

四苯乙烯基多组分金属有机笼的构筑及其固态发光性能研究

张若倩¹, 穆超群², 侯亚丽¹, 张明明^{1,*}

¹ 西安交通大学材料科学与工程学院, 金属材料强度全国重点实验室, 西安 710049

² 西安建筑科技大学化学与化工学院, 西安 710055

摘要: 通过配位驱动自组装, 设计制备了两种四苯乙烯基的多组分金属有机笼, 对比具有三维立体结构的四苯乙烯与单体状态的四苯乙烯在溶液和固态下的发光性能以及量子产率的不同。进一步地, 以金属有机笼为研究对象, 利用其高的量子产率以及良好的溶液加工性能, 探索四苯乙烯基金属有机笼用作蓝光有机发光二极管(LED)涂层来构筑白光LED的应用。

关键词: 聚集诱导发光; 配位诱导发光; 金属有机笼; 固态发光材料

中图分类号: G64; O6

Construction of Tetraphenylethylene-Based Multicomponent Metallacages and Their Solid-State Emission Properties

Ruoqian Zhang¹, Chaoqun Mu², Yali Hou¹, Mingming Zhang^{1,*}

¹ State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China.

² School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China.

Abstract: This study presents the design and synthesis of two types of tetraphenylethylene-based multicomponent metallacages through coordination-driven self-assembly. We compared the luminescent properties and quantum yields of tetraphenylethylene in its three-dimensional structural form with those of its monomeric state, both in solution and solid state. Furthermore, utilizing the metallacages as the focal point of our research, we investigated their high quantum yields and favorable solution processing characteristics for their application as coatings in blue organic light-emitting diodes (LEDs) to develop white light-emitting diodes.

Key Words: Aggregation-induced emission; Coordination-induced emission; Metallacages; Solid-state fluorescent materials

发光材料近年来被广泛应用于化学传感器、有机发光二极管和细胞成像等领域, 引起了越来越多学者的研究兴趣。然而, 大多数传统的有机荧光团在聚集态或者固态时会由于聚集发生荧光淬灭 (aggregation-caused quenching, ACQ) [1]。为了解决这个问题, 唐本忠院士等人[2]开发了一种在稀溶液中几乎不发光但在聚集态具有优异发光性能的荧光团, 该现象被称为聚集诱导发光 (aggregation-induced emission, AIE) [3]。四苯基乙烯(TPE)及其衍生物[4]由于易制备和易功能化, 成为了聚集诱导发光领域的明星荧光分子, 并被广泛用于制备具有高效固态荧光量子产率(Φ_F)的有机发光二极管[5]。

收稿: 2024-10-08; 录用: 2025-01-03; 网络发表: 2025-03-21

*通讯作者, Email: mingming.zhang@xjtu.edu.cn

基金资助: 中国博士后科学基金(2021M702588); 陕西省自然科学基金(2023-JC-QN-0105); 国家自然科学基金项目(22171219, 22222112); 陕西省科技创新团队创新人才促进计划项目(2023-CX-TD-51)

另外, 研究发现, 金属配位作用也可以限制TPE上芳香基团的分子运动, 减少激发态的非辐射衰变, 从而增强荧光发射, 这一现象被称为配位诱导发射(coordination-induced emission, CIE)^[6]。因此, 如果结合AIE与CIE这两种发光性质, 就可以构建高效发光的固态荧光材料。

本教学实验通过整合AIE和CIE效应设计了一种基于TPE的多组分发光金属有机笼。其中, 多组分配位模式使其可以通过改变其中一种组分——羧酸配体的结构来精细地调整金属有机笼的立体结构和发光特性。进一步地, 本实验分别观察了TPE基金属有机笼的乙腈溶液、固态粉末两种状态下的发光特性以及量子产率, 通过将TPE基金属有机笼的固态粉末用于制作蓝光LED灯泡涂层, 来验证其应用于发光器件的可能性。本实验创新性地引入了配位作用来构筑有趣的金属有机笼三维立体结构, 并研究配位诱导发光作用(CIE)对四苯乙烯发光性能的影响, 以便学生能从崭新的角度设计制备新型固态发光材料, 对于培养学生的创新思维、探索精神、科学兴趣以及动手能力具有积极的作用。

1 实验目的

(1) 通过查阅文献和小组讨论, 学习发光材料的发展现状并进一步比较各种发光材料的优势和劣势, 了解金属有机笼作为发光材料的研究现状和潜在应用领域。

(2) 掌握金属有机笼常规的制备方法和表征方法, 学习核磁共振仪和荧光分光光度计的工作原理、使用方法和操作要点, 掌握上述仪器的数据处理方式。

(3) 探究金属有机笼的结构单元、配位方式以及立体结构对其发光性能的影响, 并对现象进行合理的机理解释。

(4) 培养学生的科学探索精神和创新思维, 提高学生的数据分析能力和动手能力。

2 实验原理

具有AIE效应的分子通常具有螺旋桨状的分子结构, 在分散态时由于其分子内的旋转或振动, 激发态能量以非辐射跃迁的形式进行耗散, 导致发光较弱或不发光; 而在聚集态时其分子内运动受限, 能量以辐射跃迁的形式进行释放, 因而发光显著增强。除了分子本身的AIE效应, 分子参与配位后由于配位键的存在和形成封闭的立体结构, 同样可以限制分子的运动, 从而减少激发态的非辐射衰变, 进而增强荧光发射, 这一现象被称为配位诱导发射, 即CIE效应。本实验原理是同时利用AIE和CIE两种效应限制TPE分子上芳香基团的分子运动, 并通过改变配位组分之一羧酸配体的结构来精细地调整金属有机笼的立体结构, 进一步实现由该分子的自组装得到的金属有机笼在溶液和固态下发光性能的提升。

3 实验试剂及仪器

试剂: (四)-4-吡啶基苯基-乙烯配体、*cis*-Pt(PEt₃)₂(OTf)₂配体均由实验室提供。1,1-乙炔基联苯-3,3',5,5'-四羧酸、1,1-乙炔基联苯-3,3',5,5'-四羧酸均购自阿拉丁试剂公司。氢氧化钠(AR, 片状, ≥96.0%)、乙腈(≥99.8%)、丙酮(≥99.5%)、乙醚(≥99.5%)均购自国药集团化学试剂有限公司。

仪器: Avance 400 MHz核磁共振仪(德国Bruker公司), F-7000荧光分光光度计(日本日立公司)。

4 实验步骤

4.1 四苯乙烯基金属有机笼的制备

4.1.1 羧酸钠配体2a和2b的制备

将1,1-乙炔基联苯-3,3',5,5'-四羧酸(100 mg, 0.28 mmol)和NaOH (47.4 mg, 1.19 mmol)加入盛有50 mL水溶液的烧杯中, 室温搅拌10 min至溶液澄清。然后通过旋蒸仪将混合物浓缩并用丙酮洗涤, 得到白色固体为对应的羧酸钠盐2a。1,1-乙炔基联苯-3,3',5,5'-四羧酸的羧酸钠盐2b以同样的方式制

备。

4.1.2 四苯乙烯金属有机笼的自组装

将(四)-4-吡啶基苯基-乙烯配体**1** (3.00 mg, 4.68 μmol)、1,1-乙炔基联苯-3,3',5,5'-四羧酸钠**2a** (2.07 mg, 4.68 μmol)和*cis*-Pt(PEt₃)₂(OTf)₂ **3** (13.66 mg, 18.73 μmol)按1 : 1 : 4的摩尔比混合, 溶解在丙酮/水(6 mL, 4 : 1, *V/V*)中。反应混合物的最佳反应条件为在50 °C下加热12 h, 但实际上反应4 h已经可以初步配位成功。为了合理安排教学时间, 本文中采取将反应混合物在50 °C下加热4 h来进行材料合成, 然后冷却至室温。溶剂用氮气流除去。将残渣用CH₃CN (1.0 mL)再溶解过滤后, 加入乙醚(4.0 mL)沉淀, 离心收集得到金属有机笼**4a**为黄色固体, **4a**产量为13.18 mg, 产率约为85%。如图1所示, 其中**4a**的晶体结构为实测的晶体结构, 辅助学生进行三维立体结构的想象^[7]。羧酸钠配体**2b**的金属有机笼**4b**以类似的方法制备, **4b**的产量为12.37 mg, 产率约为80%。

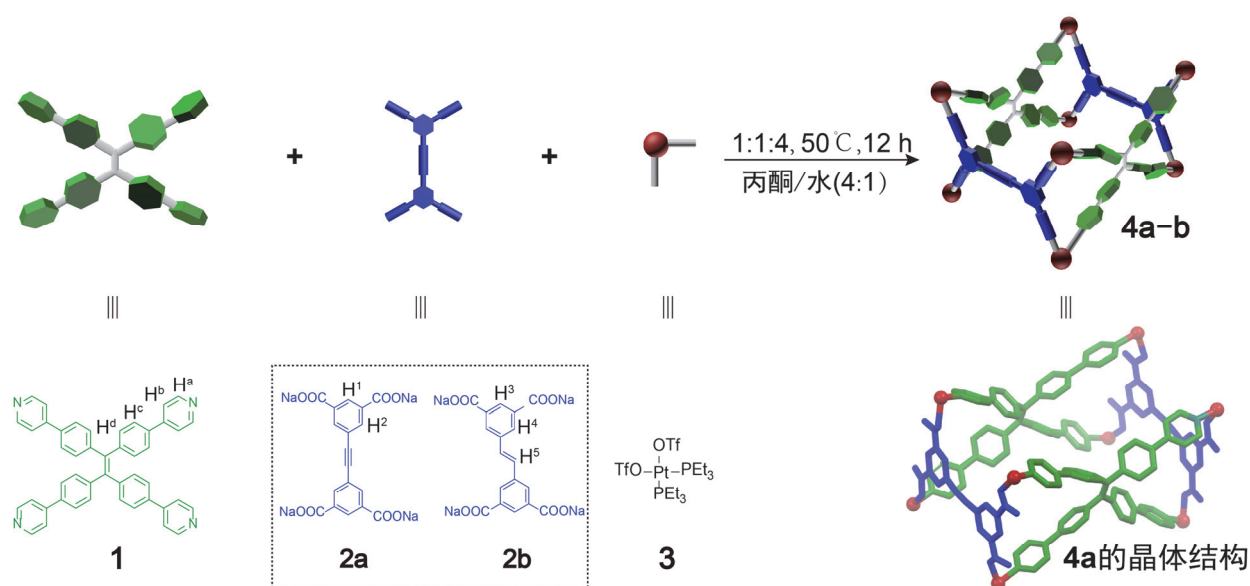


图1 四苯乙烯金属有机笼的自组装及**4a**的晶体结构示意图^[7]

4.1.3 液态发射光谱测试及AIE测试

金属有机笼的液态发光测试通过把金属有机笼溶于乙腈, 浓度为10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。取4 mL金属有机笼溶液置于石英比色皿中, 调节荧光光谱仪的激发波长为365 nm, 测得金属有机笼的液态发射光谱及量子产率。每种金属有机笼配制浓度为100 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙腈溶液2 mL, 取10个小瓶, 每个小瓶取0.1 mL的金属有机笼乙腈溶液, 再加入乙腈和水的混合溶液4 mL, 控制水在乙腈中的比例分别为0%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%和90%, 测试其荧光发射光谱。用手持紫外灯(365 nm)照射装有不同水含量的金属有机笼溶液的样品池, 用肉眼直接观察荧光强度及颜色的变化。

4.1.4 固态发光性能及量子产率测试

将样品的固体粉末添加到模具中, 然后用玻片压制成薄膜, 进一步用于测量固态发射光谱和量子产率。

4.2 本实验可能的危害及应对预案

本教学实验会使用强碱和有机试剂并产生废液。在实验前需要给学生分发口罩、手套、实验服及护目镜等防护器具并督促学生全部佩戴, 实验过程中产生的废液需要严格按照废液管理办法进行收集处理。实验过程中应尤其注意: 进行N₂吹除溶剂以及乙腈-乙醚重结晶过程须在通风橱内进行, 避免吸入挥发性有机溶剂。氢氧化钠具有强碱性和强腐蚀性, 实验称量时在通风橱内进行, 若实验过程中不小心沾到皮肤上, 立即用水冲洗至少15 min, 若有灼伤, 就医治疗。

5 实验结果与分析

5.1 四苯乙烯基金属有机笼的结构和表征

本实验通过对材料进行 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR和 ^1H NMR测试来判断金属有机笼的成功合成。如图2中的 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR谱所示, 自组装后的金属有机笼**4a**和**4b**表现出两个等强度的双峰, 并且均可观察到相应的 ^{195}Pt 卫星峰, 其中**4a**的两个等强度双峰分别位于 δ 5.73和0.21, **4b**的两个等强度双峰位于 δ 5.62和0.17, 表明**4a**与**4b**均形成了离散的、电荷分离的金属有机笼结构。在 ^1H NMR谱中可以看到, 与未配位的四苯乙烯基配体相比, 与Pt配位后的金属有机笼**4a**和**4b**的 α -吡啶氢 H^a 和 β -吡啶氢 H^b 均向低场位移, 再次证明配位的成功。并且, 金属有机笼**4a**的 α -吡啶氢 H^a 和 β -吡啶氢 H^b 配位后分裂成两组信号, 分别对应金属有机笼内外的质子。

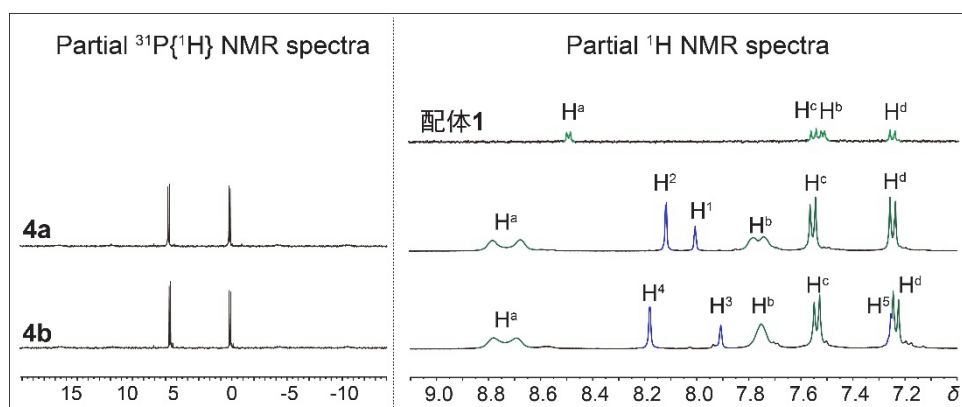


图2 金属有机笼**4a**和**4b**的部分 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (左)和 ^1H NMR (右)图谱(400 MHz, CD_3CN , 295 K)

5.2 四苯乙烯基金属有机笼的液态发光性能及量子产率

为了让学生掌握材料液态下发光性能的测试方法, 本实验通过荧光光谱仪对材料在液态下的荧光光谱以及量子产率进行测试, 使学生在实验过程中掌握溶液的配制、仪器参数的调节以及结果的分析。如图3a所示, 配体**1**在365 nm波长激发下、乙腈溶液中表现为441 nm处的弱发射。当配体**1**配位自组装后, 金属有机笼**4a**和**4b**的荧光发射强度均表现出强烈的增强, 这是由于配体**1**的分子运动受配位键的限制, 减少了非辐射衰变, 从而产生很强的荧光。并且, 对于金属有机笼**4a**和**4b**, 最大发射波长红移至515–518 nm, 该位置测得的荧光量子产率分别为29.48%和48.27%。这是因为金属配位键使TPE分子变得更为平面化, 减小了基态与激发态之间的能极差, 继而引发了光谱红移^[8] (图3b)。这两个金属有机笼的AIE效应通过连续增加金属有机笼乙腈溶液里水的含量来测量(图3c–3d)。由于在极性溶剂中分子内电荷转移过程增强, 在加入10%的水后, 两个金属有机笼的荧光强度均明显减弱^[9]。而当混合溶液中水的体积分数超过60%, 可以观察到两个金属有机笼的荧光开始显著增强, 当水的比例为90%时表现为最强荧光发射强度, 这属于典型的AIE效应。当在黑暗条件下用365 nm激发的手持紫外灯对溶液里不同乙腈/水体积比的溶液进行照射, 可以用肉眼观察到, 随着水体积分数的增大, 荧光逐渐由弱到强的现象, 荧光的颜色也由黄色逐渐变为蓝绿色。

本部分教学主要涉及到溶液配制和荧光光谱仪仪器分析, 基于学生所学的分析化学、有机化学和仪器分析等基础课程。本实验主要难度在于不同乙腈/水比例的金属有机笼溶液的配制, 由于浓度选点太多以及取样精细, 导致部分学生出现浓度配制错误的情况, 应在教学中指导学生提前计算好每一步的取样量, 及时做好标记, 样品规范摆放。另外, 在仪器操作中应提醒学生注意狭缝的选择, 保证发射强度在安全范围内, 以免造成机器损伤。

5.3 四苯乙烯基金属有机笼的固态发光性能及量子产率

配体**1**、金属有机笼**4a**和**4b**的固态荧光发射光谱以及量子产率的数据通过将粉末状材料添加到

模具中，然后用玻片压制成薄膜来进行收集。如图4a所示，配体1在454 nm处表现为最大发射，量子产率 Φ_F 为53.01% (图4b)，表现出典型的AIE效应。配体1自组装为金属有机笼后，它们的最大发射峰红移到了510–517 nm，与溶液中配位后的红移现象类似。值得注意的是，金属有机笼4a和4b的 Φ_F 值分别为88.46%和60.53% (图4b)，均强于配体1的量子产率，表现出较高的固态发光性能。这表明超分子组装体的固态发光性能确实可以通过聚集和配位的协同作用显著增强。由图4c的荧光照片可见，与配体在固态下发蓝光不同的是，金属有机笼4a和4b的发射色位于黄绿色区域，而这刚好可以与蓝色互补。

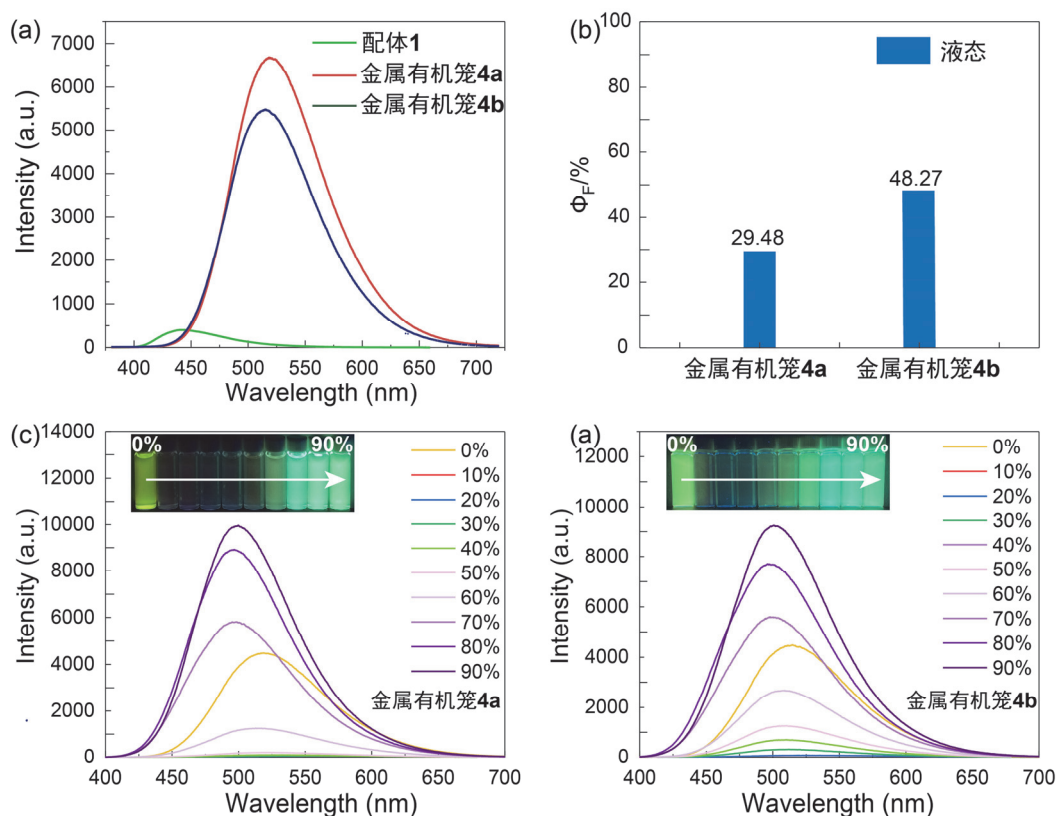


图3 (a) 乙腈中配体1和金属有机笼4a和4b的荧光光谱；(b) 金属有机笼4a与4b的液态量子产率；金属有机笼4a (c)和金属有机笼4b (d)在不同体积比的乙腈/水混合溶液中的荧光光谱

插图：随着水的比例增加比色皿中金属有机笼液体的荧光变化照片，298 K，紫外灯激发($\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$, $c = 10.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

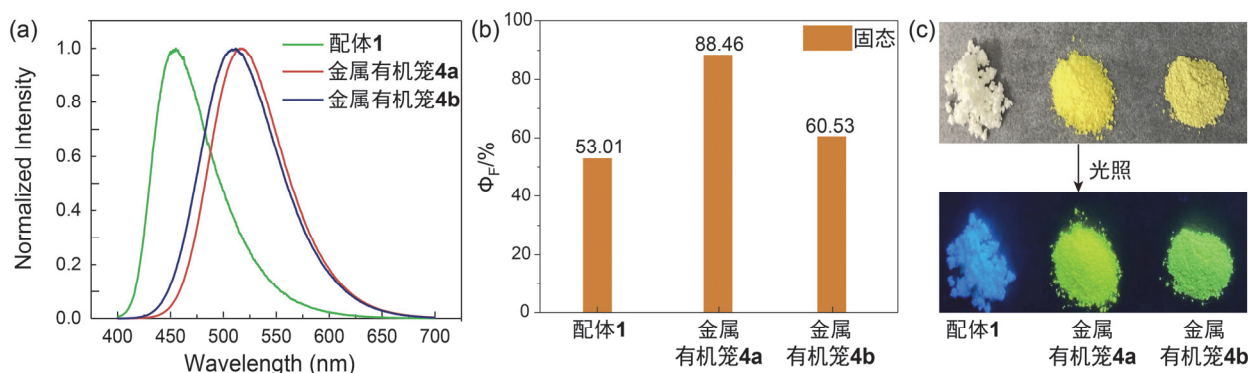


图4 (a) 固体状态下配体1和金属有机笼4a和4b的归一化荧光光谱；(b) 配体1和金属有机笼4a和4b固体状态下的绝对荧光量子产率；(c) 配体1和金属有机笼4a和4b的粉末在光照后的荧光照片

5.4 四苯乙烯基金属有机笼用于白光LED灯涂层

基于以上现象, 给学生讲授颜色互补知识, 引导学生思考是否可以将这一特性进行实际应用。考虑到金属有机笼**4a**较高的量子产率及其良好的溶液加工性, 指导学生将其涂覆在蓝色LED灯泡上, 目的在于利用颜色互补现象^[10]制备基于荧光转换的白光LED。如图5的对照组所示, 蓝色LED灯泡通电后可以看到发蓝光, 当其被简单地浸入**4a**的乙腈溶液中几次之后, 在灯泡表面就形成了一层薄而均匀的薄膜(实验组, 图5)。当施加3 V偏压时, 可以观察到灯泡发出了明亮的白光。两个发射带的最大发射峰分别为455 nm和533 nm, 整体发射光谱可以覆盖整个可见光, 表现出明显的白光发射。

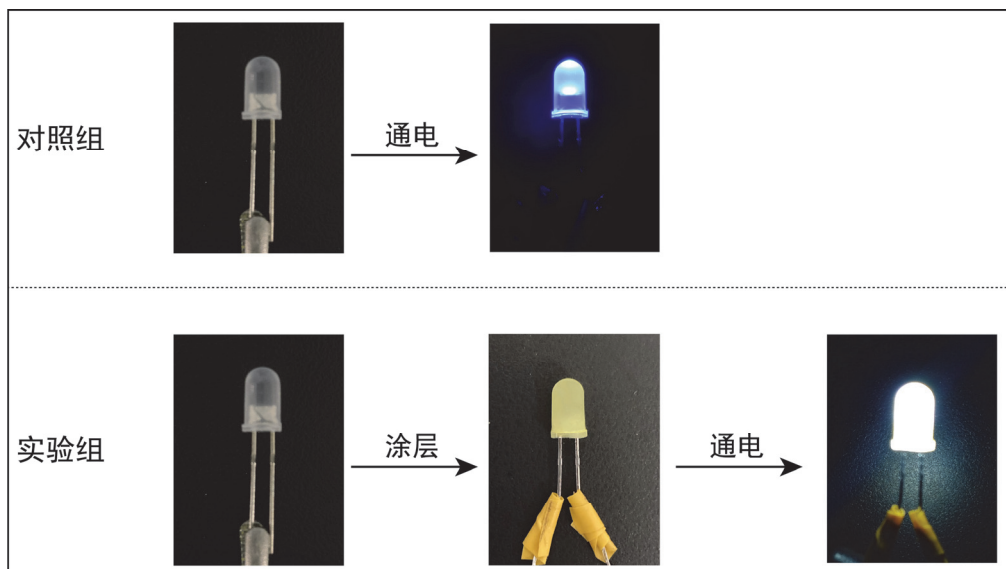


图5 金属有机笼粉末用作WLED涂层

6 实验教学安排

实验的开展分为以下几个步骤:

(1) 教师实验前引导学生进行相关资料收集, 并给出相关论文以供参考。通过分组讨论和课上演说的方式, 让学生介绍相关认识, 由教师进一步总结归纳, 系统地解说发光材料背景及金属有机笼制备要点, 回答学生疑问。

(2) 带领学生进行金属有机笼的制备、表征, 并对其液态以及固态发光性能和量子产率进行测试, 帮助学生熟悉实验室常用实验仪器原理及操作, 提高学生的动手能力。

(3) 教师对实验数据的记录以及合格的实验报告的撰写规范进行说明, 指导学生独立完成实验报告并对实验过程中出现的问题进行思考, 提高学生的分析归纳能力和发现问题、解决问题的能力。

实验课程采用小组教学, 每组人数4人, 实验共16个学时, 共计4天完成。教学过程的流程如下:

(1) 资料收集整理阶段, 授课教师提前一周布置学生资料收集任务并要求学生阅读相关文献, 实验前进行简单汇报与答疑, 2学时。

(2) 样品准备阶段, 各小组进行金属有机笼样品的制备, 重点注意微量样品如何准确称量以及样品的纯化处理操作; 仪器学习阶段, 在样品制备期间由教师现场演示核磁共振仪和荧光分光光度计的使用, 6学时。

(3) 表征和性能测试阶段, 由小组中2位同学操作仪器完成样品的核磁图谱测定, 另2位同学完成样品固态荧光测试, 液态荧光和AIE性能测试则由小组成员共同操作仪器完成, 4学时。

(4) WLED灯泡制样以及发光测试由小组成员共同完成并观察, 2学时。

(5) 学生进行数据收集记录与处理, 组内讨论后撰写实验报告, 2学时。

7 教学讨论

通过简单的常温下配位自组装开发优异的固态发光材料,并将其应用于固态的LED涂层是研究的热点。在实验过程中,样品制备、表征以及性能测试需要将所学的有机化学、分析化学、仪器分析等多学科知识进行融会贯通,通过简单的实验现象,激发学生的科研兴趣;通过易操作的实验步骤,帮助学生巩固基础,建立实验信心。虽然大多数学生能够完成实验,但是在实验过程中也遇到了一些问题:

(1) 在材料合成过程中,指导教师需提醒学生注意:*cis*-Pt(PET₃)₂(OTf)₂配体十分珍贵,在取用时每次要少量称取,避免光照和浪费;取用多组分自组装对每种组分的称量重量要求很严格,需要学生在称量过程中具备十足的耐心;在样品气体吹扫去除溶剂阶段要注意控制气流大小,避免粉末飞出;在重结晶阶段要多次少量滴加乙醚,滴加过程中要及时混合,避免乙醚加入量过多,影响最终产物收率。

(2) AIE测试中,要事先把每种浓度溶液的配制步骤进行梳理排列,做好样品标记,避免由于标号不清或者不够专注造成浓度配制失误。荧光测试过程中要操作规范,换溶液前对石英比色皿进行润洗,擦干净比色皿外表面的溶液残留,避免因操作不当造成测量误差。

(3) 在制造灯泡涂层时,由于干燥时间太短导致涂层制备失败。

8 结语

本实验以发光材料作为研究对象,设计了一个面向化学化工专业本科生的新型教学实验。该实验通过自组装法制备四苯乙炔基金属有机笼,探究其液态以及固态下的发光性能。学生通过样品的制备表征以及发光性能测试,能够加深对有机配体结构与性能对应关系、仪器操作与发光机理的认识,提高理论联系实际的分析能力和实验操作水平,培养发现及解决问题思维,提高动手能力。本实验设计难度适中,现象有趣,能极好地激发学生的科研兴趣和探究精神,为学生日后在相关领域独立开展工作奠定坚实的基础。

参 考 文 献

- [1] Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361.
- [2] 李恺, 卢会杰, 李媛媛, 臧双全, 唐本忠. *大学化学*, **2020**, *35* (1), 53.
- [3] 唐会, 李海蓉, 刘小春, 张亚会, 王周玉, 余孝其. *化学进展*, **2023**, *35* (9), 1399.
- [4] 蒋梦忆, 李星, 李艾强, 韩懿. *化学试剂*, **2023**, *45* (12), 41.
- [5] Zhu, J. Y.; Li, C. X.; Chen, P. Z.; Ma, Z.; Zou, B.; Niu, L. Y.; Cui, G.; Yang, Q. Z. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 176.
- [6] Hou, Y.; Zhang, Z.; Lu, S.; Yuan, J.; Zhu, Q.; Chen, W. P.; Ling, S.; Li, X.; Zheng, Y.; Zhu, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18763.
- [7] Mu, C.; Zhang, Z.; Hou, Y.; Liu, H.; Ma, L.; Li, X.; Ling, S.; He, G.; Zhang, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 12293.
- [8] 张倩文, 刘熙迪, 陈涛, 王盼. *广州化工*, **2022**, *50* (11), 39.
- [9] 赵东慧. 激发态氢键动力学在荧光探针领域的应用以及溶剂极性对ESIPT的影响[硕士学位论文]. 沈阳: 辽宁大学, 2024.
- [10] 周水娟, 郭忠建. *生物技术进展*, **2022**, *12* (6), 825.