

文章编号: 1000-7032(2020)07-0770-05

# 当稀土遇见分子笼: 新型发光超分子体系

孙庆福\*, 李小贞

(中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室, 福建 福州 350002)

**摘要:** 稀土超分子体系由于其独具特色的结构和光学特性, 近年来受到了广泛的关注。本文回顾了稀土超分子体系的发展进程, 聚焦该领域目前取得的进展, 并结合发光材料的发展需求展望了这一新型体系未来面临的挑战和发展契机。

**关键词:** 稀土发光; 超分子; 多组分; 配合物

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/fgxb20204107.0770

## When Rare Earth Comes Across Metal-organic Cages: A New Luminescent Supramolecular System

SUN Qing-fu\*, LI Xiao-zhen

(State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on The Structure of Matter,  
Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

\* Corresponding Author, E-mail: qfsun@fjirsm.ac.cn

**Abstract:** Rare earth supramolecular systems have received increasing attention recently, due to their unique structural features and excellent luminescent properties. We present here a short review on the history of mononuclear rare earth complexes and the current achievements of polynuclear rare earth supramolecular systems, respectively. By looking into the future challenges and opportunities, we look forward to the booming development of this young field.

**Key words:** lanthanide luminescence; supramolecular; multi-component; coordination complex

## 1 引 言

对光的感知是生物最基本的一种能力, 因此发光材料在我们的生产、生活中起着不可或缺的作用。与有机发色团以及过渡金属-有机发色团相比, 稀土元素独特的光谱性质使其在发光领域具有特殊地位。镧系稀土元素因其丰富的电子能级和特殊的 f 电子跃迁, 发光波长几乎覆盖整个固体发光范畴且具有长寿命激发态, 可以用于制

备各种新型的发光材料<sup>[1-2]</sup>。从 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu 荧光粉到 YAG: Nd 激光器, 如今, 稀土元素已经在光学器件、生物成像和诊疗、安全防伪、发光传感器和太阳能转换等方面实现了广泛应用。

随着科技和信息的发展, 对新型发光材料的制备也提出了精准化、智能化和绿色化等更高的要求。配位导向自组装在多组分超分子聚集体构筑的可控合成与调控方面展现出优异的高效性与多样性。利用具有明确配位构型的过渡金属为节

收稿日期: 2020-06-10; 修订日期: 2020-06-22

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDB20000000); 国家自然科学基金(21901245)资助项目

Supported by Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences(XDB20000000); National Natural Science Foundation of China(21901245)

点,通过有机构筑基元的合理设计与调控,各种几何形状的多核金属有机分子笼的结构设计成为可能,其中具有绝对立体构型的手性配位超分子体系也被相继报道<sup>[3]</sup>。由于宇称选律以及自旋多重度的变化等因素的影响,三价稀土离子自身的吸光度较低( $<100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),致使其直接光激发一般需要高功率光源。与无机稀土材料相比,稀土-有机超分子体系可以充分利用配体的天线效应敏化稀土发光,且可以通过分子设计实现对组装体结构和性能的可控调节,最终实现发光材料的智能化设计。然而,受限于稀土配位化学的复杂性,多组分稀土超分子体系的设计合成长时间无人问津。

## 2 昨天:稀土遇见超分子

稀土超分子体系的研究历史其实由来已久。19世纪60年代,NMR核磁位移试剂的发展引发了人们对于Ln-酞菁和Ln-卟啉化合物的研究。相应地,基于锁匙原则的经典冠醚、穴醚等单核稀土大环化合物被相继报道,并进一步促进了具有更好框架柔性的杯芳烃、席夫碱大环、1,4,7,10-四氮杂环十二烷及其衍生物等的稀土配位化学研究。随着设计性和可修饰性更强的多头配体的设计合成,具有良好稳定性、水溶性及发光性能的单中心稀土配合物在生物分析领域的应用开始进入人们的视野<sup>[4]</sup>。

对比有机染料,稀土螯合物特征的4f电子跃迁发射覆盖可见区到近红外区,具有荧光寿命长、特征的线状发射和大斯托克斯位移等优点。例如,基于1,4,7,10-四氮杂环十二烷衍生物以及含2,2'-联吡啶的穴状配体形成的稀土大环化合物,可以实现对金属离子、pH、O<sub>2</sub>、阴离子等的特异性和高灵敏传感<sup>[5]</sup>。从非均相的解离增强型氟化镧免疫测定(DELFI A)到均相时间分辨荧光测定(HTRF)的广泛应用也见证了稀土配合物的快速发展。其中Lehn教授报道的三(联吡啶)穴状配体与稀土金属离子形成的化合物已经被CisBio公司商品化,用于免疫分析检测<sup>[6]</sup>。Parker教授课题组也通过多齿大环配体,如DTPA(二乙烯三胺五乙酸)、DO3A(1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7-三乙酸)等,连接一个或多个发色团或靶向基团,大大提高了稀土化合物在生物成像和分析检测中的光学性能和靶向性<sup>[7]</sup>。Raymond教授等

也相继报道具有强发光的单核稀土超分子配合物用于相关检测试剂盒,且已经分别被ThermoFisher, Lumiphore公司商品化推广<sup>[8]</sup>。此外,值得一提的是,基于DOTA(1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四乙酸)和DTPA衍生物的大环配体的钆螯合物也是目前广泛临床使用的核磁共振成像(MRI)造影剂<sup>[9]</sup>。Raymond教授曾报道含两个内层配位水的穴状钆螯合物,大大提高了造影剂的成像效果<sup>[10]</sup>。

## 3 今天:五颜六色的稀土超分子组装体

尽管单核稀土螯合物已经在光学检测、生物成像等方面取得了重要进展,但仍然面临较多局限性。单打独斗不如团队合作,超分子自组装基于非共价键相互作用由简单的构筑基元到构筑复杂的分子体系,其较强的协同效应和组装可控性为提高和优化多核稀土组装体的性能提供了可能。

1992年,Piguet教授等发表了首例基于二(苯并咪唑)吡啶配位基团的M<sub>2</sub>L<sub>3</sub>型(M代表金属中心,L代表有机配体)双核稀土超分子三股螺旋结构。通过对配位点数量和种类的调节,实现对不同稀土金属离子及稀土金属离子和过渡金属离子的可控编码性组装,成功构筑了多核及d-f异金属螺旋结构<sup>[11-12]</sup>。尽管稀土元素的物理、化学性质较为相似,但在光谱以及磁性等方面又具有不易受环境影响的高度特异性。在分子水平上实现不同金属离子的编码性组装对调节光学性能、实现多模式成像及上转换发光等具有重要意义。2011年,Bunzli教授等报道了含有异金属稀土三股螺旋体,其近红外发光的激发窗口可达600 nm<sup>[13]</sup>。类似的稀土螺旋体结构也已经被用于设计生物荧光探针及单分子磁体。同时,利用含过渡金属Cr<sup>III</sup>的CrErCr组装体分子内Cr(<sup>2</sup>E)→Er(<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>)能量传递,用近红外光激发可得到Er<sup>III</sup>金属中心的绿色荧光发射,是首例NIR→可见光的分子上转换超分子体系<sup>[14]</sup>。含两个敏化剂的CrErCr组装体与含一个敏化剂的CrEr组装体相比表现出更高的上转换发光效率。因此,通过多组分超分子自组装来提高敏化剂/发光中心的比例是提高分子上转换发光效率的重要途径。段春迎课题组报道了一系列稳定的稀土铈的金属-有机四面体笼,利用稀土特征发光和超分子笼特有

的限域空腔实现了对活体细胞中 NO 的生物成像检测以及尺寸选择性催化,并能够通过便捷的荧光监测实现对催化反应进程的可视化跟踪,揭示了稀土配位超分子笼的另一重要应用前景<sup>[15-16]</sup>。2016 年,Albrecht 教授设计合成了具有裸露金属位点的  $M_2L_2$  型双金属稀土二股螺旋结构,并利用配位取代荧光增强效应展示了其对 AMP 的高选择性荧光识别<sup>[17]</sup>。通过进一步对有机构筑基元的修饰和调节,我们课题组在多核稀土超分子组装体的水稳定性以及发光性能的优化方面取得重要进展,为荧光识别等应用提供了良好的基础<sup>[18-19]</sup>。

手性存在于所有生物中,因此手性物质的合成和检测对了解自然和模仿自然极为重要。随着近年来圆偏振发光(Circular polarized luminescence, CPL)检测技术的发展与普及,手性构型化合物的 CPL 性能引起了广泛关注。由于有机分子的不对称发光因子普遍较低(一般  $g_{lum} < 10^{-4}$ ),严重限制了其手性光学方面的应用。稀土离子的 f-f 跃迁遵循磁偶极选择规则,其发光常表现为更大的不对称极化和更高的灵敏性<sup>[20]</sup>。因此,具有特定空腔结构的手性稀土超分子主体在基于 CPL 的手性检测领域具有重要的潜力。采用带手性诱导基团配体来选择性构筑具有稳定手性构型的三维稀土超分子设计策略,我们课题组在 2015 年合成了首例手性纯的镧系钪超分子四面体笼,并通过配体手性自分类组装实验证实了两种拓扑结构的四面体超分子骨架在机械耦合协同效应方面的显著差异。具有单一立体构型的镧系四面体对手性有机磷阴离子展示出较好的手性 NMR 识别行为,预示着手性稀土配位多面体在手性位移试剂方面也拥有重要的应用前景<sup>[21]</sup>。

通过对配体螯合边臂错位距离的连续性调控,我们进一步实现了从稀土有机螺旋体、四面体、再到立方体的定向结构调控,详细总结了浓度依赖的平衡转化、热力学/动力学稳定性差异、立体选择性原则、组分协同效应等稀土超分子多面体溶液自组装的机理<sup>[22]</sup>。新制备的稀土超分子组装体可作为理想的荧光探针用于爆炸物、农药、手性小分子等的高灵敏度的荧光检测,为其在荧光探针以及生物成像等方面的应用提供了良好的基础<sup>[23-25]</sup>。闫鹏飞教授通过手性辅助配体的诱导基于非手性配体合成了具有较高量子产率(81%)和不对称因子( $g_{lum} = 0.2$ )的手性稀土四面体结构,并表现出较强的手性记忆性能<sup>[26]</sup>。虽然稀土元素的配位多样性和易变性给多组分手性稀土分子笼的设计合成带来巨大挑战,但是目前的研究进展已经表明它们在手性检测及不对称催化领域有着重要的应用前景。

#### 4 明天:稀土超分子点亮的世界

多组分稀土超分子体系具有自下而上导向自组装的可预测性、明确的分子结构和易于化学修饰等显著区别于传统稀土配合物和稀土纳米粒子的特点,加上其精准可调的纳米空腔、组分协同效应和多功能复合等特色优势,是发展新型智能发光材料的重要突破口。例如,一个同时满足低毒性、水稳定、强发光(特别是近红外 II 窗口发光)、能可逆包裹和释放抗癌药物这四方面要求的稀土分子笼就是一个理想的可视化靶向药物载体。虽然多组分稀土超分子发光材料方面的研究才刚刚起步,我们相信不久的将来它们在荧光传感、生物检测和诊疗药物等领域将发挥更多更大的作用。正所谓:路途漫漫,未来可期。

#### 参 考 文 献:

- [1] BUNZLI J-C G, PIGUET C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34(12): 1048-1077.
- [2] 陈学元,涂大涛,郑伟. 无机纳米发光材料研究展望:如何走出自己的舒适区? [J]. *发光学报*, 2020, 41(5): 498-501.  
CHEN X Y, TU D T, ZHENG W. Perspectives for researches in inorganic luminescent nanomaterials: how to move out of current comfort zones? [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(5): 498-501. (in Chinese)
- [3] 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.

- [ 4 ] MOORE E G, SAMUEL A P, RAYMOND K N. From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence [J]. *Accounts Chem. Res.*, 2009, 42(4):542-552.
- [ 5 ] BUNZLI J-C G, PIGUET C. Lanthanide-containing molecular and supramolecular polymetallic functional assemblies [J]. *Chem. Rev.*, 2002, 102(6):1897-1928.
- [ 6 ] ALPHA B, LEHN J-M, MATHIS G. Energy transfer luminescence of europium(III) and terbium(III) cryptates of macrobicyclic polypyridine ligands [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1987, 26(3):266-267.
- [ 7 ] MONTGOMERY C P, MURRAY B S, NEW E J, et al. Cell-penetrating metal complex optical probes: targeted and responsive systems based on lanthanide luminescence [J]. *Accounts Chem. Res.*, 2009, 42(7):925-937.
- [ 8 ] XU J, CORNEILLIE T M, MOORE E G, et al. Octadentate cages of Tb(III) 2-hydroxyisophthalamides: a new standard for luminescent lanthanide labels [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(49):19900-19910.
- [ 9 ] WAHSNER J, GALE E M, RODRIGUEZ-RODRIGUEZ A, et al. Chemistry of MRI contrast agents: current challenges and new frontiers [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(2):957-1057.
- [ 10 ] WERNER E J, DATTA A, JOCHER C J, et al. High-relaxivity MRI contrast agents: where coordination chemistry meets medical imaging [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, 47(45):8568-8580.
- [ 11 ] PIGUET C, WILLIAMS A F, BERNARDINELLI G. The first self-assembled dinuclear triple-helical lanthanide complex: synthesis and structure [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1992, 31(12):1622-1624.
- [ 12 ] PIGUET C, BUNZLI J-C G, BERNARDINELLI G, et al. Lanthanide podates with predetermined structural and photophysical properties: strongly luminescent self-assembled heterodinuclear d-f complexes with a segmental ligand containing heterocyclic imines and carboxamide binding units [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118(28):6681-6697.
- [ 13 ] ABOSHYAN-SORGHO L, NOZARY H, AEBISCHER A, et al. Optimizing millisecond time scale near-infrared emission in polynuclear chrome(III)-lanthanide(III) complexes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(30):12675-12684.
- [ 14 ] ABOSHYAN-SORGHO L, BESNARD C, PATTISON P, et al. Near-infrared→visible light upconversion in a molecular trinuclear d-f-d complex [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, 50(18):4108-4112.
- [ 15 ] WANG J, HE C, WU P, et al. An amide-containing metal-organic tetrahedron responding to a spin-trapping reaction in a fluorescent enhancement manner for biological imaging of NO in living cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(32):12402-12405.
- [ 16 ] JIAO Y, WANG J, WU P, et al. Cerium-based M4L4 tetrahedra as molecular flasks for selective reaction prompting and luminescent reaction tracing [J]. *Chem.—Eur. J.*, 2014, 20(8):2224-2231.
- [ 17 ] SAHOO J, ARUNACHALAM R, SUBRAMANIAN P S, et al. Coordinatively unsaturated lanthanide(III) helicates: luminescence sensors for adenosine monophosphate in aqueous media [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, 55(33):9625-9629.
- [ 18 ] LIU C L, ZHANG R L, LIN C S, et al. Intra-ligand charge transfer sensitization on self-assembled europium tetrahedral cage leads to dual selective luminescent sensing toward anion and cation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(36):12474-12479.
- [ 19 ] GUO X Q, ZHOU L P, CAI L X, et al. Self-assembled bright luminescent lanthanide-organic polyhedra for ratiometric temperature sensing [J]. *Chem.—Eur. J.*, 2018, 24(27):6936-6940.
- [ 20 ] WONG H Y, LO W S, YIM K H, et al. Chirality and chiroptics of lanthanide molecular and supramolecular assemblies [J]. *Chem.*, 2019, 5(12):3058-3095.
- [ 21 ] YAN L L, TAN C H, ZHANG G L, et al. Stereocontrolled self-assembly and self-sorting of luminescent europium tetrahedral cages [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(26):8550-8555.
- [ 22 ] LI X Z, ZHOU L P, YAN L L, et al. Evolution of luminescent supramolecular lanthanide  $M_2L_3$  complexes from helicates and tetrahedra to cubes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(24):8237-8244.
- [ 23 ] ZHU Q Y, ZHOU L P, CAI L X, et al. Chiral auxiliary and induced chiroptical sensing with 5d/4f lanthanide-organic macrocycles [J]. *Chem. Commun.*, 2020, 56(19):2861-2864.
- [ 24 ] LI X Z, ZHOU L P, HU S J, et al. Metal ion adaptive self-assembly of photoactive lanthanide-based supramolecular hosts [J]. *Chem. Commun.*, 2020, 56(32):4416-4419.
- [ 25 ] WANG Z, ZHOU L P, ZHAO T H, et al. Hierarchical self-assembly and chiroptical studies of luminescent 4d-4f cages

[J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(13):7982-7992.

- [26] ZHOU Y, LI H, ZHU T, *et al.*. A highly luminescent chiral tetrahedral  $\text{Eu}_4\text{L}_4(\text{L}')_4$  cage: chirality induction, chirality memory and circularly polarized luminescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(50):19634-19643.



孙庆福(1983-),男,山东曹县人,中国科学院福建物质结构研究所研究员,课题组长。2011年获得东京大学应用化学专业博士学位,留日期间曾获日本学术振兴会青年科学家(JSPS-DC及JSPS-PD)项目及国家优秀自费留学生奖学金资助。2012年赴美国能源部资助下的劳伦斯伯克利国家实验室及加州大学伯克利分校进行博士后研究。2013年以国家高层次人才引进到中国科学院福建物质结构研究所工作。课题组致力于功能配合物及超分子化学等方面的研究,在大环和笼状超分子配合物的设计合成、发光及磁性调控、主客体性质及仿酶催化等领域取得系列进展,研究成果发表在 *Science*, *Nat. Chem.*, *Nat. Commun.*, *JACS* 等期刊上,多次被 *Science*, *Nat. Chem.*, *Synfacts*, 《中国科学报》等学术媒体报道,入选“Science Foundation In China”、“2017年度中国稀土十大科技新闻”、“2017国家“xx计划”专家创新创业成果年度巨献”等。(曾)担任《*Israel Journal of Chemistry*》客座编辑,《化学进展》、《结构化学》、《发光学报》青年编委。先后入选“国家杰出青年基金”、中组部“海外高层次人才计划”、福建省“创新创业人才计划”等人才项目,获得中国化学会青年化学奖、中科院优秀导师奖、福建省青年五四奖章标兵、福建省青年科技奖等荣誉。

E-mail: qfsun@fjirsm.ac.cn



李小贞(1990-),女,河南南阳人,博士。2018年于中国科学院福建物质结构研究所获得理学博士学位,毕业后获得博士后创新人才支持计划资助留所工作至今。目前主要从事稀土金属-有机超分子笼的设计合成及主客体化学等方面的研究,研究成果发表在 *JACS*, *Nat. Commun.*, *Chem. Commun.* 等期刊上。曾获中国科学院优秀博士论文、中国科学院院长优秀奖等奖励。目前主持中国博士后科学基金、国家自然科学基金委青年基金等项目。

E-mail: xzli@fjirsm.ac.cn