**DOI**：10.19789/j.1004-9398.2024.03.003
**文献引用**：曹阳阳，徐珍珍，廖清，等.二氟化硼配合物类功能材料研究进展[J].首都师范大学学报（自然科学版），2024，45（3）：25-34. CAO Y Y，XU Z Z，LIAO Q，et al. Research progress in functional materials of boron difluoride complexes[J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2024，45（3）：25-34.

# 二氟化硼配合物类功能材料研究进展*

曹阳阳，徐珍珍**，廖　清，付红兵
（首都师范大学化学系，光功能材料与器件重点实验室，北京　100048）

**摘要**：归纳二氟化硼配合物类化合物的设计、合成和应用领域的研究进展，可以揭示当前研究的热点和难点，为未来研究提供方向指引，拓展光电功能的应用领域。二氟化硼配合物类化合物目前主要分为N，N-二齿有机二氟化硼配合物、N，O-二齿有机二氟化硼配合物和O，O-二齿有机二氟化硼配合物3类。本文系统地综述这3类二氟化硼配合物的合成方法和应用，将有助于促进新材料的研究与应用，促进学科交叉合作，具有重要的科学意义和应用前景。

**关键词**：二氟化硼配合物；合成；应用领域
**中图分类号**：O64　　**文献标志码**：A

# Research progress in functional materials of boron difluoride complexes*

CAO Yangyang，XU Zhenzhen**，LIAO Qing，FU Hongbing
（Key Laboratory of Optical Functional Materials and Devices，Department of Chemistry，Capital Normal University，Beijing　100048）

**Abstract**：Summarizing the research progress in the design，synthesis，and application fields of boron difluoride complexes can reveal the current hotspots and difficulties in research，provide direction guidance for future research，and expand the application fields of optoelectronic functions. Boron difluoride complexes are currently mainly divided into three categories：N，N-bidentate organic boron difluoride complexes，N，O-bidentate organic boron difluoride complexes，and O，O-bidentate organic boron difluoride complexes. This article systematically reviews the synthesis methods，and applications of these three types of boron difluoride complex functional materials，which will help promote the research and application of new materials，promote interdisciplinary cooperation，and have important scientific significance and application prospects.

**Keywords**：boron difluoride complex；synthesis；application area
**CLC**：O64　　**DC**：A

收稿日期：2024-02-28
* 国家自然科学基金项目（22275125，22150005，22090022）；国家重点研发计划项目（2022YFA1204402，2018YFA0704805，2018YFA0704802）；北京市自然科学基金项目（KZ202110028043）；北京市教育委员会研发计划项目（KM202210028016，BPHR202203119）；北京成像理论与技术高精尖创新中心基金项目
** 通信作者：xuzhenzhen@cnu.edu.cn

## 0 引 言

在过去的30年里,有机发光材料得到了蓬勃的发展,其具有优异的光电性能,包括高的荧光量子产率、发光波长在可见光区域全覆盖等优点。因此,有机发光材料在激光显示、有机发光二极管(organic light-emitting diode,OLED)、场效应晶体管、生物成像、诊疗一体化、传感器和防伪等领域被广泛应用[1-4]。得益于有机发光材料的优异性能,越来越多的高性能有机发光材料将被设计合成并得到应用。三配位和四配位硼化合物由于其优异的光学性质而受到广泛关注,如光的吸收、发射、电子可接受性和高稳定性以及三线态参与发射等[5]。其中四配位的二氟化硼配合物是一类性质优异的荧光染料,其特点主要表现在化学稳定性好、摩尔消光系数高和荧光量子产率高等,这些优良的性质使得这类配合物在有机功能材料领域的应用发展迅猛,已成为近些年研究的热点。

目前,各种类型的二氟化硼配合物类功能材料层出不穷,其合成方法多样且应用领域不断扩展。然而,对于二氟化硼配合物类功能材料的种类、合成方法以及应用领域的研究进展尚缺乏系统总结和梳理。因此,本文旨在梳理不同种类二氟化硼配合物类功能材料的合成方法以及应用领域的研究进展,以期有助于研究人员更充分地了解二氟化硼配合物的特性和潜在应用,促进相关领域的科学研究和技术发展。

## 1 有机二氟化硼配合物

在元素周期表中,B元素是属于第3主族(ⅢA族)的元素,前线电子构型为$2s^2 2p^1$,前线轨道和前线电子数分别为4和3个,其前线电子数小于前线轨道数,因此B原子为缺电子原子,可构筑三配位和四配位的硼化合物。四配位硼化合物,如有机二氟化硼配合物,具有空P轨道的B原子与富电子F原子配位后,B中心呈现典型的四面体构型。$BF_3$与配体络合之后,使分子内的电子离域程度增大,然而形成的刚性平面结构抑制了分子内自身的旋转振动而引发能量消耗,既提高了化合物的稳定性,又提高了化合物的荧光量子产率。目前,依据络合配体配位原子的不同,有机二氟化硼配合物大致可以分为N,N-二齿有机二氟化硼配合物、N,O-二齿有机二氟化硼配合物和O,O-二齿有机二氟化硼配合物。以下介绍这3类四配位有机二氟化硼配合物及其相关性质。

## 2 N,N-二齿有机二氟化硼配合物

### 2.1 合成方法

氟化硼络合二吡咯甲川(boron-dipyrromethene,BODIPY)是最基础的N,N-二齿有机二氟化硼化合物,1968年,Treibs和Kreuzer[6]首次报道了N,N-二齿有机二氟化硼化合物,基本结构如图1所示,其结构包括2个吡咯环和1个硼氮六元杂环,构成一个共轭平面结构。BODIPY具有良好的光学稳定性、高灵敏度等优良的性质,其合成方法的改进可以影响结构和性质。通过优化BODIPY的合成方法和结构设计,可以从根本上解决BODIPY存在的问题,比如荧光强度低、摩尔消光系数低等,以提高性能并拓展其应用领域。

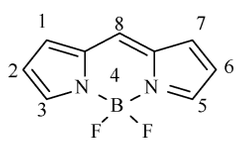



**图1 氟化硼络合二吡咯甲川(BODIPY)的基本结构[6]**

目前,合成BODIPY的方法主要有3种,相关反应过程如图2所示[7-11]:(1)在戊烷溶液中,将吡咯与2-吡咯甲醛在Lewis酸条件下反应,再和$BF_3$的乙醚($Et_2O$)溶液发生反应得到目标产物;(2)将2-吡咯甲醛在$POCl_3$催化剂的条件下进行缩合,再加入$BF_3$的$Et_2O$溶液得到目标化合物;(3)将吡咯和芳香醛作为原料合成二吡咯甲川底物,然后再将2,3-二氯-5,6-二氰对苯醌(DDQ)作为反应氧化剂参与到反应过程中,所得中间产物再和$BF_3$的$Et_2O$溶液反应得到BODIPY类化合物分子。这些合成方法的优化,解决了BODIPY结构不稳定的问题,为更好地发展BODIPY类衍生物打下了扎实的基础。

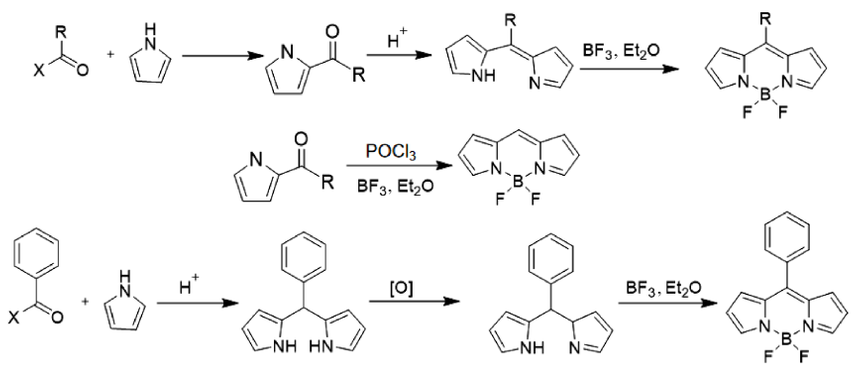
### 2.2 应用

BODIPY具有独特的光物理性质,如良好的光学稳定性、高灵敏度,可用于荧光分子探针[2-4,12]、安全防伪[10,13-14]和传感器[15-16]等领域。通过对BODIPY的衍生化修饰,可以调控其光物理性质,这使得BODIPY成为制备新型三重态光敏剂的理想候选物[17],在光催化[5]、光动力疗法[6,18-19]等领域有着广泛的应用前景。

BODIPY是一种众所周知的发色团,在几乎所有溶剂中都具有强荧光性,但在生物功能探针中的

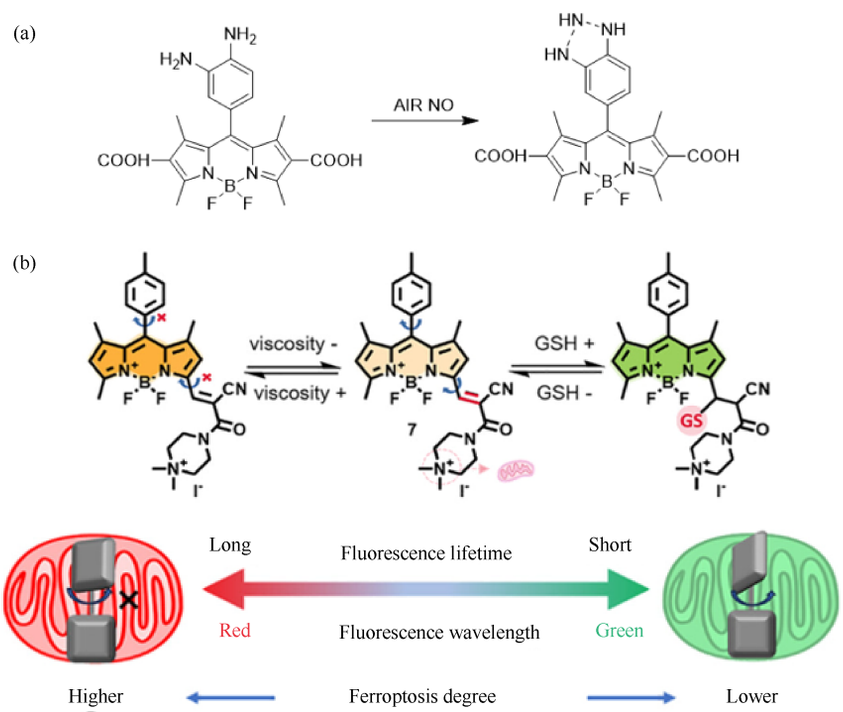
应用不多。Gabe 等[20]基于 BODIPY 发色团开发了一种化合物作为 NO 的高灵敏度荧光探针(图 3(a)),表明 BODIPY 的荧光性质可以通过分子内光诱导电子转移(intramolecular photoinduced electron transfer,PeT)依赖的荧光开关机制来控制;该化合物的荧光量子效率($\Phi$)值较低,$\Phi$=0.002,而其三唑衍生物与 NO 反应后,$\Phi$=0.74;该化合物可作为 NO 的敏感探针来检测在活细胞中 NO 的浓度。另外,开发单个探针对与铁下垂相关的多种分析物进行独立分析,可以提供更准确的信息,简化检测程序,但面临着很大的挑战。Wang 等[21]开发了一种荧光探针(图 3(b)),基于谷胱甘肽(glutathione,GSH)与不饱和碳碳键间的可逆迈克尔(Michael)加成反应,该探针对 GSH 具有可逆响应,具有比例荧光变化和快速响应时间($t_{1/2}$),$t_{1/2}$= 4.7 s,同时改变荧光寿命可以改变其对环境黏度的敏感性;该探针可以监测药物诱导的铁凋亡过程,有希望将为 GSH 动态的实时活细胞成像提供有用的分子工具,有助于揭示相关的生理和病理过程。

有机发光材料与外部刺激响应能力相结合,对传感器和生物成像设备非常有吸引力,但实际应用仍然具有挑战性。其中,BODIPY 由于良好的光谱特性,如高摩尔吸收系数、窄而有结构的吸收和发射带、小的斯托克斯位移、优异的光稳定性和强烈




注:$Et_2O$ 为乙醚;$POCl_3$ 为三氯氧磷。

**图 2　3 种合成 BODIPY 的方法[7-11]**




注:GSH 为谷胱甘肽。

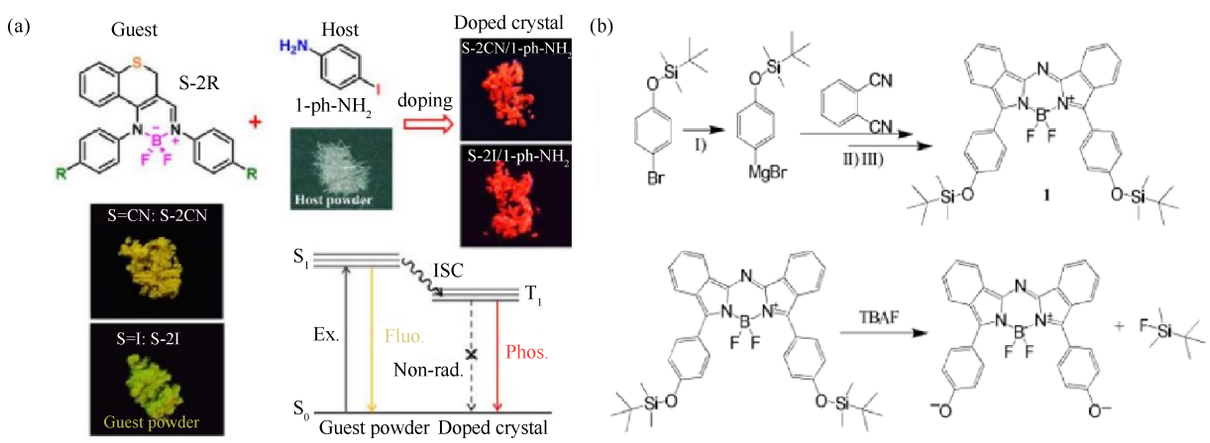
**图 3　BODIPY 的作用机制**

**(a)BODIPY 类化合物与 NO 环合反应的应用[20];(b)荧光探针工作机制[21]**

的红/近红外吸收和发射带,多用在传感器和生物成像等方面。Xiao等[13]开发了S-2CN和S-2I共2个红色磷光客体材料的β-亚氨基烯胺二氟化硼衍生物,掺杂到4-碘苯胺(I-Ph-$NH_2$)晶体基质中后,形成S-2CN/I-Ph-$NH_2$和S-2I/I-Ph-$NH_2$(图4(a)),二者呈现出明亮的红色磷光发射,发光效率分别达到13.43%和15.96%,利用S-2CN/I-Ph-$NH_2$不同的HCl响应行为设计了一种安全防护发光模式。Zou等[22]合成了一种近红外区BODIPY衍生物1荧光检测$F^-$的浓度(图4(b));由于$F^-$对Si具有很强的亲和力,因此相对于其他无机阴离子和生物相关分析物,该化合物对$F^-$具有很高的选择性;加入$F^-$后荧光强度的猝灭可归因于$S_1$态的分子内电荷转移特性,因为这可以极大地提高非辐射衰变的速率;利用共聚焦荧光显微镜实验建立了监测活细胞中$F^-$存在的效用,该化合物填补了近红外荧光探针的空缺。

光动力疗法(photodynamic therapy,PDT)是通过给药光敏剂(photosensitizer,PS)在光照下产生细胞毒性活性氧(reactive oxygen species,ROS)。鉴于I型PS具有耐缺氧性,因此,开发通用型制备方法仍然是一个挑战。De Silva等[23]通过四重氢键超分子组装,将电子受体引入现有的II型PS制备I型光动力剂(图5);通过PS与具有匹配氧化还原电位的电子受体之间的距离缩短,实现了从PS光诱导电子到电子受体的转移,这一过程促进了自由基离子对的形成;一方面受体的阴离子自由基将1个电子转移给氧生成超氧阴离子自由基($O_2^{-}\cdot$);另一方面光敏剂的阳离子自由基由于不依赖氧的机制有效地抑制了生物损伤,增强了PDT的疗效;所制备的光动力剂能有效地生成$O_2^{-}\cdot$,周转频率(turnover frequency,TOF)高达53.7 $min^{-1}$。

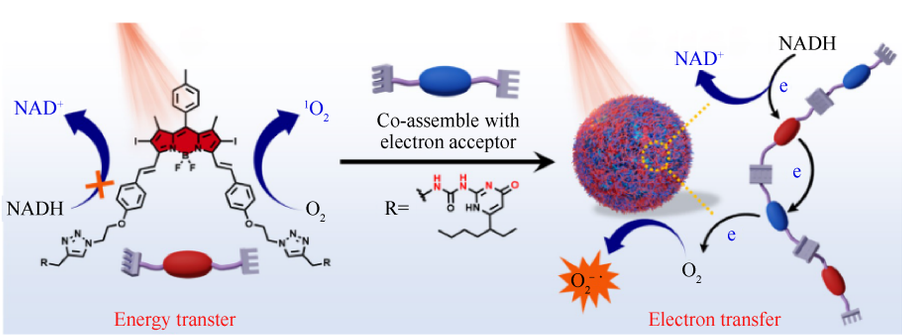
这些研究成果表明,通过合成新型BODIPY衍生物,可以拓展其在智能材料和细胞检测、光动力疗法等方面的应用,同时为光学材料领域的发展提供了新的可能性。




注:Ex.为激发;Fluo.为荧光;Phos.为磷光;$S_0$为基态;$S_1$为第一单重态;$T_1$为第一三重态;ISC为系间窜越;Not-rad.为非辐射跃迁;TBAF为氟化四丁基铵。

**图4　刺激响应原理**

**(a)安全保护发光模式内在机制[13];(b)近红外区BODIPY衍生物1的合成和结构[22]**




注:$NAD^+$为烟酰胺腺嘌呤二核苷酸;NADH为还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸。

**图5　超分子光动力剂的制备示意[23]**

## 3　N,O-二齿有机二氟化硼配合物

### 3.1　合成方法

N,O-二齿有机二氟化硼配合物是一种重要的四配位硼的螯合形式,具有多样的结构和优异的光电性质。然而,关于N,O-二齿有机二氟化硼配合物的研究报道相对较少。目前,合成N,O-螯合的有机硼配合物的方法比较单一,其合成方法通常是使用2-吡啶基苯乙酮作为原料,并在$CH_2Cl_2$或甲苯溶液与$BF_3$的$Et_2O$溶液中进行络合反应得到目标产物(图 6)。

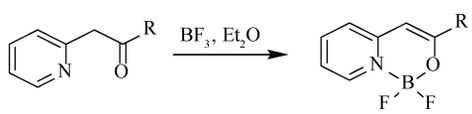
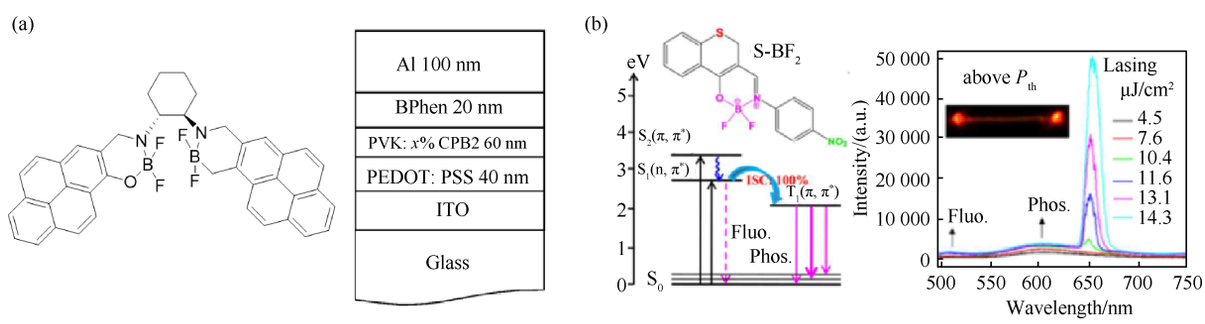



**图 6　合成N,O-二氟化硼化合物的方法**

### 3.2　应用

N,O-二齿有机二氟化硼配合物在材料科学领域多用于制备光电器件[24]、传感器[25]和防伪等功能材料。磷光和热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence,TADF)材料能够同时利用单重态激子和三重态激子,以电致发光(electroluminescent,EL)的形式获得 100%的激子利用率而在有机发光器件领域备受关注,具有高固态发射强度的硼配合物在有机发光二极管或染料敏化太阳能电池中的电子传输材料方面有着巨大的潜力。Zhou等[4]合成了一种新型的含茚配体的N,O-二齿有机二氟化硼配合物(CPB2,图 7(a)),并对其光物理、电化学和EL性质进行了表征,这是有机发光二极管中首次引入N,O-二齿有机二氟化硼配合物;CPB2在固体状态下表现出较强的红光发射,其与聚乙烯基咔唑共混制备的聚合物发光二极管中,通过调整CPB2的质量浓度可以很容易地实现红光发射;CPB2可以作为发射材料和电子传输材料,在有机发光二极管中具有多种应用潜力;但所报道的有机增益介质大多集中在传统荧光的单重态材料体系中,三重态增益介质报道的例子依旧屈指可数。2017年,付红兵课题组的Yu等[26]基于硫化物取代的二氟化硼化合物合成了第1例纯有机磷光激光化合物(图 7(b)),与未取代的母体化合物相比,硫取代的孤对电子以及硝基引入的分子内电荷转移相互作用导致高效的第一三重态($T_1$)到第一单重态($S_1$)的系间窜越过程和中等强度的荧光量子产率;结合纳米线法布里-珀罗微腔提供的光学反馈,该化合物在脉冲激发下实现了 650 nm的三重态磷光激光发射,这项工作是纯有机磷光增益材料的重要突破,为三重态磷光激光材料的开发打开了大门。

胺类荧光传感器大多数是基于稀释的荧光团溶液,其制备过程复杂,并减少了与各种胺反应的官能团。Cao等[27]结合激发态分子内质子转移(excited state intramolecular proton transfer,ESIPT)和扭曲分子内电荷转移(twisted intramolecular charge transfer,TICT)2种作用,设计合成了一种探针(图 8(a)),探针中—$NEt_2$基团的存在促进了TICT发送,使该探针发光;探针对苯胺的选择性检测肉眼可见,其荧光开度检测限为 12.65 nmol/L;另外,在预涂铝背薄层色谱板和滤纸上检测苯胺与该探针在溶液和样品中的颜色变化一致,因此其可用作检测苯胺的荧光开关传感器。Jin等[28]成功地设计并合成了一系列具有聚集诱导特性的N-杂芳烃-酯烯酸酯基有机硼配合物(图 8(b)),这种化合物具有强大的荧光、较大的斯托克斯位移和出色的光稳定性;X射线晶体数据分析显示该化合物中存在弱分子间相互作用,即C—H…F和C—H…O,稳定了这些二氟




注:BPhen为邻二氮杂菲;PVK为聚乙烯基咔唑;PEDOT为聚乙烯二氧噻吩;PSS为聚苯乙烯;ITO为氧化铟锡;$P_{th}$为阈值。

**图 7　有机发光材料机制**

**(a)分子结构和器件结构[4];(b)三重态磷光激光发射示意[26]**

化硼螯合物的分子构象,从而解释了其在固体状态下明显的荧光;计算表明取代基和π共轭对发射性质有显著影响,这些配合物的独特结构属性进一步允许多种下游衍生化反应,从而为快速探索结构多样性开辟了途径;当暴露于酸性气体时,配合物的发射表现出可逆的变化,为未来荧光传感器的研究铺平了道路。

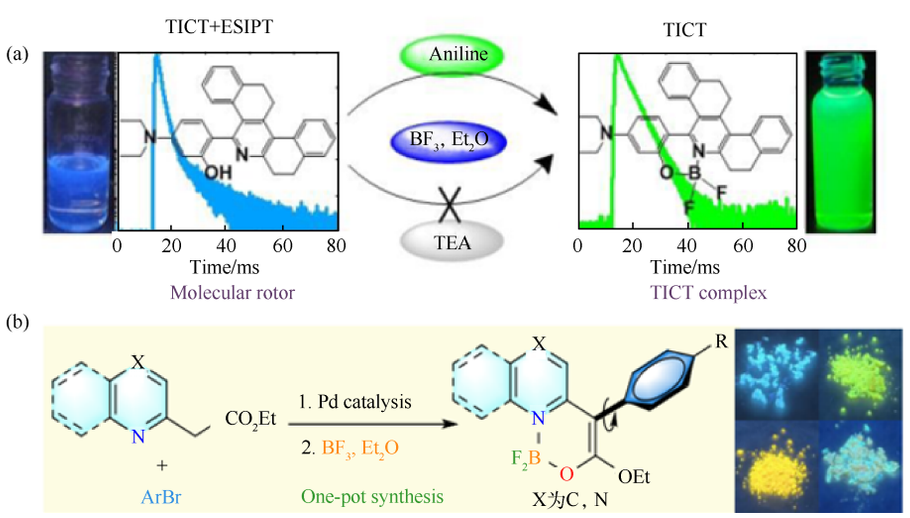
## 4　O,O-二齿有机二氟化硼配合物

### 4.1　合成方法

β-二羰基化合物是一类常见的螯合配体,可以与$BF_3$形成O,O-二齿有机二氟化硼配合物,也就是β-二酮二氟化硼配合物。通常的合成路线大体分为3种(图9)[29-31],均是先合成二酮前体,再与$BF_3$配位得到对应的化合物。

### 4.2　应用

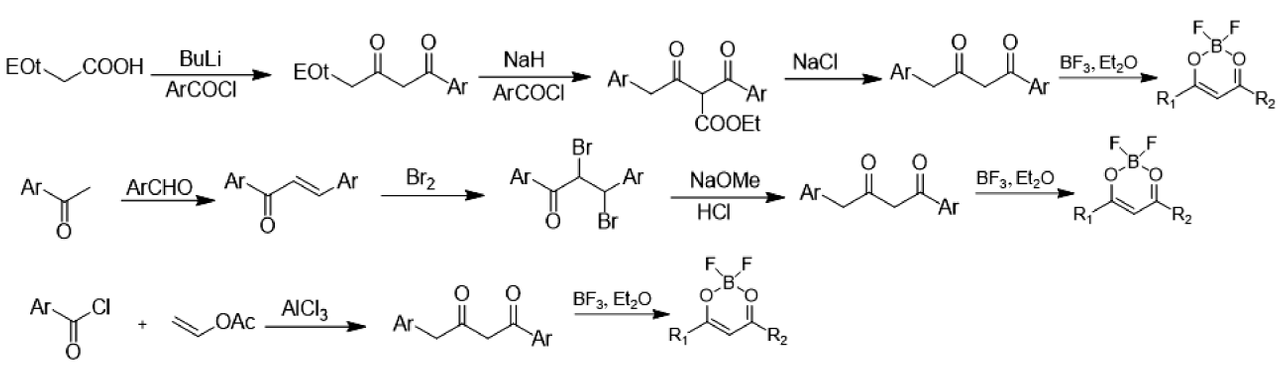
O,O-二齿有机二氟化硼配合物具有特殊的配位方式和性质,在刺激响应材料[32]、圆偏振发光[33-34]、生物医药和光电传感[35-38]等领域展现出潜在应用价值。余辉材料和单组分有机发光材料中多发射态特性的调制在数据防伪[39-41]、生物应用[42-44]和信息存储[45-47]等方面有着重要的应用。Xiao等[13]提出的具有TADF型有机余辉的刺激响应材料(图10(a)),使得刺激响应材料有了更进一步的进展。Celli等[48]提出了一种具有刺激响应多重发射单组分有机分子晶体二氟化硼二苯基β-二酮酸(M1)(图10(b)),M1具有温度调制的荧光和余辉发射;温度依赖光谱实验表明,由于温度调制的分子间相互作用,M1晶体的温度依赖荧光颜色从黄绿色(540 nm,300 K)变为蓝色(470 nm,77 K),余辉颜色从黄色(560 nm,300 K)变为红色(650 nm,77 K);单体与准分子的荧光比与温度呈线性相关,荧光最大值与温度呈良好的线性关系,M1晶体的荧光和余辉发射的协同温度响应使其在温度传感上敏感准确。




注:TICT为扭曲分子内电荷转移;ESIPT为激发态分子内质子转移。

**图8　探针机制**

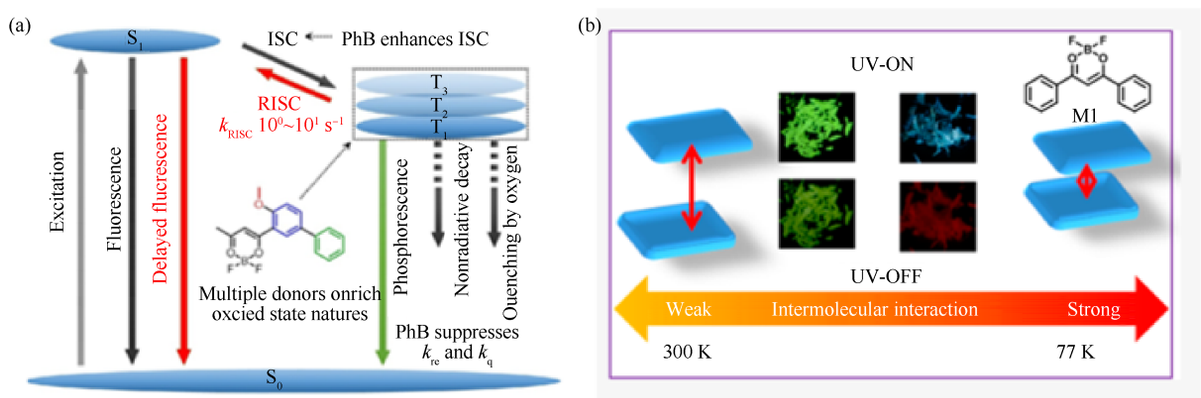
**(a)P2探针的机制示意[27];(b)N-杂芳烃-酯烯酸酯基有机硼配合物荧光探针机制[28]**




注:BuLi为正丁基锂;ArCOCl为苯酰氯;ArCHO为苯甲醛;NaOMe为甲基氧化钠。

**图9　3种合成O,O-二氟化硼化合物的方法[29-31]**

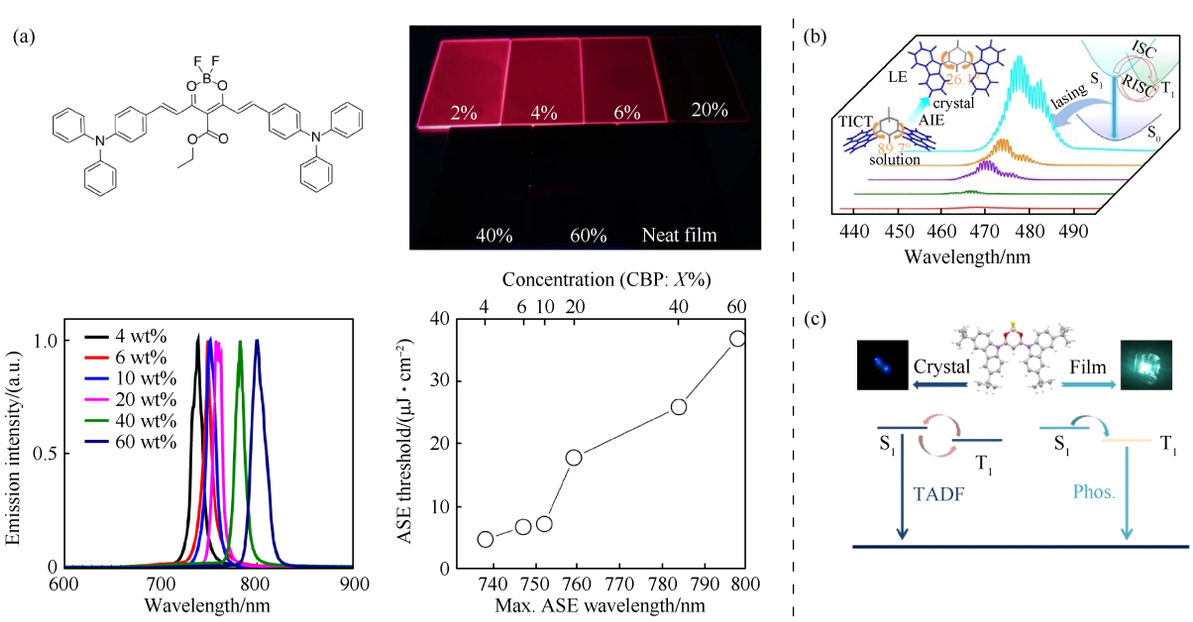
O,O-二氟化硼化合物在光电有机分子领域中也具有重要的应用价值[49-53]。2018 年,Adachi 课题组的 Kim 等[30]报道了一种近红外热活化延迟荧光分子,即二氟化硼类姜黄素衍生物(图 11(a)),该分子在近红外有机发光二极管器件中展示出接近 10% 的最大量子效率,并且由于非绝热耦合效应,除了从三重激发态到单重激发态的有效上转换外,该供体-受体-供体型化合物还表现出有效的自发放大辐射;在 6% 主体中的掺杂膜具有最低的自发放大辐射阈值,约为 7 μJ/cm$^2$,自发放大辐射峰值波长为 750 nm,与光致发光光谱和 EL 光谱观察到的相似性;当掺杂量从 4% 增加到 60% 时,自发放大辐射波长可以从 740 nm 调整到 799 nm;这项研究代表了近红外有机发光二极管和基于热活化延迟荧光材料的光子应用替代分子结构设计的重要进展,同时也表明热活化延迟荧光分子在高性能近红外有机发光二极管和低阈值近红外有机半导体激光器中具有巨大的应用潜力。2021 年,付红兵课题组的 Li 等[49]合成了一种新型的局部激发态(local excited,LE)型 TADF 材料,独特的 LE 和聚集诱导发光(ag-




注:RISC 为反系间窜越;$k_{RISC}$ 为反系间窜越速率;$k_{re}$ 为非辐射跃迁速率;$K_q$ 为辐射跃迁速率;PhB 为聚-β-羟基丁酸;$T_2$ 为第二三重态;$T_3$ 为第三三重态;UV-on 为紫外灯开的状态;UV-off 为紫外灯管的状态。

**图 10　刺激响应材料机理**

**(a)TADF 型有机余辉机理示意[13];(b)二氟化硼二苯基 β-二酮酸(M1)晶体结构式及相关性质[48]**




注:LE 为局部激发态;AIE 为聚集诱导发光;TADF 为热活化延迟荧光。

**图 11　O,O-二氟化硼配合物的应用**

**(a)二氟化硼类姜黄素衍生物自发放大辐射和 OLED 器件[30];(b)一种具有 AIE 和 LE 的 TADF 有机激光器[49];(c)叔丁基咔唑二氟化硼 β-二酮酸衍生物的发光机制[35]**

gregation induced emission,AIE)特性使得固态荧光量子产率接近50%;通过$S_1$到$S_0$的发射跃迁偶极子和振荡器强度以及与微线FP型谐振微腔提供的光反馈相结合,成功实现了低阈值为3.74 μJ/cm$^2$的激光器(图11(b));LE态TADF材料是用于电驱动有机固体激光器(organic solid-state lasers,OSSL)的激光增益材料的理想选择。2024年,Gong等[35]报道了一种叔丁基咔唑二氟化硼β-二酮酸衍生物的发光机制,从单晶微丝中的热激活延迟荧光到非晶薄膜中的有机室温磷光;紧凑的单晶微线表现出聚集诱导发射,使473 nm的热激活延迟荧光微激光器具有高达852 cm$^{-1}$的光学增益系数;相比之下,在主客体非晶薄膜中形成的松散堆积的二聚体降低了荧光跃迁的振荡强度,但稳定了有机室温磷光的三重态,磷光量子产率高达61%,导致溶液处理的有机发光二极管的量子效率接近20%;这项研究为高性能有机发光二极管和未来低阈值电注入有机半导体激光器提供了低成本有机室温磷光发射器的可能性。

## 5 结束语

二氟化硼配合物是一类具有优异光学性质的功能材料,可以通过不同的化学反应途径实现,为材料设计和功能调控提供了广泛的可能性,并在激光显示、生物成像、传感器和防伪等领域展现出了广泛的应用前景,为各种技术领域的发展提供了新的可能性。未来可以通过优化二氟化硼配合物的分子结构和配位环境来提高其荧光量子产率和光学性能,从而拓展其在光电器件中的应用。除了传统的应用领域,二氟化硼配合物还是有着在光催化、光伏等新兴领域的应用潜力,可以拓展其功能范围。通过结合计算模拟、实验合成等多种手段,可以开发新型的二氟化硼配合物,探索其在光电领域的新应用和潜在机制,从而推动材料设计的创新。未来二氟化硼配合物的研究将继续为光电器件和其他领域的发展提供新的思路和解决方案,有望为科学技术的发展带来更多的突破和进步。

### 参 考 文 献


[1] SAMUEL I D W, TURNBULL G A. Organic semiconductor lasers[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(4):1272-1295.

[2] HUANG J, NIE H, ZENG J J, et al. Highly efficient nondoped OLEDs with negligible efficiency roll-off fabricated from aggregation-induced delayed fluorescence luminogens [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(42):12971-12976.

[3] PARK S K, KIM J H, YOON S J, et al. High-performance N-type organic transistor with a solution-processed and exfoliation-transferred two-dimensional crystalline layered film [J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(16):3263-3268.

[4] ZHOU Y, WHAN K J, JUNG K M, et al. Novel bi-nuclear boron complex with pyrene ligand: red-light emitting as well as electron transporting material in organic light-emitting diodes[J]. Organic Letters, 2010, 12(6):1272-1275.

[5] HIRAI M, TANAKA N, SAKAI M, et al. Structurally constrained boron-, nitrogen-, silicon-, and phosphorus-centered polycyclic π-conjugated systems[J]. Chemical Reviews, 2019, 119(14):8291-8331.

[6] TREIBS A, KREUZER F H. Difluorboryl-komplexe von di- und tripyrrylmethenen [J]. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1968, 718(1):208-223.

[7] BARUAH M, QIN W, BASARIĆ N, et al. BODIPY-based hydroxyaryl derivatives as fluorescent pH probes [J]. The Journal of Organic Chemistry, 2005, 70(10): 4152-4157.

[8] LEEN V, MISCORIA D, YIN S, et al.1, 7-Disubstituted boron dipyrromethene (BODIPY) dyes: synthesis and spectroscopic properties [J]. The Journal of Organic Chemistry, 2011, 76(20):8168-8176.

[9] THIVIERGE C, BANDICHHOR R, BURGESS K, et al. Spectral dispersion and water solubilization of BODIPY dyes via palladium-catalyzed C—H functionalization [J]. Organic Letters, 2007, 9(11):2135-2138.

[10] HIRATA S, TOTANI K, ZHANG J, et al. Efficient persistent room temperature phosphorescence in organic amorphous materials under ambient conditions [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(27): 3386-3397.

[11] MEI J, LEUNG N, KWOK R, et al. Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(21):11718-11940.

[12] JIA L, NIU L Y, YANG Q Z. Fluorescent probe for simultaneous discrimination of GSH, Cys, and $SO_2$ derivatives [J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(15): 10800-10806.

[13] XIAO L, WU Y, YU Z, et al. Room-temperature phosphorescence in pure organic materials: halogen bonding switching effects[J]. Chemistry, 2018, 24(8): 1801-1805.

[14] ZHENG H R, NIU L Y, CHEN Y Z, et al. A multi-

stimuli-responsive fluorescence switch based on E-Z isomerization of hydrazone[J]. RSC Advances, 2016, 6(47):41002-41006.

[15] JIA M Y, NIU L Y, ZHANG Y, et al. BODIPY-based fluorometric sensor for the simultaneous determination of Cys, Hcy, and GSH in human serum [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(10):5907-5914.

[16] NIU L Y, JIA M Y, CHEN P Z, et al. Colorimetric sensors with different reactivity for the quantitative determination of cysteine, homocysteine and glutathione in a mixture [J]. RSC Advances, 2015, 5(17): 13042-13045.

[17] ZHAO J, WU W, SUN J, et al. Triplet photosensitizers: from molecular design to applications [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(12):5323-5351.

[18] TENG K X, CHEN W K, NIU L Y, et al. Bodipy-based photodynamic agents for exclusively generating superoxide radical over singlet oxygen[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(36): 19912-19920.

[19] CHEN X X, NIU L Y, YANG Q Z. Visualizing the underlying signaling pathway related to nitric oxide and glutathione in cardiovascular disease therapy by a sequentially activated fluorescent probe[J]. Analytical Chemistry, 2021, 93(8):3922-3928.

[20] GABE Y, URANO Y, KIKUCHI K, et al. Highly sensitive fluorescence probes for nitric oxide based on boron dipyrromethene chromophore rational design of potentially useful bioimaging fluorescence probe [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(10):3357-3367.

[21] WANG S Y, QU Y C, SHAO N, et al. Reversible dual fluorescence-lifetime imaging of mitochondrial GSH and microviscosity: real-time evaluation of ferroptosis status [J]. Analytical Chemistry, 2024, 96(11): 4570-4579.

[22] ZOU B, LIU H, MACK J, et al. A new aza-BODIPY based NIR region colorimetric and fluorescent chemodosimeter for fluoride[J]. RSC Advances, 2014, 4(96):53864-53869.

[23] DE SILVA A P, GUNARATNE H Q N, GUNNLAUGSSON T, et al. Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches [J]. Chemical Reviews, 1997, 97(5):1515-1566.

[24] LEE C, ZAEN R, PARK K M, et al. Blue phosphorescent platinum complexes based on tetradentate bipyridine ligands and their application to organic light-emitting diodes (OLEDs) [J]. Organometallics, 2018, 37(24):4639-4647.

[25] CHEN Y M, YUAN C, XIE T X, et al. N, O-benzamide difluoroboron complexes as near-infrared probes for the detection of β-amyloid and tau fibrils [J]. Chemical Communications, 2020, 56(53):7269-7272.

[26] YU Z, WU Y, CAO L, et al. Organic phosphorescence nanowire lasers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(18):6376-6381.

[27] CAO J, ZHAO C, WANG X, et al. Target-triggered deprotonation of 6-hydroxyindole-based BODIPY: specially switch on NIR fluorescence upon selectively binding to $Zn^{2+}$[J]. Chemical Communications, 2012, 48(79):9897-9899.

[28] JIN K, LI K, ZHANG J, et al. N, O-bidentated difluoroboron complexes based on pyridine-ester enolates: facile synthesis, post-complexation modification, optical properties, and applications [J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 35(9):109532.

[29] POON C T, LAM W H, WONG H L, et al. A versatile photochromic dithienylethene-containing β-diketonate ligand: near-infrared photochromic behavior and photoswitchable luminescence properties upon incorporation of a boron(III) center[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(40): 13992-13993.

[30] KIM D H, D'ALÉO A, CHEN X K, et al. High-efficiency electroluminescence and amplified spontaneous emission from a thermally activated delayed fluorescent near-infrared emitter [J]. Nature Photonics, 2018, 12(2):98-104.

[31] YOSHII R, HIROSE A, TANAKA K, et al. Boron diiminate with aggregation-induced emission and crystallization-induced emission-enhancement characteristics[J]. Chemistry, 2014, 20(27):8320-8324.

[32] LIU Z F, ZENG L, NIU L Y, et al. Rotors tailoring molecular stacking for constructing multi-stimuli-responsive luminescent materials [J]. Chemical Communications, 2023, 59(17):2453-2456.

[33] LIU Z F, REN J, LI P, et al. Circularly polarized laser emission from homochiral superstructures based on achiral molecules with conformal flexibility [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(2): e202214211.

[34] XUE P, WANG X, WANG W, et al. Solution-processable chiral boron complexes for circularly polarized red thermally activated delayed fluorescent devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(40):47826-47834.

[35] GONG H, SONG Y, HE J, et al. Switching from thermally activated delayed fluorescence in single crystal for low-threshold laser to phosphorescence in amorphous-film for highly efficient OLED [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(12):e202400089.

[36] WANG J X, ZHANG H, NIU L Y, et al. Organic composite crystal with persistent room-temperature luminescence above 650 nm by combining triplet-triplet energy transfer with thermally activated delayed fluorescence [J]. CCS Chemistry, 2020, 2(5): 1391-1398.

[37] WANG X F, GUO W J, CAO H, et al. Pure organic room temperature phosphorescence from unique micelle-assisted assembly of nanocrystals in water[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(13): 1907282.

[38] PFISTER A, ZHANG G, ZARENO J, et al. Boron polylactide nanoparticles exhibiting fluorescence and phosphorescence in aqueous medium [J]. ACS Nano, 2008, 2(6): 1252-1258.

[39] ABROSHAN H, ZHANG Y, ZHANG X, et al. Thermally activated delayed fluorescence sensitization for highly efficient blue fluorescent emitters [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(52): 2005898.

[40] BALIJAPALLI U, MANICKAM S, THIRUMOORTHY K, et al. (Tetrahydrodibenzo[a, i]phenanthridin-5-yl) phenol as a fluorescent probe for the detection of aniline [J]. The Journal of Organic Chemistry, 2019, 84(18): 11513-11523.

[41] GAO R, CAO D, GUAN Y, et al. Flexible self-supporting nanofibers thin films showing reversible photochromic fluorescence[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(18): 9904-9910.

[42] WANG J X, PENG L Y, LIU Z F, et al. Tunable fluorescence and afterglow in organic crystals for temperature sensing [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2022, 13(8): 1985-1990.

[43] LI S, CHEN J, WEI Y, et al. An organic laser based on thermally activated delayed fluorescence with aggregation-induced emission and local excited state characteristics [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(39): e202209211.

[44] YE H, KIM D H, CHEN X, et al. Near-infrared electroluminescence and low threshold amplified spontaneous emission above 800 nm from a thermally activated delayed fluorescent emitter[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(19): 6702-6710.

[45] WANG X, SUN Y, WANG G, et al. TADF-type organic afterglow [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(31): 17138-17147.

[46] HIRATA S, TOTANI K, ZHANG J, et al. Efficient persistent room temperature phosphorescence in organic amorphous materials under ambient conditions [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(27): 3386-3397.

[47] TENG K X, NIU L Y. Supramolecular photodynamic agents for simultaneous oxidation of NADH and generation of superoxide radical [J]. Nature Communications, 2022, 13: 6179.

[48] CELLI J P, SPRING B Q, RIZVI I, et al. Imaging and photodynamic therapy: mechanisms, monitoring, and optimization [J]. Chemical Reviews, 2010, 110(5): 2795-2838.

[49] LI S, JIN X, YU Z Y, et al. Design of thermally activated delayed fluorescent emitters for organic solid-state microlasers[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(23): 7400-7406.

[50] PRIER C K, RANKIC D A, MACMILLAN D W C. Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: applications in organic synthesis [J]. Chemical Reviews, 2013, 113(7): 5322-5363.

[51] TANG X, SENEVIRATHNE C A M, MATSUSHIMA T, et al. Progress and perspective toward continuous-wave organic solid-state lasers[J]. Advanced Materials, 2023, 36(20): 2211873.

[52] HIRAI M, TANAKA N, SAKAI M, et al. Structurally constrained boron-, nitrogen-, silicon-, and phosphorus-centered polycyclic π-conjugated systems[J]. Chemical Reviews, 2019, 119(14): 8291-8331.

[53] JUAN C G, GRANCINI G, LANZANI G. Pump-probe spectroscopy in organic semiconductors: monitoring fundamental processes of relevance in optoelectronics[J]. Advanced Materials, 2011, 23(46): 5468-5485.

(责任编辑:王 媛)