有机半导体荧光传感材料及危险化学品检测应用

徐炜, 贺庆国*, 程建功*

中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 传感技术国家重点实验室, 上海 200050

*通讯作者, E-mail: hqg@mail.sim.ac.cn; jgcheng@mail.sim.ac.cn

收稿日期: 2019-06-19; 接受日期: 2019-07-13; 网络版发表日期: 2019-11-18

国家重点研发计划(编号: 2016YFA0200800)和国家自然科学基金(编号: 61831021, 61771460, 51641307)资助项目

摘要 荧光传感材料作为有机半导体光电功能材料的重要组成部分之一, 以其灵敏度高、选择性强、响应速度快等优势, 成为当前化学传感领域的一个研究热点, 近年来在反恐、禁毒等领域有着广泛的应用. 然而目前, 对荧光敏感材料各项性能参数的设计与优化, 依然存在着经验性问题, 需要基于构效结合思维, 从待测物质的分子层次的物性认知出发, 更有针对性地设计相应的传感材料. 本文基于国内外前沿工作, 结合本课题组多年在危险化学品荧光传感方向的经验, 以爆炸物、神经毒剂和合成毒品的检测为例, 对荧光敏感材料的设计原则和传感的分子级微观作用机制进行了系统论述.

关键词 有机光电材料, 荧光传感, 设计策略, 痕量检测, 分子级机制

1 引言

近年来, 随着工业水平的不断进步, 化学品的使用日趋普遍. 化学品在极大地提升生活水平和便捷性的同时, 也因其危险性对生态环境、公共安全、公众健康等方面都构成了严重威胁. 因此, 在工业控制、环境监测、公共安全等相关领域, 对危险化学品的快速、痕量检测存在迫切需求^[1].

荧光传感技术因其灵敏高效而应用广泛, 发展迅速. 荧光光谱包含分子结构及电子状态等诸多物理与化学信息, 可以反映荧光物质的分子结构在特定环境中的微小变化, 进而实现对环境参数的高灵敏感知. 因此, 荧光传感材料在危险品检测中已经获得了广泛应用, 如美国麻省理工学院的Swager课题组设计合成的共轭聚合物荧光材料, 对TNT炸药具有超高灵敏度,

相应的Fido系列炸药探测器, 实现了2 m距离、亚ppb量级TNT气体的有效检测, 已列装美军.

然而, 结合大量的文献报道及本课题组在荧光传感领域的多年实践, 我们发现荧光传感材料的设计及性能调控, 主要停留在经验性阶段, 即从传感性能和实验现象出发, 通过不断地“试错”过程, 逐步逼近所需功能的传感材料. 但试错过程存在工作量大、干扰多、效率低和难预测等缺点. 因此, 研究工作的好坏较大程度上依赖于研究者的经验与直觉, 不利于初涉此领域的研究者开展高效率的研究工作.

随着荧光传感领域近年来成为研究热点, 前期已有大量的综述报道, 但其中绝大部分偏重于传感材料的合成方法和初步的性能表征, 而缺少从主客体相互作用角度对传感材料进行设计优化和对设计策略进行整体分析的工作.

引用格式: Xu W, He Q, Cheng J. Organic semiconductor fluorescent sensing materials and hazardous chemicals detection applications. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 92–107, doi: [10.1360/SSC-2019-0071](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0071)

鉴于此, 本文从深层次理解荧光传感材料主体结构 and 被检测客体分子各自的理化特性出发, 结合目前危险品检测的有代表性的几类有机荧光敏感材料, 分析了其设计和优化过程中的共性规律, 希望可以为危险化学品检测有机荧光传感材料的设计和应用提供理论支撑。

具体的, 本文从分子级层面的主客体相互作用角度出发, 结合本课题组近年来的研究方向与相关成果, 以及国内外最前沿的研究进展, 重点介绍了几类危害性最大的危险化学品的传感体系及其设计策略。首先阐述了荧光传感体系性能的实现: 以各类荧光材料的功能实现设计思路为切入点, 论述核心传感过程及其微观机制, 进而分析关键敏感官能团的设计思路。而后阐述荧光传感体系性能的提升: 结合各个影响传感体系性能的关键因素, 阐述了结构设计、优化改造之后, 对主客体相互作用, 以及荧光传感性能的提升。

2 危险化学品的荧光传感材料

危险化学品种类繁多, 其本身的危险系数、使用范围的广泛程度, 以及检测技术的成熟度, 都在不同程度上决定了某种化学品的危险程度。目前危险性较大的化学品主要有爆炸物、重金属离子、有机胺类污染物、神经毒气以及合成毒品等。

在针对不同类型危险化学品的荧光传感材料时, 客体待测物的存在状态、空间结构、极性大小、官能团组成、给受电子能力等, 都将极大地影响其与荧光主体材料之间的相互作用。按照不同的分类标准, 可以将这些目标检测对象分门别类, 便于更有针对性地设计传感材料。

依照客体分子与主体荧光材料的传感过程, 可以将传感体系分为能级耦合型和化学反应型两大类。

能级耦合型传感体系中, 主体结构有待测分子之间不发生化学键的断裂和生成, 仅仅经历能量转移、电荷转移、激基态复合等物理过程和光物理过程, 适用于硝基类爆炸物、芳香烃类污染物、价态稳定的金属离子以及合成毒品等一系列危险化学品的检测。该类型传感机制中, 应用最广的当属光诱导电子转移(PET)机制。如图1所示, 在前线轨道能级高度近似的条件下, 客体分子可以将电子转移到被激发后的空缺基态能级上, 阻断辐射跃迁通路, 迫使能量以非辐射

图1 光诱导电子转移传感机制示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram of photo-induced electron transfer sensing mechanisms (color online).

跃迁形式耗散, 由此产生荧光猝灭现象。相应的, 客体分子也可以被电子给体结合, 从而抑制PET过程, 使荧光恢复, 是能级耦合导致的turn-off与turn-on两类传感性能。

化学反应型传感体系中, 主体结构和客体分子在传感过程前后发生结构变化, 如发生加成反应、氧化或还原反应等。如图2所示, 分子内电荷转移体系中的给体结构、受体结构以及连接给受体的 π 共轭部分, 都可借助氧化还原等反应对整个发光体系产生巨大的影响, 从而发生荧光猝灭。许多高活性传感分子适用于此类型检测体系, 包括有机过氧化物爆炸物, 神经毒气, 挥发性污染物中的醛、硫化氢、氮氧化物、有机胺类等的传感材料体系。

纵观上述各类荧光传感体系, 针对检测客体各不相同, 其利用的结构和材料门类大致可分为以下4类: 小分子类荧光传感材料, 此类型结构最简单, 也是荧光传感设计工作中的基础; 聚合物型荧光传感材料, 此类型为大分子量的有序体系, 也包括共价有机框架材料(COF)以及金属有机框架材料(MOF)等广义的空间立体网状结构; 有机-无机杂化复合型荧光传感材料, 分为键合型和复合型; 基于超分子相互作用与自组装的有机荧光体系, 如聚集诱导荧光增强体系和凝胶体系等。

这四大类荧光传感材料, 虽然其表现的材料类型各不相同, 但究其根本, 都基于主客体相互作用: 无论是小分子荧光材料, 或是聚合物荧光材料, 都致力于将各种形式的分子间相互作用引入传感体系中, 以得到更显著的信号变化^[2]。

故而面向高性能的荧光传感体系的设计工作, 需要着重考虑到以下三点: (1) 传感位点与客体空间结构高度耦合, 避免位点变形失活; (2) 表面活性位点数量丰富, 具备位点间信号传导通路, 实现信号放大; (3) 结构合成过程简便可控, 并具有足够的扩展设计潜力,

图2 化学反应体系荧光猝灭机制示意图(网络版彩图)

Figure 2 Fluorescence quenching mechanism of chemical reaction system (color online).

以适应多元化的应用需求。

2.1 爆炸物荧光传感

随着化工技术相关研究的不断推进, 爆炸物的种类亦不断更新换代, 这些危险的化合物常被不法分子利用, 导致恶劣的社会影响。故而, 快速高效地检测出隐匿的爆炸物, 是一项艰巨而有重大意义的任务。

如图3所示, 常见爆炸物种类包括硝基芳烃类、硝胺类、硝酸酯类以及有机过氧化物类。对于这几大类爆炸物的理化性质各不相同, 其检测难度也有很大差异, 需要深入分析, 有针对性地展开荧光传感材料的设计。

在此, 对待测物的理化性质的分析理解, 需要通过系统的经验性实验数据总结, 主要通过各大数据库进行查询归纳: 如Elsevier旗下的Reaxys数据库(整合有原Beilstein数据库)、美国化学学会旗下的SciFinder数据库、英国皇家化学学会旗下的ChemSpider数据库等。

同时, 目前各类强大的量子化学模拟软件, 如Materials Studio、Gaussian等, 亦可有效地增进荧光传感体系的设计工作。以本课题组常用的Materials Studio软件为例, 其Dmol模块可针对有机小分子体系进行运算, 获得静电势分布等数据, 这些参数是静电力、氢键作用、 π - π 作用等主客体相互作用的高度相关数据; 同时又可得到最高占据轨道(HOMO)、最低未占据轨道(LUMO)、fukui位点等, 能够帮助预测客体分子的化学反应活性。又如, 借助Forcite模块, 可以高效地预测主体材料自身的分子级自组装形态, 及其与客体分子之间相互作用的动力学过程, 在传感体系的设计过程

图3 常见的爆炸物分子结构式

Figure 3 Molecule structures of common explosive compounds.

中具有极大的参考价值。

以下详细阐述了爆炸物荧光传感体系的设计策略, 表1归纳了主客体结构、传感性能以及传感利用的关键相互作用形式, 其中检测客体包括硝化甘油(NG)、黑索金(RDX)、太恩(PETN)等。

2.1.1 硝基芳香类爆炸物

针对TNT、DNT等硝基芳烃爆炸物的荧光检测, 已经有大量的文献报道。以TNT分子为例, 从分子间相互作用角度来观察其分子结构, 分子整体表现为以苯环为中心的共轭结构, 三个硝基取代基为电子受体, 使得苯环部分的 π 电子云相对于不含硝基的结构, 电子云密度降低、显轻微的正电性、能够与富电子共轭体系形成较强的 π - π 堆叠作用; 同时, 硝基取代基本身为氢键受体, 可以与氢键给体官能团形成氢键; 硝基末端由于富含电负性强的氧原子, 显较强的负电性, 亦有利于静电相互作用以及取向力的产生。

具体设计中, 研究者采用各种小分子荧光芳香砌块结构, 利用蒽、芘、联苯、卟啉等稠环芳烃与缺电子硝基分子之间形成电荷转移主客体配合物, 实现荧光猝灭效应。例如, 将两个芘官能团取代到杯[4]芳烃上, 芘官能团单体与激基复合物都可以在溶液中与TNT分子高效的相互作用, 在375与470 nm处的荧光

表 1 爆炸物荧光传感体系概览

Table 1 Overview of fluorescence sensor system for explosives

编号	主体结构	相互作用	客体	传感性能
3	杯芳烃	π - π 作用	TNT	1.1 nM
4	纳米纤维		TNT	72%
16	聚合侧链		TNT	95%
17	共聚链		TNT	ppb级
18	POSS	偶极-偶极作用	NG	92%
20	空心硅球		NG	80.3%
			RDX	57.6%
22	二倍体	Dipole+组装	NG	0.5 fg/cm ²
23	二倍体		PETN	0.056 ppt
24	空间网状聚合物	增加比表面积	RDX	24%
25	聚合侧链	偶极作用	RDX	91% 0.041 ppt
26	胺类结构	缩合反应	RDX(甲醛)	—
31	ZnO纳米线复合	硼酯氧化	H ₂ O ₂	10 s-60%
			TATP	30%
32	芳基酰胺			7.7 ppb
34	罗丹明		H ₂ O ₂	7.7 ppb
36	三苯胺衍			4.1 ppt
37	超支化	硫醚氧化		1.6 ppt
38	芳香硫醚		H ₂ O ₂	—
39	酚基芳醛		H ₂ O ₂ TATP	0.1 ppt 0.2 ppb

发生猝灭。 π - π 相互作用使得主客体分子之间的空间距离拉近到0.3 nm左右,检测限度低至1.1 nM^[3]。

为了进一步提高对硝基芳香烃的检测性能,最直接的设计思路是采用多种荧光芳环砌块偶联,在改善与客体分子之间作用的同时,也优化材料的自组装形貌,形成更优的荧光传感性能。例如,将联萘基团与苕结合,制得自组装纳米纤维网状结构,10 min内对DNT与TNT饱和蒸气的荧光猝灭率分别达到了91%和72%^[4]。

为了进一步提升TNT类荧光传感性能,麻省理工学院的Swager课题组^[5]凭借分子链荧光信号放大效应,提出了共轭高分子荧光传感体系,成为本领域中的经典设计策略。从聚吡啶^[6]、聚苯撑乙炔^[7~9],到聚芴^[10]、聚茈^[11]等结构,都实现了不错的传感性能。

如图4所示,在这类荧光体系中,主体材料引入的共轭主链结构,为主客体作用形成的激子提供了高效的迁移通道,同时增大了聚合物与硝基分子之间的静

电作用力。由于高分子的电子离域化效应,客体分子通过主客体相互作用,能够导致一个区域中一系列受体官能团位点发生猝灭作用,称为分子导线效应,故而相对于小分子结构其传感性能有大幅度提升^[12]。

纵观各种针对硝基爆炸物检测的荧光聚合物分子结构,都是鉴于对荧光传感性能至关重要的气体通透性、荧光稳定性以及对客体分子的吸附能力之上,研究者可在相应聚合物结构的基础上,选用位阻较大、极性较强的官能团,通过与主链结构共聚,或者偶联于侧链区域,实现性能的优化。例如,在聚苯撑乙烯骨架结构上连接各种荧光识别基团,如芴^[13]、喹啉^[14]、茈^[11]等,都能够显示出对TNT类爆炸物很高的检测灵敏度。又如,Hsieh等^[15]基于聚苯撑乙炔的荧光聚合物材料,通过对共轭主链进行各种侧链优化,偶联烷氧基或者苯基官能团,对TNT的荧光猝灭率分别达到了95%和70%。

图4 聚合物荧光材料的分子导线效应示意图^[12] (网络版彩图)

Figure 4 Schematic diagram of molecular wire effect of polymer fluorescent materials (color online).

另外, 设计中也可以同时进行主链、侧链两方面的改造. 本课题组基于苊-芴共聚分子链, 主链结构引入二苯并硫醚单元, 对骨架的极性及能级进行精细调节, 其荧光稳定性提高了14%, 对TNT蒸气的猝灭率提高了9%; 继而引入高位阻的金刚烷官能团, 控制其薄膜聚集形态, 对硝基类爆炸物实现高灵敏度检测, 其检测限达ppb量级^[16].

2.1.2 非芳香类硝基爆炸物

相对于硝基芳香烃类爆炸物, 硝酸酯类和硝胺类爆炸物分子不含芳香环结构, 结构与含芳香环的荧光主体材料间的相互作用力较小, 不存在 π - π 相互作用力的构建基础. 同时也因为含有大量强极性、强缺电子的硝基取代基, 在设计传感材料过程中存在两方面的困难: 其一为分子还原电势较低, 不利于采用分子间电荷转移机制设计传感材料; 其二是这些爆炸物的饱和蒸气压极低, 如RDX仅为5 ppt, PETN为7 ppt, HMX甚至低至0.1 ppt, 大大增加了相关传感材料的设计难度.

在此情况下, 设计荧光传感材料的关键, 就在于加强其他几类分子间相互作用力的同时, 引入额外的主客体相互作用, 来弥补 π - π 作用力的缺失, 最终实现良好的传感性能.

基于上述设计思路, 对于以硝化甘油为代表的硝酸酯类爆炸物的检测, 相关研究工作已经取得了不少突破. 本课题组近年来发现了几种行之有效的荧光传感体系, 设计策略如下: 本课题组高宜逊等^[17]以八乙烯基八面体硅氧烷核心结构, 共价连接苊-三苯胺荧光单元, 300 s内对硝化甘油实现了92%的猝灭效率. 在这个传感体系中, 为了增加额外的分子间作用力, 极性更强的硅氧烷结构被引入到分子中, 增加了与硝化甘油

等分子的偶极-偶极相互作用, 进而促进后续的光诱导电荷转移过程, 实现明显的荧光信号变化.

在POSS结构上引入多种荧光基团, 将5个二辛基苄和1个苊-三苯胺与POSS偶联得到荧光探针P5F1PT, 可通过两种取代基之间的荧光能量共振转移(FRET)效应, 提升荧光猝灭率, 同时扩大主客体作用的适用种类. 相较于两种单取代材料, 该材料可对三硝基甲苯和硝化甘油同时响应, 300 s内荧光猝灭分别为69%和91%^[18].

类似的, 如图5所示, 以具有独特的回音壁结构谐振腔的氧化硅空心微球代替POSS基团作为荧光主体结构, 通过表面修饰引入特异性识别功能的荧光单元, 得到的硅基杂化材料TPA-Py-SiO₂和NPC-Py-SiO₂在300 s内对硝化甘油和硝化乙二醇蒸气的荧光猝灭效率分别达到80.3%和92.1%, 相比小分子主体材料猝灭效率提高了10.3倍. 对硝化甘油的检测限低至2.76 ppb, 甚至对饱和RDX气体也实现了57.6%的猝灭率^[19].

又如, 基于新型苊二倍体结构^[20]开展的一系列研究, 实现了对硝酸酯在气相和液相条件下的高灵敏度检测, 检测限低至飞克量级. 在苊二倍体传感体系中, 具有强荧光发射性能的苊基团作为刚性结构, 通过柔性的烷烃链串联, 结构更容易与硝酸酯作用. 借由硝化甘油与二倍体荧光材料之间额外的自组装作用, 弥补了作用力的缺失. 同时, 烷基链结构因表面具有大量氢原子而显弱正电性, 与硝化甘油分子之间, 亦可以形成一定的取向力, 从而促进主客体相互作用的发生. 同时, 该二倍体结构在形成薄膜态聚集体的过程中, 能够自组装为无定形纳米微球, 具有比表面积大、空间位阻高等性质, 进一步有利于主客体相互作用的发生.

基于上述二倍体体系的多苊代材料, 成功实现了硝酸甘油的高效气相检测, 50 s内猝灭率达90%, 涂覆于试纸上的液相检测限更达到了飞克量级的0.5 fg/cm²^[21]. 在二倍体体系侧链上, 借助click反应引入三氮唑基团, 进一步增强了与PETN炸药蒸气的相互作用, 在300 s内荧光猝灭85%, 检测限低至0.056 ppt, 并在实际应用中, 识别出隐藏在包裹中的6 mg微量PETN粉末^[22].

相较之下, 针对硝胺类爆炸物的荧光传感研究更少, 然而其设计策略也异曲同工. 如图6所示, 在2013年, Dichtel等^[23]将亚苯基乙烯单元交联聚合空间网状体系, 实现了气相和液相对RDX的检测, 30 s内猝灭

图5 染料功能化二氧化硅微球制备及其爆炸物荧光传感示意图^[20](网络版彩图)

Figure 5 Schematic of the film preparation of dye-functionalized silica microspheres and fluorescent quenching behavior towards explosives ^[20] (color online).

图6 用于RDX气相传感的亚苯基乙烯基空间网状聚合物^[23](网络版彩图)

Figure 6 Space mesh polymer of phenylene vinyl for RDX vapor phase detection ^[23] (color online).

率达22%。在此,研究者通过将三苯基苯发光单元,制成空间立体交联结构,形成刚性的多孔主体结构,大大增强了其对气体的吸附力,而富电子的三苯基苯单元,处于空腔附近,能够作为传感位点与RDX分子作用,最终对蒸气浓度极低的RDX实现气相检测。正是这种进阶的空间立体型“分子导线”效应,加之多孔结构对硝基分子强大的吸附能力,弥补了RDX分子较弱的主客体相互作用强度,及其极低的气体浓度。

本课题组^[24]从引入侧链官能团的角度进行设计,合成了另一种类型的共轭聚合物体系(图7):通过在链状聚芳结构的烷基侧链末端取代Boc-NH-单元,有效地增加了聚合物主体结构与RDX之间的主客体作用,促进光电子诱导转移过程,使其传感薄膜对RDX饱和蒸气(4.85 ppt)的荧光猝灭率达到91%,循环8次后猝灭

图7 PF6-Boc与RDX气体的传感机制图^[24](网络版彩图)

Figure 7 Sensing mechanism diagram of PF6-Boc within RDX vapor ^[24] (color online).

率仍有66%,对RDX蒸气检测限低至0.041 ppt。该材料成功实现了对掩埋RDX爆炸物的肉眼可识别探测,具备极强的实用性。

另一种针对RDX气相检测的设计思路,则是对检测对象进行适当的转化,变成更适合主客体相互作用的物种。2015年, Mosca等^[25]通过探针分子的碱性催化,使RDX分子在传感过程之前,先行分解释放出更容易检测的醛类分子,再利用设计的荧光材料进行检测,通过侧面迂回的策略,巧妙地实现了RDX的荧光气相检测。

在这一系列荧光体系中,无论是基于聚合物体系进行侧链改造、空间维度扩展,抑或是基于化学反应的转化设计思路,都紧密围绕着提升主客体相互作用强度的主题。由此可见,针对同一种难检测物质的传感材料设计,可能存在多种路径,但本质上都是基于主客体的分子级过程与性质展开的合理利用。针对待测客体分子不利于传感的特征因素,既可以通过加强并列的相互作用将其压制,也可以通过化学反应将问题转化。

2.1.3 有机过氧化物类爆炸物

近年来,过氧化物如过氧化氢和有机过氧化物等,因其对国内安全或公众健康等方面存在威胁,日渐受到重视。以三过氧化三丙酮(TATP)、二过氧化二丙酮(DADP)和六次亚甲基三过氧化二胺(HMTD)等物质为代表的有机过氧化物爆炸物,具有不逊于传统硝基类爆炸物的爆炸能力。同时,其化学性质高度不稳定,能通过简单的操作大量合成,原料为双氧水、丙酮等常见易得的化学品^[26],故而近年来已经成为荧光传感领

域中另一类重要的检测目标物质。

有机过氧化物爆炸物的分子结构, 相对于硝基类爆炸物, 结构中既不含硝基又不含芳基官能团, 但具有更强的氧化性, 能够与还原性物质发生氧化还原反应。鉴于此, 有机过氧化物爆炸物虽然无法有效地实现 π - π 相互作用, 进而以此设计荧光传感体系, 但可以基于氧化还原反应引入还原性官能团进行探针设计, 实现主体荧光结构的信号变化^[27,28]。在实际的荧光体系设计中, 研究者参考了分子间作用力(吸附过程驱动力)、空气稳定性(避免被氧气氧化)、反应效率(足够的还原性和分子构型)等因素, 从种类繁多的有机基团中, 优选出兼顾反应活性和稳定性的官能团。

已经报道的过氧化物类荧光传感体系, 最常见的是基于硼酯的消去反应^[29]。虽然相关领域已取得一系列出色的研究工作^[30-32], 然而利用脱硼化反应, 实现对过氧化物的检测、检测限和反应速率仍存在改善的空间。

例如, 2008年, Trogler课题组^[32]采用基于罗丹明单元的硼酯基聚合物, 在液相中300 s内可以完成传感, 检测限达到7.7 ppb, 而借助多孔基底, 其气相检测限亦可达到3 ppb, 然而整个响应时间耗时8 h。

又如, 犹他大学臧冷课题组^[33]基于萘二甲酰亚胺硼酯结构, 实现了过氧化氢的荧光turn-on传感。如图8所示, 将主体材料与四丁基氢氧化铵以摩尔比1:10混合旋涂在多孔硅胶板, 硼酯基团被过氧化氢氧化, 生成酚羟基, 使得荧光增强, 检测限低至2.9 ppb。在此体系中, 萘二甲酰亚胺结构具有较强的极性, 能够促进主客体相互作用; 同时该结构属于电子受体, 能够与氧化产物中给电子的酚羟基形成分子内电荷转移过程, 有效加大荧光信号变化程度。

如上所述, 通过分子设计与基底选择, 硼酯类荧光传感材料很好地实现了过氧化氢气体检测, 而直接检测过氧化物爆炸物就是一个更重要的研究目标。如图9所示, 本课题组的何超等^[30]利用三苯胺-苊硼酯结构, 成功实现了turn-off模式荧光检测, 并直接实现了检测TATP等过氧化物爆炸物。在该体系中, 采用氧化锌纳米结构催化苊硼酯氧化过程, 大大改善了传感效果, 常温下对过氧化氢气体10 s内猝灭率即达到了60%。

上述几项工作采用了基底改造来实现对硼酯反应性的活化, 而分子本身的设计和优化亦可以实现这个目标。如图10所示, 本课题组的付艳艳等^[34]在三苯

图8 传感材料C6NIB与 H_2O_2 之间的荧光turn-on反应机制^[33] (网络版彩图)

Figure 8 The fluorescence turn-on reaction between the sensor molecule (C6NIB) and H_2O_2 ^[33] (color online).

图9 PR-BOR和TPA-PR-BOR荧光材料的脱硼酯过程和过氧化物气相传感性能^[30] (网络版彩图)

Figure 9 Deboronation process and peroxide vapor sensing performance of PR-BOR and TPA-PR-BOR ^[30] (color online).

胺硼酯结构基础上, 引入乙醛肟结构对分子的反应性进行调控, 实现了无基底依赖性地快速脱硼酯氧化反应, 进而实现了传感效率的大幅度提升。这种荧光传感材料仅需数秒时间, 即可完成对过氧化氢气体的检测过程, 检测限低达4.1 ppt, 具备高效性和即时性。

又如本课题组陈蕾等^[35]基于超支化的设计思路, 得到了硼酯端基的苊-芴交替聚合物结构, 实现了对过氧化氢气体300 s内40%的荧光猝灭率, 检测限达到1.6 ppb。在此体系中, 聚合物的超支化结构具有更大的空间位阻, 从而导致结构中产生更多利于主客体相互作用的空腔区域, 增加了可接触硼酯基团的比例,

图 10 肟基官能化对三苯胺硼酸酯的反应活化示意图^[34] (网络版彩图)

Figure 10 Schematic diagram for the reaction activation of trianiline borate within oxime functionalization^[34] (color online).

从而大大提升主荧光结构的反应性能。

臧玲课题组^[31]通过吸收-发射光谱重叠的分子材料 DAT-B 及其氧化产物 DAT-N, 实现了反应前后物质分子间的荧光共振能量转移效应(图 11), 在两种波长模式下大大提高了检测的灵敏度, 检测限低至 7.7 ppb. 而在这个体系中, 除了巧妙的信号放大机制, 其核心芳香结构中众多的极性官能团与氢键位点, 也有效地加强了荧光体系对过氧化物待测分子的相互作用。

鉴于硼酯类材料的制备过程操作繁复、合成条件较苛刻, 更为重要的是, 其与过氧化物的反应速率较慢等问题, 故而也催生出一系列基于其他反应机制的传感体系。

早在 2008 年, 瑞士苏黎世大学的 Finney 课题组^[36]利用高荧光效率官能团苊作为基底结构, 在其 1 取代位点上连接含硫取代基, 得到相关衍生物, 实现了对 TATP 的气相检测。该荧光传感体系所利用的化学反应, 是从硫醚到亚砷, 再到砷的几步氧化反应。

又如, 本课题组首次将醛基氧化作为过氧化物传感的核心机制, 成功构建了全新的 D- π -3A 酚阴离子传感体系(图 12), 基于共轭体系中阴离子的作用, 有效地调控了醛基官能团在薄膜聚集态下的反应活性, 使其既能稳定存在于氧气中, 又能与过氧化物发生高效的氧化反应。基于这种高效的传感体系所合成的新型荧光探针材料 TFP-I, 在过氧化氢气体中 50 s 内就可发生 80% 的荧光猝灭, 对过氧化氢和 TATP 检测限分别低至 0.1 ppt 和 0.2 ppb, 同时具备极佳的选择性, 水蒸气等干扰气体不发生荧光猝灭^[37]。

图 11 DAT-B 传感过程及其 FRET 过程示意图^[32] (网络版彩图)

Figure 11 Schematic diagram for the sensing process and FRET process of DAT-B^[32] (color online).

图 12 酚阴离子反应性活化体系传感示意图^[37] (网络版彩图)

Figure 12 Sensing schematic diagram of phenol anion reactive activation system^[37] (color online).

在此体系中, 氧化后产生的羧酸结构, 进一步加强了荧光体系对过氧化物的分子间相互作用力, 有效地弥补了过氧化物 π - π 作用力缺失对气体吸附的不利影响, 并在整个检测历程中实现了一种类似于自催化的加速反应状态, 不需要任何纳米基底结构, 即可实现超高的传感效率。

此外, 除了直接检测有机过氧化物, 通过间接检测体系中其他相关客体分子, 也是一种有效的设计手段。如陕西师范大学房喻课题组^[38]利用花单酰亚胺改性的非平面有机硼衍生物, 成功地研制了一种高性能丙酮传感荧光薄膜, 以此间接地实现 TATP 等有机过氧化物爆炸物的检测。

过氧化物爆炸物传感体系的设计, 其核心在于氧化反应及官能团的选取, 以及调控所选官能团, 在反应性与稳定性之间找到平衡点, 在临界的活性状态下

实现最高效率的反应及传感性能。

2.2 神经毒气荧光传感

自从第二次世界大战期间德国采用有机磷化合物用于战争^[39], 神经毒气在全球范围内已经造成了巨大危害。在两伊战争的战场上, 1995年的东京地铁毒气事件^[40], 以及新近发生的叙利亚内战过程中^[41], 有机磷神经毒气展示出的杀伤力令人闻之色变。主流的神经毒气分子结构见图13, 其中最具代表性的结构有塔崩、沙林和索曼。

在沙林等有机磷毒气导致的严峻安全形势下, 对此类物质的快速实时检测技术成了当下的研究热点^[42-44]。然而这些气体因高度危险性, 被列入禁止流通的名单, 故而研究者通常使用性质类似、而毒性较小的氯磷酸二乙酯(DCP)、甲基磷酸二甲酯(DMMP)等物质作为沙林模拟物进行相关测试工作。相对于传统的电化学法^[45,46]、生物酶法^[47]、质谱法^[48]、离子迁移谱法^[49,50]等, 荧光传感技术尤为快速高效, 然而相应的传感体系更需要有针对性的设计。

目前报道的对神经毒气的传感体系, 从工作介质角度主要分为气相和液相两类。由于神经毒气的作用状态为气体, 液相检测虽具有一定的科研价值, 气相荧光传感性能的实现显然更为重要。这一类分子, 由于具有极高的活泼型和化学不稳定性, 需要选用吡啶基、肟基、胺基等亲核官能团, 通过相应的化学反应实现传感。与此同时, 由于采用的亲核官能团属于路易斯碱, 容易与酸类发生化学反应, 还需要考虑对酸类的选择性问题。

研究者采用的第一类设计思路, 基于主体结构中胺基等亲核官能团, 在有机磷客体分子的直接参与下发生反应, 实现荧光传感功能。

例如, 塔夫斯大学的Walt课题组^[43]利用5-氨基荧光素和聚2-乙烯基吡啶复合修饰微珠探针, 对DCP蒸气实现了亚秒级快速响应, 而其检测极限为13 ppm, 尚存在很大的提升空间。其中5-氨基荧光素与DCP作用后转变成磷酸酯, 为关键主客体作用。

为了进一步提高传感过程的检测性能, Wang等^[51]研究了荧光素中胺基官能团的反应性, 创造性地涂覆到Si/Pt微纳马达结构上, 成功实现了几秒时间内对沙林和梭曼模拟物的实时检测, 对DCP的检测限低至 10^{-6} M。如图14所示, 微型马达的运动增加了与客体

图13 常见有机磷毒气及拟物的分子结构式

Figure 13 Molecular structures of common warfare agents and simulants.

分子的接触几率, 促进反应物之间的相互作用, 继而使得荧光传感分子包裹层发生实时荧光猝灭。

除了胺基官能团, 肟基官能团在神经毒气传感中, 亦是一种有效的核心结构。例如, 2009年Rebek课题组^[52]借鉴了医学上有机磷农药中毒时常用的肟类解毒剂, 创造性地将肟基引入荧光传感体系, 得到的turn-on荧光传感体系检测限在mM量级。继而Churchill课题组^[53]通过调制分子构型转动, 对PET荧光体系进行了优化, 并实现了对塔崩气体更好的选择性。又如, Gale课题组^[54]设计了基于肟基结构的小分子凝胶材料, 利用乙醛肟官能团与DCP的反应前后氢键作用力、电荷密度的急剧变化, 大大削弱了构成凝胶结构的分子间作用力, 继而实现了凝胶的刺激响应解聚, 实现了对神经毒气的液相检测, 并具有初步的气相传感性能。

另一种新型的荧光探针, 在肟基官能团的相邻取代位点存在酚羟基, 在肟与DCP发生反应之后, 所得磷酸酯结构能够与酚羟基进一步发生缩合, 最终发生从肟到腈的级联反应, 实现更大的结构变化, 从而有效增强荧光传感信号变化, 提升传感性能。在实际传感过程中, 该体系呈现出从浅橙色到浅绿色, 肉眼可见的变化, 同时伴有强烈的绿色荧光。由于环化反应具有更高的特异性, 该体系对DCP等神经毒气的选择性也大大优化^[55]。

类似的, 研究者基于有机磷分子诱导下荧光主体结构的分子内环化反应, 设计了一系列高选择性荧光

图 14 FLA 涂覆微球与 DCP 的动态检测模式和反应机理原理图^[51] (网络版彩图)

Figure 14 Schematic representation of the on-the-fly detection mode and reaction mechanism of FLA coated micromotor with DCP [51] (color online).

传感体系. 如图 15 所示, Swager 课题组^[56]基于邻吡啶基取代的烷氧基芳环分子, 借助有机磷分子的过渡反应, 将柔性非平面弱共轭生色团转化为高度离域的平面刚性结构. 从柔性发色团到刚性扩展发色团的转变, 除了导致光谱红移, 也显著提高了荧光发射效率, 实现 turn-on 形式的荧光传感.

除此之外, 尚有一些独特的受体结构, 被设计成了相应的荧光传感体系. Swager 课题组^[57]在共轭共聚物中引入二硫代苯并佐酮基团, 进而还原氢化得到高反应活性的含羟基七元环共聚物. 与 DCP 传感时, 非芳香性的羟基七元环, 失去电子后其电子轨道符合休克尔规则, 转化为共轭阳离子, 产生明显的颜色变化, 实现对 DCP 的溶液相检测.

然而神经毒气的作用状态为气体, 液相检测进展颇多, 相关的气相检测也已经得到了一些进展. 比如前述 Walt 课题组^[43]基于芳香胺的 turn-on 荧光体系, 检测限仅为 13 ppm. 为此, 本课题组在神经毒气的气相检测方向进行了大量工作. 本课题组基于乙醛肟官能团的有机磷毒气荧光传感功能, 将其作为受体位点引入酚阴离子体系中, 以活化其聚集态反应性, 成功实现了对 DCP、高毒农药甲胺磷等有机磷毒气的痕量传感^[58]. 在饱和 DCP 气体中 30 s 内荧光猝灭率达 76%, 检测限低至 1.2 ppb, 低于沙林的最低有害浓度 7 ppb 的标准. 在该体系中, 受益于离子化的荧光共轭主体结构或多位点的肟基氢键位点结构, 静电力与氢键作用力协同作用, 避免荧光材料的主体结构过度自组装为致密的晶态结构, 更好的气体通透性有利于客体分子的吸附, 进而发生化学反应. 同时, 阴离子也有效提升了肟基官能团的反应性, 尤其是聚集态中的反应性, 从而实现 DCP 的高灵敏气相传感.

图 15 吡啶基环化荧光传感过程示意图^[56]

Figure 15 Schematic diagram of pyridine cyclization fluorescence sensing process [56].

另外, 吡啶结构的离子化反应过程中, 分子的电子云分布发生剧烈变化, 能够实现很好的传感性能. 故而本课题组^[59]基于 6-叔丁基吡啶设计合成了一系列小分子荧光探针. 其中, 6-叔丁基吡啶取代的三苯胺结构在 25 s 内的荧光猝灭率高达 98%, 检测限低至 2.6 ppb. 如图 16 所示, 在该体系中, 吡啶基团为主客体作用的核心区域, 可与 DCP 分子作用形成吡啶阳离子结构, 进而有效地增加吡啶-三苯胺结构的分子内电荷转移效应, 发生明显的荧光波长变化.

结合聚集诱导发光机制, 吡啶基团离子化前后的信号变化可被进一步放大, 如 Huang 等^[60]设计的吡啶基四苯乙烯分子, 其试纸具有强荧光发射, 对 DCP 的检测限达 1.82 ppb.

此外, 将吡啶基结构引入荧光超支化聚合物中, 能够进一步地提升材料的传感性能, 如图 17 所示, 本课题组蒋海波等^[61]以苄和苈为骨架结构, 端基取代三联吡啶作为传感活性识别位点, 得到超支化荧光聚合物 DCP 传感材料 HPFP. 该超支化聚合物结构, 在 3 s 内即可实现对 DCP 饱和和蒸气完全荧光猝灭, 伴随着发射波长的强烈红移 (468~554 nm). 其检测限性能更为惊人, 实测对 65 ppt 的 DCP 蒸气的荧光猝灭率达 3.6%, 远低于文献报道的最低检测限理论值 1.2 ppb.

图 16 叔丁基吡啶三苯胺传感性能图^[59] (网络版彩图)
Figure 16 Sensing mechanism of tert-butyl pyridine triphenylamine for DCP vapor^[59] (color online).

图 17 三联吡啶超支化聚合物的合成^[61]
Figure 17 Synthesis of hyperbranched tripyridine polymers^[61].

综上所述,在神经毒气类分子的荧光传感体系的设计过程中,对活性亲核反应的引发条件进行优选(如环化反应),可以实现荧光检测的高选择性;而在保证亲核基团与荧光体系的高共轭程度的前提下,增加体系的非晶化程度(如酚阴离子体系、超支化聚合物体系),达到足够的气体通透性,是实现更低检测限的关键。

2.3 合成毒品荧光传感

合成毒品是一类非常特殊的有机胺类危险品,由于其强致瘾性,危害程度远胜于其他有机胺类物质。生活中最具代表性的合成毒品,主要有氯胺酮(俗称K粉)和甲基苯丙胺盐酸盐(俗称冰毒)等,其中尤以冰毒

的泛滥程度为甚,而相关的荧光传感体系尚处于起步阶段。

如表2所示,鉴于不同的客体存在形式,针对冰毒检测的荧光探针有两类,一种针对气相游离态甲基苯丙胺气体进行检测,另一种直接检测离子状态的冰毒。为了设计针对冰毒传感的荧光材料,首先就需要从冰毒的分子结构入手,分析其理化性质。冰毒(MA)最常见的存在形式为离子状态,即N-甲基-苯丙胺盐酸盐,带有仲胺阳离子结构的烷基链取代在苯环上,使得烷基链部分呈现有机铵离子的强正电性,而苯环区域的 π 电子云呈现出弱正电性。

通过简单的碱化处理,冰毒可以转化为甲基苯丙胺分子,其挥发性相对于其盐结构大大增强,同时也保持着氢键位点N-H和 π - π 相互作用的位点苯环。因此,将胺基或铵根结构作为强氢键作用位点,加之苯环作为 π - π 作用位点,是此类型荧光传感材料设计中,主客体相互作用的关键所在。

首先,针对游离胺状态下的MA荧光传感体系,本课题组^[62,63]开展了许多相关工作,分别利用噻吩单元和苯并噻二唑单元制备苋基荧光材料,实现了对甲基苯丙胺气体的检测。如图18所示,本课题组的闻丹等^[62]以苯并噻二唑官能团为受体,得到了turn-off型共轭聚合物荧光材料,并通过对传感单元进行精细调控,从聚合物能级以及胺类键合强度等方面优化主客体作用,实现了对甲基苯丙胺气体的高选择性传感,灵敏度达180 ppb。

本课题组付艳艳研究员^[63]基于噻吩官能团,合成了9,9-二辛基苋-2,7-双噻吩和聚[9,9-二辛基-2,7-二噻吩]-(3-己基噻吩-2,5-二酰基)两种传感材料,可与甲基苯丙胺气体分子实现高效的主客体作用,通过光诱导电荷转移过程,在MA饱和和蒸气中,荧光强度分别提高6.4倍和4.65倍,肉眼便能观察到荧光变化。

为了进一步优化传感体系,Rouhani等^[64]将噻吩基荧光主体结构结构与硅基纳米结构结合得到NTS@SiO₂,在溶液态和固态条件下都可以实现对甲基苯丙胺的荧光传感性能,5 ppm浓度下依然有20%的荧光信号增强,其结构如图19所示。

上述几种体系,无论是苯并噻二唑基苋结构、噻吩基苋结构,以及噻吩基苋二甲酰亚胺结构,由于主体结构存在较强的分子内电荷转移效应,初始状态显示为弱荧光状态,整体显示为电子受体。故而,当作为

表 2 合成毒品荧光传感体系概览

Table 2 Overview of fluorescence sensor system for synthetic drugs

编号	主体结构	相互作用	客体	传感性能
64	苯并噻二唑-聚芴			180 ppb
65	噻吩聚芴	π - π 作用 偶极-偶极	甲基苯丙胺	增强6.4倍
66	噻吩硅球			5 ppm
67	吡唑冠	氢键+静电力	MA、多巴胺等离子	—
68	氨基侧链		MA离子	25 ng/mL
69	二倍体	氢键+组装	氯胺酮离子	50 pg/cm ²
70	有机晶体	氢键 静电力晶格	MA离子	5.4 ag/mL

图 18 苯并噻二唑-芴共聚物及其类似物的合成过程^[62]Figure 18 Synthesis of benthiazole-fluorene copolymer and its analogues^[62]. 图 19 NTS@SiO₂荧光材料与MA作用示意图^[64] (网络版彩图)Figure 19 Interaction schematic diagram between NTS@SiO₂ fluorescent material and MA^[64] (color online).

电子给体的甲基苯胺分子与噻吩基结构发生主客体相互作用之后,抑制了分子间电荷转移(ICT)过程,最终实现turn-on模式的荧光传感。

然而,在上述传感材料的设计中,尽管取得了很好的选择性和灵敏度,但其检测对象——游离态的甲基

苯丙胺,不同于冰毒常见的无机酸盐形式,需要额外的碱化、萃取等操作步骤,不利于实时、快速检测。因此,围绕着MA离子检测所设计的一系列荧光传感材料,亦有很强的研究价值与应用前景,且需要采取不同的设计思路。巴伦西亚大学报道了一种空间环状多重氢键结构,如图20所示,利用吡唑二甲酸与二乙醇胺形成的重氮酸酯吡唑冠状结构,作为与MA离子相互作用的活性位点,芴和蔡作为荧光基团将主客体作用转化为可观测的荧光变化。该传感材料,在70:30的水/乙醇混合物中成功实现了对苯丙胺、甲基苯丙胺、4,5-亚甲基二氧基苯丙胺和多巴胺等离子的荧光检测^[65]。

本课题组何超等^[66]在聚芴荧光聚合物体系中引入氨基侧链,实现了对冰毒的液相检测。通过氢键作用以及静电力作用,氨基侧链结构有效增强了冰毒分子与聚合物之间的主客体相互作用,诱导聚合物的聚集态发生变化,对MA离子实现了低至25 ng/mL的检测限。

类似的,如图21所示,本课题组的范天驰等^[67]利用小分子荧光主体结构的聚集态变化,通过在芴二倍体结构中引入苯醇基团,在试纸上实现了对氯胺酮和冰毒盐溶液的快速检测,对氯胺酮离子检测限低至50 pg/cm²。在该体系中,苯醇基团作为传感活性位点,加强了MA离子与二倍体结构之间的分子间相互作用,加之由刚性荧光基团与柔性烷基链连接而成的芴二倍体结构,本身具备很强的自组装能力,在MA离子诱导下改变空间结构,实现明显的荧光信号变化。

鉴于基于主客体作用对荧光材料聚集态的调控,产生了很好的荧光传感性能,从更大尺度上的超分子

图 20 常见合成毒品及重氮酸酯吡唑冠状结构分子式^[65]

Figure 20 Molecular formulae of common synthetic drugs and pyrazole diazoate [65].

图 21 芴二倍体分子在MA离子诱导下的构型变化^[67] (网络版彩图)

Figure 21 The configuration changes of fluorene diploid molecules induced by MA ion [67] (color online).

相互作用入手, 有可能突破高灵敏度分子识别灵敏度的限制。

为此, 本课题组提出了一种将整个晶体作为探针与客体分子进行相互作用, 实现分子识别的全新荧光传感体系。由于分子处于高度有序的周期性排列状态, 有机晶体与游离的分子在性质上有很大的不同, 将晶体界面作为主体结构, 与客体分子进行相互作用, 其分子识别性能将会有显著变化。如图22所示, 被分析物触发了晶体的分解过程, 快速的分解过程将带来比主客体耦合更为剧烈的信号变化。具体的, 高度有序的茈甲醇(PM)晶体通过氢键和 π - π 叠加的作用形成了自组装晶态结构, 其{011}晶面可被MA离子高选择性

图 22 分子主客体作用与晶体界面主客体作用型传感策略示意图^[68] (网络版彩图)

Figure 22 Diagram of host-guest interactions in molecule scale and crystal interface scale [68] (color online).

和高效率地侵入和破坏, 从而实现阿克级水平的高灵敏检测(5.4 ag/mL, 29.1 fM)^[68]。这样的晶体-客体机制为痕量荧光传感材料的设计开辟了全新的思路。

3 总结与展望

本文深入总结了针对爆炸物、神经毒气、合成毒品等几大类荧光传感体系的设计策略。利用构效结合, 在充分了解客体分子理化性质的基础上, 分析有利于传感的关键主客体相互作用类型, 继而有针对性地展开荧光传感材料的设计和合成, 可以事半功倍, 节约大量人力、物力, 大幅度提升科研工作的效率。

未来, 随着各种分析手段的不断进步, 以及计算机技术辅助热力学、动力学模拟的迅速普及, 基于分子尺度对微观机制的理解, 以及对材料性能的掌握, 已经越来越便利。在这种发展趋势之下, 通过从微观到宏观的设计途径, 从分子尺度和超分子尺度出发调控分子的自组装趋势, 即能得到各种新型荧光传感体系, 为许多难检测物质的传感研究带来新的机遇。

致谢 传感技术国家重点实验室和荧光传感课题组的所有老师, 以及在读和已毕业的研究生, 为新型荧光传感材料研究所付出的努力与坚持, 在此一并致谢。

参考文献

- 1 Steinfeld JI, Wormhoudt J. *Annu Rev Phys Chem*, 1998, 49: 203-232

- 2 Mancin F, Rampazzo E, Tecilla P, Tonellato U. *Chem Eur J*, 2006, 12: 1844–1854
- 3 Lee YH, Liu H, Lee JY, Kim SH, Kim SK, Sessler JL, Kim Y, Kim JS. *Chem-A Eur J*, 2010, 16: 5895–5901
- 4 Vijayakumar C, Tobin G, Schmitt W, Kim MJ, Takeuchi M. *Chem Commun*, 2010, 46: 874
- 5 Thomas SW, Joly GD, Swager TM. *Chem Rev*, 2007, 107: 1339–1386
- 6 Nie H, Zhao Y, Zhang M, Ma Y, Baumgarten M, Müllen K. *Chem Commun*, 2011, 47: 1234–1236
- 7 Yamaguchi S, Swager TM. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 12087–12088
- 8 Cox JR, Muller P, Swager TM. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12910–12913
- 9 Zahn S, Swager TM. *Angew Chem*, 2002, 114: 4399–4404
- 10 Thomas III SW, Amara JP, Bjork RE, Swager TM. *Chem Commun*, 2005, 117: 4572
- 11 He G, Yan N, Yang J, Wang H, Ding L, Yin S, Fang Y. *Macromolecules*, 2011, 44: 4759–4766
- 12 Sun X, Wang Y, Lei Y. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 8019–8061
- 13 Long Y, Chen H, Yang Y, Wang H, Yang Y, Li N, Li K, Pei J, Liu F. *Macromolecules*, 2009, 42: 6501–6509
- 14 Chen S, Zhang Q, Zhang J, Gu J, Zhang L. *Sens Actuat B-Chem*, 2010, 149: 155–160
- 15 Chang CP, Chao CY, Huang JH, Li AK, Hsu CS, Lin MS, Hsieh BR, Su AC. *Synth Met*, 2004, 144: 297–301
- 16 Wang Y, Gao Y, Chen L, Fu Y, Zhu D, He Q, Cao H, Cheng J, Zhang R, Zheng S, Yan S. *RSC Adv*, 2014, 5: 4853–4860
- 17 Gao Y, Xu W, Zhu D, Chen L, Fu Y, He Q, Cao H, Cheng J. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 4820–4826
- 18 Gao Y, Xu W, Zhang X, Fu Y, Zhu D, He Q, Cao H, Cheng J. *RSC Adv*, 2016, 6: 51403–51406
- 19 Zhang X, Zhu D, Fu Y, He Q, Cao H, Li W, Cheng J. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 2114–2122
- 20 He C, He Q, Chen Q, Shi L, Cao H, Cheng J, Deng C, Lin T. *Tetrahedron Lett*, 2010, 51: 1317–1321
- 21 Chen L, Gao Y, Wang Y, He C, Zhu D, He Q, Cao H, Cheng J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 8817–8823
- 22 Liu A, Liu H, Peng X, Jia J, Fu Y, He Q, Cao H, Cheng J. *Anal Methods*, 2018, 10: 2567–2574
- 23 Gopalakrishnan D, Dichtel WR. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 8357–8362
- 24 Peng X, Liu H, Liu A, Xu W, Fu Y, He Q, Cao H, Cheng J. *Anal Methods*, 2018, 10: 1695–1702
- 25 Mosca L, Karimi Behzad S, Anzenbacher Jr. P. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7967–7969
- 26 Eren S, Uzer A, Can Z, Kapudan T, Erçağ E, Apak R. *Analyst*, 2010, 135: 2085
- 27 Burks RM, Hage DS. *Anal Bioanal Chem*, 2009, 395: 301–313
- 28 Meaney MS, McGuffin VL. *Anal Bioanal Chem*, 2008, 391: 2557–2576
- 29 Lippert AR, Van de Bittner GC, Chang CJ. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 793–804
- 30 He C, Zhu D, He Q, Shi L, Fu Y, Wen D, Cao H, Cheng J. *Chem Commun*, 2012, 48: 5739–5741
- 31 Xu M, Han JM, Wang C, Yang X, Pei J, Zang L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 8708–8714
- 32 Sanchez JC, Trogler WC. *J Mater Chem*, 2008, 18: 5134–5141
- 33 Xu M, Han JM, Zhang Y, Yang X, Zang L. *Chem Commun*, 2013, 49: 11779
- 34 Fu Y, Yao J, Xu W, Fan T, Jiao Z, He Q, Zhu D, Cao H, Cheng J. *Anal Chem*, 2016, 88: 5507–5512
- 35 Chen L, Gao Y, Fu Y, Zhu D, He Q, Cao H, Cheng J. *RSC Adv*, 2015, 5: 29624–29630
- 36 Malashikhin S, Finney NS. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 12846–12847
- 37 Xu W, Fu Y, Gao Y, Yao J, Fan T, Zhu D, He Q, Cao H, Cheng J. *Chem Commun*, 2015, 51: 10868–10870
- 38 Qi Y, Xu W, Ding N, Chang X, Shang C, Peng H, Liu T, Fang Y. *Mater Chem Front*, 2019, 3: 1218–1224
- 39 Baader G, Lederer SE, Low M, Schmaltz F, Schwerin AV. *Osiris*, 2005, 20: 205–231
- 40 Yanagisawa N, Morita H, Nakajima T, Okudera H, Shimizu M, Hirabayashi H, Nohara M, Midorikawa Y, Mimura S. *Lancet*, 1995, 346: 290–293
- 41 Rosman Y, Eisenkraft A, Milk N, Shiyovich A, Ophir N, Shrot S, Kreiss Y, Kassirer M. *Ann Intern Med*, 2014, 160: 218–644
- 42 Jang YJ, Kim K, Tsay OG, Atwood DA, Churchill DG. *Chem Rev*, 2015, 115: R1–R76
- 43 Bencic-Nagale S, Sternfeld T, Walt DR. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 5041–5048
- 44 Knapton D, Burnworth M, Rowan SJ, Weder C. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 5825–5829
- 45 Liu G, Lin Y. *Electrochem Commun*, 2005, 339–343
- 46 Liu G, Lin Y. *Anal Chem*, 2005, 77: 5894–5901

- 47 Van Dyk JS, Pletschke B. *Chemosphere*, 2011, 82: 291–307
- 48 Steiner WE, Klopsch SJ, English WA, Clowers BH, Hill HH. *Anal Chem*, 2005, 77: 4792–4799
- 49 Utriainen M, Kärpänöja E, Paakkanen H. *Sens Actuat B-Chem*, 2003, 93: 17–24
- 50 Zimmermann S, Barth S, Baether WKM, Ringer J. *Anal Chem*, 2008, 80: 6671–6676
- 51 Singh VV, Kaufmann K, Orozco J, Li J, Galarnyk M, Arya G, Wang J. *Chem Commun*, 2015, 51: 11190–11193
- 52 Dale T, Rebek J Jr. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 7850–7852
- 53 Jang YJ, Tsay OG, Murale DP, Jeong JA, Segev A, Churchill DG. *Chem Commun*, 2014, 50: 7531–7534
- 54 Hiscock JR, Sambrook MR, Wells NJ, Gale PA. *Chem Sci*, 2015, 6: 5680–5684
- 55 Lee H, Kim HJ. *Tetrahedron*, 2014, 70: 2966–2970
- 56 Zhang SW, Swager TM. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 3420–3421
- 57 Weis JG, Swager TM. *ACS Macro Lett*, 2015, 4: 138–142
- 58 Xu W, Fu Y, Yao J, Fan T, Gao Y, He Q, Zhu D, Cao H, Cheng J. *ACS Sens*, 2016, 1: 1054–1059
- 59 Yao J, Fu Y, Xu W, Fan T, Gao Y, He Q, Zhu D, Cao H, Cheng J. *Anal Chem*, 2016, 88: 2497–2501
- 60 Huang S, Wu Y, Zeng F, Sun L, Wu S. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 10105–10110
- 61 Jiang H, Wu P, Zhang Y, Jiao Z, Xu W, Zhang X, Fu Y, He Q, Cao H, Cheng J. *Anal Methods*, 2017, 9: 1748–1754
- 62 Wen D, Fu YY, Shi LQ, He C, Dong L, Zhu DF, He QG, Cao HM, Cheng JG. *Sens Actuat B-Chem*, 2012, 168: 283–288
- 63 Fu Y, Shi L, Zhu D, He C, Wen D, He Q, Cao H, Cheng J. *Sens Actuat B-Chem*, 2013, 180: 2–7
- 64 Rouhani S, Haghighi S. *Sens Actuat B-Chem*, 2015, 209: 957–965
- 65 Reviriego F, Navarro P, Garcia-Espana E, Albelda MT, Frias JC, Domenech A, Yunta MJR, Costa R, Orti E. *Org Lett*, 2008, 10: 5099–5102
- 66 He C, He Q, Deng C, Shi L, Fu Y, Cao H, Cheng J. *Synth Met*, 2011, 161: 293–297
- 67 Fan T, Xu W, Yao J, Jiao Z, Fu Y, Zhu D, He Q, Cao H, Cheng J. *ACS Sens*, 2016, 1: 312–317
- 68 Xu W, Fu Y, Liu H, He Q, Cao H, Cheng J. *Anal Chem*, 2018, 90: 1402–1407

Organic semiconductor fluorescent sensing materials and hazardous chemicals detection applications

Wei Xu, Qingguo He^{*}, Jiangong Cheng^{*}

State Key Lab of Transducer Technology, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

**Corresponding authors (email: hqg@mail.sim.ac.cn; jgcheng@mail.sim.ac.cn)*

Abstract: Fluorescence sensing materials, as one of the important components of organic semiconductor photoelectric functional materials, have become a research hotspot in the field of chemical sensing due to their advantages of high sensitivity, strong selectivity and fast response. In recent years, fluorescence sensing materials have been widely used in the fields of anti-terrorism and drug control. However, at present, there are empirical problems in the design and optimization work of fluorescence sensitive materials. Therefore, it is necessary to design sensing materials based on structure-activity combination strategy, deeper understanding physical and chemical properties of the detection target species at molecular level. In this paper, combined with the domestic and overseas cutting-edge work, and our research group's experience in the direction of fluorescence sensing of hazardous chemicals, the design of fluorescence sensitive materials via molecule scale mechanisms is systematically discussed.

Keywords: organic photoelectric materials, fluorescence sensing, designing strategy, trace detection, molecule scale mechanism

doi: [10.1360/SSC-2019-0071](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0071)