

基于有机纳米纤维薄膜的荧光化学传感

陈帅, 余佳茵 and 臧冷

Citation: [中国科学 : 化学](#) **50**, 78 (2020); doi: 10.1360/SSC-2019-0110

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/SSC-2019-0110>

View Table of Contents: <http://engine.scichina.com/publisher/scp/journal/SSC/50/1>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

Articles you may be interested in

[前言: 薄膜基荧光传感专刊](#)

SCIENTIA SINICA Chimica **50**, 1 (2020);

[基于碳纳米管薄膜的吸附式气体传感器的研究](#)

Science in China Series E-Technological Sciences (in Chinese) **35**, 689 (2005);

[光化学原位合成PHEMA磁性纳米凝胶](#)

Science in China Series B-Chemistry (in Chinese) **36**, 331 (2006);

[用于紫外光传感器的透明纳米TiO₂薄膜的制备](#)

Chinese Science Bulletin **51**, 975 (2006);

[含芘荧光化学传感器及其与核苷酸盐的相互作用](#)

Science in China Series B-Chemistry (in Chinese) **29**, 229 (1999);



基于有机纳米纤维薄膜的荧光化学传感

陈帅^{1,2*}, 余佳芮¹, 臧冷^{2*}

1. 江西省药物分子设计与评价重点实验室, 江西科技师范大学药学院, 南昌 330013

2. 犹他纳米研究院, 美国犹他大学材料科学与工程系, 盐湖城 84112, 美国

*通讯作者, E-mail: shuai.chen@utah.edu; lzung@eng.utah.edu

收稿日期: 2019-08-16; 接受日期: 2019-09-12; 网络版发表日期: 2019-12-04

国家自然科学基金(编号: 51603095)和国家留学基金(编号: 201808360327)资助项目

摘要 薄膜荧光化学传感提供了一种固相、便携、易操作的气相分子检测技术, 在环境、安全、生物医学、健康监测等领域具有重要的应用价值和发展前景. 基于本课题组在超分子自组装构建n-型有机半导体茚二酰亚胺衍生物(PTCDI)一维纳米纤维及其荧光薄膜检测胺类等气相分子领域研究, 结合其他课题组工作, 本文阐述了该类纳米纤维多孔薄膜在结构调控, 荧光传感应用性能、机制和意义方面的研究进展. 同时, 也介绍了本课题组在p型有机半导体咔唑角亚乙炔四环(ACTC)和咔唑三聚体等在本领域的进展, 最后对未来挑战和发展方向进行了展望.

关键词 超分子自组装, 有机纳米纤维, 多孔薄膜, 荧光传感, 气相检测

1 引言

荧光化学传感器在有机胺、挥发性有机物(VOCs)、硝基爆炸物如2,4-二硝基甲苯(DNT)和2,4,6-三硝基甲苯(TNT)等气相分析物的微量或痕量检测方面得到广泛应用, 是对其进行快速实时检测最有前景的方法之一, 为环境、安全、生物医学、健康诊断等诸多领域提供了重要的传感技术保障. 近年来, 荧光超分子聚合物(聚集体)材料在该领域日益受到关注和重视, 因为其可以容易地通过分析物和聚集体之间的电荷转移相互作用或诱导分子聚集-解聚等机制调控发色团的荧光特性(包括强度变化、波长改变等), 这种基于非共价键(如氢键、 π - π 堆叠、金属配位、范德华力等)作用的过程一般是可逆的, 而且相对无机材

料, 作为含共轭结构的有机材料具有灵活的分子结构可调性和丰富的高纯颜色等优势^[1,2]. 基于该类材料的荧光传感技术已成功应用于检测液相体系中重金属离子、有机污染物等方面^[2]. 相比之下, 固态荧光薄膜传感器在非侵入性、可逆性、器件微型化且信号接收传输性、便携性、易操作和可设计性等方面更具优势, 但是, 固态荧光传感受限于发色团材料的选择和聚集体形态性质的调控, 自1998年首次报道以来^[3], 研究却还相对薄弱.

目前, 固态荧光薄膜气相传感器主要是p型(即电子给体)有机半导体发色团材料, 适用于检测氧化性气态化合物(如硝基爆炸物). 2008年, 本课题组^[4]基于n型半导体茚二酰亚胺衍生物(PTCDIs)的超分子自组装超薄膜纳米纤维, 构建了检测苯胺气体的多孔荧光薄膜化

引用格式: Chen S, Yu J, Zang L. Fluorescent chemosensor based on organic nanofibril thin-films. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 78-91, doi: 10.1360/SSC-2019-0110

学传感器, 成功将高度定向的超分子自组装与荧光传感结合起来, 为固态荧光薄膜气相传感器的发展打开了新的方向. 十年来, 在该领域, 我们和其他课题组对发色团材料主要关注点仍是PTCDIs, 这是因为该类化合物不仅合成相对简单, 可见光吸收性强, 液相中分子态接近100%的荧光量子产率, 而且其自身分子骨架结构具有极其少见的光、热、化学等综合稳定性, 同时, 其本身是典型的n型分子, 具有较强的电子受体特征, 容易与亚硝基类、有机胺类等还原性(供电子)气体分子产生界面电荷转移相互作用, 导致PTCDI荧光猝灭及体相载流子密度提高, 从而实现其电学或光学性能的变化, 为其在化学电阻传感或荧光传感领域的应用提供了理论基础和技术保证^[5].

传统共轭聚合物和分子印迹聚合物等制备的有机荧光薄膜, 在与气相分子接触后, 其荧光猝灭效率受到分子排列有序性差、分子间电子相互作用较弱等引起的短激子扩散的限制, 往往需要非常薄的膜厚度来实现所需的信号传递和扩增. 然而, 若要获得可测量的荧光强度并使光漂白的干扰最小化, 通常需要足够厚的薄膜. 不同于此, 刚性PTCDI等小分子基于超分子聚集作用组装成的纳米纤维(线、带、棒等形貌)不仅可以提供可与分析物分子广泛接触的大比表面积, 还可以利用其内在的一维 π - π 分子叠加纳米结构提供长程的激子扩散通道以实现放大荧光猝灭信号, 提高检测的灵敏度. 将这些纳米纤维在基板上沉积, 将形成纳米线缠结堆积的网状纳米薄膜, 厚度容易调控, 其连续多孔结构使得气体分子也易于渗透和扩散, 从而进一步提高荧光传感的效率和响应速度.

鉴于此, 本文基于本课题组和国内外其他课题组近年来的相关研究成果, 对超分子自组装有机纳米纤维的构建, 及其在薄膜荧光气相传感领域的应用进行了归纳与总结, 重点阐述了以PTCDIs为代表的四类发色团分子的结构设计理念, 及其相应的纳米纤维薄膜荧光传感效果与机制, 并对该领域的主要挑战和未来发展作了简单的展望.

2 超分子自组装有机纳米纤维

通常, 溶液环境中的PTCDIs的分子荧光会在形成聚集体后自猝灭, 而且刚性结构导致其溶解度普遍较差, 即使在溶液中, 浓度增大也很容易形成聚集体^[6].

因此, 传统PTCDIs荧光化学传感器的研究主要是设计合成水溶或溶剂可溶的分子, 结合侧链上具有金属配位、氢键作用、主客体作用等功能的基团, 通过和分析物结合导致的分子聚集荧光猝灭——聚集体解离荧光恢复的可逆机制, 实现了对水相或有机相溶液体系中对重金属离子(Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Pd^{2+} 等)^[7,8]、生物小分子^[9,10]、无机非金属离子(F^- 等)^[11]、细胞内pH^[12]、硝基芳香化合物^[13,14]、有机胺^[15]等的痕量检测.

通过在PTCDIs酰胺位引入较大的取代基, 或在湾位引入取代基, 均会改善溶解度, 抑制分子间的 π - π 堆叠, 保留部分分子的光物理性质. 另外, 超分子自组装的过程和聚集体的形貌也极大地受制于所采用的自组装策略和温度、溶剂等环境因素. 因此, 实现PTCDIs或其他类似平面共轭结构分子在超分子组装纳米纤维及其薄膜荧光传感领域的应用, 关键是通过巧妙的分子设计, 保证分子堆叠与聚集体荧光等方面的平衡.

2003年起, 基于PTCDIs的分子调控, 本课题组开发了PTCDIs一维纳米纤维材料的溶剂相超分子自组装制备技术, 如双溶剂相转移^[16,17]、气态溶剂退火^[18,19]、溶剂气氛扩散自组装^[4]、pH引发水相凝胶化等^[20]. 利用这些一维纳米纤维材料, 一方面通过探究一维电荷传输特性和界面电荷分离机制, 并根据光电流/电阻信号变化, 构建了薄膜化学电阻传感器, 实现了对胺类、爆炸物、其他VOCs等气相分子的检测^[20-24], 并实现商业化(Vaporsens Inc., <https://www.vaporsens.com/>); 另一方面探究荧光信号变化, 将自组装纳米线薄膜用于荧光传感检测胺类等气体分子^[4,25]. 基于本课题组的以上研究工作, 对于分子结构设计、自组装策略与形貌控制、一维纳米结构光电特性及荧光猝灭放大原理, 化学电阻气相传感与有机光伏、有机场效应晶体管、光催化、光导等方面的应用, 我们在三篇综述里进行了详细阐述^[26-28]. 本文以下部分将结合国内外研究进展, 主要对超分子组装有机纳米纤维荧光薄膜方面的工作进行专题论述.

3 纳米纤维薄膜的荧光化学传感

虽然Petsalakis课题组^[29]采用密度泛函理论(DFT)计算研究了PTCDI对溶液中胺检测机制, 表明其激发态与苯胺分子间的光诱导电子转移(PET)对化学电阻

传感和荧光传感都起着重要作用, 但对于常规的超分子溶液相荧光传感, 分析物诱导的超分子聚集-解聚仍是其核心机制^[2]. 而超分子自组装纳米纤维薄膜化学传感主要基于具有平面刚性结构的发色团功能共轭分子的固相聚集体, 与它们和气相分析物之间的PET作用导致的聚集体荧光猝灭, 这种过程可以通过惰性气体或空气吹扫、水合肼还原、加热等进行反转, 且PTCDIs等高度的稳定性, 能使其通过溶剂溶解后重新回收(图1). 我们以n型茈萘亚胺酸酐(PMIs)和PTCDIs, 以及两种我们课题组开发的p型有机半导体分子咔唑角亚乙炔四环(ACTC)和咔唑三聚体等四类发色团分子(图1)为代表, 分别阐述了其相应的纳米纤维薄膜荧光传感效果与机制.

3.1 PMIs

本课题组^[4,25]首次构建的超分子自组装纳米纤维薄膜传感器所采用的发色团是茈萘亚胺酸酐HH-PMI(图2), 其一侧酰胺位具有燕尾型烃基侧链, 一侧是未取代的没有空间位阻的酸酐结构, 这样既保证了其在有机溶剂中的溶解度, 又在一定程度上实现但扭曲了的分子 π - π 堆积, 保证了纳米纤维聚集体形成且具有一定的荧光. 如图2(a~d)所示, 无论是溶剂气氛扩散法制备的平均直径为~350 nm的大尺寸纳米纤维, 还是双溶剂快速混合法制备的平均直径为30~50 nm的小尺

寸纳米纤维, 在荧光光学显微镜下均呈现出较强的聚集体红色荧光, 即使用肉眼也很容易观察到, 量子产率约为15%, 奠定了其作为荧光传感的材料基础. 当沉积到基底上时, 互相缠绕的纳米纤维形成网状的多孔薄膜, 有利于气体分析物分子在膜基质内扩散, 获得ms级别的快速荧光猝灭响应, 超薄纳米纤维较大的表面积又增加了与更多胺分子的接触, 成功实现了高灵敏度和高选择性检测痕量有机胺的蒸气(图2(e, f)). 两种尺寸纳米纤维的紫外-可见吸收和荧光发射光谱并无明显不同, 且电子能级轨道(图2(e))也表明其具有同样的从分析物到HH-PMI的光致电子转移(PET)驱动力, 但是由较细纤维形成的薄膜具有较大的孔隙率, 更能促进气态物质的扩散, 从而增强痕量胺蒸气的富集渗入, 获得更好的检测灵敏度. 例如, 当将其暴露于仅35 ppb苯胺蒸气60 s后, 纳米纤维薄膜的荧光猝灭约达13%. 不同质量纳米纤维形成的薄膜由于厚度和分散程度不同, 也会导致荧光猝灭效率的变化(图2(f)).

3.2 PTCDIs

由于PMI存在裸露的酸酐结构, 与胺类分子亲和性强, 抑制了薄膜荧光传感的可逆性, 随后, 研究人员将重心更多地放在了PTCDIs及其复合物材料的开发上. Liu课题组^[30,31]将PTCDI桥连双全氟乙基- β -环糊精(图3(a))纳米纤维嵌入到聚(偏二氟乙烯)聚合物薄膜

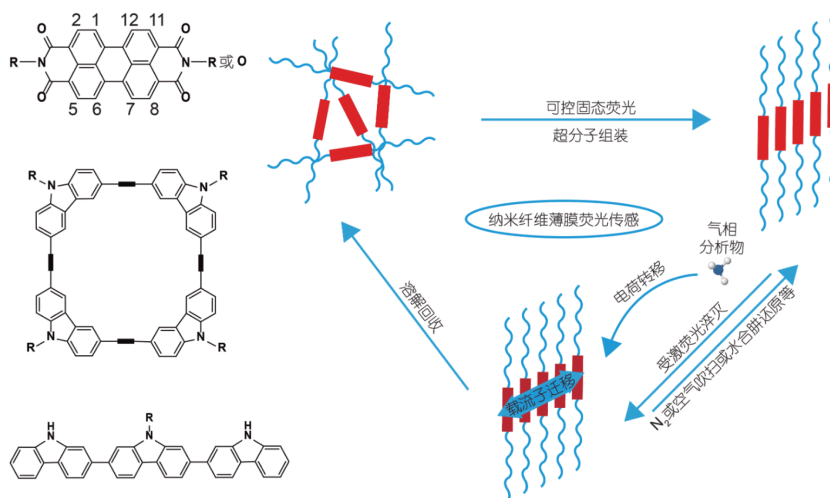


图1 三种构建超分子自组装纳米纤维的半导体分子基本结构, 及其薄膜荧光检测气相分析物应用的基本过程示意图(网络版彩图)

Figure 1 Three semiconductor molecular structures for constructing supramolecular self-assembled nanofibers and the schematic diagram showing the basic mechanism of their fluorescence sensing for detecting vapor analytes (color online).

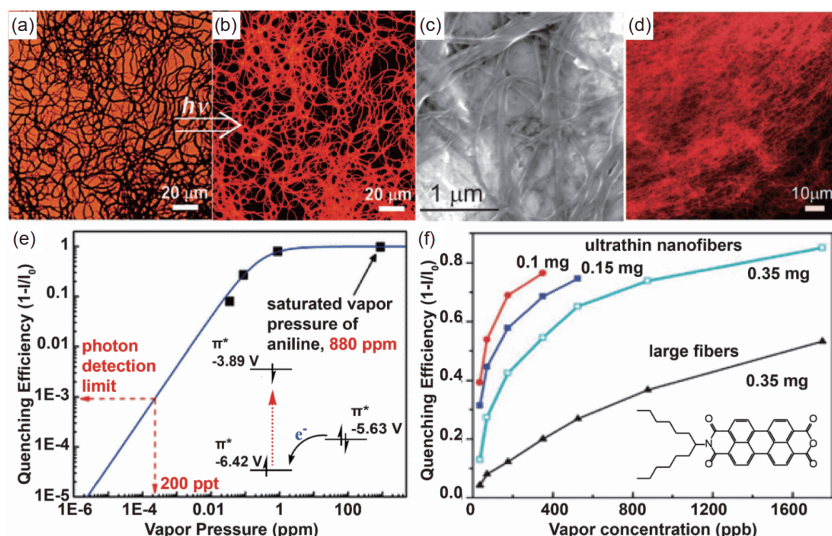


图 2 HH-PMI纳米纤维膜的形貌及荧光传感性能^[4,25]. 350 nm大尺寸纤维膜的明场(a)和荧光光学显微镜图像(b); 30~50 nm小尺寸纳米纤维膜的扫描电子显微镜(SEM) (c)和荧光光学显微镜图像(d); (e) 大尺寸纤维膜对不同浓度苯胺气体荧光猝灭效率拟合朗缪尔吸附方程曲线及PET过程电子能级示意图(插图); (f) 不同质量超薄纤维膜与大尺寸纤维膜对不同浓度苯胺气体的荧光猝灭效率(网络版彩图)

Figure 2 Morphology and fluorescence sensing properties of HH-PMI nanofiber films [4,25]. The bright field (a) and fluorescence optical microscopy images (b) of 350 nm large fiber film; the scanning electron microscope (SEM) (c) and fluorescence optical microscopy images (d) of 30–50 nm ultrathin nanofiber film; (e) fluorescence quenching efficiency curve of large fiber films as a function of the vapor pressure of aniline and fitting Langmuir equation, and electronic energy level with transition diagrams showing the PET process (inset); (f) fluorescence quenching efficiency of different weight ultra-thin and large fiber films under varying vapor concentrations of aniline (color online).

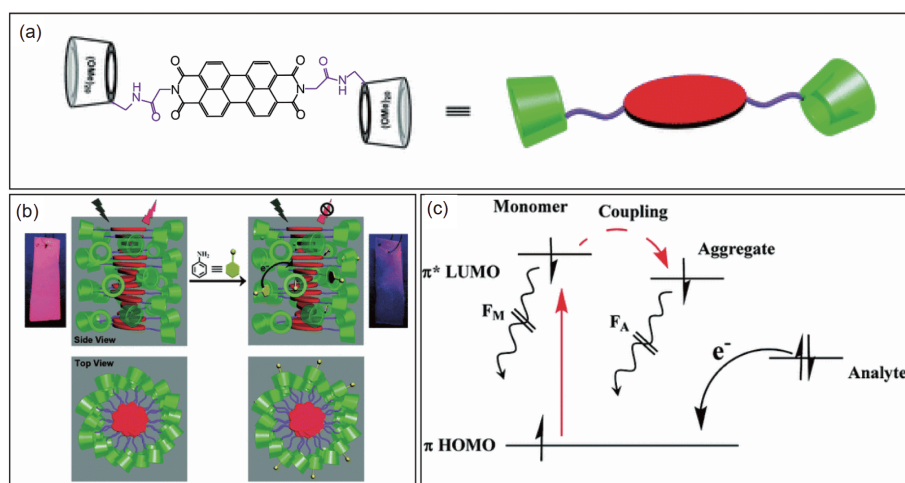


图 3 (a) PTCDI桥连双全氟乙基- β -环糊精的结构; (b) 嵌入PVDF薄膜的聚集体形态及检测苯胺分析物过程示意图; (c) PET反应的能级示意图^[31] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Structural illustration of perylene-bridged bis(permethyl- β -cyclodextrins); (b) schematic aggregation morphology embedded in poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membrane and its sensing process for aniline; (c) their energy level diagram of PET process [31] (color online).

(PVDF)中, 同样实现了对有机胺的高灵敏度荧光猝灭响应。如图3(b, c)所示, 环糊精单元作为分子受体, 提供了捕获分析物分子的特异性结合位点, 且由于空间

位阻, 分子聚集体显示出强烈的红色固态荧光。相对于HH-PMI的简单结构, 该传感材料不仅具有从苯胺分析物到发色团的电子跃迁, 还克服了常规固态荧光

传感材料缺乏气态胺结合位点的缺陷, 提供了额外的气态分子积聚到环糊精的空腔, 诱导发色团荧光猝灭的效应, 实现了较高的选择性、灵敏度和可逆性检测. 这种聚合物复合超分子纳米纤维的薄膜, 克服了强 π - π 堆积造成的背景信号干扰, 提供了一种类似pH试纸的简单荧光传感器件, 相对玻璃等硬质基板, 更契合未来柔性、可携带等传感体系的需要.

Che课题组设计合成了系列非对称PTCDIs, 分别自组装形成了一维纳米双层线圈结构(图4(a))^[32]、纳米带^[33]和纳米管结构(图5(a, b))^[34]. 如图4(a, c, d)所示, 极性侧链的微妙选择在分子空间位阻、 π - π 相互作用和疏水相互作用之间实现不同平衡, 从而导致形成卷绕纳米线圈结构或纳米带结构. 当高度发光(荧光量子产率约为25%)的纳米线圈沉积到基底上时, 所形成的具有多孔结构的荧光纳米纤维薄膜显示出对痕量气态胺的超敏感性(图4(b)), 对苯胺和苯乙胺的检测极限低至0.8和3 ppt, 不仅高于烷基胺(对于辛胺、三乙胺和二丁胺的检测限分别为0.2、4和12 ppb), 甚至比HH-PMI纳米纤维荧光薄膜的灵敏度提高了三个数量级. 更特别的是, 如图4(e)所示, 纳米带结构纤维同时具有高荧光和高光电导特性, 但在接触己胺和苯胺蒸气时会导致相反的光电导变化, 即己胺会增加光电流,

而苯胺会降低光电流, 这使其可用作双模式传感器, 选择性地区分烷基胺与芳香族胺. 这种双模式传感器利用荧光猝灭的不同响应机制和对胺类的光电导变化, 并且当暴露于烷基胺与芳族胺时表现出正交响应, 从而与单模传感器相比提供了更精确的选择性. 而高荧光(荧光量子产率高达26%)的形成是由其手性非对称结构决定的, 其内在的中空结构, 使得比类似结构的纳米带或纳米线结构荧光薄膜表现出对气相胺(如氨、甲胺、二甲胺、三甲胺等)更高的灵敏度(将现有的检测限降低到ppb级水平)和选择性(图5(c)), 成功用于监测和评估肉类的变质程度.

受分子亲和性等差异的限制, 不同PTCDIs分子难以混合组装在一起, 即使1:1配比浓度, 也是各自形成单一的自组装纳米纤维, 这为复合材料纳米纤维薄膜传感器的构建造成了巨大困难. 近年来, 本课题组^[27,28]采用溶液相界面组装的方法构建了诸多异质结纳米纤维复合材料, 但主要基于光电导和化学电阻传感应用. Ajayaghosh课题组^[35]合成了两种星型分子化合物C₃OPV(电子受体)和C₃PBI(电子供体)(图6(a)), 当这两种分子在甲苯中混合时, 由于受到不同自组装作用的驱动, 它们可以各自形成超分子纳米纤维(图6(b~d)), 但是宏观水平的电荷转移堆叠作用, 允许

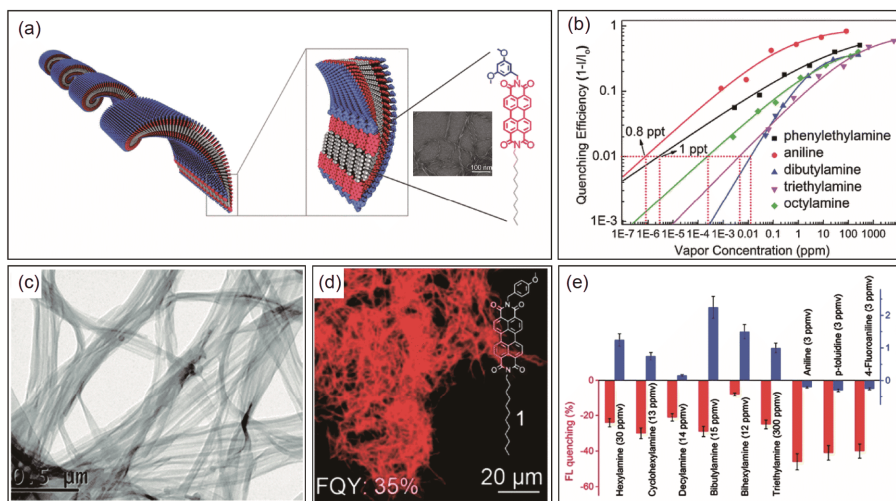


图4 (a) 一种非对称PTCDIs的分子结构, 自组装成纳米线圈的示意图和薄膜SEM图像; (b) 不同胺气体浓度的荧光猝灭效率曲线^[32]; 一种非对称PTCDIs自组装纳米线的透射电子显微镜(TEM)图像(c)和荧光显微镜图像及分子结构(d); (e) 薄膜暴露于烷基胺与芳香族胺时的正交响应柱状示意图^[33] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Schematic representation of molecular structure of one asymmetric PTCDI and its self-assembly into nanocoil and the SEM image of the nanocoil film; (b) fluorescence quenching efficiency curves under different vapor concentrations of amines ^[32]; transmission electron microscope (TEM) (c), and fluorescence microscopy image and molecular structure (d) of the nanoribbons assembled from one asymmetric PTCDI; (e) columnar illustration of the orthogonal responses when exposed to alkyl amines versus aromatic amines ^[33] (color online).

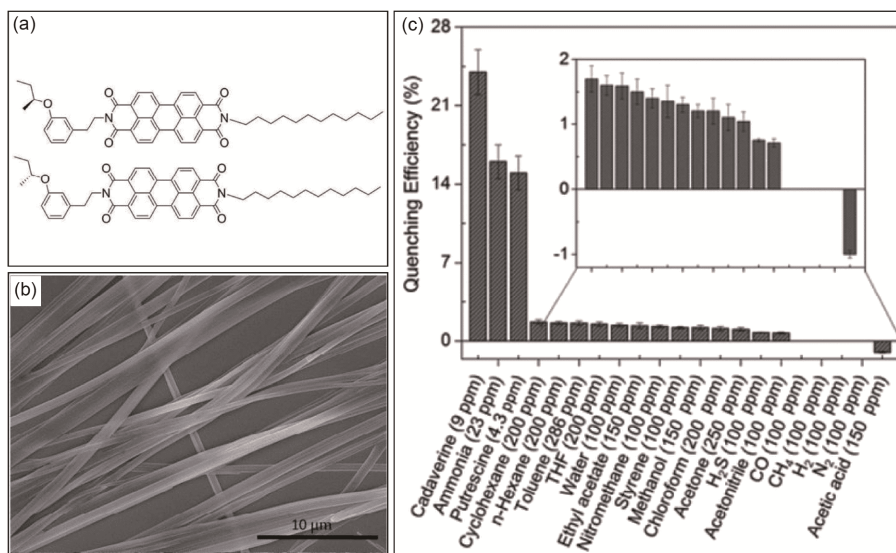


图 5 (a) 一种手性非对称PTCDIs的分子结构; (b) 超分子自组装的纳米管的SEM图像; (c) 薄膜在正常环境条件下对常见溶剂蒸气或气体(浓度, ppm)的荧光猝灭响应^[34] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Molecular structure of chiral asymmetric PTCDI molecules; (b) SEM image of the self-assembled nanotubes; (c) fluorescence quenching responses of the nanowire film to various vapors of common organic solvents and analyte gases (concentration in ppm) under ambient conditions [34] (color online).

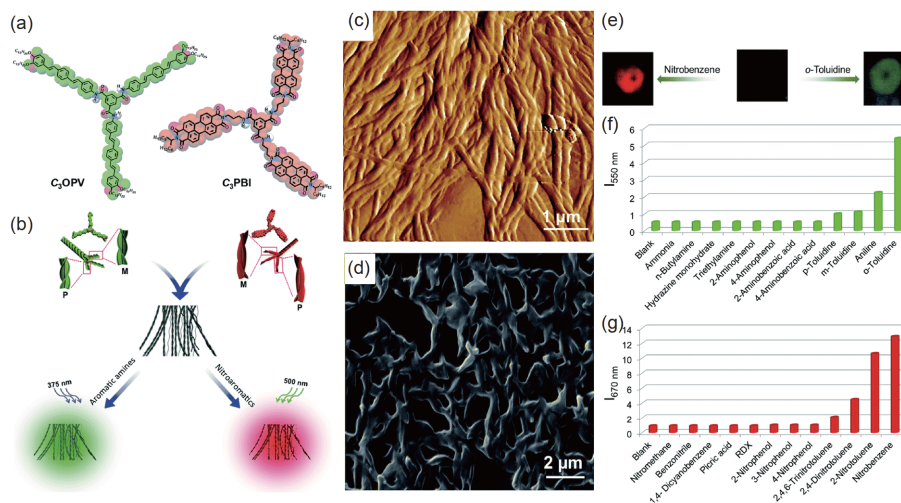


图 6 (a) C_3OPV 和 C_3PBI 的化学结构和分子模型; (b) C_3OPV 和 C_3PBI 以1:1比例混合后自组装纳米线薄膜暴露于不同VOCs时的荧光关/开机制示意图; 薄膜的原子力显微镜(AFM) (c)和SEM (d)图像; (e) 薄膜暴露于不同的挥发性芳香类化合物之前和之后的荧光照片; (f, g) 薄膜针对不同挥发性气体包括胺类和硝基类化合物检测时的选择性^[35] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Chemical structures of C_3OPV and C_3PBI ; (b) schematic illustration of their 1:1 self-sorted nanofibers and fluorescence “turn-off/turn-on” mechanism when exposure to different VOCs; AFM image (c) and SEM image (d) of the nanofiber membrane; (e) fluorescence photographs before and after exposure to different volatile aromatic compounds; (f, g) the selectivity plots for the detection of different vapor of amines, nitro compounds and other analytes [35] (color online).

这些纤维捆在一起形成超螺旋绳索。从供体到受体纤维的界面PET过程会导致初始荧光猝灭, 然后通过暴露于强电子给体型或受体型VOCs来调节, 以再

生各个分子聚集体的相应荧光(图6(b)). 例如, 还原性胺类气体分子可以再生 C_3OPV 聚集体的绿色荧光, 氧化性硝基芳香化合物可以重新激活 C_3PBI 聚集体的红

色荧光(图6(e)). 这些兼具内在界面PET作用的超分子组装纳米纤维的超螺旋绳索, 提供了一种简单构造的荧光薄膜传感器, 用于同时检测给体或受体型VOCs(图6(f, g)). Fang课题组^[36]引入主客体作用机制, 构建了CCP与PDA(图7(a))的复合聚集体荧光薄膜(图7(b)). CCP和PDA的混合物本身在乙醇溶液中荧光很弱, 但引入氨气后, 溶液有强荧光. 该薄膜不仅能够实现对富电子的苯酚蒸气进行荧光猝灭检测(图7(c)), 而且对缺电子的TNT也存在敏感性, 这一过程主要基于CCP的主客体化学和PDA的聚集-解聚机制, 可以通过N₂或空气吹扫来实现可逆. 虽然该超分子体系也可以用于溶液状态下检测, 但过程不可逆. 这些兼具传统荧光

传感机制和超分子化学结构设计理念的策略, 为复合型纳米纤维及其薄膜传感器的构建提供了可继续开拓的方向.

近年来, Fang课题组基于更加复杂的有机合成结构设计, 构建了一系列有机薄膜荧光传感器, 部分工作综述在文献^[37]中. 在超分子纳米纤维薄膜方面, 它们合成了含PTCDI单元和胆固醇衍生物单元的聚合物PDC(图8(a))^[38,39]和湾位取代的PEBC(图9(a))^[40]. PDC结构中引入了胆固醇衍生物单元, 可以形成基于范德华作用堆叠和氢键相互作用的聚集体网络, 能够显著增强PTCDIs的成膜能力, 提高其在玻璃等基板表面所成薄膜的稳定性. 同时, 其对有机胺具有一定的亲和和富

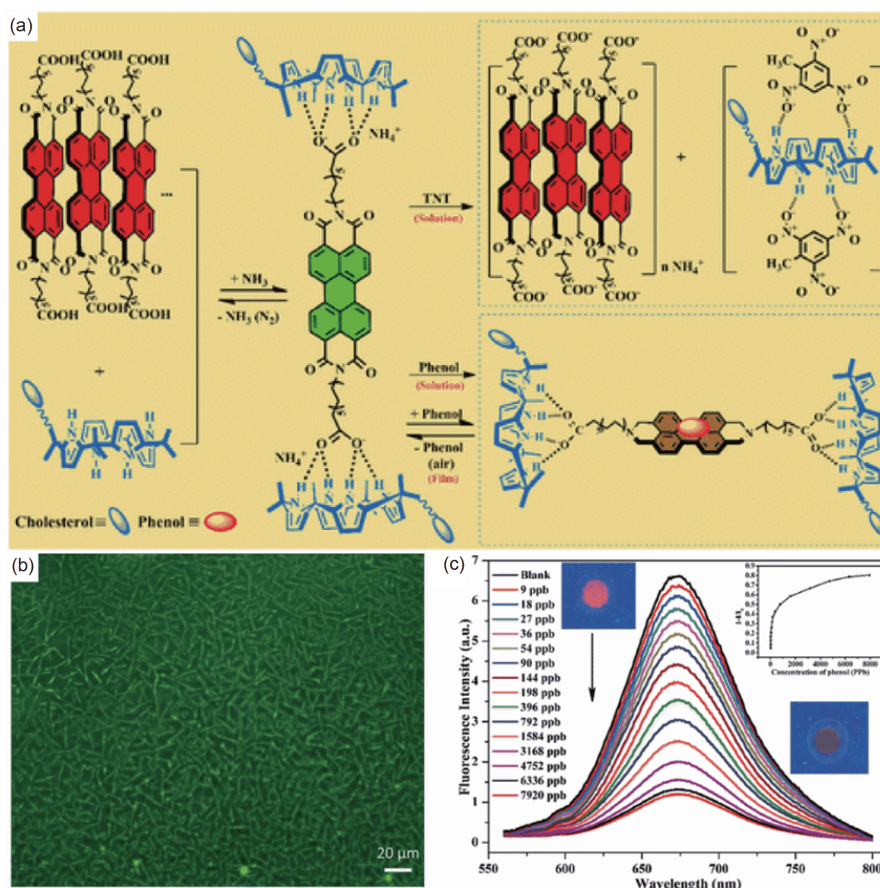


图7 (a) 化合物CCP与PDA的荧光超分子集合体的形成和解体示意图, 以及它在两种不同模式下与TNT和苯酚的相互作用; (b) 聚集体薄膜的荧光显微图像; (c) 不同苯酚蒸气浓度下膜的荧光光谱, 和对苯酚蒸气浓度的荧光猝灭效率图(右上角插图), 及暴露之前(左上插图)和之后(右下插图)的荧光照片^[36] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Schematic representation of the assembly and disassembly of fluorescent supramolecular ensemble of CCP with PDA, and its interaction with TNT and phenol in two different modes; (b) film fluorescent micrograph of the supramolecular assembly; (c) fluorescence spectra recorded over the film in the presence of different concentrations of phenol vapor, fluorescence quenching efficiency plot against phenol vapor concentration (inset), and film fluorescent photograph before and after exposure to phenol vapor (inset) ^[36] (color online).

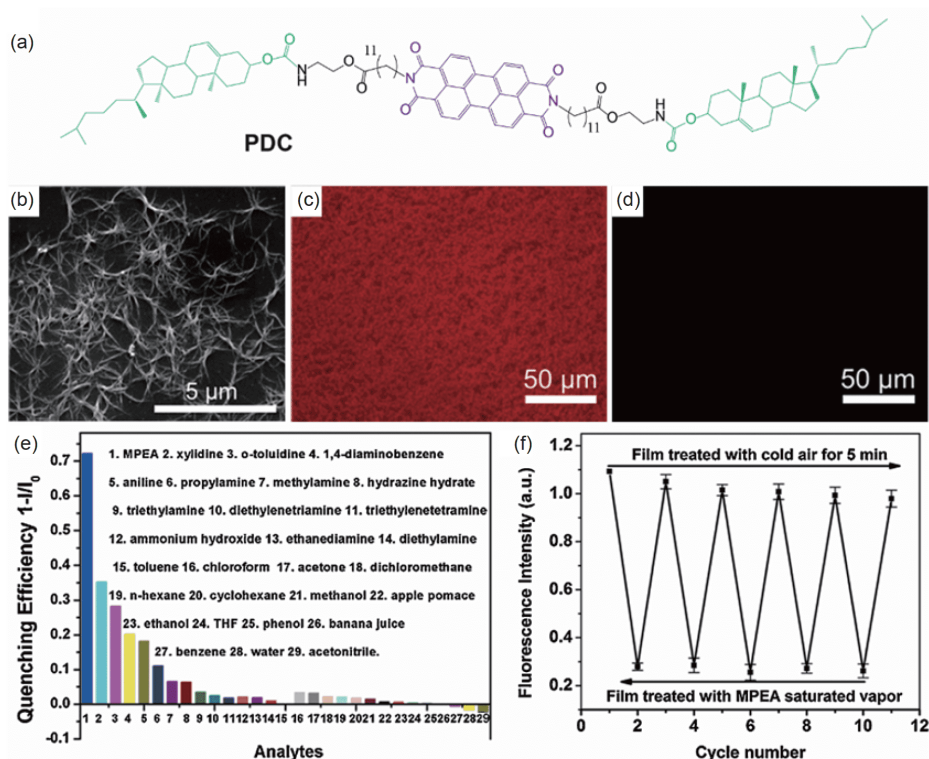


图 8 化合物PDC的分子结构式(a)、自组装薄膜的SEM图像(b)及暴露于饱和的MPEA蒸气之前(c)和之后(d)的荧光显微图像; 薄膜对不同试剂蒸气的荧光猝灭响应(e)和对饱和MPEA蒸气荧光响应的可逆性(f) [39] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Molecular structure of compound PDC; its self-assembled nanofibril film as revealed by SEM image (b), fluorescent micrographs before (c) and after (d) exposure to saturated MPEA vapor, film fluorescence response to various reagent vapors (e), and the fluorescent response reversibility to saturated MPEA vapor (f) [39] (color online).

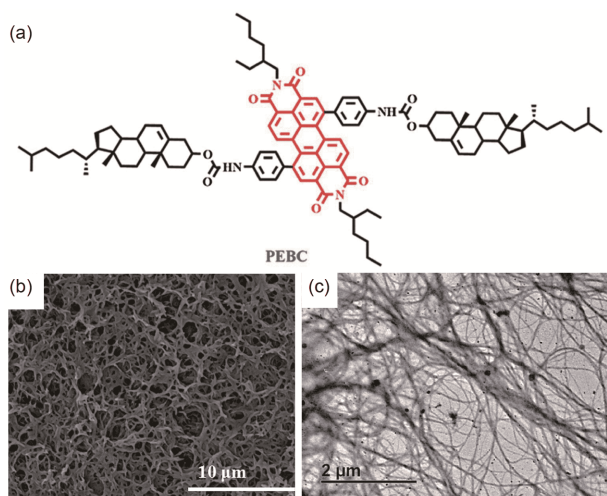


图 9 化合物PEBC的分子结构式(a)和自组装纳米线薄膜的SEM (b)与TEM (c)图像 [40] (网络版彩图)

Figure 9 Molecular structure of compound PEBC (a), and the SEM (b) and TEM (c) images of its self-assembled nanofibril film [40] (color online).

集能力, 使得纳米纤维薄膜对苯胺的最低检测限达到 ppt级(约150 ppt), 且传感过程是完全可逆的, 不受普通有机溶剂、硝基芳族化合物和酚的干扰 [38]。如图8(b~d)所示, PDC的玻璃表面自组装纳米纤维薄膜, 对*N*-甲基苯丙胺(MAPA)的模拟化合物*N*-甲基苯乙胺(MPEA)气体具有超荧光猝灭敏感性, 室温下检出限低至约5.5 ppb, 抗其他气相分析物干扰性强(图8(e)), 传感过程非常快速, 可以在1 s内实现超过80%的膜的初始荧光猝灭, 且完全可逆(图8(f)) [39]。相比PDC, PEBC在有机溶剂中具有更好的溶解度和增强的自组装特性, 它的旋涂薄膜呈现出更加清晰纤细的纳米纤维网络结构(图9(b)) [40]。该荧光薄膜可实现对肺癌的生物标志物苯胺及邻甲苯胺的灵敏、可逆、快速检测, 响应时间小于1 s, 检测限低至约15 ppb, 并且选择性好, 常见有机胺和溶剂的存在对检测几乎没有影响。这两种纳米纤维荧光薄膜将在未来的药物和肺癌等的早期非

侵入性呼吸检测方面具有很好的应用前景。

最近, Fang课题组^[41~44]也报道了一些包含PTCDIs单元的更复杂齐聚体, 虽然其也可实现超分子聚集并构建薄膜荧光传感器, 实现对丙酮等溶剂蒸气和胺类、芳香烃等VOCs气相分子的选择性检测, 但是荧光膜的微结构已很难形成纳米纤维形貌。但是, 对于该类或其他含有PTCDI单元的聚合物分子, 仍然可以通过其他纳米纤维制备技术, 获得多孔的薄膜传感器。如图10所示, Zhang课题组^[45]采用静电纺丝技术, 基于聚(PBAD-co-CholDEA)s和10% (w/v)聚乙烯醇(PVA)聚合物基质, 在玻璃表面构建了具有更大表面积、更均匀形貌的纳米纤维多孔薄膜, 实现了对湿度的选择性荧光检测。因为湿度对PTCDIs超分子组装纳米纤维薄膜荧光或化学电阻传感器的应用均有不利影响, 如果结合各自优势, 构建传感器阵列, 有望及时监测控制环境湿度, 保证挥发性目标气体检测的准确性。

3.3 ACTC

除了研究n型PTCDIs, 本课题组和Moore课题组^[46~48]也研究了p型有机半导体分子ACTC (图11(a)), 由于存在含四个咪唑单元的大环共轭刚性骨架结构和

烷氧基羰基的特殊支链, 整个分子具有类似PTCDI的平面构型, 可以通过玻璃基板上四氢呋喃溶液旋涂后真空退火经超分子自组装形成有序的纳米纤维膜。ACTC的大环型分子结构与纳米纤维网络相结合, 使其薄膜存在多尺度孔隙构造。多个咪唑单元的存在, 增强了整个分子的给电子能力, 而ACTC的光激发电子可以跃迁到TNT和DNT分子的最低未占轨道(LUMO, 图11(b)), 并借助一维 π - π 分子叠加实现长程激发子扩散。因此, 该纳米纤维薄膜对硝基类电子受体分子表现出较高的选择性和灵敏度。

ACTC薄膜本身的强荧光, 在暴露于DNT或TNT的饱和蒸气时, 由于ACTC的荧光发射波长远远高于待测分子的吸收范围, 荧光猝灭完全取决于PET过程, 尽管驱动力TNT (2.4 eV)大于DNT (1.9 eV), 但如图11(c)所示, DNT的蒸气浓度(约100 ppb)远高于TNT (约5 ppb), 所以DNT的猝灭响应快于对TNT的响应, 不过在达到吸附平衡时(暴露约60 s后), TNT的猝灭效率(83%)与DNT (90%)相当, 这是由于TNT在膜中具有更高的分配度^[46]。后续研究也表明, 由于低挥发性的TNT在ACTC多孔纳米纤维中的扩散慢于DNT等其他爆炸物或氧化剂的扩散, 其荧光猝灭的恢复较慢, 在

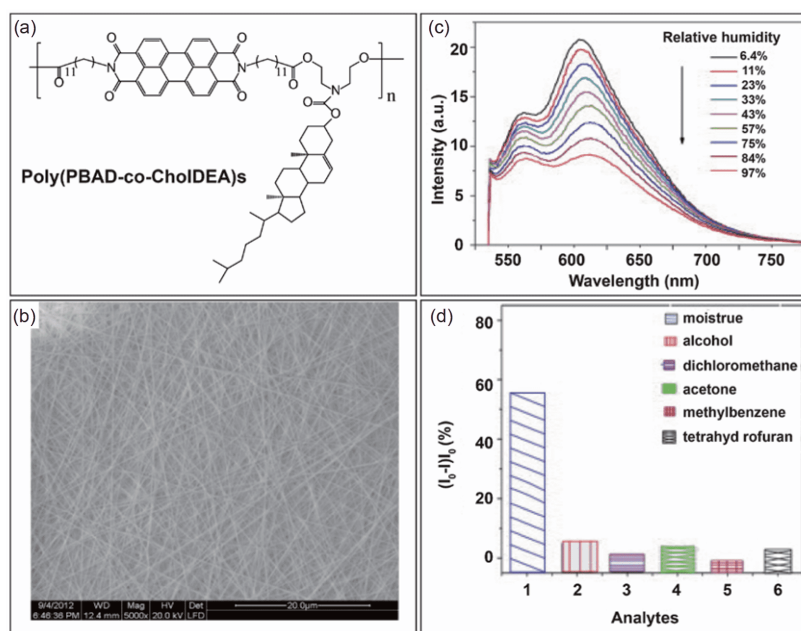


图10 (a) 聚(PBAD-co-CholDEA)s的分子结构式; (b) 静电纺丝纳米线薄膜的SEM图像; 膜在不同湿度下的荧光发射光谱(c)和对湿度的检测选择性(d)^[45] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Molecular structure of poly(PBAD-co-CholDEA)s; (b) SEM image of electron-spinning film; the fluorescence emission spectra of the film (λ_{ex} =548 nm) at different relative humidity (RH) (c), and the sensing selectivity towards humidity (d) ^[45] (color online).

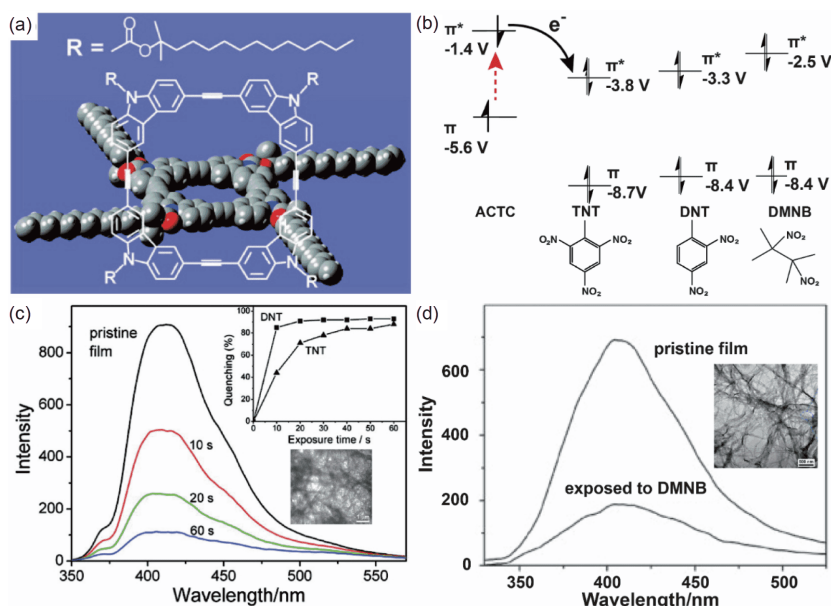


图 11 (a) ACTC分子结构与侧链效应引发的共平面构型^[46]; (b) ACTC与爆炸物TNT、DNT和DMNB的能级结构及相应分子结构; (c) 90 nm厚ACTC纳米线薄膜在暴露于TNT饱和蒸气(5 ppb)不同时间的荧光光谱(插图: DNT和TNT的荧光猝灭效率随时间的变化, 以及ACTC纳米线薄膜的TEM图像)^[46]; (d) 暴露于2.7 ppm DMNB蒸气2 min之前和之后ACTC纳米线薄膜的荧光光谱(插图: TEM图像)^[48] (网络版彩图)

Figure 11 (a) Molecular structure of ACTC and its co-planar configuration enforced by side-chain effect^[46]; (b) energy levels of ACTC, TNT, DNT and DMNB and their molecular structures; (c) fluorescence spectra of 90 nm thick ACTC nanofibril thin film upon exposure to saturated vapor of TNT (5 ppb) at different times (insets: time-course of quenching by TNT and DNT, and TEM image of the nanofibril film)^[46]; (d) fluorescence spectra of another 90 nm thick film before and after exposure to 2.7 ppm DMNB vapor for 2 min (inset: TEM image of the nanofibril film)^[48] (color online).

TNT样品移除后, 仍然会观察到纳米纤维薄膜荧光强度继续降低的现象, 这种后续猝灭效应有利于提高对TNT的选择性检测^[47].

与强氧化性的TNT和DNT相比, 硝基脂肪族爆炸物标记物2,3-二甲基-2,3-二硝基丁烷(DMNB)挥发性较高, 25℃下的饱和蒸气压(2.7 ppm)约为TNT的540倍, 可大幅提高对爆炸物识别检测的可靠性, 但具有较低的氧化性, 导致传统荧光分子难以实现对其荧光猝灭响应. 如图11(b)所示, 因ACTC具有四个咪唑单元, 从而具有较低的最高已占轨道(HOMO)能级(-5.6 eV), 电子跃迁能级差也较大(约4.0 eV), 大幅提高其单线态激发态的给电子能力, 可实现对DMNB的电子转移荧光猝灭, 达到很高的荧光检测效率(图11(d))^[48]. ACTC的低HOMO能级水平也有助于降低其对环境氧分子的亲和力, 增加其与爆炸物分子的接触, 提高传感性能. 不过, 由于合成ACTC需要特殊催化剂且步骤相对复杂, 部分限制了其纳米纤维荧光薄膜传感器的深入研究和应用推广.

3.4 咪唑三聚体

为获得合成更加容易的咪唑类分子替代ACTC, 本课题组^[49]随后制备了线性咪唑三聚体分子(图12(a)). 此分子借助2,7-取代的咪唑单元形成较长共轭距离的刚性棒状结构, 通过巧妙引入一个辛基侧链使得三聚体在有机溶剂中具有必要的溶解度, 且又同时保持最小的空间位阻, 以促进分子可以通过双溶剂相转移过程, 相互堆叠形成一维纳米纤维(图12(a)). 该纳米纤维具有较高的长径比, 直径仅为30 nm, 长度为几微米. 与TNT、DNT和硝基甲烷的HOMO (π)和LUMO (π^*)轨道的能级对比显示(图12(b)), 从咪唑的光激发态到三种待测物的电子转移驱动力分别为TNT (2.1 eV)、DNT (1.6 eV)和硝基甲烷(0.4 eV). 在硅表面沉积构建的超分子组装纳米纤维多孔薄膜(图12(c)), 在紫外光激发下显示出强烈的蓝色荧光(图12(d)), 作为传感器成功实现了对TNT、DNT (图12(e))和硝基甲烷的快速灵敏检测. 例如, 结果表明, 在分别暴露于TNT的饱

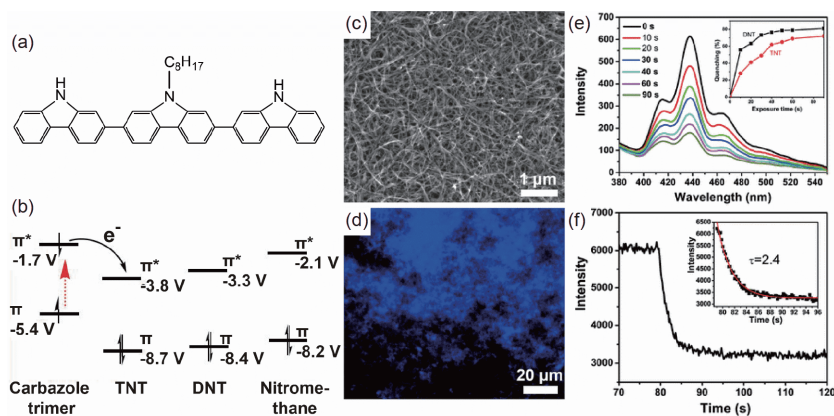


图 12 咔唑三聚体的分子结构式(a), 及其与TNT、DNT和硝基甲烷的能级对比图(b); 纳米纤维膜的SEM (c)和荧光显微镜(d)图像; (e) 薄膜在暴露于5 ppb TNT饱和蒸气不同时间后的荧光光谱(插图: DNT和TNT蒸气下荧光猝灭效率随时间的变化曲线); (f) 用DNT的饱和蒸气吹扫纳米纤维薄膜引起的荧光猝灭的时间过程^[49] (网络版彩图)

Figure 12 Molecular structure of 2,7-linked carbazole trimer (a), and its energy levels in comparison to TNT, DNT and nitromethane (b); SEM (c) and fluorescence microscopy (d) images of the nanofibril film; (e) fluorescence spectra of the nanofibril film upon exposure to 5 ppb TNT saturated vapor at various time intervals (inset: the time-course of quenching under DNT and TNT vapors); (f) time course of fluorescence quenching upon blowing over with saturated vapor of DNT ^[49] (color online).

和蒸气(~5 ppb) 30和60 s后, 荧光猝灭分别达到50%和70%. 若用DNT的饱和蒸气吹扫, 荧光猝灭的响应时间为2.4 s (图12(f)).

4 总结与展望

本文简述了本课题组及其他课题组在有机纳米纤维薄膜的制备、表征及在荧光化学传感检测气态化合物领域的研究进展, 主要介绍了四种具备出色荧光调节特性且具有超分子自组装行为的n型或p型有机半导体材料, 阐述了其结构、荧光传感检测性能与机制, 相信这能够为更深入地了解本领域的现状和推动其后续发展提供参考.

尽管近十年来, 基于超分子组装纳米纤维的薄膜荧光化学传感取得了可喜进展, 但是同样也面临着检测特异性(选择性)、灵敏性、材料稳定性和响应可逆性等传感领域的固有技术瓶颈. 而且, 相对于传统的荧光传感及化学电阻传感, 在活性材料分子设计等方面仍存在一些复杂性挑战, 需同时满足可控固态荧光、溶解性、有序分子组装等不同要求. 如何实现对气相分析物的良好表面选择性吸附, 也需要更精巧的分子侧链修饰. 大部分器件的响应时间和最低检测限距离目前本课题组基于PTCDI纳米纤维薄膜化学电阻及光化学电阻传感器已达到的ms级和ppt级仍有很大差

距^[27,28], 这些仍然是未来该领域需要继续探索和突破的问题.

近些年, 基于电子给体-受体(D-A)型PTCDIs的超分子自组装研究, 本课题组发现, 该系列纳米纤维材料本身或复合材料不仅能够用于光催化反应^[50,51], 也可实现光电催化和光敏电致变色性能^[52]. 这种分子设计理念和光生载流子有效分离和迁移机制, 如果引入到荧光体系, 有望更好地调控荧光响应能力, 增强荧光传感器的灵敏性, 甚至获得双响应信号. PTCDIs兼具优异的可见光吸收和荧光性能, 在比色/荧光双功能液相传感检测重金属离子方面也取得了应用^[53]. 不仅PTCDIs, ACTC及其侧链衍生物超分子自组装纳米纤维薄膜本身也具有优异的化学电阻传感性能^[54,55]. 另外, 除了化学诱导, 我们也证实, 其他外界因素如温度^[56], 也可以极大地影响并调控该类材料的光电性能. 这些均有可能为未来多信号模式传感器的设计和新的应用提供思路, 以增强传感器的选择性和敏感性.

PTCDI纳米纤维传感器对特定目标分子选择性的另一个挑战是其复合材料很难通过超分子自组装方法将两种或以上PTCDI分子混合获得. 本课题组^[28]通过不同类型的化合物, 特别是D型和A型界面超分子复合手段, 成功构建了系列新颖的有机纳米线薄膜化学电阻传感器, 不仅能够检测胺类气体, 也可以很好地检测化学惰性的烷烃类气体. 本课题组已经实现

ACTC等和PTCDIs复合自组装纳米纤维薄膜的构建及在化学电阻气相传感中的应用^[57-59], 其中它们各自分子侧链的设计和彼此界面间异质结的结构控制和优化起到核心作用. Fang课题组^[60]研究表明, 超分子组装与传统分子荧光传感机制如配位作用结合对于薄膜传感也是值得探索的一个方向. 这些都为超分子组装复合纳米纤维荧光传感新材料的设计提供了方法体系的参考思路. 另外, 构建纳米纤维荧光薄膜传感器阵列, 也是克服现有传感器在检测选择性上所面临的挑战的非常重要的技术策略.

固态有机荧光传感器在柔性、可穿戴和呼吸检测等微型化、智能化传感器领域也极具应用潜力. 基板的形态也会影响到固态薄膜的荧光传感性能. 除了上面提到的, 可以将PTCDI纳米纤维嵌入到柔性聚合物如PVDF^[30]薄膜中之外, 我们之前基于柔性的基材如硅胶薄层色谱(TLC)板、氧化铝TLC板和滤纸, 构建了选择性荧光检测过氧化氢(H₂O₂)痕量蒸气的萘酰亚胺衍生物活性材料, 借助D-A作用和硼酸酯基团的高亲水性, 其与亲水性多孔硅胶共混膜, 实现了快速的

荧光增强传感响应^[61]. 这种荧光增强型分子设计理念和荧光由无到有的信号响应路径, 提供了一种超分子纳米纤维薄膜柔性荧光传感的可能思路. Fang课题组^[62]也通过Langmuir-Blodgett技术构建了荧光膜, 证实PTCDIs与气相分析物和基板之间的界面亲水疏水性调控对薄膜的传感性能具有重要影响, 这也可以作为PTCDI分子设计和薄膜基板选择的考虑方向.

总之, 有机纳米纤维薄膜荧光传感作为超分子化学、合成化学、纳米材料与技术、化学传感、柔性电子等诸多学科方向交叉的前沿领域, 可以进一步吸收借鉴各领域的最新研究进展, 充分发挥现有分子和液态体系荧光传感的有效设计理念, 在目前以单一发色团为主的体系中, 引入多分子复合、多模式传感等思路或聚集诱导荧光增强等新机制. 随着微纳米加工技术、集成阵列技术、物联网技术等的高速发展, 基于有机纳米纤维薄膜的荧光传感技术有望在检测的特异性、灵敏度、快速、器件小型化、廉价、低功耗、智能化等方面获得大幅改善和提高, 满足环保、公共安全、国防及疾病早期筛查等方面的应用需求.

参考文献

- 1 Wang H, Ji X, Li Z, Huang F. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606117
- 2 Wang Q, Li Z, Tao DD, Zhang Q, Zhang P, Guo DP, Jiang YB. *Chem Commun*, 2016, 52: 12929–12939
- 3 Fu Y, Xu W, He Q, Cheng J. *Sci China Chem*, 2016, 59: 3–15
- 4 Che Y, Yang X, Loser S, Zang L. *Nano Lett*, 2008, 8: 2219–2223
- 5 Chen S, Zhang WN, Wang CY. *J Jiangxi Sci Tech Normal Univ*, 2016, 6: 1–19 (in Chinese) [陈帅, 张文娜, 王传义. 江西科技师范大学学报, 2016, 6: 1–19]
- 6 Suzuki S, Kozaki M, Nozaki K, Okada K. *J Photochem Photobiol C-Photochem Rev*, 2011, 12: 269–292
- 7 Che YK, Yang XM, Zang L. *Chem Commun*, 2008, 1413–1415
- 8 Han A, Liu X, Prestwich GD, Zang L. *Sens Actuat B-Chem*, 2014, 198: 274–277
- 9 Feng X, An Y, Yao Z, Li C, Shi G. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 614–618
- 10 Yan L, Ye Z, Peng C, Zhang S. *Tetrahedron*, 2012, 68: 2725–2727
- 11 Wang R, Ma Y, Zhao J, Zhang A, Yang S, Shen H, Li G, Shi Z. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 260: 719–726
- 12 Pacheco-Liñán PJ, Moral M, Nueda ML, Cruz-Sánchez R, Fernández-Sainz J, Garzón-Ruiz A, Bravo I, Melguizo M, Laborda J, Albaladejo J. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 24786–24797
- 13 Hariharan PS, Pitchaimani J, Madhu V, Anthony SP. *J Fluoresc*, 2016, 26: 395–401
- 14 Geng TM, Li DK, Zhu ZM, Zhang WY, Ye SN, Zhu H, Wang ZQ. *Anal Chim Acta*, 2018, 1011: 77–85
- 15 Sriramulu D, Valiyaveetil S. *Dyes Pigments*, 2016, 134: 306–314
- 16 Balakrishnan K, Datar A, Oitker R, Chen H, Zuo J, Zang L. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 10496–10497
- 17 Balakrishnan K, Datar A, Naddo T, Huang J, Oitker R, Yen M, Zhao J, Zang L. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 7390–7398
- 18 Datar A, Oitker R, Zang L. *Chem Commun*, 2006, 1649–1651
- 19 Datar A, Balakrishnan K, Yang X, Zuo X, Huang J, Oitker R, Yen M, Zhao J, Tiede DM, Zang L. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 12327–12332

- 20 Datar A, Balakrishnan K, Zang L. *Chem Commun*, 2013, 49: 6894–6896
- 21 Che Y, Yang X, Liu G, Yu C, Ji H, Zuo J, Zhao J, Zang L. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 5743–5750
- 22 Bunes BR, Knowlton T, Jacobs DL, Slattum P, Zang L. Dual gate architecture for high sensitivity, high selectivity chemical-sensing field effect transistors. In: *Sensors*. Valencia: IEEE, 2014. 62–65
- 23 Wu N, Wang C, Bunes BR, Zhang Y, Slattum PM, Yang X, Zang L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 12360–12368
- 24 Wu N, Wang C, Slattum PM, Zhang Y, Yang X, Zang L. *ACS Energy Lett*, 2016, 1: 906–912
- 25 Che Y, Zang L. *Chem Commun*, 2009, 5106–5108
- 26 Zang L, Che Y, Moore JS. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 1596–1608
- 27 Chen S, Slattum P, Wang C, Zang L. *Chem Rev*, 2015, 115: 11967–11998
- 28 Zang L. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 2705–2714
- 29 Lathiotakis NN, Kerkines ISK, Theodorakopoulos G, Petsalakis ID. *Chem Phys Lett*, 2018, 691: 388–393
- 30 Liu Y, Wang KR, Guo DS, Jiang BP. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 2230–2235
- 31 Jiang BP, Guo DS, Liu Y. *J Org Chem*, 2011, 76: 6101–6107
- 32 E Y, Ma X, Zhang Y, Zhang Y, Duan R, Ji H, Li J, Che Y, Zhao J. *Chem Commun*, 2014, 50: 13596–13599
- 33 Zhang Y, Peng C, Ma X, Che Y, Zhao J. *Chem Commun*, 2015, 51: 15004–15007
- 34 Hu Y, Ma X, Zhang Y, Che Y, Zhao J. *ACS Sens*, 2016, 1: 22–25
- 35 Sandeep A, Praveen VK, Kartha KK, Karunakaran V, Ajayaghosh A. *Chem Sci*, 2016, 7: 4460–4467
- 36 Sun Q, Lü Y, Liu L, Liu K, Miao R, Fang Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 29128–29135
- 37 Liu T, Fang Y. *Chin J Appl Chem*, 2018, 35: 1133–1137 (in Chinese) [刘太宏, 房喻. *应用化学*, 2018, 35: 1133–1137]
- 38 Peng H, Ding L, Liu T, Chen X, Li L, Yin S, Fang Y. *Chem Asian J*, 2012, 7: 1576–1582
- 39 He M, Peng H, Wang G, Chang X, Miao R, Wang W, Fang Y. *Sens Actuat B-Chem*, 2016, 227: 255–262
- 40 Shang C, Wang G, He M, Chang X, Fan J, Liu K, Peng H, Fang Y. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 241: 1316–1323
- 41 Wang Z, Liu K, Chang X, Qi Y, Shang C, Liu T, Liu J, Ding L, Fang Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 35647–35655
- 42 Zhang J, Liu K, Wang G, Shang C, Peng H, Liu T, Fang Y. *New J Chem*, 2018, 42: 12737–12744
- 43 Qi Y, Xu W, Ding N, Chang X, Shang C, Peng H, Liu T, Fang Y. *Mater Chem Front*, 2019, 3: 1218–1224
- 44 Liu K, Wang Z, Shang C, Li X, Peng H, Miao R, Ding L, Liu J, Liu T, Fang Y. *Adv Mater Technol*, 2019, 4: 1800644
- 45 Zhang S, Zhou F, Peng H, Liu T, Ding L, Fang Y. *Spectrochim Acta A-Mol Biomol Spectr*, 2016, 165: 145–149
- 46 Naddo T, Che Y, Zhang W, Balakrishnan K, Yang X, Yen M, Zhao J, Moore JS, Zang L. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 6978–6979
- 47 Che Y, Gross DE, Huang H, Yang D, Yang X, Discekici E, Xue Z, Zhao H, Moore JS, Zang L. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 4978–4982
- 48 Naddo T, Yang X, Moore J, Zang L. *Sens Actuat B-Chem*, 2008, 134: 287–291
- 49 Zhang C, Che Y, Yang X, Bunes BR, Zang L. *Chem Commun*, 2010, 46: 5560–5562
- 50 Chen S, Wang C, Bunes BR, Li Y, Wang C, Zang L. *Appl Catal A-Gen*, 2015, 498: 63–68
- 51 Chen S, Jacobs DL, Xu J, Li Y, Wang C, Zang L. *RSC Adv*, 2014, 4: 48486–48491
- 52 Yang L, Wang M, Slattum PM, Bunes BR, Wang Y, Wang C, Zang L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 19764–19772
- 53 Kundu A, Pitchaimani J, Madhu V, Sakthivel P, Ganesamoorthy R, Anthony SP. *J Fluoresc*, 2017, 27: 491–500
- 54 Che Y, Yang X, Zhang Z, Zuo J, Moore JS, Zang L. *Chem Commun*, 2010, 46: 4127–4129
- 55 Huang H, Gross DE, Yang X, Moore JS, Zang L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 7704–7708
- 56 Wu N, Zhang Y, Wang C, Slattum PM, Yang X, Zang L. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 292–298
- 57 Che Y, Huang H, Xu M, Zhang C, Bunes BR, Yang X, Zang L. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 1087–1091
- 58 Huang H, Chou CE, Che Y, Li L, Wang C, Yang X, Peng Z, Zang L. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16490–16496
- 59 Wang C, Bunes BR, Xu M, Wu N, Yang X, Gross DE, Zang L. *ACS Sens*, 2016, 1: 552–559
- 60 Chang X, Zhou Z, Shang C, Wang G, Wang Z, Qi Y, Li ZY, Wang H, Cao L, Li X, Fang Y, Stang PJ. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 1757–1765
- 61 Xu M, Han JM, Zhang Y, Yang X, Zang L. *Chem Commun*, 2013, 49: 11779
- 62 Shang C, Wang L, An Y, Chen P, Chang X, Qi Y, Kang R, Fang Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 23898–23904

Fluorescent chemosensor based on organic nanofibril thin-films

Shuai Chen^{1,2*}, Jiarui Yu¹, Ling Zang^{2*}

¹ Jiangxi Provincial Key Laboratory of Drug Design and Evaluation, School of Pharmacy, Jiangxi Science & Technology Normal University, Nanchang 330013, China

² Nano Institute of Utah, Department of Materials Science and Engineering, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112, USA

*Corresponding authors (email: shuai.chen@utah.edu; lzang@eng.utah.edu)

Abstract: Thin-film fluorescent chemosensor provides a solid state, portable and easy-to-use technology for detecting gas phase molecules, and thus holds great potential for development and application in the fields of environment, safety, biomedicine and health monitoring. Based on our group's research on the construction of one-dimensional nanofibers of n-type organic semiconductor, particularly perylene tetracarboxylic diimide derivatives (PTCDIs), via supramolecular self-assembly and their fluorescent films for the vapor detection of chemicals like amines, together with the relevant work from other groups, this paper summarizes the recent research progress, regarding the structural control, fluorescent sensor performance and mechanisms, and the effect of the porosity of nanofibril films. Our study on the nanofiber sensors fabricated from p-type organic semiconductors such as alkoxy-carbonyl-substituted, carbazole-cornered, arylene-ethynylene tetracycle (ACTC) and carbazole trimer is also briefed. At the end, the future challenge and perspectives in the research and development of organic nanofibril fluorescent sensors is discussed.

Keywords: supramolecular assembly, organic nanofiber, porous film, fluorescence sensing, vapor detection

doi: [10.1360/SSC-2019-0110](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0110)