晶策略将荧光分子 1 封装到 TAPB-PDA-COFs 中,基于非共价相互作用整合自组装成 1C-TAPB-PDA-COFs,实现了超灵敏检测神经毒剂模拟物二乙基氯磷(DCP)。1C-TAPB-PDA-COF 的具体合成路径及比率荧光检测 DCP 的过程如图 1 所示。Yu 等^[38]将 Tb³⁺锚定在 Dpy-NhBt-COF 上,开发了一种 Tb³⁺功能化共价有机框架(Dpy-NhBt-COF@Tb³⁺)材料,用于赭曲霉毒素 A(OTA)的选择性和灵敏检测。

此外,将功能基团连接到骨架上,对 COFs 材料进行后合成修饰,也是制备 COFs 复合材料的常用方法。在引入新的功能单元将 COFs 材料功能化后,COFs 原有拓扑结构仍保持不变,可用于特定有机分子的选择性检测。Zhao 等^[39]在烧瓶中通过波瓦罗夫反应合成了 TPB-DMTP-COF,再将三氟甲基接枝 COFs 中,制备了功能化富氟共价有机框架 COF-(CF₃)₂。与在 Pyrex 管中合成的 COFs 相比,该方法制备的 COFs 不仅具有更高的比表面积,而且产量更大,有望应用于实际工业生产。由于亚胺键环加成后转化为喹啉单元,增强了 COF-(CF₃)₂ 的共轭体系,COF-(CF₃)₂ 在 365 nm 激发光下表现出优异的荧光性能。新型氟改性 COFs(COF-(CF₃)₂)在强酸强碱条件下表现出超强稳定性,即使在 KMnO₄ 和 NaBH₄ 溶液中也保持结构稳定性,其重量和结晶度几乎没有变化。COF-(CF₃)₂ 具有较高的比表面积(SBET=1533 m²/g)和丰富的三氟甲基基团,通过 F—F 键以及疏水基团可快速、选择性地摄取含氟农药,实现了氟乐灵的高效检测和两种含氟农药(氟氟林和氟虫腴)的富集吸附,对氟氟林和氟虫腴吸附能力分别为 151 和 171 mg/g。Chang 等^[40]选择(4-乙基苯基)硼酸为功能化试剂,通过 aza-Diels Alder 环加成反应将其引入到前驱体 TPB-DMTP-COF 中,这种后修饰方法赋予了 COFs 硼酸配体,制备了一种新型含硼酸基团 COF-BA,同时,由于喹啉的形成增强了 COFs 骨架的共轭效应,使 COFs 荧光性质大大改善(图 2)。由于硼酸基团与顺式二醇分子之间可形成特定的五元或六元环酯,因此,含硼酸基团 COF-BA 可以选择性捕获和特异性识别顺式二醇 1,2-二羟基蒽-9,10-二酮。

2.2 金属离子

2.2.1 放射性元素

铀是核工业的关键元素,其意外泄漏会对生态环境和人体健康产生危害。大多数 COFs 传感器只能

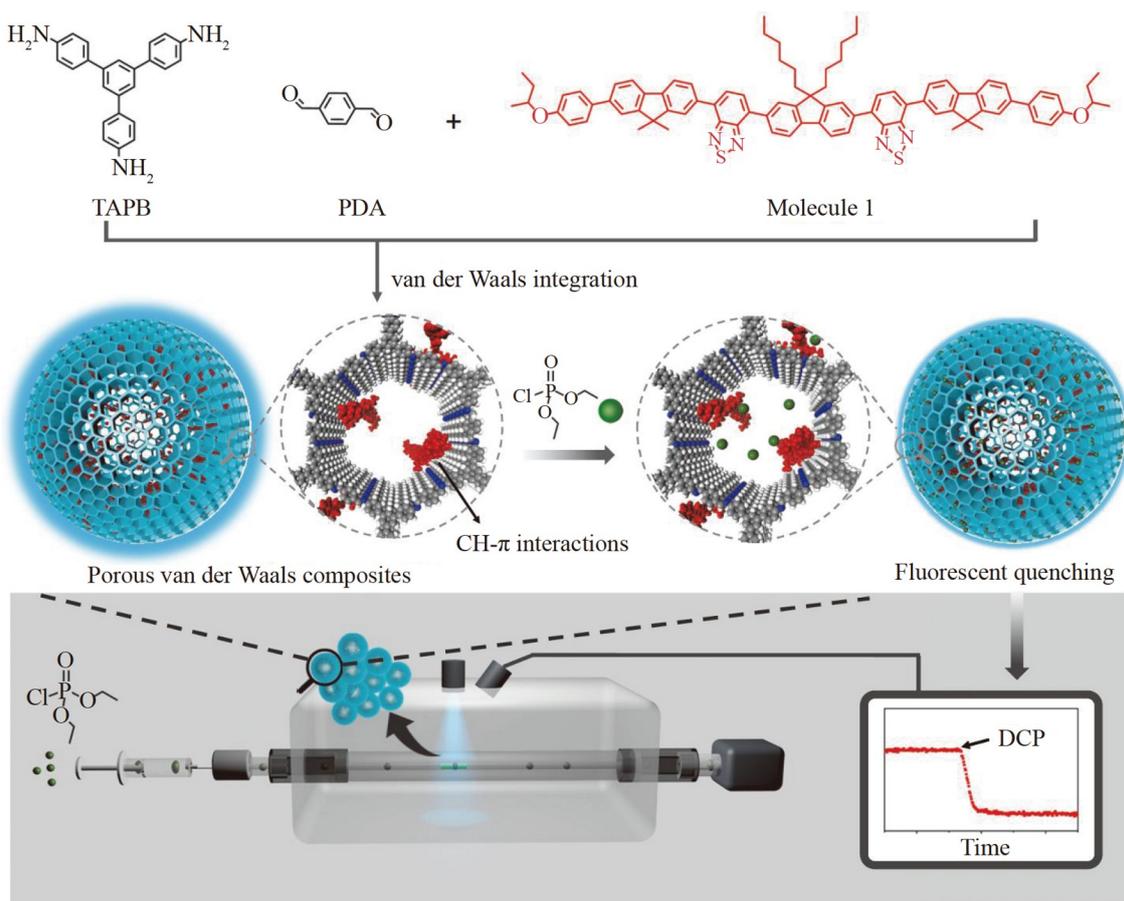


图1 荧光分子 1C 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(TAPB)-对苯二甲酸(PDA)-COFs(1C TAPB-PDA-COFs)的合成及比率荧光检测二乙基氯磷(DCP)^[37]

Fig.1 Synthesis of 1C 1,3,5-tris(4-aminophenyl) benzene (TAPB)-terephthalaldehyde (PDA)-COF (1C TAPB-PDA-COFs) and ratiometric fluorescence detection of diethyl chlorophosphite (DCP)^[37]

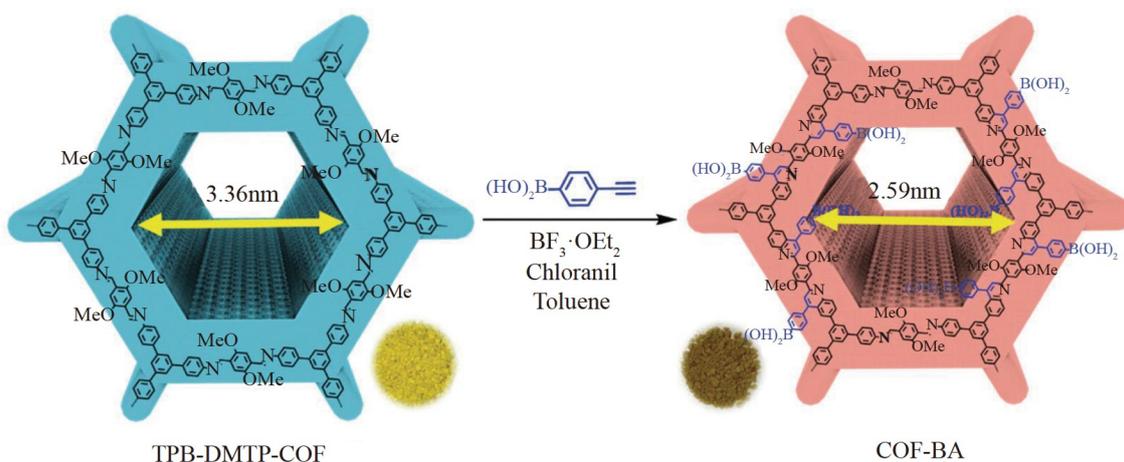


图2 三苯基苯-二甲氧基对苯二醛-COF(TPB-DMTP-COF)合成 COF-(4-乙基苯基)硼酸(COF-BA)的路线图^[40]

Fig.2 Synthesis route of COF-(4-ethynylphenyl) boronic acid (COF-BA) from triphenylbenzene (TPB)-dimethoxyterephthaldehyde (DMTP)-COF (TPB-DMTP-COF)^[40]

COF: 共价有机框架 (Covalent organic framework)

完成单向的检测或去除功能,同时实现 UO_2^{2+} 的实时检测和可再生提取仍具有挑战性。Cui 等^[41]以 2,4,6-三(4-醛基苯基)-1,3,5-三嗪和(苯-1,3,5-三酰基)三乙腈为构筑单元,通过 Knoevenagel 反应设计合成了具有高结晶度的 sp^2 碳共轭氰基荧光 COFs(TFPT-BTAN),随后进行偕胺肟功能化,将三嗪基构建块与偕胺肟取代的连接子整合,得到具有碳-碳双键($-\text{C}=\text{C}-$)的 TFPT-BTAN-AO。该 sp^2 碳共轭 COFs 具有良好的荧光产率、化学和热稳定性。研究表明,因共轭 π -电子离域,TFPT-BTAN-AO 在 460 nm 发射强荧光;密集和均匀分布的偕胺肟基团以及一维纳米通道结构使 TFPT-BTAN-AO 对 UO_2^{2+} 显示出超快的响应时间(2 s)、超低检出限(6.7 nmol/L)和优异吸附能力(427 mg/g),其荧光响应可被直观地观察到,满足 UO_2^{2+} 现场快速、灵敏和实时检测的要求,并通过铀可逆结合证实了 TFPT-BTAN-AO 的循环利用性能。

2.2.2 其它金属元素

重金属离子污染物具有持久性和累积性,释放到环境中的痕量重金属离子(如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 As^{3+} 、 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 等)最终可通过饮水或者食物链转移到生物体内,在生物体内富集,对生命系统造成损害,如导致癌变、畸变和突变等,因此,针对痕量重金属离子的高效检测非常重要。Wang 等^[42]合成了 4 种 COFs(TaTa、DhaTab、TRITER-1 和 TzDa)用于 Fe^{3+} 的检测。由于荧光内滤效应, Fe^{3+} 对 4 种 COFs 均表现出显著的淬灭效应。其中, DhaTab 检测 Fe^{3+} 的灵敏度最高, $K_{\text{SV}}=1.0 \times 10^5$ mol/L。此外,根据 COFs 结构可设计性强的特点,研究者将与重金属离子具有相互作用的功能基团引入到 COFs 孔道中,赋予特定的金属结合位点,通过光诱导电子转移过程实现重金属离子的高效传感。例如,在 Cu^{2+} 的检测中, Cai 等^[43]通过一步共价缩聚反应合成了基于 Q-石墨烯(QG)的 COFs。含六原子环的 QG 支架与含苯环的 COFs 之间存在很强的 π - π 叠加作用,随着 QG 的引入, COFs 表现出更强的绿色荧光和环境稳定性。QG 修饰后的 COFs 富含 $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 活性位点,对 Cu^{2+} 表现出特异性结合和强大吸附能力,可作为荧光探针和吸附剂用于 Cu^{2+} 的高效检测和富集去除。Cui 等^[44]在 COFs-DT 中,巧妙地将羟基引入到 $\text{C}=\text{N}$ 基团的邻近位置, $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}=\text{C}$ 通过氢键作用提高了 COFs-DT 的结晶度、孔隙度和化学稳定性,并提供与目标离子相互作用的双齿配体位点。 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 的氧化还原电位位于 COFs-DT 最低未占据分子轨道(LUMO)和最高占据分子轨道(HOMO)之间。COFs-DT 的激发态电子可有效地转移到 Cu^{2+} ,从而导致 COFs-DT 荧光淬灭。Li 等^[45]合成了一种独特的砖状孔隙非对称 hcb 拓扑结构的咪咯基 COF(CorMeO-COF),此 COF 利用光电诱导电子转移(PET)过程产生的高效荧光淬灭效应,实现了 Cu^{2+} 的高灵敏度和高选择性检测。

除了用于检测 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} ,研究者还将这种通过官能团功能化的 COFs 应用于 Au^{3+} 、 Hg^{2+} 、 As^{3+} 、 Al^{3+} 和 Pd^{2+} 等离子的荧光分析。Zhou 等^[46]设计并制备了含硫醚垂臂的功能化 COFs(TTB-COF),通过硫醚基团与 Au^{3+} 之间的特殊配位作用,TTB-COF 在超低浓度 Au^{3+} 检测和回收中表现出卓越的荧光传感和捕获效率。采用 Na_2S 溶液处理 $\text{Au}/\text{TTB-COF}$, $\text{Au}/\text{TTB-COF}$ 的颜色由淡黄色逐渐转变为棕色, Au^{3+} 被还原为金纳米粒子,通过进一步热解处理,可以得到高纯度的金属金粉。Yu 等^[47]构建了烯丙基和羟基功能化的脲类链 COFs(AH-COF)用于 Hg^{2+} 高效检测和有效去除。密集且分布均匀的烯丙基与羟基作为 Hg^{2+} 受体位点,与 Hg^{2+} 结合形成独特的含汞五元环产物,AH-COF 的实时荧光信号被显著淬灭。此外,AH-COF 能有效去除水中的 Hg^{2+} ,在 NaBH_4 存在的情况下可以很容易被回收,具有广阔的应用前景。Yin 等^[48]制备了含联吡啶基的功能 COFs(Dpy-TFPB),在光诱导电子转移(PET)过程中 Dpy-TFPB 只能发出微弱的荧光,引入 As^{3+} 后, As^{3+} 与 Dpy-TFPB 的吡啶 N 协调配位, PET 过程受阻,使 COFs 的荧光增强。Dpy-TFPB 的氮基位点是高度选择性的 As^{3+} 受体,其 π 键体系产生强荧光发射信号。Dpy-TFPB 作为优良的荧光传感器用于 As^{3+} 的检测,检出限为 8.86 nmol/L。Xiu 等^[49]制备了四苯基乙烯基共价有机骨架 COFs(COF-DHTA),利用 Al^{3+} 与 COF-DHTA 的 N、O 原子配位抑制了 N 原子向激发态的光诱导电子转移(PET)过程,实现了荧光增强(图 3)。COF-DHTA 悬浮液(0.05 mg/mL)在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中对 Al^{3+} 表现出较高的选择性荧光增强反应,检出限为 0.927 $\mu\text{mol/L}$,良好的选择性可归因于 COF-DHTA 独特的孔结构和 Al^{3+} 与 N、O 整合位点的协同作用。氮气吸附测量和 XPS 光谱结果证实了 Al^{3+} 与 N、O 整合位点之间的配位作用,其密度泛函理论(DFT)计算结果也证实了这一点。

为进一步探索 COFs 在重金属快捷检测中的潜在价值,研究者利用 COFs 研制了便携式荧光传感器。Lu 等^[50]采用 2,5-双(烯丙氧基)对苯二酚和 1,3,5-苯三醛烯为单体,合成了具有稳定脲键结构的烯

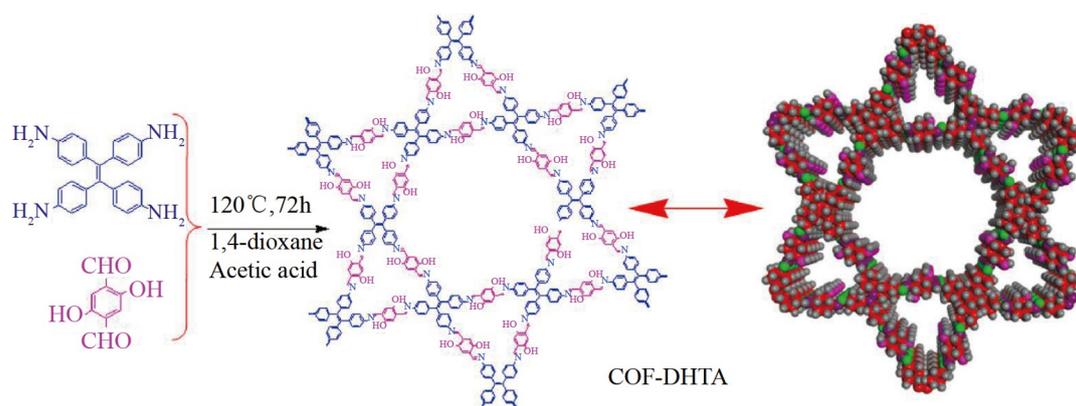


图3 COF-四-(4-氨基苯基)乙烷-2, 5-二羟基对苯二甲醛(COF-DHTA)的合成和结构示意图^[49]

Fig.3 Synthesis and structure diagram of COF-2,5-dihydroxyterephthalaldehyde (DH)-tetrakis(4-aminophenyl) ethane (TA) (COF-DHTA)^[49]

丙基功能化 COFs (XB-COF), 首次将 COFs 原位生长的荧光检测试纸应用于重金属离子的现场检测。将黄色的 XB-COF 置于在 PdCl_2 溶液中, Pd^{2+} 与 XB-COF 的烯丙基相互作用, XB-Pd-COF 变成深棕色, 在 365 nm 紫外光照射下, XB-COF 的强荧光被猝灭, 部分 Pd^{2+} 被还原成直径约为 10 nm 的 Pd 纳米粒子。XB-COF 在酸碱溶液中均具有良好的荧光检测效果, 可实现 Pd^{2+} 的肉眼可视“预判”和荧光“精准”测量的双模式分析, 水中 Pd^{2+} 的检出限为 $0.29 \mu\text{mol/L}$, 吸附量可达 120 mg/g 。XB-COF 荧光试纸的制备及对 Pd^{2+} 的检测如图 4 所示。

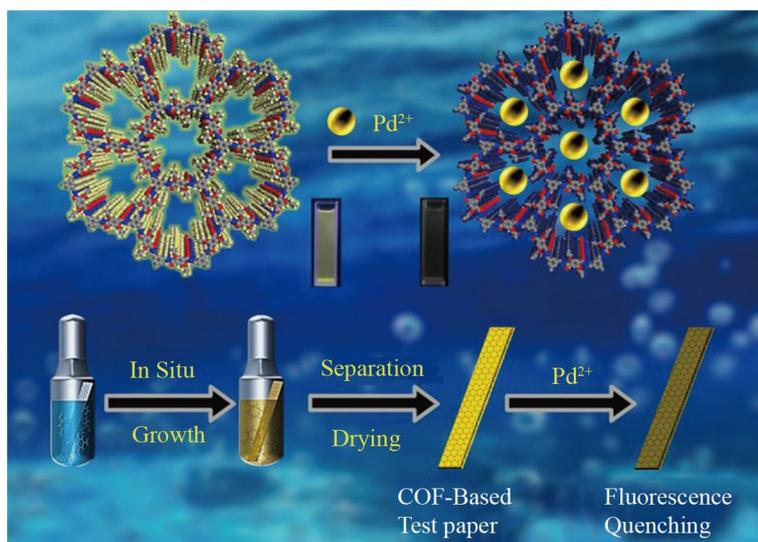


图4 脞键结构的烯丙基功能化 COFs (XB-COF) 荧光试纸的制备及对 Pd^{2+} 的检测示意图^[50]

Fig.4 Preparation of allyl functionalized hydrazone COFs (XB-COF) fluorescent test paper and schematic of detection of Pd^{2+} ^[50]

2.3 其它分析物

Qian 等^[51]报道了首个具有双荧光发射亚胺键连接的二维层状结构介孔 COFs TzDa 用于有机溶剂中痕量水的检测。Tz 基团为 TzDa 结构带来了分子内电荷转移 (ICT) 效应, 而 Da 与亚胺之间的氢键相互作用产生了激发态分子内质子转移 (ESIPT) 效应, ICT 和 ESIPT 效应使 TzDa 在 500 nm 和 590 nm 处产生双发射峰。随着含水量的增加, TzDa 在 590 nm 处的荧光强度增大, 而在 500 nm 处的荧光强度减小。590 nm 处荧光强度增加可能是由于水分子与 Da 上的 O—H 键相互作用, 破坏了 Da 分子间的氢键, 改变了 Da 中羟基的激发态形式; 而在 500 nm 处荧光减弱可能是水分子作为氢键的供体与氢键受体 Tz 之间相互作用, 阻碍了 ICT 过程, 增加了材料非辐射弛豫。该工作为设计构筑 COFs 比率荧光传感器提供了新思路。

Mahdy 等^[52]合成了 3 种稳定发光的咪唑链 COFs(BCTB-PD、BCTA-TP 和 BCTB-BCTA)。Schiff 碱的类型(BCTB—4CH=N 或 BCTA—4N=CH)和 COFs 层间 π - π 堆积程度会影响供体到受体的分子内电荷转移(ICT),进而影响 COFs 的荧光。在 365 nm 激发波长下,3 种 COFs 分散在各种有机溶剂中的荧光照片及荧光谱图如图 5 所示,其中,BCTB-BCTA 荧光最强。在 HCl 作用下,BCTB-BCTA 亚胺骨架的氮原子发生快速质子化,骨架中 C=NH⁺基团增加了供电子咪唑单元到 BCTA 单元的电荷转移过程,降低了跃迁能,COFs 共轭结构受到影响,导致发射峰红移和荧光猝灭。BCTB-BCTA 检测 HCl 时具有出色的灵敏度(达到 10 nmol/L)和快速响应效果。此外,利用 COFs 骨架中 N 原子质子化产生的荧光变化,还可将其应用于 pH 传感。Mandal 等^[53]分别引入半柔性和柔性的基团,通过(3+2)缩聚反应构建了一系列酰胺酰肼功能化的三嗪基 COFs(CON、CONN 和 CONNCO)用于 pH 传感。酰胺和酰肼官能团通过层内和层间强氢键作用改善了 COFs 骨架结晶度。3 种 COFs 在酸碱环境中均表现出良好的热稳定性和化学稳定性,层内和层间的氢键控制了重叠层的旋转,使 COFs 具有强荧光发射特性。在酸性和碱性条件下,pH 值的变化与修饰在 3 种 COFs 孔壁上的酰胺、酰肼键的亚胺 N 和 N—H 的质子化与去质子化有关。同年,Wu 等^[54]引入卟啉和四苯基乙烯基团合成 TPE-Por-4,COFs 悬浮液发出强烈的荧光,对波动范围在

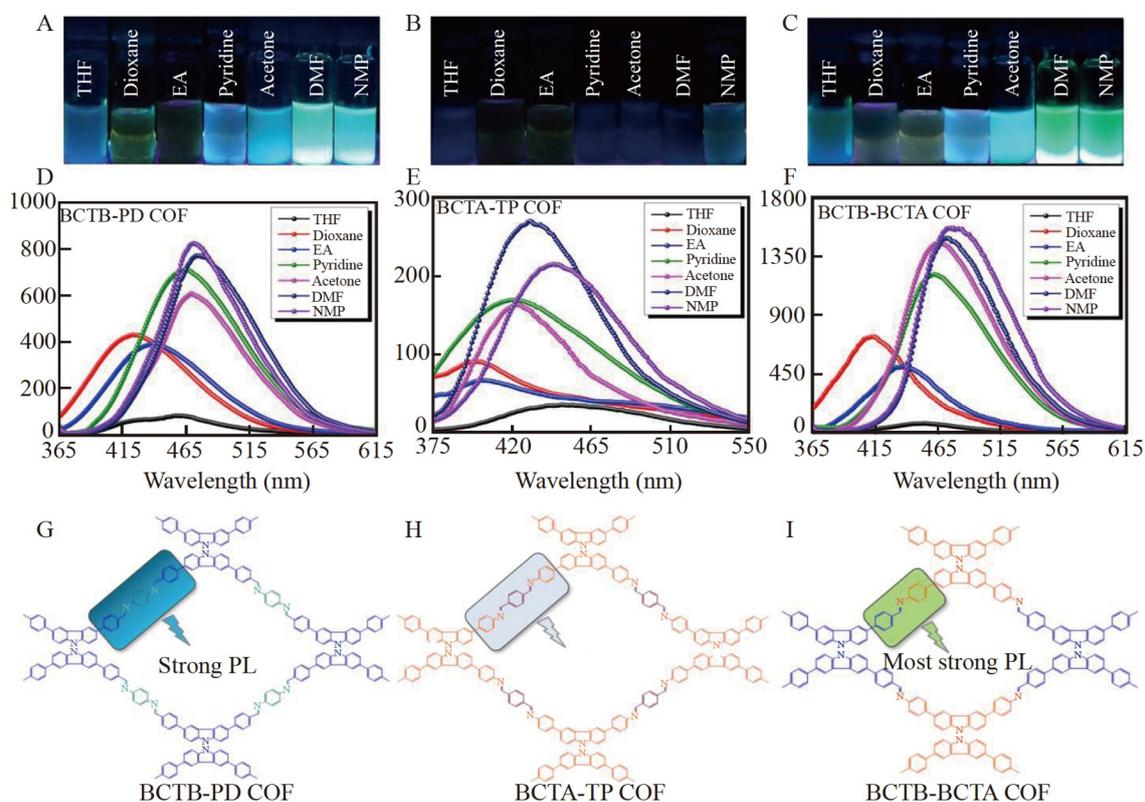


图5 365 nm 紫外灯下,(A) 4,4',4'',4'''-([9,9'-联咪唑]-3,3',6,6'-四基)四苯甲醛-对苯二胺(BCTB-PD)、(B) 4,4',4'',4'''-([9,9'-联咪唑]-3,3',6,6'-四基)四苯胺-对苯二甲酸(BCTA-TP)和(C) 4,4',4'',4'''-([9,9'-联咪唑]-3,3',6,6'-四基)四苯甲醛-4,4',4'',4'''-([9,9'-联咪唑]-3,3',6,6'-四基)四苯胺(BCTB-BCTA) COFs 分散在 *N,N*-二甲基甲酰胺(1 mg/mL)中的照片;在 365 nm 激发波长下,(D) BCTB-PD、(E) BCTA-TP 和 (F) BCTB-BCTA COFs 分散在各种溶剂(1 mg/mL)中的荧光光谱图;(G) BCTB-PD、(H) BCTA-TP 和 (I) BCTB-BCTA COFs 的荧光发射最大值^[52]

Fig.5 Photographic images of the (A) 4,4',4'',4'''-([9,9'-bicarbazole]-3,3',6,6'-tetrayl)tetrabenzaldehyde-*p*-phenylenediamine (BCTB-PD), (B) 4,4',4'',4'''-([9,9'-bicarbazole]-3,3',6,6'-tetrayl)tetraaniline-terephthalaldehyde (BCTA-TP) and (C) 4,4',4'',4'''-([9,9'-bicarbazole]-3,3',6,6'-tetrayl) tetrabenzaldehyde-4,4',4'',4'''-([9,9'-bicarbazole]-3,3',6,6'-tetrayl) tetraaniline (BCTB-BCTA) COFs dispersed in *N,N*-dimethylformamide (1 mg/mL) under excitation at 365 nm; Fluorescence spectra of (D) BCTB-PD, (E) BCTA-TP and (F) BCTB-BCTA COFs dispersed in various solvents (1 mg/mL) under excitation at 365 nm; Fluorescence emission maxima of (G) BCTB-PD, (H) BCTA-TP and (I) BCTB-BCTA COFs^[52]

2~4 内的 pH 值具有高度敏感响应。

3 结论与展望

COFs 是一类由周期性有序骨架和固有多边形孔组成的晶体网络聚合物,其连续的纳米尺度通道,大的比表面积、精准的活性结合位点和固有孔隙度为分子识别提供了一个理想的路径,在荧光分析检测领域中具有重要的应用前景^[55-57]。虽然荧光 COFs 研究近年已取得了一些进展,但构建性能优异的 COFs 荧光传感器仍面临诸多挑战。(1)大多数 COFs 的荧光归因于其固有的荧光,荧光检测多为关闭模式,即目标物对 COFs 荧光的猝灭效应。目标分析物必须具有适当的受体能级,如过渡金属离子的未占据 d 轨道和客体分子的 LUMO,这可能会限制 COFs 在探测更多物质方面的应用。(2)COFs 荧光传感器多为单发射峰,其检测结果容易受到荧光强度与一些外部因素(如环境和仪器等因素)的干扰。双发射峰比率型荧光传感器可提高传感器的抗干扰性,两峰之间的距离覆盖较宽的发射谱波段,颜色调变范围比单发射峰更显著,更容易实现可视化^[58]。目前,COFs 比率荧光传感器的研究还比较少。因此,今后的研究重点应从以下方面展开:(1)从分子角度去设计和调控 COFs 荧光性能;(2)引入其它功能材料制备 COFs 复合材料,以克服 COFs 材料的单一功能缺陷,拓展 COFs 的检测对象,扩大其应用范围;(3)通过产生双发射峰构筑 COFs 比率荧光传感器,准确、高效、灵敏地检测环境污染目标物。

References

- [1] KE C B, LU T L, CHEN J L. *Microchim. Acta*, 2021, 188(3): 79.
- [2] YUAN F, KONG Y, YOU J, ZHANG C, XIAN Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(43): 51351-51361.
- [3] LI G, ZHANG K, TSURU T. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(10): 8433-8436.
- [4] LI X, GAO Q, WANG J, CHEN Y, CHEN Z H, XU H S, TANG W, LENG K, NING G H, WU J, XU Q H, QUEK S Y, LU Y, LOH K P. *Nat. Commun.*, 2018, 9: 2335.
- [5] KULKARNI R, NODA Y, KUMAR BARANGE D, KOCHERGIN Y S, LYU P, BALCAROVA B, NACHTIGALL P, BOJDYS M J. *Nat. Commun.*, 2019, 10: 3228.
- [6] GULBALKAN H C, HASLAK Z P, ALTINTAS C, UZUN A, KESKIN S. *Chem. Eng. J.*, 2022, 428: 131239.
- [7] FRITZ P W, COSKUN A. *Chem*, 2020, 6(5): 1046-1048.
- [8] CALIK M, SICK T, DOGRU M, DÖBLINGER M, DATZ S, BUDDE H, HARTSCHUH A, AURAS F, BEIN T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(4): 1234-1239.
- [9] GRUNENBERG L, SAVASCI G, TERBAN M W, DUPPEL V, MOUDRAKOVSKI I, ETTER M, DINNEBIER R E, OCHSENFELD C, LOTSCH B V. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(9): 3430-3438.
- [10] ZHANG T, ZHANG G, CHEN L. *Acc. Chem. Res.*, 2022, 55(6): 795-808.
- [11] MENG Y, LUO Y, SHI J L, DING H, LANG X, CHEN W, ZHENG A, SUN J, WANG C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(9): 3624-3629.
- [12] LIU X, HUANG D, LAI C, ZENG G, QIN L, WANG H, YI H, LI B, LIU S, ZHANG M, DENG R, FU Y, LI L, XUE W, CHEN S. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48(20): 5266-5302.
- [13] MAKA V K, MUKHOPADHYAY A, SAVITHA G, MOORTHY J N. *Nanoscale*, 2018, 10(47): 22389-22399.
- [14] WANG B, LIU X, GONG P, GE X, LIU Z, YOU J. *Chem. Commun.*, 2020, 56(4): 519-522.
- [15] 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.
- [16] EVANS A M, BRADSHAW N P, LITCHFIELD B, STRAUSS M J, SECKMAN B, RYDER M R, CASTANO I, GILMORE C, GIANNESCHI N C, MULZER C R, HERSAM M C, DICHTEL W R. *Adv. Mater.*, 2020, 32(42): 2004205.
- [17] SOLOMOS M A, CLAIRE F J, KEMPA T J. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(41): 23537-23562.
- [18] ZHU Y, JIANG S, JING X, FENG X. *Trends Chem.*, 2022, 4(2): 128-141.
- [19] LI C, YU G. *Small*, 2021, 17(47): 2100918.
- [20] WANG J L, ZHUANG S T. *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 400: 213046.
- [21] YANG L, SONG Y H, LIN C H, HOU L L, GUO L L, LEI Y, WANG L. *Sens. Actuators, B*, 2021, 341: 129995.
- [22] FREUND R, ZAREMBA O, ARNAUTS G, AMELOOT R, SKORUPSKII G, DINCĂ M, BAVYKINA A, GASCON J, EJSMONT A, GOSCIANSKA J, KALMUTZKI M, LÄCHELT U, PLOETZ E, DIERCKS C S, WUTTKE S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(45): 23975-24001.
- [23] LEITH G A, MARTIN C R, MAYERS J M, KITTIKHUNNATHAM P, LARSEN R W, SHUSTOVA N B. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50(7): 4382-4410.

- [24] REN X, LIAO G, LI Z, QIAO H, ZHANG Y, YU X, WANG B, TAN H, SHI L, QI X, ZHANG H. *Coord. Chem. Rev.*, 2021, 435: 213781.
- [25] LI C, LIU L, KANG J L, XIAO Y, FENG Y Q, CAO F F, ZHANG H. *Energy Storage Mater.*, 2020, 31: 115-134.
- [26] ALTUNDAL O F, ALTINTAS C, KESKIN S. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(29): 14609-14623.
- [27] LIN G, DING H, YUAN D, WANG B, WANG C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(10): 3302-3305.
- [28] ZHU M W, XU S Q, WANG X Z, CHEN Y, DAI L, ZHAO X. *Chem. Commun.*, 2018, 54(18): 2308-2311.
- [29] FAHEEM M, AZIZ S, JING X, MA T, DU J, SUN F, TIAN Y, ZHU G. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(47): 27148-27155.
- [30] WANG K, WANG W J, PAN S H, FU Y M, DONG B, WANG H. *Appl. Mater. Today*, 2020, 19: 100550.
- [31] WU X, HAN X, XU Q, LIU Y, YUAN C, YANG S, LIU Y, JIANG J, CUI Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(17): 7081-7089.
- [32] YUAN C, FU S, YANG K, HOU B, LIU Y, JIANG J, CUI Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(1): 369-381.
- [33] DENG L, KANG X, QUAN T, YANG L, LIU S, ZHANG K, GAO M, XIA Z, GAO D. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(28): 33449-33463.
- [34] ZHAO N, LIU J M, YANG F E, LV S W, WANG J, WANG S. *ACS Appl. Bio Mater.*, 2021, 4(1): 995-1002.
- [35] ZHANG D, WANG Y, XIE J, GENG W, LIU H. *Microchim. Acta*, 2019, 187(1): 28.
- [36] LI W, REN P, ZHOU Y, FENG J, MA Z. *J. Hazard. Mater.*, 2020, 388: 121740.
- [37] GONG Y J, GUO Y X, QIU C K, ZHANG Z Z, ZHANG F H, WEI Y Z, WANG S P, CHE Y K, WEI J J, YANG Z J. *Sci. China Mater.*, 2021, 64(5): 1189-1196.
- [38] YU Y X, LI G L. *J. Hazard. Mater.*, 2022, 422: 126927.
- [39] ZHAO Y, SUI Z, CHANG Z, WANG S, LIANG Y, LIU X, FENG L, CHEN Q, WANG N. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(47): 25156-25164.
- [40] CHANG Z, LIANG Y, WANG S, QIU L, LU Y, FENG L, SUI Z, CHEN Q. *Nanoscale*, 2020, 12(46): 23748-23755.
- [41] CUI W R, ZHANG C R, JIANG W, LI F F, LIANG R P, LIU J, QIU J D. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 436.
- [42] WANG L L, YANG C X, YAN X P. *Sci. China: Chem.*, 2018, 61(11): 1470-1474.
- [43] CAI Y Y, JIANG Y, FENG L P, HUA Y, LIU H, FAN C, YIN M Y, LI S, LV X X, WANG H. *Anal. Chim. Acta*, 2019, 1057: 88-97.
- [44] CUI C, WANG Q, XIN C, LIU Q, DENG X, LIU T, XU X, ZHANG X. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2020, 299: 110122.
- [45] LI Y, CHEN M, HAN Y, FENG Y, ZHANG Z, ZHANG B. *Chem. Mater.*, 2020, 32(6): 2532-2540.
- [46] ZHOU Z, ZHONG W, CUI K, ZHUANG Z, LI L, LI L, BI J, YU Y. *Chem. Commun.*, 2018, 54(71): 9977-9980.
- [47] YU Y, LI G, LIU J, YUAN D. *Chem. Eng. J.*, 2020, 401: 126139.
- [48] YIN Y, LIU G. *J. Photochem. Photobiol., A*, 2021, 421: 113528.
- [49] XIU J, ZHANG N, LI C, SALAH A, WANG G. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2021, 316: 110979.
- [50] LU Y, LIANG Y, ZHAO Y, XIA M, LIU X, SHEN T, FENG L, YUAN N, CHEN Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(1): 1644-1650.
- [51] QIAN H L, DAI C, YANG C X, YAN X P. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(29): 24999-25005.
- [52] EL-MAHDY A F M, LAI M Y, KUO S W. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(28): 9520-9528.
- [53] DAS P, MANDAL S K. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(12): 14160-14168.
- [54] WU X, ZHANG X, LI Y, WANG B, LI Y, CHEN L. *J. Mater. Sci.*, 2021, 56(3): 2717-2724.
- [55] GUO L, YANG L, LI M, KUANG L, SONG Y, WANG L. *Coord. Chem. Rev.*, 2021, 440: 213957.
- [56] ZHANG X, LI G, WU D, ZHANG B, HU N, WANG H, LIU J, WU Y. *Biosens. Bioelectron.*, 2019, 145: 111699.
- [57] LI J, JING X, LI Q, LI S, GAO X, FENG X, WANG B. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(11): 3565-3604.
- [58] WANG J, QU X, ZHAO L, YAN B. *Anal. Chem.*, 2021, 93(9): 4308-4316.

Application Progresses of Fluorescent Covalent Organic Frameworks in Analysis and Detection

HOU Lin-Li, HE Fei-Fan, HUANG Chun-Fang, LUO Zhi-Gang, LIU Li-Min*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jinggangshan University, Ji'an 343000, China)

Abstract As a newly emerging kind of periodic porous material, covalent organic frameworks (COFs) are precisely connected at atomic level through covalent bonds. COFs have drawn much attention because of their fascinating structural features (e.g., large specific surface area, high porosity and crystallinity, low density, designable structure), showing wide potential applications in fluorescence detection field. In this paper, the relationship between the structure and fluorescence properties of COFs was overviewed, and the current research advances of two-dimensional COFs in fluorescence detection such as explosives, other organic pollutants, metal ions and pH were summarized. Finally, the opportunities and challenges in fluorescence sensor constructed by COFs were discussed.

Keywords Covalent organic frameworks; Fluorescence detection; Organic molecules; Metal ions; Review

(Received 2022-04-05; accepted 2023-09-12)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22266016, 21765011) and the Natural Science Foundation of Jinggangshan University (Nos. JFD2201, JZB2203).