

文章编号: 1000-7032(2026)02-0267-14

具有 AIE 性质的金属有机笼的合成研究进展

韩 欣^{1,2}, 张吉富¹, 肖健成¹, 石林林^{2*}, 郝新奇^{2*}

(1. 汉江师范学院 丹江口库区水生态环境与健康十堰市重点实验室, 湖北 十堰 442000;

2. 郑州大学 化学学院, 河南 郑州 450000)

摘要: 金属有机笼(MOCs)是一类由有机配体与金属离子通过配位作用自组装形成的离散型超分子结构,因其几何构型可调、空腔结构丰富且易于功能化修饰而备受关注。近年来,随着聚集诱导发光(AIE)材料的快速发展,其在发光机制与功能设计方面的独特优势为新型MOCs的开发提供了新的思路。本文综述了具有AIE特性的MOCs在合成策略方面的最新研究进展,重点讨论了以四苯基乙烯(TPE)、咔唑等AIE生色团作为配体,与Pt(II)、Zn(II)、Pd(II)或Cd(II)等金属中心通过配位驱动自组装构建AIE活性MOCs的方法。该类化合物不仅表现出优异的光学性能,还在生物成像、化学与生物传感、信息存储与加密以及光捕获系统等多个前沿领域展现出广阔的应用前景。

关键词: 金属有机笼; 聚集诱导发光; 四苯基乙烯; 超分子自组装

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250207

CSTR: 32170.14.CJL.20250207

Recent Advances in Synthesis of Metal-organic Cages with Aggregation-induced Emission Properties

HAN Xin^{1,2}, ZHANG Jifu¹, XIAO Jiancheng¹, SHI Linlin^{2*}, HAO Xinqi^{2*}

(1. Key Laboratory of Danjiangkou Reservoir Area's Aquatic Eco-Environment and Health, Shiyan City,

Hanjiang Normal University, Shiyan 442000, China;

2. College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China)

* Corresponding Authors, E-mail: linlinshi@zhu.edu.cn; xqhao@zhu.edu.cn

Abstract: Metal-organic cages (MOCs) are discrete supramolecular architectures formed through the coordination-driven self-assembly of metal ions and organic ligands. These structures have garnered significant attention owing to their tunable geometries, diverse cavity configurations, and facile functionalization capabilities. In recent years, the rapid advancement of aggregation-induced emission (AIE) materials, along with their distinctive advantages in luminescence mechanisms and functional design, has offered novel insights and opportunities for the development of innovative MOCs. This article provides an overview of the most recent advancements in the synthetic strategies for MOCs exhibiting AIE properties, with particular emphasis on the construction of AIE-active MOCs through the coordination-driven self-assembly of AIE chromophores, such as tetraphenylethylene (TPE) and carbazole, with center metals including Pt(II), Zn(II), Pd(II), and Cd(II). This class of compounds demonstrates not only superior optical properties but also extensive application potential across various advanced fields, including bioimaging, chemical and biological sensing, information storage and encryption, and light-harvesting systems.

Keywords: metal-organic cages; aggregation-induced emission; tetraphenylethylene; supramolecular self-assembly

收稿日期: 2025-11-17; 修订日期: 2025-11-24

基金项目: 湖北省教育厅科学研究计划青年人才项目(Q20233104); 汉江师范学院基金项目(2024B11); 国家大学生创新创业训练计划项目(202410518017, 202410518019); 丹江口库区水生态环境与健康十堰市重点实验室(汉江师范学院)2025年度开放基金(DK22506)

Supported by Scientific Research Project of Hubei Provincial Education Department (Q20233104); Foundation of Hanjiang Normal University (2024B11); National College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program (202410518017, 202410518019); 2025 Annual Open Fund of the Key Laboratory of Danjiangkou Reservoir Area's Aquatic Eco-Environment and Health, Shiyan City (Hanjiang Normal University) (DK22506)

1 引 言

分子自组装是指通过非共价相互作用(如氢键、范德华力、疏水作用及配位键等)驱动多个分子自发形成有序超分子聚集体的过程,该现象广泛存在于自然界中^[1-2]。受生物体内精密自组装过程的启发,研究人员广泛致力于设计并构建具有特定功能的人工超分子体系。其中,利用金属离子与有机配体之间的配位作用驱动自组装,已成为构建结构明确、功能可调的配位超分子结构的有效策略。通过在组装过程中引入特定官能团,可进一步实现对超分子材料功能的精准调控^[3-5]。

在众多配位超分子结构中,MOCs因其具有精确的几何构型和内在空腔结构而显示出显著的应用潜力。一方面,其三维框架能够实现对官能团在空间中的精确排布,借助官能团之间的协同效应赋予超分子体系新颖性能;另一方面,MOCs的空腔结构为主体化学提供了理想平台,推动了其在分子识别与分离、传感、药物递送及催化等领域的应用^[6-9]。

发光性能是决定超分子材料在荧光探针^[10]、生物传感与成像^[11]、光电材料^[12]及刺激响应系统^[13]等领域应用的关键因素。MOCs因其结构可调性和空间限域效应,为发展新型发光材料提供了新的机遇。该类发光MOCs的构建通常以刚性共轭分子为核心砌块,通过配位驱动自组装精确控制组装的化学计量、空间构型与取向,从而调控其光物理行为^[14]。然而,传统发光配体在高浓度或聚集状态下常因强烈的 π - π 堆积作用而发生聚集诱导荧光猝灭(ACQ效应),严重制约了高效发光MOCs的开发^[15]。

2001年,唐本忠院士团队发现了多苯基取代硅杂环戊二烯衍生物在聚集状态下荧光显著增强的现象,据此提出“AIE”这一新概念^[16]。后续研究表明,AIE效应主要源于分子内运动受限(RIM)机制,有效抑制了非辐射跃迁通道,从而显著提高聚集态下的发光效率^[17]。这一机理为克服ACQ效应提供了创新性的解决思路。

将具有AIE特性的有机配体通过配位自组装嵌入MOCs的刚性骨架中,不仅可维持其在分散状态下的发光性能,还能有效抑制高浓度条件下的荧光猝灭,从而显著提升材料的发光性能和应用潜力。本文系统综述了近年来AIE活性MOCs的合成策略研究进展,重点阐述以TPE、四苯基吡

嗪、二氢蒽、五苯基吡咯、三聚茛基、苯并噻二唑和卟啉等AIE生色团作为电子给体,与Pt(II)、Zn(II)、Pd(II)、Cd(II)等金属受体通过配位作用构建MOCs的策略,并评述其在传感、生物成像、光催化、信息存储与加密等领域的应用前景(图1)。AIE活性MOCs的研究正在推动光物理材料进入一个新的发展阶段,将在材料科学、生物医学及信息技术等多学科交叉领域催生更多创新突破与实际应用。

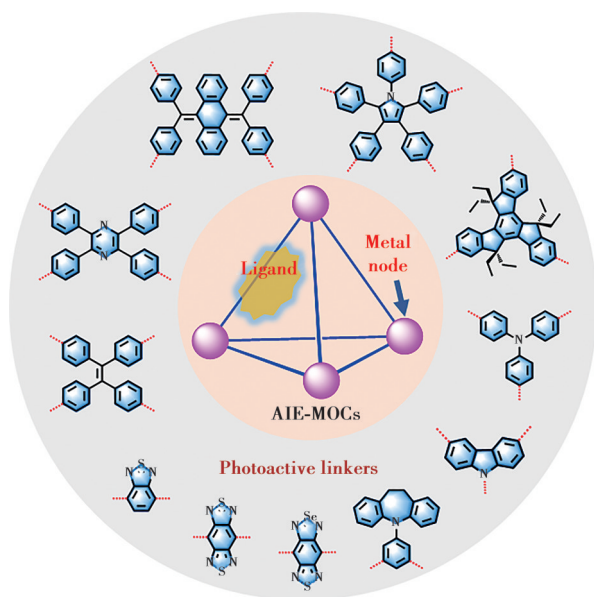


图1 基于光活性有机配体构筑具有AIE特性的MOCs
Fig.1 Construction of metal-organic cages exhibiting AIE characteristics through photoactive organic ligands

2 AIE活性MOCs的设计与合成

2.1 TPE修饰的AIE-MOCs

TPE作为典型的AIE生色团,因其分子结构简单、修饰位点丰富、热稳定性好及生物相容性优良,被广泛用于构建高效固态发光材料。通过在TPE骨架上引入羧酸、吡啶等配位基团,可设计出多种具有AIE特性的有机配体,进一步合成的功能性MOCs在离子探测、生物成像、光电材料及信息加密等领域显示出广阔前景^[18-22]。

电化学发光(ECL)材料在高浓度下常因 π - π 堆积发生猝灭,严重限制了其在分析检测中的应用^[23]。2023年,Ye课题组^[24]通过将配体L1、4,4'-联苯二甲酸二钠盐或苯二甲酸二钠盐以及cis-Pt(PEt₃)₂(OTf)₂在丙酮和水的混合溶剂(体积比为9:4)中于70℃反应18h,最终合成TPE修饰的Pt(II)金属笼C1和C2,此类超分子笼在不良溶

剂中表现出明显的AIE现象及聚集诱导电化学发光(AIECL)行为(图2(a))。通过系统的光物理研究发现,当采用H₂O/DMSO混合溶液(体积比9:1)时,C1的荧光强度相较于纯DMSO溶液增强了约19倍,展现出典型的AIE行为。由于H₂O作为不良溶剂显著诱导了笼C1的聚集,有效限制了荧光团的分子内运动,减少了非辐射跃迁,从而产生了强烈的AIE。C2也表现出类似的性质。该类金属笼表现出典型的AIECL效应,其聚集状态有利于ECL发射,基于自消解电化学发光机制成功开发了用于

测定碘离子的荧光和电化学发光传感器,为克服传统ECL试剂的性能局限提供了新途径。

尽管AIE研究多集中于稀溶液体系,聚集态下的光物理行为仍有待深入探索。2022年,Tatewaki课题组^[25]报道的超分子笼C2在不同正己烷比例的正己烷/二氯甲烷混合溶剂中($v/v=0\%$ 与 80%)也表现出显著的AIE现象,其荧光强度提升约24倍,发光增强源于聚集态下的RIM效应,而非吸收增强,进一步验证了RIM机制在AIE体系中的普适性^[26]。这种调控分子内部运动来调节体系的光学特性,为开发先进材料提供了一种有趣且有效的方法。

在TPE基发光材料体系中,实现溶液态手性控制与动态调控是推进其实际应用的关键挑战。传统TPE分子在溶液中因苯环自由旋转而呈现非手性,仅能在固态固定构象下表现出手性,严重制约了其在手性识别与不对称催化等领域的应用。针对这一难题,Zhou课题组^[27]通过将配体L2、(*R,R*)-CHDA或(*S,S*)-CHDA以及Zn(NTf₂)₂在二氯甲烷和乙腈的混合溶剂(体积比为1:1)中于70℃反应12h,成功构建了如图2(b)所示的螺手性四棱柱型Zn(II)超分子笼PP-C3(TPE苯环顺时针旋转)与MM-C3(TPE苯环逆时针旋转)。该体系展现出独特的浓度依赖手性(CDC)行为:随着浓度增加,发光颜色由绿色经黄色转变为橙色,同时伴随明显的发射红移(图2(c));圆二色性(CD)信号也发生显著变化,揭示了浓度诱导的超分子手性形成机制^[28-29]。

然而,该体系在高浓度下同时表现出聚集诱导圆二色性衰减(AACD)和ACQ现象。深入的能级与电子密度分析表明,其发光特性源于配体到配体的电荷转移(LLCT)过程,且电荷转移在极性环境中会导致发射红移和效率降低^[30]。首次在TPE基超分子笼中实现了溶液态手性的可控构筑与动态调控,揭示了手性表达与AIE特性之间的复杂关联,为发展兼具手性识别与智能发光功能的先进材料开辟了新途径。

MOCs的功能化通常需要在组装前对配体进行复杂修饰,这限制了其结构的多样性与功能定制。为解决这一挑战,2023年,暨南大学李丹团队^[31]开发了一种创新的后合成修饰策略(图3(a))。该研究首先通过含蒽基的配体L3与Pd(II)自组装制备了立方体超分子笼C4,进而利用蒽与马来

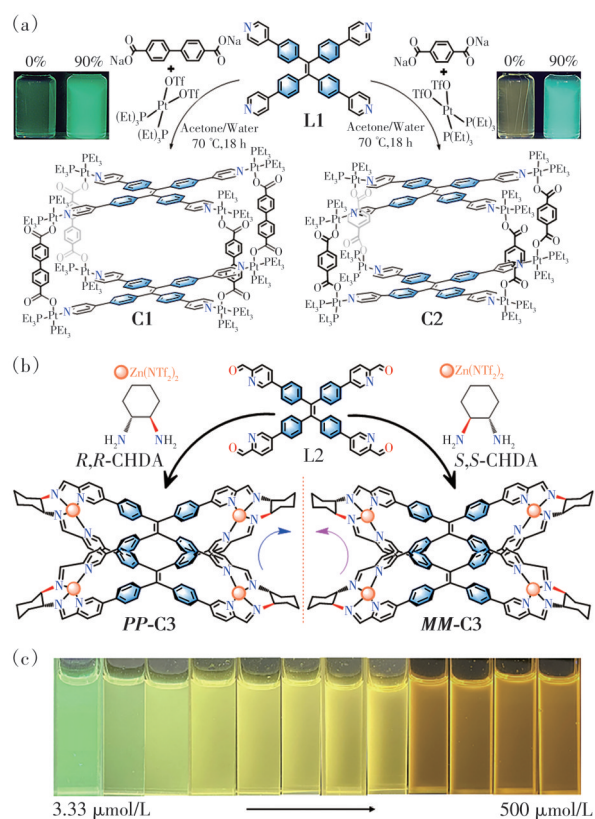


图2 (a)超分子笼C1与C2的合成路线及其分别在不同体积分水(H₂O/DMSO, $v/v=0\%$ 和 90%)和正己烷(正己烷/二氯甲烷, $v/v=0\%$ 和 80%)混合溶剂中的荧光照片^[24]; (b)超分子笼PP-C3和MM-C3的合成路线; (c)在365 nm激发下,不同浓度的MM-C3在DMSO中的荧光照片^[27]

Fig.2 (a) The synthetic routes of supramolecular cages C1 and C2, along with their fluorescence images in mixed solvents featuring varying volume fractions of water (H₂O/DMSO, $v/v=0\%$ and 90%) and hexane (hexane/chloroform, $v/v=0\%$ and 80%), are presented^[24]. (b) Synthesis route of supramolecular cages PP-C3 and MM-C3. (c) Photograph of MM-C3 in DMSO with different concentrations under 365 nm excitation^[27]

酰亚胺基团之间的 Diels-Alder 环加成反应,在温和条件下将 TPE 官能团共价接枝到预构筑的笼骨架上,成功获得具有 AIE 活性的笼 **C5**。其中,TPE 修饰的 **C5** 在不良溶剂中表现出典型的 AIE 特性

(图 3(b))。该方法突破了传统功能化策略中对配体事先修饰的依赖,实现了对 Pd_nL_{2n} 型 MOCs 的模块化与多样化功能定制,为构建高稳定性、功能集成的 MOCs 材料提供了新途径。

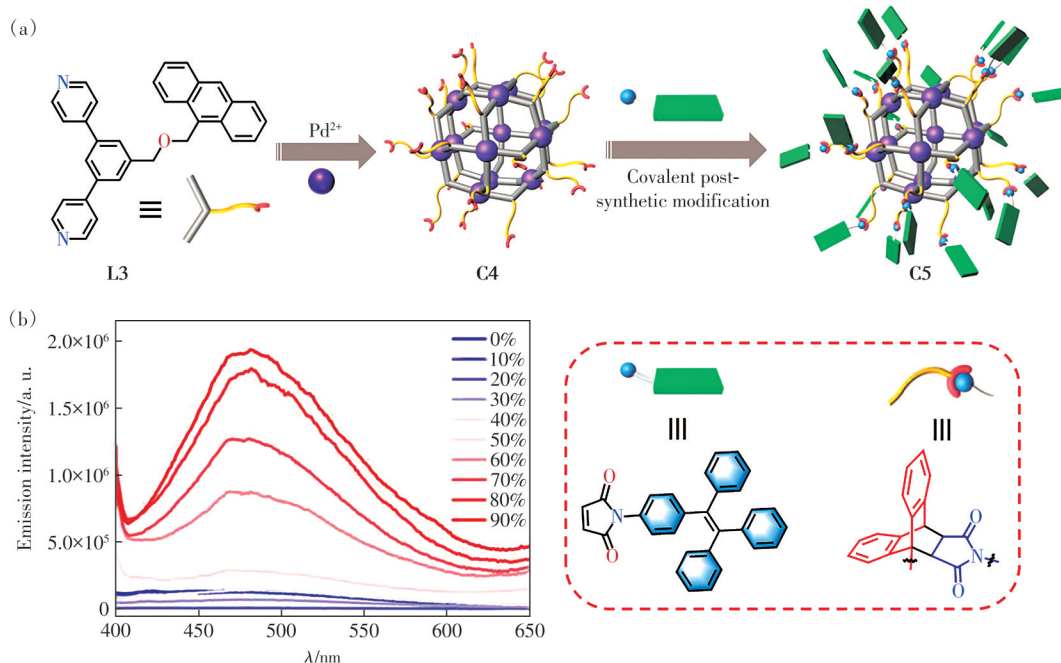


图 3 (a) 超分子笼 **C4** 和 **C5** 的结构和合成路线;(b) **C5** 在 CH_2Cl_2 /正己烷混合液中不同正己烷含量的荧光照片^[31]

Fig.3 (a) The structure and synthetic routes of supramolecular cages **C4** and **C5**. (b) Fluorescence photographs of **C5** in mixtures of CH_2Cl_2 /hexane with different hexane fractions^[31]

2.2 四苯基吡嗪修饰的 AIE-MOCs

具有空腔结构的“分子桶”在分子识别与封装方面优势显著,然而传统分子桶结构常因在水相中发生 ACQ 或稳定性较差,限制了其在生物传感领域的实际应用^[32]。四苯基吡嗪(TPP)具有合成方法简单、反应条件温和、易于衍生、光和热稳定性较好等优点,是一类非常具有潜力的 AIE 分子体系^[33]。为解决水相荧光传感中的稳定性与灵敏度问题,2023 年, Mukherjee 课题组^[34]设计并合成了一种基于 TPP 的四咪唑配体 **L4**,并通过与顺式- $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{OTf})_2$ 在乙腈中进行亚组分自组装,成功构建了金属笼 **C6**(图 4(a))。该策略通过引入 AIE 活性基元作为发光模块,显著增强了 **C6** 在水相中的荧光性能及稳定性。

光学性能研究表明(图 4(b)、(c)),随着丙酮中水含量的增加,**C6** 的荧光强度逐步增强,最大增幅达约 9 倍,呈现出明显的 AIEE 现象。进一步量化分析表明,**C6** 在 80% 水-丙酮混合溶剂中的荧光量子产率($\Phi=33.45\%$)显著高于其在纯丙酮中的数值($\Phi=16.97\%$),进一步证实了其 AIE 优势。这主

要源于聚集状态下苯环旋转受限,抑制了非辐射跃迁通道,因此 **C6** 在水相中显示出比游离配体更优异的 AIE 特性。此外,凭借其适宜的腔体尺寸,**C6** 可高选择性识别苦味酸(PA)。荧光滴定实验表明(图 4(c)),随着 PA 的加入,**C6** 的荧光发生显著猝灭,猝灭效率高达 98%,表明其作为高灵敏度 PA 传感器的潜力。主-客体相互作用研究表明,PA 分子可高效扩散至 **C6** 的疏水空腔内部,并与其中的吡嗪骨架发生特异性识别。结构分析表明,**C6** 的空腔尺寸($2.00 \text{ nm} \times 1.99 \text{ nm} \times 1.35 \text{ nm}$)与 PA 分子大小(约 $0.50 \text{ nm} \times 0.62 \text{ nm} \times 0.71 \text{ nm}$)高度匹配,这一几何互补性为实现对 PA 的高选择性识别提供了结构基础。在识别过程中,PA 与 **C6** 之间可能发生有效的能量转移,具体表现为荧光共振能量转移(FRET)或光诱导电子转移(PET),从而导致 **C6** 中 AIE 发光团的荧光显著猝灭。需要强调的是,该荧光猝灭机制源于主-客体相互作用所引发的能量转移过程,而非 AIE 聚集态的结构解离,进一步凸显了 **C6** 在传感应用中的结构稳定性^[35]。该研究不仅提供了水相荧光传感的新策略,也为发展具有稳

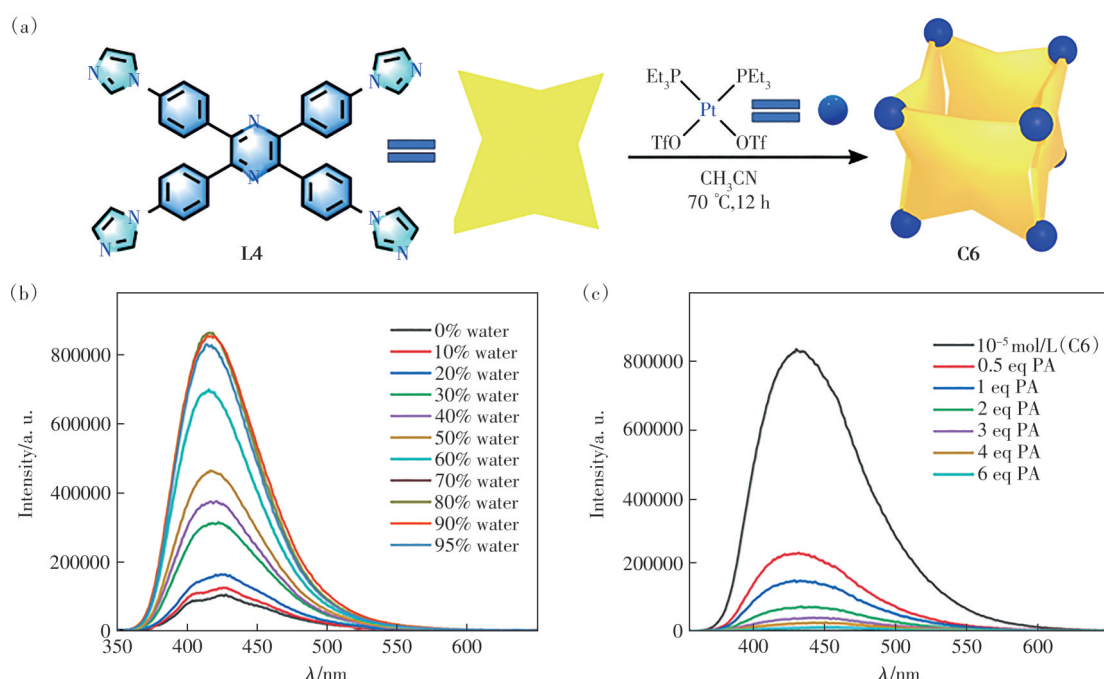


图4 (a) TPP基四咪唑的超分子笼 **C6**; (b) **C6** ($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$, $c=10^{-5} \text{ mol/L}$) 荧光发射随着丙酮中水体积分数的增加而增强; (c) 向 **C6** 对的水-丙酮(8:2, v/v) 中逐渐加入 PA 时的荧光发射变化^[34]

Fig.4 (a) Supramolecular cage of tetraphenylpyrazine's tetraimidazole **C6**. (b) Fluorescence emission with increasing water fraction in acetone for **C6** ($\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$, $c=10^{-5} \text{ mol/L}$). (c) Change in fluorescence emission of **C6** in water-acetone (8:2, v/v) upon gradual addition of PA^[34]

定 AIE 行为的超分子传感器提供了重要范式。

2.3 二氢蒽基修饰的 AIE-MOCs

尽管 RIM 机制已被广泛认为是 AIE 效应的主要机制,但其并不能完全解释所有 AIE 体系的发光行为,例如具有蝶形构象的双(二芳基亚甲基)二氢蒽衍生物^[36]。此外,如何利用传统上表现为 ACQ 的发光团构建出具有 AIE 活性的超分子结构,并进一步实现高效的白光发射,仍是该领域一个具有挑战性的课题。

针对上述问题,2022年,Wang 课题组^[37]通过二氢蒽功能化的四吡啶配体 **L5** 与锌离子在氯仿和甲醇的混合溶液中自组装,成功构建了球形超分子笼 **C7**(图 5(a))。该分子笼在纯 DMF 溶液中仅表现出微弱荧光;而当水的含量由 10% 增至 60% 时,515 nm 处的荧光强度显著上升(图 5(b)),荧光量子产率 Φ 从 0.5% (纯 DMF) 提升至 37.1% (60% 水)。该变化揭示了由溶剂互溶性受限触发的 AIE 机制,凸显了溶剂组成对发光行为的调控作用。其发光增强现象主要源于配位笼刚性结构导致的 RIM 效应^[26,38],同时还可能伴随“电荷转移 (MLCT) 发光”这一激发态过程^[39]。值得注意的是,**C7** 本身发射明亮的黄光,但在引入蓝色荧光

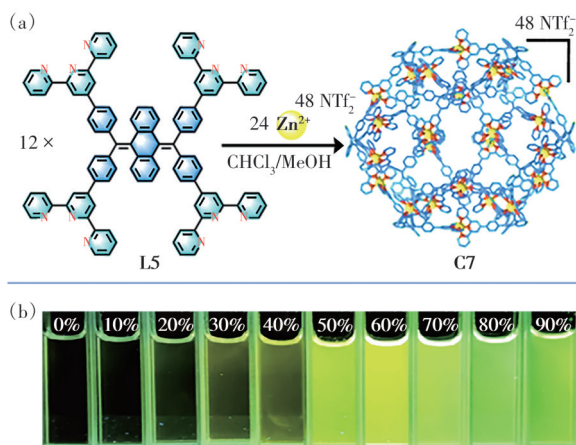


图5 (a) 二氢蒽基超分子笼 **C7** 的合成路线; (b) **C7** 在不同比例的 DMF/ H_2O 中的荧光照片^[37]

Fig.5 (a) The synthetic route of dihydroanthracyl-based supramolecular cage **C7**. (b) Photographs of **C7** in DMF/ H_2O with various fractions^[37]

客体分子 9,10-二甲基蒽 (DMA) 后,实现主-客体的有效结合,最终通过能量转移实现高效的白光发射。得益于其良好的溶液加工性与固态高荧光量子产率,**C7** 被成功用作发光涂层制备白光 LED 器件,展现出优异的显色性与稳定性。该研究不仅拓展了 AIE 超分子结构的构建策略,也为发展

溶液/固态兼容的白光发光材料提供了新途径。

2.4 五苯基吡咯修饰的 AIE-MOCs

五苯基吡咯(PPP)是一种具有五边形骨架的发光分子,通过调控N位取代基的旋转可调节其荧光性能^[40]。作为一种具有AIE特性的刚性共轭骨架,PPP在MOCs中的配位行为与发光机制尚不明确,限制了其在功能超分子材料中的进一步发展。2023年,韩英锋课题组^[41]通过PPP桥连配体与银离子配位,成功构筑了五核MOCs。该结构在稀溶液中即表现出增强的荧光量子产率,并在77 K低温下实现长达1.39 s的磷光寿命,显著优于前驱体。研究揭示其优异性能源于超分子笼在低温下的有序聚集,该聚集有效抑制了PPP单元中苯环的分子内旋转,促进系间窜越过程。该工作为理解PPP基MOCs的聚集态发光行为提供了新视角,同时为开发荧光-磷光双发射超分子材料开辟了新途径。

在光催化应用方面,尽管MOCs在光催化中展现出潜力,但其实际性能常受限于活性位点可

及性差和氧化还原反应(ORR)动力学缓慢等关键问题。针对这一挑战,王平山教授课题组^[42]基于PPP单元设计并合成了两种新型非贵金属笼状化合物C8和C9(图6(a)),系统研究了其光物理性质与催化性能。变温荧光光谱显示(图6(b)、(c)),随着温度从80 K升至300 K,两个笼的发射强度均显著降低,这一现象归因于热激活的激子解离过程,升高温度提供了克服激子结合能(52.9 meV)所需的能量,促进了电荷分离^[43]。通过精确的“给体(PPP)-受体(三联吡啶)”分子设计,该笼在光照下形成了空间分离的氧化还原中心,实现了超快分子内电子转移(49.50 ps)和长激发态寿命(1 970 ps)。

为进一步提升催化效率,研究团队通过自下而上的方法将C9分散为超小纳米颗粒,大幅提高了底物传质效率;同时引入草酸钠作为助催化剂,优化了电荷分离与利用效率,并为超氧阴离子自由基($\cdot\text{O}_2^-$)的生成提供了低能垒路径,成功突破了ORR

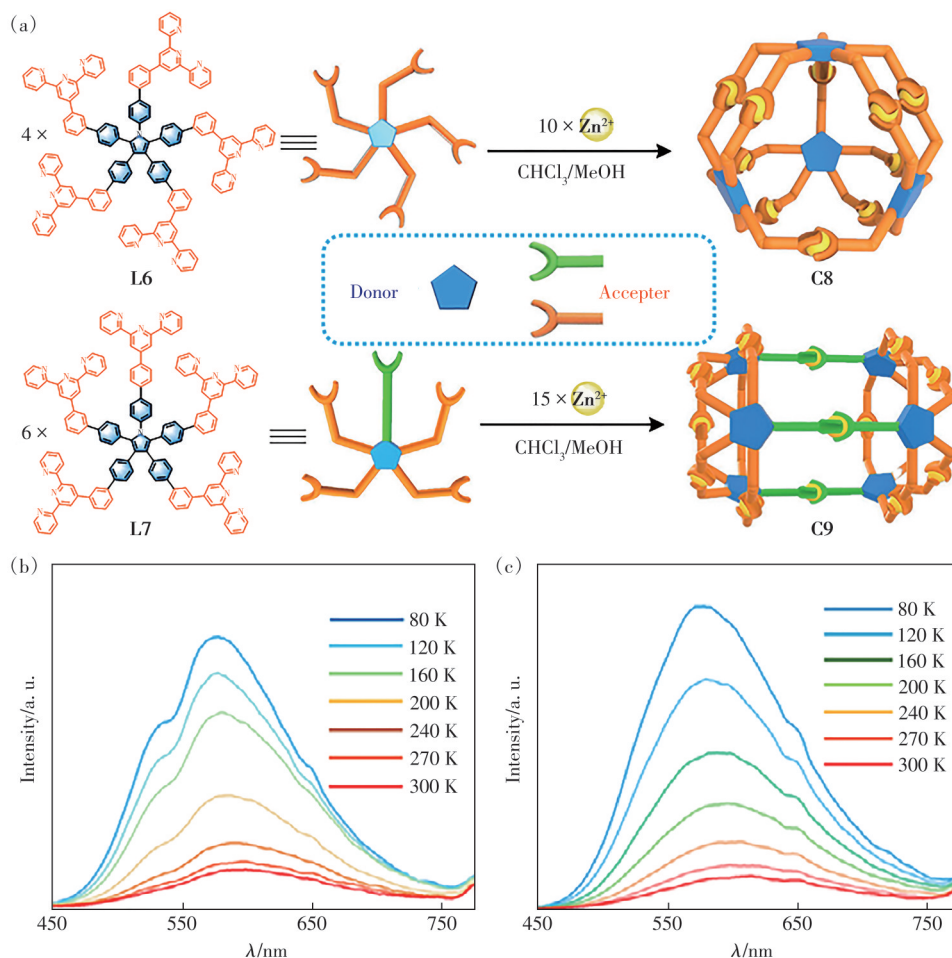


图6 (a)超分子笼C8和C9的合成路线;(b)C8和(c)C9的温度相关集成光致发光强度^[42]

Fig.6 (a)The synthetic route of supramolecular cages C8 and C9. Temperature-dependent integrated PL intensity and extracted Eb and EDE of (b)C8 and (c)C9^[42]

动力学瓶颈。该研究不仅展示了PPP基MOCs在光催化中的巨大潜力,更为解决超分子光催化剂面临的传质与动力学限制提供了多层次的解决方案。

2.5 亚胺联苄基修饰的AIE-MOCs

余辉材料因其独特的光物理特性而备受关注^[44]。然而,为实现具有实际应用价值的有机长余辉材料,需同时解决三大挑战:ACQ效应导致的发光猝灭、紫外激发源的材料损伤与生物毒性、高温下磷光快速衰减问题^[45]。最近,中山大学苏成勇教授

课题组^[46]通过超分子工程策略,构建了具有高温稳定性和多模式激发特性的AIE活性笼**C10**。首先设计合成了基于间苯二甲酸与2,2'-亚氨基二苯甲基的蜻蜓状配体**L8**,进而与镉离子在*N,N*-二甲基乙酰胺和水的混合溶液中配位自组装得到立方体形超分子笼**C10**(图7(a))。结构分析表明,每个镉离子与三个配体配位,配位水分子有效阻止了结构延伸,形成离散的零维笼状结构。这种精确的分子设计实现了发色团的垂直锚定,显著抑制了ACQ效应。

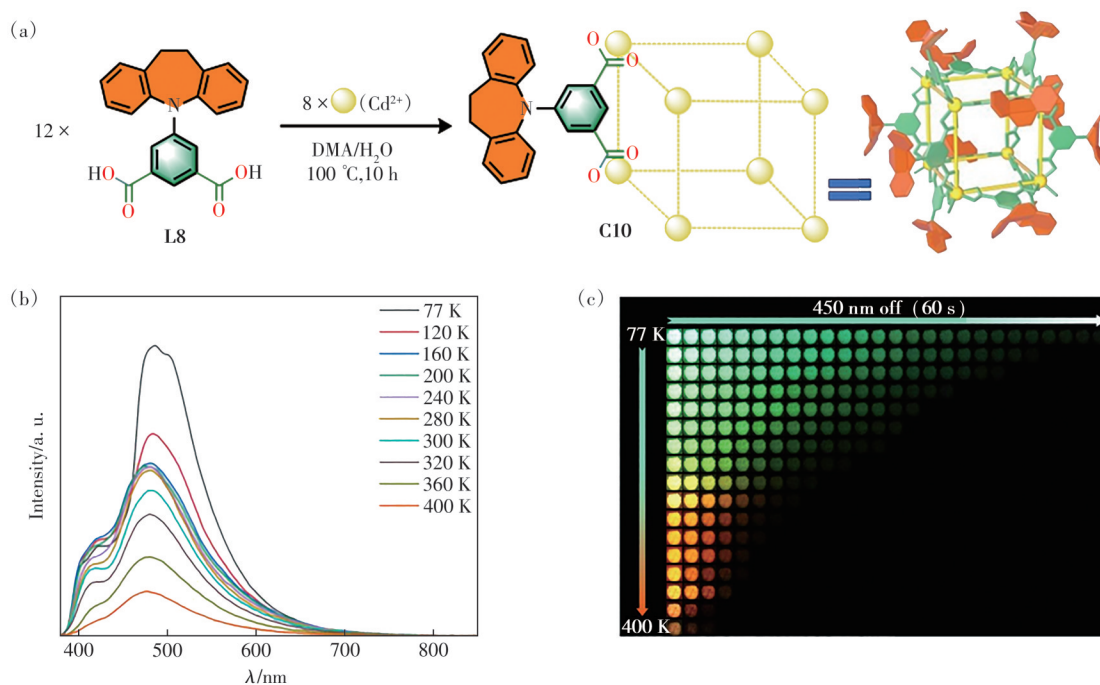


图7 (a)超分子笼**C10**的合成路线;(b)**C10**的变温磷光光谱;(c)**C10**在不同温度下被450 nm激发后的余辉图像^[46]

Fig.7 (a)The synthetic route of supramolecular cage **C10**. (b)Variable temperature phosphorescence spectra of **C10**. (c)After-glow images of **C10** after excited by 450 nm at different temperatures^[46]

光学性能研究表明,**C10**在紫外区和可见光区均表现出广泛吸收,且在可见光区的吸收强度显著优于游离配体。在365 nm紫外光激发下,**C10**发出蓝色荧光;停止激发后,在77 K下可观察到持续10 min的绿色余辉(图7(b))。随着温度升高,余辉颜色从绿色渐变为红色,表明结构中存在多个发光中心的聚集态^[47]。值得注意的是,在380 K高温下仍能检测到明显的余辉发射,突破了传统磷光材料的高温工作限制。

超分子笼**C10**最具特色的是其多模式激发特性:除紫外光外,还可被450 nm蓝光、白光LED甚至手机手电筒有效激发(图7(c))。这种独特的激发特性使其在沸水体系中仍保持余辉性能,并成功应用于硝基苯可视化检测和加密。机理

研究表明,金属节点的重原子效应有效增强了自旋轨道耦合,配合超分子笼的刚性限域作用,共同促进了高效磷光发射。该项工作通过巧妙的MOCs设计,同步解决了长余辉材料面临的光物理稳定性、生物相容性和高温适用性等关键问题,为发展新一代智能余辉材料提供了创新思路。

值得关注的是,AIE-MOCs在肿瘤诊疗一体化领域展现出独特优势,MOCs通过合理设计可实现多种治疗模式的协同整合。2023年,该课题组开发的Os(II)-MOC在近红外成像指导下,成功实现了放疗/化疗/X射线诱导光动力三联治疗^[48]。Os(II)-MOC不仅利用其钷元素的高原子序数特性实现高效的X射线吸收和单线态氧产生,还通过疏水空腔负载香豆素药物,在三阴性乳腺癌模型

中显示出优异的治疗效果。这种将诊断成像与多重治疗模式相结合的策略,为 AIE-MOCs 在肿瘤诊疗一体化中的应用提供了重要借鉴。

2.6 三苯胺基修饰的 AIE-MOCs

三苯胺在新型电致发光材料、特种染料、医药及电致变色材料的合成领域具有重要的应用价值^[49]。开发能够模拟天然酶活性和选择性的人工催化剂是合成化学中的重要挑战,然而,多数 MOCs 水溶性较差,限制了其在水相光催化系统

中的应用。2023 年, Duan 课题组^[50]提出了一种新策略,通过限制 Pt(II) 配位中心外围苯环的旋转,构建出具有显著 AIE 特性的水相容性超分子笼 C11。如图 8(a) 所示, C11 由配体 L9a、L9b 与 K_2PtCl_4 在 CH_3CN 中通过配位自组装获得。随着水含量的增加, C11 在 730 nm 处出现远红光发射且强度提升约 6 倍(图 8(c)), 并伴有吸收增强和散射现象,表明 π - π 堆积增强及 AIE 效应^[51]。透射电镜(TEM)和动态光散射(DLS)显示, C11 在水

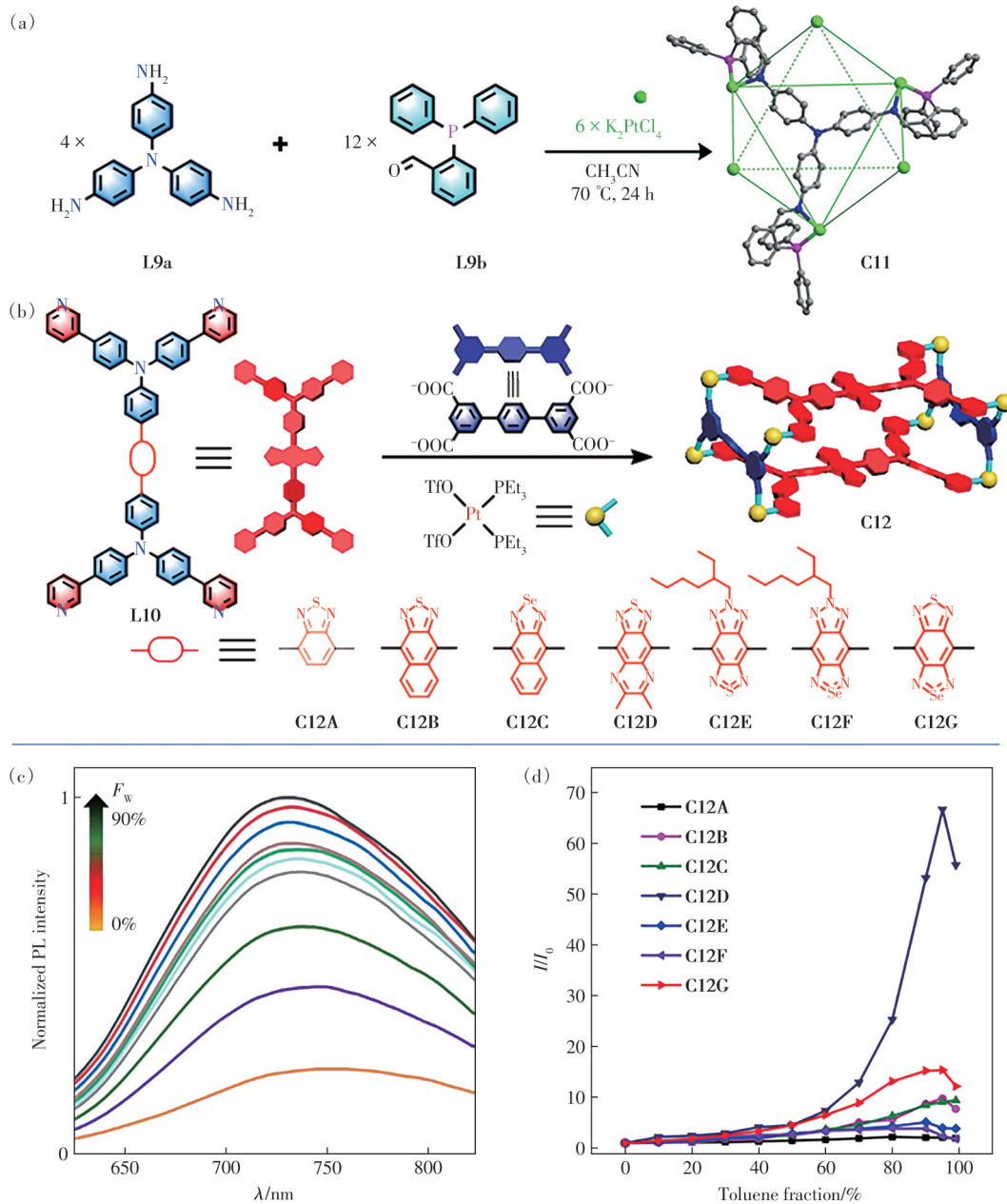


图 8 (a)~(b)超分子笼 C11 和 C12 的合成路线^[50]; (c) C11 在不同含水量的 CH_3CN/H_2O 溶剂中的荧光光谱($c=0.2\text{ mmol/L}$); (d) 不同 f_T 的 C12A~C12G 的荧光强度变化(I/I_0)^[52]

Fig.8 (a)~(b) Synthesis route of supramolecular cages C11 and C12^[50]. (c) Fluorescence emission spectra of C11 ($c=0.2\text{ mmol/L}$) in mixtures of CH_3CN/H_2O with different f_e . (d) PL intensity variation (I/I_0) of C12A~C12G with different f_T ^[52]

相中形成平均粒径约 300 nm 的聚集体, 并表现出明显的丁达尔效应。这类兼具 AIE 发光与 π 酸性活性位点的 MOCs 为发展水相光催化系统提供了新思路。

尽管 AIE 活性 MOCs 的研究已取得一定进展, 但其发光波长多局限于 400~600 nm 的短波区域, 限制了在深组织成像等生物学中的应用。为此, 唐本忠院士课题组^[52]于 2023 年提出“供体-受体-供体”(D-A-D)策略, 以三苯胺为电子给体、强吸电子基团为受体, 通过苯并噻二唑修饰的配体 L10 与 Pt(Pet₃)₂(OTf)₂ 配位自组装, 构建出发射可调的超分子笼 C12A~C12G(图 8(b))。

“D-A-D”型即三苯胺-受体-三苯胺骨架(电子供体-受体-供体加合物)已被认为是典型的 AIE 分子^[53]。如图 8(c)所示, 随着二甲基亚砜中甲苯含量从 0% 增加到 95%, C12G 的荧光强度显著增强, 观察到明显的 AIE 现象, 这些分子结构中的三苯胺分子被用作电子供体和分子转子, 并使配位笼刚性结构诱导 RIM 效应。C12A~C12F 表现出与 C12G 类似的 AIE 现象, 不同配体组装而成的 C12A~C12G 的荧光发射峰出现红移现象, 这归因于这些荧光团的 D-A 强度增强, 中心电子受体的吸电子能力增强。而不同笼的光致发光强度比(I_{700})并不完全相同(C12D 最大, C12F 最小), 不同的笼型的 PL 强度比(I_{700})并不相同, 推测可能是由于聚合状态下荧光基团的相互作用不同所致, 也即配体中心电子受体的不同位阻所致。特别是 C12G 的最大发射波长为 981 nm, 表现得像迄今为止罕见的近红外二区(NIR-II)发射超分子笼, 而负载笼的纳米粒子在 NIR-II 区域具有高绝对量子产率, 这使它们在血管成像方面具有广阔的应用前景。

此外, 当前荧光 MOCs 在生物学应用中主要面临组织穿透深度不足的瓶颈。2022 年, 唐本忠课题组通过 D-A-D 策略构建了首例兼具 NIR-II 发射与 AIE 特性的铂金属笼^[54]。该金属笼在 1 005 nm 处具有明显的 NIR-II 发射, 固态量子产率达到 5.2%, 显著优于当时已报道的大多数 NIR-II 有机材料, 为诊疗一体化材料开发提供了新方案。

2.7 三聚茛苈基修饰的 AIE-MOCs

尽管以 TPE 为代表的 AIE 材料已在产业化方面取得重要进展, 然而, 金属配位作用引发的 ACQ 及配位键动态不稳定性仍在很大程度上制

约了超分子发光材料的性能与稳定性。近年来, 三聚茛苈基团凭借其富电子共轭结构和优异的光电特性, 在光催化、半导体及分离材料等领域展现出极大的潜力^[55-58]。在这一背景下, 郑州大学宋毛平教授课题组系统开展了基于三聚茛苈基的 AIE-MOCs 研究, 为解决上述挑战提供了新的思路。

在防伪与信息加密应用中, 开发具有刺激响应性与环境适应性的发光材料是关键挑战。该课题组通过将共轭型低聚苯乙烯(OPV)吡啶盐和烷基链季铵盐功能化单元与三聚茛苈基配体 L11 协同配位 Zn(II), 构建了四面体笼 C13 和 C14^[59](图 9(a))。两者均显示红移吸收带, 表明金属配位对电子结构具有显著调控作用^[60]。C13 和 C14 在乙腈中发光微弱, 但在加入高比例乙醚(不良溶剂)后发生明显的 AIE 现象(图 9(b)、(c)), 其发光增强可归因于聚集诱导的 RIM 及可能的 CT 激发态^[26,61-62]。由于两者荧光行为差异, 其在多级信息加密中表现出应用潜力。

进一步地, 为赋予材料更丰富的刺激响应性, 该组设计合成了不对称氰基取代苯乙烯低聚物(*u*-COPV)修饰的四面体笼 C15^[63]。该超分子笼不仅表现出浓度依赖的 AIE 特性, 还具有压致变色行为(图 9(d))。研究表明, 随乙醚含量增加, C15 发生从扭曲构象到平面堆叠的结构转变, 导致发射红移, 并形成多孔蜂窝状超结构^[64-65]。这一特性使其在高安全性防伪材料中具有突出优势。

基于 TPE 修饰的三聚茛苈基笼 C16 则进一步整合了 AIE 性能与蒸汽刺激响应性^[66]。其在乙腈蒸气熏蒸下发生可逆的荧光显色-消色行为, 适用于荧光防伪墨水与动态信息加密。咪唑作为一种典型的树枝状大分子, 具有很强的发光潜力和树枝状结构^[67]。合成三苯胺修饰的四面体笼 C17 和咪唑修饰的四面体笼 C18 同样具有 AIE 特性^[68]。C18 在乙醚比例提高时于 600 nm 处发光增强 9 倍, 显示优异溶剂响应性。最具代表性的是具有 12 个树枝状咪唑臂的超分子笼 C19(图 9(a)), 其在丙酮-乙醚体系中显示出强烈的 AIE 效应与溶剂依赖性发光变化, 被成功用于蒸汽响应型信息隐藏与识别^[69]。

近年来, 水溶性 AIE-MOCs 在人工光捕获系统的构建中展现出重要潜力。2024 年, 本课题组^[70]基于三聚茛苈基吡啶配体与 [cis-(en)Pt(NO₃)₂] 在水/乙腈混合溶剂中自组装获得八面体笼。光

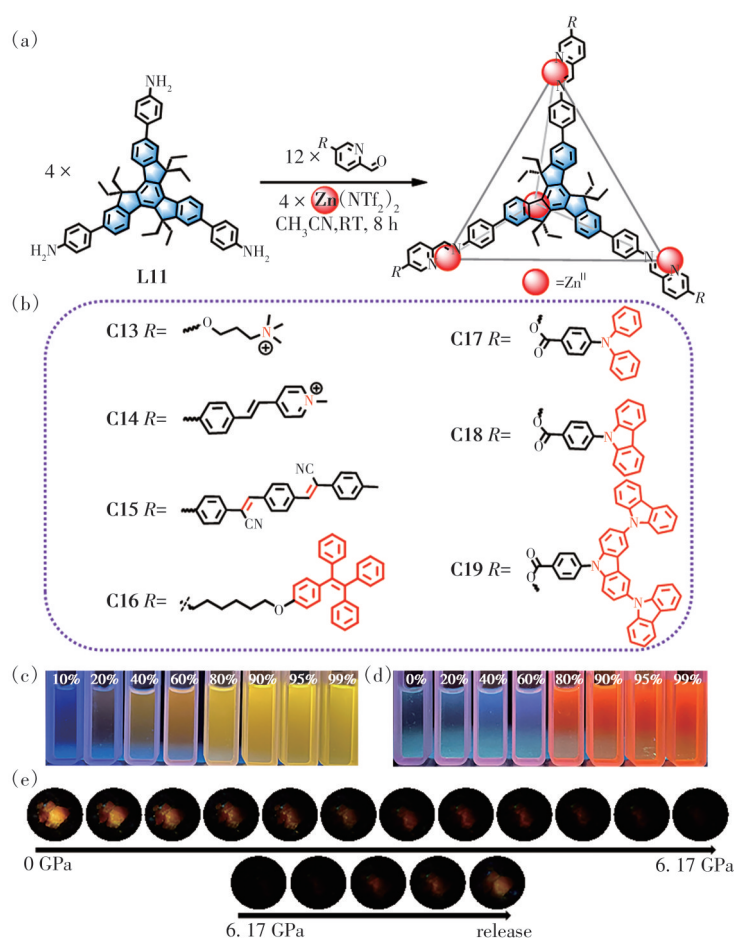


图9 (a)~(b)三聚茛基超分子笼 C13~C20 的结构和合成路线^[59,63,66,68-69]; (c) C13 和 (d) C14 在乙腈-乙醚混合溶剂中的荧光照片^[59]; (e) C15 的压至变色照片^[63]

Fig.9 (a)~(b) The structures and synthetic routes of truxene-based supramolecular cages C13~C20^[59,63,66,68-69]. Fluorescence photographs of (c) C13 and (d) C14 in mixtures of CH₃CN/Et₂O with different diethyl ether fractions f_e ^[59]. (e) Fluorescence emission responses by the gradual withdrawal of photomicrographs of C15^[63]

谱研究表明,该八面体笼不仅具有典型的 AIE 特性,还能在水相环境中在疏水效应和静电相互作用驱动下与有机染料 Eosin Y 有效结合,形成高效的 FRET 光捕获体系。在太阳光照射下,该体系成功催化了喹啉啉-2(1*H*)-酮与二氟甲基亚硫酸钠的二氟甲基化反应,实现了对天然光合作用过程的有效模拟,为发展水溶性 AIE-MOCs 光催化平台提供了新思路。

该系列三聚茛基 Zn(II) 笼的 AIE 现象主要源于 RIM 效应,其多元刺激响应性和可调控发光行为为发展新一代智能发光材料(如防伪加密、传感与光电器件)提供了新途径,也拓展了金属有机超分子结构在功能材料中的应用前景。

3 结 论

本文系统综述了近三年来基于 AIE 活性配体

与金属离子通过配位自组装构建 MOCs 的研究进展。重点总结了以 TPE、四苯基吡嗪、二氢蒽、五苯基吡咯、三聚茛基、苯并噻二唑和咪唑等为代表的 AIE 生色团,与 Pt(II)、Zn(II)、Pd(II)、Cd(II) 等金属中心组装形成的一系列结构明确、发光性能可调的超分子笼。这些 MOCs 凭借其可调的几何构型和聚集态发光行为,在不同溶剂环境中表现出差异化的荧光发射特性,成功解决了传统发光材料在高浓度或聚集状态下因 ACQ 效应导致的荧光猝灭问题。

AIE 型 MOCs 不仅具备空腔可调、内外功能可修饰等结构优势,还显示出高度集成的光功能特性,在生物成像、化学传感、肿瘤治疗、信息加密和光捕获等多个前沿领域展现出广泛应用潜力。值得关注的是,该类材料在新兴交叉学科中展现出巨大潜力:在光子器件领域,AIE-MOCs 可作为光

子晶体构建单元,实现光传播的精准调控;在智能响应材料方面,其对外界刺激(光、力、蒸气等)的灵敏响应特性,为开发自适应材料系统提供了新思路;在能量存储与转化领域,AIE-MOCs的特殊电子结构及可调控的氧化还原活性,有望应用于新型光催化及电化学储能体系。

特别是 NIR-II 窗口(900~1 880 nm)发光材料的开发,极大地推动了该类材料在活体成像与诊疗一体化中的应用。然而,该领域仍存在若干关键问题有待深入探索:(1)针对水溶性 AIE-MOCs 的开发难题,可发展两亲性配体设计策略,引入聚乙二醇、磺酸基等亲水基团,或开发基于生物相容性离子水相组装路线。(2)刺激响应型复杂 MOCs 的研究尚处于起步阶段,溶剂效应及组装机制尚不明确。推动刺激响应型 MOCs 研究的发展,建议将动态共价化学与配位自组装相结合,利用亚胺键、二硫键等可逆共价键,构建具有多重响应特性智能系统。(3)现有部分 MOCs 在复杂环境下的稳定性较差,制约了其实际应用。针对材料稳定性问题,可通过增强配体骨架的共轭刚性、选择高配位强度的金属中心(如 Zr^{4+} 、 Fe^{3+} 等),以及引入疏水保护层等策略,系统提升 AIE-MOCs 在生理环境或极端条件

下的稳定性。从产业化视角来看,当前面临以下技术瓶颈:大规模制备中的成本与效率问题,可通过发展模块化组装策略和采用地球丰度高的金属替代方案来应对;材料长期稳定性不足,可建立标准化的稳定性评价体系并优化材料结构设计;生物学应用中的安全性问题,可系统研究其体内代谢途径并建立完善的安全性评价标准。

尽管该领域仍存在若干关键问题有待深入探索,但通过多学科协同创新,AIE-MOCs 有望在高端光学材料、智能传感系统及生物学工程等领域实现产业化突破。总体而言,AIE 活性 MOCs 通过整合超分子自组装与 AIE 机制,为发展新型智能发光材料提供了强大平台。未来研究应致力于提升材料稳定性、探索水相组装策略、揭示发光与结构动态关系,并拓展其在生物医药、环境监测、光电器件与人工智能等跨学科领域的应用。随着对该类材料设计与功能机制的持续深入,AIE-MOCs 有望在多个高技术领域发挥更为重要的作用。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250207>

参 考 文 献:

- [1] GUO X H, LUO W K, WU L Y, *et al.* Natural products from herbal medicine self-assemble into advanced bioactive materials [J]. *Adv. Sci.*, 2024, 11(35): 2403388.
- [2] DATTA S, ITABASHI H, SAITO T, *et al.* Secondary nucleation as a strategy towards hierarchically organized mesoscale topologies in supramolecular polymerization [J]. *Nat. Chem.*, 2025, 17(4): 477-492.
- [3] 孙庆福, 李小贞. 当稀土遇见分子笼: 新型发光超分子体系 [J]. *发光学报*, 2020, 41(7): 770-774.
SUN Q F, LI X Z. When rare earth comes across metal-organic cages: a new luminescent supramolecular system [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(7): 770-774. (in Chinese)
- [4] TUO W, XU Y L, FAN Y F, *et al.* Biomedical applications of Pt(II) metallacycle/metallacage-based agents: from monotherapy to versatile imaging contrasts and theranostic platforms [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2021, 443: 214017.
- [5] XU D D, LI Y, YIN S C, *et al.* Strategies to address key challenges of metallacycle/metallacage-based supramolecular coordination complexes in biomedical applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2024, 53(6): 3167-3204.
- [6] HAM R, NIELSEN C J, PULLEN S, *et al.* Supramolecular coordination cages for artificial photosynthesis and synthetic photocatalysis [J]. *Chem. Rev.*, 2023, 123(9): 5225-5261.
- [7] LIU J J, WANG Z F, CHENG P, *et al.* Post-synthetic modifications of metal-organic cages [J]. *Nat. Rev. Chem.*, 2022, 6(5): 339-356.
- [8] ZHU X W, LUO D, ZHOU X P, *et al.* Imidazole-based metal-organic cages: synthesis, structures, and functions [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2022, 455: 214354.
- [9] LI H C, YANG J H, LI D Y, *et al.* Host-guest approach to promoting photocatalysis based on consecutive photo-induced electron-transfer processes via efficient Förster resonance energy transfer [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(37): e202409094.
- [10] SINGH H, TIWARI K, TIWARI R, *et al.* Correction to small molecule as fluorescent probes for monitoring intracellular enzymatic transformations [J]. *Chem. Rev.*, 2020, 120(9): 4254-4255.

- [11] LIU W L, LIU Q, WANG D, *et al.* Fluorescent porous materials based on aggregation-induced emission for biomedical applications [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(40): 27206-27229.
- [12] HA S T, LI Q T, YANG J K W, *et al.* Optoelectronic metadevices [J]. *Science*, 2024, 386(6725): eadm7442.
- [13] 温雪菲, 莎仁, 王建国. 刺激响应型 AIE 水凝胶研究进展 [J]. *发光学报*, 2022, 43(5): 642-661.
WEN X F, SHA R, WANG J G. Research progress of stimuli-responsive AIE-active hydrogels [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(5): 642-661. (in Chinese)
- [14] XING H, YU Y, LIU J K, *et al.* A discrete platinum(II) metallacycle harvesting triplet excitons for solution-processed deep-red organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(4): 2101925.
- [15] MEI J, LEUNG N L C, KWOK R T K, *et al.* Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar! [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(21): 11718-11940.
- [16] LUO J D, XIE Z J, LAM J W Y, *et al.* Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole [J]. *Chem. Commun.*, 2001, (18): 1740-1741.
- [17] QIN A J, TANG B Z. Special topic on aggregation-induced emission [J]. *Sci. China Chem.*, 2018, 61(8): 879-881.
- [18] 杨学琴, 来守军, 丁媛媛, 等. 四苯乙烯类聚集诱导发光探针在生物分子检测领域的应用 [J]. *发光学报*, 2022, 43(6): 961-985.
YANG X Q, LAI S J, DING Y Y, *et al.* Application of tetraphenylene aggregation-induced emission probes in field of biomolecular detection [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(6): 961-985. (in Chinese)
- [19] HU H F, ZENG D, MING J B, *et al.* Highly efficient multicolor-emitting tetraphenylethylene-based organic salts with commercialization prospects [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(28): 36851-36861.
- [20] YAN K, FENG Y C, GAO K, *et al.* Fabrication of hyaluronic acid-based micelles with glutathione-responsiveness for targeted anticancer drug delivery [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, 606: 1586-1596.
- [21] XIA Q, XIE W W, HE T C, *et al.* A versatile tetraphenylethylene derivative bearing excitation wavelength dependent emission, multistate mechanochromism, reversible photochromism, and circularly polarized luminescence and its applications in multimodal anticounterfeiting [J]. *CCS Chem.*, 2023, 5(7): 1663-1673.
- [22] HAN N X, MA J J, YU H, *et al.* Sandwich-like heterochromophore metallo-supramolecules based on dense chromophore arrangements with energy and chirality transfer properties [J]. *CCS Chem.*, 2024, 6(5): 1264-1277.
- [23] WANG L, WEI Y P, LIU X P, *et al.* Electrochemiluminescence biosensor based on gold nanoparticles modulated cathode AIE-activated metal-organic frameworks for the ultrasensitive detection of CA15-3 [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2025, 282: 117465.
- [24] WANG Y, LIU J N, NIU Y B, *et al.* Tetraphenylethylene-based multicomponent platinum (II) metallacages with tunable luminescence and aggregation-induced electrochemiluminescence properties [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(15): 2202940.
- [25] KOBUKAI C, TADAI M, NISHIMURA T, *et al.* Fluorescent properties of a cage-shaped molecule composed of tetrakis [4-(4-pyridylphenyl)]ethylene moieties [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2022, 61(SE): SE1004.
- [26] LI J, WANG J X, LI H X, *et al.* Supramolecular materials based on AIE luminogens (AIEgens): construction and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(4): 1144-1172.
- [27] ZHANG H J, LAI Y L, YANG H, *et al.* Homochiral metalated tetraphenylethylene-based organic cages: Unusual chiral and luminescent behavior depending on thermodynamic and kinetic aggregation [J]. *Aggregate*, 2024, 5(5): e598.
- [28] SONG Z Y, SATO H, PIETROPAOLO A, *et al.* Aggregation-induced chirality amplification of optically active fluorescent polyurethane and a cyclic dimer in the ground and excited states [J]. *Chem. Commun.*, 2022, 58(7): 1029-1032.
- [29] KONG J, LI W X, ZHAO S X, *et al.* Color-tunable fluorescent hierarchical nanoassemblies with concentration-encoded emission [J]. *Small*, 2022, 18(27): 2201826.
- [30] PARK S, JUN J, BYUN J, *et al.* Distinct bulk emission properties of the hexacatenar molecules by varying the polarity of peripheral chains [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12(36): 14685-14693.
- [31] LUO D, YUAN Z J, PING L J, *et al.* Tailor-made Pd_nL_{2n} metal-organic cages through covalent post-synthetic modification [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(14): e202216977.
- [32] LIU D, CHEN M Z, LI K X, *et al.* Giant truncated metallo-tetrahedron with unexpected supramolecular aggregation induced emission enhancement [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(17): 7987-7994.
- [33] FAN M F, DENG X, MA N F, *et al.* Porous organic frameworks with an AIE unit of tetraphenylpyrazine as building block [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2025, 545: 217036.

- [34] SAINABA A B, SAHA R, VENKATESWARULU M, *et al.* Pt(II) tetrafacial barrel with aggregation-induced emission for sensing [J]. *Inorg. Chem.*, 2024, 63(1): 508-517.
- [35] TO K C, BEN-JABER S, PARKIN I P. Recent developments in the field of explosive trace detection [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(9): 10804-10833.
- [36] ZHANG S W, ZHANG P F, TANG B Z. Aggregation-induced emission (AIE) luminescent materials boosting optical storage into the new era of petabit-level capacity [J]. *Aggregate*, 2024, 5(3): e605.
- [37] ZHANG Z, HUANG Y, BAI Q X, *et al.* Aggregation-induced emission metallocuboctahedra for white light devices [J]. *JACS Au*, 2022, 2(12): 2809-2820.
- [38] LI H C, WANG J, ZHU W T, *et al.* Host-guest approach to enhancing photocatalysis *via* photoinduced energy and electron transfer from a photoactive triphenylamine-based metal-organic cage to bound guests [J]. *Inorg. Chem.*, 2025, 64(13): 6621-6630.
- [39] WANG X Y, DEL GUERZO A, SCHMEHL R H, *et al.* Preferential solvation of an ILCT excited state in bis(terpyridine-phenylene-vinylene) Zn(II) complexes [J]. *Chem. Commun.*, 2002, (20): 2344-2345.
- [40] QU H, HUANG Z Y, DONG X, *et al.* Truncated face-rotating polyhedra constructed from pentagonal pentaphenylpyrrole through graph theory [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(38): 16223-16228;
- [41] LI M, LI Y, LI X, *et al.* An ultralong low-temperature phosphorescent pentagonal-prismatic organometallic cylinder featuring pentaphenylpyrrole-*N*-heterocyclic carbenes [J]. *Chin. J. Chem.*, 2023, 41(12): 1431-1436.
- [42] XIAO L Y, ZHAO H, FU F, *et al.* Metal-organic cages for ultrafast photocatalytic synthesis of hydrogen peroxide [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(47): e202516678.
- [43] ZHANG G Q, XU Y S, ZHANG P X, *et al.* Trap-assisted exciton dissociation through continuous trapping/detrapping in lithium ions inserted crystalline carbon nitride [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(23): 2315116.
- [44] CHEN C J, CHI Z G, CHONG K C, *et al.* Carbazole isomers induce ultralong organic phosphorescence [J]. *Nat. Mater.*, 2021, 20(2): 175-180.
- [45] FAN Y, LIU S, WU M, *et al.* Mobile phone flashlight-excited red afterglow bioimaging [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(18): 2201280.
- [46] WANG Z H, LIU C H, ZHENG L, *et al.* Promoting WLED-excited high temperature long afterglow by orthogonally anchoring chromophores into 0D metal-organic cages [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(5): e202417593.
- [47] WANG H, MA H L, GAN N, *et al.* Abnormal thermally-stimulated dynamic organic phosphorescence [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15(1): 2134.
- [48] WANG Y P, DUAN X H, HUANG Y H, *et al.* Radio-and photosensitizing Os(II)-based nanocage for combined radio-/chemo-/X-ray-induced photodynamic therapies, NIR imaging, and drug delivery [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(37): 43479-43491.
- [49] CHERN Y T, LU C C, LIN P L, *et al.* A highly electrochromic stable and transmissive-to-black aromatic copolyamide with combined redox-active triarylamine units [J]. *Mater. Today Chem.*, 2025, 50: 103155.
- [50] WEI Z, JING X, YANG Y, *et al.* A platinum(II)-based molecular cage with aggregation-induced emission for enzymatic photocyclization of alkynylaniline [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(1): e202214577.
- [51] LIU N F, LIN T T, WU M D, *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.
- [52] QIN Y, LI X, LU S, *et al.* Modular construction of AIE-active supramolecular cages with tunable fluorescence for NIR- II blood vessel imaging [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2023, 5(8): 1982-1991.
- [53] FENG G X, LIU B. Aggregation-induced emission (AIE) dots: emerging theranostic nanolights [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2018, 51(6): 1404-1414.
- [54] QIN Y, CHEN X H, GUI Y X, *et al.* Self-assembled metallacage with second near-infrared aggregation-induced emission for enhanced multimodal theranostics [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(28): 12825-12833.
- [55] HAN X, GUO C X, XU C, *et al.* Water-soluble metallo-supramolecular nanoreactors for mediating visible-light-promoted cross-dehydrogenative coupling reactions [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(4): 3723-3736
- [56] WANG Y S, ZHANG Q, LI X Z, *et al.* Highly fluorescent semiconducting two-dimensional conjugated polymer films achieved by side-chain engineering showing large exciton diffusion length [J]. *CCS Chem.*, 2023, 5(10): 2366-2377.

- [57] ZHU J L, ZHANG D W, RONSON T K, *et al.* A cavity-tailored metal-organic cage entraps gases selectively in solution and the amorphous solid state [J]. *Angew. Chem.*, 2021, 133(21): 11895-11898.
- [58] XU C, LIN Q J, SHAN C, *et al.* Metallo-supramolecular octahedral cages with three types of chirality towards spontaneous resolution [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(27): e202203099.
- [59] HAN X, HU W N, MIAO L L, *et al.* Structurally coordinated aggregation induced emission ionic supramolecular cages [J]. *Dyes Pigm.*, 2023, 211: 111078.
- [60] LI Z J, HAN Y F, NIE F D, *et al.* Bright and robust phosphorescence achieved by non-covalent clipping [J]. *Angew. Chem.*, 2021, 133(15): 8293-8300.
- [61] 韩鹏博, 徐赫, 安众福, 等. 聚集诱导发光 [J]. *化学进展*, 2022, 34(1): 1-130.
HAN P B, XU H, AN Z F, *et al.* Aggregation-induced emission [J]. *Prog. Chem.*, 2022, 34(1): 1-130. (in Chinese)
- [62] ZHAO J, ZHOU Z X, LI G F, *et al.* Light-emitting self-assembled metallacages [J]. *Nati. Sci. Rev.*, 2021, 8(6): nwab045.
- [63] MIAO L L, ZHU X J, LIU G X, *et al.* Tunable aggregation-induced fluorescent and pressure-responsive luminescence supramolecular cages achieved by subcomponent self-assembly [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2023, 34(6): 107921.
- [64] YE H C, WU W C, WEN Y S, *et al.* Derivative of α, β -dicyanostilbene: convenient precursor for the synthesis of diphenylmaleimide compounds, *E-Z* isomerization, crystal structure, and solid-state fluorescence [J]. *J. Org. Chem.*, 2004, 69(19): 6455-6462.
- [65] TENG Y, WANG B W, CUI S Q, *et al.* Multi-functional materials based on α -cyanostilbene: response to mechanical stimuli and selective detection of PNA [J]. *Dyes Pigm.*, 2021, 186: 109029.
- [66] JIN X, LU A T, HU W N, *et al.* Subcomponent self-assembled metal-organic nanocages with tunable aggregation-induced fluorescence [J]. *Dyes Pigm.*, 2023, 215: 111255.
- [67] 周金涛, 朱天翔, 尚主业, 等. 咪唑基近红外亚硫酸氢根荧光探针及其在水样和生物成像中的应用 [J]. *发光学报*, 2024, 45(12): 2066-2073.
ZHOU J T, ZHU T X, SHANG Z Y, *et al.* Carbazole-based near-infrared bisulfite fluorescent probe and its applications in water sample and bioimaging [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(12): 2066-2073. (in Chinese)
- [68] LIU W X, LIU G X, ZHU X J, *et al.* Tailored metal-organic tetrahedral nanocages with aggregation-induced emission for an anti-counterfeiting ink and stimulus-responsive luminescence [J]. *New J. Chem.*, 2022, 46(17): 8062-8068.
- [69] LIANGLU J Z, HU W N, ZHU X J, *et al.* Synthesis of a tetrahedral metal-organic supramolecular cage with dendritic carbazole arms [J]. *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, 23(24): 15580.
- [70] HAN X, DING L Y, HAO X Q, *et al.* A water-soluble supermolecular cage for artificial light-harvesting nanoreactors [J]. *Green Synth. Catal.*, 2025, 6(4): 404-411.



韩欣(1990-),男,河南安阳人,博士,讲师,2023年于郑州大学获得博士学位,主要从事功能性MOCs的构筑与性质研究。

E-mail: han12xin@163.com



郝新奇(1978-),男,河南平顶山人,博士,教授,2007年于郑州大学获得博士学位,主要从事光电功能导向的功能有机分子的设计与合成、大尺度手性金属超分子的可控组装研究。

E-mail: xqhao@zzu.edu.cn



石林林(1992-),男,安徽安庆人,博士,直聘教授,2019年于北京大学获得博士学位,主要从事有机合成、天然产物全合成、功能分子精准合成与性能研究。

E-mail: linlinshi@zzu.edu.cn