

文章编号: 1006-3080(2025)02-0166-09

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20240520002

基于振动诱导发光的 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 荧光化学传感器

郭启超, 王嘉琪, 陈松阳, 王巧纯

(华东理工大学化学与分子工程学院, 精细化工研究所, 结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要:在振动诱导发光单元 N,N' -二苯基二氢二苯并[a, c]吩嗪(DPAC) $N-N$ 轴两翼的苯环上分别引入金属离子配位基团, 合成了荧光化学传感器 DPAC-H-COOH, 其结构采用核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)、碳谱($^{13}\text{C-NMR}$)及高分辨质谱进行表征, 结果表明, DPAC-H-COOH 通过四配位选择性结合 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 3 种阳离子, 并与它们均以物质的量之比 1:1 的方式形成分子内复合物。由于离子半径的差异以及配体-金属电子转移的作用, 传感器分子与 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 结合分别表现出不同的荧光信号, 因此, 该传感器分子不但可肉眼进行区分, 还可以检测上述 3 种性质类似的阳离子, 对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的检出限分别为 80.2 nmol/L、0.506 $\mu\text{mol/L}$ 和 0.263 $\mu\text{mol/L}$, 实现了采用单个传感器分子识别检测多种金属离子的功能。

关键词:振动诱导发光; 二氢二苯并[a,c]吩嗪; 荧光化学传感器; 金属离子检测; 配体-金属电子转移

中图分类号: O69

文献标志码: A

N,N' -二苯基二氢二苯并[a, c]吩嗪(DPAC)类化合物在基态下其分子结构中存在相当大的空间位阻, 因而分子形态表现为马鞍形。该化合物一旦被激发后, 首先产生弯曲的激发态, 之后分子中二苯并[a, c]吩嗪部分倾向于通过分子内振动沿 $N-N$ 轴逐渐平面化, 最终形成平面激发态。两组激发态的存在使得 DPAC 具有独特的蓝、橙红双荧光发射。田禾院士团队^[1-3]首先对这种异常的发光现象进行了深入研究, 并提出振动诱导发光(Vibration-Induced-Emission, VIE)的概念。VIE 活性分子的荧光发射可以通过限制其激发态的平面化过程, 使橙红色发光发生蓝移, 最终改变整个分子的荧光颜色^[4]。基于该原理, 研究人员开发出许多刺激响应型 VIE 发光材料^[5-7]、化学传感器及分子探针等^[8-10]。

VIE 型荧光传感器可以简单地通过温度、黏度变化来影响 DPAC 的分子内振动^[11-12]; 也可以使 DPAC 分子在对目标进行识别的过程中体系发生凝聚态-非约束态的转变, 比如 VIE 传感分子与金属离

子结合后发生聚集^[13]; 还可以在 DPAC 分子 $N-N$ 轴两翼的苯环上分别引入与目标客体相结合的基团, 利用二者对识别目标的协同结合, 改变 DPAC 分子激发态 $N-N$ 轴两侧的弯曲程度^[14], 最终改变 DPAC 激发态分子平面化过程受抑制的程度, 实现变色荧光输出, 完成对识别目标的检测。

得益于 VIE 分子结构的灵活性, 上述最后一种策略甚至可以实现一个 VIE 分子对多种目标进行识别, 特别是对不同长度、性质相近的客体进行识别。比如在 DPAC 分子的 N,N' -两个苯基上分别引入杯[4]吡咯^[15]或者铂配位中心^[16], 它们与不同长度的二羧酸阴离子进行 1:1(物质的量之比)结合后, 对 VIE 分子的平面化过程产生不同的抑制效果, 随着二羧酸阴离子的长度变短, 体系荧光发射逐渐从橙红色转变为蓝色, 从而实现了类似游标卡尺对分子大小的物质进行测量的功能。

目前, 这种一对多的 VIE 型传感器的报道仅限于针对二羧酸阴离子, 而在金属阳离子检测识别领

收稿日期: 2024-05-20

基金项目: 上海市科技重大专项(2018SHZDZX03)

作者简介: 郭启超(1999—), 男, 河南人, 硕士生, 主要研究方向为荧光化学传感器。E-mail: guoqichao163@163.com

通信联系人: 王巧纯, E-mail: qcwang@ecust.edu.cn

引用本文: 郭启超, 王嘉琪, 陈松阳, 等. 基于振动诱导发光的 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 荧光化学传感器[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(2): 166-174.Citation: GUO Qichao, WANG Jiaqi, CHEN Songyang, et al. A VIE-Based Fluorescent Probe for the Detection of $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(2): 166-174.

域还没有应用实例。本工作通过在 DPAC 分子 N-N 轴两翼的苯环上分别引入金属离子的识别基团, 使其协同结合不同的金属离子, 利用配位作用对 DPAC 单元激发态的平面化过程产生不同程度的限制, 或者利用配体-金属电子转移(LMET)过程对 DPAC 荧光的淬灭效应输出不同的荧光信号, 构建能够区分并检测多种金属离子的 VIE 型荧光化学传感器。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

2-羟基苯硼酸、2-氨基苯硼酸: $w = 98\%$, 上海百灵威化学技术有限公司; 磷酸二氢钾: $w = 99\%$, 上海耐澄生物科技有限公司; 碳酸铯: $w = 99\%$, 上海众何化学科技有限公司; 溴代乙酸甲酯($\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$): $w = 99\%$, 国药集团化学试剂有限公司; 液溴: $w = 99\%$, 国药集团化学试剂有限公司; 氢氧化钾: $w =$

95% , 上海麦克林生化科技股份有限公司; 四(三苯基膦) 钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$): $w = 99\%$, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 碘化钠: $w = 99\%$, 上海笛柏化学品技术有限公司; 哌嗪-1,4-二乙磺酸(PIPES): $w = 99\%$, 上海众何化学科技有限公司; 甲苯(PhMe)、甲醇、乙腈(CH_3CN)、四氢呋喃(THF)、二甲基亚砜(DMSO)、 N,N' -二甲基甲酰胺、二氯甲烷(DCM)、无水乙醇、丙酮、1,4-二氧六环: 均为分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司。

1.2 测试与表征

核磁共振氢/碳谱仪: 美国 Bruker 公司, Bruker Avance-400 型; 质谱仪: 美国 Waters 公司, Waters LCT Premier XE 型; 紫外可见吸收光谱仪: 美国 Agilent 公司, Varian Cary 60 型; 荧光发射光谱仪: 美国 Horiba 公司, Horiba Fluoromax IV 型。

1.3 实验步骤

合成路线如图 1 所示, 先通过亲核取代反应合

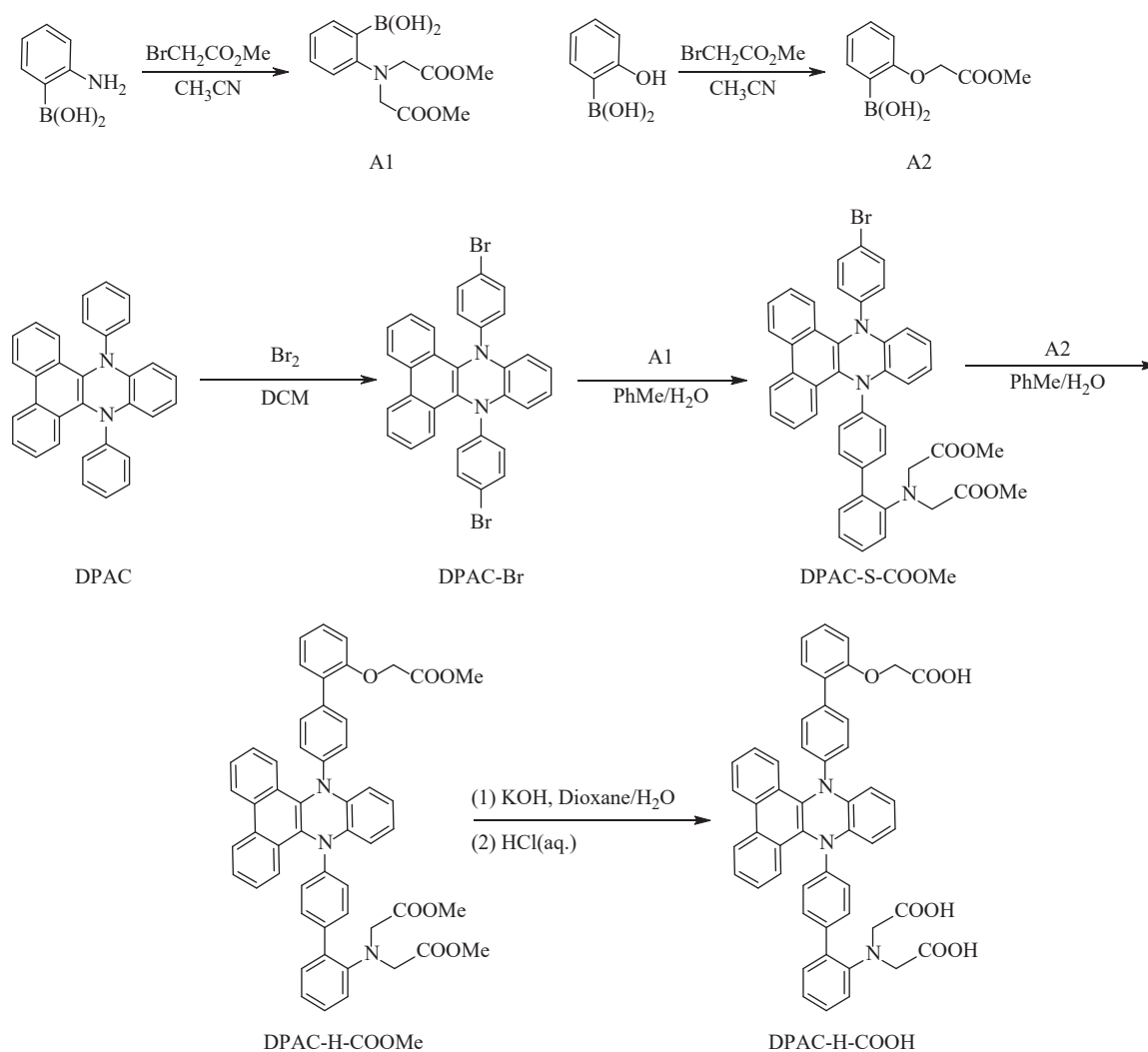


图1 传感器分子 DPAC-H-COOH 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of DPAC-H-COOH

成了中间体 A1 和 A2, 再通过亲电取代反应、Suzuki 偶联反应和水解反应制备了传感器分子 DPAC-H-COOH。

1.3.1 化合物 A1 和 A2 的合成 取 2-氨基苯硼酸(2.73 g, 20.0 mmol) 于 100 mL 双口瓶中, 加入 50 mL 乙腈溶解, 双口瓶中再分别加入溴代乙酸甲酯(8.41 g, 55.0 mmol)、磷酸二氢钾(7.60 g, 55.0 mmol)、碘化钠(1.50 g, 10.0 mmol), 惰性气体置换气体 3 次, 反应体系为悬浮液, 回流反应, 薄层色谱(TLC)监控反应进程, 10 h 后原料反应完全, 停止反应。反应结束后溶液为白色悬浮液, 过滤得到滤液, 滤液旋蒸除去溶剂, 加入 DCM 溶解后用水洗涤, 有机相干燥后抽滤, 旋蒸除去溶剂, 柱层析进行分离提纯, 流动相为 DCM/CH₃OH(体积比 100 : 1), 得到白色固体 A1(3.50 g, 产率 63.4%)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8.35 (s, 2H), 7.61 (dd, $J = 7.2, 1.2$ Hz, 1H), 7.33 (m, 1H), 7.26 (dd, $J = 7.2, 1.2$ Hz, 1H), 7.06 (m, 1H), 4.06 (s, 4H), 3.60 (s, 6H)。

取 2-羟基苯硼酸(2.07 g, 15.0 mmol) 于 100 mL 双口瓶中, 加入 50 mL 乙腈溶解, 再加入溴代乙酸甲酯(3.41 g, 22.5 mmol)、碳酸铯(7.33 g, 22.5 mmol), 惰性气体置换气体 3 次, 反应体系为悬浮液, 回流反应, TLC 监控反应进程, 10 h 后原料反应完全, 停止反应。后处理同上, 得到白色固体 A2(1.60 g, 产率 51.5%)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 7.84 (s, 2H), 7.67 (dd, $J = 7.3, 1.8$ Hz, 1H), 7.40 (m, 1H), 6.99 (m, 2H), 4.87 (s, 2H), 3.75 (s, 3H)。

1.3.2 化合物 DPAC-H-COOMe 的合成 按参考文献[16]的方法合成 DPAC-Br。取 DPAC-Br(1.93 g, 3.27 mmol) 于 50 mL 双口瓶中, 加入 27 mL 甲苯和 3 mL 甲醇溶解, 再加入碳酸钾(1.02 g, 7.36 mmol)、A1(1.38 g, 4.91 mmol)、Pd(PPh₃)₄(0.38 g, 0.030 mmol), 惰性气体置换气体 3 次后回流反应, TLC 监控反应进程, 9 h 后原料反应完全, 停止反应。反应结束后溶液为绿色悬浊液, 后处理同上, 柱层析流动相为 DCM, 得到白色固体 DPAC-S-COOMe(1.50 g, 产率 63.6%)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.76 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.22 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.09 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.82~7.70 (m, 2H), 7.74~7.53 (m, 4H), 7.42~7.29 (m, 4H), 7.20~7.12 (m, 2H), 7.15~7.03 (m, 4H), 7.03~6.90 (m, 2H), 6.88~6.81 (m, 2H), 3.61 (s, 4H), 3.53 (s, 6H)。

取 DPAC-S-COOMe(1.49 g, 2.00 mmol) 于 50 mL 双口瓶中, 加入 18 mL 甲苯、2 mL 甲醇溶解, 再加入

碳酸钾(620 mg, 4.50 mmol)、A2(630 mg, 3.00 mmol)、Pd(PPh₃)₄(0.23 g, 0.020 mmol), 惰性气体置换气体 3 次后回流反应, TLC 监控反应进程, 12 h 后原料反应完全, 停止反应。反应结束后溶液为褐色悬浊液, 后处理同上, 柱层析流动相为 DCM/CH₃OH(体积比 50 : 1), 得到白色固体 DPAC-H-COOMe(520 mg, 产率 31.8%)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8.97 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.10 (dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, 2H), 7.99 (dd, $J = 6.2, 3.2$ Hz, 1H), 7.94 (dd, $J = 6.1, 3.4$ Hz, 1H), 7.74 (q, $J = 6.7$ Hz, 2H), 7.66 (q, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.51~7.41 (m, 4H), 7.38 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.24~7.09 (m, 5H), 7.08~6.98 (m, 4H), 6.97~6.88 (m, 3H), 4.74 (s, 2H), 3.68 (s, 4H), 3.61 (s, 3H), 3.33 (s, 6H)。

1.3.3 传感器 DPAC-H-COOH 的合成 取 DPAC-H-COOMe(90 mg, 0.10 mmol) 于单口瓶中, 加入 5 mL 1,4-二氧六环溶解, 再加入 1 mol/L 氢氧化钾溶液 1.80 mL, 室温反应 12 h。反应结束后旋蒸除去溶剂, 用 5 mL 去离子水溶解后滴加 1 mol/L 盐酸溶液, 调节 pH = 5 左右, 有沉淀生成, 过滤、水洗、干燥后得到 DPAC-H-COOH(42 mg, 产率 51%)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD, δ): 8.87 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 8.20 (m, 2H), 7.88 (m, 2H), 7.76~7.66 (m, 2H), 7.66~7.56 (m, 2H), 7.44 (dd, $J = 6.0, 3.4$ Hz, 2H), 7.38~7.28 (m, 4H), 7.21~6.96 (m, 9H), 6.97~6.83 (m, 3H), 4.50 (s, 2H), 3.61 (s, 4H)。¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 175.04, 155.49, 147.43, 146.81, 146.63, 144.61, 143.77, 137.32, 136.98, 134.85, 133.25, 132.88, 131.54, 130.44, 129.96, 129.78, 129.14, 129.09, 128.79, 127.78, 127.23, 126.67, 126.19, 125.91, 124.31, 124.02, 122.40, 122.10, 120.91, 119.08, 117.81, 112.56, 66.45, 58.80。ESI-MS (m/z) [$M+Na$]⁺: calc. for [C₅₃H₄₃N₃O₇Na]⁺ 856.2993, found 856.2993。

2 结果与讨论

2.1 传感器分子的设计策略

在 DPAC 分子的 N-N 轴两翼的苯环上分别引入具有 3 个配位数的氨基-*N,N'*-二乙酸以及单配位的羧酸基团作为识别基团, 形成能够提供 4 个配位数的挟钳臂, 如图 2 所示。当挟钳臂结合不同的金属离子时, 由于金属离子的离子半径差异, 将改变挟钳臂的夹角, 从而影响 DPAC 激发态分子平面化过程的受抑制程度, 改变体系的荧光颜色; 甚至还可以通过配体-金属电子转移的作用淬灭 DPAC 的荧光^[17], 最终

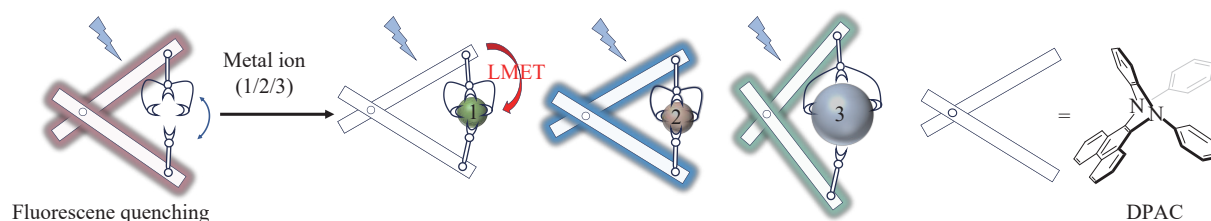


图2 检测多种金属离子的VIE型荧光化学传感器示意图

Fig. 2 Schematic diagram of VIE fluorescent chemosensor for detecting multiple metal ions

实现单个VIE分子识别检测多种金属离子的功能。

2.2 传感器分子的光物理性质

传感器分子DPAC-H-COOH在多种与水共溶的溶剂中(传感器分子浓度为 $10.0\text{ }\mu\text{mol/L}$)的紫外吸收光谱如图3(a)所示,可以看出DPAC-H-COOH的吸收基本不受溶剂类型的影响,均在 365 nm 左右出现最大吸收峰。在 365 nm 光源的激发下,DPAC-H-COOH在上述溶剂中均表现出双荧光发射行为(图3(b)),其中在 $451\sim 476\text{ nm}$ 处的蓝光发射随溶剂极性变大发生红移,而在 594 nm 处的橙红光发射波长则基本保持不变,具备典型的VIE特征。为了兼顾传感器分子与金属离子在检测溶剂中的溶解度,以及拥有相对平衡的双发射荧光强度,本文选择DMSO/ H_2O (体积比3:1)混合溶剂,同时添加PIPES(0.1 mol/L)进行缓冲,控制 $\text{pH}=7.4$ 。

在DPAC-H-COOH溶液($10.0\text{ }\mu\text{mol/L}$)中加入不同金属离子(Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ag^{+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 、 Li^{+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 $40.0\text{ }\mu\text{mol/L}$,阴离子为硝酸根),所得荧光发射光谱和荧光照片如图4所示。当未加入离子时,传感器DPAC-H-COOH在DMSO/ H_2O 体系中(体积比3:1, PIPES 0.1 mol/L , $\text{pH}=7.4$)具有 476 nm 和 594 nm 的双发射峰。加入 Zn^{2+} 后体系在 476 nm 处的荧光发射峰蓝移至 470 nm ,且强度增加至初始值的3.9倍; 594 nm 处的荧光强度则减少了16%,溶液的荧光颜

色由棕红色变为亮蓝色。加入 Cd^{2+} 后, 476 nm 处的荧光发射峰红移至 486 nm ,强度增加至初始值的1.9倍; 594 nm 处的荧光发射则未发生明显变化,溶液的荧光颜色由棕红色变为灰绿色。加入 Cu^{2+} 后, 476 nm 和 594 nm 处的荧光同时发生淬灭,强度降低至初始值的42%。除了上述3种离子之外,DPAC-H-COOH对其他金属离子都没有明显响应。以上结果表明,DPAC-H-COOH确实能够对多种金属离子进行识别并输出不同颜色的荧光,可通过肉眼进行鉴别。

传感器DPAC-H-COOH荧光强度的变化值(ΔI)与 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 的浓度之间表现出高度相关的线性关系,如图5所示。根据检测限(DL)的计算公式 $\text{DL}=3\sigma/S$ (其中 σ 为空白样品的标准差, S 为线性函数的斜率),计算得到传感器DPAC-H-COOH对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的检出限分别为 80.2 nmol/L 、 $0.506\text{ }\mu\text{mol/L}$ 和 $0.263\text{ }\mu\text{mol/L}$ 。

2.3 传感器分子对 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 的响应机制

为了探究传感器分子与 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 的结合模式,首先采用Job's plot荧光工作曲线法来探究相应的结合比。固定DPAC-H-COOH与金属离子的总浓度为 $10.0\text{ }\mu\text{mol/L}$,改变DPAC-H-COOH与金属离子的浓度比(X , $0.1\sim 1.0$),以 365 nm 作为激发波长,测得不同浓度比下溶液的荧光发射曲线,如图6所示。DPAC-H-COOH分别与 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 在 $X=0.5$ 处观察到荧光强度变化的最大值(Zn^{2+} : 470 nm ; Cd^{2+} 、

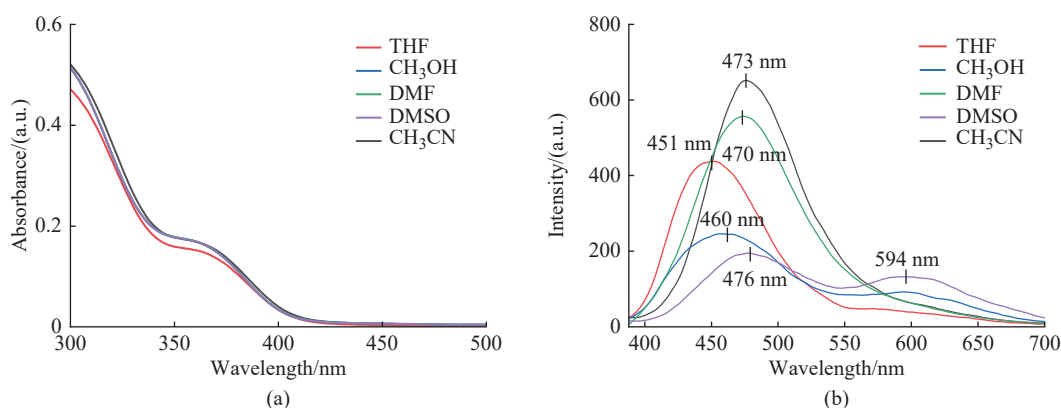


图3 DPAC-H-COOH分子在不同溶剂中的(a)紫外吸收光谱;(b)荧光发射光谱

Fig. 3 (a) UV absorption spectra; (b) Fluorescence spectra of DPAC-H-COOH in different solvents

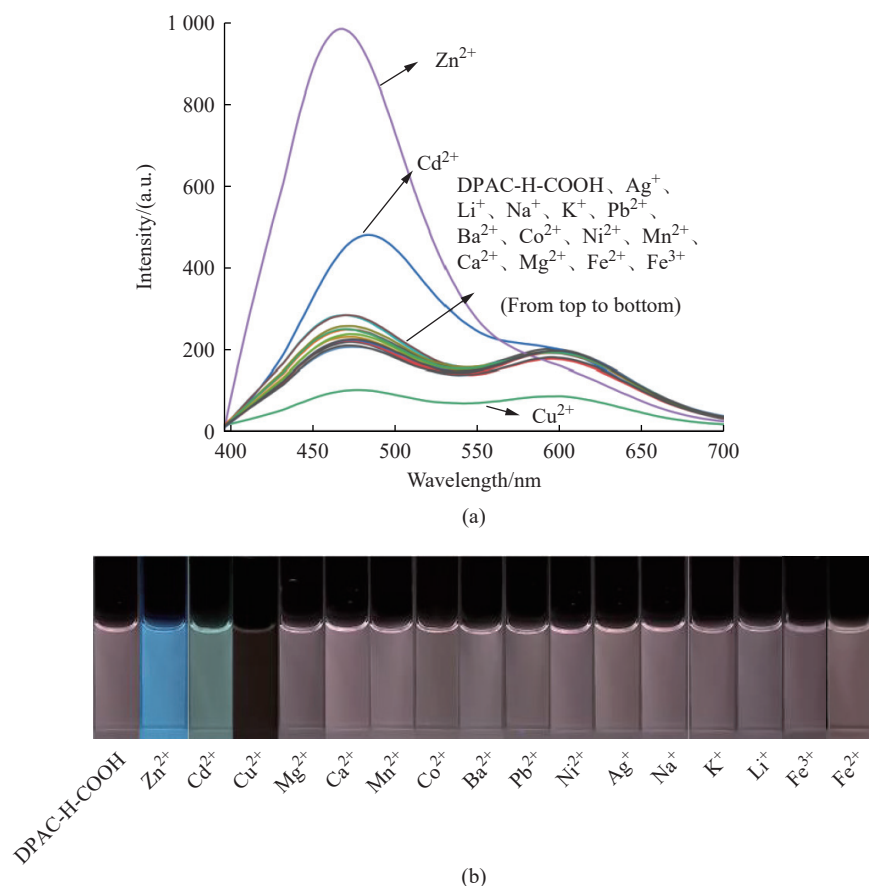


图 4 DPAC-H-COOH (10.0 $\mu\text{mol/L}$) 在 DMSO/H₂O (体积比 3 : 1, PIPES 0.1 mol/L, pH = 7.4) 中加入不同金属离子 (40.0 $\mu\text{mol/L}$) 后的 (a) 荧光发射光谱; (b) 荧光照片 ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$)

Fig. 4 (a) Fluorescence emission spectra; (b) Photograph of DPAC-H-COOH (10.0 $\mu\text{mol/L}$) with different metal ions (40.0 $\mu\text{mol/L}$) in DMSO/H₂O (Volume ratio 3 : 1, PIPES 0.1 mol/L, pH = 7.4) at $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$

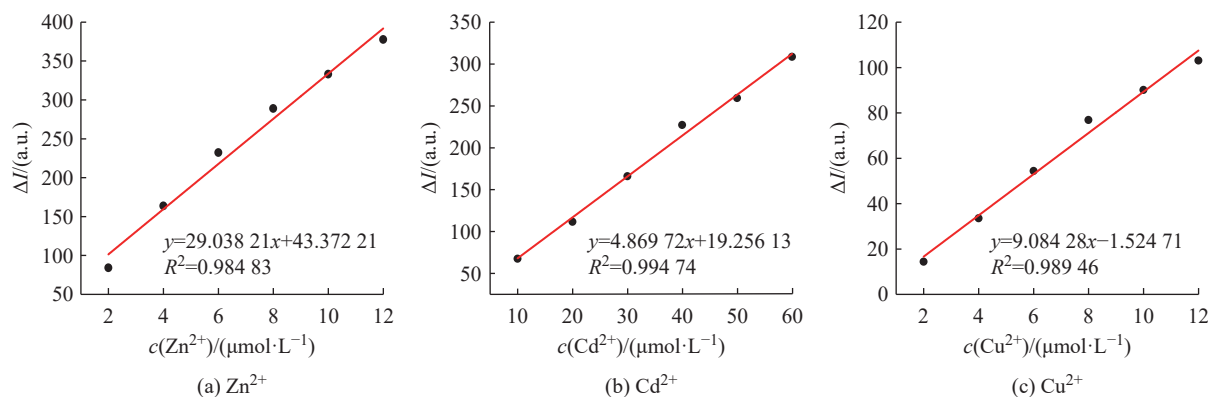


图 5 DPAC-H-COOH (10.0 $\mu\text{mol/L}$) 荧光强度变化与不同金属离子浓度关系

Fig. 5 Relationship between DPAC-H-COOH (10.0 $\mu\text{mol/L}$) fluorescence intensity and concentration of different metal ions

Cu^{2+} ; 476 nm), 表明 DPAC-H-COOH 与金属离子都以 1 : 1 的物质的量之比进行结合。另外, 分别测定了 DPAC-H-COOH 与 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 分别以 1 : 1 的物质的量之比混合后的质荷比, $[\text{DPAC-H-COOH-3H}+\text{Zn}^{2+}]$ 的质荷比为 852.1714, 理论计算值为 852.1683; $[\text{DPAC-H-COOH-3H}+\text{Cu}^{2+}]$ 的质荷比为 851.1698, 理论计算值为 851.1687, 进一步证明了 DPAC-H-COOH 与金属离子之间以 1 : 1 的物质的量之比进行

结合。由于 DPAC-H-COOH 与 Cd^{2+} 的结合力较弱, 多次尝试未找到 DPAC-H-COOH 与 Cd^{2+} 以 1 : 1 的物质的量之比结合的准分子离子峰。

采用 $^1\text{H-NMR}$ 对 DPAC-H-COOH 与金属离子的结合方式进行研究。由于 Cu^{2+} 具有顺磁性不能进行核磁表征, 因此主要研究 DPAC-H-COOH 与 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 结合后的谱图变化。DPAC-H-COOH 在 DMSO- d_6 中的氢谱如图 7(a) 所示, 其中烷基质子 H_q 与水峰重

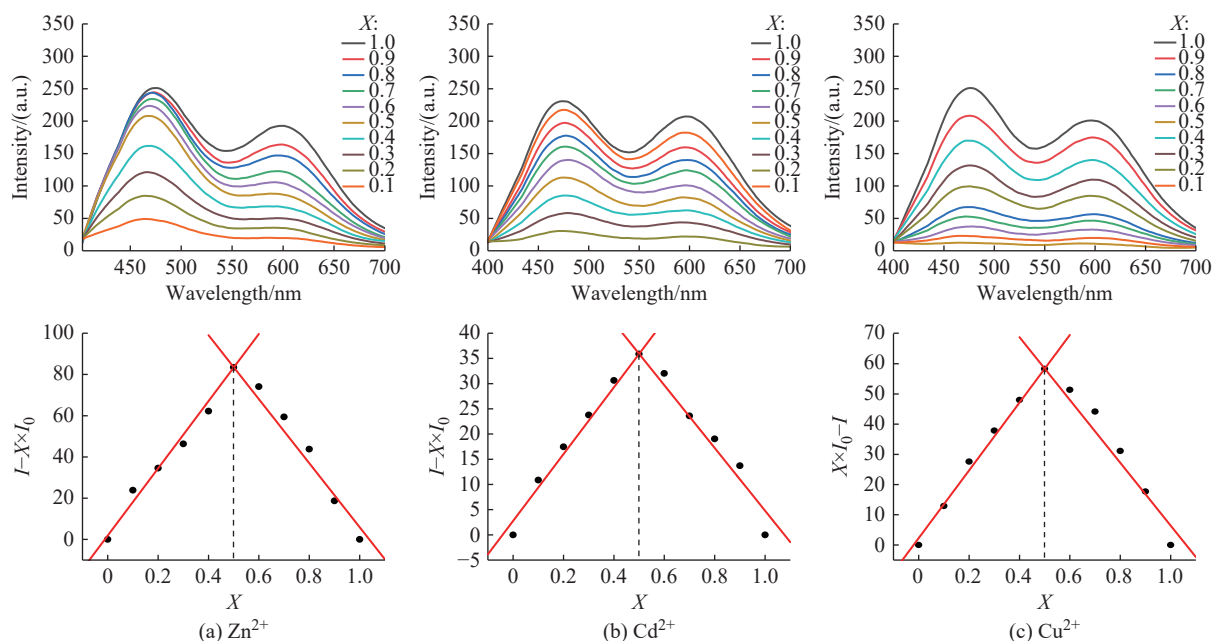
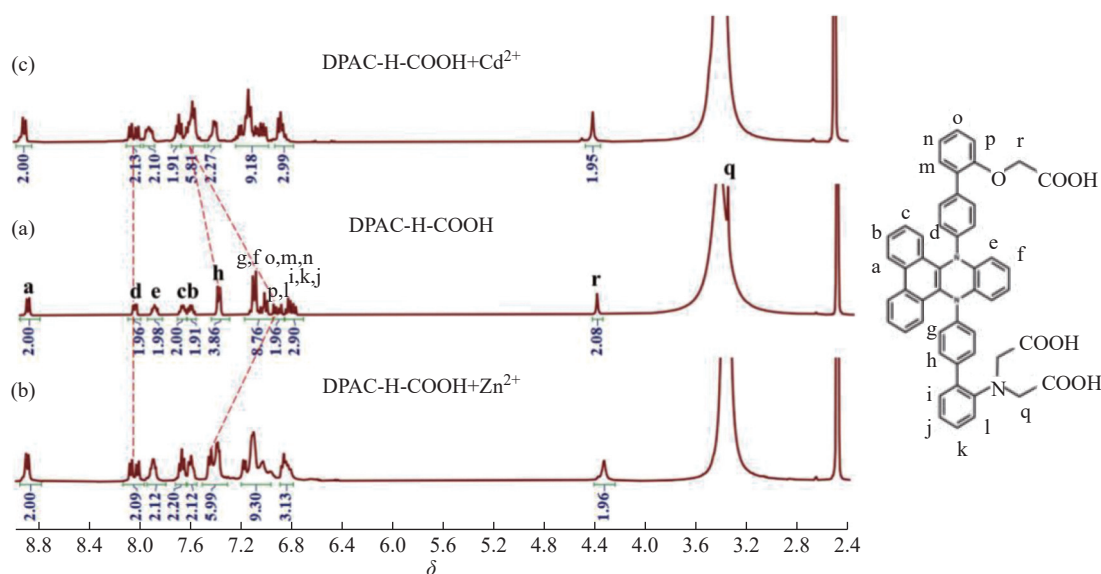


图6 荧光工作曲线法测定 DPAC-H-COOH 与不同金属离子的结合比

Fig. 6 Binding ratios between DPAC-H-COOH and different metal ions by fluorescence Job's plot

图7 (a)DPAC-H-COOH; (b)DPAC-H-COOH+ Zn^{2+} ; (c)DPAC-H-COOH+ Cd^{2+} 的 ^1H -NMR 谱图Fig. 7 ^1H -NMR spectra of (a) DPAC-H-COOH; (b) DPAC-H-COOH + Zn^{2+} ; (c) DPAC-H-COOH + Cd^{2+}

叠。DPAC-H-COOH 与 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 对应的结合物 (DPAC-H-COOH 溶于甲醇后分别滴加物质的量相等的 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 后所得到的沉淀) 的核磁氢谱分别如图 7(b)、7(c) 所示。对比核磁图谱可以看出, 加入 Zn^{2+} 后, DPAC-H-COOH 的 H_q 信号峰消失 (应是与水峰完全重叠), 低场区 H_d 单组信号峰裂分为两组, H_p 和 H_l 信号峰化学位移向低场位移了 0.49, 与 H_b 信号峰重叠, 表明 DPAC-H-COOH 确实与 Zn^{2+} 发生了结合。由于 DPAC-H-COOH 与 Zn^{2+} 结合前后 H_r 的信号峰化学位移未发生明显变化, 表明 DPAC-H-COOH 主要通过 3 个羧酸根以及 N 原子与 Zn^{2+} 进行配位。

类似地, 加入 Cd^{2+} 后 DPAC-H-COOH 的 H_q 信号峰消失, 低场区 H_d 也是从单组信号裂分为两组, H_b 化学位移向低场位移了 0.17, H_p 和 H_l 化学位移向低场位移了 0.62, H_b 、 H_p 和 H_l 位移后的信号峰与 H_b 重叠, H_l 信号峰在加入 Cd^{2+} 后也未发生明显变化, 表明 DPAC-H-COOH 与 Cd^{2+} 的结合方式同样是 3 个羧酸根和 N 原子参与对 Cd^{2+} 的配位。

采用荧光滴定方法确定 DPAC-H-COOH 与 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 之间的结合常数 (K)。固定 DPAC-H-COOH 的浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 加入不同物质的量之比的金属离子, 测得最大荧光发射峰处 (蓝光部

分)的荧光强度值,采用非线性拟合的方式^[18-19]计算 K 值,结果如图 8 所示。传感器 DPAC-H-COOH 对 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 表现出较强的结合能力, K 值分别为 $1.44 \times 10^5 \text{ L/mol}$ 和 $1.93 \times 10^5 \text{ L/mol}$; 相比之下 DPAC-H-COOH 对 Cd^{2+} 的结合力较弱, K 值为 $5.49 \times 10^3 \text{ L/mol}$ 。根据已测定的结合常数,在质谱的进样浓度数量级为 10^{-6} mol/L 条件下, DPAC-H-COOH 与 Cd^{2+} 结合量很少,所以未能测出 DPAC-H-COOH 与 Cd^{2+} 以物质的量之比 1:1 结合的准分子离子峰。

根据以上结果,推测 DPAC-H-COOH 对 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 检测机制如图 9 所示。传感器 DPAC-H-COOH 提供 1 个 N 原子和 3 个羧酸根离子作为配位位点,以四配位、1:1(物质的量之比)的模式分别结合 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 。当 DPAC-H-COOH 分别与 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$

结合时,由于传感器两翼均参与对离子的结合,限制了本身激发态分子的平面化过程,表现出蓝光发射增强、红光发射减弱(DPAC-H-COOH 分别与 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 的结合也会降低振动弛豫程度,产生螯合荧光增强作用,使蓝光发射增强)。但由于 DPAC-H-COOH 对 Cd^{2+} 的结合力相对较弱,相同离子浓度下,对 Cd^{2+} 表现出蓝光增强和红光减弱的幅度相对较小。此外,由于 Cd^{2+} 的半径(97 pm)大, Zn^{2+} 的半径(74 pm)小^[20],因此 DPAC-H-COOH 与 Cd^{2+} 结合时,分子的 V 型夹角发生扩张,表现出蓝光发射峰红移;而与 Zn^{2+} 结合时, V 型结构发生收缩,表现出蓝光发射峰蓝移。最后,由于 Cu^{2+} 是顺磁性阳离子,与 VIE 荧光基团结合时发生配体-金属电子转移作用, DPAC-H-COOH 的蓝、橙红双荧光同时被淬灭。

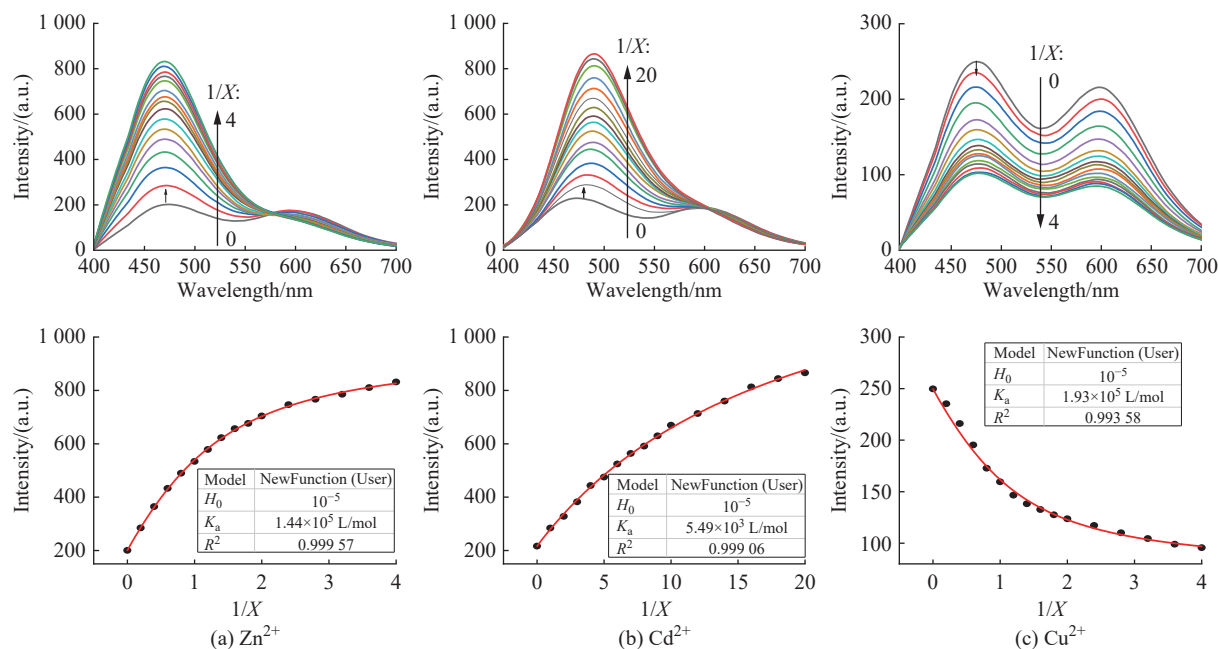


图 8 DPAC-H-COOH (10.0 $\mu\text{mol/L}$) 中加入不同金属离子时的荧光变化图和对应的非线性拟合曲线图

Fig. 8 Fluorescence titration and corresponding nonlinear fitting curves of DPAC-H-COOH (10.0 $\mu\text{mol/L}$) after adding different metal ions

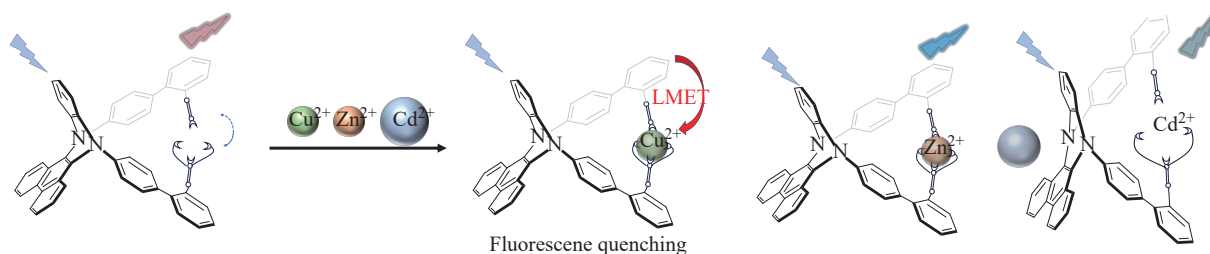


图 9 传感器 DPAC-H-COOH 对 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 的响应机制示意图

Fig. 9 Schematic of the detection mechanism of DPAC-H-COOH to $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$

3 结 论

(1) 本文在 VIE 分子 N-N 轴两翼的苯环上分别

引入氨基-N,N'-二乙酸以及乙酸基团,两者协同提供 4 个配位点夹钳金属离子,成功构建了能区分并检测 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 的荧光化学传感器分子 DPAC-H-COOH。

(2)该传感器分子分别与 Zn²⁺/Cd²⁺/Cu²⁺以物质的量之比 1 : 1 的模式形成配合物, 当其与离子半径较小的 Zn²⁺结合时, VIE 分子 N-N 轴两端的夹角更小, 蓝色荧光部分发生蓝移, 发射强度增加, 且橙红光的发射强度减弱, 体系荧光颜色由棕红色变为亮蓝色; 当识别离子半径较大的 Cd²⁺时, VIE 分子 N-N 轴两端的夹角变大, 表现出蓝色荧光部分发生红移, 发射强度增加, 荧光颜色由棕红色变为灰绿色; 当其与顺磁性 Cu²⁺发生配位时, 发生配体-金属电子转移作用, 传感器分子的荧光发生淬灭。

(3)该工作实现了单个传感器可检测多个金属离子的功能, 同时还可以用肉眼区分相应的离子种类, 为 VIE 荧光化学传感器的应用提供了新思路。

参考文献:

- [1] ZHANG Z, WU Y S, TANG K C, *et al.* Excited-state conformational/electronic responses of saddle-shaped *N, N'*-disubstituted-dihydrodibenzo[a, c]phenazines: Wide-tuning emission from red to deep blue and white light combination[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(26): 8509-8520.
- [2] HUANG W, SUN L, ZHENG Z, *et al.* Colour-tunable fluorescence of single molecules based on the vibration induced emission of phenazine[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(21): 4462-4464.
- [3] 豆伟涛, 贺晓鹏. 振动诱导发光 (VIE) 分子材料的应用研究进展 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2019, 45(5): 685-696.
- [4] CHEN W, CHEN C L, ZHANG Z, *et al.* Snapshotting the excited-state planarization of chemically locked *N, N'*-disubstituted dihydrodibenzo[a, c]phenazines[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(4): 1636-1644.
- [5] LI W, QIAO M, CHEN Z, *et al.* H-bond interaction traps vibrating fluorophore in polyurethane matrix for bifunctional environmental monitoring[J]. *Chemical Communications*, 2023, 59: 7439-7442.
- [6] LIU H, SONG W, CHEN X, *et al.* Temperature-responsive molecular liquids based on dihydrophenazines for dynamic multicolor-fluorescent anti-counterfeiting and encryption [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5: 2294-2302.
- [7] ZHANG Y, LI Y, WANG H, *et al.* Measuring the microphase separation scale of polyurethanes with a vibration-induced emission-based ratiometric "fluorescent ruler"[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(42): 39351-39358.
- [8] SUN G, CHEN W, LIU Y, *et al.* A novel colorimetric and fluorometric probe for the detection of CN⁻ with high selectivity in aqueous media[J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 176: 108224.
- [9] ZHOU H, MEI J, CHEN Y A, *et al.* Phenazine-based ratiometric Hg²⁺ probes with well-resolved dual emissions: A new sensing mechanism by vibration-induced emission (VIE)[J]. *Small*, 2016, 12(47): 6542-6546.
- [10] LI Y, SHI L, ZHANG Y, *et al.* A simple dihydrophenazine-based chemosensor for the detection of sulfite with turn-on fluorescence[J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 160: 794-798.
- [11] SHI L, SONG W, LIAN C, *et al.* Dual-emitting dihydrophenazines for highly sensitive and ratiometric thermometry over a wide temperature range[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(15): 1800190.
- [12] CHEN X, YUAN S, QIAO M, *et al.* Exploring the depth-dependent microviscosity inside a micelle using butterfly-motion-based fluorescent probes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(48): 26494-26503.
- [13] LI Y, LIU Y, ZHOU H, *et al.* Ratiometric Hg²⁺/Ag⁺ probes with orange red-white-blue fluorescence response constructed by integrating vibration-induced emission with an aggregation-induced emission motif[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2017, 23(39): 9280-9287.
- [14] RAMOS J, BENITEZ S J, DAVIS A P, *et al.* A vibration-induced-emission-based fluorescent chemosensor for the selective and visual recognition of glucose[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(31): 16880-16884.
- [15] CHEN W, GUO C, HE Q, *et al.* Molecular cursor caliper: A fluorescent sensor for dicarboxylate dianions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(37): 14798-14806.
- [16] ZHOU Z, CHEN D G, SAHA M L, *et al.* Designed conformation and fluorescence properties of self-assembled phenazine-cored platinum(II) metallacycles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(13): 5535-5543.
- [17] FU Q Q, HU J H, YAO Y, *et al.* A benzimidazole derivative based LMCT sensor for the detection of Cu²⁺ in DMSO/H₂O (2 : 3, V/V) solution and its application in implication logic gates[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, 391: 112358.
- [18] FREITAG M, GUNDLACH L, PIOTROWIAK P, *et al.* Fluorescence enhancement of di-*p*-tolyl viologen by complexation in cucurbit[7]uril[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(7): 3358-3366.
- [19] THORDARSON P. Determining association constants from titration experiments in supramolecular chemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(3): 1305-1323.
- [20] PAULING L. The sizes of ions and the structure of ionic crystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1927, 49(3): 765-790.

A VIE-Based Fluorescent Probe for the Detection of $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$

GUO Qichao, WANG Jiaqi, CHEN Songyang, WANG Qiaochun

(Key Laboratory for Advanced Materials, Institute of Fine Chemicals, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: *N, N'*-diphenyldihydrodibenzo [a, c] phenazines (DPACs) are a class of vibration-induced emission (VIE)-active molecules, which exhibit either a bent or planar configuration at the excited-state, leading to unique blue and orange-red dual fluorescence emission features. The emission color of DPAC molecules is tuned from red to deep blue by varying the degree of inhibition of the planarization processes. Based on this principle, a new fluorescent probe, DPAC-H-COOH, was designed and synthesized in this work by asymmetrically introducing metal-ion coordination groups—*N, N'*-diacetic acid and phenoxyacetic acid ligands—onto the two “arms” of a DPAC core for chelating metal ions. DPAC-H-COOH was characterized by ^1H -NMR (nuclear magnetic resonance), ^{13}C -NMR, and HRMS (high resolution mass spectrum), and the test results indicate that DPAC-H-COOH binds selectively to $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ through tetra-coordination, forming intramolecular complexes in a stoichiometric ratio of 1 : 1. The coordination with $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ limits the planarization process of the excited state of DPAC core resulting in an enhancement in blue fluorescence and decrease in orange-red fluorescence. While DPAC-H-COOH exhibits a grayish green fluorescence when coordinated with Cd^{2+} , chelation with Zn^{2+} leads to a stronger enhancement in the blue fluorescence and a more thorough decrease in the red fluorescence of the probe. Moreover, due to the ligand-metal charge transfer (LMCT) when bound with paramagnetic Cu^{2+} , the blue and orange-red dual fluorescence of DPAC-H-COOH are quenched simultaneously. The detection limit of the probe for Zn^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} is 80.2 nmol/L, 0.506 $\mu\text{mol/L}$ and 0.263 $\mu\text{mol/L}$, respectively. This work develops a single molecular probe suitable for the detection of multiple metal ions based on the VIE mechanism.

Key words: vibration-induced emission; dihydrodibenzo[a,c]phenazine; fluorescent chemosensors; metal ion detection; ligand-to-metal electron transfer

(责任编辑: 张欣)