

功能材料

聚集诱导磷光发射铂配合物检测水相中的苦味酸

贾万赫¹, 刘禹含¹, 王可为², 刘春^{1*}

[1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024; 2. 中昊(大连)化工研究设计院有限公司, 辽宁 大连 116023]

摘要:以 2-溴喹啉和苯硼酸衍生物为起始剂, 经 Suzuki 偶联反应合成了 3 个环金属配体 2-(4-甲基苯基)喹啉(L1)、2-(4-甲氧基苯基)喹啉(L2)、2-[(4-*N,N*-二苯氨基)苯基]喹啉(L3), 配体 L1~L3 再与 K₂PtCl₄ 液相配位络合合成了二氯桥中间体; 二氯桥中间体与乙酰丙酮反应合成了 3 个中性铂配合物 I~III。采用荧光发射光谱测试铂配合物 I~III 在四氢呋喃(THF)/水体系中的发光性质, 将其用作探针检测水相中的苦味酸, 并考察其检测的选择性和抗干扰能力。对铂配合物 III 进行了密度泛函理论计算和 NMR 表征, 对检测水相中苦味酸的机理进行分析。结果表明, 铂配合物 I~III 在 THF/水体系中均表现出聚集诱导磷光发射(AIPE)性质, 在水的体积分数为 80% 时的 THF/水体系中发射强度达到最高; 铂配合物 I~III 对苦味酸检测限分别为 0.15、0.23 和 0.10 μmol/L, 在与苦味酸结构类似的化合物或常见离子型化合物存在下, 其对苦味酸表现出高选择性和抗离子化合物干扰能力, 可用于检测多种常见水样(海水、河水、雨水和自来水)中的苦味酸。铂配合物 III 检测水相中苦味酸的机理为光诱导电子转移。

关键词: 环金属铂配合物; 聚集诱导发射; 光诱导电子转移; 苦味酸; 功能材料

中图分类号: O641.4; O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2025)06-1279-07

Aggregation-induced phosphorescence emission of platinum(II) complexes for detection of picric acid in aqueous media

JIA Wanhe¹, LIU Yuhan¹, WANG Kewei², LIU Chun^{1*}

[1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2. China Haohua (Dalian) Research & Design Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Dalian 116023, Liaoning, China]

Abstract: Three cyclometalating ligands, 2-(4-methylphenyl)quinoline (L1), 2-(4-methylphenyl)quinoline (L2) and 2-[(4-*N,N*-diphenylamino)phenyl]quinoline (L3) were synthesized *via* Suzuki reaction from 2-bromoquinoline and phenyl boronic acid derivatives. The ligands further reacted with K₂PtCl₄ in solution *via* coordination to obtain dichlorobridge intermediates, which reacted with acetone to synthesize three neutral Pt(II) complexes I~III. The luminescent properties of Pt(II) complexes I~III in tetrahydrofuran (THF)/water system were measured by fluorescence emission spectrometry. Pt(II) complexes I~III were then used as probe to detect the picric acid in aqueous media, with the selectivity and anti-interference for the detection analyzed while the detection mechanism of Pt(II) complex III disclosed *via* density functional theory calculation and NMR characterization. The results demonstrated that all complexes showed aggregation-induced phosphorescence emission (AIPE) properties in THF/H₂O system. The luminescence intensity of the complexes reached the highest at a water volume fraction of 80%. The limits of detection of complexes I~III were 0.15, 0.23 and 0.10 μmol/L, respectively. In the presence of the compounds similar in structure to picric acid or common ionic compounds, the three complexes exhibited high selectivity and anti-interference for the detection of picric acid. Moreover, complexes I~III

收稿日期: 2024-05-09; 定用日期: 2024-06-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240375

基金项目: 国家自然科学基金项目(21978042)

作者简介: 贾万赫(2000—), 男, 硕士生, E-mail: JWH1246@mail.dlut.edu.cn。联系人: 刘春(1970—), 男, 教授, E-mail: cliu@dlut.edu.cn。

could successfully detect picric acid in seawater, river water, rainwater, and tap water, respectively. The mechanism for detection of picric acid by platinum(II) complex III was photo-induced electron transfer.

Key words: cyclometalated platinum(II) complexes; AIPE properties; photo-induced electron transfer; picric acid; functional materials

铂配合物作为一种高价值的磷光材料已被广泛应用于化学传感等领域^[1-3]。传统荧光体在聚集或成团时会产生聚集引起的猝灭现象, 很大程度限制了发光材料的实际应用^[4]。2001年, 聚集诱导发射(AIE)概念的提出极大地促进了固态发光材料的发展^[5]。自从 MANIMARAN 等^[6]在 2002 年报道了具有聚集诱导磷光发射(AIPE)性质的铈配合物以来, 具有 AIPE 性质的金属配合物受到广泛关注, 并被应用于诸多领域。然而, 与其他金属配合物相比, 具有 AIPE 性质的环金属铂配合物鲜见报道。

苦味酸(PA)是一种缺电子型硝基芳香化合物, 经常用作杀虫剂、炸药和皮革生产的中间体^[7-8]。然而, 苦味酸在使用过程中极易泄漏到环境中, 污染地下水与土壤。由于在生物系统中难降解, 摄入苦味酸会对人类健康产生严重影响, 如造成贫血、肝脏损伤、呼吸系统等疾病^[9]。因此, 检测微量苦味酸的重要性日益突显, 如何开发高灵敏性和高选择性的检测方法至关重要。在过去的几十年, 已开发了多种检测苦味酸的方法, 例如: 核磁共振谱、离子迁移谱、X 射线成像、液相或气相色谱联用质谱等^[10]。由于成本高、操作复杂及不能实时检测等不足, 以上检测方法难以推广。光致发光法具有灵敏度高、响应时间快、操作简便和实时监测等特点, 已成为高效检测爆炸物的重要手段之一^[11-14]。YAN 等^[15]将具有 AIE 性质的四苯乙烯与铂配合物自组装形成大环, 可在二氯甲烷/正己烷混合体系中检测苦味酸。使用铂配合物检测苦味酸的研究大多集中在有机溶剂体系, 极大地限制了其实际应用^[16-17]。本课题组致力于金属配合物的结构-性质关系及其应用的研究^[18-23], 最近利用阳离子型铈配合物和铂配合物的 AIPE 性质实现了在水相中对苦味酸的检测^[24-26]。

本文拟合成以 2-苯基喹啉衍生物为环金属配体的中性铂配合物, 探究其在四氢呋喃/水混合体系中的 AIPE 性质, 并应用于检测水相中的苦味酸, 以期开发新的用于检测苦味酸的探针的分子结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-溴喹啉、4-甲基苯硼酸、4-甲氧基苯硼酸、4-硼酸三苯胺, 分析纯, 萨恩化学技术(上海)有限公司; 醋酸钯 [Pd(OAc)₂]、乙二醇单乙醚

(EtOCH₂CH₂OH), 分析纯, 阿法埃莎(中国)化学有限公司; 四氯铂酸钾(K₂PtCl₄), 上海九岭化学有限公司; 无水乙醇(EtOH), 优级纯, 天津市津东天正精细化学试剂厂; 乙酰丙酮, AR, 阿拉丁生化科技有限公司; 去离子水(H₂O), 自制; 氮气(体积分数 99.999%), 大连市光明特种气体有限公司; PA、间二硝基苯(1,3-DNB)、硝基苯(NB)、硝基甲烷(NM)、对甲苯酚(*p*-Cresol)、间甲苯酚(*m*-Cresol)、苯酚(Phenol)、4-甲氧基苯酚(MEHQ)、醋酸钠(NaAc)、KF、CuSO₄、MgSO₄、CaCl₂、MnCl₂、NiCl₂、ZnCl₂、FeCl₂、CoCO₃、NaHCO₃、KBr, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

F-7100 型荧光分光光度计, 日本 Hitachi 公司; Lambda 1050+型紫外-可见-近红外分光光度计, 美国珀金埃尔默股份有限公司; LTQ Orbitrap XL 型线性离子阱-高分辨液质联用仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Varian DLG400 MHz 核磁共振波谱仪(NMR), 美国 Varian 公司。

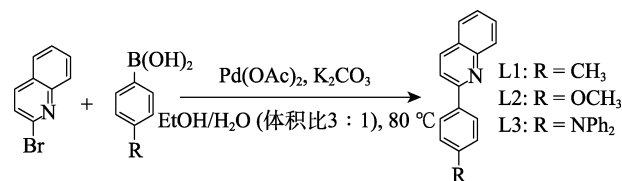
1.2 方法

1.2.1 配体的合成

将 2-溴喹啉(2.00 mmol, 0.42 g)、4-甲基苯硼酸(3.00 mmol, 0.41 g)、Pd(OAc)₂(0.04 mmol, 0.90 mg)和 K₂CO₃(4.00 mmol, 0.55 g)加入到 50 mL 双口瓶中, 再加入无水乙醇 15 mL、去离子水 5 mL, 在 80 °C 下搅拌 1 h。待反应结束后, 加入饱和 NaCl 水溶液 20 mL, 用乙酸乙酯萃取(4×20 mL), 减压蒸馏, 柱层析分离[洗脱剂为 V(石油醚): V(乙酸乙酯)=100:1]提纯得到 2-(4-甲基苯基)喹啉(配体 L1)。

采用上述步骤和方法, 将 4-甲基苯硼酸分别替换为等物质的量的 4-甲氧基苯硼酸、4-硼酸三苯胺, 合成得到 2-(4-甲氧基苯基)喹啉(配体 L2)、2-[(4-*N,N*-二苯氨基)苯基]喹啉(配体 L3)。

配体 L1~L3 合成路线如下所示。



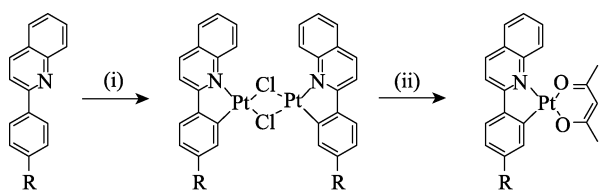
1.2.2 配合物的合成

分别将上述配体 L1~L3(0.24 mmol)和 K₂PtCl₄

(0.20 mmol, 83.06 mg) 置于 25 mL 双口瓶中, 加入乙二醇单乙醚 6 mL、去离子水 2 mL。氮气保护下, 于 100 °C 搅拌 16 h。待反应结束后, 加入正己烷、无水乙醇洗涤, 抽滤。将抽滤得到的固体溶于二氯甲烷后, 减压蒸馏得到二氯桥中间体。

将二氯桥中间体、 Na_2CO_3 (1.00 mmol, 106.00 mg)、乙酰丙酮 (Hacac, 2.00 mmol, 200.23 mg) 和乙二醇单乙醚 6 mL 加入到 25 mL 双口瓶中, 氮气保护下, 于 100 °C 反应 24 h, 减压蒸馏, 柱层析分离 [洗脱剂为 n (石油醚): n (二氯甲烷)=1:1] 得到配合物 I~III。

配合物 I~III 合成路线如下所示。



(i) K_2PtCl_4 , $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (体积比 3:1), 100 °C, N_2 , 16 h
(ii) Hacac, Na_2CO_3 , $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 100 °C, N_2 , 24 h

I: R = CH_3
II: R = OCH_3
III: R = NPh_2

配合物 I: 红色固体, 产率 50.1%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 9.53 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.78~7.69 (m, 3H), 7.54~7.43 (m, 3H), 6.96 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 5.56 (s, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.04 (d, $J = 8.1$ Hz, 6H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3), δ : 185.36, 184.12, 170.15, 149.28, 143.63, 139.89, 139.59, 138.84, 136.91, 130.91, 130.42, 129.01, 127.79, 127.64, 126.13, 124.84, 116.30, 101.78, 28.38, 27.32, 22.11。HRMS (EI), m/z : $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Pt}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 理论值 512.1064, 测试值 512.1059。

配合物 II: 橙色固体, 产率 47.3%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 9.51 (s, 1H), 8.17 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.73~7.65 (m, 3H), 7.50~7.49 (m, 3H), 6.73 (s, 1H), 5.57 (s, 1H), 3.91 (s, 3H), 2.04 (s, 6H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3), δ : 185.48, 183.99, 160.07, 142.21, 139.02, 138.75, 130.65, 127.74, 127.65, 127.44, 126.54, 125.83, 125.77, 116.23, 114.17, 113.42, 110.75, 101.81, 55.17, 28.37, 27.26。HRMS (EI), m/z : $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{Pt}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 理论值 528.1013, 测试值 528.1015。

配合物 III: 橙红色固体, 产率 36.5%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 9.49 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.73~7.60 (m, 3H), 7.46 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.38 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.33~7.26 (m, 5H), 7.23 (d, $J = 7.3$ Hz, 4H), 7.07 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.81 (dd, $J = 8.5, 2.4$ Hz, 1H), 5.46 (s, 1H), 2.00 (s, 3H), 1.66 (s, 3H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3), δ : 130.65, 127.74, 127.65, 127.44, 126.54, 125.83, 125.77, 116.23, 114.17, 113.42, 110.75, 101.81, 55.17, 28.37, 27.26。HRMS (EI), m/z : $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 理论值

665.1642, 测试值 665.1703。

1.3 发射光谱测试

将铂配合物配制成浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 的四氢呋喃 (THF) 母液, 每次吸取 300 μL 于比色皿中并稀释至 3 mL, 通过调整四氢呋喃和水的体积比, 配制成浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 不同水的体积分数 (0、20%、40%、60%、70%、80%、90%) 的配合物悬浮液, 进行发射光谱测试。

1.4 苦味酸检测实验

1.4.1 滴定实验

在四氢呋喃/水体系中配制浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的配合物悬浮液 100 mL, 将其放置一定时间达到平衡。在四氢呋喃/水体系中配制不同浓度的苦味酸溶液 (0.1~50 mmol/L)。向 5 mL 锥形管中加入配合物悬浮液 3 mL, 再加入不同浓度的苦味酸溶液 30 μL , 转移至比色皿中进行发射光谱测试。

1.4.2 选择性实验和抗干扰实验

在四氢呋喃/水体系中配制浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的配合物悬浮液 100 mL, 将其放置一定时间达到平衡; 在四氢呋喃/水体系中配制浓度为 30 mmol/L 的 PA、1,3-DNB、NB、NM、*p*-Cresol、*m*-Cresol、Phenol 和 MEHQ 溶液, 吸取 30 μL 上述溶液加入到 3 mL 配合物悬浮液中, 进行发射光谱测试。在四氢呋喃/水体系中配制浓度为 30 mmol/L 的苦味酸溶液 30 μL , 将其加至上述悬浮液中, 再次进行发射光谱测试。

在四氢呋喃/水体系中配制浓度为 30 mmol/L 的 NaAc、KF、 CuSO_4 、 MgSO_4 、 CaCl_2 、 MnCl_2 、 NiCl_2 、 ZnCl_2 、 FeCl_2 、 CoCO_3 、 NaHCO_3 和 KBr 溶液。实验方法与上述实验相同。

1.4.3 实际水样中苦味酸的检测

将铂配合物配制成浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 的四氢呋喃母液, 然后将其中 300 μL 加至 5 mL 玻璃瓶中, 使用海水 (取自大连近海)、雨水、河水 (取自凌水河)、自来水 (取自实验室) 代替去离子水, 配制成 3 mL 相应四氢呋喃/水体系中浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的配合物悬浮液, 放置至平衡并测试发射光谱, 再向配合物悬浮液中加入 30 μL 浓度为 30 mmol/L 的苦味酸溶液, 再次进行发射光谱测试。

2 结果与讨论

2.1 配合物的 AIPE 性质

图 1 为配合物 I~III 的发射光谱图。

从图 1 可以看出, 在水的体积分数 0~80% 时, 配合物 I~III 的发射强度随水体积分数的增加而增强, 在水的体积分数 80% 时发射强度达到最高, 水的体积分数 90% 时发射强度降低, 表明配合物 I~III 具有典型的 AIPE 性质^[27]。

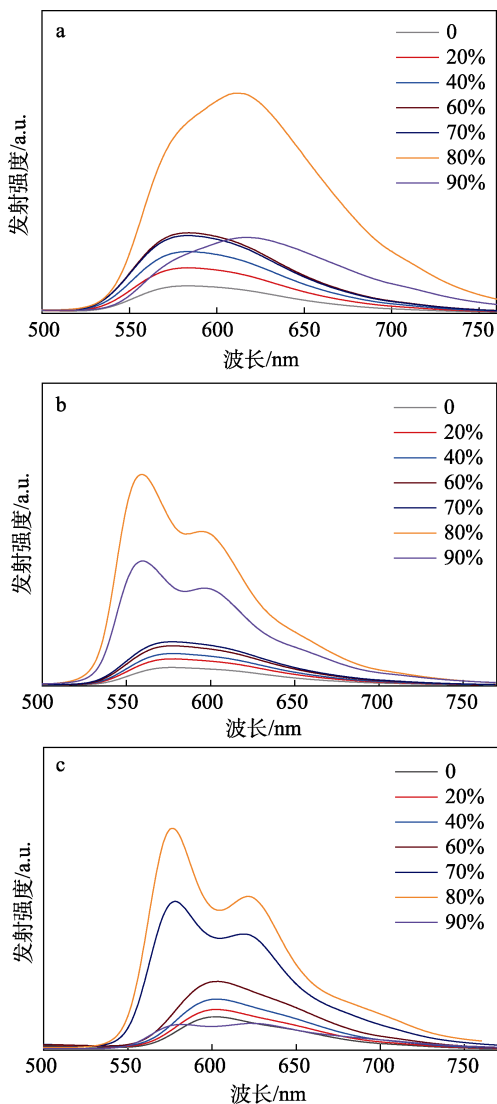


图 1 配合物 I (a)、II (b)、III (c) 在不同水体积分数的 THF/H₂O 中的发射光谱
Fig. 1 Emission spectra of complexes I~III (a~c) in THF/H₂O with different water volume fractions

在水的体积分数 0~70% 时, 配合物 I、II 和 III 的最大发射波长分别为 584、577 和 603 nm, 在水的体积分数 80% 和 90% 时, 3 种配合物悬浮液的最大发射波长均发生不同程度的红移。说明配合物在不同水体积分数溶液中形成了不同的聚集态^[22]。配合物 I~III 在水体积分数 80% 下发射强度最大, 因此, 选择 80% 水体积分数的四氢呋喃/水体系进行后续检测研究。

2.2 铂配合物检测苦味酸

2.2.1 滴定实验

图 2 为苦味酸对配合物 I~III 的发光猝灭结果。

从图 2 可以看出, 在 365 nm 紫外灯下, 配合物 I 和 III 发红光, 配合物 II 发黄光。加入苦味酸后, 配合物的发光发生猝灭, 说明配合物 I~III 可用于检测苦味酸。

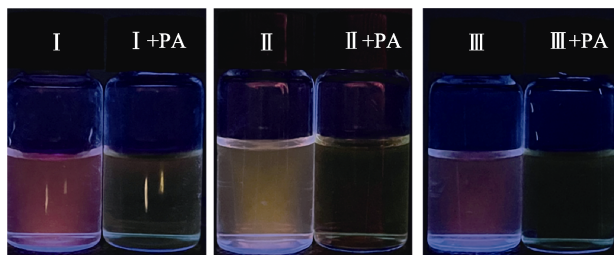


图 2 配合物 I~III 在紫外灯下加入苦味酸 (30 mmol/L) 前后照片
Fig. 2 Photos of complexes I~III before and after adding picric acid (30 mmol/L) under UV light

图 3 左上角插图为加入苦味酸的配合物 I~III 的悬浮液发射强度随着苦味酸浓度 (PA Conc.) 的变化。

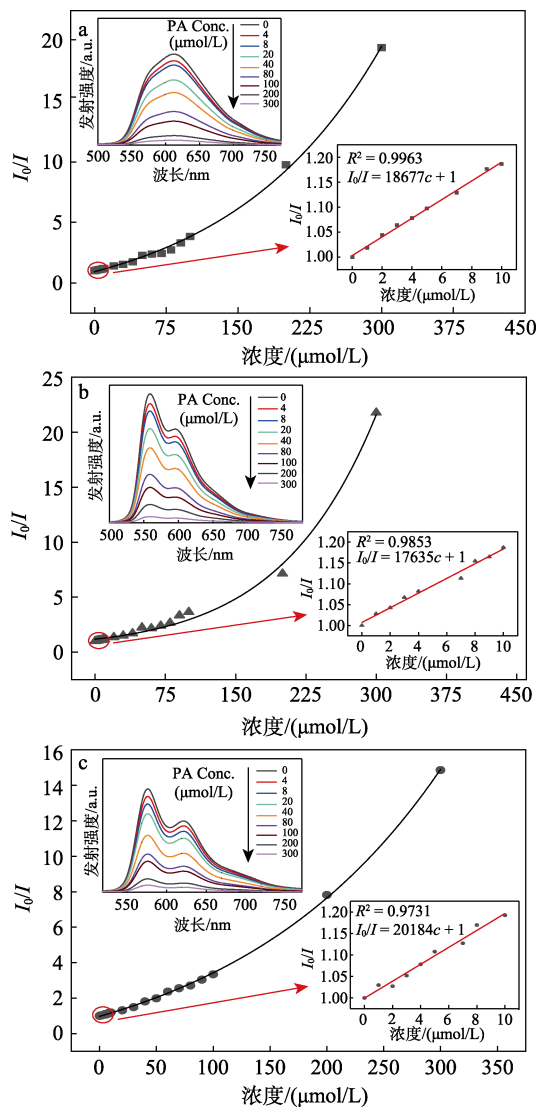


插图 3 左上角插图为加入苦味酸的配合物 I~III 的悬浮液发射强度随着苦味酸浓度 (PA Conc.) 的变化。
插图为配合物随着苦味酸浓度变化的发射光谱和 Stern-Volmer 曲线的线性部分
图 3 配合物 I (a)、II (b)、III (c) 检测苦味酸的 Stern-Volmer 曲线
Fig. 3 Stern-Volmer plots of complexes I (a), II (b) and III (c) for detecting picric acid

从图3可以看出,配合物I~III的发射强度随加入苦味酸浓度的增加而降低。当苦味酸浓度为40 $\mu\text{mol/L}$ 时,配合物I~III的发光猝灭率(配合物自身发光强度与加入浓度为40 $\mu\text{mol/L}$ 苦味酸后配合物发光强度之差占配合物自身发光强度的百分数)分别为43%、42%和45%;当苦味酸浓度为300 $\mu\text{mol/L}$ 时,发光猝灭率均超过了94%,表明配合物I~III对苦味酸具有良好的检测效果。

图3右下角插图为配合物I~III检测苦味酸的Stern-Volmer曲线。灵敏度(K_{SV} ,也称猝灭常数)和检测限(LOD)是衡量探针对分析物的敏感程度的指标,也是衡量探针性能的重要依据^[26]。通常用Stern-Volmer方程来研究探针的灵敏度,作出配合物加入PA前发射强度/加入PA后发射强度和苦味酸浓度关系图^[27]。从图3可以看出,配合物I~III的Stern-Volmer曲线在低浓度范围(0~10 $\mu\text{mol/L}$)内是线性的,而当浓度>10 $\mu\text{mol/L}$,呈非线性关系。在低浓度范围内可以用Stern-Volmer线性方程 $I_0/I=K_{SV}c+1$ (式中: I_0 、 I 分别为配合物加入PA前、后的发射强度,a.u.; c 为苦味酸浓度, $\mu\text{mol/L}$; K_{SV} 为猝灭常数,L/mol)来定量检测体系中苦味酸的浓度^[25]。根据拟合方程计算得到配合物I~III的猝灭常数分别是 1.9×10^4 、 1.8×10^4 和 2.0×10^4 L/mol,结果表明,配合物I~III对苦味酸敏感。

测试了配合物I~III(各11个)在80%水体积分数的四氢呋喃/水中的发射光谱,根据标准差计算公式 $\sigma=[\sum(X_i-X)^2/(n-1)]^{0.5}$ (式中: X_i 为最大发射波长处的发射强度; X 为 n 次测试得到发射强度的平均值; n 为测试次数)计算出配合物I~III在最大发射波长处发射强度的 σ 分别为0.34、0.42和0.22。对配合物I~III的发射强度随着苦味酸浓度变化的线性关系图进行线性拟合。根据拟合结果,配合物I~III的发射强度与苦味酸浓度线性方程的斜率 k 分别为6.71、5.53和6.70 L/mol。根据检测限公式 $\text{LOD}=3\sigma/k$ ^[24]可计算出配合物I~III的检测限分别为0.15、0.23和0.10 $\mu\text{mol/L}$,均低于GB/T 3838—2002对集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值中苦味酸的标准限值0.5 mg/L(2.18 $\mu\text{mol/L}$)。

2.2.2 选择性和抗干扰分析

图4a~b为配合物I~III检测苦味酸的选择性实验和抗干扰实验结果。

从图4a可以看出,加入苦味酸后的配合物悬浮液的猝灭率均>94%,而其他分析物(1,3-DNB、NB、NM、*p*-Cresol、*m*-Cresol、Phenol和MEHQ)对配合物I~III的发光猝灭率均<10%,即配合物I~III可高选择性地检测苦味酸。当向已加入分析物的体系

中加入苦味酸后,苦味酸对配合物的发光猝灭效率仍能达到94%以上。

从图4b可以看出,干扰离子化合物中,FeCl₃的加入对配合物的发光猝灭最高(10%),其他离子化合物的加入对配合物的发光猝灭率均<6%,远小于苦味酸对配合物悬浮液的发光猝灭率。当向含有离子化合物的配合物悬浮液中加入苦味酸后,配合物几乎不再发光。说明配合物在多种化合物存在下仍能检测苦味酸,具有优异的抗干扰能力。

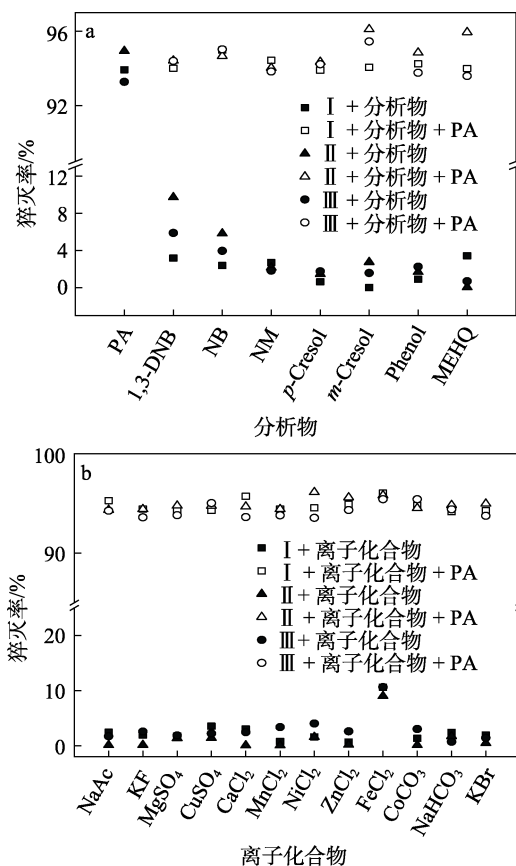
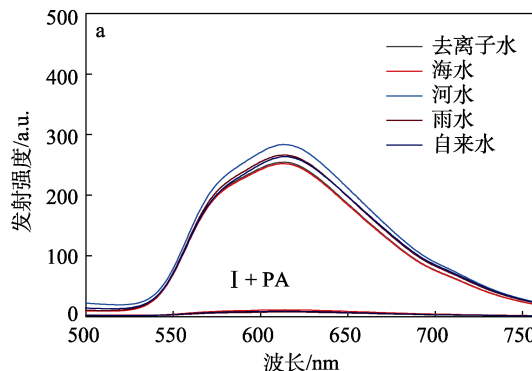


图4 配合物I~III检测苦味酸的选择性和抗干扰能力
Fig. 4 Selectivity and anti-interference capability of complexes I~III for detection of PA

2.2.3 实际水样中苦味酸的检测

图5a~c为配合物I~III在不同水样及加入苦味酸后的发射光谱。



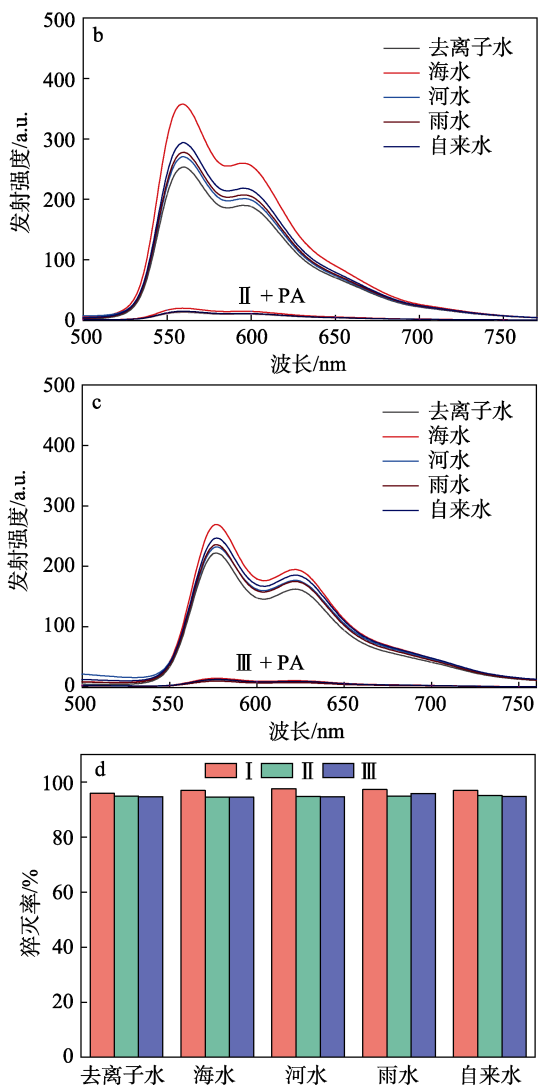


图 5 配合物 I (a)、II (b) 和 III (c) 在不同水样中的发射光谱; PA 对不同水样中配合物 I~III 的发光猝灭率 (d)

Fig. 5 Emission spectra of complexes I (a), II (b) and III (c) in different water samples; Quenching rates of complexes I~III in different water samples with PA (d)

从图 5a~c 可以看出, 与在去离子水中的发射光谱相比, 配合物在 4 种常见水样 (海水、河水、雨水和自来水) 中的发射光谱形状相似, 但发射强度有所不同。加入苦味酸后, 配合物的猝灭率均达到 94% 以上。结果表明, 苦味酸对配合物的发光猝灭效果远高于 5 种水样中所含杂质对配合物的发光猝灭效果 (图 5d)。说明配合物 I~III 可用于检测多种水样中的苦味酸。

2.3 机理分析

图 6a 为通过密度泛函理论 (DFT) 计算得到配合物 III、苦味酸以及加合物 (配合物 III+PA) 的最低未占据分子轨道 (LUMO) 和最高占据分子轨道 (HOMO) 的结果。

从图 6a 可以看出, 配合物 III、苦味酸和加合物的 LUMO 能量分别为 -2.08、-3.49 和 -3.46 eV。在光的激发下, 电子吸收能量到配合物 III 的 LUMO, 当苦味酸与配合物 III 接近时, 由于配合物 III 的 LUMO 能量 (-2.08 eV) 高于苦味酸的 LUMO 能量 (-3.49 eV), 导致配合物 III 的 LUMO 上的电子转移到苦味酸的 LUMO, 从而限制电子回到配合物 III 的 HOMO, 导致发光猝灭。除此之外, 加合物的能隙为 1.65 eV, 低于配合物 III 的能隙 (3.02 eV)。说明相较配合物 III, 加合物更稳定。

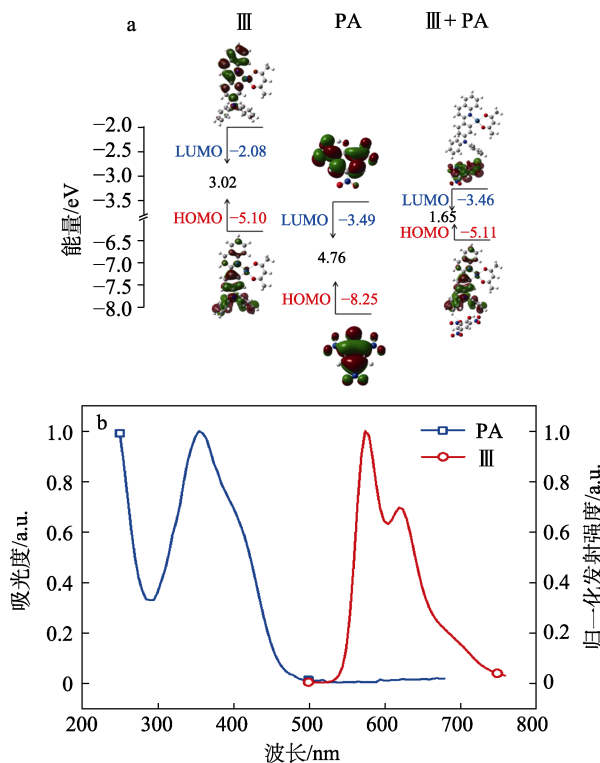


图 6 配合物 III、苦味酸、加合物 (III+PA) 的能级 (a); PA 的紫外-可见吸收光谱和配合物 III 悬浮液发射光谱的归一化图 (b)

Fig. 6 Calculated energy level diagram of complex III, PA and adduct (III + PA) (a); UV-Vis absorption spectra of PA and normalized emission spectrum of complex III suspension (b)

图 6b 为苦味酸的紫外-可见吸收光谱和 III 悬浮液 (10 μmol/L) 发射光谱的归一化图。通过观察苦味酸的紫外-可见吸收光谱与配合物悬浮液的归一化发射光谱是否发生重叠, 可以验证配合物与苦味酸之间是否发生福斯特共振能量转移。从图 6b 可以看出, 配合物 III 的归一化发射光谱与苦味酸的吸收光谱没有重叠。因此, 配合物 III 与苦味酸之间并未发生福斯特共振能量转移。

通过 ¹HNMR 谱图可以对加入苦味酸后配合物 III 结构完整性进行分析, 图 7 为配合物 III、苦味酸、

配合物 III 和苦味酸混合物的 ^1H NMR 谱图。

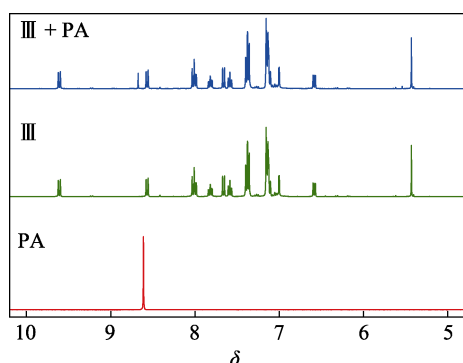


图 7 配合物 III、苦味酸、配合物 III+PA 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 7 ^1H NMR spectra of complex III, PA and mixture of complex III+PA

从图 7 可以看出, 苦味酸的加入没有对配合物的 ^1H NMR 谱图产生影响, 表明配合物并未被苦味酸分解。证实配合物检测苦味酸的机理为光诱导电子转移^[28]。

3 结论

以 2-溴喹啉、苯硼酸衍生物、 K_2PtCl_4 和乙酰丙酮为原料, 合成了 3 种以 2-苯基喹啉衍生物为环金属配体的中性铂配合物 I ~ III, 用于水相中苦味酸的检测。

(1) 铂配合物 I ~ III 在四氢呋喃/水混合体系中均表现出 AIPE 性质, 在水体积分数 80% 时发射强度达到最高。

(2) 利用铂配合物 I ~ III 的 AIPE 性质, 实现其在水相中检测苦味酸, 铂配合物 I ~ III 对苦味酸检测限分别为 0.15、0.23 和 0.10 $\mu\text{mol/L}$ 。配合物 I ~ III 对苦味酸表现出高选择性和优秀的抗干扰能力, 可用于检测多种常见水样中的苦味酸。

(3) 检测过程中, 铂配合物检测苦味酸的机理为光诱导电子转移。

参考文献:

[1] TIAN J J, LIANG Z X, HU O, *et al.* An electrochemical dual-aptamer biosensor based on metal-organic frameworks MIL-53 decorated with Au@Pt nanoparticles and enzymes for detection of COVID-19 nucleocapsid protein[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 387: 138553.
[2] WONG Y, NG M, YEUNG M, *et al.* Platinum(II)-based host-guest coordination-driven supramolecular co-assembly assisted by Pt...Pt and π - π stacking interactions: A dual-selective luminescence sensor for cations and anions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(2): 973-982.
[3] NAM S, KIM J, BAE H, *et al.* Improved efficiency and lifetime of deep-blue hyperfluorescent organic light-emitting diode using Pt(II) complex as phosphorescent sensitizer[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(16): 2100586.
[4] FORSTER T, KASPER K. Ein konzentrationsumschlag der fluoreszenz

[J]. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 1954, 1(5/6): 275-277.
[5] LUO J D, XIE Z L, LAM J, *et al.* Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsiloole[J]. *Chemical Communication*, 2001, 18: 1740-1741.
[6] MANIMARAN B, THANASEKARAN P, RAJENDRAN T, *et al.* Luminescence enhancement induced by aggregation of alkoxy-bridged[J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(21): 5323-5325.
[7] KOVACICA P, SOMANATHAN R. Nitroaromatic compounds: Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2014, 34(8): 810-824.
[8] GAO G H (高国恒), YU H C (于汇川), LI H D (李宏达). Process in picric acid detection: Visual analysis based on citespace[J]. *Shandong Chemical Industry (山东化工)*, 2024, 53(5): 60-63.
[9] FU Z H, WANG Y W, PENG Y. Two fluorescein-based chemosensors for the fast detection of 2,4,6-trinitrophenol (TNP) in water[J]. *Chemical Communication*, 2017, 53(76): 10524-10527.
[10] DASARYA S, SINGHB A, LEE K, *et al.* A miniaturized fiber-optic fluorescence analyzer for detection of picric-acid explosive from commercial and environmental samples[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255: 1646-1654.
[11] ZHUANG Y P, YAO J Y, ZHUANG Z Y, *et al.* AEE-active conjugated polymers based on di(naphthalen-2-yl)-1,2-diphenylethene for sensitive fluorescence detection of picric acid[J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 174: 108041.
[12] BHUSANUR D, NANUBOLUB J, SINGH P, *et al.* Novel merocyanine-derived receptor: Synthesis, crystal structure and picric acid recognition, spectroscopic and theoretical study[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1284: 135382.
[13] TIAN R (田锐), GAO C (高闯), MA Z Z (马珍珍), *et al.* Rhodamine B/chitosan/SiO₂ nanoparticles based fluorescence spectrophotometric method for determination of picric acid[J]. *Journal of Analytical Science (分析科学学报)*, 2022, 38(4): 487-491.
[14] LI X J (李鑫杰), LI J (李季), WANG X C (王学川). Preparation of stable mesoporous silica fluorescent probes and determination of 2,4,6-trinitrophenols[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(9): 1825-1832.
[15] YAN X Z, WANG H Z, HAUKE C, *et al.* A suite of tetraphenylethylene-based discrete organoplatinum(II) metallacycles: Controllable structure and stoichiometry, aggregation-induced emission, and nitroaromatics sensing[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(48): 15276-15286.
[16] MAITY P, BHATT A, AGRAWAL B, *et al.* Pt(II)C^NN-based luminophore-micelle adducts for sensing nitroaromatic explosives[J]. *Langmuir*, 2017, 33(17): 4291-4300.
[17] HOU Y L, LI S S, ZHANG Z Y, *et al.* A fluorescent platinum(II) metallacycle-cored supramolecular network formed by dynamic covalent bonds and its application in halogen ions and picric acid detection[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(2): 254-258.
[18] XING Y, LIU C, XIU J H, *et al.* Photostable fluorophenyl-substituted cyclometalated platinum(II) emitters for monitoring of molecular oxygen in real time[J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(16): 7783-7790.
[19] XING Y, LIU C, SONG X L, *et al.* Photostable trifluoromethyl-substituted platinum(II) emitters for continuous monitoring of molecular oxygen[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(10): 2166-2174.
[20] XING Y, WANG L, LIU C, *et al.* Effects of fluorine and phenyl substituents on oxygen sensitivity and photostability of cyclometalated platinum(II) complexes[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 304: 127378.
[21] WANG L, GAO Z M, LIU C, *et al.* A diphenylamino-substituted cationic cyclometalated Ir(III) complex: Its aggregation-induced phosphorescent emission and oxygen sensing properties[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2019, 3(8): 1593-1600.