

文章编号: 1000-7032(2024)02-0364-10

聚集诱导发光铂(II)配合物对硝基芳烃的高效发光检测

操青松¹, 曾欣², 王晓理³, 刘佳铭¹, 闫国胜¹,
王光辉¹, 张宇豪¹, 狄玲¹, 邢杨^{1*}, 凌江华^{1*}

(1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 中国石油天然气销售公司, 湖北 武汉 430000; 3. 中国石油抚顺石化公司 催化剂厂, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 合成了一例三苯胺基团修饰的铂(II)配合物 PtpyTPA, 并详细地表征了其结构及光物理性质。研究表明, 三苯胺基团可有效激活 PtpyTPA 的聚集诱导发光(AIE)性能, 使其在含水量为 50% 的乙腈中呈现显著的发光增强。以 AIE 活性的 PtpyTPA 为发光探针实现了对 4 种硝基芳烃包括硝苯地平(Nifedipine, NFD)、5-氯-2-硝基三氟甲苯(5-chloro-2-nitrotrifluorotoluene, CINTFT)、4-溴-1-氟-2-硝基苯(4-bromo-1-fluoro-2-nitrobenzene, BrFNBz)及 3-硝基三氟甲苯(3-nitrotrifluorotoluene, NTFT)的发光检测, 利用 Stern-Volmer 方程拟合检测数据并计算了检测效率及检测限。PtpyTPA 对上述硝基芳烃的检测效率分别为 11.12, 0.27, 0.25, 0.21 L/mmol; 检测限分别为 7.1, 291.0, 314.3, 374.2 $\mu\text{mol/L}$ 。PtpyTPA 对 NFD 具有最高的检测效率和最低的检测限。前线轨道能级及光谱交叠实验表明, PtpyTPA 对 NFD、CINTFT、BrFNBz 及 NTFT 的检测机理为电子转移。

关键词: 铂(II)配合物; 聚集诱导发光, 硝苯地平; 发光猝灭; 密度泛函理论

中图分类号: TQ61 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230282

High-efficiency Luminescence Detection of Nitroaromatics by Platinum(II) Complex with Aggregation-induced Emission

CAO Qingsong¹, ZENG Xin², WANG Xiaoli³, LIU Jiaming¹, YAN Guosheng¹, WANG Guanghui¹,
ZHANG Yuhao¹, DI Ling¹, XING Yang^{1*}, LING Jianghua^{1*}

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;

2. Petro China Marketing Company, Wuhan 430000, China;

3. Petro China Fushun Petrochemical Company Catalyst Factory, Fushun 113001, China)

* Corresponding Authors, E-mail: xingyang@lnpu.edu.cn; lingjianghua@lnpu.edu.cn

Abstract: A platinum(II) complex PtpyTPA modified with triphenylamine is synthesized, whose structure and photophysical properties are characterized. The results show that triphenylamine can effectively activate the aggregation-induced emission (AIE) property of PtpyTPA, which can significantly enhance its luminescence in acetonitrile with water content of 50%. The AIE active PtpyTPA is employed as the luminescent probe to realize the luminescence detection of nitroaromatics, including nifedipine (NFD), 5-chloro-2-nitrotrifluorotoluene (CINTFT), 4-bromo-1-fluoro-2-nitrobenzene (BrFNBz), and 3-nitrotrifluorotoluene (NTFT). Stern-Volmer equation was utilized to fit the detection data and calculate the detection efficiency with detection limits. The detection efficiency of PtpyTPA for nitroaromatics above is 11.12, 0.27, 0.25, 0.21 L/mmol with the detection limits of 7.1, 291.0, 314.3, 374.2 $\mu\text{mol/L}$, respectively. PtpyTPA exhibits the highest detection efficiency and the lowest detection limit to NFD. The results show that the detection mechanism of NFD, CINTFT, BrFNBz and NTFT by PtpyTPA can be attributed to electron transfer.

收稿日期: 2023-11-10; 修订日期: 2023-12-04

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究经费项目(LJKMZ20220745, JYTMS20231439)

Supported by The Scientific Research Foundation of The Education Department of Liaoning Province (LJKMZ20220745, JYTMS20231439)

Key words: platinum(II) complex; aggregation induced luminescence; nifedipine; luminescence quenching; density functional theory

1 引言

平面构型的铂(II)配合物因在可见光区灵活可调的发光颜色^[1-2]、室温磷光(RTP)特性^[3]、长激发态寿命^[4]、高量子效率^[5-6]以及光漂白抗性^[7]等优势而受到广泛关注。近年来,铂(II)配合物被广泛应用于发光传感器^[8]、生物成像^[9]、光催化合成^[10]及光电器件^[11-13]等领域。与传统的发光体相似,铂(II)配合物的稀溶液发光显著,但其浓溶液、薄膜及固体会因聚集诱导猝灭(ACQ)效应而产生发光衰减^[14],甚至发光完全猝灭,这严重限制了铂(II)配合物在固态及聚集态领域的应用,如薄膜发光传感器、OLEDs发光层及细胞器成像等。唐本忠^[15]等发现的聚集诱导发光(AIE)现象可以完美地解决上述由ACQ效应所导致的发光猝灭。具有AIE活性的发光体在稀溶液中发光微弱或不发光,但在聚集态或固态下因辐射通路的开启而产生发光增强。研究表明,分子内运动受限(RIM)机理可合理地解释AIE现象^[16-17]。激活发光体AIE性质的取代基通常具有转动活性,被称为AIE核心。AIE核心的修饰通常可激活传统发光体的AIE性能^[18-19],这是由于AIE核心的转子单元或扭曲的 π 平面可有效抑制因 π - π 堆积导致的激发能热消散,从而使激发能在固态及聚集态下以光辐射的形式释放,即产生AIE效应^[20-21]。

硝基芳烃是一类含有硝基的芳香化合物。其在工业和日常生活中起到重要作用,但同时也带来了一系列潜在危害。首先,硝基芳烃普遍具有致癌性。大量科学研究表明,长期接触或暴露于硝基芳烃污染的环境可能导致罹患癌症,这主要是因为硝基芳烃与DNA结合引发突变。其次,硝基芳烃进入土壤、水体或空气中会积累并逐渐污染整个生态系统。特别是对于水体,过高浓度的硝基芳烃会威胁到水生动植物生存。此外,由于其毒性高、难降解,在工业领域使用含硝基芳烃的产品时,工人可能面临着职业暴露风险;而在农业领域,则存在着农药残留问题。考虑到上述危害,开发高效的硝基芳烃检测方法是十分必要的。当前硝基芳烃的检测技术成本高、检测仪器便携性差、仪器操作繁琐,限制了其进一步应用^[22]。因此,研发快速、便捷而高效的硝基芳烃检测技术是

一项极具应用前景的工作。

三苯胺(TPA)为富电子基团,其光热性质稳定、空穴传输能力强,已成为有机光电材料研究领域不可或缺的单元。引入TPA可提高配合物的光吸收效率、发光强度及发光量子效率等光物理性能^[23]。TPA为立体轮桨式构型,三个取代苯基均具有转动活性,因此也是性能优良的AIE核心^[24]。本文利用钯催化交叉偶联反应合成了TPA修饰的环金属配体ppyTPA,并以经典的铂(II)配合物Pt(ppy)(acac)为参照,通过两步法成功制备了具有AIE活性的铂(II)配合物PtppyTPA;随后以PtppyTPA为发光探针完成了对硝苯地平在内的4种硝基芳烃的高效发光检测;利用光谱交叠实验、前线轨道能级分析以及福井函数分析详细地证实了发光检测机理,为硝基芳烃检测技术的创新和发展提供了理论指导及技术储备。

2 实验

2.1 试剂与仪器

4-(二苯胺基)苯硼酸、2-(3-溴苯基)吡啶、氯亚铂酸钾、乙酰丙酮、无水 K_2CO_3 、NaCl、四(三苯基膦)钯、硝苯地平(NFD)、5-氯-2-硝基三氟甲苯(CINTFT)、4-溴-1-氟-2-硝基苯(BrFNBz)及3-硝基三氟甲苯(NTFT),分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;四氢呋喃、2-乙氧基乙醇、石油醚、乙酸乙酯、二氯甲烷、乙腈,均为无水溶剂,分析纯,阿法埃莎(中国)化学有限公司;柱层析硅胶(200~300目),分析纯,青岛海洋试剂有限公司;去离子水,实验室自制;氩气(99.999%),市售。

RCT-basic控温磁力搅拌器、RV8-V旋转蒸发器,艾卡仪器设备有限公司;F-7100荧光光谱仪,日立科学仪器(北京)有限公司;Cary Eclipse 5000紫外/可见/近红外光谱仪,安捷伦科技(中国)有限公司;ME104(0.1 mg)及ME55(0.01 mg)电子分析天平,梅特勒-托利多国际有限公司。

2.2 步骤

2.2.1 配体ppyTPA的合成

利用Suzuki-Miyaura交叉偶联反应^[25]合成有机配体ppyTPA(图1)。将2-(3-溴苯基)吡啶(1.0 mmol, 232.9 mg)、4-(二苯胺基)苯硼酸(1.1

mmol, 318.0 mg)、无水 K_2CO_3 (2.0 mmol, 276.0 mg) 及 $Pd(PPh_3)_4$ (5.0%, 0.05 mmol, 57.7 mg) 依次加入两口瓶 (50 mL), 使用氩气置换气体 3 次; 随后用注射器向两口瓶加入已氩气鼓泡除氧的四氢呋喃/水 (15 mL/9 mL) 混合溶剂, 并在 80 °C 氩气气氛下搅拌反应 3 h。反应结束后, 加入饱和 NaCl 溶液 (15 mL), 随后用乙酸乙酯 (15 mL×4) 萃取反应液, 合并浓缩有机相, 再经柱层析 (石油醚: 乙酸乙酯, 50:1 v: v) 得白色固体 ppyTPA, 收率为 84.2%。 1H NMR

(500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.72 (d, 1H), 8.22 (d, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.79 (d, 2H), 7.63 (s, 1H), 7.60~7.50 (m, 3H), 7.27 (s, 5H), 7.17 (s, 3H), 7.15 (s, 3H), 7.05 (d, 2H) (图 S1)。 ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 157.5, 149.7, 147.7, 147.3, 141.2, 139.9, 136.8, 135.0, 129.3, 129.2, 128.0, 127.3, 125.4, 125.4, 124.4, 123.9, 122.9, 122.2, 120.7 (图 S2)。HRMS (ESI): $C_{29}H_{22}N_2$, 理论值 399.1861 [M+H] $^+$, 实际值 399.1866 [M+H] $^+$ (图 S5)。

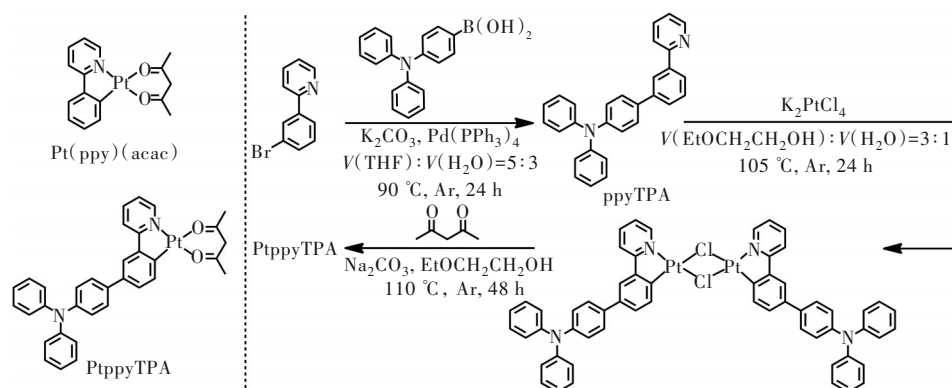


图 1 有机配体 ppyTPA 及铂(II)配合物 PtppyTPA 的合成路线

Fig. 1 Synthetic procedure of organic ligand ppyTPA and platinum(II) complex PtppyTPA

2.2.2 铂(II)配合物 PtppyTPA 的合成

将有机配体 ppyTPA (0.2 mmol, 79.6 mg) 及 K_2PtCl_4 (0.3 mmol, 124.0 mg) 加入到两口瓶 (50 mL), 使用氩气置换气体 3 次, 随后加入已氩气鼓泡除氧的 2-乙氧基乙醇/水 (18 mL/6 mL) 混合溶剂, 在 105 °C 氩气气氛下搅拌反应 24 h。反应结束后, 旋蒸除去溶剂得深绿色铂二氯桥粉末。将所得铂二氯桥粉末、乙酰丙酮 (2.0 mmol, 205 μ L)、无水 Na_2CO_3 (2.0 mmol, 212.0 mg) 加入圆底烧瓶 (50 mL), 随后加入乙二醇 (30 mL); 使用液氮冷冻反应体系 15 min, 之后用氩气置换气体 3 次, 随后常温水浴将反应体系解冻除去乙二醇中的溶解氧; 重复上述操作 2 次, 随后在 110 °C 氩气气氛下搅拌反应 48 h。反应结束后, 经旋转蒸发除去溶剂, 再经层析得黄绿色针状晶体 PtppyTPA, 产率为 68.9% (图 1)。 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.92 (d, 1H), 7.75~7.68 (m, 1H), 7.59 (d, 2H), 7.53 (d, 1H), 7.48~7.41 (m, 2H), 7.36 (dd, 1H), 7.18 (dd, 4H), 7.06 (dd, 8H), 6.94 (t, 2H), 5.40 (s, 1H), 1.93 (d, 6H) (图 S3)。 ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 177.3, 174.9, 170.2, 166.4, 148.1, 145.7, 143.3, 141.4, 140.9, 136.8, 135.3, 133.4, 131.3, 127.7, 127.6, 127.3, 125.9, 123.3, 122.5,

120.2, 119.8, 109.9, 29.7, 29.4 (图 S4)。HRMS (ESI): $C_{34}H_{29}N_2O_2Pt$, 理论值 693.1955 [M+H] $^+$, 实测值 693.1959 [M+H] $^+$ (图 S6)。

2.2.3 聚集诱导发光性能测定

以乙腈为良溶剂、去离子水为不良溶剂, 在 50 μ mol/L 浓度下分别在纯乙腈以及含水量为 10%~90% 的乙腈/水混合溶剂中测定 PtppyTPA 的发光光谱; 激发波长为 365 nm, 发射波长范围为 475~700 nm。

2.2.4 发光检测

将 2.0 mL 浓度为 50 μ mol/L 的 PtppyTPA 的乙腈/水溶液 (含水量为 50%) 加入比色皿, 测定初始发射强度 (I_0); 向比色皿中加入相应浓度的分析物, 测定发光强度 (I)。激发波长为 365 nm。

2.2.5 拟合公式及检测限

利用 Stern-Volmer 方程 (公式 (1)) 拟合检测数据^[26]:

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{k_a}{1 + K_{sv} \cdot c} + k_b \right)^{-1}, \quad (1)$$

其中, 加入分析物前后的发光强度分别用 I_0 及 I 表示; c 为分析物的浓度; k_a 及 k_b 分别为高/低效率猝灭组分的分布因子, $k_a + k_b = 1$; K_{sv} 为猝灭常数, 表示发光检测效率。

采用公式(2)计算检测限(LOD) $D^{[27]}$:

$$D = \frac{20 \lg \left(\frac{m_1}{m_0} \right) \times 10^{-3}}{K_{SV}}, \quad (2)$$

其中,信号振幅 m_1 及 m_0 分别为信号振幅(849)和噪声振幅(0.1)。

2.2.6 密度泛函理论(DFT)计算

采用 M062X 泛函和 def2-TZVPD 基组对铂(II)配合物及硝基芳烃的几何构型进行优化。单点能由最优几何构型的空间坐标计算得出;由 Gaussian 16 A03 开展 DFT 计算,前线轨道波函数及能级分析、福井函数分析由 Multiwfn 3.8 完成,前线轨道及福井函数双描述符等值面由 VMD 1.9.3 计算并绘制。

3 结果与讨论

3.1 吸收/发射光谱

图2为铂(II)配合物 Pt(ppy)(acac) 及 PtpyTPA 的紫外/可见吸收光谱。如图2所示, Pt(ppy)(acac) 及 PtpyTPA 的吸收带主要分布在 250~450 nm。与 Pt(ppy)(acac) 相比, PtpyTPA 在 250~450 nm 的吸光强度显著提高,这归因于 TPA 基团的光吸收天线效应^[28]。图3为铂(II)配合物 Pt(ppy)(acac) 及 PtpyTPA 的发射光谱。如图3所示, Pt(ppy)(acac) 及 PtpyTPA 的最大发射峰分别位于 485 nm 及 526 nm。与 Pt(ppy)(acac) 相比, PtpyTPA 的最大发射峰红移了 41 nm,这归因于 TPA 基团的电子供体特征。Pt(ppy)(acac) 的发射光谱呈现了精细结构,这表明 Pt(ppy)(acac) 具有金属到配体的电荷转移跃迁激发态(MLCT)。而 PtpyTPA 的发射光谱无精细结构,表明 PtpyTPA

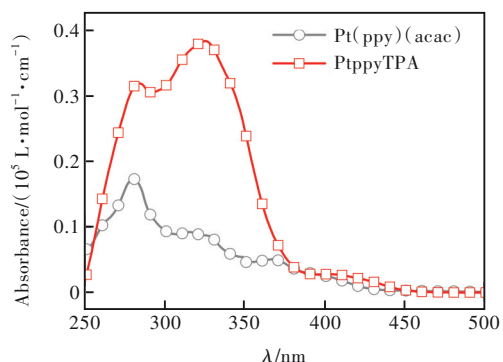


图2 Pt(ppy)(acac)及PtpyTPA在CH₂Cl₂(10 μmol/L)中的吸收光谱

Fig. 2 The absorption spectra of Pt(ppy)(acac) and PtpyTPA (10 μmol/L) in CH₂Cl₂

的激发态由配体内部的电荷转移跃迁(IL)主导。光谱实验表明, TPA基团的修饰引起铂(II)配合物的激发态由MLCT向IL转变^[29]。值得注意的是, PtpyTPA在CH₂Cl₂中的发光效率为2.1%,与Pt(ppy)(acac)相比(14.1%)出现显著下降(补充文件S1.1),这是由于TPA基团的转动导致了PtpyTPA激发能的热消散^[23]。

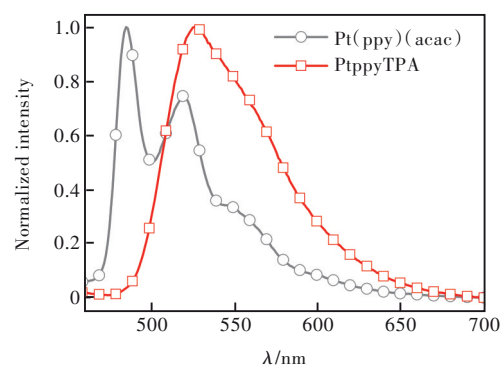


图3 铂(II)配合物 Pt(ppy)(acac) 及 PtpyTPA 的发射光谱

Fig. 3 The emissive spectra of Pt(II) complexes Pt(ppy)(acac) and PtpyTPA

3.2 聚集诱导发光

铂(II)配合物在乙腈中具有良好的溶解性,而在水中溶解性不佳,提高乙腈溶液的含水量会导致铂(II)配合物的溶解度下降,从而析出并聚集。因此,乙腈中含水量越高,聚集驱动力越大^[30]。因此,选用乙腈/水混合溶剂体系,并逐步提高含水量,考察了铂(II)配合物的发光变化(图4~5)。如图4~5所示, Pt(ppy)(acac)在纯乙腈中发光微弱,随着含水量逐渐提高至90%, Pt(ppy)(acac)的发光强度无明显变化,因此 Pt(ppy)(acac)为典型的AIE惰性分子。然而,当含水量增至80%~90%, Pt(ppy)(acac)在573 nm出现了新的发射峰,这是由于聚集效应缩小了铂(II)配合物的分子间距,产生了金属到金属再到配体的电荷转移过程(MMLCT)^[31]。PtpyTPA在含水量0~30%的乙腈/水溶液中几乎不发光,当含水量提高至50%, PtpyTPA的发光强度出现了显著的提高,并在50%含水量下呈现最大的发光强度。PtpyTPA在0~90%含水量乙腈中逐渐降低的吸光度(图5(c))及在乙腈中的动态光散射(图5(d))证实了聚集体的形成。因此, PtpyTPA具有AIE活性,并在含水量为50%的乙腈溶液中呈最大的发光强度, α_{AIE} 值为12.4。因此, TPA的引入可有效激活铂(II)配合物的AIE性能。继续提高乙腈中

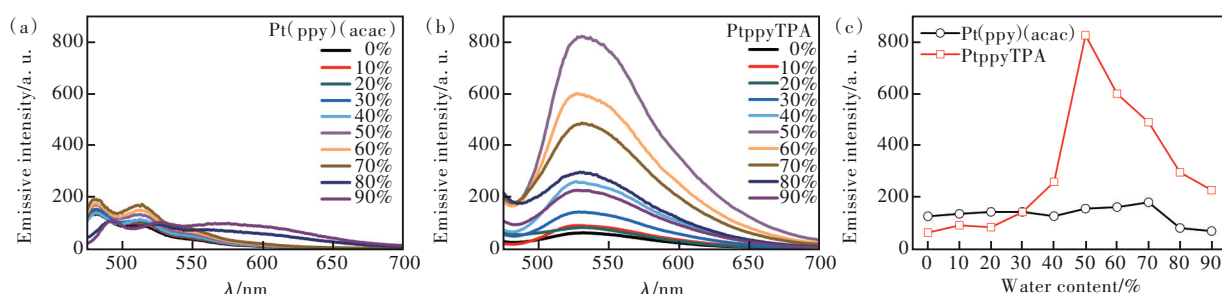


图 4 Pt(ppy)(acac) (a) 及 PtpyTPA (b) 在 0~90% 含水量乙腈 (50 $\mu\text{mol/L}$) 中的发射光谱及发光变化 (c)

Fig. 4 Emissive spectra of Pt(ppy)(acac) (a) and PtpyTPA (b) and luminescent variation (c) in acetonitrile (50 $\mu\text{mol/L}$) with water contents of 0–90%

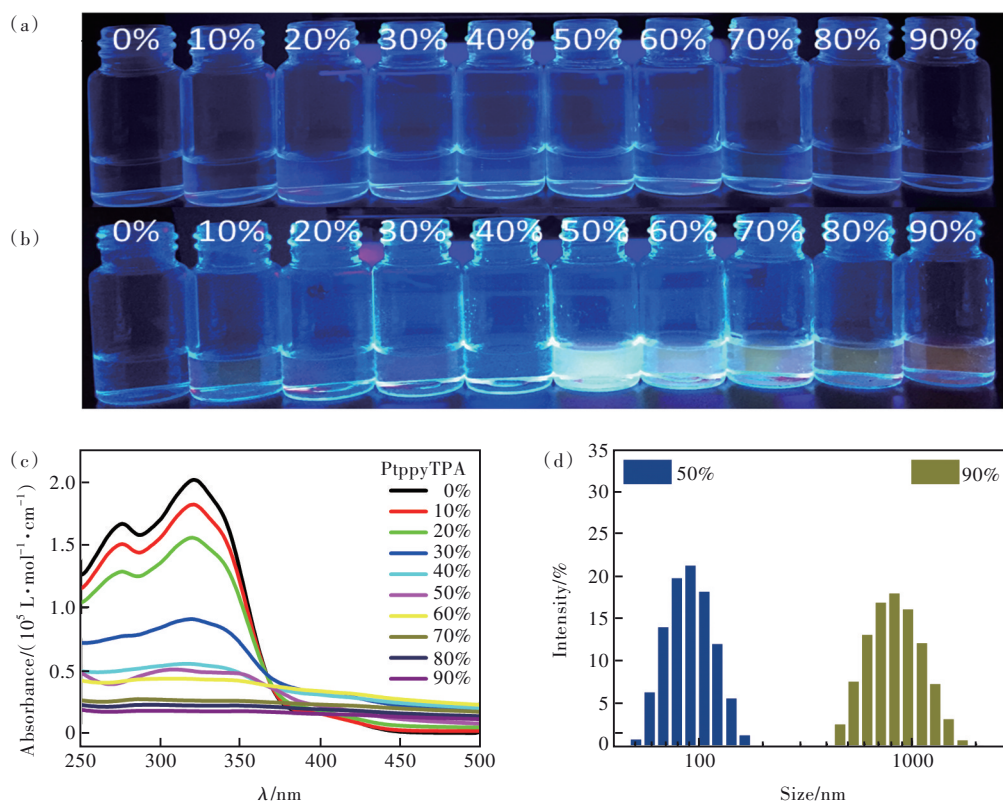


图 5 Pt(ppy)(acac) (a) 及 PtpyTPA (b) 在 0~90% 含水量的乙腈 (50 $\mu\text{mol/L}$) 中的发射照片; PtpyTPA 在 0~90% 含水量的乙腈 (50 $\mu\text{mol/L}$) 中的吸收光谱 (c) 及在 50% 与 90% 含水量乙腈中所生成聚集体的粒径分布 (d)

Fig. 5 Luminescent photographs of Pt(ppy)(acac) (a) and PtpyTPA (b) in acetonitrile (50 $\mu\text{mol/L}$) with water contents of 0–90%. Absorption spectra in acetonitrile (50 $\mu\text{mol/L}$) with water contents of 0–90% (c) and granulometric distribution of aggregates in acetonitrile with water contents of 50%, and 90% (d) for PtpyTPA

的含水量, PtpyTPA 呈现明显的发光衰减, 这是由于在高含水量下所形成的大粒径聚集体的内部分子得不到有效辐照导致的 (图 5(d))。

3.3 硝基芳烃的发光检测

发光检测利用分析物与发光探针相互作用所产生的光信号响应包括发光强度变化及发光颜色变化实现对目标分析物的检测^[32-33], 其具有操作简单、灵敏度高、响应速度快、抗背景干扰性强及可实现特异性检测等优势^[3]。硝苯地平属于钙通道阻滞剂类药物, 通过抑制血管平滑肌细胞内钙离

子的进入而起到扩张血管、降低血压的作用, 主要适用于治疗高血压和心绞痛等心脏疾病。实现对硝苯地平快速、高效的检测关乎患者用药安全, 具有重要研究意义。

在递增的加入量下, 分别测定了 NFD、CINT-FT、BrFNBz 及 NTFT 对 PtpyTPA 的 AIE 发光的猝灭曲线 (图 6)。如图 6 所示, PtpyTPA 在含水量为 50% 的乙腈中表现出强烈的 AIE 发射, 最大发射波长为 531 nm, 发光强度为 832。随着硝基芳烃加入量逐渐提高, PtpyTPA 的 AIE 强度逐渐降

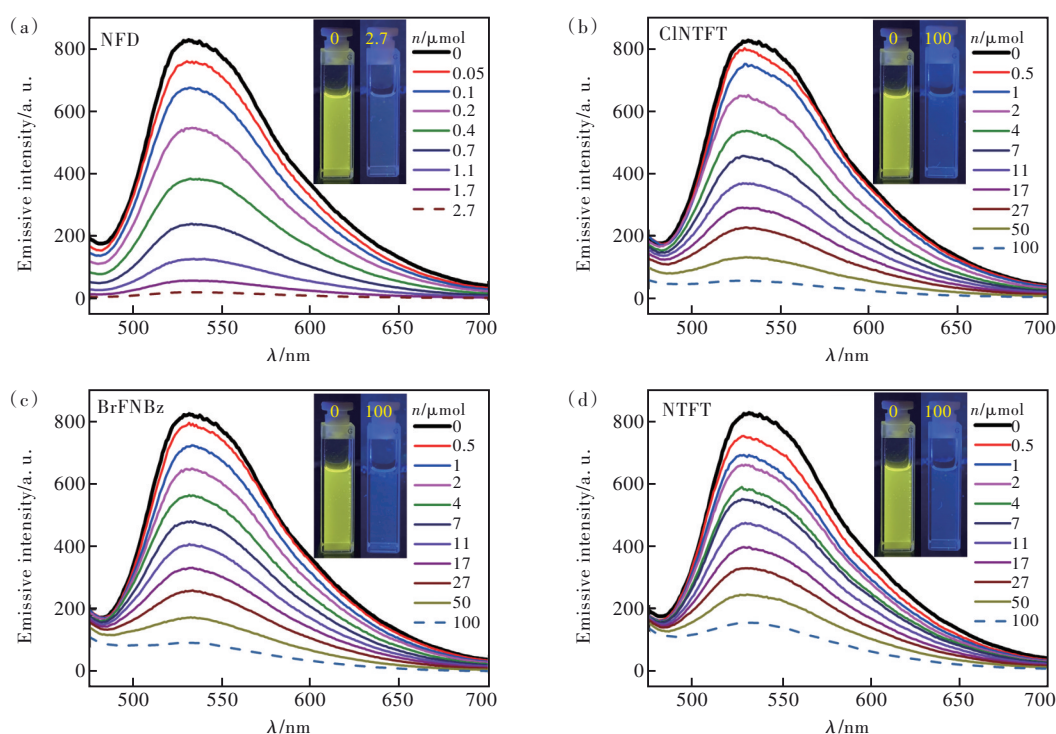


图 6 PtpyTPA 检测 NFD(a)、CINTFT(b)、BrFNBz(c) 及 NTFT(d) 的发光猝灭曲线

Fig. 6 The luminescence quenching curves of PtpyTPA for the detection of NFD(a), CINTFT(b), BrFNBz(c) and NTFT(d)

低。加入 $2.7 \mu\text{mol}$ 的 NFD 使 PtpyTPA 的 AIE 强度降至 20, 降幅达 97.6%; 加入 $100 \mu\text{mol}$ 的 CINTFT、BrFNBz 或 NTFT 可使 PtpyTPA 的 AIE 强度分别降至 55, 90, 155, 降幅分别达 93.4%、89.2%、81.4%。

根据图 6 利用公式(1)绘制了 PtpyTPA 检测硝基芳烃的 Stern-Volmer 曲线(图 7)并计算了发光检测效率(表 S1)。如表 S1 及图 7 所示, PtpyTPA 对 NFD、CINTFT、BrFNBz 和 NTFT 的发光检测效率(K_{SV})分别为 11.12, 0.27, 0.25, 0.21 L/mmol, 即 PtpyTPA 对于 NFD 具有最高的发光检测效率。根据公式(2), PtpyTPA 对 NFD、CINT-

FT、BrFNBz 及 NTFT 的检测下线分别为 7.1, 291.0, 314.3, 374.2 $\mu\text{mol/L}$ 。

基于 PtpyTPA 对 NFD 优异的检测效率, 考察了 PtpyTPA 对 NFD 的检测特异性(图 8)。如图 8 所示, 向含水量为 50% 的 PtpyTPA 乙腈溶液中依次叠加加入 $2.7 \mu\text{mol}$ 的 CINTFT、BrFNBz、及 NTFT 后, PtpyTPA 的发光强度出现一定下降; 再叠加加入 $2.7 \mu\text{mol}$ 的 NFD, PtpyTPA 的发光显著猝灭。利用 ImageJ 分析了发光照片中白圈内的发

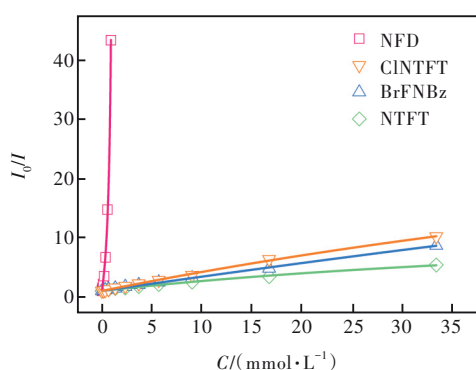


图 7 PtpyTPA 检测硝基芳烃的拟合曲线

Fig. 7 The fitting curves of PtpyTPA for the detection nitroaromatics

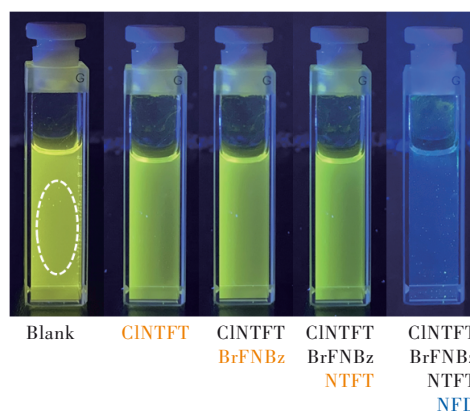


图 8 依次叠加加入 $2.7 \mu\text{mol}$ 的 CINTFT、BrFNBz、NTFT 及 NFD 后 PtpyTPA 的发光变化

Fig. 8 The luminescence variation of PtpyTPA after superposed addition of CINTFT, BrFNBz, NTFT, and NFD ($2.7 \mu\text{mol}$) in sequence

光强度。与原始发光强度(164)相比,依次叠加入 CINTFT、BrFNBz、NTFT 及 NFD 后,图片中对应白圈位置的发光强度分别为 126, 125, 121, 31。因此,在 CINTFT、BrFNBz 及 NTFT 共存下,PtppyTPA 可实现对 NFD 肉眼可分辨的特异性检测。对比已报道的 NFD 检测方法,高效液相色谱-质谱联用检测法、电化学检测法具有更低的检测限,但涉及复杂且繁琐的样品制备和检测过程,存在对测试人员技术要求高、检测过程耗时等弊端。本项基于 AIE 探针的发光检测法,样品制备过程和检测操作过程简便,响应速度快且具有肉眼可分辨的特异性发光检测的优势(表 S2)。

3.4 发光检测机理

基态的铂(II)配合物获得激发能首先形成激发单重态,随后铂的重原子效应诱发系间窜跃形成激发三重态,再经辐射跃迁返回基态^[34]。如分析物与处于激发三重态的铂(II)配合物分子存在

电荷转移或荧光共振能量转移,则铂(II)配合物会将激发能转移至分析物,并导致发光猝灭^[35-36]。图 9 为 PtppyTPA 及 4 种硝基芳烃的前线轨道电子密度等值面。如图 9 所示,PtppyTPA 的 HOMO 主要分布在三苯胺、苯基吡啶的苯环及铂原子上,LUMO 主要分布在苯基吡啶及铂原子上。PtppyTPA 的 HOMO、LUMO 能级及能隙分别为 -5.064 , -1.934 , 3.130 eV; NFD、CINTFT、BrFNBz 和 NTFT 的 LUMO 分别为 -1.822 , -2.947 , -2.815 , -2.780 eV, 即 NFD 的 LUMO 能级略高于 PtppyTPA, 而 CINTFT、BrFNBz 及 NTFT 的 LUMO 能级低于 PtppyTPA, 因此可推断 PtppyTPA 与 4 种硝基芳烃均存在电荷转移。与 CINTFT、BrFNBz 及 NTFT 相比,NFD 的 LUMO 与 PtppyTPA 的 LUMO 呈现最小的能级差,反映出高效的电子转移过程。因此,NFD 与 PtppyTPA 具有最高的电子转移效率,证实了 PtppyTPA 对 NFD 的高检测效率。

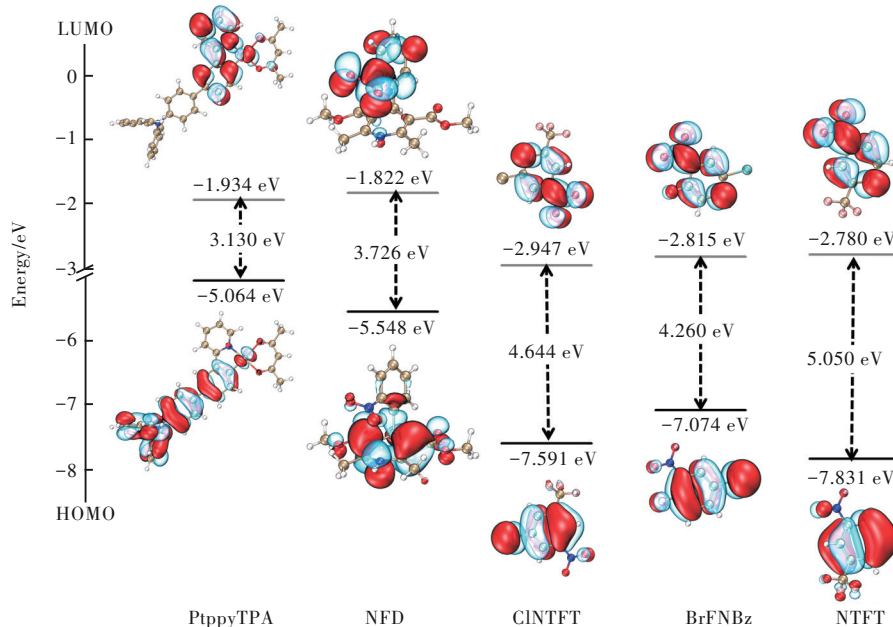


图 9 PtppyTPA 及硝基芳烃的前线轨道等值面

Fig.9 Front orbital contours of PtppyTPA and nitroaromatics

发光探针发射光谱与分析物吸收光谱的交叠可用于判定荧光共振能量转移作用的发生与否^[3]。图 10 为 PtppyTPA 的发射光谱及 4 种硝基芳烃的吸收光谱。如图 10 所示,PtppyTPA 的发射光谱与 4 种硝基芳烃的吸收光谱无交叠,因此 PtppyTPA 与 NFD、CINTFT、BrFNBz 及 NTFT 之间不存在荧光共振能量转移作用。综上,PtppyTPA 对 4 种硝基芳烃的检测机理为电子转移机理。

福井(Fukui)函数是一种广泛用于模拟化学

反应性和区域选择性的概念密度泛函描述符,通常表示分子中原子或基团上发生亲核或亲电反应的区域及程度^[37]。根据上述发光检测机理研究,PtppyTPA 与硝基芳烃的电子转移过程属于亲核过程。因此,硝基的亲核性轨道权重福井函数(f_{w+})可用于描述硝基芳烃的电子接受能力,即可考察发光探针对分析物的检测效率。

图 11 为 PtppyTPA 及硝基芳烃的轨道权重双描述符等值面。如图 11 所示,PtppyTPA 的亲核

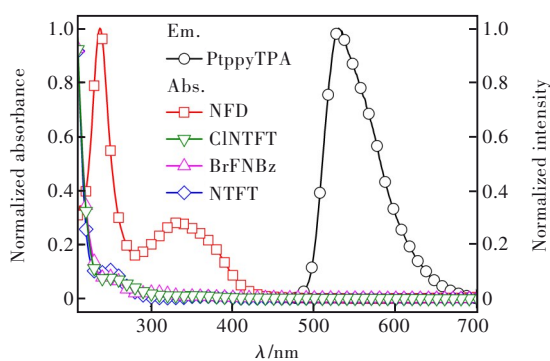


图 10 硝基芳烃的吸收光谱与 PtppyTPA 的发射光谱

Fig.10 Absorption spectra of nitroaromatics and emissive spectra of PtppyTPA

(黄色实心)区域主要分布于吡啶环、部分分布于乙酰丙酮及 TPA 基团的单取代苯基上;亲电(绿色透明)区域主要分布于铂原子、乙酰丙酮单元上。值得注意的是,TPA 基团呈现出亲电性质主导的等值面分布,印证了 TPA 基团的富电子特性。NFD、CINTFT、BrFNBz 及 NTFT 的亲核区域主要分布于硝基上,并占据主导地位,体现出硝基的缺电子性质。NFD、CINTFT、BrFNBz 及 NTFT 分子中硝基的 f_{w+} 分别为 0.621, 0.467, 0.474, 0.453。NFD 的 f_{w+} 显著大于 CINTFT、BrFNBz 及 NTFT,这再次印证了 PtppyTPA 对 NFD 的高效发光检测效率。

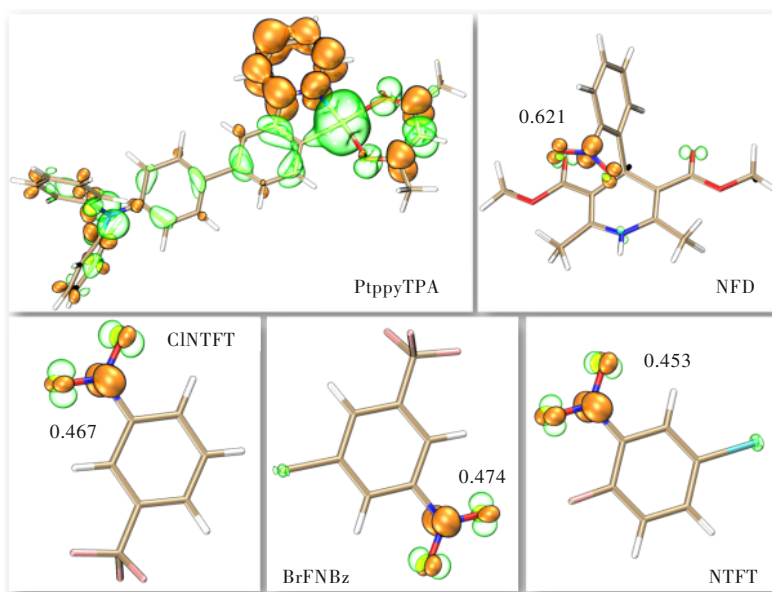


图 11 PtppyTPA 及硝基芳烃的轨道权重双描述符

Fig. 11 The orbital weighted dual descriptor of PtppyTPA and nitroaromatics

4 结 论

本文合成了三苯胺基团修饰的铂(II)配合物 PtppyTPA。研究表明,三苯胺基团的引入可有效激活 PtppyTPA 的 AIE 性能,并使 PtppyTPA 在含水量为 50% 的乙腈溶液中呈现最高强度的 AIE 发光。利用 AIE 活性的 PtppyTPA 为发光探针,实现了对 4 种硝基芳烃包括 NFD、CINTFT、BrFNBz 及 NTFT 的发光检测。PtppyTPA 对 NFD 呈现出最高的发光检测效率(11.12 L/mmol)及最低的检测线

(7.1 $\mu\text{mol/L}$)。PtppyTPA 对 4 种硝基芳烃的检测机理为电子转移机理,而不存在荧光共振能量转移。前线轨道能级分析及轨道权重布函数印证了 PtppyTPA 对 NFD 的高效发光检测效率。本研究为以硝苯地平为代表的硝基芳烃的高效发光检测提供了实验依据。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230282>。

参 考 文 献:

- [1] CHOI W J, CHOI S, OHKUBO K, *et al.* Mechanisms and applications of cyclometalated Pt(II) complexes in photoredox catalytic trifluoromethylation [J]. *Chem. Sci.*, 2015, 6(2): 1454-1464.
- [2] WU D, QIN K, GAO X, *et al.* Color-tuning Pt(II) complexes for natural-light electrophosphorescence [J]. *J. Mater.*

- Chem. C*, 2022, 10(4): 1365-1370.
- [3] DI L, WANG Z A, YU Z B, *et al.* Single bond activated AIE of platinum(II) complex achieving expeditious oxygen monitoring and high-efficiency felodipine identification [J]. *Dyes Pigm.*, 2022, 205: 110582.
- [4] WANG Y, PENG Q, SHUAI Z G. A computational scheme for evaluating the phosphorescence quantum efficiency: applied to blue-emitting tetradentate Pt(II) complexes [J]. *Mater. Horiz.*, 2022, 9(1): 334-341.
- [5] MAKINO Y, YOSHIDA M, HAYASHI S, *et al.* Elastic and bright assembly-induced luminescent crystals of platinum(II) complexes with near-unity emission quantum yield [J]. *Dalton Trans.*, 2023, 52(26): 8864-8872.
- [6] SONG J T, XIAO H, ZHANG B, *et al.* Metal-induced planar chirality of soft-bridged binuclear platinum(II) complexes: 100% phosphorescence quantum yields, chiral self-sorting, and circularly polarized luminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(21): e202302011.
- [7] LIU L Y, FANG H B, CHEN Q X, *et al.* Multiple-color platinum complex with super-large Stokes shift for super-resolution imaging of autolysosome escape [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(43): 19229-19236.
- [8] YAN Y Y, YU Z N, WANG J N, *et al.* An oxygen-sensitive cyclometalated platinum(II) complex with a triphenylamine modified acetylacetone derivative [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2023, 119: 154427.
- [9] VALDES-GARCÍA J, ZAMORA-MORENO J, PINZÓN-VANEGAS C, *et al.* Selective luminescent chemosensing of chloride based on a cyclometalated platinum(II) complex in water: crystal structures, spectroscopic studies, extraction, and bioimaging [J]. *Inorg. Chem.*, 2023, 62(17): 6629-6641.
- [10] ZHAO X N, LIANG G B, WANG H, *et al.* New insight toward synergetic effect for platinum recovery coupling with Fe(III)-oxalate complexes degradation through photocatalysis [J]. *ACS Susta. Chem. Eng.*, 2023, 11(31): 11580-11589.
- [11] KATKOVA S A, KOZINA D O, KISEL K S, *et al.* Cyclometalated platinum(II) complexes with acyclic diaminecarbene ligands for OLED application [J]. *Dalton Trans.*, 2023, 52(14): 4595-4605.
- [12] WANG S, LIU D H, WU X G, *et al.* Highly efficient solution-processed white OLEDs via TADF host-sensitized dinuclear platinum(III) complex [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2021, 119(15): 153301.
- [13] WU C J, ZHANG Y M, MIAO J S, *et al.* Tetradentate cyclometalated platinum complex enables high-performance near-infrared electroluminescence with excellent device stability [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2023, 34(2): 107445.
- [14] XU S D, DUAN Y K, LIU B. Precise molecular design for high-performance luminogens with aggregation-induced emission [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(1): 1903530.
- [15] LUO J D, XIE Z L, LAM J W Y, *et al.* Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole [J]. *Chem. Commun.*, 2001, (18): 1740-1741.
- [16] HU F, XU S D, LIU B. Photosensitizers with aggregation-induced emission: materials and biomedical applications [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(45): 1801350.
- [17] SUN G X, ZHAO Y, LIANG W Z. Aggregation-induced emission mechanism of dimethoxy-tetraphenylethylene in water solution: molecular dynamics and QM/MM investigations [J]. *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, 11(5): 2257-2267.
- [18] CHUA M H, ZHOU H, ZHU Q, *et al.* Recent advances in cation sensing using aggregation-induced emission [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(2): 659-708.
- [19] PALMA-CANDO A, WOITASSEK D, BRUNKLAUS G, *et al.* Luminescent tetraphenylethylene-cored, carbazole- and thiophene-based microporous polymer films for the chemosensing of nitroaromatic analytes [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2017, 1(6): 1118-1124.
- [20] KOKADO K, SADA K. Consideration of molecular structure in the excited state to design new luminogens with aggregation-induced emission [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(26): 8632-8639.
- [21] ALAM P, LEUNG N L C, ZHANG J, *et al.* AIE-based luminescence probes for metal ion detection [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2021, 429: 213693.
- [22] SINGH P, SHARMA A, KUMAR S. Naphthalimide-hydroxyquinoline conjugates for discriminative detection of nitro aromatic compounds in aqueous medium and soil sample [J]. *ChemistrySelect*, 2022, 7(16): e202200126.
- [23] CAO Q S, XING Y, DI L, *et al.* Photostable and high-brightness aggregation-induced emission of iridium luminogen achieving reliable and sensitive continuous luminescent quantification of molecular oxygen [J]. *Talanta*, 2024, 266: 125059.
- [24] ZHANG H J, ZHANG J, FU D, *et al.* Piezochromic luminescence of AIE-active triphenylamine-based aza-N, O-chelated

- boron difluoride complexes [J]. *J. Lumin.*, 2022, 251: 119199.
- [25] DI L, XING Y, WANG X N, *et al.* The influence of molecular structure on collision radius for optical sensing of molecular oxygen based on cyclometalated Ir(III) complexes [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8(71): 41040-41047.
- [26] GENTLEMAN A S, LAWSON T, ELLIS M G, *et al.* Stern-Volmer analysis of photocatalyst fluorescence quenching within hollow-core photonic crystal fibre microreactors [J]. *Chem. Commun.*, 2022, 58(75): 10548-10551.
- [27] WANG F, TIAN H, GAO Y, *et al.* Limit detection sensitivity analysis and maximum detection height prediction for the photoelectric detection target [J]. *Opt. Lasers Eng.*, 2023, 164: 107530.
- [28] DI L, XIA Z Q, WANG H H, *et al.* Switchable and adjustable AIE activity of Pt(II) complexes achieving swift-responding and highly sensitive oxygen sensing [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2021, 326: 128987.
- [29] KROMER S, ROY S, YARNELL J E, *et al.* Excited state processes of dinuclear Pt(II) complexes bridged by 8-hydroxyquinoline [J]. *Dalton Trans.*, 2023, 52(13): 4008-4016.
- [30] DEATON J C, CHAKRABORTY A, CZERWIENIEC R, *et al.* Temperature dependence of photophysical properties of a dinuclear C^N-cyclometalated Pt(II) complex with an intimate Pt-Pt contact. Zero-field splitting and sub-state decay rates of the lowest triplet [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20(38): 25096-25104.
- [31] MCCUSKER C E, CHAKRABORTY A, CASTELLANO F N. Excited state equilibrium induced lifetime extension in a dinuclear platinum(II) complex [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2014, 118(45): 10391-10399.
- [32] 杨学琴, 来守军, 丁媛媛, 等. 四苯乙烯类聚集诱导发光探针在生物分子检测领域的应用 [J]. *发光学报*, 2022, 43(6): 961-985.
- YANG X Q, LAI S J, DING Y Y, *et al.* Application of tetraphenylene aggregation-induced emission probes in field of biomolecular detection [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(6): 961-985. (in Chinese)
- [33] 吕妍婷, 王琪, 朱为宏. 聚集诱导发光材料在食品安全检测中的应用 [J]. *发光学报*, 2021, 42(3): 319-335.
- LYU Y T, WANG Q, ZHU W H. Food safety detection using aggregation-induced emission materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(3): 319-335. (in Chinese)
- [34] PRITCHETT T M, FERRY M J, MOTT A G, *et al.* Long-lifetime reverse saturable absorption in a bipyridyl platinum(II) complex bearing naphthalimidylethynyl-substituted fluorenylacetylide ligands [J]. *Opt. Mater.*, 2015, 39: 195-198.
- [35] LI J, XI T, YAN B, *et al.* Two Cu(II) complexes of triadimefon: crystal structure, antifungal activities and structure-activity relationship [J]. *New J. Chem.*, 2015, 39(9): 6997-7003.
- [36] QIAN Y Y, LI D D, HAN Y L, *et al.* Photocatalytic molecular oxygen activation by regulating excitonic effects in covalent organic frameworks [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(49): 20763-20771.
- [37] LU T, CHEN F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *J. Comput. Chem.*, 2012, 33(5): 580-592.



操青松(1999-),男,安徽安庆人,硕士研究生,2021年于辽宁石油化工大学获得学士学位,主要从事发光材料与光传感器的研究。

E-mail: 1752796860@qq.com



凌江华(1984-),男,湖南娄底人,博士,讲师,2016年于东北大学获得博士学位,主要从事过渡金属发光材料的研究。

E-mail: lingjianghualnpu@163.com



邢杨(1984-),男,辽宁抚顺人,博士,讲师,2016年于大连理工大学获得博士学位,主要从事发光金属配合物与发光器件的研究。

E-mail: xingyang@lnpu.edu.cn