金属纳米团簇的合成及其光致发光性质的调控

李春晖^{1,2}, 孙盼盼¹, 丁慧^{1,2}, 凌婷^{1,2}, 孙邈^{1*}, 辛霞^{1*}

1. 山东大学化学与化工学院, 济南 250100

2. 中国日用化学研究院有限公司, 太原 030001

*通讯作者, E-mail: dsun@sdu.edu.cn; xinxs@sdu.edu.cn

收稿日期: 2021-01-22; 接受日期: 2021-02-22; 网络版发表日期: 2021-05-18

国家自然科学基金(编号: 91961105, 21822107, 21972077)和山东省重点研发计划(编号: 2019GGX102019)资助项目

摘要 金属纳米团簇是一种既具有出色光物理性质, 又具有良好生物相容性的零维材料. 利用配体对团簇的热力学稳定产物的选择性和还原剂动力学调控可以合成出结构多样的金属纳米团簇, 在光学材料、生物医学和催化材料等领域展示出颇具潜力的应用前景. 但金属纳米团簇的稳定性差、发光弱等缺点限制了其实际应用, 因此通过聚集诱导发光效应和超分子自组装协同调控金属纳米团簇的稳定性及光学性质, 可以构筑出结构与发光可控的金属纳米团簇组装体, 有效促进金属纳米团簇的实际可用性. 本文简要介绍了不同配体保护的金属纳米团簇的合成, 阐述了金属纳米团簇的光致发光性质, 总结了聚集诱导发光效应对团簇超分子组装体光致发光性质的影响规律, 并分析提出了当前研究仍存在的问题及对未来探究的展望.

关键词 金属纳米团簇, 配体, 光致发光, 超分子自组装, 聚集诱导发光

1 引言

金属纳米团簇是一种由几个至上百个金属原子或离子组成核心, 有机配体分子作为保护基团, 通过金属-金属相互作用(亲金属相互作用)或金属-配体之间的配位作用构筑而成的核壳型分子聚集体. 由于尺寸与电子的费米波长相当^[1,2], 金属纳米团簇具有类似于分子的离散能级^[3], 使其在外界光源激发下通过电子跃迁产生发光现象(光致发光现象). 相比传统有机发光材料, 金属纳米团簇具有尺寸依赖的发光性质、较长的荧光寿命、较大的Stokes位移、简便的制备方法和良好的生物相容性等优点^[4,5], 在生物医学、光学材料和催化材料等领域备受关注^[6~17].

金属纳米团簇尺寸结构和性质的多样性很大程度上取决于丰富的配体种类. 配体按照分子大小可分为以巯基化合物、有机膦、炔基化合物、N-杂环卡宾等为主的小分子配体和以高分子聚合物、生物大分子、多金属氧酸盐、大环分子为主的大分子配体^[18]. 小分子配体以其空间位阻小、合成简单、结合方式多样、易构筑原子精确的纳米团簇等特点在金属纳米团簇合成中十分常见. 但小分子配体容易受到溶剂分子的扰动, 导致团簇的几何结构发生变化, 影响其稳定性^[19]. 而大分子配体保护的金属纳米团簇具有一定的刚性, 使其显现出更加优异的稳定性和光致发光性能^[20]. 同时, 大分子配体相比于小分子配体具有更加丰富的官能团, 可以实现金属纳米团簇的表面功能化.

引用格式: Li C, Sun P, Ding H, Ling T, Sun D, Xin X. Synthesis of metal nanoclusters and regulation of their photoluminescent properties. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 688–702, doi: 10.1360/SSC-2021-0012

但大分子配体由于制备方法繁琐, 且不易得到团簇的单晶结构, 发展较为滞后.

超分子自组装是一种以不同类型的非共价键相互作用为驱动力, 采用“自下而上”的方式来精确构筑有序聚集体的重要方法. 溶液中的金属纳米团簇常因单分散状态而无荧光或荧光较弱, 借助超分子自组装, 不仅能提高团簇的稳定性, 还可以实现对团簇结构和发光的调控^[21~23]. 特别是, 2001年, 唐本忠课题组^[24]在有机小分子中发现了聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)效应, 后来这种效应被证实对改善大尺寸金属纳米团簇的发光性能有非常显著的效果^[25~28]. 因此, 将超分子自组装与AIE效应相结合, 共同应用于金属纳米团簇的组装, 可以实现结构复杂且有序的功能化发光金属纳米团簇材料的制备及应用.

本文详细介绍了国内外以大、小分子配体为保护基团的金属纳米团簇的合成实例, 从配位化学、量子化学、固体物理和超分子化学等角度阐述了金属纳米团簇的光致发光性质, 并综述了具有聚集诱导发光效应的超分子自组装在团簇光致发光调控方面的应用.

2 金属纳米团簇的合成

2.1 以小分子配体保护的金属纳米团簇

2.1.1 巯基化合物

巯基化合物中的硫原子对金、银和铜等金属具有很强的亲性和. 当这些金属在溶液中与巯基化合物相遇时, 巯基化合物中的硫原子通过与金属形成配位键而吸附在金属表面, 形成单分子层, 对金属表面产生类似钝化的效果. 因此, 巯基化合物常用作配体来保护金属纳米团簇^[29~33]. Sakthivel等^[29]报道了两例均由44个4-叔丁基苯硫酚配体保护的金纳米团簇 Au_{92} 和 Au_{102} (图1(a)). 其中 Au_{92} 具有一个由84个金原子通过面心立方堆积模式形成的核心, 其外围被28个桥连配体和8个“-Au-S-Au-”订书钉次级单元保护, 而 Au_{102} 具有79个金原子的Marks十面体核心, 其外围仅被19个单体和2个二聚体保护. 通过并行第一性原理电子结构计算可以得出, Au_{92} 和 Au_{102} 团簇是通过“-Au-S-Au-”订书钉单元锚定到金属团簇的表面而将其稳定. 朱满洲课题组^[30]采用两相配体交换的方法合成了由叔丁

图1 (a) Au_{92} 和 Au_{102} 团簇的结构示意图^[29]; (b) $\text{Ag}_{42}(\text{SBu})_{24}$ (左上)和 $\text{Ag}_{61}(\text{SC}_6\text{H}_{11})_{40}\text{Cl}$ (左下)团簇的结构示意图^[30]; (c) $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ 团簇向 $\text{Au}(\text{I})\text{-SR}$ 配合物的转变^[32] (网络版彩图)

Figure 1 (a) Schematic structures of Au_{92} and Au_{102} clusters^[29]; (b) schematic structures of $\text{Ag}_{42}(\text{SBu})_{24}$ (top left) and $\text{Ag}_{61}(\text{SC}_6\text{H}_{11})_{40}\text{Cl}$ (bottom left) clusters^[30]; (c) transformation from $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ clusters to $\text{Au}(\text{I})\text{-SR}$ complexes^[32] (color online).

基硫醇保护的 $\text{Ag}_{42}(\text{SBu})_{24}$ 和由环己硫醇保护的 $\text{Ag}_{61}(\text{SC}_6\text{H}_{11})_{40}\text{Cl}$ (图1(b)). 该课题组发现, $\text{Ag}_{42}(\text{SBu})_{24}$ 存在一个分层的四面体金属核, 通过配体刻蚀法可将 $\text{Ag}_{42}(\text{SBu})_{24}$ 转变为具有表面融合的双四面体 Ag_{14} 内核结构的 $\text{Ag}_{61}(\text{SC}_6\text{H}_{11})_{40}\text{Cl}$. Murugan等^[31]制备了一种可作为叠氮化物-炔烃点击反应催化剂的硫醇保护的超小立方铜纳米团簇. 这种铜纳米团簇具有类似 Au_{25} 团簇的等离激元能带, 平均粒径约为4.78 nm. Zheng等^[32]将三配位的 $\mu_3\text{-S}$ 和四配位的 $\mu_4\text{-S}$ 添加到金属核心, 实现从 $\text{Au}_{22}(\text{SR})_{17}^-$ 、 $\text{Au}_{22}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{24}(\text{SR})_{20}$ 和 $\text{Au}_{60}(\text{SR})_{36}$ 到 $\text{Au}(\text{I})\text{-SR}$ 配合物 $\text{Au}_{22}(\mu_3\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})(\text{SR})_{17}^-$ 、 $\text{Au}_{22}(\mu_4\text{-S})_2(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{24}(\mu_4\text{-S})_2(\text{SR})_{20}$ 和 $\text{Au}_{60}(\mu_4\text{-S})_{12}(\text{SR})_{36}$ 的结构转变(图1(c)). 根据密度泛函理论计算, 这些 $\text{Au}(\text{I})\text{-SR}$ 配合物具有更大的最高占据分子轨道-最低未占据分子轨道(HOMO-LUMO)能隙和更低的形成能, 因此具有更高的稳定性. 而且, $\text{Au}(\text{I})\text{-SR}$ 配合物融合或堆积互锁成的 Au_6S_6 环中存在亲金相互作用, 这对其稳定性有很重要的作用. 谢建平课题组^[33]将 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$ 团簇中加入过量的硫醇配体进行氧化刻蚀, 合成出了新的 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{19}$. 同时, $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{19}$ 可通过CO还原精确消除一个表面配体, 形成 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$. 这一发现实现了金纳米团簇单个表面配体的精确控制.

2.1.2 有机膦化合物

有机膦化合物也是常见的保护配体,但其保护的金属纳米团簇的稳定性较差,且磷原子与金属单一的 σ 键配位模式也限制了有机膦保护的金属纳米团簇的种类.为了提高有机膦保护的金属纳米团簇的稳定性,一般采用具有多个含膦基团的多齿膦配体保护^[34-37].Bootharaju等^[34]将三苯基膦(TPP)、1,2-双(二苯基膦)乙烷(DPPE)和三(4-氟苯基)膦(TFPP)作为保护配体合成了富含H⁺的银纳米团簇(图2(a)),可用于制备具有催化活性位点的材料.本课题组^[35]在用NaBH₄还原Au(I)前体时分离出二膦保护的Au₁₈纳米团簇,包含一个由两个八面体单元Au₆共边构建的Au₁₀内核(图2(b)).这种金纳米团簇具有两种电荷态,是第一例经过可逆氧化和还原的膦稳定的纳米团簇.本课题组^[36]还对有无放硫试剂存在下还原二膦Au(I)前驱体制备超小尺寸金纳米团簇进行了研究.制得的心形Au₈簇Au₈-(DPPM)₄S₂²⁺是一种少见的共边“core+4exo”结构,而Au₁₃(DPPM)₆⁵⁺是一种开口式的C₃对称二十面体结构(图2(c)).这两种团簇的稳定性主要归因于其分别具有1S²1P⁶、1S²构型的闭壳层电子构型,分别属于8和2电子超原子体系.Huang等^[37]探究了双膦配体对金纳米团簇异构核心结构的影响,他们选择双(2-二苯基膦苯基)醚(DPEphos)和4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽(Xantphos)两种双膦配体合成出了鸟笼状和冠状的Au₁₁团簇(图2(d)).由结构分析可推断,双膦配体连接方式的不同导致了内核的异构化.

2.1.3 炔基化合物

炔基化合物可以通过 σ 或 π 键与金属配位,因此具有比巯基、有机膦化合物更加丰富的配位模式^[38-41].王泉明课题组^[38]合成了含110个金原子的全炔配体保护面心立方结构的金纳米团簇,它由一个面心立方的Au₈₆内核和外围24个Au(C $\equiv$ CR)₂订书钉单体组成(图3(a)).瞬态吸收光谱证明这种金纳米团簇具有非金属性质,这为探索金纳米团簇从金属过渡到非金属的临界尺寸提供了模型化合物.该课题组^[39]还通过直接还原炔-银前驱体获得了一个更大的炔基保护的银纳米团簇(C₇H₁₇ClN)₃[Ag₁₁₂Cl₆(C $\equiv$ CAr)₅₁].这种银纳米团簇具有同心四壳层结构,炔配体展示出四种与银的配位模式(图3(b, c)),利用氯化物对团簇的形成和稳定性的影

图2 (a) 由不同膦配体保护的三种富氢银纳米团簇结构示意图^[34]; (b) 二膦保护的Au₁₈团簇结构示意图^[35]; (c) 开口式二十面体Au₁₃团簇(左)和心形Au₈团簇(右)结构示意图^[36]; (d) 双膦配体保护的鸟笼状(左)和冠状(右)Au₁₁团簇结构示意图^[37] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Schematic structures of three hydrogen-rich silver nanoclusters protected by different phosphine ligands^[34]; (b) schematic structure of Au₁₈ cluster protected by diphosphine^[35]; (c) schematic structures of open icosahedral Au₁₃ cluster (left) and heart-shaped Au₈ cluster (right)^[36]; (d) schematic structures of birdcage-shaped (left) and crown-shaped (right) Au₁₁ clusters protected by bisphosphine ligands^[37] (color online).

响可以实现对团簇结构的调控.臧双全课题组^[40]发现了一种具有开壳电子结构的Au^{+1/0}金纳米团簇Au₂₈.该课题组采用9-HC $\equiv$ C-close-1,2-C₂B₁₀H₁₁(碳硼烷炔)作为保护配体和还原剂,通过一锅自还原方法简便地合成了固态下稳定的Au₂₈团簇.同时,他们还探究了Au₂₈团簇在甲醇溶液中的结构转变(图3(d)).通过电喷雾电离时间飞行质谱(ESI-TOF-MS)和紫外-可见光吸收光谱(UV-vis)可以观测到甲醇溶液中的Au₂₈团簇在48 h内可以完全转化为尺寸更小且稳定的Au₂₃团簇.本课题组^[41]以梯度还原的方法制备了Cu₂₃纳米团簇,这种团簇具有一个罕见的[Cu₄]⁰四面体内核,外部由Cu₁₉外壳包围形成核壳结构.固态下的团簇在不同溶剂作用下可以形成SD/Cu23a (头对尾双层结构)和SD/Cu23b (头对头双层结构)两种堆积结构(图3(e, f)).

2.1.4 N-杂环卡宾

N-杂环卡宾是一种反应活性非常高的中间体,几乎能够与所有金属形成稳定配合物.作为很强的 σ 电子给予体,卡宾可以增加中心金属的电子云密度,中心金属同时对卡宾中的碳原子产生反馈 π 键作用,使

图 3 (a) 全炔基保护的面心立方金纳米团簇 Au_{110} (左)、外围 24 个 $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ 订书钉单体(右上)和面心立方的 Au_{86} 内核(右下)结构示意图[38]; (b) 大炔基保护的银纳米团簇 $(\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ClN})_3[\text{Ag}_{112}\text{Cl}_6(\text{C}\equiv\text{CAr})_{51}]$ 结构的 C_3 轴(左)、俯视(右上)和侧视(右下)视角[39]; (c) 银纳米团簇 $(\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ClN})_3[\text{Ag}_{112}\text{Cl}_6(\text{C}\equiv\text{CAr})_{51}]$ 的同心四壳层结构和四种炔-银配位模式示意图[39]; (d) 碳硼烷炔保护的 Au_{28} 和 Au_{23} 团簇结构示意图[40]; (e) Cu_{23} 纳米团簇结构沿 C_3 轴的侧视(左)和俯视(右)视角[41]; (f) SD/ Cu_{23} a 头对尾双层结构和 SD/ Cu_{23} b 头对头双层结构的示意图[41] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Schematic structures of all-alkynyl-protected face-centered cubic gold nanoclusters Au_{110} (left), peripheral 24 $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ stapled monomers (top right) and face-centered cubic Au_{86} kernel (bottom right) [38]; (b) C_3 axis view (left), top view (top right) and side view (bottom right) perspectives of silver nanocluster $(\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ClN})_3[\text{Ag}_{112}\text{Cl}_6(\text{C}\equiv\text{CAr})_{51}]$ structure protected by a large alkynyl group [39]; (c) schematic diagram of concentric four-shell structure and four alkyne-silver coordination modes of silver nanocluster $(\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ClN})_3[\text{Ag}_{112}\text{Cl}_6(\text{C}\equiv\text{CAr})_{51}]$ [39]; (d) schematic structure of Au_{28} and Au_{23} clusters protected by carborane [40]; (e) side view (left) and top view (right) perspectives of Cu_{23} nanocluster structure along C_3 axis [41]; (f) schematic diagram of SD/ Cu_{23} a head-to-tail double-layer structure and SD/ Cu_{23} b head-to-head double-layer structure [41] (color online).

配合物得以稳定存在。由于卡宾金属类配合物对许多反应有很好的催化效果, 将其与金属纳米团簇结合可以制备出结构组成可控且具有极高比表面积的催化剂, 近年来逐渐受到关注[42~45]。郑南峰课题组[42]合成了一种N-杂环卡宾保护的 $[\text{Au}_{25}(\text{Pr-bimy})_{10}\text{Br}_7]^{2+}$ 团簇(图4(a))。这种团簇通过 NaBH_4 还原 AuSM_2Cl 和 Pr-bimyAuBr 前驱体得到, 在空气中和高温条件下具有很好的稳定性, 可用于催化炔胺环异构化合成吡啶的反应。该课题组[43]还以不同的N-杂环卡宾(NHC)制备了 Au_{13} 团簇 $[\text{Au}_{13}(\text{NHC-1})_6\text{Br}_6]^-$ 、 $[\text{Au}_{13}(\text{NHC-2})_6\text{Br}_2]^{3+}$ 和 $[\text{Au}_{13}(\text{NHC-3})_9\text{Cl}_3]^{2+}$ (图4(b))。 $[\text{Au}_{13}(\text{NHC-1})_6\text{Br}_6]^-$ 团簇中体积庞大的NHC-1配体使团簇表面具有丰富的催化

图 4 (a) N-杂环卡宾保护的纳米团簇 $[\text{Au}_{25}(\text{Pr-bimy})_{10}\text{Br}_7]^{2+}$ 结构示意图[42]; (b) 三种N-杂环卡宾保护的 Au_{13} 团簇 $[\text{Au}_{13}(\text{NHC-1})_6\text{Br}_6]^-$ 、 $[\text{Au}_{13}(\text{NHC-2})_6\text{Br}_2]^{3+}$ 和 $[\text{Au}_{13}(\text{NHC-3})_9\text{Cl}_3]^{2+}$ 结构示意图[43]; (c) N-杂环卡宾保护的纳米团簇 $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7(\text{NHC}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}_2]^+$ 结构示意图[44]; (d) 含有N-杂环卡宾配体的金纳米团簇 $\text{Au}_{44}(\text{Pr}_2\text{-bimy})_9(\text{PA})_6\text{Br}_8$ 和 Au_{29} 核结构示意图与NHC、 Br^- 配体的配位方式示意图[45] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Schematic structure of N-heterocyclic carbene protected gold nanocluster $[\text{Au}_{25}(\text{Pr-bimy})_{10}\text{Br}_7]^{2+}$ [42]; (b) schematic structures of three N-heterocyclic carbenes protected gold nanoclusters $[\text{Au}_{13}(\text{NHC-1})_6\text{Br}_6]^-$, $[\text{Au}_{13}(\text{NHC-2})_6\text{Br}_2]^{3+}$ and $[\text{Au}_{13}(\text{NHC-3})_9\text{Cl}_3]^{2+}$ [43]; (c) schematic structure of N-heterocyclic carbene protected gold nanocluster $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7(\text{NHC}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}_2]^+$ [44]; (d) schematic structures of gold nanocluster $\text{Au}_{44}(\text{Pr}_2\text{-bimy})_9(\text{PA})_6\text{Br}_8$ containing N-heterocyclic carbene ligand and Au_{29} core, schematic coordination modes of NHC and Br^- ligands [45] (color online).

活性位点, 显示出很高的催化活性; $[\text{Au}_{13}(\text{NHC-2})_6\text{Br}_2]^{3+}$ 团簇中双齿且含苄基的NHC-2配体为其带来优异的稳定性和高发光性, 可应用于生物成像; $[\text{Au}_{13}(\text{NHC-3})_9\text{Cl}_3]^{2+}$ 团簇的NHC-3配体中由于含有两个吡啶基团可对质子化/脱质子化循环过程表现出可逆而且稳定的可见吸收和溶解度响应, 在pH传感领域具有潜在的应用前景。Narouz等[44]利用有机膦保护的纳米团簇 $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$ 和 $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 为前驱体, 通过配体交换反应合成出了N-杂环卡宾保护的纳米团簇 $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7(\text{NHC}^{i\text{-Pr}})\text{Cl}_2]^+$ (图4(c))。这种团簇中超强的 Au-C 单键赋予其超高的稳定性, 可应用于 CO_2 的电化学还原反应中。郑南峰课题组[45]近期报道了一种含有N-杂环卡宾配体的金纳米团簇 $\text{Au}_{44}(\text{Pr}_2\text{-bimy})_9(\text{PA})_6\text{Br}_8$ (图4(d))。N-杂环卡宾配体为团簇带来优异的化学和热稳定性, 大位阻配体可给团簇表面创造催化活性位点, 能够增强炔烃水合反应的催化作用。

2.1.5 混合小分子配体

混合配体可以借助不同配体的配位方式、电子效应和位阻效应等特点, 通过调节比例获得更为丰富多

样的团簇结构和性质^[46~49]。Aljuhani等^[46]将苯-1,3-二硫醇(BDT)和TPP作为保护配体合成了阳离子型金纳米团簇 $[\text{Au}_{28}(\text{BDT})_4(\text{TPP})_9]^{2+}$ (图5(a))。这种金纳米团簇的光谱与全硫醇团簇 $\text{Au}_{28}(\text{SR})_{20}$ 明显不同,说明配体可以诱导产生不同的团簇结构,并带来完全不同的物理化学特性,可以通过比较与结构相关的特征来深刻理解构效关系。张献明课题组^[47]合成并表征了三氟甲磺酸和叔丁基乙炔共同保护的 Ag_{43} 纳米团簇,证明了三氟甲磺酸可作为有效表面配体来保护银纳米团簇。单晶X射线衍射分析显示 Ag_{43} 团簇是由43个银原子组成的同心三壳层结构,且三氟甲磺酸和叔丁基乙炔与银原子均以 μ_3 模式键合(图5(b))。王泉明课题组^[48]合成了由炔基和有机膦共同保护的金纳米团簇 $[\text{Au}_{40}(\text{PhC}\equiv\text{C})_{20}(\text{DPPM})_4](\text{SbF}_6)_4$,该团簇具有一个面心立方的 Au_{34} 核,两个线型 $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ 订书钉单体位于 Au_{34} 核中心,四个L型 $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{P}^i\text{P}$ 订书钉单体位于 Au_{34} 核的四角(图5(c))。该课题组发现,相邻配体的位阻会影响 $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ 订书钉单体的形状,说明混合配体保护金属纳米团簇将会产生比单一配体更为丰富的团簇结构。Lee等^[49]设计了一种四甲基乙二胺(TMEDA)辅助合成,由2-苯乙硫醇(PET)、氢化物和氯化物共同保护的盒状双阴离子铜纳米团簇。该团簇具有一个双方形反棱柱 Cu_{14}H_8 核和 $\text{Cu}_{18}(\text{PET})_{24}\text{Cl}_2$ 金属配体框架(图5(d)),可作为室温下苯胺羰基化反应中形成C-N键的高活性均相催化剂。

2.2 以大分子配体保护的金属纳米团簇

2.2.1 高分子聚合物

高分子聚合物具有丰富的表面官能团,表面官能团可与金属形成复合物,起到稳定团簇的作用^[50~52]。2002年,Dickson等^[50]报道了第一例由羟基封端的聚酰胺-胺型树枝状高分子作为笼形载体的水溶性银纳米团簇,聚合物高分子内部的空腔和表面官能团既阻隔了氧和淬灭剂等不稳定因素,又使银原子得以聚集成纳米团簇。Zhou等^[51]以甲醛为还原剂制备了聚乙烯亚胺(PEI)保护的银纳米团簇。与硫醇配体相比,PEI这种支链聚合物与金属核之间存在多重相互作用,提高了团簇的稳定性。Nakal-Chidiac等人^[52]合成了含多胺基团的壳聚糖保护的银纳米团簇。壳聚糖为团簇提供了多齿大分子支架,可在含水介质中重复且可控地稳定银纳米团簇。该团簇具有高抗氧化性,自然环境中长

图5 (a) 阳离子金纳米团簇 $[\text{Au}_{28}(\text{BDT})_4(\text{TPP})_9]^{2+}$ 的结构示意图^[46]; (b) 三氟甲磺酸和叔丁基乙炔共同保护的 Ag_{43} 纳米团簇结构(左)、 Ag_{43} 核的同心三壳层结构(中)和两种表面配体的配位方式(右)^[47]; (c) 炔基和有机膦共同保护的金纳米团簇 $[\text{Au}_{40}(\text{PhC}\equiv\text{C})_{20}(\text{DPPM})_4](\text{SbF}_6)_4$ 结构示意图^[48]; (d) PET、氢化物和氯化物共同保护的盒状双阴离子铜纳米团簇结构示意图^[49](网络版彩图)

Figure 5 (a) Schematic structure of cationic gold nanocluster $[\text{Au}_{28}(\text{BDT})_4(\text{TPP})_9]^{2+}$ [46]; (b) Ag_{43} nanocluster structure protected by trifluoromethanesulfonic acid and *tert*-butylacetylene (left), concentric three-shell structures of Ag_{43} core (middle) and coordination modes of two surface ligands (right) [47]; (c) schematic structure of boxed dianion copper nanocluster protected by PET, hydride and chloride [48]; (d) schematic structure of gold nanocluster protected by alkynyl and phosphine $[\text{Au}_{40}(\text{PhC}\equiv\text{C})_{20}(\text{DPPM})_4](\text{SbF}_6)_4$ [49] (color online).

期保存不会影响其光物理性能。

2.2.2 生物大分子

随着生命科学的迅速发展,DNA、多肽和蛋白质等生物大分子逐渐融入金属纳米团簇的研究中。这类团簇拥有优异的发光性能、稳定性和生物相容性,因此常被科研人员所报道^[53~58]。Wen等^[53]制备了由寡核苷酸保护的荧光银纳米团簇用于检测与疾病相关的寡核苷酸序列。银纳米团簇与富含胞嘧啶的核苷酸杂交后荧光强度提高了200倍,而且具有很高的灵敏性。Neacșu等人^[54]发现了一种DNA保护的具有近红外发射银纳米团簇,银与DNA碱基的低偶联使其具有异常高的荧光量子产率,在生物组织成像方面有着潜在的应用前景。Chai等^[55]以抗坏血酸钠为还原剂,合成了聚胸腺嘧啶单链DNA保护的荧光铜纳米团簇。这种铜纳米团簇可以实现无标记、无成本地检测血清样品中的 H_2O_2 。Akyüz等^[56]开发了一种鸡蛋蛋白保护的银纳米团簇,其中鸡蛋蛋白既作为还原剂又作为保护配体。制得的团簇具有很强的荧光,可用来确定富含于食物和生物样品中天然抗氧化剂的Cu(II)诱导的促氧化活

性. Li等^[57]使用牛血清白蛋白(BSA)和菠萝蛋白酶(Bro)作为保护配体合成了具有强红色荧光的金纳米团簇. 蛋白质的刚性结构有效避免了配体自发荧光的干扰, 可成功应用于静脉注射后大鼠血清中叶绿素铜钠盐(SCC)的测定. Zhu等^[58]通过近红外光辅助原位还原抗菌肽(AMP)保护的金纳米团簇, 获得了独特的Au(0)NC@Au(I)AMP核壳纳米结构. 该团簇具有针对细菌和癌细胞不同的杀伤机制, 可应用于临床中肿瘤的多合一诊疗.

2.2.3 多金属氧酸盐

多金属氧酸盐(polyoxometalates, POMs)是一种具有高电荷性、pH响应性和强氧化还原性等性质的多金属氧簇化合物, 近年来在构筑大体积金属纳米团簇中备受关注^[59-61]. 它们既可以在内部以阴离子模板的角色来稳定金属壳层, 也可以作为外部配体来稳定超小金属纳米晶核. 本课题组^[59]报道了利用溶剂热法制得的由一对Weakley型 $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ 阴离子模板稳定的72核银纳米团簇(图6(a)), 该团簇突破了单个POMs尺寸的限制, 为合成更大POMs模板银纳米团簇提供了新方法. 随后, 本课题组^[60]又合成了一种以高核多铬酸盐 $(\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Cr}^{\text{VI}}_8\text{O}_{36})^{12-}$ 为模板的56核银纳米团簇, 其中混合价多铬酸盐由4个共边的 $\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6$ 八面体和8个 $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4$ 四面体组成, 并被 Ag_{56} 手镯状外壳所包围(图6(b)), 是目前核度最高的多铬酸盐. Yonesato等^[61]将Keggin型三空位的POMs $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ 和乙酸银在丙酮中反应得到小且超稳定的7核银纳米团簇 $\text{TBA}_9\text{H}_4\text{-}[\text{Ag}_7(\text{Si}_3\text{W}_{27}\text{O}_{96})]\cdot 12\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (图6(c)). 该课题组发现, $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ 可以形成三角形中空的POMs骨架, 而且这个骨架能够显著稳定小的银纳米团簇, 并实现独特的银核至POMs的电荷转移.

2.2.4 主客体分子

主客体分子一直是近年来金属纳米团簇合成的研究热门课题. 对于一些具有疏水空腔的大环主体分子(冠醚、环糊精、葫芦脲、杯芳烃和柱芳烃等), 可将其进行一定的改性, 并利用主客体作用将金属纳米团簇作为客体分子固定在刚性的主体分子内以达到稳定的目的^[62-64]. 本课题组^[62]以对叔丁基硫杂杯[4]芳烃为保护配体合成了 Ag_{88} 团簇. 这种 C_4 对称、形似超级杯的团簇由8个硫杂杯[4]芳烃作为杯壁, 88个银原子解

图6 (a) 多铬酸盐模板 $(\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Cr}^{\text{VI}}_8\text{O}_{36})^{12-}$ 稳定的56核银纳米团簇结构示意图^[59]; (b) 阴离子模板 $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ 稳定的72核银纳米团簇结构示意图^[60]; (c) 阴离子模板 $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ 稳定的7核银纳米团簇结构示意图^[61] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Schematic structure of 56-core silver nanocluster stabilized by polychromate template $(\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Cr}^{\text{VI}}_8\text{O}_{36})^{12-}$ [59]; (b) schematic structure of 72-core silver nanocluster stabilized by anion template $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ [60]; (c) schematic structure of 7-core silver nanocluster stabilized by anion template $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ [61] (color online).

构为8个二级构筑单元环绕在铬酸根的周围(图7(a~c)). 这一发现证明了硫杂杯[4]芳烃作为金属纳米团簇保护配体强大的螯合能力和大环效应. Li等^[63]采用快速水热法合成了巯基- β -环糊精保护的金纳米团簇. 环糊精中的羟基将 Au^{3+} 还原为金原子, 生成的团簇又被巯基- β -环糊精稳定保护(图7(d)). 合成的金纳米团簇具有绿色的荧光, 可用于检测水体样品中的4-硝基苯酚. Muhammed等^[64]以一种具有二硫醚性质的柱[5]芳烃作为保护配体制备了银纳米团簇 $\text{Ag}_{29}(\text{LA-P5})_{12}(\text{TPP})_2$, 大环双齿配体的保护作用使其拥有出色的稳定性, 而且表现出很强的发光性能(图7(e)).

3 金属纳米团簇的光致发光性质及其调控

3.1 金属纳米团簇的光致发光性质

光致发光是一种由光照激发产生电子跃迁并释放光子的冷发光现象. 对于金属纳米团簇光致发光性质

图 7 (a) 疏杂杯[4]芳烃保护的 Ag_{88} 团簇组装过程示意图^[62]; (b, c) 疏杂杯[4]芳烃保护的 Ag_{88} 团簇结构示意图^[62]; (d) 巯基- β -环糊精保护的金纳米团簇结构示意图^[63]; (e) 柱[5]芳烃保护的银纳米团簇结构示意图^[64] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Schematic assembly process of Ag_{88} cluster protected by thiacalix[4]arene [62]; (b, c) schematic structure of Ag_{88} cluster protected by thiacalix[4]arene [62]; (d) schematic structure of gold nanocluster protected by mercapto- β -cyclodextrin [63]; (e) schematic structure of silver nanocluster protected by pillar[5]arene [64] (color online).

的解释, 目前广为接受的有两种说法: 一种是量子限域效应(quantum confinement effect, QCE), 即金属处于费米能级附近的电子能级是近似连续的, 但当金属尺寸减小至纳米量级时, 这种准连续的能级被分裂成为分立能级, 能级差变大. 同样地, 尺寸的减小也增加了表面金属原子的无序性和缺陷(悬挂键、不饱和键等), 无序性会引起表面激子的形成, 缺陷则会使能隙中产生很多附加能隙^[65-67]. 电子的带内(sp-sp)和带间(sp-d)跃迁导致金属纳米团簇的发光. 另一种是电荷转移跃迁, 即金属中心发光(metal-centered emission, MCE)和配体中心发光(ligand-centered emission, LCE)引起的电荷转移跃迁. MCE依赖于核壳结构中的配体-金属电荷转移(ligand-metal charge transfer, LMCT)或配体-金属-金属电荷转移(ligand-metal-metal charge transfer, LMMCT), LMCT和LMMCT通过配体中的 π 电子跃迁到金属的 d^* 轨道完成, 但LMMCT相比LMCT更加强调亲金属相互作用^[68]. 然而随着金属纳米团簇光致发光性质的深入研究, MCE的局限性越来越突出. Yang等^[69]提出了一种基于LCE的P带中间态(P band intermediate state, PBIS)理论, 该理论认为金属纳米团簇表面配体中相邻杂原子(O、S或N等) p轨道的重叠使高能电子离域化形成新的低能态而增强发光. PBIS理论很好地解释了金属纳米团簇与尺寸无关的光致发光现象(团簇表面金属离子的价态^[70]和配体效应^[71,72]对金

属纳米团簇发光的影响). 此外, 该课题组还分别研究了金属核心和配体对团簇光致发光性质的作用^[73]. 他们在不同配体保护的银纳米团簇中均发现了MCE和LCE. 以D-青霉胺(DPA)保护的银纳米团簇为例, 小的Stokes位移(30 nm)、窄的半峰宽(30 nm)、短的荧光寿命(1.6 ns)和低的荧光量子产率(<1%)属于MCE (图8(a, d)), 较大的Stokes位移(>200 nm)、较宽的半峰宽(100 nm)、相对较长的荧光寿命(180 ns)和较高的荧光量子产率(约10%)属于LCE (图8(b, d)). 以上说明金属纳米团簇的金属核心和有机配体共同决定了其光致发光的特性^[74-76].

局部表面等离子体共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)效应是金属纳米颗粒(粒径大于金属纳米团簇)在一定频率的光照射下, 金属表面的自由电子受到外加电磁场的作用下发生集体振荡(表面等离子体), 若入射光频率与电子振荡频率相同时发生的共振. 这种效应可以显著增强金属纳米颗粒周围的电磁场, 促使激发强度和效率的提高, 以达到增强发光的目的^[77-82]. 对于一些湿化学法合成的金属纳米团簇,

图 8 (a) 窄~580 nm的激发和发射光谱; (b)宽~665 nm的激发和发射光谱(插图显示了室温和 $\lambda=365$ nm的紫外光照射下DPA-Ag NCs的相应照片); (c) DPA保护的银纳米团簇的金属中心和配体中心发光机制示意图; (d) 在400和550 nm激发下, 665和580 nm (插图)处分别测量的DPA-Ag NCs在水溶液中的时间分辨发光衰减曲线^[73] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Excitation and emission spectra of narrow ~580 nm; (b) excitation and emission spectra of broad ~665 nm; (c) schematic illustration of metal-centered and ligand-centered luminescent mechanism of DPA-protected silver nanoclusters; (d) time-resolved luminescence decay profiles of DPA-Ag NCs in water solution measured at 665 and 580 nm (inset), excited at 400 and 550 nm, respectively [73] (color online).

其粒径一般在2~5 nm, 已经达到了产生局部表面等离子体共振的水平^[83], 此时量子限域效应已不足以解释金属核心发射增强的原因, 需要引入由局部表面等离子体共振引起的局域场增强理论来补充. Chen等^[27]通过研究以羧酸盐配体保护的银纳米团簇, 发现表面等离子体与发光中心的强耦合作用可改善团簇发光的强度、寿命和量子产率, 该结论进一步完善了大尺寸银纳米团簇的发光机理.

大多数金属纳米团簇是不发光或发光弱的, 这主要是由于电子跃迁过程中存在内转换(internal conversion)和系间窜跃(intersystem crossing)两种非辐射衰减(图9). 对于具有较强发光的金属纳米团簇, 被占据d带和高于费米能级的sp带之间的电子跃迁或HOMO-LUMO之间的电子跃迁往往伴随着大量光子的释放^[84]. 根据电子跃迁的方式, 光致发光性质分为荧光性质和磷光性质两种(图9). 荧光是由处于第一激发单重态的电子恢复至基态时, 能量以辐射(光)的形式释放产生的; 磷光则是处于第一激发单重态的电子以系间窜跃的方式转至第一激发三重态, 再经过振动弛豫转至其最低振动能级, 由此激发态跃迁回基态时发射的光.

3.2 聚集诱导发光效应和超分子自组装对金属纳米团簇光致发光性质的调控

聚集诱导发光效应以宏观的角度解释就是分子运动受限(restriction of intramolecular motions, RIM). 这里的分子运动指的是分子内部的运动, 即分子内的振动和转动. 当AIE分子受到某种波长的入射光照射时, 原子核附近的电子由于吸收了能量而跃迁至能量更高的轨道上, 由于激发态不稳定, 会立即回到基态, 释放出能量. 能量的释放分为两种途径: 一种以光的形式(辐射跃迁)释放, 另一种以分子内能的形式(非辐射跃迁)释放. 分子运动受限就是通过减少非辐射跃迁途径来提高辐射跃迁的比例, 从而增加发光效率^[85-87].

对于金属纳米团簇这类光物理性能优异的物质, 通过超分子相互作用力限制分子内的振动和转动也可以实现发光效率的增强^[88]. 其中空间共轭(through-space conjugation, TSC)被认为是影响金属纳米团簇发光的关键因素, 这种空间共轭包括 $n-\sigma^*$ 、 $n-\pi^*$ 和 $\pi-\pi^*$ 等弱相互作用^[89]. 除此之外, 金属与配体之间的配位键、氢键、 $\pi-\pi$ 堆积作用、静电作用、疏水作用、偶

图9 荧光与磷光的发光机理示意图(网络版彩图)

Figure 9 Schematic diagram of luminescence mechanism of fluorescence and phosphorescence (color online).

极矩和主客体作用也对金属团簇的发光起着非常重要的作用. 这些超分子相互作用力驱动金属纳米团簇自组装, 使得簇与簇之间和簇本身的金属-金属相互作用得以高密度地稳固, 同时也限制了配体的振动和转动, 进而增强了荧光^[90]. 而且超分子自组装过程是热力学平衡过程, 具有系统自由能最小化的趋势. 若通过以额外条件控制自组装, 从而摆脱熵最大化的制约, 就可以形成复杂有效的结构^[91-95].

对于一些由硫醇、氨基酸等含有杂原子配体保护的金属纳米团簇, 分子运动受限并不能完全解释其发光机理, 因此需要引入暗态通道受阻(restriction of access to dark state, RADS)概念. 有利于发光的亮态(π, π^*)和不利于发光的暗态(n, π^*)是两个电子跃迁性质不同但能量非常接近的激发态. 在溶液状态下, 金属纳米团簇中配体分子的转动使亮暗态振动耦合在一起. 由于暗态能量相对较低, 金属纳米团簇受到激发后会通过运动转变成暗态的结构, 导致荧光淬灭; 在聚集状态下, 金属纳米团簇的分子内部运动被限制, 亮暗态振动耦合被打破, 通往暗态的通道受到阻碍, 荧光得以恢复^[96,97].

3.3 小分子诱导的具有聚集诱导发光效应的超分子自组装

3.3.1 极性溶剂诱导的自组装

水溶性金属纳米团簇表面主要分布着负电荷, 所以团簇的稳定性依靠连续的水合壳层来维持. 因此, 溶剂的极性会导致团簇表面电荷的中和, 引起其聚集. 谢建平课题组^[74]通过乙醇调节混合溶剂的极性, 实现金纳米团簇荧光发射的调控. 随着乙醇含量的增加, 团簇聚集性逐渐增强, 导致发光强度随之增强(图10

图 10 (a) 乙醇诱导的金纳米团簇AIE特性示意图^[74]; (b) 异丙醇诱导的金纳米团簇AIE特性示意图^[99]; (c) 溶剂诱导银纳米团簇自组装成各种结构^[101,102]; (d) 水/DMSO二元溶剂中水含量对 Ag_6 团簇荧光强度的影响^[101]; (e) 不同极性溶剂对 Ag_9 团簇荧光强度的影响^[102] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Schematic AIE characteristics of ethanol-induced gold nanoclusters^[74]; (b) schematic AIE characteristics of isopropanol-induced gold nanoclusters^[99]; (c) solvent induces self-assembly of silver nanoclusters into various structures^[101,102]; (d) effect of water content in water/DMSO binary solvent on fluorescence intensity of Ag_6 cluster^[101]; (e) effect of different polar solvents on fluorescence intensity of Ag_9 cluster^[102] (color online).

(a). 溶剂极性的改变导致团簇逐渐聚集, 形成更小、更密集的聚集体。同时团簇内部相互作用(如范德华力和亲金相互作用)增强, 加上聚集增加了对团簇分子内振动和旋转的限制, 导致激发态的非辐射弛豫概率降低, 使发光显著增强。Wu等^[98]将谷胱甘肽(GSH)保护的银纳米团簇通过异丙醇进行聚集诱导, 形成具有聚集增强荧光的网状结构(图10(b)), 经过一定的处理可将其应用于肝癌细胞的成像当中。本课题组^[99,100]合成了以巯基烟酸保护的 Ag_6 纳米团簇和以巯基苯甲酸保护的 Ag_9 纳米团簇用于超分子自组装研究。在探究溶剂极性对银纳米团簇的聚集诱导时, 我们发现疏水阳离子1-十六烷基-3-甲基咪唑离子($\text{C}_{16}\text{mim}^+$)共组装的 Ag_6 团簇在水/二甲基亚砜(DMSO)二元溶剂中可以聚集成纳米片和纳米棒结构(图10(c)), 同时表现出聚集诱导发光的性质^[101] (图10(d))。巯基苯甲酸保护的 Ag_9 团簇在含乙醇、正丙醇或异丙醇的水溶液中会聚集并自组装成为三维网格状结构, 并发出较强的荧光^[102] (图10(e))。

3.3.2 酸诱导的自组装

配位作用是构筑金属纳米团簇最重要的分子相互作用之一, 而pH是影响配位作用最主要的外在因素。Pan等^[103]用疏水性配体硫代水杨酸制备了具有 AIE效应的银纳米团簇。在碱性环境中, 羧基的脱质子化使银纳米团簇在水溶液中单分散, 不发出荧光; 酸性环境则会使羧基质子化导致银纳米团簇因溶解度降低而聚集, 从而产生荧光(图11(a))。本课题组^[104,105]也针对 Ag_9 团簇在酸性环境中的聚集诱导发光效应进行了探索。我们发现, 酸性条件下羧酸根质子化会产生很强的氢键作用, 使配体的分子内转动和振动受到限制, 一定程度上抑制了非辐射跃迁。同时氢键作用会显著增强配体-金属间的电子耦合, 并促进团簇中心的亲银相互作用, 有利于配体与金属核之间的电荷转移(LMCT或LMMCT), 使荧光增强(图11(b~d))。以分子动力学角度可以解释为配体质子化导致能量曲线膨胀产生锥形交叉点, 促进了激发电子通过辐射途径进行转移和弛豫, 使发射强度得到了提高^[73]。

3.3.3 金属离子诱导的自组装

除了极性溶剂和酸可以诱导金属纳米团簇产生聚

图 11 (a) pH对银纳米团簇荧光强度的影响^[103]; (b) pH对 Ag_9 团簇荧光的调控^[104]; (c) 盐酸诱导 Ag_9 团簇的自组装示意图^[104]; (d) 巯基苯甲酸诱导的 Ag_9 团簇的自组装示意图^[105]; (e) pH对银纳米团簇荧光强度的影响^[106] (网络版彩图)

Figure 11 (a) Effect of pH on fluorescence intensity of silver nanocluster^[103]; (b) regulation of pH on Ag_9 cluster fluorescence^[104]; (c) schematic self-assembly of Ag_9 cluster induced by hydrochloric acid^[104]; (d) schematic self-assembly of Ag_9 cluster induced by mercaptobenzoic acid^[105]; (e) effect of pH on fluorescence intensity of silver nanocluster^[106] (color online).

集和发光增强, 金属离子也能产生同样的效果. Tang 等^[106]制备了一种具有红色荧光和聚集诱导发光性质的GSH保护的银纳米团簇, 可用于焦磷酸酶(PPase)的灵敏检测. PPase的检测基于该酶在焦磷酸铝配合物上的水解反应, 然后释放铝离子以触发银纳米团簇的聚集, 从而通过金属配位聚集诱导发光增强(图12(a, b)). 谢建平课题组^[107]研究了银离子对发光弱的金纳米团簇的调节. 他们发现, 向金纳米团簇中添加银离子后, 团簇表面的小型Au(I)-SR单体被银离子桥接成大型Au(I)/Au(I)-SR单体, 从而在表面产生聚集诱导发光效应(图12(c)).

3.4 大分子诱导的具有聚集诱导发光效应的超分子自组装

3.4.1 高分子聚合物诱导的自组装

区别于小分子诱导的超分子自组装, 高分子聚合物既可以通过超分子相互作用来诱导金属纳米团簇聚集, 也能利用自身的结构使团簇刚性化^[108]. Bai等^[109]将金纳米团簇嵌入乙二醇-壳聚糖(GC)纳米凝胶中, 聚合物的限制作用显著增强了团簇的发光, 导致荧光量子产率提高了6倍(图13(a)). 谢建平课题组^[110]也通过阳离子聚合物壳聚糖对硫醇保护的金纳米团簇进行诱导, 并提出了一种“空间限制”的概念(图13(b)). 该课题组发现, 壳聚糖与硫醇配体之间的强静电吸引有效限制了团簇表面配体的分子内运动, 在很大程度上抑制了非辐射跃迁, 导致荧光的增强. 臧全双课题组^[111]制备了一种左炔诺孕酮保护的银纳米团簇, 并将其与聚烯丙基胺盐酸(PAH)进行组装. 组装后的团簇荧光强度提高了近5倍(图13(c)), 可应用于细胞标记和药物递送体系. 本课题组^[112,113]对高分子聚合物诱导金属纳米团簇自组装也进行了相关的研究, 通过将不同浓度的PEI诱导Ag₆团簇聚集形成不同的有序聚集体, 以增强其荧光(图13(d, e)). 在高浓度PEI中, Ag₆团簇组装成中空的纳米管状结构; 在低浓度PEI中, Ag₆团簇与PEI之间的多重静电作用驱动团簇自组装成纳米球和纳米囊泡结构. 这两种自组装中, PEI的存在限制了Ag₆团簇表面配体的分子内振动, 可有效阻止能量以非辐射衰减而损失, 促使荧光的增强.

3.4.2 其他大分子诱导的自组装

此外, 具有聚集诱导发光效应的配体、主客体分

图 12 (a) Al³⁺诱导的银纳米团簇AIE特性示意图^[106]; (b) Al³⁺浓度对银纳米团簇荧光强度的影响^[106]; (c) Ag⁺诱导的金纳米团簇AIE特性示意图^[107] (网络版彩图)

Figure 12 (a) Schematic AIE characteristics of silver nanoclusters induced by Al³⁺ [106]; (b) effect of Al³⁺ concentration on fluorescence intensity of silver nanocluster [106]; (c) schematic AIE characteristics of gold nanoclusters induced by Ag⁺ [107] (color online).

子、发光多孔晶体、氧化石墨烯(GO)和生物酶等也都可以诱导金属纳米团簇自组装, 产生聚集诱导发光现象. Pramanik等^[114]合成了一种含巯基的六苯基苯衍生物, 这种物质本身就具有聚集诱导发光性质. 将其与Ag₇银纳米团簇组装就可得到具有聚集诱导发光效应的蓝色荧光团簇, 通过调节配体的聚集就能同时调节团簇的聚集. Wang等^[115]以环糊精修饰的聚丙烯酸(PAA)为主体分子, 以金刚烷保护的金纳米团簇为客体分子, 通过主客体作用诱导金纳米团簇的聚集, 实现复合材料荧光的增强. 臧全双课题组^[116]制备了一种多孔晶体银纳米团簇组装材料, 这种材料具有高度对

图 13 (a) GC凝胶诱导的金纳米团簇AIE特性示意图^[109]; (b) 壳聚糖诱导的金纳米团簇AIE特性示意图^[110]; (c) PAH诱导的金纳米团簇AIE特性示意图^[111]; (d) 高浓度PEI诱导银纳米团簇发光增强^[112]; (e) 低浓度下, PEI浓度对银纳米团簇荧光强度的影响^[113] (网络版彩图)

Figure 13 (a) Schematic AIE characteristics of gold nanoclusters induced by GC gel ^[109]; (b) schematic AIE characteristics of gold nanoclusters induced by chitosan ^[110]; (c) schematic AIE characteristics of gold nanoclusters induced by PAH ^[111]; (d) enhanced luminescence of silver nanoclusters induced by high concentration PEI ^[112]; (e) effect of PEI concentration on fluorescence intensity of silver nanoclusters at low PEI concentration ^[113] (color online).

称结构和超大孔。多孔晶体作为配体具有聚集诱导发光特性, 通过对不同官能化的客体分子进行封装来调节发光, 不仅能发白光和室温磷光, 还能实现圆偏振发光。Shamsipur等^[117]将DNA保护的银纳米团簇与GO纳米杂化后发现了荧光增强的现象。荧光光谱和TEM图像证明了GO导致亲银相互作用的增强, 使Ag(I)-DNA复合壳的聚集, 产生聚集诱导发光效应。该课题组将这一纳米杂化体应用于裂解大肠杆菌DH5α细胞和小鼠胚胎干细胞中ATP和Cyt c的生物传感, 有望促进AIE生物传感器的推广使用。Wang等^[118]在BSA溶液中合成了DNA保护的银纳米团簇, 该体系中BSA与团簇之间较弱的相互作用诱导团簇的荧光发射增强了5

倍, 向体系中加入胰蛋白酶后发光增强了30倍。TEM图像显示, BSA将分散的银纳米团簇聚集在一个大的松散的片状薄膜中, 胰蛋白酶的引入使其形成更大的颗粒(>50 nm)和更高的致密程度, 证明BSA和胰蛋白酶的加入对团簇光致发光性质有着很好的调节作用。

4 总结与展望

经过多年的发展, 科学家们合成出了各种尺寸结构丰富多样的金属纳米团簇, 并从各种角度探索和研究了金属纳米团簇的性质。借助先进的现代表征手段, 金属纳米团簇精确的几何结构和光致发光性质的奥秘逐渐被研究者所了解, 具有聚集诱导发光效应的超分子自组装也为金属纳米团簇光致发光性质的调控提供了切实有效的途径。本文从金属纳米团簇的合成、光致发光性质和具有聚集诱导发光效应的超分子自组装对团簇光致发光性质的调控三方面入手, 简要介绍了国内外对金属纳米团簇的研究进展。大量的合成实例和不同的超分子自组装机理体现出金属纳米团簇领域无尽的探索空间。然而, 金属纳米团簇研究仍面临许多挑战: 团簇的稳定性不高、荧光量子产率低、没有系统的聚集诱导发光和超分子自组装原理等仍是亟待解决的问题。未来需要在超小型簇和高核簇两方面进一步取得突破, 并寻求精确调控金属纳米团簇几何和电子结构的方法; 大分子配体保护的金属纳米团簇不易获得精确的单晶结构, 需要探索可行的方法来获取其结构以便进一步研究; 还需要在热力学、动力学等方面对聚集诱导发光效应和超分子自组装对金属纳米团簇光致发光性质的调控进行探究。总之, 团簇科学是一个在持续迅速发展的广阔而又深邃的领域。新发现、新理论层出不穷; 新问题、新挑战也尖锐地摆在人们面前。这些问题和挑战既存在于不同尺寸的团簇中, 也遍及从实验到理论再到实际应用的方方面面, 这些必将推动团簇科学的进一步发展。

参考文献

- 1 Xie YP, Jin JL, Duan GX, Lu X, Mak TCW. *Coord Chem Rev*, 2017, 331: 54–72
- 2 Zhang L, Wang E. *Nano Today*, 2014, 9: 132–157
- 3 Demchenko AP. *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology II*. Berlin: Springer, 2010
- 4 Goswami N, Yao Q, Luo Z, Li J, Chen T, Xie J. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 962–975

- 5 Kang X, Zhu M. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 2422–2457
- 6 Jia X, Yang X, Li J, Li D, Wang E. *Chem Commun*, 2014, 50: 237–239
- 7 Xin XL, Chen M, Ai Y, Yang F, Li XL, Li F. *Inorg Chem*, 2014, 53: 2922–2931
- 8 Liu Y, Yao D, Zhang H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 12071–12080
- 9 Zhu S, Wang X, Cong Y, Li L. *ACS Omega*, 2020, 5: 22702–22707
- 10 Cai J, Javed R, Ye D, Zhao H, Zhang J. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 22467–22487
- 11 Du X, Jin R. *ACS Nano*, 2019, 13: 7383–7387
- 12 Yang J, Xia N, Wang X, Liu X, Xu A, Wu Z, Luo Z. *Nanoscale*, 2015, 7: 18464–18470
- 13 Wang M, Wu Z, Yang J, Wang G, Wang H, Cai W. *Nanoscale*, 2012, 4: 4087–4090
- 14 Wu Z, Wang M, Yang J, Zheng X, Cai W, Meng G, Qian H, Wang H, Jin R. *Small*, 2012, 8: 2028–2035
- 15 Yao C, Tian S, Liao L, Liu X, Xia N, Yan N, Gan Z, Wu Z. *Nanoscale*, 2015, 7: 16200–16203
- 16 Li MB, Tian SK, Wu Z, Jin R. *Chem Commun*, 2015, 51: 4433–4436
- 17 Zhao J, Li Q, Zhuang S, Song Y, Morris DJ, Zhou M, Wu Z, Zhang P, Jin R. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 7173–7179
- 18 Chakraborty I, Pradeep T. *Chem Rev*, 2017, 117: 8208–8271
- 19 Chevrier DM, Raich L, Rovira C, Das A, Luo Z, Yao Q, Chatt A, Xie J, Jin R, Akola J, Zhang P. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 15430–15436
- 20 Kang X, Wang S, Song Y, Jin S, Sun G, Yu H, Zhu M. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 3611–3614
- 21 Li Z, Hou Z, Fan H, Li H. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1604379
- 22 Wu G, Chen SC, Liu CL, Wang YZ. *ACS Nano*, 2015, 9: 4649–4659
- 23 Wu Z, Liu J, Gao Y, Liu H, Li T, Zou H, Wang Z, Zhang K, Wang Y, Zhang H, Yang B. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 12906–12913
- 24 Luo JD, Xie ZL, Lam JWY, Cheng L, Chen HY, Qiu CF, Kwok HS, Zhan XW, Liu YQ, Zhu DB, Tang BZ. *Chem Commun*, 2001, 18: 1740–1741
- 25 Wu Z, Liu J, Li Y, Cheng Z, Li T, Zhang H, Lu Z, Yang B. *ACS Nano*, 2015, 9: 6315–6323
- 26 Wu Z, Jin R. *Nano Lett*, 2010, 10: 2568–2573
- 27 Chen Y, Yang T, Pan H, Yuan Y, Chen L, Liu M, Zhang K, Zhang S, Wu P, Xu J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 1686–1689
- 28 Yang T, Dai S, Yang S, Chen L, Liu P, Dong K, Zhou J, Chen Y, Pan H, Zhang S, Chen J, Zhang K, Wu P, Xu J. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 3980–3985
- 29 Sakthivel NA, Sementa L, Yoon B, Landman U, Fortunelli A, Dass A. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 1655–1666
- 30 Chen T, Yang S, Song Y, Chai J, Li Q, Ma X, Li G, Yu H, Zhu M. *Chem Commun*, 2020, 56: 7605–7608
- 31 Murugan R, Bhargava Reddy M, Pandurangan P, Anandhan R. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 56004–56016
- 32 Zheng M, Xu WW. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 16166–16170
- 33 Cao Y, Fung V, Yao Q, Chen T, Zang S, Jiang D, Xie J. *Nat Commun*, 2020, 11: 5498
- 34 Bootharaju MS, Dey R, Gevers LE, Hedhili MN, Basset JM, Bakr OM. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 13770–13773
- 35 Zhang SS, Senanayake RD, Zhao QQ, Su HF, Aikens CM, Wang XP, Tung CH, Sun D, Zheng LS. *Dalton Trans*, 2019, 48: 3635–3640
- 36 Zhang SS, Feng L, Senanayake RD, Aikens CM, Wang XP, Zhao QQ, Tung CH, Sun D. *Chem Sci*, 2018, 9: 1251–1258
- 37 Huang TH, Zhao FZ, Hu QL, Liu Q, Wu TC, Zheng D, Kang T, Gui LC, Chen J. *Inorg Chem*, 2020, 59: 16027–16034
- 38 Wang JQ, Shi S, He RL, Yuan SF, Yang GY, Liang GJ, Wang QM. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 18086–18092
- 39 Hu F, Li J, Guan Z, Yuan S, Wang Q. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 5312–5315
- 40 Wang J, Wang Z, Li S, Zang S, Mak TCW. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 5959–5964
- 41 Han BL, Liu Z, Feng L, Wang Z, Gupta RK, Aikens CM, Tung CH, Sun D. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 5834–5841
- 42 Shen H, Deng G, Kaappa S, Tan T, Han Y, Malola S, Lin S-, Teo BK, Häkkinen H, Zheng N. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 17731–17735
- 43 Shen H, Xiang S, Xu Z, Liu C, Li X, Sun C, Lin S, Teo BK, Zheng N. *Nano Res*, 2020, 13: 1908–1911
- 44 Narouz MR, Osten KM, Unsworth PJ, Man RWY, Salorinne K, Takano S, Tomihara R, Kaappa S, Malola S, Dinh CT, Padmos JD, Ayoo K, Garrett PJ, Nambo M, Horton JH, Sargent EH, Häkkinen H, Tsukuda T, Crudden CM. *Nat Chem*, 2019, 11: 419–425
- 45 Shen H, Xu Z, Hazer MSA, Wu Q, Peng J, Qin R, Malola S, Teo BK, Häkkinen H, Zheng N. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 3752–3758
- 46 Aljuhani MA, Bootharaju MS, Sinatra L, Basset JM, Mohammed OF, Bakr OM. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 10681–10685
- 47 Li T, Cui X, Liang L, Luo C, Li H, Zhang XM. *RSC Adv*, 2020, 10: 19397–19400

- 48 Wang T, Zhang WH, Yuan SF, Guan ZJ, Wang QM. *Chem Commun*, 2018, 54: 10367–10370
- 49 Lee S, Bootharaju MS, Deng G, Malola S, Baek W, Häkkinen H, Zheng N, Hyeon T. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 13974–13981
- 50 Zheng J, Dickson RM. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 13982–13983
- 51 Zhou T, Su Z, Wang X, Luo M, Tu Y, Yan J. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2021, 244: 118881
- 52 Nakal-Chidiac A, García O, García-Fernández L, Martín-Saavedra FM, Sánchez-Casanova S, Escudero-Duch C, San Román J, Vilaboa N, Aguilar MR. *Carbohydr Polym*, 2020, 250: 116973
- 53 Wen Q, Peng J, Liu A, Wang J, Hu Y, Ling J, Cao Q. *Luminescence*, 2020, 35: 702–708
- 54 Neacșu VA, Cerretani C, Liisberg MB, Swasey SM, Gwinn EG, Copp SM, Vosch T. *Chem Commun*, 2020, 56: 6384–6387
- 55 Chai Y, Gao Z, Li Z, He L, Yu F, Yu S, Wang J, Tian Y, Liu L, Wang Y, Wu Y. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2020, 239: 118546
- 56 Akyüz E, Şen FB, Bener M, Başkan KS, Apak R. *Talanta*, 2020, 208: 120425
- 57 Li X, Qiao J, Li Z, Qi L. *Spectrochim Acta Part A*, 2020, 243: 118798
- 58 Zhu S, Wang X, Li S, Liu L, Li L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 11063–11071
- 59 Zhang SS, Su HF, Wang Z, Wang XP, Chen WX, Zhao QQ, Tung CH, Sun D, Zheng LS. *Chem Eur J*, 2018, 24: 1998–2003
- 60 Wang Z, Zheng LM, Jagodić M, Jagličić Z, Su HF, Zhuang JX, Wang XP, Tung CH, Sun D. *Inorg Chem*, 2020, 59: 3004–3011
- 61 Yonesato K, Ito H, Yokogawa D, Yamaguchi K, Suzuki K. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 16361–16365
- 62 Wang Z, Su HF, Gong YW, Qu QP, Bi YF, Tung CH, Sun D, Zheng LS. *Nat Commun*, 2020, 11: 308
- 63 Li Y, Wen QL, Liu AY, Long Y, Liu P, Ling J, Ding ZT, Cao QE. *Microchim Acta*, 2020, 187: 106
- 64 Muhammed MAH, Cruz LK, Emwas A-, El-Zohry AM, Moosa B, Mohammed OF, Khashab NM. *Angew Chem*, 2019, 131: 15812–15817
- 65 Brus LE. *J Chem Phys*, 1984, 80: 4403–4409
- 66 Kayanuma Y. *Phys Rev B*, 1988, 38: 9797–9805
- 67 Cao , Banin U. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 9692–9702
- 68 Yang TQ, Peng B, Shan BQ, Zong YX, Jiang JG, Wu P, Zhang K. *Nanomaterials*, 2020, 10: 261
- 69 Yang T, Shan B, Huang F, Yang S, Peng B, Yuan E, Wu P, Zhang K. *Commun Chem*, 2019, 2: 132
- 70 Han Z, Dong XY, Luo P, Li S, Wang ZY, Zang SQ, Mak TCW. *Sci Adv*, 2020, 6: eaay0107
- 71 Yang J, Han Z, Dong X, Luo P, Mo H, Zang S. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 11898–11902
- 72 Jin Y, Zhang C, Dong XY, Zang SQ, Mak TCW. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 2297–2319
- 73 Yang T, Dai S, Tan H, Zong Y, Liu Y, Chen J, Zhang K, Wu P, Zhang S, Xu J, Tian Y. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 18638–18645
- 74 Luo Z, Yuan X, Yu Y, Zhang Q, Leong DT, Lee JY, Xie J. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16662–16670
- 75 Zheng J, Nicovich PR, Dickson RM. *Annu Rev Phys Chem*, 2007, 58: 409–431
- 76 Guevel XL, Tagit O, Rodríguez CE, Trouillet V, Pernia Leal M, Hildebrandt N. *Nanoscale*, 2014, 6: 8091–8099
- 77 Wang C, Astruc D. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7188–7216
- 78 Mayer KM, Hafner JH. *Chem Rev*, 2011, 111: 3828–3857
- 79 Viarbitskaya S, Teulle A, Marty R, Sharma J, Girard C, Arbouet A, Dujardin E. *Nat Mater*, 2013, 12: 426–432
- 80 Lertvachirapaiboon C, Baba A, Ekgasit S, Shinbo K, Kato K, Kaneko F. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 249: 39–43
- 81 See KM, Lin FC, Huang JS. *Nanoscale*, 2017, 9: 10811–10819
- 82 Yi X, Chen W, Bertoni G, Kriegl I, Mo X, Li N, Prato M, Riedinger A, Sathya A, Manna L. *Chem Mater*, 2011, 29: 1716–1723
- 83 Yang J, Jin R. *ACS Mater Lett*, 2019, 1: 482–489
- 84 Lu Y, Chen W. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 3594–3623
- 85 Hong Y, Lam JWY, Tang BZ. *Chem Commun*, 2009, 29: 4332–4353
- 86 Mei J, Leung NLC, Kwok RTK, Lam JWY, Tang BZ. *Chem Rev*, 2015, 115: 11718–11940
- 87 He Z, Ke C, Tang BZ. *ACS Omega*, 2018, 3: 3267–3277
- 88 Li J, Wang J, Li H, Song N, Wang D, Tang BZ. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 1144–1172
- 89 Shen P, Zhuang Z, Jiang XF, Li J, Yao S, Zhao Z, Tang BZ. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 2648–2656
- 90 Zhang H, Zhao Z, McGonigal PR, Ye R, Liu S, Lam JWY, Kwok RTK, Yuan WZ, Xie J, Rogach AL, Tang BZ. *Mater Today*, 2020, 32: 275–292
- 91 Chen Q, Bae SC, Granick S. *Nature*, 2011, 469: 381–384

- 92 Miszta K, de Graaf J, Bertoni G, Dorfs D, Brescia R, Marras S, Ceseracciu L, Cingolani R, van Roij R, Dijkstra M, Manna L. *Nat Mater*, 2011, 10: 872–876
- 93 Nie Z, Petukhova A, Kumacheva E. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 15–25
- 94 Whitesides GM, Grzybowski B. *Science*, 2002, 295: 2418–2421
- 95 Jiao J, Xu G, Xin X. *Acta Physico-Chim Sin*, 2019, 35: 684–696 [焦建梅, 徐桂英, 辛霞. 物理化学学报, 2019, 35: 684–696]
- 96 Tu Y, Liu J, Zhang H, Peng Q, Lam JWY, Tang BZ. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 14911–14914
- 97 Zhao Z, Zhang H, Lam JWY, Tang BZ. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 9888–9907
- 98 Wu X, Li L, Zhang L, Wang T, Wang C, Su Z. *J Mater Chem B*, 2015, 3: 2421–2425
- 99 Shen J, Wang Z, Sun D, Liu G, Yuan S, Kurmoo M, Xin X. *Nanoscale*, 2017, 9: 19191–19200
- 100 Sun D, Wang DF, Liu FJ, Hao HJ, Zhang N, Huang RB, Zheng LS. *CrystEngComm*, 2011, 13: 2833–2836
- 101 Shen J, Wang Z, Xia C, Sun D, Yuan S, Xin X. *Chem Eur J*, 2019, 25: 4713–4721
- 102 Xie Z, Sun P, Wang Z, Li H, Yu L, Sun D, Chen M, Bi Y, Xin X, Hao J. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 9922–9927
- 103 Pan S, Liu W, Tang J, Yang Y, Feng H, Qian Z, Zhou J. *J Mater Chem B*, 2018, 6: 3927–3933
- 104 Sun P, Wang Z, Sun D, Bai H, Zhu Z, Bi Y, Zhao T, Xin X. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 567: 235–242
- 105 Sun P, Wang Z, Bi Y, Sun D, Zhao T, Zhao F, Wang W, Xin X. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3: 2038–2046
- 106 Tang C, Feng H, Huang Y, Qian Z. *Anal Chem*, 2017, 89: 4994–5002
- 107 Dou X, Yuan X, Yu Y, Luo Z, Yao Q, Leong DT, Xie J. *Nanoscale*, 2014, 6: 157–161
- 108 Rival JV, Nonappa JV, Shibu ES. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 12: 14569–14577
- 109 Bai X, Xu S, Wang L. *Anal Chem*, 2018, 90: 3270–3275
- 110 Goswami N, Lin F, Liu Y, Leong DT, Xie J. *Chem Mater*, 2016, 28: 4009–4016
- 111 Xu MM, Jia TT, Li B, Ma W, Chen X, Zhao X, Zang SQ. *Chem Commun*, 2020, 56: 8766–8769
- 112 Zhang Y, Sun D, Shen J, Xin X. *Appl Surf Sci*, 2020, 514: 145913
- 113 Shen J, Wang Z, Sun D, Xia C, Yuan S, Sun P, Xin X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 3955–3963
- 114 Pramanik S, Bhalla V, Kumar M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 22786–22795
- 115 Wang X, Wang C, Yang N, Xia J, Li L. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2018, 548: 27–31
- 116 Wu XH, Wei Z, Yan BJ, Huang RW, Liu YY, Li K, Zang SQ, Mak TCW. *CCS Chem*, 2019, 1: 553–560
- 117 Shamsipur M, Molaie K, Molaabasi F, Hosseinkhani S, Taherpour A, Sarparast M, Moosavifard SE, Barati A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 46077–46089
- 118 Wang WX, Wu Y, Li HW. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 505: 577–584

Synthesis of metal nanoclusters and regulation of their photoluminescent properties

Chunhui Li^{1,2}, Panpan Sun¹, Hui Ding^{1,2}, Ting Ling^{1,2}, Di Sun^{1*}, Xia Xin^{1*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China

² China Research Institute of Daily Chemistry Co., Ltd, Taiyuan 030001, China

*Corresponding authors (email: dsun@sdu.edu.cn; xinx@sdu.edu.cn)

Abstract: Metal nanocluster is a kind of zero dimensional material with excellent photophysical properties and good biocompatibility. The selectivity of ligands to the thermodynamically stabilized products of clusters and the kinetic regulation of reducing agents can be used to synthesize metal nanoclusters with various structures, which show great potential in the fields of optical materials, biomaterials and catalytic materials. However, the instability and weak luminescence of metal nanoclusters limit their practical application. Therefore, the coordinated regulation of aggregation-induced emission effect and supramolecular self-assembly on stability and optical properties of metal nanoclusters can construct metal nanoclusters assembly with controllable structure and luminescent properties, which effectively promotes the practical availability of metal nanoclusters. In this paper, the synthesis of metal nanoclusters protected by different ligands is briefly introduced, and the photoluminescence properties of metal nanoclusters are illuminated. The influence of aggregation-induced emission effect on the photoluminescence properties of cluster supramolecular assemblies is summarized. The existing problems in current research are analyzed and the prospect of future research are proposed.

Keywords: metal nanocluster, ligand, photoluminescence, supramolecular self-assembly, aggregation-induced emission

doi: [10.1360/SSC-2021-0012](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0012)