

doi: 10.12452/j.fxcxb.241002435

1,6-二取代芘基共轭微孔聚合物荧光传感检测苦味酸和邻硝基苯酚的研究

任丽英^{1*}, 汪雅晨², 桂云龙², 王越¹, 胡佳敏¹, 耿同谋²

(1. 安庆医学高等专科学校 药学院, 安徽 安庆 246052; 2. 安庆师范大学 化学化工学院, 安徽 安庆 246011)

摘要: 以1,6-二取代芘的衍生物(TPDP和DTPAP)为结构性砌块,在甲磺酸催化作用下,与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪(TCT)进行Friedel-Crafts芳基化反应,合成了1,6-二取代芘基CMPs(TTPDP和TDTPAP),并以此为荧光传感器研究了其对硝基芳香族化合物(NACs)的荧光传感性能。TTPDP和TDTPAP容易分散在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和1,4-二氧六环(DOX)中,在紫外光照射下能发出明亮的青色荧光。TTPDP和TDTPAP能分别实时检测苦味酸(PA)和邻硝基苯酚(o-NP),并表现出较高的灵敏性和选择性。TTPDP对PA、TDTPAP对o-NP的猝灭系数(K_{sv})分别为 1.59×10^4 、 $7.80 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$,检出限分别为 2.82×10^{-12} 、 $1.92 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。机理研究显示,TTPDP荧光检测PA是电子转移和能量转移共同作用的结果,而TDTPAP荧光检测检测o-NP仅为电子转移机理。1,6-二取代芘基CMPs对检测环境污染物中的NACs具有潜在的应用价值。

关键词: 共轭微孔聚合物; 1,6-二取代芘; 荧光传感; 苦味酸; 邻硝基苯酚

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2025)07-1321-10

The Study on 1, 6-Disubstituted Pyrene-based Conjugated Microporous Polymers for Fluorescence Sensing of Picric Acid and o-Nitrophenol

REN Li-ying^{1*}, WANG Ya-chen², GUI Yun-long², WANG Yue¹,
HU Jia-min¹, GENG Tong-mou²

(1. Department of Pharmacy, Anqing Medical College, Anqing 246052, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal University, Anqing 246011, China)

Abstract: The 1, 6-disubstituted pyrene-based conjugated microporous polymers (1, 6-disubstituted pyrene-based CMPs, TTPDP and TDTPAP) were synthesized by Friedel-Crafts arylation reactions with the 1, 6-disubstituted pyrene derivatives (TPDP and DTPAP) and 2, 4, 6-trichloride-1, 3, 5-triazine (TCT) at 140 °C for 48 h. After washing, extracted with Soxhlet's apparatus, and vacuum drying, TTPDP and TDTPAP gave 84.85% and 82.17% yield, respectively. The structures of the 1, 6-disubstituted pyrene-based CMPs were characterized with FT-IR, solid state ¹³C NMR, and solid-state UV-visible spectroscopy and confirmed to be the target products. The morphology of the 1, 6-disubstituted pyrene-based CMPs was analyzed by powder X-ray diffraction (PXRD) and scanning electron microscope (SEM). The 1, 6-disubstituted pyrene-based CMPs showed an amorphous network structures which have massive structures. TTPDP and TDTPAP are insoluble in any solvent and have excellent thermal stability with the high decomposition temperatures of 563 and 573 °C, respectively. The pore properties of 1, 6-disubstituted pyrene-based CMPs were investigated by nitrogen adsorption-desorption measurements of at 77.3 K. TTPDP and TDTPAP fit the type I and II gas adsorption isotherms and some hysteresis, respectively. The micropore diameters of TTPDP and TDTPAP are around 1.88 and 1.22 nm, respectively, and the BET surface areas are 187.5 and 695.2 m²·g⁻¹, $V_{0.1}/V_{tot}$ values are higher than 0.40, respectively, indicating the predominance of micropores in the networks. The fluorescent sensing properties of TTPDP and TDTPAP for the nitroaromatic compounds (NACs) were studied. TTPDP and TDTPAP have good fluorescence

收稿日期: 2024-10-02; 修回日期: 2024-11-18

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金(2024AH051141, 2023AH040406, 2022AH052545)

* 通讯作者: 任丽英, 硕士, 副教授, 研究方向: 多孔有机聚合物的制备和性能研究, E-mail: liying-ren@163.com
网络首发时间: 2025-04-23

properties either in the solid state or dispersed in the solvent. The TTPDP and TDTPAP are easily dispersed in N, N-dimethylformamide (DMF) and 1, 4-dioxane (DOX) and can emit bright cyan fluorescence under UV light at 365 nm, which is basically consistent with the colors in the CIE diagrams. Both TTPDP and TDTPAP can detect picric acid (PA) and *o*-nitrophenol (*o*-NP) in real time, showing high sensitivity and selectivity. The quenching coefficient (K_{sv}) of TTPDP to PA and TDTPAP to *o*-NP are 1.59×10^4 and $7.80 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, with the limit of detection (LODs) of 2.82×10^{-12} and $1.92 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. The mechanisms of TTPDP and TDTPAP fluorescence sensing PA and *o*-NP were explored by theoretical calculations using the program Gaussian 09 D. 01 at the B3LYP/6-31G level and contrasting the UV-visible spectra of the analytes and the fluorescence spectra of the 1, 6-disubstituted pyrene-based CMPs. TTPDP fluorescence sensing PA is the result of the combined action of electron transfer and energy transfer processes, whereas TDTPAP fluorescence detecting to *o*-NP is only the electron transfer process. 1, 6-Disubstituted pyrene-based CMPs have potential applications for the detection of NACs in environmental pollutants.

Key words: conjugated microporous polymers; 1, 6-disubstituted pyrene; fluorescence sensing; picric acid; *o*-nitrophenol

苦味酸(PA)和邻硝基苯酚(*o*-NP)等硝基酚是主要的硝基芳香族化合物(NACs), 它们既是危险的爆炸物, 又是主要的污染物^[1-2]。作为重要的化工原料, PA和*o*-NP广泛应用于医药、染料、炸药、香料等精细化工行业, 且应用时会产生大量的废水。由于硝基的吸电子效应, 此类物质很难生物降解, 因而会构成重大的健康风险, 如皮肤和眼睛损伤, 以及器官损伤^[3-4]。联合国环境保护总署已将其列入“优先控制污染物名单”, 并规定其在水中的最大浓度应小于 $1.0 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[5]。因此, 建立简单、快速、准确的检测PA和*o*-NP的方法对保护环境和人类健康具有重要意义。目前测定硝基苯酚的常用方法有流动注射分析法、光谱分析法、高效液相色谱法和毛细管电泳法, 但是这些方法大多存在仪器昂贵、操作繁琐、分析成本高的缺点^[4, 6-9]。荧光技术具有高灵敏度、高成本效益、实用、便携和易于操作等优点^[4, 10], 在硝基酚的检测方面具有广泛的应用前景。

近些年, 多孔有机聚合物(POPs)引起了人们的广泛关注。在气体的分离吸附、非均相催化、光电材料和化学传感等领域, POPs有潜在的应用前景。POPs种类繁多, 包括共价有机骨架(COFs)、共轭微孔聚合物(CMPs)、自具微孔聚合物(PIMs)、超交联微孔聚合物(HCPs)、共价三嗪基骨架(CTFs)等^[11]。其中CMPs凭借其稳定的微孔、较大的比表面积、扩展的共轭 π 键和大量的作用位点在荧光传感等方面得到人们的关注^[11-12]。目前已有较多荧光基团用于CMPs构建, 并应用于荧光传感检测硝基酚, 如芘^[4, 9]、三苯胺^[13-14]等。芘作为一种高效的发色团, 具有优良的荧光量子产率和高效的准分子发射, 已有许多基于芘衍生物的CMPs应用于荧光传感器。芘衍生物的取代位置不同, 所得的CMPs结构不同, 荧光传感性能也不同(图1)。人们多用1, 3, 6, 8-四取代芘结构性砌块制备CMPs, 也有一些1, 3, 6, 8-四取代芘用于荧光传感NACs^[4, 9, 15-21]。虽然有少量的2, 7-二取代芘基POPs^[22]、1, 3-二取代芘基POPs^[23]、1, 6-双取代芘基CMPs^[13, 15]的研究, 但是鲜见其荧光传感检测NACs的报道^[15, 22]。

由于1, 6-二取代芘的不对称结构可以增加自由体积, 防止堆积引起的荧光猝灭, 推测含有1, 6-二取代芘基的CMPs具有良好荧光传感性能。据此合成了1, 6-二取代芘基CMPs, 并对其进行结构表征和形貌分析, 研究了其稳定性和孔性能, 同时探索了其碘吸附性能及荧光传感碘的性能^[13]。本研究主要考察了三嗪-1, 6-二苯胺基芘共聚物(TTPDP)和三嗪-1, 6-三苯胺基芘共聚物(TDTPAP)荧光传感检测PA和*o*-NP的性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1, 6-二溴芘购于Fluorochem. 有限公司(Fluorochem. Ltd), 二苯胺、4-(二苯胺基)苯硼酸(DPAPB, 98%)购于百灵威科技有限公司(J & K Scientific LTD), 邻二氯苯和2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪(TCT)、N, N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.0%)、1, 4-二氧六环(DOX)、乙醇(EtOH)、四氢呋喃(THF)、氯仿

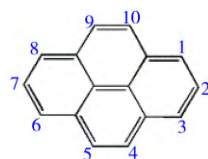


图1 芘的序列号

Fig. 1 The serial numbers of pyrene

(CLF)、丙酮(ACE)、乙腈(ACN)、无水硫酸钠、邻硝基苯酚、苦味酸、4-硝基甲苯(*p*-NT)、2, 4-二硝基甲苯(DNT)、1, 4-二硝基苯(*p*-DNB)、1, 3-二硝基苯(*m*-DNB)、碳酸钠购于阿拉丁化学有限公司(Aladdin Chemistry Co. Ltd.)。

iS50FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Nicolet), Avance III400NMR 光谱仪(Bruker), 固态 ^{13}C CP/MAS NMR(Bruker AVANCE III 400 WB), Vario EL III 分析仪(德国 Elementar), 950UV-Vis 分光光度计(PerkinElmer Lambda), XRD600 衍射仪(Rigaku), STA409PC 热重分析仪(德国耐驰), S-3400N 扫描电子显微镜(日本 Hitachi), LS55 荧光光谱仪(PerkinElmer Lambda)。

1.2 实验过程

共轭微孔聚合物 TTPDP 和 TDTPAP 的合成路线如图 2 所示。结构性砌块 1, 6-二苯胺基萘(TPDP)和 1, 6-三苯胺基萘(DTPAP)及共轭微孔聚合物 TTPDP 和 TDTPAP 的合成参考文献^[13]。

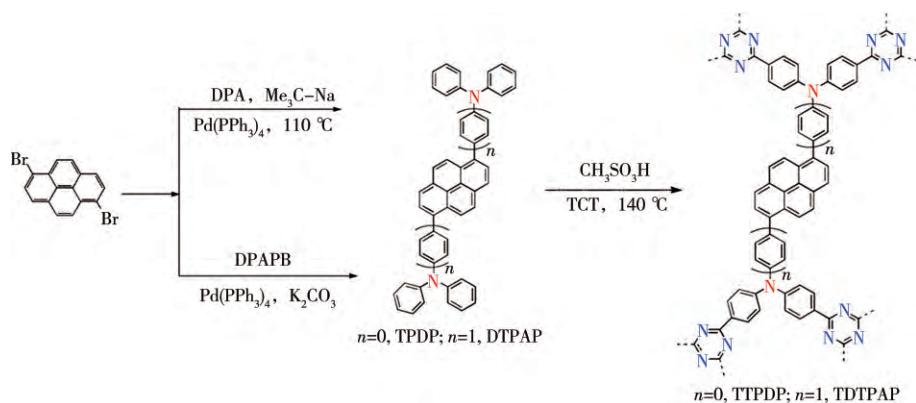


图2 TTPDP和TDTPAP的合成路线

Fig. 2 Synthetic routes of TTPDP and TDTPAP

TTPDP和TDTPAP的合成如下:

TTPDP: 将 TCT (1.6 mmol)、TPDP (1.2 mmol) 溶解在 12 mL 干燥的邻二氯苯中, 加入甲磺酸 ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) (16.8 mmol) 溶液, 升温至 140 °C, 保持 48 h。趁热过滤, 沉淀分别用甲醇、THF 和丙酮索氏提取各 24 h, 真空干燥。黑色固体即为目标产物(TTPDP), 产率为 84.85%。

TDTPAP 用相同的方法制备, 获得了黑色的粉末, 产率为 82.17%。

2 结果与讨论

2.1 1, 6-二取代萘基 CMPs 的结构表征、形貌分析和孔性能

合成了结构性砌块 TPDP 和 DTPAP 及相应的 1, 6-二取代萘基 CMPs (TTPDP 和 TDTPAP), 对其进行结构表征、形貌分析, 并研究了其孔性能^[13]。通过 FT-IR 光谱、固态 ^{13}C 核磁共振、固态紫外-可见吸收光谱获得 1, 6-二取代萘基 CMPs 官能团的位置及其存在的扩展共轭结构。1, 6-二取代萘基 CMPs 不溶于各种有机溶剂和水, 具有良好的化学稳定性。热重分析(TGA)显示 TTPDP 和 TDTPAP 的分解温度分别为 563、573 °C, 粉末 X 射线衍射(PXRD)测量表明 1, 6-二取代萘基 CMPs 网络是无定形的, 扫描电镜(SEM)图像显示 1, 6-二取代萘基 CMPs 由块状物组成。通过在 77.3 K 下对 1, 6-二取代萘基 CMPs 进行氮吸附-解吸测量, 研究了其孔性能。TTPDP 和 TDTPAP 分别符合 I 型和 II 型气体吸附等温线且脱附等温线有一些滞后现象。TTPDP 和 TDTPAP 的微孔直径分别为 1.88、1.22 nm 左右, BET 表面积分别为 187.5、695.2 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $V_{0.1}/V_{\text{tot}}$ 值高于 0.40, 表明微孔在网络中占主导地位。由于两者均含有 1, 6-二取代萘的基元, 其分子结构具有高度刚性和扭曲性。

2.2 固体荧光

按照固体荧光的操作步骤对结构性砌块 TPDP 和 DTPAP 进行测试得到 TTPDP 和 TDTPAP 的固态激发光谱和发射光谱。由图 3 可知, TTPDP 和 TDTPAP 的波长比结构性砌块 TPDP 和 DTPAP 的波长长, 这主要是由于 TTPDP 和 TDTPAP 的共轭性能增强, 引起其荧光发射波长产生红移所致。同时, TTPDP 和 TDTPAP 的荧光强度分别比结构性砌块 TPDP 和 DTPAP 高, 说明其含有丰富的共轭结构, 有利于电子的

传输, 这使得 TTPDP 和 TDTPAP 的荧光强度比单体要高很多^[22,24]。

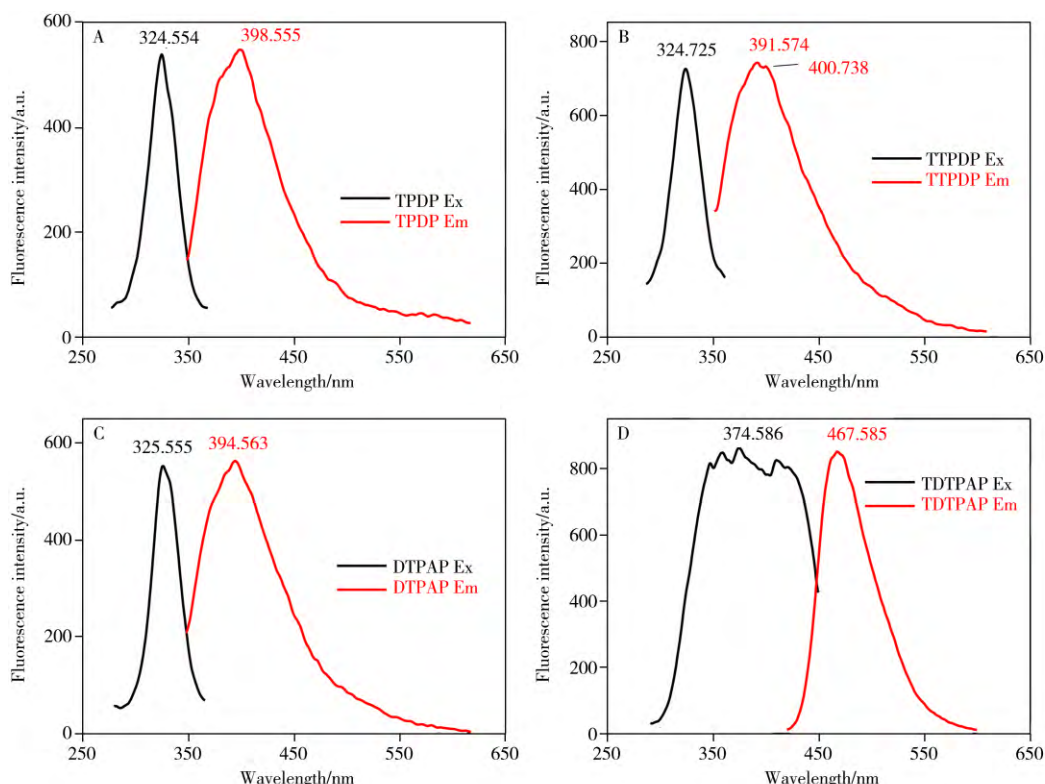


图3 结构性砌块和对应的 1, 6-二取代茈基 CMPs 的固体荧光激发光谱(黑线)和荧光发射光谱(红线)

Fig. 3 Solid fluorescence excitation spectra (black line) and fluorescence emission spectra (red line) of the building blocks and the corresponding 1, 6-disubstituted pyrene-based CMPs

A. TTPDP, B. TTPDP, C. DTPAP, D. TDTPAP

2.3 实验条件的优化

2.3.1 溶剂、波长的影响 将 TTPDP 和 TDTPAP 分别分散在 ACN、ACE、DMF、DOX、THF、CLF、EtOH 等常见有机溶剂中, 测定分散液的荧光光谱。经过检测、对比发现, 对于 TTPDP 的分散液, 在 350 nm 激发波长下, DMF 分散液的荧光强度最大; THF、ACE、DOX 和 EtOH 分散液表现出较高的荧光强度, 而 ACN 和 CLF 分散液的荧光强度很弱(图 4A)。在 380 nm 激发波长下, TDTPAP 分散于 DOX 的荧光强度最高, THF 和 CLF 的分散液有较强的荧光出现(图 4B)。在 365 nm 的紫外光激发下, TTPDP 仅在 DMF 的分散液中发出青色荧光, TDTPAP 在 DMF、CLF、DOX 和 THF 的分散液中发出明亮的青色荧光(图 4 插图)。这是因为 TTPDP 与 DMF、TDTPAP 与 DOX 的相互作用比其他溶剂大, 网络更大程度上被硬化, 由于键旋转的灵活性导致的非辐射能量损失受到限制, 减少了 π - π 堆叠, 阻碍了分子间相互作用引起的自猝灭。因此, TTPDP 在 DMF、TDTPAP 在 DOX 溶液相中获得了较强的发光特性^[9,25]。

图 5A 为 TTPDP 的 DMF 分散液在 365 nm 波长激发下的 CIE 图, 与图 4 中的颜色基本一致, 为青色荧光。图 5B 为 TDTPAP 的分散液在 380 nm 激光下的 CIE 图和 365 nm 紫外灯下的荧光图片, CIE 图中的颜色和照片颜色存在一些差异可能是激发波长不一致导致的^[26]。

2.3.2 响应时间 将 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PA 加入到 TTPDP 的 DMF 分散液中或将 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 *o*-NP 加入到 TDTPAP 的 DOX 分散液中, 每隔 20 s 测试一次荧光强度, 连续测试 3 min。如图 6 所示, 加入 PA 或 *o*-NP 后分散液的荧光迅速猝灭, 且随着时间的变化荧光强度未发生明显改变, 这是由于微孔结构促进了 NACs 的扩散, 1, 6-二取代茈基 CMPs 的共轭结构有利于电子的快速迁移, 从而提高了对 NACs 的响应速率。这表明 TTPDP 和 TDTPAP 作为荧光探针检测 PA 或 *o*-NP 具有实时性和稳定性, 有实际应用的潜力^[9,27-28]。

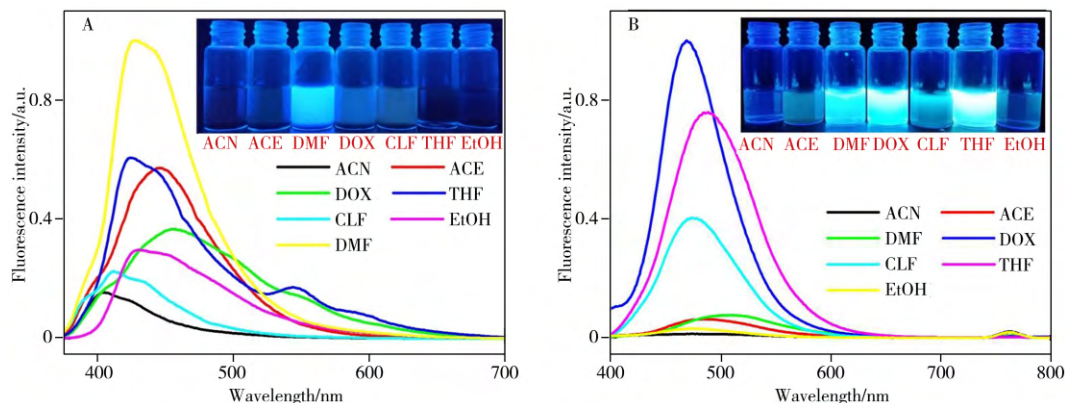


图4 分散在不同溶剂中的CMPs的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra of the 1, 6-disubstituted pyrene-based CMPs dispersed in different solvents
A. TTPDP: $\lambda_{ex} = 350$ nm, B. TDTPAP: $\lambda_{ex} = 380$ nm; insets: the fluorescence photographs of the 1, 6-disubstituted pyrene-based CMPs dispersed in different solvents, where fluorescence is excited under 365 nm using a portable UV lamp

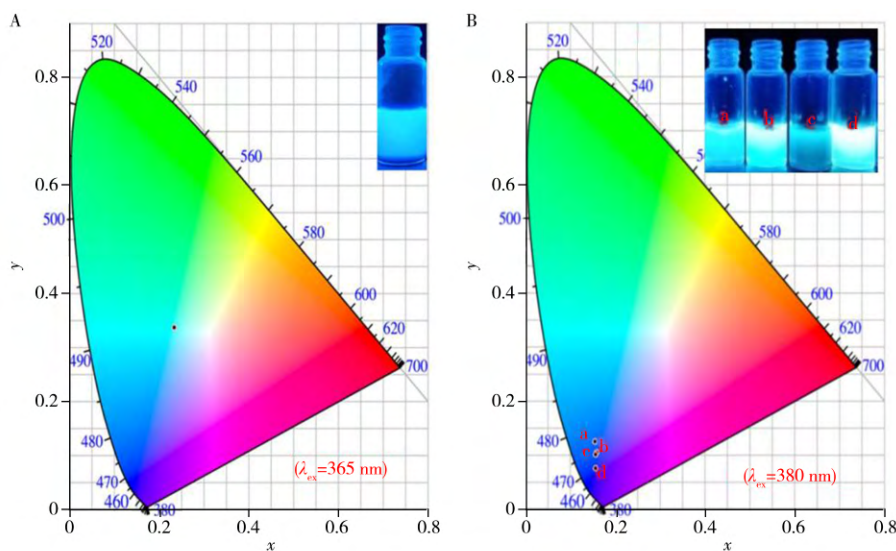


图5 TTPDP在DMF中于365 nm光激发下的CIE图(A), TDTPAP在DMF(a)、DOX(b)、THF(c)和CLF(d)中于380 nm光激发下的CIE图(B)

Fig. 5 A CIE diagram of TTPDP in DMF under excitation at 365 nm(A), CIE diagrams of TDTPAP in DMF(a), DOX(b), THF(c) and CLF(d) under excitation at 380 nm(B)

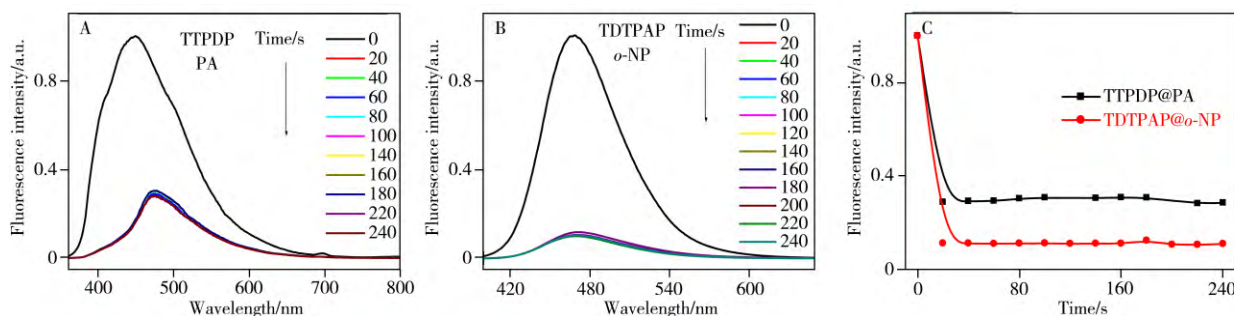


图6 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PA加入到TTPDP的DMF分散液中荧光强度变化($\lambda_{ex} = 350$ nm)(A), $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ o-NP加入到TDTPAP的DOX分散液中荧光强度变化($\lambda_{ex} = 380$ nm)(B), TTPDP分散在DMF中、TDTPAP分散在DOX中的荧光最大值随时间的变化(C)

Fig. 6 Changes of fluorescence intensity for $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PA added to TTPDP dispersed in DMF($\lambda_{ex} = 350$ nm)(A) and $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ o-NP added to TDTPAP dispersed in DOX($\lambda_{ex} = 380$ nm)(B), and plots of the fluorescence maximum of TTPDP dispersed in DMF and TDTPAP dispersed in DOX over time(C)

2.4 灵敏性

在TTPDP的DMF分散液中或TDTPAP的DOX分散液中, 加入不同的NACs(DNT、*m*-DNB、PA、*o*-

NP、*p*-NT、*p*-DNB、NB、*m*-NP、*p*-NP 和 DNP)，对 TTPDP 进行荧光猝灭。由图 7 可知，TTPDP 对 DNT、*m*-DNB、*p*-NT、*p*-DNB、NB 和 *p*-NP 的传感能力较低，对 *o*-NP、DNP、*m*-NP 和 PA 的传感能力较高，且相较而言，对 PA 的传感能力最强。TDTPAP 对 *o*-NP 的荧光传感能力较高，而对其余 NACs 的荧光传感能力较低。在较低浓度范围内，进一步使用 Stern-Volmer 方程 ($I_0/I=1+K_{SV}[A]$) 计算 TTPDP 对 PA 或 TDTPAP 对 *o*-NP 的猝灭系数 (K_{SV})^[1-2, 9, 26, 29-30]。如图 7 和表 1 所示，在低浓度范围内 TTPDP 与 PA、TDTPAP 对 *o*-NP 之间的 S-V 曲线呈近似线性关系，TTPDP 对 PA 或 TDTPAP 对 *o*-NP 的 K_{SV} 分别为 1.59×10^4 、 $7.80 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，检出限分别为 2.82×10^{-12} 、 $1.92 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与其它蒽基 POPs 荧光传感器的灵敏性相当 (表 2)。

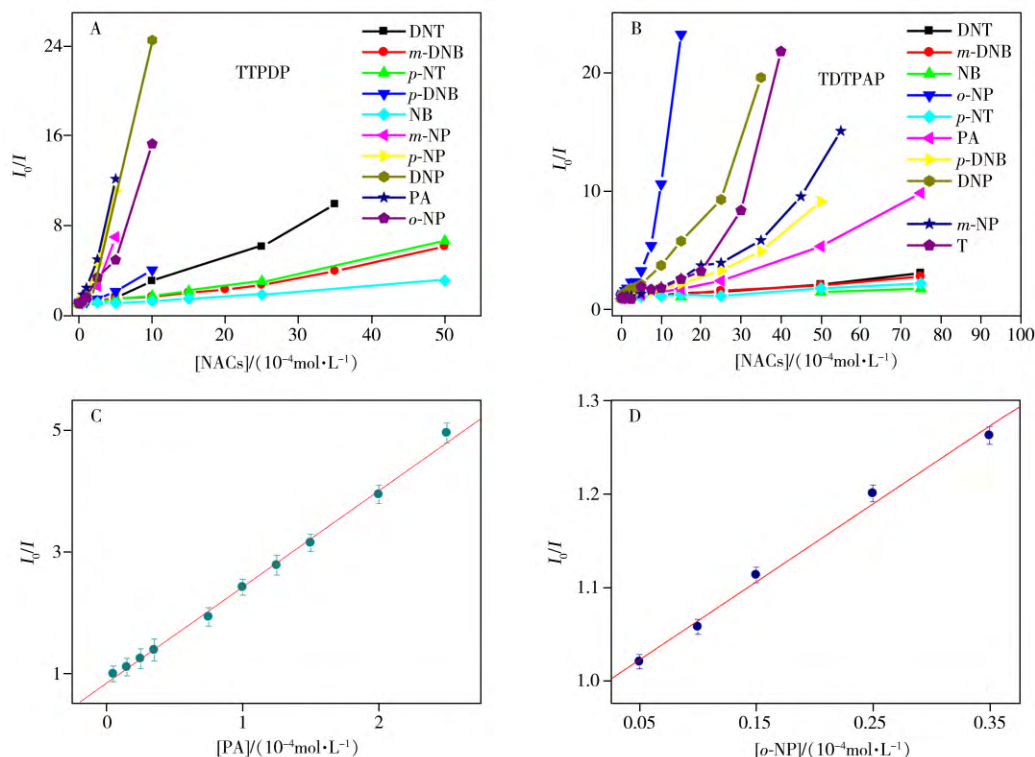


图 7 TTPDP(A) 和 TDTPAP(B) 的相对荧光强度 (I_0/I) 随 NACs 浓度的变化曲线; TTPDP 对 PA(C) 及 TDTPAP 对 *o*-NP(D) 的荧光猝灭 S-V 图

Fig. 7 Curves of relative fluorescence intensity (I_0/I) of TTPDP(A) and TDTPAP(B) with the concentrations of NACs; plots of fluorescence quenching S-V of TTPDP for PA(C) and TDTPAP for *o*-NP(D)

表 1 不同分析物的 S-V 方程

Table 1 S-V equations for TTPDP to PA and TDTPAP to *o*-NP

1, 6-Disubstituted pyrene-based CMPs	S-V equation	Correlation coefficient(r)	Linear range/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	LOD/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
TTPDP	$I_0/I=0.829\ 6+1.59 \times 10^4[\text{PA}]$	0.998 4	$5 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-4}$	2.82×10^{-12}
TDTPAP	$I_0/I=0.981\ 8+8.29 \times 10^3[o\text{-NP}]$	0.995 9	$5 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-5}$	1.92×10^{-10}

2.5 选择性和竞争性

为了考察 1, 6-二取代蒽基 CMPs 荧光传感检测 PA 和 *o*-NP 的实际应用，进行了 1, 6-二取代蒽基 CMPs 的选择性和竞争性实验。在 TTPDP 的 DMF 分散液中分别加入 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NACs，或在 TDTPAP 的 DOX 分散液中分别加入 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NACs。图 8 结果显示，一些硝基酚类 (PA、DNP、*m*-NP 和 *p*-NP) 对 TTPDP 的荧光强度有较大影响，TDTPAP 对 *o*-NP 具有高选择性。在含有 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PA 的 TTPDP 分散液或含有 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *o*-NP 的 TDTPAP 分散液中，加入等量的其他 NACs，以测试在其它 NACs 存在时荧光的变化 (图 9)。可以看出，加入 NACs 后，除 DNP 和 *p*-NP 对 TTPDP 荧光检测 PA 的影响较大外，其它 NACs 的影响较小。除 PA、*p*-DNB 和 *p*-NP 对 TDTPAP 荧光检测 *o*-NP 有较大影响外，其它 NACs 对 TDTPAP 的荧光强度影响较小。选择性和竞争性实验表明，1, 6-二取代蒽基 CMPs 具有很好的传感性能^[1-2, 9]。

表2 萘基CMPs荧光测定NACs的 K_{sv} 和检出限Table 2 Summary of K_{sv} and LODs of pyrene-based CMPs for the determination of NACs

POPs : NACs	BET / (m ² ·g ⁻¹)	K_{sv} / (L·mol ⁻¹)	LOD / (mol·L ⁻¹)	Ref.
C=C-COF : PA	465	—	4×10^{-7}	[4]
Py-HP COF : PA	547.80	—	4.1×10^{-7}	[9]
TPATTh-TPy : PA	158	7.80×10^4	3.85×10^{-11}	[15]
TPATTh-DPy : DNP	1123	3.04×10^4	4.92×10^{-11}	
Pythz-COF : PA	1571.1	7.90×10^4	2.4×10^{-6}	[16]
Pyaph-COF : PA	293.3	3.90×10^4	2.49×10^{-5}	
CMP2 : PA	806	—	3.23×10^{-8}	[17]
CTF-Py : PA	508	5.98×10^4	—	[18]
3D-Py-COF : PA	1290	3.1×10^4	—	[20]
Py-Azine COF : PA	1210	7.8×10^4	—	[21]
Py-Azine COF : DNP	1210	2.1×10^4	—	
Py-Azine COF : DNT	1210	9.1×10^2	—	
Py-Imine COF : PA	2423	—	—	
COP-615 : PA	138.75	2.51×10^5	—	[22]
TTPDP : PA	187.5	1.59×10^4	2.82×10^{-12}	This work
TDTAP : o-NP	695.2	8.29×10^3	1.92×10^{-10}	

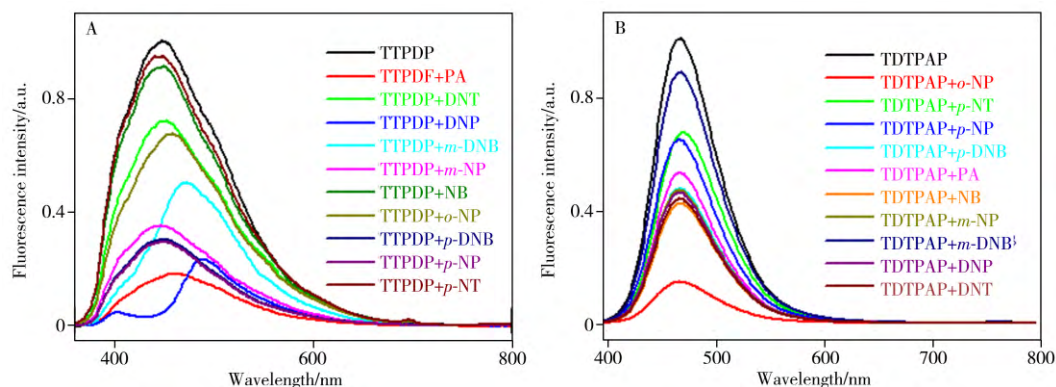


图8 TTPDP在DMF分散液中的选择性(A)及TDTAP在DOX分散液中的选择性(B)

Fig. 8 Selectivity of the dispersion of TTPDP in DMF (A) and the dispersion of TDTAP in DOX (B)

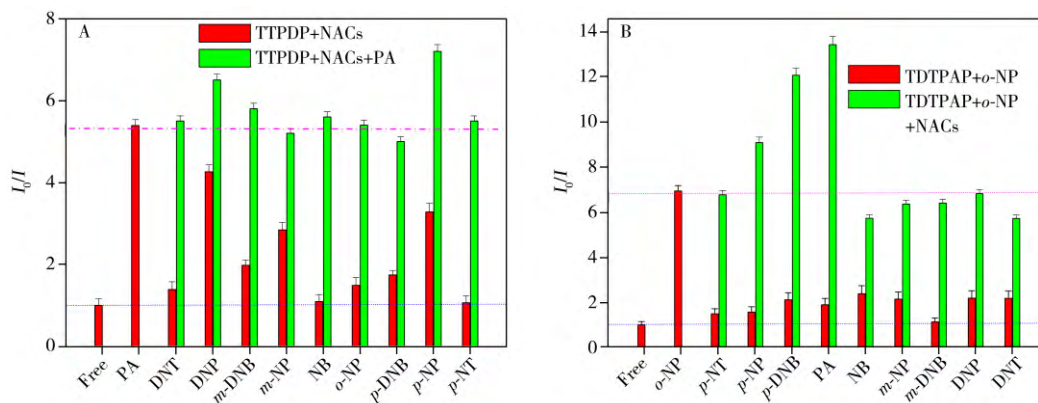
A. [NACs]= 2.5×10^{-4} mol·L⁻¹; B. [NACs]= 5.0×10^{-4} mol·L⁻¹

图9 TTPDP在DMF分散液中的选择性和竞争性(A)及TDTAP在DOX分散液中的选择性和竞争性(B)

Fig. 9 Selectivity and competitiveness of the dispersion of TTPDP in DMF (A) and the dispersion of TDTAP in DOX (B)

A. [NACs]=[PA]= 2.5×10^{-4} mol·L⁻¹, B. [NACs]=[o-NP]= 5.0×10^{-4} mol·L⁻¹

2.6 传感机理

荧光猝灭指的是荧光分子与其它分子发生作用而出现的光度降低、发光时间缩短甚至停止发光的现象。荧光猝灭一般由光诱导电子转移(PET)和共振能量转移(RET)等过程引起。PET是指在光诱导下,电子发生分子内或者分子间转移,处于激发的电子给体或电子受体在发生电子转移后荧光发生猝灭的过程。用B3LYP/6-31G水平的Gaussian 09 D.01程序(免费)计算了最低未占据分子轨道(LUMO)能级,计算结果表明,PA的LUMO值为-3.898 eV,远低于TTPDP的LUMO能级(-2.026 eV);o-NP的

LUMO能级为 -2.711 eV , 低于TDPAP的LUMO能级(-2.060 eV), 这为电子的转移提供了强大的驱动力。激发后, 电子从TDPAP或TDPAP转移到PA或 o -NP的LUMO轨道上, TDPAP和TDPAP与分析物(PA或 o -NP)发生电子转移后, TDPAP和TDPAP骨架带正电荷, PA或 o -NP带负电荷, 二者通过静电相互作用形成复合物, 导致猝灭现象, 说明在荧光猝灭过程中存在电子转移机制(图10)^[31]。为了验证这一猜想, 采用高斯方法对TDPAP和PA、TDPAP和 o -NP复合物的轨道分布和能级进行了理论计算, 如图10A所示, TDPAP和TDPAP的LUMO与HOMO之间的带隙分别为 3.285 、 3.211 eV , 而复合物的带隙分别减小到 0.925 、 1.311 eV 。在光激发下, CMPs的HOMO轨道电子被激发到LUMO轨道, 然后转移到分析物未被占用的LUMO轨道。非辐射弛豫过程导致荧光猝灭, 归因于光诱导的电子转移机理(PET)^[9]。

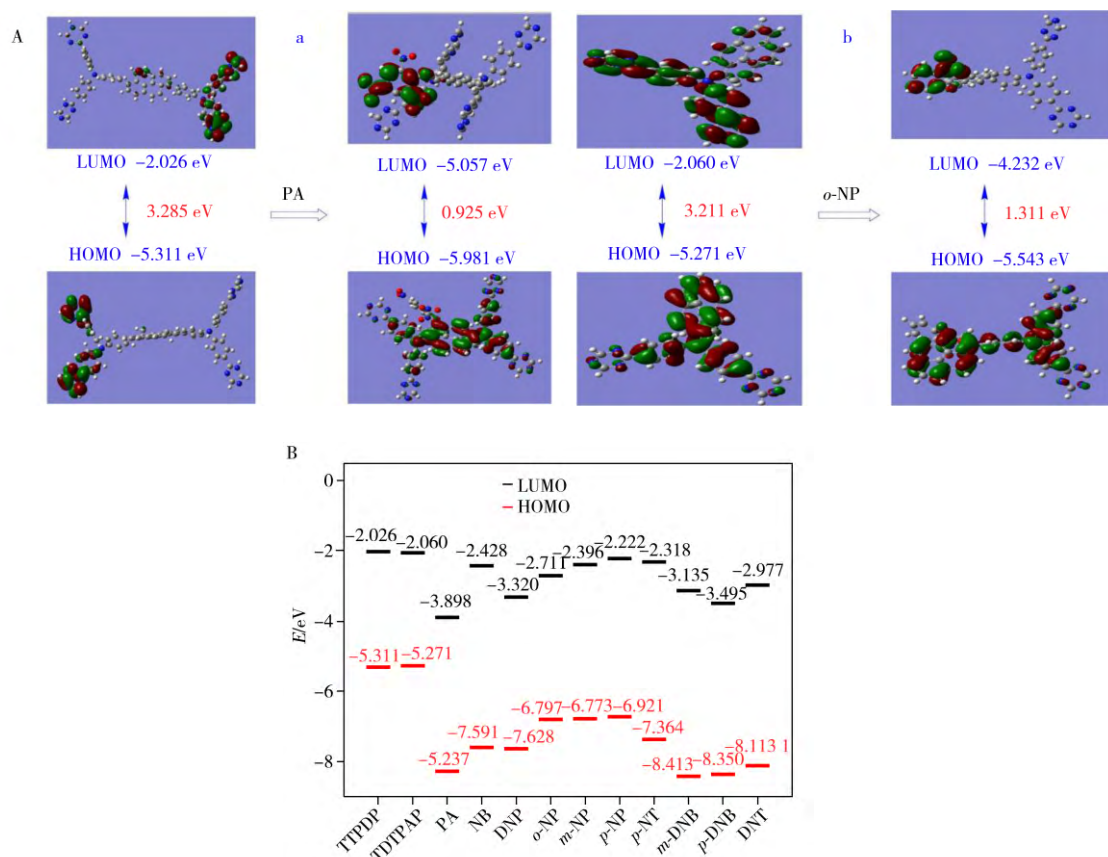


图10 TDPAP(a)和TDPAP(b)传感前后的HOMO和LUMO轨道图和能级(A), TDPAP、TDPAP和NACs的HOMO和LUMO能级(B)

Fig. 10 The HOMO and LUMO energy level diagrams and energy levels of TDPAP(a) and TDPAP(b)(A), the HOMO and LUMO energy levels of TDPAP, TDPAP and NACs(B)

通过测定NACs在DMF中的吸收光谱, 并与TDPAP的发射光谱进行比较, 研究其间的猝灭机理^[23]。如图11A所示, PA和DNP的吸收光谱与TDPAP的荧光光谱之间存在较多的重叠, 表明PA和DNP与TDPAP之间存在能量转移, 而其它NACs的吸收光谱(如 o -NP)与TDPAP的荧光光谱之间存在的重叠较少(图11B), 这也可能是DNP相较于 o -NP有更强猝灭效果的原因。

通过测定NACs在DOX中的吸收光谱, 并与TDPAP的荧光光谱进行比较, 研究其猝灭机理。如图11B所示, o -NP的紫外吸收光谱与TDPAP的荧光光谱之间的重叠较少, 这意味着 o -NP和TDPAP之间不存在能量转移, 这也是TDPAP荧光传感 o -NP灵敏性较低的原因之一。而PA和DNP的紫外吸收光谱与TDPAP的荧光光谱之间存在较多重叠, 意味着PA和DNP与TDPAP之间存在能量转移, 也是PA干扰TDPAP荧光检测 o -NP的重要原因^[1,31]。从图11还可以看出, TDPAP的荧光光谱不仅与PA和DNP的紫外光谱有较大的重叠, 而且还与 o -NP、 m -NP、DNT和 p -NP的紫外光谱有一定的重叠, 而TDPAP的荧光光谱只与PA和DNP的紫外光谱有一定的重叠, 故TDPAP对 o -NP具有高选择性。

PET效应通过分子轨道能级进行判断, RET效应通过传感器的荧光光谱与分析物紫外光谱的重叠情况进行判断。由于TTPDP和TDTPAP的LUMO值均高于PA或*o*-NP的LUMO值, 故TTPDP与PA之间、TDTPAP与*o*-NP之间均有发生电子转移的趋势。由于选择的分散溶剂不同, TTPDP和TDTPAP的荧光光谱与分析物的紫外光谱不同, 其重叠情况也不同: TTPDP的荧光光谱与PA的紫外光谱重叠较多, 二者有能量转移过程; TDTPAP的荧光光谱与*o*-NP的紫外光谱几乎没有重叠, 二者之间没有能量转移过程。故TTPDP和TDTPAP的检测机理不同。

此外TTPDP或TDTPAP骨架中的氮原子与PA或*o*-NP羟基之间的氢键也大大增强了荧光猝灭作用^[1-2,9,21,29,32]。在TTPDP分散液中, *p*-NP、DNP与PA共存后猝灭效果大幅增加; 在TDTPAP分散液中, *p*-NP、*p*-DNB、PA与*o*-NP共存后猝灭效果大幅增加。推测这可能是由能量转移(光谱重叠, 如PA)、氢键相互作用(如PA和*p*-NP)、电子转移等多种作用引起。

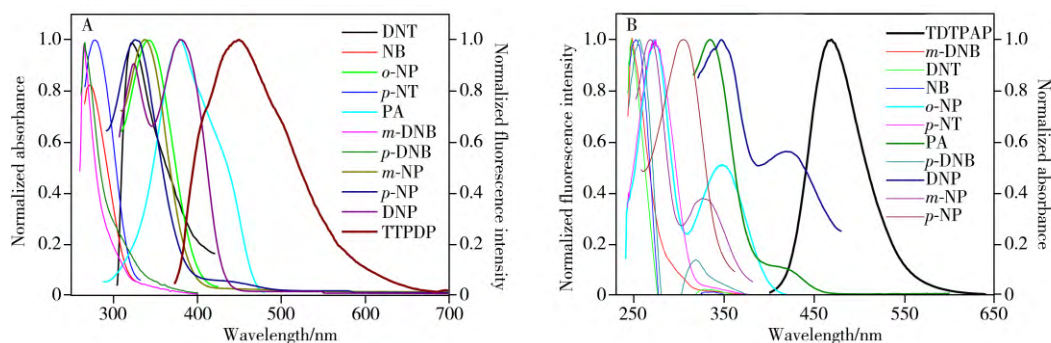


图11 DMF中NACs的吸收光谱和TTPDP的荧光光谱($\lambda_{\text{ex}}=350\text{ nm}$)(A)及DOX中NACs的吸收光谱和TDTPAP的荧光光谱($\lambda_{\text{ex}}=380\text{ nm}$)(B)

Fig. 11 The absorption spectra of NACs and fluorescence spectra of TTPDP in DMF($\lambda_{\text{ex}}=350\text{ nm}$)(A) and the absorption spectra of NACs and fluorescence spectra of TDTPAP in DOX($\lambda_{\text{ex}}=380\text{ nm}$)(B)

3 结 论

利用简单的Friedel-Crafts芳基化聚合反应, 以1, 6-二取代茈衍生物(TPDP和DTPAP)为原料, 合成了两种1, 6-二取代茈基共轭微孔聚合物(TTPDP和TDTPAP)。TTPDP和TDTPAP具有优异的热稳定性、适当的孔性能和共轭性能, 能分别分散在DMF和DOX中, 在365 nm紫外光照射下可发出明亮的青色荧光。TTPDP或TDTPAP可实时检测PA或*o*-NP, 并表现出较高的灵敏性和选择性。TTPDP荧光检测PA是电子转移和能量转移共同作用的结果, TDTPAP荧光检测*o*-NP存在电子转移机理。该研究为环境中硝基芳香族化合物的荧光检测提供了方法参考, 具有重要的理论意义和现实意义。

参考文献:

- [1] Mondal B, Das G. *React. Funct. Polym.*, **2024**, 194: 105800.
- [2] Shen X Q, Yan B. *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12(11): 6455-6464.
- [3] Danis E Y, Bakhsh E M, Akhtar K. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2020**, 159: 276-286.
- [4] Tan X P, Yang C Q, Xie Y L, Gou Q, Zhang R L, Ao E, Zhou X M, Chen Z A, Wang Q, Fu L. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2024**, 7(14): 16789-16798.
- [5] Zhou H F, Li S X, Wu Y J, Chen D J, Li Y H, Zheng F Y, Yu H W. *Sens. Actuators B*, **2016**, 237: 487-494.
- [6] Deng P H, Liang J L, Chen D E, Cai F, Li Q Y, Wang T. *J. Instrum. Anal.* (邓培红, 梁姣丽, 陈冬儿, 蔡芬, 黎秋燕, 王婷. 分析测试学报), **2018**, 3(2): 204-210.
- [7] Jiang L, Liang J Y, Wang Y T, Bao L C, Wu Y, Zheng Y G, Xia G P, Zhang X L, Zhang Q C. *J. Instrum. Anal.* (姜丽, 梁峻毅, 王玉彤, 鲍林春, 吴韵, 郑玉国, 夏光平, 张小兰, 张仟春. 分析测试学报), **2020**, 39(9): 1065-1072.
- [8] Wang Q Z, Li R, Zhao Y J, Zhe T T, Bu T, Liu Y N, Sun X Y, Hu H F, Zhang M, Zheng X H, Wang L. *Talanta*, **2020**, 219: 121255.
- [9] Huo T Y, He Y. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2024**, 16: 21233-21241.
- [10] Chen C C, Deng C H, Liu R Y, Chen L J. *J. Instrum. Anal.* (陈畅畅, 邓崇海, 刘仁勇, 陈丽娟. 分析测试学报), **2024**, 43(2): 351-360.
- [11] Yuan D, Lu W, Zhao D. *Adv. Mater.*, **2011**, 32: 3723-3725.
- [12] Liu X M, Xu Y H, Jiang D L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(21): 8738-8741.

- [13] Geng T M, Zhang C, Hu C, Liu M, Fei Y T, Xia H Y. *New J. Chem.*, **2020**, 44: 2312–2320.
- [14] Geng T M, Zhu Z M, Zhang W Y, Wang Y. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5: 7612–7617.
- [15] Zhang Y X. *J. Solid State Chem.*, **2023**, 318: 123736.
- [16] Jiang S, Meng L C, Lv M X, Bai F Y, Tian W J, Xing Y H. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2023**, 348: 112408.
- [17] Gao R R, Wei X S, Zhao W, Xie A M, Dong W. *Anal. Chim. Acta*, **2022**, 1192: 339343.
- [18] Cheng G, Wang K W, Wang S Y, Guo L P, Wang Z J, Jiang J X, Tan B E, Jin S B. *Sci. China Mater.* (程光, 王科伟, 汪圣尧, 郭莉萍, 王梓鉴, 蒋加兴, 谭必恩, 金尚彬. 中国科学材料), **2021**, 64(1): 149–174.
- [19] Wang D X, Feng S Y, Liu H Z. *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22: 14319–14327.
- [20] Lin G Q, Ding H M, Yuan D Q, Wang B S, Wang C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138: 3302–3305.
- [21] Dalapati S, Jin S, Gao J, Xu Y, Nagai A, Jiang D J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135: 17310–17313.
- [22] Guo L, Cao D P, Yun J, Zeng X F. *Sens. Actuators B*, **2017**, 243: 753–760.
- [23] Xia L X, Zhang H C, Feng B, Yang D Q, Bu N S, Zhang Y B, Yan Z J, Li Z N, Yuan Y, Zhao X J. *Chem. J. Chin. Univ.* (夏立新, 张红翠, 冯彬, 杨东奇, 布乃顺, 赵云波, 闫卓君, 李樟楠, 元野, 赵晓君. 高等学校化学学报), **2019**, 40(12): 2456–2464.
- [24] Wang M, Zhang H T, Guo L, Cao D P. *Sens. Actuators B*, **2018**, 274: 102–109.
- [25] Geng T M, Li D K, Zhu Z M, Zhang W Y, Ye S N, Zhu H, Wang Z Q. *Anal. Chim. Acta*, **2018**, 1011: 77–85.
- [26] Mohamed M G. *Colloids Surf. A*, **2024**, 680: 132675.
- [27] Wang M, Gao M J, Deng L L, Kang X, Zhang K L, Fu Q F, Xia Z N, Gao D. *Microchem. J.*, **2020**, 154: 104590.
- [28] Li Y K, He Y L, Guo F Y, Zhang S P, Liu Y Y, Lustig W P, Bi S M, Williams L J, Hu J, Li J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(30): 27394–27401.
- [29] Ejaz M, Mohamed M G, Kuo S W. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(15): 9170–9179.
- [30] Zhang Y, Wang G. *Spectrochim. Acta A*, **2024**, 318: 124483.
- [31] Guo L, Zeng X F, Cao D P. *Sens. Actuators B*, **2016**, 226: 273–278.
- [32] Chen Z, Chen M, Yu Y L, Wu L M. *Chem. Commun.*, **2017**, 53: 1989–1992.

(责任编辑: 盛文彦)