基于多吡啶Ru(II)金属配体的Pd₄Ru₈型金属-有机分子笼的组装与性能研究

李超捷, 刘媛媛, 王亚平, 郭靖, 潘梅*

中山大学化学学院, 生物无机与合成化学教育部重点实验室, 莱恩功能材料研究所, 广州 510275

*通讯作者, E-mail: panm@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2020-03-30; 接受日期: 2020-04-22; 网络版发表日期: 2020-05-11

国家自然科学基金(编号: 21771197, 21821003)和高等学校科研业务费资助项目

摘要 本文以Ru(II)的多吡啶金属配合物[Ru(bpy)₂(qpy)(BF₄)₂](qpy=4,4':2',2'':4'',4'''-四吡啶, bpy=2,2'-联吡啶)作为金属配体与平面四配位的Pd²⁺进行二次配位自组装, 得到一例较为罕见的Pd₄Ru₈型金属-有机分子笼**rac-MOC-52**. 通过X射线单晶衍射确定了分子笼的空间结构, 发现该类分子笼为缺上下底面的、类似柱状的立方体结构. 进一步通过诱导预拆分方法, 得到了纯手性的Δ/Λ-[Ru(bpy)₂]²⁺, 并将其作为前驱体, 再通过分步组装策略, 成功得到了纯手性的Δ/Λ-Ruqpy金属配体和Δ/Λ-MOC-52金属-有机分子笼. 探究了分子笼的单光子、双光子发光和对客体分子四苯硼钠的发光增强特性, 以及单一手性分子笼的圆二色和圆偏振发光等性能.

关键词 金属-有机分子笼, 多吡啶金属配体, 单一手性, 圆偏振发光

1 引言

金属-有机分子笼(metal-organic cages, MOCs), 是基于金属和有机配体的配位超分子自组装材料^[1-3], 具有明确的空腔结构、纳米级的尺寸以及对称度较高的几何形状^[4-6]. MOCs的应用领域广泛, 如催化、分子传感、药物输送、吸附分离和纯化等^[7,8]. 其中手性MOCs更是在立体化学、非线性光学、生物医学以及酶的模拟等领域展现出独特的潜力. 金属-有机分子笼可以通过消除内部的反转对称或者镜像对称来控制几何上的对称性, 从而产生手性^[9]. 手性MOCs与不同组分之间可以实现立体化学的记忆、转移和通信, 从而

导致复杂手性体系的协同效应, 进而实现手性识别、分离和不对称催化^[10-19].

近年来的研究中, 含有钌(II)配合物作为构筑单元的聚合物、金属-有机框架以及分立的2D金属-有机环等结构体系多见诸报道. 然而, 利用钌(II)配合物构筑3D配位分子笼的研究并不是很多. 目前报道的例子有2,2',6',2''-三吡啶配体与Pd²⁺进行配位自组装, 得到结构为Pd₈Ru₄型的分子笼^[17]; 8个三齿的Ru(II)金属配体和6个四配位的Pd²⁺, 组装得到八面体结构的Pd₆Ru₈型分子笼^[18]; 或以2,4,6-三(4-吡啶基)-1,3,5-三嗪作为配体, 用已经占据了4个配位点的顺-二(2,2'-联吡啶)钌(II)作为金属节点, 得到四面体结构L₄Ru₆型分子笼^[10].

引用格式: Li C, Liu Y, Wang Y, Guo J, Pan M. Assembly and properties of Pd₄Ru₈ metal-organic cages based on polypyridine Ru(II)-metalloligand. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 687–694, doi: [10.1360/SSC-2020-0043](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0043)

本文用预设计的[Ru(bpy)₂(qpy)(BF₄)₂](以下简称为Ruqpy)作为金属配体, 与Pd²⁺组装得到Pd₄Ru₈型金属-有机分子笼 Δ/Δ -MOC-52. 进一步通过预拆分手性前驱体和金属配体二次自组装策略, 得到单一手性的金属-有机分子笼 Δ/Δ -MOC-52 (图1).

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

如没有特殊说明, 本文所有的化学试剂和溶剂均购自试剂公司, 未经进一步纯化直接使用. *rac*-Ru(bpy)₂(py)₂Cl₂、4,4':2',2'':4'',4'''-四吡啶(以下简称为qpy)和*rac*-Ru(bpy)₂Cl₂的合成详见网络版补充材料.

以TMS为内标, 氘代试剂为外标, 用Bruker-AVANCEIII/400型超导核磁共振仪(400 MHz, 德国)测量¹H NMR、¹H-¹H COSY和¹H DOSY谱. 用Bruker maXis 4G ESI Q TOF型超高分辨电喷雾飞行时间质谱仪(德国)记录了HRESI TOF MS谱, 质谱校准液为Agilent公司的tuning mix (美国). 用FLS980组合式荧光光谱仪(Edinburgh, 英国)测试了光致发光光谱. 光功率密度用CEAULIGHT CEL-NP2000-2型光功率计(中教金源, 中国)测量. 用Astrella/OperA Solo飞秒激光(美国)在680~960 nm激发下获得双光子吸收(TPA)发射光谱. 用QE65-Pro分光光度计(Ocean Optics, 美国)记录对应的发射光谱. 圆二色(CD)光谱用J-810型分光偏振计(JASCO, 日本)进行测试. 用Rigaku Oxford Super-Nova X射线衍射仪(Rigaku, 美国), Cu靶光源($\lambda=1.54178$ Å), 50 kV和0.80 mA下采集了单晶X射线衍射数据. 用直接法求解结构, 用SHELXL-2014程序包通过全矩阵最小二乘法进行相应的优化和解析.

2.2 手性前驱体 Δ/Δ -[Ru(bpy)₂(py)₂]²⁺二苯甲酰-酒石酸盐的合成

(1) Δ -[Ru(bpy)₂(py)₂]²⁺二苯甲酰-D-酒石酸盐的合成. 向100 mL带有搅拌磁子的烧杯中, 加入(+)-O,O'-二苯甲酰-D-酒石酸(3.49 g, 9.75 mmol)和NaOH (390 mg, 9.75 mmol), 并用20 mL冰水将其溶解. 再向该烧杯中加入39 mL *rac*-Ru(bpy)₂(py)₂Cl₂ (1.95 g, 3.03 mmol)溶液. 将得到的深红色溶液搅拌10 min, 然后让其自然暴露在通风橱中, 在室温下避光静置5 d. 随着静置时间的增长, 溶剂慢慢挥发, 可以看到有深红色的晶体慢慢析出, 离心后真空干燥, 产率为65%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.00 (d, *J*=5.3 Hz, 1H), 8.68 (d, *J*=7.9 Hz, 1H), 8.60 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 8.38 (d, *J*=5.2 Hz, 1H), 8.29~8.19 (m, 1H), 8.01 (dd, *J*=14.2, 7.5 Hz, 2H), 7.96~7.83 (m, 2H), 7.64~7.55 (m, 1H), 7.50 (t, *J*=7.3 Hz, 2H), 7.44~7.35 (m, 1H) (图S1(a), 网络版补充材料).

(2) Δ -[Ru(bpy)₂(py)₂]²⁺二苯甲酰-L-酒石酸盐的合成. 与上述的合成方法类似, 将初始投料中的(+)-O,O'-二苯甲酰-D-酒石酸替换为(+)-O,O'-二苯甲酰-L-酒石酸即可, 收率为62%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.01 (d, *J*=5.1 Hz, 1H), 8.70 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 8.62 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 8.39 (d, *J*=5.3 Hz, 2H), 8.24 (t, *J*=7.3 Hz, 1H), 8.06~7.96 (m, 3H), 7.90 (dt, *J*=13.2, 6.3 Hz, 3H), 7.63~7.55 (m, 1H), 7.49 (t, *J*=7.5 Hz, 3H), 7.43~7.36 (m, 2H) (图S1(b)).

2.3 金属配体*rac*/ Δ/Δ -Ruqpy的合成

(1) *rac*-Ru(bpy)₂(qpy)(BF₄)₂ (*rac*-Ruqpy)的合成. 向50 mL配有搅拌磁子的圆底烧瓶中, 加入*rac*-Ru-

图1 通过预拆分手性前驱体和分步自组装策略构筑 Δ/Δ -MOC-52 (网络版彩图)

Figure 1 Formation of Δ/Δ -MOC-52 by pre-resolution of precursors and stepwise self-assembly strategy (color online).

(bpy)₂Cl₂ (83 mg, 0.129 mmol), 4,4':2',2'':4'',4'''-四吡啶 (40 mg, 0.129 mmol) 以及 13 mL 的乙二醇. 在氮气的保护下, 将反应液搅拌, 加热回流至 195°C, 反应 1 h. 待反应物冷却至室温后, 向其中加入饱和的 NaBF₄ 溶液, 有大量红色沉淀产生, 离心, 用水和乙醚进行洗涤, 干燥. 再用乙腈将得到的固体恰好溶解, 用乙醚进行重结晶, 最终产率为 64%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.44 (s, 2H), 8.87 (d, *J*=6.5 Hz, 8H), 8.24~8.17 (m, 4H), 8.09 (d, *J*=5.7 Hz, 4H), 8.00 (d, *J*=5.9 Hz, 2H), 7.91~7.84 (m, 4H), 7.77 (d, *J*=6.0 Hz, 2H) (图S3(a)), 7.61~7.53 (m, 4H). HR-ESI MS: [C₄₀H₃₀N₈Ru]²⁺: *m/z* 理论值: 362.0818, 实测值: 362.0818; [C₄₀H₃₀N₈RuBF₄]⁺: *m/z* 理论值: 811.1677, 实测值: 811.1673 (图S2).

(2) *Δ*-Ru(bpy)₂(qpy)(BF₄)₂ (*Δ*-Ruqpy) 的合成. 向 50 mL 带有搅拌磁子的圆底烧瓶中, 投入 *Δ*-Ru(bpy)₂(py)₂²⁺ 的二苯甲酰-D-酒石酸盐 (500 mg, 0.538 mmol) 以及 4,4':2',2'':4'',4'''-四吡啶 (166 mg, 0.54 mmol), 再向其中加入 15 mL 的乙二醇/水 (v:v=9:1) 作为溶剂. 搅拌加热回流至 150°C, 反应 6 h. 待溶液冷却至室温后, 向溶液中加入饱和的 NaBF₄ 溶液, 有大量红色沉淀析出, 离心, 用水和乙醚洗涤, 干燥, 产率为 54%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.43 (s, 2H), 8.86 (d, *J*=4.6 Hz, 8H), 8.21 (d, *J*=6.3 Hz, 4H), 8.05 (d, *J*=5.9 Hz, 4H), 7.99 (d, *J*=4.5 Hz, 2H), 7.87 (d, *J*=6.1 Hz, 4H), 7.76 (d, *J*=5.2 Hz, 2H), 7.56 (dd, *J*=15.4, 7.6 Hz, 4H) (图S3(b)).

(3) *Δ*-Ru(bpy)₂(qpy)(BF₄)₂ (*Δ*-Ruqpy) 的合成. 与上述合成方法类似, 将起始原料改为 *Δ*-Ru(bpy)₂(py)₂²⁺ 的二苯甲酰-L-酒石酸盐即可, 产率为 50%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.43 (s, 2H), 8.87 (t, *J*=4.3 Hz, 8H), 8.20 (dd, *J*=14.6, 6.9 Hz, 4H), 8.08 (d, *J*=6.2 Hz, 4H), 7.99 (d, *J*=5.9 Hz, 2H), 7.90~7.84 (m, 4H), 7.76 (d, *J*=6.0 Hz, 2H), 7.61~7.52 (m, 4H) (图S3(c)).

2.4 金属-有机笼 *rac/Δ/Δ*-MOC-52 的合成

(1) *rac*-MOC-52 的合成. 在配有搅拌磁子的 5 mL 圆底烧瓶中, 投入金属配体 *rac*-Ruqpy (27 mg, 0.03 mmol) 和 Pd(BF₄)₂(CH₃CN)₄ (6 mg, 0.015 mmol), 并将其溶于 1 mL 的 DMSO 中, 将溶液加热至 80°C, 反应 8 h. 反应结束后, 待溶液冷却至室温, 向溶液中加入 20 mL 乙酸乙酯, 剧烈振荡后, 有大量红棕色沉淀生成, 离心, 并继续用乙酸乙酯洗涤 2~3 次, 干燥, 收率为

82%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.35 (s, 16H), 9.20 (d, *J*=6.1 Hz, 32H), 8.84 (dd, *J*=8.5, 4.1 Hz, 32H), 8.33 (d, *J*=6.6 Hz, 32H), 8.18 (dd, *J*=16.0, 7.9 Hz, 32H), 7.98 (dd, *J*=14.4, 5.7 Hz, 32H), 7.81 (d, *J*=5.3 Hz, 16H), 7.75 (d, *J*=5.3 Hz, 16H), 7.60~7.53 (m, 16H), 7.53~7.46 (m, 16H).

(2) *Δ*-MOC-52 的合成. 与 *rac*-MOC-52 的合成方法相似, 将初始投料替换为 *Δ*-Ruqpy 即可. 收率为 78%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.36 (s, 16H), 9.20 (s, 32H), 8.86 (dd, *J*=8.1, 4.0 Hz, 32H), 8.33 (d, *J*=6.0 Hz, 32H), 8.20 (dd, *J*=16.7, 8.5 Hz, 32H), 7.99 (dd, *J*=17.2, 6.1 Hz, 32H), 7.81 (d, *J*=5.4 Hz, 16H), 7.76 (d, *J*=5.4 Hz, 16H), 7.60~7.55 (m, 16H), 7.54~7.47 (m, 16H).

(3) *Δ*-MOC-52 的合成. 与 *rac*-MOC-52 的合成方法相似, 将初始投料替换为 *Δ*-Ruqpy 即可. 收率为 83%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.35 (s, 16H), 9.21 (s, 32H), 8.85 (s, 32H), 8.33 (d, *J*=6.1 Hz, 32H), 8.20 (dd, *J*=16.6, 8.6 Hz, 32H), 7.99 (dd, *J*=13.5, 5.7 Hz, 32H), 7.80 (d, *J*=5.2 Hz, 16H), 7.75 (d, *J*=5.4 Hz, 16H), 7.60~7.55 (m, 16H), 7.51 (d, *J*=6.9 Hz, 16H).

2.5 *rac*-MOC-52 单晶样品的制备

将上述获得的 *rac*-MOC-52 沉淀溶解于 0.5 mL 的乙腈中 (浓度约为 23 mmol/L), 然后将得到的溶液过滤, 用移液枪转入 2 mL 的细长玻璃管中, 盖上带有小孔的配套塞子. 再将该玻璃管放置在装有乙醚的 20 mL 的样品瓶中, 密封放置. 将样品瓶中的乙醚缓慢扩散至细长玻璃管中 *rac*-MOC-52 的乙腈溶液中. 30 d 后, 生长出适合用 X 射线衍射分析的棕褐色单晶.

3 结果与讨论

3.1 结构表征

通过 X 射线单晶衍射确定了 *rac*-MOC-52 的分子笼结构 (图2). *rac*-MOC-52 结晶在 P2₁/c 空间群, 晶胞体积为 31152.9 Å³. 该分子笼由 4 个 Pd²⁺ 与 8 个金属配体 Ruqpy 组装得来, 形成缺上下底面的、类似棱柱状的立方体结构. 每个金属配体 Ruqpy 中含有一个八面体配位的 Ru(II) 中心、两个 bpy 和一个 qpy 分子. 其中, qpy 的两个未配位的 4-吡啶基单元之间的夹角大约为 69°, 并通过这两个吡啶上的氮原子与相邻的 Pd²⁺ 配位.

图2 *rac*-MOC-52的单晶结构图. 棒状图(a)和球棍模型(b), 其中Pd原子为红色; Ru原子为青色; 橙色圆球代表笼的空腔(网络版彩图)

Figure 2 Single crystal structure of *rac*-MOC-52 in wireframe (a), and ball and stick mode (b), blue for Ru, red for Pd, and the orange ball represents the cavity of cage (color online).

每个Ruqpy连接两个Pd²⁺, 而每个Pd²⁺连接4个Ruqpy, 形成立方体结构的Pd₄Ru₈异金属-有机分子笼. 其中, 8个Ruqpy金属配体分别占据立方体的8个顶点, 4个Pd²⁺位于立方体四个侧面的面心, 另外的上、下底面则无Pd²⁺离子占据. 整个立方体的大小约为22 Å×26 Å×25 Å. 由于该晶体在生长过程中没有进行手性拆分, 所以得到的分子笼也是不具有单一手性的. 从单晶结构可以看出, 该分子笼的侧面分别由1个*A*-Ruqpy和3个*A*-Ruqpy或3个*A*-Ruqpy和1个*A*-Ruqpy组成. 这说明分子笼自身是内消旋笼, 而不是对映手性笼的外消旋混合物.

图3(A)是Ruqpy和*rac*-MOC-52的¹H DOSY谱图. 可以看到, *rac*-MOC-52质子信号的扩散系数基本在一条直线上. 这说明在DMSO-*d*₆溶液中, 这些质子信号来源于同一种产物, 表明*rac*-MOC-52是单一产物. 其扩散系数为 $8.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, 将其代入Stokes-Einstein方程中(式(S1), 网络版补充材料), 计算得到*rac*-MOC-52的动力学半径为10.5 Å. 同理, 测得金属配体Ruqpy的扩散系数为 $2.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, 动力学半径为5.2 Å. 可以看出, *rac*-MOC-52在结构上的尺寸要远大于Ruqpy, 说明了Ruqpy与Pd²⁺组装得到了较大的分子笼. 从图3(B)中可以看到, 与游离的金属配体Ruqpy进行对比, [Pd₄(Ruqpy)₈]²⁴⁺笼的核磁信号发生了明显的位移以及宽化现象, 这表明Ruqpy和Pd(II)离子之间有着配位作用, 形成了较大的分子, 导致翻转速率减慢. 因此在核磁弛豫时间内, 分子自身构型的各向同性减弱, 谱峰宽化. 通过¹H-¹H-COSY谱图和核磁峰的积分面积(图S4和S5), 可以建立吡啶环中不同氢原子之间的关联. 我们从图3(B)可以发现, 由于吡啶给体与Pd²⁺之间存在配位诱导效应, 与Pd²⁺配位的吡啶环上氢原子的电子云密度会

图3 (A) 298 K下, 金属配体Ruqpy (红色标记)和*rac*-MOC-52 (蓝色标记)的¹H DOSY核磁共振谱图, 溶剂为DMSO-*d*₆. (B) Ruqpy, *rac*-MOC-52, *A*-MOC-52和*A*-MOC-52的¹H NMR谱图(400 MHz, DMSO-*d*₆) (网络版彩图)

Figure 3 (A) Comparison between the ¹H DOSY NMR spectra of Ruqpy metaloligand (red symbol), and *rac*-MOC-52 (blue symbol) in DMSO-*d*₆ at 298 K. (B) The ¹H NMR spectra of Ruqpy, *rac*-MOC-52, *A*-MOC-52 and *A*-MOC-52 (400 MHz, DMSO-*d*₆) (color online).

降低. 故在分子笼形成的过程时, 吡啶氢原子(b, e)的信号向低场移动. 而有些质子信号(a, f)则往高场位移, 这可能是因为是在分子笼形成之后, 芳香环之间的屏蔽效应得到了增强. 并且, *rac*-MOC-52与*A*-MOC-52的核磁基本一致, 证明得到的消旋分子笼和手性分子笼的配位结构是一致的.

3.2 光物理性质

以650 nm作为发射波长, 乙腈作为溶剂, 测得Ruqpy和*rac*-MOC-52的激发光谱(图S6). 从激发谱图可以看到, 在320~600 nm范围下, 都可以实现对分子笼的激发. 选择470 nm为激发波长, Ruqpy和*rac*-MOC-52在乙腈中的最大发射波长分别位于660和707 nm

(图4(a)), 属于深红光发射区域. 它们的峰型基本相同, 这表明笼的发射峰应归属于Ru中心的 $^3\text{MLCT}$ 辐射跃迁. 还可以发现, 组装成分子笼之后, 与Ruqpy相比, 发射谱更宽且有了明显的红移. 这是由于具有Lewis酸性的 Pd^{2+} 与Ru金属配体配位之后, 稳定了qpy的 π 轨道能级, 从而降低了Ru中心 $^3\text{MLCT}$ 三重态的能量. 在固态下, Ruqpy和*rac*-MOC-52的最大发射波长分别为667和698 nm (图S7). 同样地, 成笼之后发射峰略有红移. 在常温下, 分别测试了Ruqpy和*rac*-MOC-52的磷光寿命衰减曲线, 分别为269.6和219.5 ns (图S8).

我们进一步探究了*rac*-MOC-52对客体分子四苯硼钠的发光响应. 由于四苯硼钠在乙腈中的溶解不是很好, 我们选取DMSO作为溶剂. 可以看到, 随着四苯硼钠的加入, *rac*-MOC-52荧光逐渐增强, 并且最大发射波长也有了一定的蓝移. 同时还测定了滴定过程中的荧光衰减曲线, 并拟合计算出对应的荧光寿命. *rac*-MOC-52在DMSO中的荧光寿命为502 ns, 加入5 eq.的

图4 (a) 室温下, 金属配体Ruqpy和*rac*-MOC-52在乙腈中的发射光谱(浓度均为 1×10^{-5} mol/L). (b) DMSO溶液中, *rac*-MOC-52对四苯硼钠的发光响应($\lambda_{\text{ex}}=470$ nm, *rac*-MOC-52浓度为 2×10^{-5} mol/L) (网络版彩图)

Figure 4 (a) Photoluminescent emission spectra of Ruqpy and *rac*-MOC-52 (1×10^{-5} mol/L) at room temperature in CH₃CN. (b) Emission response of *rac*-MOC-52 (1×10^{-5} mol/L) to tetrabutylboron sodium in DMSO ($\lambda_{\text{ex}}=470$ nm) (color online).

四苯硼钠之后, 其寿命可增加至655 ns (图S9和表S1, 网络版补充材料). 这说明, *rac*-MOC-52与四苯硼钠之间有一定的主客体作用, 带较多正电的MOC-52与带负电的四苯硼酸根之间会存在静电作用. 通过核磁共振氢谱进一步证明了客体分子并没有导致*rac*-MOC-52的结构被破坏(图S10和S11). 为了确定是四苯硼钠与分子笼结构之间的主体作用, 而不是与金属配体Ruqpy之间的相互作用, 我们在相同条件下, 测试了向Ruqpy中不断滴加四苯硼钠过程中的发射光谱(图S12). 结果表明, Ruqpy自身的荧光不但没有增强, 反而还有些许淬灭. 这证明了荧光增强的原因来自于*rac*-MOC-52笼状结构与四苯硼酸根之间的相互作用, 而不是与发光中心Ruqpy之间的直接相互作用. 这可能是因为四苯硼酸根与分子笼阳离子之间除了有较强的静电作用力, 分子笼的芳香基团还与客体分子的苯环产生较强的 π - π 堆积作用力, 相当于增大了分子笼的共轭程度.

rac-MOC-52也是良好的双光子吸收发光材料. 用波长为840 nm的近红外激光激发样品, 得到了Ruqpy和*rac*-MOC-52在乙腈中的双光子发射光谱(图S13和S14), 可以看到峰型和出峰位置与单光子发射基本一致. 从图中可以看出, 发射光强度的对数与激光功率的对数成线性关系, 斜率分别为 1.9 ± 0.07 和 2.0 ± 0.11 , R^2 也都很接近于1, 这表明Ruqpy和*rac*-MOC-52的非线性双光子吸收特性. 双光子吸收截面是评价双光子材料发光效率的一个重要指标. 用双光子激发发光法在860~940 nm波长范围测量双光子作用截面($\delta_s \Phi_s$). 可以得到在不同波长激发下, 双光子作用截面的折线图(图5和图S15). 双光子作用截面 $\delta_s \Phi_s$ 与物质本身的发光量子产率有关, 由于 Pd^{2+} 离子配位的影响, *rac*-MOC-52的发光量子产率比Ruqpy减弱, 从而使得*rac*-MOC-52的双光子作用截面比Ruqpy小. 经测定得知, Ruqpy和*rac*-MOC-52的最大双光子作用截面分别为9.4和3.7 GM, 使其有望进一步应用于双光子成像与光动力治疗等领域.

3.3 圆二色和圆偏振光性质

上述的光物理性质对于*rac*-MOC-52和纯手性的*A/A*-MOC-52并无差别. CD则是现代化学鉴定有机化合物光学构型的好帮手之一. 手性分子对左旋和右旋圆偏振光的吸收系数不同而产生圆二色性. 我们利用

图5 室温下, *rac*-MOC-52在不同激发波长下的双光子发射光谱(a)和双光子作用截面(b), 溶剂为CH₃CN (网络版彩图)

Figure 5 Two-photon excited emission (a) and action cross-sections (b) of *rac*-MOC-52 at different excitation wavelengths in CH₃CN (color online).

CD光谱监测了 Δ/Λ -MOC-52的组装过程(图6(a)和S16)。可以看到, Δ/Λ -Ruqpy和 Δ/Λ -MOC-52的CD光谱也是较为接近的, 吸光中心主要来源于Ruqpy的Ru(II)金属中心。280和301 nm处的CD信号峰归属于有机配体bpy和qpy上的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收, 350~460 nm宽的CD信号峰则来自于Ru(II)金属配体上的金属至有机配体的电荷转移跃迁(³MLCT)。 Δ/Λ -MOC-52的摩尔圆二色性吸收率 $\Delta\epsilon$ (最大值 $\Delta\epsilon$ 约为17 M⁻¹ cm⁻¹)远大于 Δ/Λ -Ruqpy (最大值 $\Delta\epsilon$ 约为96 M⁻¹ cm⁻¹), 体现了成笼之后的聚集效应^[19]。

圆偏振荧光(CPL)在生物编码、不对称催化、光电器件以及三维立体显示等领域有着广阔的应用前景。衡量圆偏振荧光的发光强度由不对称发光因子 g_{lum} 来决定。 g_{lum} 可由式(1)计算得出:

$$g_{lum} = \frac{\Delta I}{(1/2)I} \quad (1)$$

图6 (a) Δ/Λ -MOC-52在乙腈中的圆二色吸收光谱. (b) 在470 nm的激发光下, Δ/Λ -MOC-52在CH₃CN中的圆偏振发光光谱(网络版彩图)

Figure 6 (a) CD spectra of Δ/Λ -MOC-52 in CH₃CN. (b) Circularly polarized luminescence spectra of the Δ/Λ -MOC-52 in CH₃CN at 298 K upon excitation at 470 nm (color online).

其中 ΔI 是指手性发光体发出的光经左圆偏振片与右圆偏振片之后所测的强度之差, 由圆偏振荧光仪直接测得。分母中的 I 指的是发光体发出的光未经偏振的强度, 我们利用圆偏振荧光光谱仪分别对 Δ/Λ -MOC-52进行了测试。从图6(b)中可以看到, 圆偏振荧光光谱的出峰位置与普通荧光发射光谱的出峰位置是一致的。用式(1)分别计算两者的最大 g_{lum} 值。 Δ -MOC-52和 Λ -MOC-52在703 nm处的 g_{lum} 值分别为 3.9×10^{-3} 和 -3.8×10^{-3} 。上述不对称发光因子的数值在基于配合物型手性圆偏振荧光材料中相对较高, 有望在圆偏振响应和探测等领域潜在应用^[20-23]。

4 结论

本文将Ru(II)的多吡啶金属配合物*rac*-Ruqpy作为金属配体。通过分步自组装策略, 成功得到了Pd₄Ru₈型金属-有机分子笼。通过X射线单晶衍射确定了分子笼

的空间结构, 并研究了其单光子、双光子发光与客体分子响应性. 同时, 用预拆分手性前驱体的方法, 构筑了单一手性的对映异构体分子笼, 其具有良好的立体

化学稳定性、圆二色和圆偏振发光等性能. 上述研究结果在荧光传感、生物成像、手性分离等领域具有潜在的应用价值.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Amouri H, Desmarets C, Moussa J. *Chem Rev*, 2012, 112: 2015–2041
- 2 Cook TR, Zheng YR, Stang PJ. *Chem Rev*, 2013, 113: 734–777
- 3 Zarra S, Wood DM, Roberts DA, Nitschke JR. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 419–432
- 4 Ballester P, Fujita M, Rebek J. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 392–393
- 5 Castilla AM, Ramsay WJ, Nitschke JR. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 2063–2073
- 6 Custelcean R. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 1813–1824
- 7 Yoshizawa M, Tamura M, Fujita M. *Science*, 2006, 312: 251–254
- 8 Pluth MD, Bergman RG, Raymond KN. *Science*, 2007, 316: 85–88
- 9 Castilla AM, Ramsay WJ, Nitschke JR. *Chem Lett*, 2014, 43: 256–263
- 10 Hauke CE, Oldacre AN, Fulong CRP, Friedman AE, Cook TR. *Inorg Chem*, 2018, 57: 3587–3595
- 11 Li SC, Cai LX, Zhou LP, Guo F, Sun QF. *Sci China Chem*, 2019, 62: 713–718
- 12 Malik AU, Gan F, Shen C, Yu N, Wang R, Crassous J, Shu M, Qiu H. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 2769–2772
- 13 Luis ET, Iranmanesh H, Arachchige KSA, Donald WA, Quach G, Moore EG, Beves JE. *Inorg Chem*, 2018, 57: 8476–8486
- 14 Feng T, Li X, Wu J, He C, Duan C. *Chin Chem Lett*, 2020, 31: 95–98
- 15 Zhou Z, Liu J, Huang J, Rees TW, Wang Y, Wang H, Li X, Chao H, Stang PJ. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 20296–20302
- 16 Pan M, Wu K, Zhang JH, Su CY. *Coord Chem Rev*, 2019, 378: 333–349
- 17 Yang J, Bhadbhade M, Donald WA, Iranmanesh H, Moore EG, Yan H, Beves JE. *Chem Commun*, 2015, 51: 4465–4468
- 18 Li K, Zhang LY, Yan C, Wei SC, Pan M, Zhang L, Su CY. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 4456–4459
- 19 Wu K, Li K, Hou YJ, Pan M, Zhang LY, Chen L, Su CY. *Nat Commun*, 2016, 7: 10487
- 20 Zhou Y, Li H, Zhu T, Gao T, Yan P. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 19634–19643
- 21 Starck M, MacKenzie LE, Batsanov AS, Parker D, Pal R. *Chem Commun*, 2019, 55: 14115–14118
- 22 Chen J, Chen Y, Zhao L, Feng L, Xing F, Zhao C, Hu L, Ren J, Qu X. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 13947–13952
- 23 Zhao B, Yu H, Pan K, Tan Z', Deng J. *ACS Nano*, 2020, 14: 3208–3218

Assembly and properties of Pd₄Ru₈ metal-organic cages based on polypyridine Ru(II)-metalloligand

Chaojie Li, Yuanyuan Liu, Yaping Wang, Jing Guo, Mei Pan*

MOE Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry, Lehn Institute of Functional Materials, School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China

*Corresponding author (email: panm@mail.sysu.edu.cn)

Abstract: A prismatic Ru₈Pd₄ type metal-organic cage (*rac*-**MOC-52**) was assembled from polypyridine bipodal metalloligand [Ru(bpy)₂(qpy)(BF₄)₂] (qpy=4,4':2',2'':4'',4'''-quaterpyridine; bpy=2,2'-Bipyridine) with Pd(II) salt. The spatial structures of the MOCs were determined by X-ray single crystal diffraction. It was found that the outer configuration of the MOCs was similar to a cubic barrel deficient of upper and lower surfaces. Furthermore, pure chiral precursor Δ/Λ -[Ru(bpy)₂]²⁺ was obtained through pre-resolution method. And then pure chiral metalloligand Δ/Λ -Ruqpy and metal-organic cages Δ/Λ -**MOC-52** were successfully obtained by stepwise assembly strategy. The one-photon, two-photon luminescence, and emission enhancement of *rac*-**MOC-52** by sodium tetraphenylborate guest, as well as the properties of circular dichroism and circularly polarized luminescence of Δ/Λ -**MOC-52** were investigated.

Keywords: metal-organic cages, polypyridine metalloligand, homo-chirality, circularly polarized luminescence

doi: [10.1360/SSC-2020-0043](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0043)