

上海交通大學

SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

学士学位论文

BACHELOR'S THESIS



论文题目:基于四苯基乙烯发光金属配合物的构效关系研究

学生姓名:	
学生学号:	518110910003
专 业:	化学(致远荣誉计划)
指导教师:	颜徐州
学院 (系):	化学化工学院、致远学院

上海交通大学

本科生毕业设计(论文)任务书

教师姓名:	颜徐州	职称:	研究员
学生姓名:	郭哲汶	学号:	518110910003
专业名称:	化学(致远到	荣誉计划)	
学院(系): _	化学化工学	完、致远学	全院

毕业设计(论文)基本内容和要求:

聚集诱导发光(AIE)材料是一种新型荧光材料。然而,其发光过程的 构效关系尚未被研究清楚。四苯乙烯分子(TPE)是该领域中的明星分子, 其衍生物是高度扭曲的,在不同组装体中由于构象的差异使得材料发出不 同颜色的荧光。但是,在大部分报道中,人们只知道特定构象的荧光性质, 而对于其荧光性质如何随构象变化还不得而知。另一方面,通过配位驱动 的自组装策略构筑超分子金属配合物,是超分子化学研究领域的重要发展 方向。通过调节配体和金属的形状、角度等,可以组装形成不同结构的金 属环、笼、球等,从而为探索 AIE 的荧光性质提供了平台。

鉴于此,我们提出以下设计:1)利用四苯乙烯双吡啶作为配体,金属 铂作为受体,可构筑出两个离散的金属环:在其中一个金属环中使得 TPE 单元处于顺式结构,而在另一个金属环中使得 TPE 单元处于反式结构。在 此基础上,我们研究两个金属环的荧光性质与潜在的化学传感行为,从而 探究 TPE 构象与荧光性质之间的关系;2)使用四苯乙烯四吡啶作为核心 配体,通过调节与金属 Pt 相连的芳基配体的长度,可设计合成一系列不同 尺寸与张力的发光金属笼。在笼张力的影响下,TPE 配体的构象在基态和 激发态下均可受到不同程度抑制,其构象的不同会诱导发出不同颜色的荧 光。进一步通过瞬态光谱与理论计算,可以将聚集诱导发光、金属配位和 构效关系结合起来,从而弥补对 AIE 基团的精细结构与荧光性质之间认识 的不足;3)使用四苯乙烯四吡啶作为核心配体,通过调节金属 Pt 配体的 方向与角度,可设计合成不同几何结构的金属组装体(如桶形与球形)。不 同的几何结构会对 TPE 单元产生不同程度的限制,从而导致不同的荧光行为。在此基础上可以研究几何结构与 TPE 基团荧光行为的关系。我们希望上述系统性的研究可以帮助揭示四苯乙烯单元荧光行为背后的构效关系,从而为构建新型高效发光的超分子配合物和深入理解 AIE 活性分子的发光机制提供理论支持。

毕业	毕业设计(论文)进度安排:				
序号	毕业设计(论文)各阶段内容	时间安排	备 注		
1	阅读相关文献,完善课题设计,优化 分子结构,为相关实验的开展做充分 的准备	2021.8-2021.11			
2	完成课题中所设计的所有吡啶配体 与金属 Pt 配体的合成及表征工作	2021.12-2022.1			
3	进行配位组装,合成超分子金属环、 金属笼、金属球等结构,通过核磁、 质谱、单晶等方式进行结构表征。进 一步进行荧光表征研究聚集诱导发 光行为,最后辅以模拟计算阐明其机 理,并探索可能的应用(如分子识别、 化学传感等)	2022.2-2022.5			
4	分析实验结果,整理实验数据,撰写 毕业论文	2022.6			

课题信息:				
课题性质:设计	论文√			
课题来源*: 国家级√	省部级	校级	横向	预研
项目编号	2190	1161		
其他				
	指导教	如师签名:	M. D.J.	, <u>7</u>
			2022年:	5月24日
学院(系)意见:				
	院长((系主任) 签	名:	
			年 月	月 日
	学生签	名:	<u> 支援</u> 2022年5	月 24 日

上海交通大学 学位论文原创性声明

本人郑重声明:所呈交的学位论文《基于四苯基乙烯发光金属配 合物的构效关系研究》,是本人在导师的指导下,独立进行研究工作 所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外,本论文不包含任何其 他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要 贡献的个人和集体,均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本 声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名: 和 控 12

日期: 2022 年 5 月 24 日

上海交通大学

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定, 同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版, 允许论文被查阅和借阅。本人授权上海交通大学可以将本学位论文的 全部或部分内容编入有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫 描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密□,在____年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密√。

(请在以上方框内打"√")

学位论文作者签名: 和艺及指导教师签名: 加入了 日期: 2022 年 5 月 24 日 日期: 2022 年 5 月 24 日



基于四苯基乙烯发光金属配合物的构效关系研究

摘要

聚集诱导发光(AIE)材料是一种新型荧光材料。然而,其发光过程的构效关系尚未被研究清楚。四苯乙烯分子(TPE)是该领域中的明星分子,在不同组装体中由于构象的差异使得材料发出不同颜色的荧光,但荧光性质如何随构象变化还不得而知。本论文在金属环和金属笼平台上对TPE的构效关系进行了系统性探究。首先,我们构筑了两个超分子金属环,TPE在其框架上具有不同的构象。由于精细构象的差异,两个金属环的荧光性质与化学传感行为具有显著差异。进一步,我们将二维的金属环体系拓展至三维的金属笼体系。使用四苯乙烯四吡啶作为核心配体,通过调节与金属铂相连的芳基配体的长度,设计合成了三种不同尺寸与张力的发光金属笼。在笼张力的影响下,TPE 配体的构象在基态和激发态下均可受到不同程度抑制,其构象的不同会诱导发出不同颜色的荧光。进一步通过瞬态光谱与理论计算发现,随着张力的降低,TPE 基团在荧光发射时的弛豫时间增加,从而导致发光波长红移,并伴随着发光效率降低。本论文将聚集诱导发光、金属配位和构效关系结合起来,弥补了对 AIE 基团的精细结构与荧光性质之间认识的不足。

关键词:聚集诱导发光,四苯基乙烯,金属配合物,光物理性质,构效关系



CONFORMATIONAL EFFECT ON FLUORESCENCE EMISSION OF TETRAPHENYLETHYLENE-BASED METALLOASSEMBLIES

ABSTRACT

Aggregation-induced emission (AIE) is a novel type of fluorescent material. However, the structure-property relationship of its fluorescence process has not been clearly studied. Tetraphenyl ethylene (TPE) molecule is the focus of this field. Due to conformational differences in different metalloassemblies, the resulting materials display different colors of fluorescence. Nevertheless, how the fluorescence properties change in response to the conformational changes is still unknown. In this paper, the structure-property relationship of TPE was systematically investigated on metallacycles and metallacages. Firstly, we designed and synthesized two supramolecular metallacycles, on which TPE units have different conformations. Due to the difference of fine conformation, the fluorescence properties and chemical sensing behavior of the two metallacycles were significantly different. Furthermore, we extended the two-dimensional metallacycle system to three-dimensional metallacage system. Using TPE-based tetrapyridine as the core ligand, through adjusting the length of the aryl ligands connected to platinum, three kinds of emissive metallacages with different sizes and tensions were synthesized. Under the influence of cage tension, the conformation of TPE units can be inhibited to varying degrees in both ground state and excited state; and the conformation of TPE units could induce fluorescence of different colors. Further spectra and theoretical calculations showed that, with the decrease of cage tension, the relaxation time of TPE unit increased in the excited state, resulting in red shift of fluorescent wavelength and decreased fluorescent efficiency. Overall, we combine aggregation-induced luminescence, metal coordination and structure-activity relationship, to make up for the lack of understanding of the fine structure and fluorescence properties of AIEgens.

Key words: AIE, tetraphenyl ethylene, structure-property relationship, metalloassemblies



第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 聚集诱导发光现象与四苯基乙烯分子	2
1.2.1 聚集诱导猝灭现象与聚集诱导发光现象	2
1.2.2 聚集诱导发光现象的机制解释	
1.2.3 四苯基乙烯分子及其衍生研究	4
1.3 发光金属配合物——金属环与金属笼的设计与构筑	6
1.3.1 金属环的丰富结构	7
1.3.2 金属笼的丰富结构	
1.4 基于四苯乙烯的金属配合物	
1.4.1 基于四苯乙烯的发光金属环	14
1.4.2 基于四苯乙烯的发光金属笼	
1.4.3 基于四苯乙烯金属配合物的光物理性质调控	17
1.5 本论文的研究意义和主要内容	
参考文献	
第二章 基于四苯基乙烯发光金属环的构效关系研究	
2.1 引言	
2.2 金属环的设计与制备	27
2.3 金属环的结构表征	
2.3.1 金属环的核磁氢谱表征	27
2.3.2 金属环的核磁磷谱表征	
2.3.3 金属环的质谱表征	
2.3.4 金属环的单晶及模拟结构	
2.4 金属环的光谱表征	
2.5 金属环的化学传感行为	
2.6 实验部分	
2.6.1 实验试剂与设备	
2.6.2 TPE 基配体 4 的合成	
2.6.3 TPE 基配体 5 的合成	
2.6.4 双臂 Pt(II)受体 3 的谱图	
2.6.5 金属环1的合成	
2.6.6 金属环 2 的合成	
2.7 小结	
参考文献	
第三章 基于四苯基乙烯发光金属笼的构效关系研究	
3.1 引言	
3.2 金属笼及其对照金属环的设计与制备	
3.2.1 金属笼 1-3 的合成	
3.2.2 对照金属环 9-11 的合成	

 SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

基于四苯基乙烯发光金属配合物的构效关系研究

3.3 金属笼的结构表征	47
3.3.1 金属笼的核磁氢谱表征	47
3.3.2 金属笼的核磁磷谱表征	49
3.3.3 金属笼的二维扩散排序谱表征	49
3.3.4 金属笼的电喷雾电离-飞行时间质谱表征	51
3.3.5 金属笼的行波离子迁移质谱表征	55
3.3.6 金属笼及对照金属环的单晶/模拟结构	56
3.4 金属笼及其对照金属环的光谱表征	59
3.4.1 紫外-可见光谱表征	59
3.4.2 荧光光谱表征	60
3.4.3 荧光量子效率与 Stokes 位移	61
3.4.4 时间分辨荧光光谱表征	62
3.5 金属笼的计算结果	62
3.5.1 配体在金属笼中激发态计算	62
3.5.2 金属笼中四苯乙烯的旋转能垒	63
3.6 实验部分	65
3.6.1 实验试剂与设备	65
3.6.2 TPE 基配体 4 的合成	66
3.6.3 TPE 基配体 8 的合成	67
3.6.4 金属受体 5-7 的谱图	68
3.6.5 金属笼1的合成	71
3.6.6 金属笼 2 的合成	72
3.6.7 金属笼 3 的合成	73
3.6.8 金属环 9 的合成	74
3.6.9 金属环 10 的合成	76
3.6.10 金属环 11 的合成	78
3.7 本章小结	80
参考文献	80
第四章 结论	82
致谢	83
攻读学士学位期间已发表或录用的论文	84



第一章 绪论

1.1 引言

先进材料的发展能有效推动科技的进步。赋予材料诸如光、电、磁等独特的性能受到了 科学界越来越多的关注,因为这些材料关乎着人们高质量生活的方方面面^[1-3]。以发光材料 为例,它们可用于疾病与健康诊断、环境监测、器件显示等^[4,5]。通常,荧光材料在稀溶液 中具有较高的发光效率,但在聚集态下,由于激子的相互作用和非辐射衰减,导致荧光淬灭 ^[6]。这一聚集诱导淬灭(Aggregation-Caused Quenching, ACQ)现象在一定程度上影响了发光 材料的特定功能和应用普适性。为了解决 ACQ 问题,科学家们采用了多种超分子组装方法 ^[7-9]。然而,这些方法不但需要复杂的设计和化学合成,而且也很难在维持材料发光性能的 同时规避淬灭过程。

2001 年,香港科技大学唐本忠教授团队报道了一个与之相反的发光现象——聚集诱导 发光(Aggregation-Induced Emission, AIE)^[10]。这类新型发光材料在稀溶液中由于分子内运动 而不发光或发光效率很差,但在聚集态下分子内运动受限而高效发光^[11]。经过近二十年的 发展,AIE 相关的研究取得了巨大进展^[12]。因此,巧妙地设计并开发 AIE 发光材料,并深 入理解这些材料的发光机制与内在构效关系,具有重要的科学意义。

四苯基乙烯分子是最著名的具有 AIE 活性的分子之一,因其结构易于合成和修饰而受 到广泛关注^[13]。在聚集态下,四苯乙烯分子的紧密堆积可以有效抑制结构中苯环的低频转 动和 C=C 双键扭曲,从而诱导发光。然而,聚集并不是诱导四苯乙烯发光的唯一方式,只 要能有效抑制四苯乙烯的分子内运动便可以实现其在非聚集态下发光。例如,将四苯乙烯与 金属配合物相结合,可以得到结构丰富的、由金属环和金属笼所代表的 AIE 金属组装体。 然而,人们的关注点往往聚焦在结构的拓展上,其发光行为的具体构效关系却鲜有研究。

因此,本论文基于超分子配合物研究四苯乙烯基团的构效关系。其中,超分子配合物是 一种离散型金属配位组装体,通常由金属受体和有机配体按比例混合后自发通过金属配位 作用而形成的单一热力学稳定产物^[14]。例如,通过配位驱动的自组装策略,角度和方向性匹 配的金属受体和有机配体可自发形成结构完整的二维金属大环和三维金属笼结构。由此制 备的超分子配合物具有以下特点:(1)金属大环和金属笼的几何结构易于调节和可控转变;(2) 具有不同角度和方向性的金属受体和有机配体保证了超分子配合物结构的多样性;(3)通过 预组装或后组装策略易于进行功能性官能团修饰;(4)固有的空腔结构带来丰富的主客体分 子识别;(5)表面正电荷有利于静电自组装^[15]。这些特质使得超分子配合物在分子反应器^[16]、 机械互锁结构^[17]、超分子催化^[18]、超分子聚合物^[19]、生物工程^[20]等领域都展示了颇有前景 的应用。因此,在这一平台上进行 AIE 材料的设计将有利于开发新型发光材料,探索新的 应用。



1.2 聚集诱导发光现象与四苯基乙烯分子

1.2.1 聚集诱导猝灭现象与聚集诱导发光现象

最早在 1954 年, Förster 偶然间发现一类有机荧光小分子,例如荧光素等,在稀溶液中可以发出强烈的荧光,可用作荧光指示剂与荧光染料等^[21]。然而,它们但在高浓度条件下,或者在固态时,荧光会减弱甚至消失。这一现象和浓度增加所导致的分子聚集有关,称作聚集诱导的荧光猝灭(Aggregation-Caused Quenching, ACQ)^[22]。在此之后,人们对 ACQ 现象进行了大量的研究,对其发光过程和机制有了深入的了解。

以荧光素分子为例^[23],它溶于水,但不溶于大多数有机溶剂。在水溶液中,呈现出亮绿色的荧光。进一步,当将不良溶剂(例如丙酮)逐渐加入水中时,其荧光逐渐减弱。这是由于,随着丙酮的加入,荧光素分子在体系中的溶解度下降,存在局部浓度增加而发生聚集现象。当丙酮的比例增加到 60 vol%时,肉眼即可观察到 ACQ 现象。进一步增加丙酮的比例,荧光将被完全猝灭。这种现象是由于荧光素的平面稠环芳烃结构使其分子能够很好地进行 π-π 堆积。因此,在荧光素分子被激发时,会与相邻分子之间通过 π-π 作用形成激基复合物,使能量得以通过非辐射跃迁的方式衰减,即导致荧光的猝灭。因此,荧光素粉末完全不发光,在固态下表现出典型的 ACQ 效应。

然而,许多场合下人们均需要在固态下使用荧光材料。比如,在有机发光二极管(OLED) 的制备过程中,有机分子需要以薄膜或单晶的形式使用,因而传统的 ACQ 型荧光分子无法 满足要求。同时,有机物一般难溶于水,因此在水溶液体系会发生聚集现象。因此大多数传 统的荧光分子在水溶液中发光效率大大下降,不具备实用性。为了 ACQ 的问题,科学家尝 试了各种化学、物理和工程上的改进方法,其主要原理是阻碍分子间的聚集。例如,将发光 基团连接至大环结构、螺旋扭结和超支化结构等^[24-28],从而阻碍聚集体的形成。但是,聚集 过程只能在一定程度上暂时受到阻碍,这一自发过程不能从根本上阻止。因此,新型的荧光 模式亟需探索。



图 1-1 荧光素分子的聚集诱导淬灭现象^[23]。

Figure 1-1. Fluorescence phenomena of fluorescein (15 μ M) in water/acetone mixtures^[23].



在 2001 年, 唐本忠课题组报道了一种与 ACQ 截然相反的荧光现象——聚集诱导发光 (Aggregation-Induced Emission, AIE)^[10]。

他们第一个观察到此现象的分子为六苯基硅氧烷(Hexaphenylsilole, HPS)。当六苯基 硅氧烷的分子溶解在良溶剂四氢呋喃中时,它并无荧光现象。对于 HPS 而言,水是它的不 良溶剂。向体系中慢慢加入纯水可以发现,在含量达到 80 vol%时,有明显的荧光现象。随 着体系中水含量的进一步提升,荧光会变得更加明亮。因此,与荧光素分子的行为完全相反, HPS 分子在聚集时荧光增强,是一类新型的荧光分子。

与之前的 ACQ 行为形成鲜明对比, AIE 是一种有益的效果。在此体系中,人们可以利 用聚集态的特点,开发新颖的荧光材料。同时由于在 AIE 系统中,聚集态的分子比离散状 态具有更明亮的荧光,这为研究人员提供了一个新的平台,从中可以获得有关结构-性质关 系的信息,以及对聚集态发光机制的深入了解^[29-34]。



图 1-2 六苯基硅氧烷分子的聚集诱导发光现象^[10]。



1.2.2 聚集诱导发光现象的机制解释

理解 AIE 产生的机制可以帮助我们设计新的 AIE 分子。目前报道的 AIE 机制主要有分子内运动受限(Restriction of Intramolecular Motion, RIM)^[35], J-聚集体的形成(J-Aggregate Formation, JAF)^[36], 扭曲的分子内电荷转移(Twisted Intramolecular Charge Transfer, TICT)^[37],激发态分子内质子转移(Excited-State Intramolecular Proton Transfer, ESIPT)^[38]等。

其中,最为主要的机制为分子内运动受限(RIM)机制。其余几种的机制产生往往需要 特定结构的设计,并且在这些机制的发生过程中往往也伴随着 RIM 现象^[11]。因此,本节将 主要介绍 RIM 机制。其中,分子内运动受限主要为两种方式:分子内转动受限(Restriction of Intramolecular Rotation, RIR),和分子内振动受限(Restriction of Intramolecular Vibration, RIV)。

四苯基乙烯(Tetraphenyl Ethylene, TPE)是一个典型的由 RIR 而导致聚集诱导发光的 分子^[35]。在 TPE 的具体结构中,四个苯环通过碳碳单键与中心的乙烯相连。在稀溶液中, 苯环可以围绕着单键自由旋转。



因此,当 TPE 被激发时,激发态能量得以通过分子内转动的形式被消耗。但是,当 TPE 处于聚集态时,分子之间相互靠近,从而抑制了分子内旋转过程。在此条件下,激发态的能量无法以非辐射跃迁的方式衰减。相应的,以辐射跃迁方式,即荧光方式释放出能量。因此, TPE 在聚集态可以发出很强的荧光。

另一类分子,如 THBA (10,10',11,11'-tetrahydro-5,5'-bidibenzo[*a,d*][7]annulenylidene),不 具备任何旋转元素,却仍具有相似的 AIE 性质^[39,40]。这类分子往往分子内振动模式,通过 RIV 机制产生 AIE 效应。

具体而言,THBA 分子存在两个柔性部分,每个部分存在通过乙二基连接的两个苯环, 而两个部分最终通过中间的 C=C 双键相连。这两部分不共面,整个分子为反式的构象。在 稀溶液中,THBA 分子可以发生振动,这提供了其激发态到基态的非辐射衰减的弛豫途径。 但是,在聚集体形成时,由于周围分子的空间限制,分子内振动受到限制。因此,非辐射跃 迁方式受阻,这使得 THBA 以荧光方式释放出能量,在聚集态下高效发光。



图 1-3 上层: TPE 分子由 RIR 机制产生聚集诱导发光效应; 下层: THBA 分子由 RIV 机制产生聚集诱导发光效应。RIR 与 RIV 机制合称 RIM 机制^[11]。

Figure 1-3. Upper: TPE is non-luminescent in a dilute solution but becomes emissive when its molecules are aggregated, due to the restriction of intramolecular rotation (RIR). Lower: THBA behaves similarly due to the restriction of intramolecular vibration (RIV)^[11].

1.2.3 四苯基乙烯分子及其衍生研究

四苯基乙烯由于合成简单、性质稳定,因此在所有 AIE 分子中得到了最多研究。本小 节将聚焦四苯乙烯单元进行探讨。

首先,针对四苯乙烯分子本身,已经有大量的合成方式。最常用的方法为基于二苯甲酮 前体进行 Knoevenagel 反应、McMurry 偶联反应等^[41-47]。通常而言,仅需一到两步即可得到 四苯乙烯结构。同时,合成所需的前体廉价易得,并且可以进一步进行修饰。

在体系中引入四苯乙烯单元,通常可以赋予体系 AIE 性质。因此,无论是用作结构的 拓展、构效关系的研究、荧光检测应用等,四苯乙烯都是 AIE 研究领域的热点分子。





图 1-4 四苯基乙烯的多种合成方式。 Figure 1-4. Synthetic routes for the preparation of the TPE.

如前所述,四苯基乙烯的 AIE 机制为 RIR^[10]。四苯乙烯分子具有类似于螺旋桨的结构,四个苯环与乙烯相连。在稀溶液中,苯环可以自由旋转而释放能量;但是在聚集态时,分子间相互靠近,从而抑制了分子内旋转过程,以荧光方式释放出能量。



图 1-5 四苯基乙烯分子的运动方式与聚集诱导发光行为^[10]。 Figure 1-5. The propeller shaped TPE. It is non-emissive in solution and turns on its high emission upon aggregate formation, due to RIR mechanism.

然而,聚集并不是诱导 TPE 发光的唯一方式,只要能有效抑制 TPE 分子的分子内运动 便可以实现其在非聚集态下发光。例如,将 TPE 配体嵌入到金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)结构中便可制备出发光材料。美国 Mircea Dincă 教授课题组报道了发 光的 TPE-MOF 结构并利用这类结构研究 TPE 分子的 AIE 活性机制^[48]。随后,美国 Hong-Cai Zhou 教授课题组^[49]、新加坡 Dan Zhao 教授课题组^[50]等研究团队也将 TPE 分子嵌入到 MOF 结构中并研究材料的发光性能和在传感等方面的应用^[51]。



图 1-6 四苯基乙烯分子嵌入到金属有机框架中,框架的限制使其高效发光^[48]。 **Figure 1-6.** Turn-on fluorescence in a TPE rotor by coordination in a rigid MOF matrix^[48].



与此同时,多种非共价键自组装策略也成功用于诱导 TPE 分子在非聚集态下高效发光。 西北大学吴彪教授课题组将寡脲修饰的 TPE 分子进行阴离子配位组装,制备了可以在稀溶 液和聚集态下均高效发光的配位阴离子笼,并提出"阴离子配位诱导发光"的概念^[52]。吉林大 学杨英威教授课题组系统地总结了大环分子与 TPE 分子进行主客体作用可构筑各种发光的 超分子结构^[53]。此外,静电作用^[54]、π-π堆积^[55]、多重氢键^[56]等非共价键作用力均可诱导 TPE 分子在非聚集态下高效发光。由此可知,超分子自组装是一种高效地诱导 AIE 活性分 子在稀溶液下发光的手段,从而与传统聚集诱导发光现象形成了良好的互补。同时,华东师 范大学杨海波教授课题组以超分子配合物为平台,在金属大环外缘修饰 TPE 分子,利用金 属大环所带的正电荷和 AIE 活性,成功将其用于生物大分子 heparin 的检测和传感^[57]。美国 国家卫生研究院的 Chen 教授课题组将这类发光的超分子配合物用于生物成像和肿瘤抑制并 取得明显效果^[58]。



图 1-7 四苯基乙烯分子嵌入到金属大环中,环对分子转动的限制使其高效发光^[53]。 **Figure 1-7.** Turn-on fluorescence in a TPE rotor by coordination in a metallacycle matrix^[53].

由于四苯基乙烯具有普适的 AIE 机制,研究清楚其构效关系将对于 AIE 材料的理解与 开发提供指导作用。其中,既能对四苯基乙烯的分子内运动产生限制作用,又能明确其限制 的结构,并方便进一步修饰、调控与表征的体系,无疑会是研究构效关系的最佳平台。而金 属配合物体系则完全符合这些特点,尤其适合探究发光材料的光物理性质。

1.3 发光金属配合物——金属环与金属笼的设计与构筑

金属配合物是通过构筑基元之间的配位键作用形成的有序的金属有机化合物。由于配 位键良好的方向性和适中的键能,可以形成的丰富超分子结构。同时,由于其可调控的功能, 引起了人们极大的兴趣。在这些金属配合物结构中,基于铂的配位结构因其易于制备以及特 征的四边形配位模式而被广泛研究。由此构筑的二维或三维金属配合物体系,具有优良的发 光性质、灵敏的化学传感特征、主客体的捕获和释放、生物医学诊断等功能,是一类新型功 能材料。

第一个金属配合物大环结构最早由 Verkade 报道^[59]。从那以后,陆续报道了多种设计和制备金属配合物的方法^[60,61]。例如,定向键合方法(directional bonding method)^[62]、分子拼接方法(molecular paneling approach)^[63]、对称相互作用策略(symmetry interaction strategy)^[64]、和弱链接策略(weak link strategy)^[65]。到目前为止,金属配位领域已经形成了较为完善的设计原则。其中,金属中心和配体之间的配位相互作用,在结构和维度的调控中起着至关重要的作用^[66]。

受益于金属配合物框架的可修饰性强、结构多样化优点,目前研究方向已经从简单地构 筑新框架,转向系统性地调控它们的性质。在本小节,我们将主要讨论基于铂金属配位自组 装所形成的金属环以及金属笼。



1.3.1 金属环的丰富结构

金属环是二维的金属配合物,其结构简单、变化丰富。从任意一个合适的金属受体出发, 调控配体的组成,可以形成一系列金属环。因此,这一小节以经典的 60°双臂 Pt(II)受体单 元为例,介绍其对应的 120°配体的一系列拓展变化,汇总于表 1-1。

Yang 等利用铂受体 Pt1 与 120°的具有不同烷基链修饰的三苯胺双吡啶配体(N1-3)组合,以1:1的比例,分别得到了菱形金属环 M1-3。并进一步研究了三者之间分级自组装产生的纳米囊泡结构和纳米球形态的差异^[67]。

Stang 等进一步是利用配体 N4 和 N5 引入疏水的树突结构,分别制备了 Janus 型超分子 金属环 M4 和 M5。进一步,在 N5 的体系引入四臂的配体 N9,可以得到双金属环 M9。在 水介质中,由于配位相互作用和亲疏水相互作用,观察到了金属环分级自组装现象,形成微 米级的纤维状结构^[68]。

随后,Yang 等合成了新型的基于炔基铂的 N6 配体。通过与受体 Pt1 的配位自组装,制备了一系列具有不同形状和尺寸的金属环。由于金属环可以在溶液中形成分子间 Pt…Pt 和 π-π 相互作用,可以进一步分级自组装,得到对芳香化合物客体分子响应的凝胶体系^[69]。

同时, Stang 等将富勒烯修饰到配体上得到 N7 配体。在类似条件下得到了富勒烯修饰的金属环结构 M7^[70]。紧接着,用芘修饰配体,得到金属环结构 M8^[71]。

金属受体	配体	比例	金属环结构
Pt 1 $E_{15}P_{P_{1}}ONO_{2}$ PE_{13}	N1-3 R = H, OC ₄ H ₉ , OC ₈ H ₁₇ R H_{H} H_{V}	2 + 2	Metallacycle M1-3
	N4 CaH170 CAH170	2 + 2	Metallacycle M4
	$ \begin{array}{c} N5 \\ (0 - 1)^{\circ} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0$	2 + 2	Metallacycle M5

表 1-1 从 60°双臂 Pt(II)受体出发得到的一系列金属环^[66,72] Table 1-1 Pt1-based rhomboid metallacycles^[66,72]

第7页共84页



金属受体	配体	比例	金属环结构
	N6 CroHas N PF-N N	2 + 2	Metallacycle M6
	N7	2 + 2	Metallacycle M7
	NB S S S NH S NH	2 + 2	Metallacycle M8
Pt 1 Et ₁ P, ONO ₂ Pt PEt ₃ Pt ONO ₂	N5 $(-)^{\circ}_{3}$ $(-)^{\circ}_{3}$ $(-)^{\circ}_{3}$ $(-)^{\circ}_{3}$	1 + 1 + 1 + 4	Metallacycle
	N9 NJ CN		М9

1.3.2 金属笼的丰富结构

金属笼是三维的金属配合物,增加的一个维度使得其结构有序程度增加。与二维的金属 环不同,三维金属笼的构筑基元角度与尺寸需要更为精确的设计。因此,报道的结构可以分 为三棱柱型、四棱柱型和六棱柱型,以及另一些更为复杂的结构。本小结讲逐一介绍前三种 经典的金属笼结构。

1.3.2.1 三棱柱金属笼

已有报道的典型三棱柱金属笼总结如表 1-2 所示。

Han 等报道了金属笼 G1 的结构。具体而言,他们将 90°的金属受体 Pt40 与三臂配体 N61 以及双臂吡嗪配体 N62 以 6+2+3 的比例混合制备而成。并进一步研究了此金属笼体 系激发态中主客体的能量转移和电荷转移现象^[73]。

类似的金属笼 G2 的结构也被 Stang 等报道,其三棱柱结构中,90°的金属受体 Pt7 代替 了 Pt40,90°的金属受体 Pt7 代替了 Pt40,富马酸钠盐 O11 代替了吡嗪配体 N62,由于选 用金属受体及配体角度与 G1 一致,同样以 6 + 2 + 3 的比例混合制备而成。进一步,他们 研究了此体系中主客体之间的电荷转移过程^[74]。



同样类似的框架 G3 的结构被 Stang 等报道,将双吡啶配体 N56 代替了原吡嗪配体 N62, 以 6 + 2 + 3 的比例混合制备而成。在这一体系中,双吡啶配体 N56 中心存在联吡啶结构, 在组装成金属笼以后可以与金属离子进行络合。因而可以将特定离子固定到金属笼的空腔 中。因此,他们探究了此金属笼对于铁离子的响应性^[75]。

Mukherjee 等报道了一种的三棱柱金属笼 G4。具体而言,他们将手性的金属受体 *cis*-[(1*S*,2*S*)-*dch*]Pt(NO₃)₂ (Pt41) 和一个六齿配体 N63 以 3:1 的化学计量比,组装形成手性 M₁₂L₄ 形式的三棱柱。其中,G4 拥有一个内部纳米腔,可以催化硝基苯乙烯衍生物的迈克 尔加成反应^[76]。

随后, Stang 等报道了利用三臂的硼烷吡啶衍生物配体 N64 与金属铂受体 Pt7 和钌受体 Ru1 的配位自组装,分别得到了含硼的三棱柱形状金属笼 G5 和 G6。在此金属笼体系中引入氟离子,可以破环含硼的配体,从而得以进行详细的结构研究^[77]。

与此同时, Zhang 等设计了一种类似分子夹的四吡啶配体 N65 与 N66 的制备,随后分 别用它们与 180°的金属铂受体 Pt32 与 Pt42 两两组合,总共合成了四个三棱柱的金属笼 G7–G10。这一工作可得到结构弯曲的金属笼,拓展了其在主客体化学方面的应用^[78]。

最后,Hor 等通过不同的配位顺序,组装了一系列具有特定功能的基于[Pt(HL)]单元 Pt43 的三棱柱金属笼 G11。在金属笼转角处的苯基内旋转的限制赋予这些配合物良好的聚集诱导发光性能。他们进一步提出了可以利用这些有机铂三棱柱,研究构筑基元和配位顺序对光物理性质的影响^[79]。

金属受体	配体	比例	金属笼结构
Pt 40		6+2+3	Metallacage G1
Pt 7 Et ₃ POTf Et ₃ P ^P OTf	N62 N N N N N N N N N N N N N N N N N N	6+2+3	Metallacage G2
Pt 7 Et ₃ P, OTf Et ₃ P ^{Pt} OTf		3 + 2	Metallacage G3

表 1-2 三棱柱金属笼的构筑^[66,72]

Table 1-2 Metallacages with trigonal prisms^[66,72]





1.3.2.2 四棱柱金属笼

已有报道的典型四棱柱金属笼总结如表 1-3 所示。

Yan 等首先报道了四棱柱金属笼 G12 的结构。具体而言,采用四苯乙烯四吡啶衍生物 N36 作为配体构成棱柱的上下两个平面,90°的金属受体 Pt7 构筑四棱柱的八个顶点,以及 间苯二甲酸钠盐作为连接顶点的棱。由于体系中的四苯乙烯基团被框架所限制,整个金属笼 表现了较好的荧光性质。进一步将此金属笼修饰上高分子链段并改变溶剂体系,可以得到一系列波长可调的荧光金属笼 (G18)^[80]。

随后,以类似的配位框架, Sun 等通过带有各种取代基的配体 O12–15 与 N36 和 Pt7 进行配位组装,分别制备了四种具有可调性能的四棱柱金属笼(G13–16)^[81]。

基于四苯基乙烯发光金属配合物的构效关系研究



接着, Zhang 等将 **Pt7** 和羧酸盐配体 **O6** 与 **N36** 以 4 : 1 : 2 的比例混合后,获得了四棱 柱金属笼 **G17**,并进一步讨论了金属配位组装的策略^[82]。

进一步, Stang 等将两种配体构筑基元 O17 和 N36 与 Pt7 在 4:1:2 的比例混合时,形成四棱柱金属笼 G19。进一步,金属笼 G19 可以自组装形成纳米粒子,在生物诊疗中具有一定的应用前景^[58]。

类似的, Stang 等将构筑基元 O1、Pt7 和 N36 以 2:4:1 的比例混合可获得 G20。值得 注意的是, 配体 O1 为联萘酚 (BINOL) 衍生的二羧酸盐, 因此得到的金属笼具有手性^[83]。

在此之后,Yan 等分别将金属受体 Pt23-25 与 N36 以 2:1 的比例混合,制备了四棱柱 金属笼 G21 与 G22。接着,将笼 G22 的溶液用 KPF₆ 的饱和水溶液进行交换处理,制备了 金属笼 G23^[84]。

四棱柱的骨架可以进一步进行修饰。例如, Zhang 等使用 O18、Pt7 和基于 21 冠 7 结构的联吡啶配体 N67,成功在四个棱上引入冠醚组分,得到金属笼 G24。随后在体系中加入二级铵盐,可以形成超分子凝胶^[85]。

为了研究棱柱结构中不同棱的组成对金属笼发光行为的影响, Zhang 等利用 Pt7 和三个 联吡啶配体 N38、N68 和 N69, 分别合成了三个发光四棱柱 G25-27, 并在此基础上研究了 对氨基酸的传感性能^[86]。

此外,卟啉单元可用作构建四棱柱的面。例如,Yu 等通过以4:2:1 的比例混合金属受体 Pt7、羧酸盐配体 O6 和 N70 制备出四棱柱金属笼 G28^[87]。并进一步研究了基于卟啉的金属笼主体和富电子的芘分子之间的主客体络合。另外,这种主客体分子识别可用于调控向列型液晶分子行为,可以通过竞争客体的络合达到调控液晶分子中间态结构的效果。同时,卟啉单元可以与金属离子进行络合。因而引入金属铜离子与锰离子可以得到金属笼 G29 和G30^[20]。在此基于卟啉环的金属笼体系中,可以实现荧光增强、活性氧产生等特定性质。

Stang 等也报道了类似的基于卟啉环的四棱柱结构 G31 和 G32。其中,G31 由 Pt7 与 N70 和 O1 的配位组装获得,而 G32 的配体则变为 N36 与 N38。由于有 BINOL 结构,此类 金属笼均具有手性^[88]。

金属受体	配体		比例	金属笼结构
Pt 7 Et ₃ P_OTf Et ₃ P_OTf	N36		8+2+4	Metallacage
	5.0	012-15 NaCOC R = SO ₃ Na R = NO ₂ R = OMe R = NH ₂	8+2+4	012-017
		O6 NaO O NaO O	8+2+4	
			8+2+4	Metallacage G18

表 1-3 四棱柱金属笼的构筑^[66,72] Table 1-3 Metallacages with tetragonal prisms^[66,72]

第 11 页 共 84 页



金属受体	配体		比例	金属笼结构
		017 COONa	8 + 2 + 4	Metallacage G19
		O1 COONa COONa COONa	8 + 2 + 4	Metallacage G20
Pt 23-25			4 + 2	Metallacage G21-23
Pt 7 Et ₃ P, OTf Et ₃ P OTf	O18 NeOOC COONa		8 + 2 + 4	Metallacage G24
	NBOOC COONS	N38	8+2+4	
		N68	8+2+4	Metallacage G25-27
		N69 N F N F N F	8 + 2 + 4	
		N70 NH HN NH KN	8+2+4	Metallacage G28
		N71 (M = Cu) N72 (M = Mn) N N N N N N N N N	8+2+4	Metallacage G29-G30
	O1 O O COONa	N70 N N N N N N N N	8 + 2 + 4	Metallacage G31



基于四苯基乙烯发光金属配合物的构效关系研究

金属受体	配体		比例	金属笼结构
	N38 NO-ON	N36 NG G G G NG G G G	8+2+4	Metallacage G32

1.3.2.3 六棱柱金属笼

相对而言, 六棱柱金属笼结构的数量较少。已有报道的典型六棱柱金属笼总结如**表 1-4** 所示。

Chen 等利用六臂的配体六[4-(4-吡啶基乙炔基)苯基]苯(N73)、对苯二甲酸二钠(O6), 和金属受体 Pt7 制备了六棱柱金属笼 G33^[89]。进一步,他们将光敏剂八乙基卟啉(OEP)通 过主客体作用引入到金属笼的空腔中,得到 G33 ⊃ OEP。金属笼随后组装成纳米颗粒,并 用作光动力疗法,实现抗肿瘤效果。

Stang 等也报道了六棱柱 G34 的制备^[83],和先前讨论的四棱柱结构 G31 和 G32 属于同一体系。具体而言,由 Pt7 与 N73 和 O1 的配位组装获得,而由于引入了 BINOL 结构,得到的六棱柱金属笼具有手性特征。在此之后,采用配体 N74 得到相似结构 G35^[90]。

金属受体		配体	比例	金属笼结构
Pt 7 Et ₃ P, OTF Et ₃ P ^{, T} OTF	Of NaO-O NAO-O NAO		12+6+2	Metallacage G33 Metallacage
Pt 2			4 + 2	G34 Metallacage G35

表 1-4 六棱柱金属笼的构筑^[66,72]

Table 1-4 Metallacages with hexagonal prisms^[66,72]

1.4 基于四苯乙烯的金属配合物

四苯基乙烯 (TPE)及其衍生物易于合成与修饰,因此被广泛用于构建具有 AIE 特性的 发光材料^[13,91]。其中,为了增强它们的荧光强度,人们已经开发了各种策略来限制 TPE 分 子的分子内运动。首先是对 TPE 结构的共价修饰,例如通过添加大位阻的化学基团并进行 环化反应来完成的修饰,用于限制分子内运动。此外,大部分的文献均采用非共价键作用进 行调节,例如氢键^[92]、主客体相互作用^[48]、亲疏水相互作用^[50]和配位相互作用^[93]等。其中, 金属配合物的自组装结构一方面提供了阻碍 TPE 分子运动的结构刚性,另一方面具有良好





的溶解性以保证它们的离散性。因此,这种独特的优点有助于我们对其进行溶剂相的表征,同时基于其结构进行模块化设计。

在本小结中,我们将介绍四苯乙烯与金属环/金属笼相结合的研究工作。将这两个概念 融合在一起,目前的研究主要集中在溶液和聚集两种状态下的荧光行为,以及它们对不同溶 剂的响应程度。本章所介绍的发光金属环与金属笼不仅为聚集诱导发光的机制理解和实际 应用提供了支持,而且为金属-有机发光材料的设计与调控奠定了基础。

1.4.1 基于四苯乙烯的发光金属环

金属环是一种离散的二维超分子结构,通常由有机配体和金属受体通过金属配位键自 组装而成。由于大量金属和有机配体可以与配位驱动的自组装策略兼容,自 Stang^[94]和 Fujita^[95]的开创性工作以来,已报道了许多的离散金属环结构。其中,光物理性质的调控是 其研究要点。此外,调控金属-配体电荷转移过程,以及微调配体与受体的形状和大小、荧 光基团数量,可以制备具有特定的光物理性质的金属环。

Yan 等将 120°基于四苯乙烯基的双吡啶配体 1 分别与角度为 60°、120°和 180°的有机铂 受体结合,以接近定量的产率得到一系列不同大小与形状的金属环^[96]。与四苯乙烯构筑基 元相比,这些金属环的摩尔吸收系数相对较高。由于四苯乙烯配体中引入了两个可自由转动 的苯环,每个组装体仅仅显示出微弱的荧光。通过向体系中加入不良溶剂迫使金属环聚集, 它们均表现出了明显的 AIE 行为,荧光强度和量子效率显著增加。其中,量子效率的增加 趋势与金属环的形状和大小的变化一致。



图 1-8 由 TPE 配体与不同金属受体配位组装而成的金属环结构^[96]。 **Figure 1-8**. Self-assembly of TPE-based donor with various acceptors to give metallacycles^[96].



在上述金属环体系中,仅仅配体带有 TPE 单元,起到了聚集态下高效发光的作用。而 金属受体仅仅起到连接配体的作用,不具备荧光性质。进一步的,Yan 等将金属受体也修饰 上 TPE 单元。首先,从 2Br-TPE 前驱体开始,分两步合成了第一类四苯乙烯基的双臂 Pt(II) 受体,然后利用金属配位自组装法制备配体与受体均为 TPE 基的六边形金属环。这种独特 的结构在分子聚集时具有明显的荧光增强现象^[97]。



图 1-9 配体和金属受体均由 TPE 所修饰的金属环结构^[97]。 **Figure 1-9**. Self-assembly of TPE-based donor with TPE-based acceptors to give hexagons^[97].

上述报道的基于四苯乙烯的金属环,TPE 单元不能很好的被框架限制。根据 AIE 的产 生机制,当 AIE 荧光基团与不同形状的金属环结合时,由于金属环结构的限制程度不同, 它们的光物理行为会发生显著变化。Yan 等进一步采用多组分配位自组装策略,采用基于 TPE 的四吡啶配体作为两个金属环间的桥连单元,合成了双菱形金属环和双三角形金属环 ^[98]。两个金属环具有不同形状以及不同 TPE 单元限制方式,在此基础上进一步探究光物理 性质。

由于 TPE 分子的四个苯环都与 Pt(II)受体相连,因此在平面配位框架中分子内转动受限。在 340 nm 附近,两个金属环均显示出非常相似的紫外-可见光吸收带。两者的荧光光谱 带集中在 510 nm 附近,量子效率分别为 0.24%(双菱形)和 0.88%(双三角形),均高于 自由 TPE 配体。然而,加入不良溶剂形成聚集体后,双菱形金属环的荧光强度显著增加了 45 倍,而双三角形金属环的荧光强度只增加了 4.2 倍。固态下的量子产率也得到了类似的 结果。双菱形和双三角形金属环的量子效率分别为 14.6%和 2.5%。这种显著的差异被归因 于三角形结构的稳定性。在其中,与双菱形结构相比,双三角形对分子内运动施加了更多的 限制,导致了更高的量子效率。PM6 计算得到的苯环翻转的活化势垒也支持了这一现象。 双菱形金属环的翻转能垒比双三角形金属环低 4.3 kJ/mol,这与溶液中双三角形金属环的量子效率和荧光强度高于双菱形金属环的结果一致。然而,在固态下,由于更好的结构灵活性,双菱形金属环表现出更高的量子效率。因为金属环之间可以更紧密的堆积。





图 1-10 具有不同形状以及不同 TPE 单元限制方式的金属环结构^[98]。 Figure 1-10. Self-assembly of TPE-based metallacycles of rhomboid, triangle, double rhomboid, and double triangle^[98].

至此,我们分析了一个完整的四苯乙烯金属环的体系,从结构设计到光物理性质探究 再到体系拓展,这一组体系为第二章"基于四苯乙烯发光金属环的构效关系研究"提供了 借鉴思路。

1.4.2 基于四苯乙烯的发光金属笼

由于增加了一个设计维度,三维金属笼的光物理性质比二维金属环更丰富。通过结构设计的模块化,金属笼可以作为一个通用平台,研究来自金属受体、有机配体、主客体化学、框架刚性和构筑基元之间电子转移过程等各种光物理行为。

Stang 等设计并制备了一种由四(4-吡啶基苯基)乙烯 (tetra-(4-pyridylphenyl)ethylene, TPPE)的[2+4+8]配位组装形成的四棱柱金属笼^[80]。配体 TPPE 由于基团的自由分子内运 动,在二氯甲烷溶剂中观察不到荧光现象。然而,将 TPPE 配体嵌入到刚性金属笼中,会在 产生明亮的黄色荧光,其量子效率 ϕ_F 值为 10.8%。游离的 TPPE 配体和金属笼的荧光行为 之间的鲜明对比表明,将 TPE 基团固定在金属笼内是抑制分子内运动的有效方法,从而产 生荧光现象。

此外,随着溶液中不良溶剂正己烷相对含量的增加,金属笼逐渐聚集,**Φ**_F值从 10.8% 持续增加到 51.3%,并伴随着荧光颜色从黄色到淡蓝色的变化。这一观察结果表明,金属笼 仍然具有 AIE 活性,通过聚集过程中进一步的 TPE 构象限制作用而产生荧光增强,从而保 持了高浓度状态下的荧光行为。

同时,修饰的 PEG 链赋予金属笼在从相对非极性 CCl4 到高极性 MeOH 的各种溶剂中 的不同溶解度,从而导致可调的荧光颜色。其中,金属笼在四氢呋喃中部分聚集时表现出不 寻常的白光荧光。在 CIE 图中坐标(0.313,0.344),与纯白光的坐标(0.333,0.333)接近。 这种来自离散金属笼的白光的部分 AIE 的潜在机制不同于传统的白光荧光材料,后者在大 多数情况下需要两种或多种组分。因此,这一方案补充了当前的单组分白光荧光材料的研究 空白,并代表了一种设计新型荧光材料的方法。





图 1-11 由 TPE 修饰的配体与金属受体组装而成的四棱柱金属笼结构^[80]。 Figure 1-11. Self-assembly of TPE-based metallacages via rational design of building blocks^[80].

此外,Yan 等受到绿色荧光蛋白 (green fluorescent protein, GFP)的启发,合成了两种 不同的外功能化和内功能化 TPE 的金属笼^[99]。由于金属笼的限制作用,在稀溶液条件下, 纳米球比相应的 TPE 配体具有更强的荧光强度。同时,与外功能化 TPE 的结构相比,内功 能化 TPE 的球体能够更加封闭的 TPE 单元,导致其分子内转动更加受限制,从而具有相对 更强的荧光。这一工作代表了一种人造 GFP 材料的潜在方法。同时,在金属配合物平台上 构筑并探究不同 TPE 限制方式与荧光行为之间的关系。这一组体系为第三章"基于四苯乙 烯发光金属笼的构效关系研究"提供了借鉴思路。



图 1-12 具有内、外两种不同 TPE 限制方式的球状金属笼结构^[99]。 Figure 1-12. Metallacages with *endo*- and *exo*- functionalized TPE units^[99].

1.4.3 基于四苯乙烯金属配合物的光物理性质调控

金属配合物的结构多样性和易修饰性使得其能够作为一个良好的平台,便于我们去系 统地研究影响其光物理性质的因素。这些因素包括外部因素,例如溶剂、温度和压力,以及 源自金属笼设计的内部因素,例如结构刚性、抗衡离子以及与金属笼中其他组分的相互作 用。

1.4.3.1 溶剂效应

金属笼在特定溶剂中的溶解度决定了金属笼的物理状态,从而显著影响其发光性能。一般而言,添加不良溶剂会导致金属笼的聚集,这可以使用扫描电镜或透射电镜技术进行观察。



例如,上文介绍的由 Stang 等制备的通过 TPPE 配位组装形成的四棱柱金属笼,当正己 烷含量增加到 40% 时,金属笼的平均粒径从 12.54 nm 增加到 255 nm。进一步将正己烷含 量提高到 60%,金属笼会聚集成纳米颗粒;当正己烷含量超过 60%时,纳米颗粒会演变成 规则的纳米球。这些形态变化代表了更紧密的分子间聚集。与离散的刚性金属笼相比,聚集 态时对 TPE 构象的进一步限制使得荧光强度增加并蓝移。在正己烷含量为 90%时,量子产 率比原先离散金属笼高近 4.8 倍,表明它们固有的 AIE 特性。这是由于这些 TPE 单元在经 历溶剂诱导的聚集后进一步抑制了它们的分子内运动^[80]。

除了不良溶剂引起的分子聚集外,不同溶剂中,TPE 单元可能具有的不同构象。例如, 在不同溶剂中共轭程度的改变,从而影响荧光波长和强度^[100]。例如,同样在此 TPPE 体系 中,向丙酮溶液中加入水时,荧光更强且蓝移程度最大。这些变化归因于 TPPE 配体的疏水 性,它在水中变得扭曲,降低了它们的共轭程度。

此外,溶剂极性是影响 AIE 活性金属笼的光物理性质的另一个关键因素,因为它影响 金属笼各组分之间的能量转移过程,比如 AIE 基团和金属中心之间电荷转移的过程。例如, 金属笼在从相对非极性 CCl4 过渡到高极性 MeOH 或者水作溶剂时,表现出不规则的荧光强 度和波长的差异^[86]。这是因为,金属笼在特定溶剂中的溶解度起到了调控光物理性质的作 用。另一方面,溶剂极性会对金属笼内的金属配体电荷转移过程(MLCT)产生影响。一般 而言,更高的极性导致更强的 MLCT 过程,从而导致荧光效率的下降。





Figure 1-13. Photographs of metallacage in CH₂Cl₂/hexane mixtures with different fractions of hexane on excitation (a), and in different solvents (b). Maximum emission intensity (c) and quantum yields (d) in CH₂Cl₂/hexane mixtures^[80].

1.4.3.2 温度效应

温度影响 TPE 单元的分子内运动并改变源自其 AIE 行为的荧光强度。一般来说,降低 金属配合物溶液的温度会显著限制 TPE 单元的旋转,从而减少非辐射跃迁途径,并增荧光。 例如,当用液氮将金属笼冷却到 77 K 时,可以观察到荧光强度的增加^[101]。相反,温度的逐 渐升高则会导致金属笼荧光强度的降低。



另一方面,过高的温度可能导致金属配位键的部分解离,也会导致荧光减弱^[102]。

1.4.3.3 外界压力

基于 TPE 的金属配合物的一个显著特征是它们在固态下的强荧光,因为固态下分子间的堆积会抑制分子内运动。然而,在施加外界压力时,分子堆积会发生变化并改变荧光行为^[102]。

Li 等报道了一种由 TPE 的三联吡啶配体和锌离子组装而成的金属笼,其荧光强度随着 压力从 0 增加到 1.10 GPa 而增加,但随着压力逐渐增加到 6.32 GPa 而猝灭^[101]。因此,在低 压范围内增加压力可能会进一步抑制 TPE 单元的分子内运动,但由于增强的偶极-偶极相互 作用,过大的压力最终会导致猝灭。这种荧光材料的机械响应性的原理仍是改变 TPE 分子 的构象,并可用于制造用作机械变色传感器。



图 1-14 通过外界压力调控金属笼的荧光行为[101]。

Figure 1-14. TPE-based metallacages with tunable fluorescence via changing external hydrostatic pressure from 0 to 1.10 GPa^[101].

1.4.3.4 结构刚性

AIE 活性金属笼的结构刚性是影响其光物理行为的主要内部因素。例如,在构筑基元配体中引入额外的炔基会提高配体的刚性,使得金属笼显示出更强的荧光。此外,通过混合不同刚性的配体来制造杂化金属笼,可以得到一系列具有不同比例的金属配合物,其中更高程度的结构刚性会使得对 TPE 单元具有更强的荧光^[98]。

另一种提高结构刚性的策略是减小聚集状态下离散金属笼之间的距离。例如,将 TPEE 单元固定在扭曲与共轭结构较小的状态下,可以表现出更高的荧光量子效率^[103]。

1.4.3.5 抗衡阴离子效应

在大多数情况下,由于使用金属离子或有机金属化合物作为构筑基元,自组装得到的金 属环或金属笼往往是阳离子形式。因此,体系存在阴离子以平衡金属笼的总电荷。

阴离子的不同会显著影响金属配合物的溶解度,甚至可以影响自组装的结构结果。在聚 集状态下,阴离子也进一步影响体系的堆积。对于发光金属笼,Yan等探究了阴离子 NO₃⁻, OTf 和 PF₆-对金属配合物的光物理性质影响^[97]。其摩尔吸收系数、荧光强度和量子效率遵 循 PF₆⁻ > OTf > NO₃⁻的递减顺序。这种现象是由于它们在结构中具有不同的抗衡离子,导 致了溶解度之间的差异。



1.5 本论文的研究意义和主要内容

基于以上文献调研和分析,我们发现大多研究都是针对如何实现 AIE 活性分子在稀溶 液下发光,从而创制出与聚集诱导发光互补的发光行为。这些研究推动了聚集诱导发光领域 的发展。反过来,AIE 活性分子的发光行为如何更好地帮助(1)开发和利用超分子组装体的结 构特点;(2)深入理解 AIE 活性分子在超分子组装体中构象与光学性质关系等方面却不清晰。 本论文设计基于 TPE 分子的组装基元,通过协同研究金属配合物中 TPE 基团的精细结构与 伴随的发光行为之间的关系,阐明上述科学问题,提出新的超分子方法和概念,从而为构建 新型高效发光的超分子配合物和深入理解 AIE 活性分子的发光机制和行为提供理论支持。

在本论文的设计中,我们采用四苯乙烯 TPE 的吡啶衍生物为基本构筑基元,通过金属 配位驱动的自组装策略构筑超分子金属配合物,并探索 TPE 基团的精细结构和材料荧光行 为之间的构效关系。主要包括以下两个方面的研究内容:

在第一部分,我们基于四苯基乙烯基发光金属环研究构效关系。我们尝试构筑出两个离散的金属环。在其中一个金属环中,悬挂的苯环完全处于环外,TPE单元为顺式结构;在另一个金属环中,有一半苯环处于金属环内,TPE单元为反式结构。在此基础上,我们研究两个金属环的荧光性质、AIE 性质与潜在的化学传感行为,从而探究 TPE 构象与发光行为之间的关系。

在第二部分,我们基于四苯基乙烯基发光金属笼研究构效关系。我们将体系从二维拓展 至三维。合成三种不同尺寸和张力的 TPE 金属笼。在笼张力的影响下,TPE 配体的构象在 基态和激发态下均可受到不同程度抑制,其构象的不同会诱导发出不同颜色的荧光。设计这 类离散金属笼有助于单独分析 TPE 配体在特定发光颜色下的分子构象,为建立 AIE 分子发 光颜色和分子构象的一一对应关系提供思路。

参考文献

[1] Slater A G, Cooper A I. Function-Led Design of New Porous Materials[J]. Science, 2015, 348(6238): aaa8075.

[2] Wang S, Xu J, Wang W, et al. Skin Electronics from Scalable Fabrication of an Intrinsically Stretchable Transistor Array[J]. Nature, 2018, 555(7694): 83-88.

[3] Bandodkar A J, López C S, Mohan A M V, et al. All-Printed Magnetically Self-Healing Electrochemical Devices[J]. Sci Adv, 2016, 2(11): e1601465.

[4] Zhang Z, Guo K, Li Y, et al. A Colour-Tunable, Weavable Fibre-Shaped Polymer Light-Emitting Electrochemical Cell[J]. Nat Photonics, 2015, 9(4): 233-238.

[5] Ashton T D, Jolliffe K A, Pfeffer F M. Luminescent Probes for the Bioimaging of Small Anionic Species in Vitro and in Vivo[J]. Chem Soc Rev, 2015, 44(14): 4547-4595.

[6] Chen C-T. Evolution of Red Organic Light-Emitting Diodes: Materials and Devices[J]. Chem Mater, 2004, 16(23): 4389-4400.

[7] Hoeben F J, Jonkheijm P, Meijer E, et al. About Supramolecular Assemblies of Π-Conjugated Systems[J]. Chem Rev, 2005, 105(4): 1491-1546.

[8] Zhang X, Rehm S, Safont-Sempere M M, et al. Vesicular Perylene Dye Nanocapsules as Supramolecular Fluorescent Ph Sensor Systems[J]. Nat Chem, 2009, 1(8): 623-629.

[9] Ma Y, Marszalek T, Yuan Z, et al. A Crown Ether Decorated Dibenzocoronene Tetracarboxdiimide Chromophore: Synthesis, Sensing, and Self - Organization[J]. Chem-Asian J, 2015, 10(1): 139-143.



[10] Luo J, Xie Z, Lam J W, et al. Aggregation-Induced Emission of 1-Methyl-1, 2, 3, 4, 5-Pentaphenylsilole[J]. Chem Commun, 2001, 18: 1740-1741.

[11] Mei J, Hong Y, Lam J W, et al. Aggregation - Induced Emission: The Whole Is More Brilliant Than the Parts[J]. Adv Mater, 2014, 26(31): 5429-5479.

[12] Mei J, Leung N L, Kwok R T, et al. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar![J]. Chem Rev, 2015, 115(21): 11718-11940.

[13] Zhao Z, Lam J W, Tang B Z. Tetraphenylethene: A Versatile Aie Building Block for the Construction of Efficient Luminescent Materials for Organic Light-Emitting Diodes[J]. J Mater Chem, 2012, 22(45): 23726-23740.

[14] Stang P J. Abiological Self-Assembly Via Coordination: Formation of 2d Metallacycles and 3d Metallacages with Well-Defined Shapes and Sizes and Their Chemistry. ACS Publications, 2012.

[15] Cook T R, Stang P J. Recent Developments in the Preparation and Chemistry of Metallacycles and Metallacages Via Coordination[J]. Chem Rev, 2015, 115(15): 7001-7045.

[16] Yoshizawa M, Tamura M, Fujita M. Diels-Alder in Aqueous Molecular Hosts: Unusual Regioselectivity and Efficient Catalysis[J]. Science, 2006, 312(5771): 251-254.

[17] Ye Y, Lin Z, Jin W, et al. Self-Assembly of Mechanically Interlocked Structures Via Metal-Mediated Coordination Cooperating with Host-Guest Recognition[J]. Prog Chem, 2015, 27(6): 763.

[18] Martí-Centelles V, Lawrence A L, Lusby P J. High Activity and Efficient Turnover by a Simple, Self-Assembled "Artificial Diels–Alderase"[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(8): 2862-2868.

[19] Datta S, Saha M L, Stang P J. Hierarchical Assemblies of Supramolecular Coordination Complexes[J]. Acc Chem Res, 2018, 51(9): 2047-2063.

[20] Yu G, Yu S, Saha M L, et al. A Discrete Organoplatinum (Ii) Metallacage as a Multimodality Theranostic Platform for Cancer Photochemotherapy[J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 1-18.

[21] Förster T, Kasper K. Ein Konzentrationsumschlag Der Fluoreszenz Des Pyrens[J]. Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1955, 59(10): 976-980.

[22] Thomas S W, Joly G D, Swager T M. Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers[J]. Chem Rev, 2007, 107(4): 1339-1386.

[23] Sensors F. Biosensors; Thompson, Rb, Ed[J]. CRC: Boca Raton, FL, 2006.

[24] Chen L, Xu S, Mcbranch D, et al. Tuning the Properties of Conjugated Polyelectrolytes through Surfactant Complexation[J]. J Am Chem Soc, 2000, 122(38): 9302-9303.

[25] Hecht S, Fréchet J M. Dendritic Encapsulation of Function: Applying Nature's Site Isolation Principle from Biomimetics to Materials Science[J]. Angew Chem Int Ed, 2001, 40(1): 74-91.

[26] Taylor P N, O'connell M J, Mcneill L A, et al. Insulated Molecular Wires: Synthesis of Conjugated Polyrotaxanes by Suzuki Coupling in Water[J]. Angew Chem Int Ed, 2000, 39(19): 3456-3460.

[27] Wang J, Zhao Y, Dou C, et al. Alkyl and Dendron Substituted Quinacridones: Synthesis, Structures, and Luminescent Properties[J]. J Phys Chem B, 2007, 111(19): 5082-5089.

[28] Nguyen B T, Gautrot J E, Ji C, et al. Enhancing the Photoluminescence Intensity of Conjugated Polycationic Polymers by Using Quantum Dots as Antiaggregation Reagents[J]. Langmuir, 2006, 22(10): 4799-4803.

[29] Wang M, Zhang G, Zhang D, et al. Fluorescent Bio/Chemosensors Based on Silole and Tetraphenylethene Luminogens with Aggregation-Induced Emission Feature[J]. J Mater Chem, 2010, 20(10): 1858-1867.

[30] Dong Y, Lam J W, Qin A, et al. Aggregation-Induced Emissions of Tetraphenylethene Derivatives and Their Utilities as Chemical Vapor Sensors and in Organic Light-Emitting Diodes[J]. Appl Phys Lett,



2007, 91(1): 011111.

[31] Zeng Q, Li Z, Dong Y, et al. Fluorescence Enhancements of Benzene-Cored Luminophors by Restricted Intramolecular Rotations: Aie and Aiee Effects[J]. Chem Commun, 2007, 1: 70-72.

[32] Tong H, Hong Y, Dong Y, et al. Color-Tunable, Aggregation-Induced Emission of a Butterfly-Shaped Molecule Comprising a Pyran Skeleton and Two Cholesteryl Wings[J]. J Phys Chem B, 2007, 111(8): 2000-2007.

[33] Tong H, Dong Y, Hong Y, et al. Aggregation-Induced Emission: Effects of Molecular Structure, Solid-State Conformation, and Morphological Packing Arrangement on Light-Emitting Behaviors of Diphenyldibenzofulvene Derivatives[J]. J Phys Chem C, 2007, 111(5): 2287-2294.

[34] Chen J, Xu B, Ouyang X, et al. Aggregation-Induced Emission of Cis, Cis-1, 2, 3, 4-Tetraphenylbutadiene from Restricted Intramolecular Rotation[J]. J Phys Chem A, 2004, 108(37): 7522-7526.

[35] Chen J, Law C, Lam J, et al. Id 835 Williams, D. Zhu and Bz Tang[J]. Chem. Mater, 2003, 15: 1535-1546.

[36] 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]. J Am Chem Soc, 2015, 137(26): 8509-8520.

[37] Hong Y, Lam J W, Tang B Z. Aggregation-Induced Emission: Phenomenon, Mechanism and Applications[J]. Chem Commun, 2009, (29): 4332-4353.

[38] Zhang S, Qin A, Sun J, et al. Mechanism Study of Aggregation-Induced Emission[J]. Prog Chem, 2011, 23(4): 623.

[39] Li Z, Qin A. Diverge from the Norm[J]. Nat Sci Rev, 2014, 1(1): 22-24.

[40] He Z, Shan L, Mei J, et al. Aggregation-Induced Emission and Aggregation-Promoted Photochromism of Bis (Diphenylmethylene) Dihydroacenes[J]. Chem Sci, 2015, 6(6): 3538-3543.

[41] Zhang L, Yu X, Zhang L, et al. A Simple and Practical Catalytic Electron Transfer System Composed of Ticl 4 and Metallic Yb: Application in Carbonyl Olefination and Insight into the Mechanism[J]. Org Chem Front, 2014, 1(8): 929-935.

[42] Wang W, Lin T, Wang M, et al. Aggregation Emission Properties of Oligomers Based on Tetraphenylethylene[J]. J Phys Chem B, 2010, 114(18): 5983-5988.

[43] Tezuka Y, Hashimoto A, Ushizaka K, et al. Generation and Reactions of Novel Copper Carbenoids through a Stoichiometric Reaction of Copper Metal with Gem-Dichlorides in Dimethyl Sulfoxide[J]. J Org Chem, 1990, 55(1): 329-333.

[44] Schreivogel A, Maurer J, Winter R, et al. Synthesis and Electrochemical Properties of Tetrasubstituted Tetraphenylethenes. Wiley Online Library, 2006.

[45] Hua G, Li Y, Slawin A M, et al. Stereoselective Synthesis of Olefins by a Reductive Coupling Reaction[J]. Dalton T, 2007, (15): 1477-1480.

[46] Okuma K, Kojima K, Oyama K, et al. Selenobenzophenones and Diazoalkanes: Isolation of Tetraarylethylenes by the Reaction of Benzophenone Hydrazones with Diselenium Dibromide[J]. Eur J Org Chem, 2004, 2004(4): 820-825.

[47] Nadri S, Joshaghani M, Rafiee E. Catalytic Performance of a Phosphapalladacycle Bearing a Biphenyl Moiety, Possessing an Sp3 C- Pd Bond, toward the Heck Coupling Reaction[J]. Organometallics, 2009, 28(21): 6281-6287.

[48] Shustova N B, Mccarthy B D, Dinca M. Turn-on Fluorescence in Tetraphenylethylene-Based Metal– Organic Frameworks: An Alternative to Aggregation-Induced Emission[J]. J Am Chem Soc, 2011,



133(50): 20126-20129.

[49] Wei Z, Gu Z-Y, Arvapally R K, et al. Rigidifying Fluorescent Linkers by Metal–Organic Framework Formation for Fluorescence Blue Shift and Quantum Yield Enhancement[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(23): 8269-8276.

[50] Zhang M, Feng G, Song Z, et al. Two-Dimensional Metal–Organic Framework with Wide Channels and Responsive Turn-on Fluorescence for the Chemical Sensing of Volatile Organic Compounds[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(20): 7241-7244.

[51] Ma L, Feng X, Wang S, et al. Recent Advances in Aiegen-Based Luminescent Metal–Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks[J]. Mater Chem Front, 2017, 1(12): 2474-2486.

[52] Zhao J, Yang D, Zhao Y, et al. Anion - Coordination - Induced Turn - on Fluorescence of an Oligourea - Functionalized Tetraphenylethene in a Wide Concentration Range[J]. Angew Chem Int Ed, 2014, 126(26): 6750-6754.

[53] Lou X Y, Yang Y W. Manipulating Aggregation - Induced Emission with Supramolecular Macrocycles[J]. Adv Opt Mater, 2018, 6(22): 1800668.

[54] Xu L, Jiang L, Drechsler M, et al. Self-Assembly of Ultralong Polyion Nanoladders Facilitated by Ionic Recognition and Molecular Stiffness[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(5): 1942-1947.

[55] Yu G, Tang G, Huang F. Supramolecular Enhancement of Aggregation-Induced Emission and Its Application in Cancer Cell Imaging[J]. J Mater Chem C, 2014, 2(32): 6609-6617.

[56] Peng H-Q, Xu J-F, Chen Y-Z, et al. Water-Dispersible Nanospheres of Hydrogen-Bonded Supramolecular Polymers and Their Application for Mimicking Light-Harvesting Systems[J]. Chem Commun, 2014, 50(11): 1334-1337.

[57] Chen L-J, Ren Y-Y, Wu N-W, et al. Hierarchical Self-Assembly of Discrete Organoplatinum (Ii) Metallacycles with Polysaccharide Via Electrostatic Interactions and Their Application for Heparin Detection[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(36): 11725-11735.

[58] Yu G, Cook T R, Li Y, et al. Tetraphenylethene-Based Highly Emissive Metallacage as a Component of Theranostic Supramolecular Nanoparticles[J]. Proc Nat Acad Sci, 2016, 113(48): 13720-13725.

[59] Stricklen P, Verkade J. Novel Homo and Heterometallic Coordination Macrocycles[J]. J Am Chem Soc, 1983, 105(8): 2494-2495.

[60] Bloch W M, Clever G H. Integrative Self-Sorting of Coordination Cages Based on 'Naked'metal Ions[J]. Chem Commun, 2017, 53(61): 8506-8516.

[61] Zhang Y-Y, Gao W-X, Lin L, et al. Recent Advances in the Construction and Applications of Heterometallic Macrocycles and Cages[J]. Coord Chem Rev, 2017, 344: 323-344.

[62] Caulder D L, Raymond K N. Supermolecules by Design[J]. Acc Chem Res, 1999, 32(11): 975-982.[63] Fujita M, Tominaga M, Hori A, et al. Coordination Assemblies from a Pd (Ii)-Cornered Square Complex[J]. Acc Chem Res, 2005, 38(4): 369-378.

[64] Stang P J, Olenyuk B. Self-Assembly, Symmetry, and Molecular Architecture: Coordination as the Motif in the Rational Design of Supramolecular Metallacyclic Polygons and Polyhedra[J]. Acc Chem Res, 1997, 30(12): 502-518.

[65] Oliveri C G, Ulmann P A, Wiester M J, et al. Heteroligated Supramolecular Coordination Complexes Formed Via the Halide-Induced Ligand Rearrangement Reaction[J]. Acc Chem Res, 2008, 41(12): 1618-1629.

[66] Chakrabarty R, Mukherjee P S, Stang P J. Supramolecular Coordination: Self-Assembly of Finite Two-and Three-Dimensional Ensembles[J]. Chem Rev, 2011, 111(11): 6810-6918.

[67] Huo G-F, Shi X, Tu Q, et al. Radical-Induced Hierarchical Self-Assembly Involving Supramolecular



Coordination Complexes in Both Solution and Solid States[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(40): 16014-16023.

[68] Wang W, Zhou Z, Zhou J, et al. Self-Assembled Amphiphilic Janus Double Metallacycle[J]. Inorg Chem, 2019, 58(11): 7141-7145.

[69] Jiang B, Zhang J, Zheng W, et al. Construction of Alkynylplatinum (II) Bzimpy - Functionalized Metallacycles and Their Hierarchical Self - Assembly Behavior in Solution Promoted by Pt… Pt and π - π Interactions[J]. Chem-Eur J, 2016, 22(41): 14664-14671.

[70] Neti V S P K, Saha M L, Yan X, et al. Coordination-Driven Self-Assembly of Fullerene-Functionalized Pt (Ii) Metallacycles[J]. Organometallics, 2015, 34(20): 4813-4815.

[71] Kobayashi S, Saha M L, Stang P J. Pyrene Functionalized Metallosupramolecular Rhomboids and Their Photophysical Properties[J]. J Organomet Chem, 2017, 847: 294-297.

[72] Sun Y, Chen C, Liu J, et al. Recent Developments in the Construction and Applications of Platinum-Based Metallacycles and Metallacages Via Coordination[J]. Chem Soc Rev, 2020, 49(12): 3889-3919.

[73] Zhang R-L, Yang Y, Yang S-Q, et al. Unveiling Excited State Energy Transfer and Charge Transfer in a Host/Guest Coordination Cage[J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20(4): 2205-2210.

[74] Yang Y, Chen J-S, Liu J-Y, et al. Photophysical Properties of a Post-Self-Assembly Host/Guest Coordination Cage: Visible Light Driven Core-to-Cage Charge Transfer[J]. J Phys Chem Lett, 2015, 6(10): 1942-1947.

[75] He Z, Li M, Que W, et al. Self-Assembly of Metal-Ion-Responsive Supramolecular Coordination Complexes and Their Photophysical Properties[J]. Dalton T, 2017, 46(10): 3120-3124.

[76] Bhat I A, Devaraj A, Howlader P, et al. Preparation of a Chiral Pt 12 Tetrahedral Cage and Its Use in Catalytic Michael Addition Reaction[J]. Chem Commun, 2018, 54(38): 4814-4817.

[77] Ryu J Y, Lee J M, Van Nghia N, et al. Supramolecular Pt (Ii) and Ru (Ii) Trigonal Prismatic Cages Constructed with a Tris (Pyridyl) Borane Donor[J]. Inorg Chem, 2018, 57(18): 11696-11703.

[78] Zhang M, Xu H, Wang M, et al. Platinum (Ii)-Based Convex Trigonal-Prismatic Cages Via Coordination-Driven Self-Assembly and C60 Encapsulation[J]. Inorg Chem, 2017, 56(20): 12498-12504.
[79] Liu N, Lin T, Wu M, et al. Suite of Organoplatinum (Ii) Triangular Metallaprism: Aggregation-Induced Emission and Coordination Sequence Induced Emission Tuning[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(24): 9448-9452.

[80] Yan X, Cook T R, Wang P, et al. Highly Emissive Platinum(II) Metallacages[J]. Nat Chem, 2015, 7(4): 342-348.

[81] Sun Y, Yao Y, Wang H, et al. Self-Assembly of Metallacages into Multidimensional Suprastructures with Tunable Emissions[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(40): 12819-12828.

[82] Zhang M, Saha M L, Stang P J. Self-Sorting of Multicomponent Pt (II) Metallacages[J]. Struct Chem, 2017, 28(2): 453-459.

[83] Ye Y, Cook T R, Wang S-P, et al. Self-Assembly of Chiral Metallacycles and Metallacages from a Directionally Adaptable Binol-Derived Donor[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(37): 11896-11899.

[84] Yan X, Wang M, Cook T R, et al. Light-Emitting Superstructures with Anion Effect: Coordination-Driven Self-Assembly of Pure Tetraphenylethylene Metallacycles and Metallacages[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(13): 4580-4588.

[85] Lu C, Zhang M, Tang D, et al. Fluorescent Metallacage-Core Supramolecular Polymer Gel Formed by Orthogonal Metal Coordination and Host–Guest Interactions[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(24): 7674-7680.

[86] Zhang M, Saha M L, Wang M, et al. Multicomponent Platinum (Ii) Cages with Tunable Emission




and Amino Acid Sensing[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(14): 5067-5074.

[87] Yu G, Ye Y, Tong Z, et al. A Porphyrin - Based Discrete Tetragonal Prismatic Cage: Host - Guest Complexation and Its Application in Tuning Liquid - Crystalline Behavior[J]. Macromol Rapid Commun, 2016, 37(18): 1540-1547.

[88] Givelet C C, Dron P I, Wen J, et al. Challenges in the Structure Determination of Self-Assembled Metallacages: What Do Cage Cavities Contain, Internal Vapor Bubbles or Solvent and/or Counterions?[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(20): 6676-6687.

[89] Yu G, Zhu B, Shao L, et al. Host– Guest Complexation-Mediated Codelivery of Anticancer Drug and Photosensitizer for Cancer Photochemotherapy[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2019, 116(14): 6618-6623.

[90] Zhou Z, Hauke C E, Song B, et al. Understanding the Effects of Coordination and Self-Assembly on an Emissive Phenothiazine[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(8): 3717-3722.

[91] Feng H-T, Yuan Y-X, Xiong J-B, et al. Macrocycles and Cages Based on Tetraphenylethylene with Aggregation-Induced Emission Effect[J]. Chem Soc Rev, 2018, 47(19): 7452-7476.

[92] Zhao Z, Chen S, Deng C, et al. Construction of Efficient Solid Emitters with Conventional and Aie Luminogens for Blue Organic Light-Emitting Diodes[J]. J Mater Chem, 2011, 21(29): 10949-10956.

[93] Feng H-T, Lam J W, Tang B Z. Self-Assembly of Aiegens[J]. Coord Chem Rev, 2020, 406: 213142.

[94] Olenyuk B, Whiteford J A, FechtenkoÈtter A, et al. Self-Assembly of Nanoscale Cuboctahedra by Coordination Chemistry[J]. Nature, 1999, 398(6730): 796-799.

[95] Takeda N, Umemoto K, Yamaguchi K, et al. A Nanometre-Sized Hexahedral Coordination Capsule Assembled from 24 Components[J]. Nature, 1999, 398(6730): 794-796.

[96] Yan X, Wang H, Hauke C E, et al. A Suite of Tetraphenylethylene-Based Discrete Organoplatinum(Ii) Metallacycles: Controllable Structure and Stoichiometry, Aggregation-Induced Emission, and Nitroaromatics Sensing[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(48): 15276-15286.

[97] Yan X, Wang M, Cook T R, et al. Light-Emitting Superstructures with Anion Effect: Coordination-Driven Self-Assembly of Pure Tetraphenylethylene Metallacycles and Metallacages[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(13): 4580-4588.

[98] Zhou Z, Yan X, Saha M L, et al. Immobilizing Tetraphenylethylene into Fused Metallacycles: Shape Effects on Fluorescence Emission[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(40): 13131-13134.

[99] Yan X, Wei P, Liu Y, et al. Endo-and Exo-Functionalized Tetraphenylethylene M12l24 Nanospheres: Fluorescence Emission inside a Confined Space[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(24): 9673-9679.

[100] Li H, Xie T-Z, Liang Z, et al. Conformational Change Due to Intramolecular Hydrophobic Interaction Leads to Large Blue-Shifted Emission from Single Molecular Cage Solutions[J]. Chem Commun, 2019, 55(3): 330-333.

[101] Li M, Jiang S, Zhang Z, et al. Tetraphenylethylene-Based Emissive Supramolecular Metallacages Assembled by Terpyridine Ligands[J]. CCS Chem, 2020, 2(4): 337-348.

[102] Zhang Z, Zhao Z, Wu L, et al. Emissive Platinum (Ii) Cages with Reverse Fluorescence Resonance Energy Transfer for Multiple Sensing[J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(5): 2592-2600.

[103] Li H, Xie T-Z, Liang Z, et al. Adjusting Emission Wavelength by Tuning the Intermolecular Distance in Charge-Regulated Supramolecular Assemblies[J]. J Phys Chem C, 2019, 123(37): 23280-23286.



第二章 基于四苯基乙烯发光金属环的构效关系研究

2.1 引言

如前所述,荧光材料由于在生物传感^[1]、照明器件^[2]、刺激响应材料^[3-5]等方面的广泛应 用而引起了越来越多的研究兴趣。然而,传统的荧光基团往往在聚集条件下产生聚集诱导荧 光猝灭效应。自从唐本忠团队报道了完全相反的聚集诱导发光现象(AIE)以后,许多荧光 体系得以被探究。其中四苯乙烯是明星 AIE 分子,基于四苯乙烯及其衍生物的荧光材料设 计获得了越来越多的研究热度。虽然已经报道了多种 TPE 分子与组装体的复杂结构和精细 设计,但 TPE 单元的构象与相应的光物理性质之间的关系却很少被研究。因此,理解清楚 其构效关系将有助于调控此类荧光材料的光物理性质。

另一方面,通过配位自组装制备的金属配合物为研究 TPE 化学提供了合适的平台^[6,7]。 离散金属环是一种经典的金属配合物结构,可以通过有机配体和金属受体自组装而合成。如 果构筑基元的角度、方向和化学计量数合理,可以高效地组装形成我们想要的结构^[8]。由于 结构的可修饰性,TPE 基团的详细结构-性质关系可以在分子水平上被探索。经吡啶修饰的 TPE 配体可作为配体而被引入到金属环体系中。近年来,我们课题组报道了在金属环平台上 构建发光金属有机材料,并研究了金属环形状^[6]、抗衡阴离子^[9]、荧光基团数量^[10]等对体系 AIE 性能的影响。

然而,AIE 单元的精细结构与相应的荧光之间的关系仍然不明确。由于分子内旋转受限的不同,任何细微的调制都可能对荧光行为产生巨大的影响。例如,TPE 分子越受限,其 AIE 行为就越明显。

在本章中,我们设计合成了两个基于四苯乙烯的金属环,其中,TPE 基团分别为顺式限制和反式限制。我们以金属环为平台,研究其荧光性质的差异。具体来说,两种金属环中 TPE 处于不同的限制状态:在顺式金属环结构中,TPE 基团通过两个相邻的顶点约束,其悬垂的苯环完全排列在金属环的外侧;相对而言,在反式的金属环结构中,TPE 基团通过两个相对的顶点进行约束,只有一半的悬垂苯环在金属环外侧,而另一半在金属环内侧。整个体系设计中,铂金属所在的受体单元和抗衡阴离子保持相同,因而两个金属环的唯一区别在于 TPE 单元的构象。其中,反式金属环的构象更为受限。



图 2-1 两个具有不同 TPE 构象的金属环: 左侧为顺式限制,右侧为反式限制。 **Figure 2-1** Metallacycles with *cis*- conformation (left) and *trans*- conformation of TPE units.



2.2 金属环的设计与制备

通过配位驱动的自组装策略,我们采用 180°的双臂 Pt(II)金属受体 3 和两个 0°的四苯乙 烯的双吡啶衍生物配体 4 和 5,在氘代二氯甲烷溶剂中分别构筑了金属环 1 和 2。金属受体 3 可由溴的前体通过与 AgOTf 交换高效制备;四苯乙烯衍生物配体 4 和 5 可由双溴取代的 四苯乙烯通过一步 Suzuki 偶联反应得到。采用相对简单的构筑基元一方面可以减少合成步 骤增加金属环组装的尝试机会,另一方面有助于拓展金属配合物平台的普适性。由于配体和 受体之间自洽的大小与角度,得到的两个金属环几乎是定量的产率。具体合成步骤见后续实 验部分。



图 2-2 顺式金属环 1 和反式金属环 2 的合成过程与卡通示意图。 Figure 2-2 Schematic representation of the formation of metallacycles 1 and 2 via coordination-driven self-assembly.

2.3 金属环的结构表征

2.3.1 金属环的核磁氢谱表征

首先,我们通过核磁氢谱(¹H NMR)表征了超分子金属环1和2的结构,在氘代二氯甲 烷体系中,金属环1的氢信号峰裂分良好。我们取芳香区进行分析。组装配位后,整个体系 形成了一个带有四个正电荷的超分子金属环以及四个三氟甲磺酸根抗衡阴离子。因此,与原 有的 TPE 配体和 Pt(II)受体相比,吡啶环和苯环上的质子均表现出不同程度的低场位移。其 中,由于形成了 N-Pt 配位键,吡啶环上电子密度的减少明显,吡啶环对应的质子峰发生了 较大的低场位移。





由于相近的分子结构与金属环骨架,金属环2的核磁氢谱的氢信号峰裂分与金属环1十分相似。配位后由于金属环带有正电荷,在芳香区的质子峰均发生了低场位移。并且,由于 吡啶环参与配位,相应的质子位移较为明显。



Figure 2-4. Partial ¹H NMR spectra (400 MHz, CD₂Cl₂, 293 K) of acceptor **3** (a), metallacycles **2** (b), and ligand **5** (c).

2.3.2 金属环的核磁磷谱表征

综合金属环 1 和 2 的核磁氢谱信号,尤其是其无杂峰、清晰可分辨指认的特征,我们初步判定结构有序的金属环可能生成,但仍然需要进一步的表征去验证。注意到结构中含有磷元素(与铂金属相连的 PEt₃基团),我们通过磷谱(³¹P{¹H} NMR)表征了超分子金属环 1, 2,以及金属受体 3 的结构。三者的 ³¹P{¹H}核磁共振谱均显示出了尖锐的单峰。金属受体 3 的化学位移约为 19.03 ppm,金属环 1 约为 12.84 ppm,金属环 2 约为 12.86 ppm,均伴随着 ¹⁹⁵Pt 的卫星峰。由于配位后,Pt 金属中心得到吡啶环的部分电子,使得金属环 1 和金属环 2 的峰分别相较于 Pt(II)受体向高场位移了 6.19 ppm 和 6.17 ppm。

第 28 页 共 84 页



同时,两侧的¹⁹⁵Pt 卫星峰的耦合常数降低了 164.0 Hz 与 154.5 Hz。这些位移表明了发 生了 Pt-N 金属配位。其中值得注意的是,金属环 1 和 2 的化学位移非常接近,这意味着不 同金属环中的两个磷配体处于相似的环境中。

现在,核磁共振氢谱和磷谱几乎确定了单一组装体的生成。但具体结构是否为我们预期 的[2+2]组合模式,需要进一步验证。



图 2-4 两种金属环及其金属受体的叠合核磁磷谱图: (a) 铂金属受体; (b) 组装而成的顺式金属环; (c) 组装而成的反式金属环。

Figure 2-4. ³¹P{¹H} spectra (161.9 MHz, CD₂Cl₂, 293 K) acceptor 3 (a), metallacycles 1 (b), and 2 (c).

2.3.3 金属环的质谱表征

因此,为了进一步确定金属环结构的正确性,我们对两个金属环进行了电喷雾电离飞行时间质谱(electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry, ESI-TOF-MS)表征。这种质谱通常会使这类金属配合物逐一丢失外界抗衡阴离子,而内在配位结构保持不变。因而是一种高效可靠的表征超分子环的手段,尤其可以用于确定具有多电荷超分子物种的化学当量。

ESI-TOF-MS 表征进一步证实了两种金属环均为[2+2]配位模式。在金属环 1 的质谱全谱中,三个主峰对应着丢失不同数量 OTf 抗衡阴离子的[2+2]金属环。具体分别为:*m/z*=712.27,对应[M-4OTf]⁴⁺;*m/z*=1000.00,对应[M-3OTf]³⁺;*m/z*=1573.50,对应[M-2OTf]²⁺(其中 M 表示完整的金属环组装体)。所有的峰均与同位素分布计算所得结果一致,表明形成了[2+2]组合模式的离散金属环结构。

类似的,因为金属环 2 与金属环 1 具有相同的分子质量和相似的配位骨架,所以 ESI-TOF-MS 谱图十分相似。在金属环 2 的质谱全谱中,指认的三个主峰也对应着丢失不同数量 OTf 抗衡阴离子的[2+2]金属环。具体分别为: *m/z*=712.26,对应[M-4OTf]⁴⁺; *m/z*=1000.02, 对应[M-3OTf]³⁺; *m/z*=1573.50,对应[M-2OTf]²⁺(其中 M 表示完整的金属环组装体)。同样 的,所有的峰均与同位素分布计算所得结果一致,表明形成了[2+2]组合模式的离散金属环 结构。





图 2-5 理论计算质谱峰(蓝色)与实验测得质谱峰(红色): (a)顺式金属环[M-3OTf]³⁺质谱峰; (b)反式金属环[M-3OTf]³⁺质谱峰。

Figure 2-5. Experimental (red) and calculated (blue) ESI-TOF-MS spectra of $1 [M - 3OTf]^{3+}$ (a) and $2 [M - 3OTf]^{3+}$ (b).

2.3.4 金属环的单晶及模拟结构

为了更加确定配位结构是预期的金属环,我们试图培养两种金属环的单晶。而两种相似 结构的金属环却表现出了不同的结晶行为。金属环1很容易生长成无色针状单晶,而金属环 2则很难培养出可解的单晶。对于此现象,我们猜想是由于金属环1的结构较为有序,可以 紧密堆积,因此相对容易生长单晶。而对于金属环2,由于苯环一半在内侧,一半在外侧, 金属环之间很难靠近,阻碍了积累过程。因此,目前使用的许多方法都无法生长出适合X射 线衍射的单晶。金属环1的晶体结构如图所示,为了清晰表明结构,抗衡阴离子和磷原子上 的乙基均被移除。相对应的,为了进一步了解金属环2的结构,我们基于单晶骨架进行了 DFT 计算。具体而言,先依据单晶解出的大致框架进行分子建模,再把剩余的原子补齐,其 中 PEt₃基团简化为 PH₃进行简化计算。量化的几何优化过程在 Gaussian09 软件中进行,采 用 B3LYP 杂化泛函和 6-31G(d,p)基组。最终得到图右侧的结构。

金属环 1 的单晶和金属环 2 的基于单晶的分子模拟结构进一步确认了组装结构。这两 个金属环显示出相似的平面结构,但是有着不同的 TPE 基团的限制构象。这为我们后续的 研究提供了坚实的结构基础。在此金属配合物平台上,我们将研究其光谱性质,所得到的差 异可归因于两种不同的 TPE 构象。



图 2-6 左侧为顺式金属环的单晶结构;右侧为反式金属环的计算模拟结构。 Figure 2-6. Ball-stick views of the X-ray structure of metallacycle 1 (left) and optimized (B3LYP/6-31G (d, p)) structure of metallacycle 2 (right).

第 30 页 共 84 页



2.4 金属环的光谱表征

首先,我们用紫外-可见吸收光谱(UV/Vis)和荧光光谱对两个金属环进行光物理性质表征。

配体 4,5 和金属环 1,2 归一化后的紫外-可见吸收光谱如图 2-7a 所示。游离的配体 4 和 5 分别在 300 nm 和 325 nm 处有较宽的吸收带。而在配位形成金属环后,1 的吸收峰红移至 316 nm 处,2 的吸收峰红移至 331 nm 处。



图 2-7 金属环与相应配体的 (a) 紫外-可见吸收光谱与 (b) 荧光光谱。 **Figure 2-7.** Absorption (a) and fluorescence emission (b) spectra of ligands 4 and 5, and metallacycles 1 and 2 in CH₂Cl₂. (λ_{ex} = 350 nm, *c* = 10.0 μM).

相应的,配体4和5以及金属环1和2的荧光光谱如图2-7b所示。配体4和5在CH₂Cl₂ 溶剂中均表现出宽的荧光发射峰,分别在454 nm和462 nm处,并且荧光强度较弱。两个 配体相对较低的荧光强度是由于苯环和吡啶环的分子内旋转产生的非辐射弛豫过程。而组 装成金属环后,此过程一定程度上受阻,其荧光强度有了一定的提升。同时,金属环1和2 的最大荧光波长分别红移至476 nm和508 nm。一般而言,共平面的苯环会促进 π 电子共 轭,导致荧光波长的红移效应;而垂直构象则会削弱 π 电子共轭,导致蓝移^[11]。因此,一个 特定的荧光波长往往与苯环的给定构象有关。金属环1中的苯环的限制程度不及2中的苯 环,这使得金属环1相较金属环2有了一定的红移。但是,我们注意到在这两种金属环中, 荧光增强仍然有限。这表明在稀溶液条件下,TPE单元没有充分限制以消除非辐射弛豫途 径。这是由于TPE基团仍有两个苯环可以自由转动,从而在稀溶液条件下消耗能量。因此, 我们需要迫使金属环聚集,从而完全限制住TPE基团,来研究其AIE行为。

为了研究金属环1和金属环2的AIE性质,我们分别将金属环溶解在良溶剂CH₂Cl₂中, 并逐渐向其中加入不良溶剂正己烷。随着不良溶剂的加入,金属环因溶解度变差而发生聚集 现象。因此,我们测试了两种金属环在一系列浓度梯度的二氯甲烷/正己烷混合溶液中的荧 光光谱。

对于顺式金属环 1 而言,当体系中正己烷含量小于 70%时,荧光较为微弱;从 70%开始,荧光显著增强。这是因为提供非辐射弛豫途径的苯环在聚集时变得受限,由此导致明显的荧光增强现象。





图 2-8 顺式金属环在不同比例二氯甲烷/正己烷溶液中的荧光光谱(a)和荧光强度(b)。 **Figure 2-8.** Fluorescence emission spectra (a) and plots of maximum emission intensity of metallacycles 1 versus hexane fraction in CH₂Cl₂/hexane (b) (λ_{ex} = 350 nm, *c* = 10.0 μM).

类似的,反式金属环 2 也表现出 AIE 现象。直到正己烷分数达到 50-60%时,其荧光强 度才不明显。它们在混合溶液中的行为表明,两种金属环都具有 AIE 活性。

然而,在两个金属环中可以发现一些差异。金属环骨架中反式限制的 TPE 导致了溶解 度的降低。因此与顺式金属环1相比,正己烷的比例更低才开始发生聚集。



图 2-9 反式金属环在不同比例二氯甲烷/正己烷溶液中的荧光光谱(a)和荧光强度(b)。 **Figure 2-9.** Fluorescence emission spectra (a) and plots of maximum emission intensity of metallacycles 1 versus hexane fraction in CH₂Cl₂/hexane (b) (λ_{ex} = 350 nm, *c* = 10.0 μM).

进一步,我们分别在固态介质和溶液介质中测量了这两个金属环的量子效率。在稀的 CH₂Cl₂溶液中(*c* = 10.0 µmol/L),金属环1的量子效率(*Φ*_F)为0.17%,金属环2的量子 效率为0.67%。在溶剂中的弱荧光是由于金属环中TPE单元的分子内旋转仅受到轻微限制。 而在固态时,由于TPE基团的完全限制状态,1和2的*Φ*_F值分别达到24%和33%。值得注 意的是,反式限制的金属环2的具有比顺式限制的金属环1更高的固态量子效率。这可以 被理解为,TPE对位限制结构的金属环2的具有更大的约束作用,而在聚集态时这种约束 作用进一步增强。相反,金属环1在稀溶液和固体状态下的荧光性能相对较差,因为苯环的 旋转没有受到高度的抑制。量子效率之间的显著差异表明,荧光素的构象对基于TPE的金 属有机材料的发光性能有很大的影响。



2.5 金属环的化学传感行为

在己有报道中,基于四苯乙烯的金属环可以作为硝基芳烃分子的化学传感器,其检测灵 敏度与金属环的精细结构有关。在此,我们以苦味酸(PA)为典型的硝基芳香分子,对金属 环1和金属环2的传感能力进行了测试。具体而言,在含90%正己烷的二氯甲烷/正己烷混 合物中,聚集的金属环可以被认为是荧光猝灭剂探针。通常,由于形成激基复合物的静态猝 灭机制以及对聚集的破环作用,荧光强度随着PA的加入而减弱^[11]。因此,可以通过荧光强 度的变化来监测PA的含量。即使PA浓度低至0.1 µg/mL或0.1 ppm,也能明显观察到荧光 猝灭现象。当PA浓度持续增加时,荧光强度相应降低。尽管两个金属环具有相似的结构, 但2的猝灭效率与1不同。我们采用线性Stern-Volmer方程 I₀/I=K[PA]+1^[12]进行半定量分 析。通过线性拟合,计算出两种金属环的猝灭常数*K*分别为6.13×10⁴L/mol和3.51×10⁴L/mol。

因此,金属环 1 对于苦味酸的化学传感作用更为灵敏。产生这一现象的原因有两种可能:一是具有拥挤空间效应的金属环 2 有可能阻碍 PA 分子形成非荧光基态配合物;二是与之前 AIE 现象相反,金属环 1 的聚集过程主要发生在最后 90%的浓度梯度,在此阶段加入 PA 对于聚集体的破环作用更为明显。



图 2-10 随着苦味酸的加入,聚集态的金属环表现出荧光猝灭现象: (a)顺式金属环 对苦味酸的荧光相应; (b)反式金属环对苦味酸的荧光相应; (c)两种金属环对 Stern-Volmer 方程的线性拟合结果

Figure 2-10. Fluorescence emission spectra of metallacycles 1 (a) and 2 (b) in 10%/90% CH₂Cl₂/ hexane mixture containing different amounts of picric acid (PA) (c) Plot of relative fluorescence intensities ($\lambda_{ex} = 350$ nm, $c = 10.0 \ \mu$ M).

2.6 实验部分

2.6.1 实验试剂与设备

2.6.1.1 实验试剂

本章中所使用化学药品全部来自于商业购买,除特殊说明外没有进一步纯化,均直接使用。实验中所有溶剂均来自上海泰坦科技股份有限公司。



表 2-1 实验制备过程所用试剂列表

Table 2-1 The list of reagents used in the experiments.

试剂名称	纯度等级	生产厂家
3-吡啶硼酸	98%	上海迈瑞尔化学技术有限公司
4,4'-二溴二苯甲酮	99%	上海迈瑞尔化学技术有限公司
四(三苯基膦)钯	99%	上海迈瑞尔化学技术有限公司
二氯化铂	99%	上海国药化学试剂公司
四氯合铂酸钾	99%	上海国药化学试剂公司
三氟甲磺酸银	>99%	西格玛奥德里奇(上海)有限公司
三乙基膦	10%的正己烷溶液	上海国药化学试剂公司
无水乙醇	AR	上海国药化学试剂公司
四氢呋喃	AR	上海国药化学试剂公司
二氯甲烷	AR	上海国药化学试剂公司
乙酸乙酯	AR	上海国药化学试剂公司
正己烷	AR	上海国药化学试剂公司
甲醇	AR	上海国药化学试剂公司
乙醚	AR	上海国药化学试剂公司
异丙醚	AR	上海国药化学试剂公司
甲苯	AR	上海国药化学试剂公司
硝基甲烷	AR	上海国药化学试剂公司
石油醚	AR	上海国药化学试剂公司
无水碳酸钾	AR	上海毕得医药科技有限公司
四丁基溴化铵	AR	上海毕得医药科技有限公司
2,4,6-三硝基苯酚	AR	上海国药化学试剂公司



2.6.1.2 实验制备过程所用设备与仪器

表 2-2 实验制备过程所用设备与仪器列表

Table 2-2 The list of equipments used in the experiments.

测试仪器	仪器信息
X-射线单晶衍射仪	Bruker D8 VENTURE CMOS
电喷雾飞行时间质谱(ESI-TOF-MS)	Finnigan LCQ mass spectrometer
核磁共振(NMR)	Varian, Inc., MERCURYplus 400
紫外-可见分光光度计(UV-Vis)	Lambda 20, Perkin Elmer, Inc., USA
稳态/瞬态荧光光谱仪(PL)	QM/TM/IM, Photon Tech. Int., USA
扫描电镜(SEM)	JEOL JSM-7800F Prime

2.6.2 TPE 基配体 4 的合成



在 250 mL Schlenk 瓶中,加入 55.0 mL 甲苯,随后加入 **2Br-TPE** (1.00 g, 2.04 mmol)和 3-吡啶硼酸 (1.01 g, 8.16 mmol), K₂CO₃ (1.69 g, 12.2 mmol),水 (10.0 mL)和 TBAB (69.0 mg, 0.20 mmol)。然后加入 Pd(PPh₃)₄ (236 mg, 0.20 mmol),在 85°C氮气气氛下搅拌反应混合物 1 天。待冷却至室温后,以 CH₂Cl₂/MeOH (100:1, v/v)为洗脱液进行柱层析纯化,得到 TPE 基配体 4 (0.67 g, 68%),为淡黄色粉末。配体 4 的 ¹H NMR 谱(CD₂Cl₂, 293 K, 400 MHz) δ (ppm): 8.80 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 8.52 (dd, *J* = 1.6 Hz, *J* = 4.8 Hz, 2H), 7.86 (td, *J* = 2.0 Hz, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.40 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.34 (q, *J* = 4.8 Hz, 2H), 7.08-7.19 (m, 14H).





Figure 2-11. ¹H NMR spectrum (CD₂Cl₂, room temperature, 400 MHz) of 4.

2.6.3 TPE 基配体 5 的合成



在甲苯(85.0 mL)中加入 2Br-TPE (1.00 g, 2.04 mmol)和 3-吡啶硼酸(1.01 g, 8.16 mmol), K₂CO₃ (1.69 g, 12.2 mmol), 水(15.0 mL)和 TBAB (69.0 mg, 0.20 mmol)。然后加入 Pd(PPh₃)₄ (236 mg, 0.20 mmol),在 85°C氮气气氛下搅拌反应 1 天。待冷却至室温后,以 CH₂Cl₂:MeOH (100:1, v/v)为洗脱液,经硅胶柱层析提纯,得到以 TPE 基配体 **5**,为淡黄色粉末。配体 **5** 的 ¹H NMR 谱: (CD₂Cl₂, 293 K, 400 MHz) δ (ppm): 8.79 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.52 (dd, *J* = 1.6 Hz, *J* = 4.8 Hz, 2H), 7.85 (td, *J* = 2.0 Hz, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.39 (d, *J* = 4.0 Hz, 4H), 7.33 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 7.11-7.17 (m, 14H).





Figure 2-13. ¹H NMR spectrum (CD₂Cl₂, room temperature, 400 MHz) of 3.





Figure 2-14. ${}^{31}P{}^{1}H$ NMR spectrum (CD₂Cl₂, room temperature, 161.9 MHz) of 3.

2.6.5 金属环1的合成



以 1:1 摩尔比,将 TPE 基配体 4 (4.87 mg, 0.010 mmol)和双臂铂受体 3 (12.4 mg, 0.010 mmol)溶解在 0.50 mL 的 CD₂Cl₂中。反应混合物在室温下搅拌 8 小时。¹H NMR 谱: (CD₂Cl₂, 293 K, 400 MHz) δ (ppm): 8.78 (s, 4H), 8.60 (s, 4H), 8.19 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.77 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.45 (d, *J* = 8.0 Hz, 8H), 7.30 (d, *J* = 8.0 Hz, 8H), 7.05-7.17 (m, 28H), 1.26-1.33 (m, 48H), 1.06-1.14 (m, 72H). ³¹P{¹H} NMR 谱: (CD₂Cl₂, 293 K, 161.9 MHz) δ (ppm): 12.84 ppm (s, ¹⁹⁵Pt 卫星峰, ¹*J*_{Pt-P} =2726.1Hz). ESI-TOF-MS: *m/z* 712.2675 [M - 4OTf]⁴⁺, 999.3407 [M - 3OTf]³⁺, 1573.4870 [M - 2OTf]²⁺ (M 代表中心金属环阳离子)。









图 2-17 顺式金属环 1 的质谱 Figure 2-17. Electrospray ionization mass spectrum of 1.

表 2-3 金属环 1 的单晶数据
Table 2-3 Crystal data and structure refinement for 1.

Empirical formula	$C_{133}H_{180}F_{3}N_{4}O_{3}P_{8}Pt_{4}S$
Formula weight	2999.98
Temperature/K	189.13
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	36.674(2)
b/Å	10.9988(8)
c/Å	42.536(2)
$\alpha/^{\circ}$	90
β/°	99.438(3)
$\gamma/^{\circ}$	90
Volume/Å ³	16925.6(19)
Ζ	4
$\rho_{calc}g/cm^3$	1.177
µ/mm ⁻¹	7.203
F(000)	6020.0
Radiation	CuK_{α} ($\lambda = 1.54178$)
2Θ range for data collection/°	4.508 to 102.276
Index ranges	$-34 \le h \le 36, -10 \le k \le 10, -41 \le l \le 42$



基于四苯基乙烯发光金属配合物的构效关系研究

Reflections collected	49789
Independent reflections	17711 [$R_{int} = 0.0832$, $R_{sigma} = 0.0840$]
Data/restraints/parameters	17711/298/1389
Goodness-of-fit on F ²	1.063
Final R indexes [I>= 2σ (I)]	$R_1 = 0.0996, wR_2 = 0.2698$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.1415, wR_2 = 0.2992$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.92/-0.85

2.6.6 金属环2的合成



以 1:1 摩尔比,将 TPE 基配体 **5** (4.87 mg, 0.010 mmol)和双臂铂受体 **3** (12.4 mg, 0.010 mmol)溶解在 0.50 mL 的 CD₂Cl₂中。反应混合物在室温下搅拌 8 小时。¹H NMR 谱: (CD₂Cl₂, 293 K, 400 MHz) δ (ppm): 8.77 (s, 4H), 8.62 (s, 4H), 8.17 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.77 (s, 4H), 7.40 (t, J = 8.0 Hz, 8H), 7.28-7.21 (m, 36H), 1.26-1.33 (m, 48H), 1.07-1.14 (m, 72H). The ³¹P{¹H} NMR 谱: (CD₂Cl₂, 293 K, 161.9 MHz) δ (ppm): 12.86 ppm (s, ¹⁹⁵Pt satellites, ¹ $J_{Pt-P} = 2716.6$ Hz). ESI-TOF-MS: m/z 712.2675 [M - 4OTf]⁴⁺, 999.3407 [M - 3OTf]³⁺, 1573.4870 [M - 2OTf]²⁺.













2.7 小结

综上所述,我们利用四苯乙烯(TPE)的吡啶衍生物作为配体,金属铂作为受体,构筑 出两个离散的金属环。在其中一个金属环中,悬挂的苯环完全处于环外,TPE单元为顺式结 构;在另一个金属环中,有一半苯环处于金属环内,TPE单元为反式结构。进一步,以金属 环为平台,我们研究了两个金属环的荧光性质与化学传感行为。在分子聚集过程中,两个金 属环均表现了荧光增强效应。而具有反式 TPE 构象的金属环,由于发光基团处于更受约束 的状态,表现出更明显的 AIE 行为。此外,这两个金属化合物对苦味酸检测表现出高度的 敏感性。而具有顺式 TPE 构象的金属环更为灵敏,因为它易与苦味酸形成非辐射的络合物。 这一研究将聚集诱导发光、金属配位和构效关系结合起来,弥补了对 AIE 基团的精细结构 与荧光性质之间认识的不足,同时为 AIE 活性金属环的传感应用提供了思路。

参考文献

[1] Cai X, Liu B. Aggregation-Induced Emission: Recent Advances in Materials and Biomedical Applications[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59(25): 9868-9886.

[2] Xu X, Hu D, Yan L, et al. Polar-Electrode-Bridged Electroluminescent Displays: 2d Sensors Remotely Communicating Optically[J]. Adv Mater, 2017, 29(41): 1703552.

[3] Li M, Jiang S, Zhang Z, et al. Tetraphenylethylene-Based Emissive Supramolecular Metallacages Assembled by Terpyridine Ligands[J]. CCS Chem, 2020, 2(4): 337-348.

[4] Hou Y, Zhang Z, Lu S, et al. Highly Emissive Perylene Diimide-Based Metallacages and Their Host-Guest Chemistry for Information Encryption[J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(44): 18763-18768.

[5] Mu C, Zhang Z, Hou Y, et al. Tetraphenylethylene-Based Multicomponent Emissive Metallacages as Solid-State Fluorescent Materials[J]. Angew Chem Int Ed, 2021, 60(22): 12293-12297.

[6] Zhou Z, Yan X, Saha M L, et al. Immobilizing Tetraphenylethylene into Fused Metallacycles: Shape Effects on Fluorescence Emission[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(40): 13131-13134.



[7] Yan X, Cook T R, Wang P, et al. Highly Emissive Platinum(Ii) Metallacages[J]. Nat Chem, 2015, 7(4): 342-348.

[8] Chakrabarty R, Mukherjee P S, Stang P J. Supramolecular Coordination: Self-Assembly of Finite Two-and Three-Dimensional Ensembles[J]. Chem Rev, 2011, 111(11): 6810-6918.

[9] Yan X, Wang M, Cook T R, et al. Light-Emitting Superstructures with Anion Effect: Coordination-Driven Self-Assembly of Pure Tetraphenylethylene Metallacycles and Metallacages[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(13): 4580-4588.

[10] Wei P, Yan X, Cook T R, et al. Supramolecular Copolymer Constructed by Hierarchical Self-Assembly of Orthogonal Host–Guest, H-Bonding, and Coordination Interactions[J]. ACS Macro Lett, 2016, 5(6): 671-675.

[11] Yan X, Wang H, Hauke C E, et al. A Suite of Tetraphenylethylene-Based Discrete Organoplatinum
(Ii) Metallacycles: Controllable Structure and Stoichiometry, Aggregation-Induced Emission, and Nitroaromatics Sensing[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(48): 15276-15286.

[12] Liu J, Zhong Y, Lu P, et al. A Superamplification Effect in the Detection of Explosives by a Fluorescent Hyperbranched Poly (Silylenephenylene) with Aggregation-Enhanced Emission Characteristics[J]. Polym Chem, 2010, 1(4): 426-429.



第三章 基于四苯基乙烯发光金属笼的构效关系研究

3.1 引言

在上一章节中,四苯乙烯(TPE)基团在二维的金属环中无法完全被限制住^[1]。由此, 在稀溶液下,金属环存在两个苯环转动耗散能量,未表现出荧光增强现象^[2]。因此,我们只 能在聚集条件下观察到强荧光,这在一定程度上限制了我们对于构效关系的理解。因此,在 本章中,我们将二维的金属环拓展为三维的金属笼。

值得注意的是,四苯乙烯衍生物是一类扭曲的分子,在不同组装体中由于构象的差异使 得材料发出不同颜色的荧光^[3,4]。即使在单一金属框架中,通过外部刺激(例如压力^[5]、溶剂 ^[6]等)改变 TPE 分子构象亦可实现发光颜色的调节。但这种颜色调节是连续的,比较理想的 情况下可以获知始态和终态的发色团构象,中间态对应的分子构象无从得知^[7,8]。因此我们 设想合成三种不同尺寸和张力的 TPE 金属笼。在笼张力的影响下,TPE 配体的构象在基态 和激发态下均可受到不同程度抑制,其构象的不同会诱导发出不同颜色的荧光。



Emission Wavelength

图 3-1 三个具有不同 TPE 构象张力的金属笼:从左到右尺寸增大,张力减小。 **Figure 3-1** Metallacages with increasing sizes and decreasing tension of TPE units.

3.2 金属笼及其对照金属环的设计与制备

在本章中,我们在三维金属笼的配合物平台上,研究四苯乙烯配体在不同张力金属笼中的构象和发光性质。在金属笼中,TPE 基团被完全限制,在稀溶液下就可表现出强荧光。通过金属受体的长度可以调节笼的大小,从而影响金属笼的张力,进一步影响 TPE 基团的精细构象与受限程度。于此同时,再用相对应的金属环作为对照,由此,TPE 构效关系得以被充分探究。

3.2.1 金属笼 1-3 的合成

受到上一章节金属环框架设计以及配位自组装原则的启发^[9,10],我们设计了一系列基于 四苯乙烯的金属笼 1-3。笼的框架会使得四苯乙烯基团分子运动受限,从而导致荧光增强。 我们设计的核心原则是,在四苯乙烯配体和抗衡阴离子相同的情况下,合成尺寸不同的金属 笼。他们不同的笼张力会导致对四苯乙烯单元不同的构象限制,进一步会影响所得到材料的 荧光性能。我们期望通过金属笼的构象锁定策略,理解四苯乙烯的结构与光物理性质关系。



合成路线见下图。利用四苯乙烯衍生物配体 4 和不同长度的 180°双臂 Pt(II)受体 5-7 构 筑具有不同张力的金属笼 1-3。具体而言,分别将配体和相应的金属受体按 1:2 的比例在氘 代二甲基亚砜溶剂 (DMSO-d₆)中混合,加热至 70°C。等到体系澄清透明,继续搅拌 6h,得到相对应的金属笼。由于配体与受体之间的尺寸与大小匹配,得到的产物几乎为定量产率。 设计这类离散金属笼有助于单独分析 TPE 配体在特定发光颜色下的分子构象,为建立 AIE 分子发光颜色和分子构象的一一对应关系提供思路。



图 3-2 三个具有不同张力金属笼 1,2 和 3 的合成路线和卡通示意图。 Figure 3-2. Design and synthesis of metallacages 1, 2, and 3 with varying tension of TPE units.

3.2.2 对照金属环 9-11 的合成

为了消除苯环共轭等干扰,我们使用相对应的二维金属环作为对照实验。具体而言,我 们用四苯乙烯双吡啶衍生物配体 8 代替四吡啶衍生物配体 4,而对应的金属受体保持不变。 相应的,我们将得到金属环 9–11。在此情况下,我们将得到二维的框架结构,并确保笼和环 具有相同的共轭结构,但具有不同维度的框架。





图 3-3 对照实验: 三个具有不同尺寸金属环 9, 10 和 11 的合成路线和卡通示意图。 Figure 3-3. Control experiment: design and synthesis of metallacycles 9, 10, and 11.

3.3 金属笼的结构表征

3.3.1 金属笼的核磁氢谱表征

首先,我们通过核磁氢谱(¹H NMR)表征了超分子金属笼 1-3 的结构。

在氘代二甲基亚砜 (DMSO- d_6)中,金属笼1的氢信号裂分良好。我们取芳香区 (化学 位移 $\delta > 6.5$ ppm),叠合四苯乙烯配体 4、Pt(II)受体 5、以及金属笼1的谱图,对其配位组 装行为进行分析。从中性的构筑基元配位组装后,形成了带有 12 个正电荷的金属笼组装体 以及 12 个三氟甲磺酸根 (OTf)抗衡阴离子。因此,与原有的四苯乙烯配体 4 和 Pt(II)受体 5 相比,吡啶环 (H_a-H_d)和苯环 (H_e-H_g)上的质子均表现出不同程度的低场位移。吡啶环 上的质子 H_a在配位后裂分成两组,这与先前报道的类似金属笼结构的核磁谱图一致^[11]。因 为组装成金属笼后,H_a可能处于笼内与笼外两种环境,两者受到金属笼的电子结构屏蔽效 应不同。金属笼尺寸越小,笼内外电子屏蔽差异越明显,此裂分效应越显著。而金属笼1 的 尺寸相对较小,因而裂分现象较为明显。



图 3-4 (a) 金属笼 1 的结构式; (b-d) 叠合核磁氢谱图: (b) 配体 4; (c) 组装 而成的金属笼 1; (c) 铂金属受体 5。

Figure 3-4. Partial ¹H NMR spectra of donor 4 (b), metallacage 1 (c), and acceptor 5 (d).



类似的,因为具有相似的构筑基元和配位框架,金属笼 2 的核磁氢谱信号与金属笼 1 相近。其在 DMSO-d₆ 中质子峰裂分良好,我们同样取芳香区对其配位组装行为进行分析。构筑基元在配位组装后,与原有的四苯乙烯配体 4 和 Pt(II)受体 6 相比电子密度下降,因而吡啶环(H_a-H_d)和苯环(H_e-H_h)上的质子均表现出不同程度的低场位移。吡啶环上的质子 H_a 在配位后同样裂分成两组,而由于金属笼 2 的尺寸稍有增大,其裂分现象不及金属笼 1 明显。



图 3-5 (a) 金属笼 2 的结构式; (b-d) 叠合核磁氢谱图: (b) 配体 4; (c) 组装 而成的金属笼 2; (c) 铂金属受体 6。

Figure 3-5. Partial ¹H NMR spectra of donor 4 (b), metallacage 2 (c), and acceptor 6 (d).

同样由于相似的构筑基元和配位框架,金属笼 3 的核磁氢谱信号也表现出了类似的规律。在构筑基元配位组装后,与原有的四苯乙烯配体 4 和 Pt(II)受体 7 相比电子密度下降,因而吡啶环(H_a-H_d)和苯环(H_e-H_i)上的质子均表现出了低场位移。吡啶环上的质子 H_a在配位后也裂分成两组,而由于金属笼 3 的尺寸进一步增大,其裂分现象并不明显。





Figure 3-6. Partial ¹H NMR spectra of donor 4 (b), metallacage 3 (c), and acceptor 7 (d).



经过以上的¹H NMR 分析,我们可以初步确定配位组装行为的发生,有序的组装体得以 生成,我们将随后进一步确认其结构。

3.3.2 金属笼的核磁磷谱表征

由于金属笼结构中含有磷元素(与铂金属相连的 PEt₃ 基团),我们接着通过核磁共振磷 谱(³¹P{¹H} NMR)表征了超分子金属笼 1-3 的结构。

三者的 ³¹P{¹H}核磁谱均显示出了双峰,并且随着金属笼尺寸的增加而逐渐有变为单峰的趋势。这与核磁共振氢谱中 H_a 的裂分现象一致。因为组装成金属笼后,PEt₃ 可能处于笼内与笼外两种环境,两者受到金属笼的电子结构屏蔽效应不同。金属笼尺寸越小,笼内外电子屏蔽差异越明显,此裂分效应越显著。金属笼1的尺寸最小,因而裂分现象最为明显;而金属笼3的尺寸最大,笼内外差异较大,因而裂分现象并不显著。具体而言,金属笼1的化学位移为 13.88 和 14.10 ppm;金属笼 2 为 14.46 和 14.65 ppm;金属笼 3 为 14.43 和 14.62 ppm,且三者均伴有 ¹⁹⁵Pt 的卫星峰。

由于配位后, Pt 金属中心得到吡啶环的部分电子,相较于对应的 Pt(II)金属受体 5-7, 金属笼 1-3 的磷谱信号均向高场位移。具体而言,金属笼 1 向高场位移了 6.09 ppm;金属笼 2 向高场位移了 6.26 ppm;金属笼 3 向高场位移了 6.23 ppm。同时,¹⁹⁵Pt 卫星峰的耦合常数 降低,金属笼 1-3 分别降低 140.3 Hz, 143.9 Hz, 136.2 Hz。这些位移表明了发生了 Pt-N 金属 配位。注意到金属笼 1-3 的化学位移非常接近,这意味着三种金属笼有着相似配位框架,的 三者磷配体处于相似的环境中。



Figure 3-7. Stacked ³¹P{¹H} spectra (161.9 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) of metallacages 1–3.

3.3.3 金属笼的二维扩散排序谱表征

二维扩散排序谱(diffusion ordered spectroscopy, DOSY)可检测溶液中各物种的扩散系数, 从而帮助我们确定生成的组装体是否为单一物种。

金属笼 1 在 DMSO- d_6 中的 DOSY 显示出单一的扩散系数 $D = 5.56 \times 10^{-7}$ cm² s⁻¹。说明 组装体为单一结构。



Figure 3-8. DOSY NMR spectrum (DMSO-*d*₆, 298 K, 500 MHz) of 1.

类似的,金属笼 2 在 DMSO- d_6 中的 DOSY 显示出单一的扩散系数 $D = 5.05 \times 10^{-7}$ cm² s⁻¹。说明组装体为单一结构。



第 50 页 共 84 页



同样,金属笼 **3** 在 DMSO- d_6 中的 DOSY 显示出单一的扩散系数 $D = 4.24 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。 说明组装体为单一结构。



Figure 3-10. DOSY NMR spectrum (DMSO-*d*₆, 298 K, 500 MHz) of 3.

现在,核磁共振氢谱、磷谱和 DOSY 谱几乎确定了离散金属笼组装体的生成。但具体 结构是否为我们预期的[3+6]组合模式,需要进一步验证。

3.3.4 金属笼的电喷雾电离-飞行时间质谱表征

电喷雾电离-飞行时间质谱(electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry, ESI-TOF-MS)是表征具有多电荷超分子结构的一种可靠的方法。通常来说,组装体的内部结构并不会破坏,而外在的抗衡阴离子则会逐一失去并留下质谱信号,这有助于我们分析组装体构筑基元的化学计量。

在金属笼 1 的 ESI-TOF-MS 谱中,可以发现主峰均为[3+6]组装体丢失不同数量 OTf 抗 衡阴离子后的质谱峰。并且所有的峰均与同位素分布计算所得结果一致。具体而言, *m/z* 数 值 785.3046 对应 [M – 10OTf]¹⁰⁺, 889.1042 对应 [M – 9OTf]⁹⁺, 1018.9704 对应 [M – 8OTf]⁸⁺, 1185.6387 对应 [M – 7OTf]⁷⁺, 1408.1459 对应 [M – 6OTf]⁶⁺, 1719.5273 对应 [M – 5OTf]⁵⁺, 2185.6445 对应 [M – 4OTf]⁴⁺ (其中 M 表示完整的金属环组装体)。





图 3-12 金属笼 1 质谱的各个王峰分析(监色为埋论计算值, 红色为实验值) Figure 3-12. Dominant peaks in electrospray ionization mass spectrum of 1.

类似的, 在金属笼 2 的 ESI-TOF-MS 谱中, 主峰也对应[3+6]组装体丢失不同数量 OTf 抗衡阴离子后的质谱峰。并且所有的峰均与同位素分布计算所得结果一致。具体而言, *m/z* 数值 741.8391 对应 [M – 11OTf]¹¹⁺, 831.0159 对应 [M – 10OTf]¹⁰⁺, 940.0060 对应 [M – 9OTf]⁹⁺, 1075.9769 对应 [M – 8OTf]⁸⁺, 1250.9271 对应 [M – 7OTf]⁷⁺, 1484.1157 对应 [M – 6OTf]⁶⁺, 1810.6281 对应 [M – 5OTf]⁵⁺ (其中 M 表示完整的金属环组装体)。







同样, 在金属笼 3 的 ESI-TOF-MS 谱中也观察到了类似的现象, 主峰对应着[3+6]组装 体丢失不同数量 OTf 抗衡阴离子。并且所有的峰均与同位素分布计算所得结果一致。具体 而言, *m/z* 数值 876.4898 对应 [M – 10OTf]¹⁰⁺, 990.6281 对应 [M – 9OTf]⁹⁺, 1132.9263 对 应 [M – 8OTf]⁸⁺, 1315.9916 对应 [M – 7OTf]⁷⁺, 1559.9985 对应 [M – 6OTf]⁶⁺, 1901.8103 对 应 [M – 5OTf]⁵⁺. (其中 M 表示完整的金属环组装体)。





图 3-16 金属笼 **3** 质谱的各个主峰分析(蓝色为理论计算值,红色为实验值) **Figure 3-16.** Dominant peaks in electrospray ionization mass spectrum of **3**.



通过电喷雾电离-飞行时间质谱表征,我们得以确认[3+6]模式配位组装金属笼的形成。 进一步,我们要确认是否为单一的构型。

3.3.5 金属笼的行波离子迁移质谱表征

行波离子迁移质谱(travelling wave ion mobility-mass, TWIM-MS)可以反映由电场所驱动的离子在阻尼下的的迁移速率差异,得到体系中各物种的离子淌度。如果生成的[3+6]金属笼具有不同的组装构型,则会导致不同的离子淌度数值。因而可以通过此方式确定其构型的专一性。

在金属笼 1 的 TWIM-MS 谱中,可以观察到在探测区间存在三种物种,分别为[M – 6OTf]⁶⁺, [M – 5OTf]⁵⁺, [M – 4OTf]⁴⁺。并且,物种的迁移时间与m/z为一一对应关系,即在同一质谱峰m/z下,仅存在一个迁移时间。因而金属笼 1 只存在单一的组装构型。



类似的,在金属笼 2 的 TWIM-MS 谱中,也可以观察到在探测区间存在三种物种,分别为[M – 7OTf]⁷⁺, [M – 6OTf]⁶⁺, [M – 5OTf]⁵⁺。同样的,物种的迁移时间与 *m/z* 表现为一一对应,即在同一质谱峰 *m/z* 下,仅存在一个迁移时间。因此,金属笼 2 只存在单一的组装构型。





同样,金属笼3的TWIM-MS 谱也表现出类似的现象,在探测区间可观测到两种物种,分别为[M-7OTf]⁷⁺和 [M-6OTf]⁶⁺。并且物种的迁移时间与 *m*/*z* 也是一一对应关系,证明了金属笼3 也只有单一的组装构型。

第 55 页 共 84 页





图 3-19 金属笼 3 的行波离子迁移质谱 Figure 3-19. TWIM-MS spectrum of metallacage 3.

综合以上结果,我们可以明确生成的组装体为所预期的结构。在仪器可检测的范围内, 无杂志或者其他异构体的生成。

3.3.6 金属笼及对照金属环的单晶/模拟结构

由于一个金属笼体系中总共存在 12 个抗衡阴离子和 72 个乙基,因此难以培养出适合 X 射线衍射的单晶。为此,我们进行了分子模拟,从而可以进一步了解这些金属笼的结构特征。

具体而言,我们首先在 GaussView 6.0 软件中构筑三个金属环的模型。然后采用 PM6 半 经验量化方法,在真空环境下进行带有 12 个正电荷的金属笼的几何优化过程。其中,为了 简化计算量,我们将与 Pt 原子上的 PEt₃ 配体简化为 PH₃。三者的优化结构均显示出了 C₃ 对称性。

在金属笼1的优化结构中,可以看出为中空的鼓状桶形结构。腔体大小约为1.2×2.3×1.2 nm。其中的构筑基元,即四苯乙烯配体4和Pt(II)金属受体5,显示出了很好的尺寸与角度的匹配性。同时,我们可以初步看出,四苯乙烯单元被金属笼完全限制住,分子内的自由转动受阻。



图 3-20 金属笼 1 的模拟结构: 主视图(左)与顶视图(右) Figure 3-20. Ball-stick views of the optimized structures of metallacage 1.



类似的,在金属笼2的优化结构中,同样为中空的鼓状桶形结构。腔体大小约为1.2×2.5×1.2 nm。其构筑基元尺寸与角度匹配较好,四苯乙烯单元的分子内自由转动被金属笼所限制。



图 3-21 金属笼 2 的模拟结构: 主视图(左)与顶视图(右) **Figure 3-21.** Ball–stick views of the optimized structures of metallacage 2.

同样,金属笼3的优化结构也为中空的鼓状桶形结构,腔体大小约为1.2×2.7×1.2 nm。 与金属笼1和2的结构非常相似,由于金属笼尺寸的增加,四苯乙烯单元分子内运动不及前 两者受限。



图 3-22 金属笼 3 的模拟结构: 主视图(左)与顶视图(右) Figure 3-22. Ball-stick views of the optimized structures of metallacage 3.

为了后面对比荧光的叙述方便,这里同样给出了对照金属环的单晶/模拟结构。由于所 带电荷量以及乙基的数量较少,金属环之间可以相互接近而形成有序的堆积,因而相对容易 培养单晶。其中金属环9的结构为上一章节金属环1,其单晶结构的球棍模型如图所示,其 中 PEt3基团简化为 PH3。相应于金属笼,其组装框架为二维结构,并且其四苯乙烯基团并未 完全限制住,在离散状态下存在两个自由苯环可以围绕 C-C 键分子内旋转而释放能量。







图 3-23 金属环 9 的模拟结构 Figure 3-23. Ball-stick views of the optimized structures of metallacycle 9.

金属环 10 采用单晶框架基础进行模拟。具体而言,先依据单晶的大致框架进行分子建模,再把剩余的原子补齐,采用 B3LYP 杂化泛函和 6-31G(d,p)基组进行几何优化,其中 PEt3 基团简化为 PH3进行简化计算,其优化结构如图所示。同样的,相应于金属笼 2,其组装框架中的四苯乙烯基团并未完全限制住,存在分子内转动的非辐射跃迁途径。



图 3-24 金属环 10 的模拟结构 Figure 3-24. Ball-stick views of the optimized structures of metallacycle 10.

与上述方法类似,金属环 11 同样采用单晶框架基础进行模拟,其优化后的结构如图所示。它与金属环 9 和 10 有着相似的二维框架。三者的四苯乙烯基团均未能很好地被框架所限制住。





图 3-25 金属环 11 的模拟结构 Figure 3-25. Ball-stick views of the optimized structures of metallacycle 11.

3.4 金属笼及其对照金属环的光谱表征

3.4.1 紫外-可见光谱表征

在成功合成这些金属笼和金属环并确认其结构后,我们对其光物理性质进行了详细研究。 首先我们测试了配体和金属笼 1-3 以及金属环 9-11 的在二氯甲烷稀溶液中(激发波长 λ_{ex} = 350 nm,浓度 $c = 10.0 \, \mu$ M)的紫外吸收。

配体 4 和金属笼 1-3 的归一化吸收光谱图 3-26 所示。其中, 配体 4 在 310 nm 和 345 nm 处出现了两条较宽的吸收峰。经过金属配位后吸收光谱发生了明显的变化, 所有的金属笼在 315 nm 左右只显示出单一的吸收带。此结果表明, 由于笼状配位框架相似, 三个金属笼具 有相似的电子结构与光物理性质。







相应地,我们测试了金属环 9-11 的紫外-可见吸收光谱。他们与配体 4 和归一化吸收光 谱如图 3-27 所示。经过金属配位后吸收光谱同样发生了明显的变化,所有的金属环在 315 nm 左右只显示出单一的吸收带。对比上图,可以发现金属笼和相应的对照金属环吸收光谱 十分相近。这是由于他们相似的配位框架,而仅仅是发生维度的改变,因而紫外吸收带并未 有太多影响。









综上所述,在金属笼和对照金属环中,我们进一步佐证了所预期的组装体的形成,并且 可以排除共轭等一系列影响,从而后续荧光测试与分析的可信度。

3.4.2 荧光光谱表征

随后,我们记录了配体和这些金属配合物的在上述紫外-可见吸收光谱测试相同条件下的荧光光谱。

我们首先对比配体 4 和金属笼 1-3 的光谱。游离的配体 4 在大约 519 nm 处有弱荧光, 这是由于其未被限制的四苯乙烯结构中存在吡啶环和苯环的分子内旋转,这样的非辐射跃迁 途径可以释放出激发态的能量而回到基态。而组装成金属笼以后,四苯乙烯被锚定住,其分 子内转动受限,从而以荧光的形式释放激发态的能量,表现出显著的荧光增强现象。如插图 显示,在稀溶液下即可高效发出荧光。

同时,我们发现随着金属笼尺寸的增加,荧光波长逐渐红移,从金属笼1的蓝色变为金属笼2的蓝绿色,最后为金属笼3的绿色。荧光峰值在尺寸最小、张力最高的金属笼1中,为466 nm,在金属笼2中红移至491 nm,最终红移至金属笼3的507 nm。这可以归因于三种金属笼对四苯乙烯单元抑制程度的降低。



图 3-28 配体 4 和金属笼 1-3 的荧光光谱

Figure 3-28. Fluorescence spectra of ligand 4 and metallacages 1–3 in CH₂Cl₂ ($\lambda_{ex} = 350$ nm, $c = 10.0 \mu$ M).


我们接着对比配体 4 和金属环 9-11 的光谱。由于组装成金属环以后,四苯乙烯未被完 全锚定住,存在自由旋转苯环的非辐射跃迁方式,因此在稀溶液中荧光微弱。如插图显示, 很难观察到金属环发出的荧光。

同时,我们将荧光峰归一化,发现三个金属环均在480 nm 处均显示出相同的最大值。 换句话说,随着金属环尺寸的增加,荧光并未发生显著变化。与金属笼的行为形成对比,说 明构象的限制起着关键作用。





Figure 3-29. Normalized fluorescence spectra of ligand 4 and metallacycles 9–11 in CH₂Cl₂ ($\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}, c = 10.0 \mu \text{M}$).

3.4.3 荧光量子效率与 Stokes 位移

进一步,我们将紫外吸收峰和荧光峰之间的能量差异换算为 Stokes 位移。Stokes 位移的 变化顺序为金属笼 1 (1.32 eV) < 金属笼 2 (1.44 eV) < 金属笼 3 (1.52 eV)。因此,这一结果 反映出,金属笼张力对四苯乙烯单元激发态弛豫的影响程度依次为 1 < 2 < 3。

接着,我们在稀溶液中记录了金属环 1-3 的量子效率(Φ_F)。其结果表明:金属笼 1 溶液 下的 Φ_F 值为 18.4%,金属笼 2 为 12.5%,金属笼 3 为 10.2%,呈依次下降趋势。这是由于金属笼 1 的骨架最小,对四苯乙烯单元分子内运动的限制更大,因而其溶液下的荧光性能优于金属笼 2 和 3。



图 3-30 金属笼 1-3 的量子效率和 Stokes 位移 Figure 3-30. Quantum yield and Stokes shift of metallacages 1-3 in CH₂Cl₂.

第 61 页 共 84 页



3.4.4 时间分辨荧光光谱表征

此外,我们在同样的稀溶液中记录了金属笼 1-3 的时间分辨荧光光谱。

每一个金属笼的荧光衰减曲线可以用双指数曲线进行很好地拟合,并且可以被归为 τ_1 (约 10 ps)和 τ_2 (约 1 ns)两个部分。其中, τ_1 对应的系数为负值,与 Franck–Condon 构型的几何弛豫有关;而 τ_2 时间较长,并且系数为正值,反映了激发态的非辐射衰减^[12]。三种金属笼的时间常数 τ_1 依次表现出的规律为金属笼1(10 ps) < 金属笼2(13 ps) < 金属笼3(14 ps),这同样与激发态的笼张力有关。

如上所述, Stokes 位移、量子效率和对应的荧光寿命的变化趋势,与尺寸效应所带来的构象弛豫程度是统一而自洽的,即使是细微的构象限制差异,也会对金属配合物的发光性能产生显著的影响。





Figure 3-31. Fluorescence decay profiles of metallacages 1-3 ($\lambda_{ex} = 365$ nm, $c = 10.0 \mu$ M)

3.5 金属笼的计算结果

3.5.1 配体在金属笼中激发态计算

为了更好地理解结构-性能之间的关系,我们进一步进行了计算分析。

首先,我们将三个金属笼中的配体4结构进行对比。三者的四个氮原子之间近似形成一个矩形,而形状大小略有不同。金属笼1为12.6×11.1Å,金属笼2为12.3×11.4Å,金属笼3为12.1×11.6Å。这些微小的构象变化在一定程度上反映了金属笼的不同程度的约束。



图 3-32 金属笼 1-3 中 TPE 配体的结构对比: (a) 金属笼 1; (b) 金属笼 2; (c) 金属笼 3。 Figure 3-32. Geometrical structures of ligand 4 in metallacages 1 (a), 2 (b) and 3 (c).



注意到虽然矩形框架形状发生了一定变化,但是将三者任意两两叠合可以发现,四苯乙 烯基团的构型几乎保持不变。因此,在基态下四苯乙烯单元处于相似的环境中,我们推测在 激发态中三者存在一定的差异。因为金属笼的张力会影响四苯乙烯单元的构象弛豫过程。



图 3-33 金属笼 1-3 中 TPE 配体的两两叠合结构对比(蓝色为金属笼 1,红色为金属笼 2,灰色为金属笼 3):(a)金属笼 1 和 2;(b)金属笼 2 和 3;(c)金属笼和 1 和 3。
Figure 3-33. Geometrical structures of ligand 4 in metallacages 1 (blue), 2 (red), and 3 (grey).

为了研究从基态到激发态的构象变化,我们采用时间依赖的密度泛函方法(TD-DFT), CAM-B3LYP 杂化泛函,和 6-31G(d)基组,对金属笼 1 中配体 4 的激发态进行几何构型优 化。其中,为了模拟配位环境,四个氮原子被固定。对比基态与激发态的结构,可以发现在 激发态下,苯环与乙烯平面的二面体角的变化(∠C1-C2-C3-C4, Θ_a)的变化占主导地位, 而其他参数变化不大。这说明了金属笼在激发至高能态时,苯环会发生一定程度的转动过程, 以试图达到体系的能量最低状态。



图 3-34 金属笼 1 中 TPE 配体 4 从基态到激发态的构象变化。 Figure 3-34. Structures of ligand 4 in the ground state and optimized excited state with the recorded values for the bending angle Θ_a.

3.5.2 金属笼中四苯乙烯的旋转能垒

根据上述讨论结果,我们对金属笼 1-3 进行了限制性的构象优化。具体而言,将 Θ_a分 别固定在 100 - 130°之间(逐渐接近激发态的最优结构)。随着二面角 Θ_a的增加,三个金属 笼的能量的变化记录在**图 3-35** 中。能量(*Δ*E)增加的顺序为金属笼 1 > 金属笼 2 > 金属笼 3。这从半定量的层面上说明了三者由尺寸效应所带来的张力的变化。





图 3-35 金属笼 1–3 中, TPE 构象翻转至不同角度引起的能量变化。 **Figure 3-35.** Relative energy calculated at different Θ_a angles in metallacages 1–3.

由于最小的尺寸,金属笼1在激发态下需要的变形能量最高,其次是金属笼2和3。根据垂直跃迁原理,笼张力的降低延长了激发态构象调整的松弛时间,最终导致 Stokes 位移的增大。因此,金属笼3允许四苯乙烯单元最大的 Stokes 位移和荧光寿命,以及最小的量子效率,而金属笼1的荧光行为与其相反。

至此,我们通过激发态的计算,反映出了三个金属笼张力的微小差异导致了上述显著的 荧光行为的不同。具体而言,随着金属笼 1-3 尺寸的增加,其张力的下降导致苯环旋转能垒 的降低,从而使得激发态的构象弛豫延长,进一步导致波长的红移、增加的荧光寿命以及减 少的量子效率。







3.6 实验部分

3.6.1 实验试剂与设备

3.6.1.1 实验试剂

本章中所使用化学药品全部来自于商业购买,除特殊说明外没有进一步纯化,均直接使用。实验中所有溶剂均来自上海泰坦科技股份有限公司。

试剂名称	纯度等级	生产厂家
3-吡啶硼酸	98%	上海迈瑞尔化学技术有限公司
4,4'-二溴二苯甲酮	99%	上海迈瑞尔化学技术有限公司
四(三苯基膦)钯	99%	上海迈瑞尔化学技术有限公司
二氯化铂	99%	上海国药化学试剂公司
四氯合铂酸钾	99%	上海国药化学试剂公司
三氟甲磺酸银	>99%	西格玛奥德里奇(上海)有限公司
三乙基膦	10%的正己烷溶液	上海国药化学试剂公司
无水乙醇	AR	上海国药化学试剂公司
四氢呋喃	AR	上海国药化学试剂公司
二氯甲烷	AR	上海国药化学试剂公司
乙酸乙酯	AR	上海国药化学试剂公司
正己烷	AR	上海国药化学试剂公司
甲苯	AR	上海国药化学试剂公司
石油醚	AR	上海国药化学试剂公司
无水碳酸钾	AR	上海毕得医药科技有限公司
四丁基溴化铵	AR	上海毕得医药科技有限公司
2,4,6-三硝基苯酚	AR	上海国药化学试剂公司

表 3-1 实验制备过程所用试剂列表 Table 3-1 The list of reagents used in the experiments.



3.6.1.2 实验制备过程所用设备与仪器

表 3-2 实验制备过程所用设备与仪器列表

Table 3-2 The list of equipments used in the experiments.

测试仪器	仪器信息
X-射线单晶衍射仪	Bruker D8 VENTURE CMOS
电喷雾飞行时间质谱(ESI-TOF-MS)	Finnigan LCQ mass spectrometer
核磁共振(NMR)	Varian, Inc., MERCURYplus 400
紫外-可见分光光度计(UV-Vis)	Lambda 20, Perkin Elmer, Inc., USA
稳态/瞬态荧光光谱仪(PL)	QM/TM/IM, Photon Tech. Int., USA
扫描电镜(SEM)	JEOL JSM-7800F Prime

3.6.2 TPE 基配体 4 的合成



在 250 mL Schlenk 瓶中,加入 50.0 mL 甲苯,随后加入 **4Br-TPE** (1.00 g, 1.54 mmol)和 3-吡啶硼酸 (0.95 g, 7.72 mmol), K₂CO₃ (1.71 g, 12.3 mmol),水 (10.0 mL)和 TBAB (52.0 mg, 0.15 mmol)。然后加入 Pd(PPh₃)₄ (177 mg, 0.15 mmol),在 85°C氮气气氛下搅拌反应混合物 1 天。待冷却至室温后,以 CH₂Cl₂/MeOH (50:1, v/v)为洗脱液进行柱层析纯化,得到 TPE 基配 体 **4** (0.63 g, 64%),为淡黄色粉末。配体 **8** 的 ¹H NMR 谱(CD₂Cl₂, 293 K, 400 MHz) δ (ppm): 8.85 (dd, J = 0.9 Hz, J = 2.4 Hz, 4H), 8.52 (dd, J = 1.6 Hz, J = 4.8 Hz, 4H), 8.03 (ddd, J = 0.8 Hz, J = 1.6 Hz, J = 8.0 Hz, 4H), 7.60 (dd, J = 2.4 Hz, J = 8.4 Hz, 8H), 7.42 (ddd, J = 0.8 Hz, J = 3.2 Hz, J = 4.8 Hz, 4H), 7.19 (dd, J = 2.4 Hz, J = 8.4 Hz, 8H).



Figure 3-37. ¹H NMR spectrum (DMSO-*d*₆, 298 K, 400 MHz) of 4.

3.6.3 TPE 基配体 8 的合成



在 250 mL Schlenk 瓶中,加入 55.0 mL 甲苯,随后加入 **2Br-TPE** (1.00 g, 2.04 mmol)和 3-吡啶硼酸 (1.01 g, 8.16 mmol), K₂CO₃ (1.69 g, 12.2 mmol),水 (10.0 mL)和 TBAB (69.0 mg, 0.20 mmol)。然后加入 Pd(PPh₃)₄ (236 mg, 0.20 mmol),在 85°C氮气气氛下搅拌反应混合物 1 天。待冷却至室温后,以 CH₂Cl₂/MeOH (100:1, v/v)为洗脱液进行柱层析纯化,得到 TPE 基配体 4 (0.67 g, 68%),为淡黄色粉末。配体 8 的 ¹H NMR 谱(CD₂Cl₂, 293 K, 400 MHz) δ (ppm): 8.80 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 8.52 (dd, *J* = 1.6 Hz, *J* = 4.8 Hz, 2H), 7.86 (td, *J* = 2.0 Hz, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.40 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.34 (q, *J* = 4.8 Hz, 2H), 7.08-7.19 (m, 14H).



第 68 页 共 84 页



0.5

第 69 页 共 84 页









3.6.5 金属笼1的合成



以 1:1 摩尔比,将 TPE 基配体 4 (5.10 mg, 0.0080 mmol) 和双臂铂受体 5 (20.1 mg, 0.016 mmol) 溶解在 0.50 mL 的 DMSO-*d*₆ 中。反应混合物在 70℃下搅拌 8 小时。¹H NMR 谱指认 见图 3-45。



3.6.6 金属笼 2 的合成



以 1:1 摩尔比,将 TPE 基配体 4 (4.86 mg, 0.0076 mmol) 和双臂铂受体 6 (20.3 mg, 0.015 mmol) 溶解在 0.50 mL 的 DMSO-*d*₆ 中。反应混合物在 70℃下搅拌 8 小时。¹H NMR 谱指认 见图 3-46。



3.6.7 金属笼3的合成



以 1:1 摩尔比,将 TPE 基配体 4 (5.32 mg, 0.0083 mmol) 和双臂铂受体 7 (23.0 mg, 0.017 mmol) 溶解在 0.50 mL 的 DMSO-*d*₆ 中。反应混合物在 70℃下搅拌 8 小时。¹H NMR 谱指认 见图 3-47。



3.6.8 金属环9的合成



以 1:1 摩尔比,将 TPE 基配体 8 (4.87 mg, 0.010 mmol)和双臂铂受体 5 (12.4 mg, 0.010 mmol)溶解在 0.50 mL 的 CD₂Cl₂中。反应混合物在室温下搅拌 8 小时。¹H NMR 谱: (CD₂Cl₂, 293 K, 400 MHz) δ (ppm): 8.78 (s, 4H), 8.60 (s, 4H), 8.19 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.77 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.45 (d, *J* = 8.0 Hz, 8H), 7.30 (d, *J* = 8.0 Hz, 8H), 7.05-7.17 (m, 28H), 1.26-1.33 (m, 48H), 1.06-1.14 (m, 72H). ³¹P{¹H} NMR 谱: (CD₂Cl₂, 293 K, 161.9 MHz) δ (ppm): 12.84 ppm (s, ¹⁹⁵Pt 卫星峰, ¹*J*_{Pt-P} =2726.1Hz). ESI-TOF-MS: *m/z* 712.2675 [M - 4OTf]⁴⁺, 999.3407 [M - 3OTf]³⁺, 1573.4870 [M - 2OTf]²⁺ (M 代表中心金属环阳离子)。















3.6.9 金属环 10 的合成



以 1:1 摩尔比,将 TPE 基配体 **8** (4.87 mg, 0.010 mmol)和双臂铂受体 **6** (13.1 mg, 0.010 mmol)溶解在 0.50 mL 的 CD₂Cl₂中。反应混合物在室温下搅拌 8 小时。¹H NMR 谱: (CD₂Cl₂, 293 K, 400 MHz) δ (ppm): 8.78 (s, 4H), 8.60 (s, 4H), 8.19 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.77 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.17-7.45 (m, 32H), 7.05-7.17 (m, 20H), 1.26-1.33 (m, 48H), 1.06-1.14 (m, 72H). ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 298 K, 161.9 MHz) δ (ppm): 14.63 ppm (s, ¹⁹⁵Pt satellites, ¹*J*_{Pt-P} =2695.6 Hz). ESI-TOF-MS 谱 *m*/*z* 750.2059 [M - 4OTf]⁴⁺, 1050.2472 [M - 3OTf]³⁺, 1650.3655 [M - 2OTf]²⁺ (M 代 表中心金属环阳离子)。





第 77 页 共 84 页





Figure 3-53. Electrospray ionization mass spectrum of 10.

3.6.10 金属环 11 的合成



以 1:1 摩尔比,将 TPE 基配体 **8** (4.87 mg, 0.010 mmol)和双臂铂受体 7 (13.9 mg, 0.010 mmol)溶解在 0.50 mL 的 CD₂Cl₂中。反应混合物在室温下搅拌 8 小时。¹H NMR 谱: (CD₂Cl₂, 293 K, 400 MHz) δ (ppm): 8.78 (s, 4H), 8.60 (s, 4H), 8.19 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.77 (t, J = 8.0 Hz, 4H), 7.45 (d, J = 8.0 Hz, 8H), 7.30-7.44 (m, 24H), 7.32-7.44 (m, 8H), 7.12-7.30 (m, 20H) 1.26-1.33 (m, 48H), 1.06-1.14 (m, 72H). ³¹P{¹H}NMR (CD₂Cl₂, 298 K, 161.9 MHz) δ (ppm): 14.62 ppm (s, ¹⁹⁵Pt satellites, ¹J_{Pt-P} =2689.2 Hz). ESI-TOF-MS 谱 *m*/*z* 788.2169 [M - 4OTf]⁴⁺, 1101.2690 [M - 3OTf]³⁺, 1726.3953 [M - 2OTf]²⁺ (M 代表中心金属环阳离子)。





6 24 22 20 18 16 14 12 10 8 6 4 图 3-55 金属环 11 的核磁共振磷谱 Figure 3-55. ³¹P{¹H} NMR spectrum (CD₂Cl₂, 298 K, 161.9 MHz) of 11.

第 79 页 共 84 页





图 3-56 金属环 11 的质谱 Figure 3-56. Electrospray ionization mass spectrum of 11.

3.7 本章小结

综上所述,我们合成并表征了三种不同尺寸的基于四苯乙烯的金属笼,并进一步以这些 笼为平台,研究了 TPE 基团的构象对所产生的光物理特性的影响。具体而言,采用金属配 位自组装的方法,通过 TPE 修饰四吡啶的配体和三个长度递增的铂受体组装而成。这种策 略可以精确控制 TPE 内旋转的构象限制。接着,我们通过多种核磁共振表征和质谱表征, 确认了这些金属笼的分子结构。在光物理行为探究中我们发现,虽然三个金属笼具有相似的 紫外-可见吸收峰,但由于笼张力的不同,表现出不同的荧光波长和量子效率。为了排除体 系中的共轭效应,我们合成了与三维结构相对应的二维金属环,进行对照实验。而金属环荧 光无明显变化,因此,金属笼的限制起到了关键作用。进一步的计算结果表明,张力越高的 金属笼,激发态的弛豫过程越短,Stokes 位移越小,量子效率越高。这些金属笼表现出随尺 寸变化而有序可调的荧光行为,为设计基于不同 TPE 构象的发光材料提供了新的策略。

参考文献

[1] Guo Z, Zhao J, Liu Y, et al. Conformational Effect on Fluorescence Emission of Tetraphenylethylene-Based Metallacycles[J]. Chin Chem Lett, 2021, 32(5): 1691-1695.

[2] Yan X, Wang H, Hauke C E, et al. A Suite of Tetraphenylethylene-Based Discrete Organoplatinum
(Ii) Metallacycles: Controllable Structure and Stoichiometry, Aggregation-Induced Emission, and Nitroaromatics Sensing[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(48): 15276-15286.

[3] Zhao J, Zhou, Z., Li, G., Stang, P. J., Yan, X. . Light-Emitting Self-Assembled Metallacages.[J]. Nat Sci Rev, 2021, 8(6): nwab045.

[4] Yan X, Cook T R, Wang P, et al. Highly Emissive Platinum (Ii) Metallacages[J]. Nat Chem, 2015, 7(4): 342-348.

[5] Li M, Jiang S, Zhang Z, et al. Tetraphenylethylene-Based Emissive Supramolecular Metallacages Assembled by Terpyridine Ligands[J]. CCS Chem, 2020, 2(4): 337-348.

[6] Li H, Xie T-Z, Liang Z, et al. Conformational Change Due to Intramolecular Hydrophobic Interaction



Leads to Large Blue-Shifted Emission from Single Molecular Cage Solutions[J]. Chem Commun, 2019, 55(3): 330-333.

[7] Shustova N B, Ong T C, Cozzolino A F, et al. Phenyl Ring Dynamics in a Tetraphenylethylene-Bridged Metal-Organic Framework: Implications for the Mechanism of Aggregation-Induced Emission[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(36): 15061-15070.

[8] Shustova N B, Cozzolino A F, Dinca M. Conformational Locking by Design: Relating Strain Energy with Luminescence and Stability in Rigid Metal-Organic Frameworks[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(48): 19596-19599.

[9] Sun Y, Chen C, Liu J, et al. Recent Developments in the Construction and Applications of Platinum-Based Metallacycles and Metallacages Via Coordination[J]. Chem Soc Rev, 2020, 49(12): 3889-3919.

[10] Chakrabarty R, Mukherjee P S, Stang P J. Supramolecular Coordination: Self-Assembly of Finite Two-and Three-Dimensional Ensembles[J]. Chem Rev, 2011, 111(11): 6810-6918.

[11] Zhang Z, Zhao Z, Wu L, et al. Emissive Platinum(Ii) Cages with Reverse Fluorescence Resonance Energy Transfer for Multiple Sensing[J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(5): 2592-2600.

[12] Xiong J B, Yuan Y X, Wang L, et al. Evidence for Aggregation-Induced Emission from Free Rotation Restriction of Double Bond at Excited State[J]. Org Lett, 2018, 20(2): 373-376.



第四章 结论

聚集诱导发光(AIE)材料是一种新型荧光材料。然而,其发光过程的构效关系尚未被研究清楚。四苯乙烯分子(TPE)是该领域中的明星分子,其衍生物是高度扭曲的,在不同组装体中由于构象的差异使得材料发出不同颜色的荧光。但是,在大部分报道中,人们只知道特定构象的荧光性质,而对于其荧光性质如何随构象变化还不得而知。另一方面,通过配位驱动的自组装策略构筑超分子配合物,是超分子化学研究领域的重要发展方向。通过调节配体和金属的形状、角度等,可以组装形成不同结构的金属笼,从而为探索 AIE 的荧光性质提供了平台。

本论文基于 TPE 分子的组装基元,通过协同研究金属配合物中 TPE 基团的精细结构与 伴随的发光行为之间的关系,阐明上述科学问题,提出新的超分子方法和概念。具体包括以 下两个方面的研究内容:

在第一部分,使用 TPE 的吡啶衍生物作为配体,金属 Pt 作为受体,构筑出两个离散的 金属环。在其中一个金属环中,悬挂的苯环完全处于环外,TPE 单元为顺式结构;在另一个 金属环中,有一半苯环处于金属环内,TPE 单元为反式结构。进一步,我们研究了两个金属 环的荧光性质与化学传感行为。在分子聚集过程中,两个金属环均表现了荧光增强效应。而 具有反式 TPE 构象的金属环,由于发光基团处于更受约束的状态,表现出更明显的 AIE 行 为。此外,这两个金属化合物对苦味酸检测表现出高度的敏感性。而具有顺式 TPE 构象的 金属环更为灵敏,因为它易与苦味酸形成非辐射的络合物。这一研究将聚集诱导发光、金属 配位和构效关系结合起来,弥补了对 AIE 基团的精细结构与荧光性质之间认识的不足,同 时为 AIE 活性金属环的传感应用提供了思路。

在第二部分,使用四苯乙烯四吡啶作为核心配体,通过调节与金属 Pt 相连的芳基配体的长度,设计合成了三种不同尺寸与张力的发光金属笼。在笼张力的影响下,TPE 配体的构象在基态和激发态下均可受到不同程度抑制,其构象的不同会诱导发出不同颜色的荧光。进一步通过瞬态光谱与理论计算发现,随着张力的降低,TPE 基团在荧光发射时的弛豫时间增加,从而导致发光波长红移,并伴随着发光效率降低。这一研究将聚集诱导发光、金属配位和构效关系结合起来,弥补了对 AIE 基团的精细结构与荧光性质之间认识的不足。

从二维的金属环到三维的金属笼,经过系统地研究发现,TPE 的限制方式与限制程度 均会显著影响荧光性质。在此基础上,可以设计构筑新型可调控的发光材料。至此,我们探 索 TPE 基团的精细结构和材料荧光行为之间的构效关系,可以为构建新型高效发光的超分 子配合物和深入理解 AIE 活性分子的发光机制和行为提供理论支持。



致谢

时光匆匆,转眼已经走过本科的四年的时光。在此,我要向陪伴我这段旅途的课题组各 位表达最真诚的感谢。

深深感谢我的恩师颜徐州研究员。初进实验室时,我对于科研尚处于一知半解阶段。感谢您对我学术能力的认可与赏识,让我作为一名本科生,在组里得到了不亚于研究生的科研资源。我得以参与众多科研项目、研究独立课题并发表一作文章。在您的悉心指导与潜移默化的影响下,我逐渐具备了独立开展工作并研究新的体系的科研技能。同时,深深感谢您在我的申请季给予的帮助。从选校讨论到准备推荐信到联系导师,您无不给予我最大程度的支持。此外,得益于在颜课题组科研训练所掌握的知识储备与学术成果,我才能收获众多国际顶尖学校的 offer,并受到领域著名学者的青睐。这所有的一切都与您的支持分不开。真心感谢您一直以来对我的鼓励与关心,能加入颜课题组是我极大的荣幸。在这里,衷心祝愿您在科研道路上能够不断开拓、发文顺利、实现学术界远大理想与抱负。我坚信未来的 Yan Research Group 必会成为学界顶尖课题组!

感谢李光锋师兄的悉心指导与帮助。和光锋师兄学习与合作的过程,让我对于科研有了 系统性的认识。从基础的合成表征,到数据分析,再到文章修改,光锋师兄在各个方面都给 予了我最大程度的指导。同时,与光锋师兄讨论课题让我受益匪浅,在无形中培养了我独立 思考与自主学习的能力。我将一直怀念那段在绝缘楼探讨学术与课题的日子。

感谢其他一起并肩前行的各位组员。感谢张照明师兄对我实验细节上的指导与帮助,与 照明师兄探讨学术让我对于聚合物有了深刻理解。感谢刘凯师兄、赵冬师兄和张新海师兄, 在绝缘楼做实验的日子承蒙你们的关照。感谢赵骏师兄对我作图的指导与帮助,我也因此自 学了 Illustrator,3ds Maxs 等软件。感谢白瑞雪师兄,与你讨论有机机理与聚合物方法学让我 学到很多。感谢刘昱远师兄,无论是交流学术动态还是致远活动,你让我的科研生活生色不 少;此外,你常帮助我预约核磁,并一起探讨实验问题,对此我感激万分。感谢王磊师兄、 吴冰钊师兄、王永明师兄、杨雪师姐、杨梦玲师姐、曲绍磊师兄、万钧君师兄、申屠哲贤师 姐、郭钰郴师姐、罗震师兄。我们认识的时间或长或短,也一起在实验室留下许多欢声笑语, 感谢这段时光的陪伴,我永远难忘在 Yan Research Group 一起度过的日子。

最后特别感谢我的家人和朋友,作为我最坚实的后盾,感谢你们对我的支持、鼓励与无限 的信心!



攻读学士学位期间已发表或录用的论文

- Zhewen Guo+, Guangfeng Li+, Heng Wang, Jun Zhao, Yuhang Liu, Hongwei Tan, Xiaopeng Li, Peter J. Stang*, and Xuzhou Yan*. Drum-like Metallacages with Size-Dependent Fluorescence: Exploring the Photophysics of Tetraphenylethylene under Locked Conformations. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 9215–9221.
- Zhewen Guo, Jun Zhao, Yuhang Liu, Guangfeng Li*, Heng Wang, Yali Hou, Mingming Zhang, Xiaopeng Li, and Xuzhou Yan*. Conformational effect on fluorescence emission of tetraphenylethylene-based Metallacycles. *Chin. Chem. Lett.* 2021, *32*, 1691–1695.
- Bingzhao Wu+, Zhewen Guo+, Guangfeng Li, Jun Zhao, Yuhang Liu, Jinbing Wang*, Huigang Wang*, and Xuzhou Yan*. Synergistic Combination of ACQ and AIE Moieties to Enhance the Emission of Hexagonal Metallacycles. *Chem. Commun.* 2021, 57, 11056–11059.
- Guangfeng Li+, Lei Wang+, Liang Wu+, Zhewen Guo, Jun Zhao, Yuhang Liu, Ruixue Bai, and Xuzhou Yan*. Woven Polymer Networks via the Topological Transformation of a [2]Catenane. J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 14343–14349.
- Guangfeng Li+, Zhixuan Zhou+, Chang Yuan, Zhewen Guo, Yuhang Liu, Dong Zhao, Kai Liu, Jun Zhao, Hongwei Tan, and Xuzhou Yan*. Trackable supramolecular fusion: cage to cage transformation of tetraphenylethylene-based metalloassemblies. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020, 59, 10013–10017.
- Zhaoming Zhang, Jun Zhao, Zhewen Guo, Hao Zhang, Hui Pan, Qian Wu, Wei You, Wei Yu, and Xuzhou Yan*. Mechanically Interlocked Networks Cross-linked by a Molecular Necklace. *Nat. Commun.* 2022, 13, 1393.
- Yuchen Guo+, Yuhang Liu+, Xinyang Zhao, Jun Zhao, Yongming Wang, Xinhai Zhang, Zhewen Guo, and Xuzhou Yan*. Synergistic Covalent-and-Supramolecular Polymers with an Interwoven Topology. ACS Appl. Mater. Interfaces (Minor Revision)



CONFORMATIONAL EFFECT ON FLUORESCENCE EMISSION OF TETRAPHENYLETHYLENE-BASED METALLOASSEMBLIES

Materials with aggregation-induced emission (AIE) properties are receiving increasing attention due to their wide range of applications. AIEgens, such as tetraphenylethylene (TPE) units, show different emission behaviors during conformational changes. However, the structure-property relationship of the intermediate conformation is rarely explored. This paper shows that conformational restrictions on TPE elements can affect structural relaxation in the excited state and the resulting photophysical behavior. Specifically, three different sizes of metallacages were prepared by coordination-driven self-assembly of a TPE-based tetrapyridyl donor with an increased length of Pt(II) receptors. Although scaffolds have similar stents, they exhibit a tendency toward redshift fluorescence and decay quantum yield as their size increases. In addition, spectral and computational studies and controlled experiments were conducted, showing that the degree to which cage tensions applied to the relaxation of the excited state conformations of the TPE parts led to their unique photophysical properties. Precise control of conformation is expected to serve as a strategy for understanding the mechanisms of AIE, as well as to optimize the photophysical behavior of materials on supramolecular coordination complexes.

Specifically, in recent years, fluorescent materials have gained a wide range of research interests due to their wide applications in biosensing, lighting devices, stimulus-responsive materials, *etc.* However, conventional fluorophores typically suffer from the aggregation-caused quenching (ACQ) effect caused by aggregation in the condensation state, where the fluorescence is quenched sharply due to exciton interactions and non-radiative decay. This issue was subtly resolved in the discussions of Tang *et al.*, in which a completely opposite phenomenon called aggregation-induced emission was reported. In this case, due to the limitation of intramolecular rotation (RIR), some of the fluorogens that are weakly emitted in dilute solutions become highly emitted in the aggregated state.

Tetraphenylethylene (TPE) is an iconic AIE fluorophore in which the initial free rotation of the phenyl ring and the deformation of the C=C double bond will be limited by the aggregation state ¹⁸. It is worth noting that the TPE molecules are highly distorted, and different degrees of conformational deformation can lead to variable emissions. Typically, TPE fluorescent agents can continuously alter the resulting fluorescence as long as an external stimulus causes a corresponding conformational change. For example, Zhou *et al.* reported a TPE-based MOF that exhibited pressure-containing fluorine discoloration behavior due to conformational changes in the compression process of the TPE connector. In all these cases, however, only the structure of the beginning and final states is known, and the detailed intermediate conformation of the TPE unit is a black box, and the relationship between the distorted conformation and the accompanying fluorescence is rarely studied.





Supramolecular coordination complexes (SCCs) prepared by coordination-driven selfassembly have become an emerging area of interest and are expected to address the above scientific problems. Discrete metal lacycle, a specific type of SCCs, can be effectively implemented by unsteady coordination keys to self-assemble assemblies and center metals. If angles, directionality, and stoichiometry are defined, these building blocks will effectively contribute to the hypothetical fine structure through reversible bonds. Due to the controllability of its structure and properties, detailed structure-property relationships of the AIE section can be explored at the (super)molecular level. TPE group is one of the most commonly used AIE units because of its ease of synthesis and excellent stability. The original free rotation of its phenyl ring and double bond can be confined to the aggregate state, resulting in the emission of fluorescence. After being prepared by a pyridine group, TPE ligands can be implanted in the SCC system. In recent years, we have reported on the construction of luminescent metal-organic materials on the SCC platform, and then studied the effects of their shape, antianions, and the number of chromophores on their AIE performance. However, the relationship between the fine structure of the AIE unit and the corresponding fluorescence remains undetermined. Any fine modulation can have a profound effect on fluorescence behavior, which is caused by differences in rotational restrictions. For example, the more confined the TPE molecule is, the more prominent the AIE behavior it exhibits.

Therefore, we first designed two similar metallacycles, self-assembling by coordinating the drive, with TPE groups with different conformations. In the *cis*- structure, the overhanging phenyl rings are completely arranged on the outside of the metal lactate core, and the TPE unit is suppressed by two adjacent vertices. In the structure of the *trans*- structure, only half of the overhanging phenyl ring is on the outside and the other half is inside the metallacycle. The TPE unit is constrained by two opposing vertices, which makes the rotation or vibration of the TPE unit more restrictive. The key principle of our design is to ensure that the only difference between the two metallacycles is the conformation of the TPE unit in cases where the metal receptor and the corresponding anion are the same. Logically, these two metallacycles exhibit different luminous behaviors, which deserves detailed study.

We not only synthesized and characterized two double TPE-based metallacycles, but also used metallacycle as a platform to study the relationship between TPE unit conformation and corresponding photophysical properties. During molecular aggregation, the two metallacycles undergo a significant fluorescence enhancement. Given that *trans*- structure is in a more constrained state, it exhibits more pronounced AIE behavior and has a higher quantum yield. In addition, the two metal lactic acids exhibit a high sensitivity to picric acids. These findings provide a broad understanding of the effects of AIEgens fine structures on fluorescence performance and sensing applications of AIE active metallacycles.

Discrete metallacage, on the other hand, a typical SCC-type, which can be efficiently synthesized based on the spontaneous formation of unstable metal ligand bonds between ligands and metal receptors. By adjusting the angle, directionality, and stoichiometry of the precursors, the metallacage will have a well-defined size and shape and serve as a versatile platform for exploring the properties of the AIE. Therefore, we expect that metallacage can be used to adjust the conformation of the TPE core when incorporating such systems. Even subtle modulations can have profound effects on photophysical properties, so it is reasonable to study detailed constitutive relationships at the molecular structure level.

Next, we designed a set of TPE-based drum-like metallacages, increasing in size by



基于四苯基乙烯发光金属配合物的构效关系研究

coordinating the self-assembly of the drives to explore the emission characteristics of the TPE in multiple locking conformations. In the fine structure of these metallacages, TPE-based tetrapyridine ligands bind to suitable phenyl-bridged organic platinum (II) receptors. At the same time, the cage matrix, in turn, limits further ligand deformation, thereby limiting the flexibility of the TPE core and leading to enhanced emission. The characteristic of our design is that since the TPE ligand and the corresponding anion are the same, the different tensions of the metal release lines will induce the TPE core to take different conformations, which may affect the resulting fluorescence characteristics. To get rid of the interference, we used metallacycle as a platform, ruling out the conjugate effect. We anticipate that conformational locking strategies through metal bondage may further contribute to a better understanding of structure-property relationships and simple ways to adjust emissions.

In summary, the conformational effect of the TPE part on the obtained photophysical properties was studied on the platform of three multi-TPE metallacages of increasing size, and these cages were further used as a platform to study the conformational effect of the TPE part. A TPE-based tetrapyridyl ligand and three Pt(II) receptors of incremental length were designed for synthesis using metal coordination-driven self-assembly techniques. This strategy allows precise control of the limits of rotation within the molecules anchored TPE cores. All metal scaffolds are characterized with multinuclear NMR and ESI-TOF-MS to indicate the molecular properties of these species. Although these three metallacages have similar absorption peaks, they show different emission peaks and quantum yields due to different cage tensions. To exclude conjugate effects in the receptor, a control experiment was performed in which a metallacycle corresponding to the cage was designed and synthesized for further demonstration. Calculations confirm that metallacage with higher tension results in smaller Stokes shifts. These metallacage exhibit variable but ordered emission behavior based on size, which provides a completely new understanding of the intermediate conformation of the TPE unit during deformation.