

中国科学技术大学
博士学位论文



线型铂基超分子凝胶因子的制备
及其自组装行为研究

作者姓名： 陈明明
学科专业： 同步辐射及应用
导师姓名： 李良彬 教授
 张国斌 教授
完成时间： 二〇一五年 四月十四日



University of Science and Technology of China
A dissertation for doctor's degree



Synthesis and Self-assembly of Linear Rod-like Platinum Gelators

Author's Name: Mingming Chen
speciality: Synchrotron Radiation and Application
Supervisor: Professor Liangbin Li
Professor Guobin Zhang
Finished time: April 14th, 2015

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 张明明

签字日期: 2015.5.28

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密(____年)

作者签名: 张明明

导师签名: 李正林

签字日期: 2015.5.28

签字日期: 2015.6.1

摘 要

超分子凝胶是一类由小分子量的凝胶因子在溶剂中通过多种非共价键作用自组装形成的软物质体系。金属基超分子凝胶,即将金属元素引入其中,既保留了其环境响应、自修复等超分子特性,又带来了金属元素丰富的光、电、磁性能,是一类具有重要应用前景的超分子软物质材料。作为近期超分子化学的一个研究热点,科学家已经研究了其在光电材料、药释放材料、传感器、催化材料、药物晶体生长基体等各领域的应用并且发现了其具有重要的潜在优势。基于以上背景,本论文工作设计制备了一类以二氯化铂为金属中心,单吡啶 π -基团为配体的线形凝胶因子并研究了其自组装凝胶化行为,同时制备了含钯以及不含金属中心的分子以作为对照。主要研究内容及结果如下:

1. 基于酰基化、钯催化偶联等反应设计制备了一系列凝胶因子。这些分子在结构上均属于线型棒状并且在两端带有长烷基链,其中带有金属元素的都是反式双吡啶二氯化铂、钯基团,分子结构中包含的主要的变量有:金属元素、配体共轭基团大小、链接基团等因素。

2. 系统研究了两个简单结构的含有同族贵金属元素(铂、钯)配合物凝胶因子的自组装性质的异同点。在正己烷中,透射和扫描电镜表明两者均能自组装成纳米纤维,纳米纤维相互缠绕成三维网络结构形成有机超分子凝胶,并且在高浓度下两者均能形成蜂窝状多孔结构。尽管均能凝胶化,铂配合物的临界凝胶浓度比钯配合物要小很多。同步辐射宽角 X 射线衍射对干凝胶的研究表明,铂配合物的堆积结构更为紧密。紫外可见光谱对两者的超分子聚合机理研究则证实,铂配合物存在着更显著的金属-金属作用。这一系列结果表明,反式双吡啶二氯化铂、钯配合物是一类有效的超分子构筑基元,并且铂配合物有着更强的分子间作用力和更丰富的光谱学性质。

3. 对比了连接基团对两个具有较大共轭基团的铂配合物凝胶因子自组装性质的影响。出乎意料的,在其他基团完全相同的情况下,酯基和酰胺基连接基对凝胶性质产生了巨大影响,酯基分子的临界凝胶浓度竟远低于酰胺基分子。透射电镜的观察发现两者均可自组装成分子尺度纳米纤维,但是酯基分子的纤维较直,而酰胺基分子的纤维则更扭曲且存在明显的螺旋结构。变溶剂和浓度紫外可见光谱解释了两者自组装的机理区别,酰胺基分子由于酰胺基的锁定作用而发生面对面的堆积形成螺旋 H 聚集体,而酯基分子间缺乏锁定发生滑动形成 J 聚集体。在超分子聚合机理上,酯基分子采用了高度协同性的成核生长模式,而酰胺基分子更接近于等活性增长模式。以上机理的区别造成了最终的聚集体的凝胶强度及光

谱性质的巨大区别。作为最常见的提供分子间氢键的连接基团，酰胺基常常被认为是有机凝胶形成的重要前提，但是这一系列结果则表明酰胺基有时也具有相反的作用，对于超分子凝胶材料的设计具有重要的借鉴意义。

4. 初步研究了不含金属中心的线型共轭分子体系的自组装和凝胶化等性质。相对于铂配合物，不含金属中心的线型分子的熔点得到了有效地降低。不含金属的酯基线型分子不能在溶液中形成凝胶，但是沉淀后仍然可以自组装成纳米纤维，由扫描和透射电镜观察结果证实。而不含金属的酰胺基线型分子依靠酰胺键之间分子间氢键的额外作用可以在甲苯中形成超分子凝胶，这种凝胶具有较好的荧光发光性质。这些初步研究结果与含铂凝胶因子的研究对比可知，双吡啶二氯化铂基团的引入虽然对于热致液晶材料的构筑不利，同时也降低了荧光量子产率，却是一种制备有机超分子凝胶的有效方法，铂金属中心会带来超分子聚集方式和机理的不同，此外还会引入更为丰富的光谱学性质。与线型钅铂类凝胶因子类似，它们是一类新型、高效的超分子自组装基元。

这一系列的研究结果充分说明了线型反式双吡啶二氯化铂类配合物是一类新型、优异的超分子构筑基元，尤其是在超分子凝胶领域表现出了非常优良的性质。我们的研究对于超分子聚合物、有机金属超分子自组装、有机 π -凝胶等相关领域具有一定的推动作用，同时也说明双吡啶二氯化铂这一类新型配合物超分子体系值得进一步的后续研究。

关键词： 有机小分子凝胶， 金属基超分子凝胶， 铂配合物， π -凝胶因子，
自组装， 超分子聚合

ABSTRACT

Supramolecular gels are soft materials that consist of networks self-assembled from low molecular weight gelators through various noncovalent interactions. Metallogels, namely, gels with metallic species, benefit from the rich photophysical, magnetic and electronic properties while maintaining the stimuli-responsive and self-healing of supramolecular materials. Recently, metallogels have received many research interests. In this thesis, a series of linear rod-like gelators with trans-platinum(II) dichloride coordinated to mono pyridyl ligands were designed and synthesized. The gelating and self-assembly properties were studied successfully. As a comparison, the counterparts with palladium and no metal species were also prepared and studied. The main works in this dissertation are abstracted as follows:

1. A series of gelators were designed and prepared by acylation and palladium catalyzed cross coupling reactions. They all share a linear rod-like shape with two terminal long alkyl tails. For a systematic study, molecules with different metal centers, linkages and ligands were all synthesized.

2. Two structurally similar gelators which only differ in the metal center (platinum and palladium) were studied. In n-hexane, they both self-assembled into nanofibers as evidenced by TEM and SEM. The fibers entangled to form a network that immobilized the solvents. Noteworthy, a much lower critical gelation concentration of the platinum complex was observed. In the two xerogels, the platinum complexes stacked more tightly as revealed by WAXD. UV-Vis studies concluded that metallophilic interactions were incorporated in the supramolecular polymerization process and the platinum complex showed a stronger interaction over the palladium counterpart. All the results have showed that trans-bis(pyridine) dichloropalladium(II) and platinum(II) complexes are effective moieties to construct metallogels, and the platinum complexes possess better noncovalent interactions and photophysical properties.

3. Two linear rod-like platinum complexes with a larger conjugated ligand part were prepared, and they only differed in the linkage (ester and amide). They both self-assemble into metallogels in nonpolar solvents; however, a very big contrast was observed. Unexpectedly, a much weaker gel was acquired upon replacing the ester linkage by the amide group. Though TEM both showed nanofibers in the two diluted

gels, the amide one adopted clear helical packings while the ester one gave straight and rigid bundles. Solvent and concentrations dependent UV-Vis spectra have revealed the stacking fashions and mechanisms. The amide molecules were fixed by the intermolecular hydrogen bondings and adopted a helical face to face (H-type) stacking fashion while the ester molecules formed slipped (J-type) aggregates. The supramolecular polymerization mechanism for the ester gelator is a highly cooperative one but the amide one follows an isodesmic model. The results contributed to the rational design of metallogels as well as other functional supramolecular materials.

4. The linear conjugated molecules with no metal centers were prepared and their self-assembly and gelation properties were studied. The melt points were much lower compared to the metallic counterparts. The molecule with ester links could not gelate common solvents but nanofibers were observed when precipitated from n-hexane, as revealed by TEM and SEM. The one with amide linkers could successfully form toluene gels with the additional intermolecular hydrogen bonding. By comparing the results with those of the platinum gelators, some advantages could be known. Though it does not merit the construction of thermotropic liquid crystals, the incorporation of platinum dichloride group is a good method to form supramolecular gels. Such platinum gelators self-assemble with different supramolecular packing style and mechanism. They also show richer spectroscopic properties. Similar to the linear alkyne-platinum gelators, trans-bis(pyridine) platinum dichloride is also a new and effective supramolecular construction group.

All the results have concluded that linear trans-bis(pyridine) platinum dichloride complexes are well candidates for supramolecular chemistry. Our results are very important to metallo and π supramolecular self-assembly.

Key Words: Low molecular-weight gel, metallogel, platinum, π -gelators, self-assembly, supramolecular polymerization mechanism

目录

摘要	I
ABSTRACT	III
第 1 章 绪论(超分子聚合和金属基超分子凝胶)	1
1.1 引言	1
1.2 超分子聚合	2
1.2.1 超分子聚合物的由来和研究内容	2
1.2.2 超分子聚合物的优势和应用	3
1.2.3 超分子聚合机理	7
1.2.3.1 等活性增长机理	8
1.2.3.2 协同增长机理	10
1.2.3.3 环-链增长机理	12
1.2.4 一维柱状超分子聚合物堆积方式: H 和 J 聚集	13
1.3 金属基超分子凝胶	15
1.3.1 超分子凝胶	15
1.3.2 金属基超分子凝胶	16
1.3.3 铂基超分子凝胶	17
1.4 研究方案与论文结构	20
1.5 参考文献	21
第 2 章 凝胶因子的设计与制备	29
2.1 前言(线型棒状凝胶因子的结构设计)	29
2.2 分子的化学合成	30
2.2.1 试剂及预处理	30
2.2.2 实验仪器与方法	31
2.2.3 各分子的化学合成步骤以及结构表征	31
2.3 讨论与小结	49
2.4 参考文献	51
第 3 章 反式双吡啶二氯化钯和铂配合物超分子凝胶的研究	53
3.1 引言	53
3.2 样品处理与测试方法	54
3.2.1 样品处理及方法	54
3.2.2 实验仪器及方法	55
3.3 实验结果与讨论	56
3.3.1 Pd-L ₁ 和 Pt-L ₁ 两种分子的配位结构	56
3.3.2 配合物的热力学性质	56
3.3.3 Pd-L ₁ 和 Pt-L ₁ 的凝胶性能	57
3.3.4 Pd-L ₁ 和 Pt-L ₁ 超分子聚合物溶液的粘度性质	57
3.3.5 Pd-L ₁ 和 Pt-L ₁ 自组装体的微观形貌	58
3.3.6 Pd-L ₁ 和 Pt-L ₁ 的 UV-Vis 光谱研究	59
3.3.7 Pd-L ₁ 和 Pt-L ₁ 凝胶的 SAXS 和 WAXD	63
3.3.8 Pt-L ₁ 干凝胶 EXAFS 的二聚体拟合	64
3.4 结论	65
3.5 参考文献	66
第 4 章 连接基团对反式双吡啶二氯化铂配合物超分子凝胶体系的影响	71

4.1 引言.....	71
4.2 样品制备与测试方法.....	72
4.2.1 样品制备.....	72
4.2.2 测试方法.....	72
4.3 Pt-L ₂ -E 和 Pt-L ₂ -A 超分子凝胶体系研究.....	73
4.3.1 Pt-L ₂ -E 和 Pt-L ₂ -A 的凝胶性能.....	73
4.3.2 超分子凝胶体系微观形貌.....	75
4.3.3 UV-Vis 光谱研究自组装机理.....	77
4.3.4 CD 光谱研究自组装体系的手性.....	81
4.3.5 变浓度 ¹ H-NMR 研究自组装机理.....	82
4.3.6 Pt-L ₂ -E 和 Pt-L ₂ -A 的凝胶体系的发光性能.....	83
4.3.7 干凝胶的 WAXD 研究.....	84
4.4 分析与讨论.....	84
4.5 结论.....	86
4.6 参考文献.....	87
第 5 章 铂金属基团对线型棒状共轭分子自组装的影响.....	91
5.1 引言.....	91
5.2 样品制备与测试方法.....	92
5.2.1 样品制备.....	92
5.2.2 测试方法.....	92
5.3 实验结果与讨论.....	93
5.3.1 OPE-E 和 OPE-A 的热力学性质及与金属配合物的比较.....	93
5.3.2 OPE-E 和 OPE-A 的超分子凝胶性质.....	94
5.3.3 OPE-E 自组装体的形貌.....	94
5.3.4 OPE-E 和 OPE-A 的 UV-Vis 和 PL 光谱研究.....	95
5.3.5 ¹ H-NMR 研究 OPE-A 自组装机理.....	97
5.4 分析与讨论.....	97
5.5 参考文献.....	99
致谢.....	103
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果.....	105

第1章 绪论(超分子聚合和金属基超分子凝胶)

1.1 引言

自诺贝尔奖得主 J. M. Lehn 教授提出“超分子化学”的概念以来^[1], 这一全新的多领域交叉科学在过去几十年中取得了长足的发展。超分子化学, 也即“超越分子之上的化学”, 研究的是分子间各种非共价作用, 如配位键、氢键、范德华力等^[2], 具体内容包括从最初的主客体化学, 到后来的超分子白组装等。超分子化学之所以受到如此重视, 很大程度上来自于人类对于生命的探索。在生物体中, DNA、蛋白质、多肽等均能通过各种非共价键作用白组装成多级有序结构, 然后才能实现特定的生命功能^[3]。另一方面, 超分子作用能量较低, 具有极大的动态活性, 由此构筑的超分子材料还具有传统材料所不能实现的各种功能^[3]。正因为这些原因, Science 杂志在 125 周年纪念专辑中提出的 21 世纪亟待解决的 25 个重大科学问题, 唯一一个化学问题就是“*How far can we push chemical self-assembly*”(我们能推动化学白组装走多远)^[4]。

超分子聚合物, 顾名思义就是小分子或低聚物通过非共价键连接出类似于高分子结构的体系^[5,6], 是超分子化学领域一个重要部分。一般来说, 超分子聚合物构筑基元是小分子或低聚物, 但是通过各种超分子作用它们可以表现出类似于大分子的性质。超分子聚合可以通过低分子量单体主-客体作用实现, 也可以通过化学自组装来完成。不同于传统高分子, 使用低分子量原料的超分子聚合物易于加工, 另外超分子体系的动态活性还赋予了超分子聚合物自修复、环境响应等优良性质, 这些优势使得超分子聚合物具有极大的应用前景。

超分子凝胶正是一个典型的超分子聚合物体系。凝胶化本来是大分子聚合物溶液才有的现象, 但是近二十多年来人们发现小分子凝胶因子通过超分子聚合作用也可以形成凝胶^[7]。它们中含有金属元素的一类称为金属基超分子凝胶。金属元素既可以作为凝胶因子固有的一部分引入, 还可以通过金属配位作用引进超分子凝胶体系内。金属基超分子凝胶既包含了超分子凝胶的优良动态活性, 又引入了金属元素的丰富的光、电、磁、氧化还原等性质, 并且金属元素种类丰富选择面极广。近些年来, 金属基超分子凝胶是金属有机超分子化学领域的一个研究热点^[8]。

本章中, 我们将介绍超分子聚合物和金属基超分子凝胶这两个领域的相关背景。由于这两个领域研究范围很广, 我们将着重介绍与本论文工作密切相关的三个部分: 超分子聚合机理; 一维柱状超分子聚合物堆积方式; H 和 J 聚集; 铂基

超分子凝胶。最后，我们将提出本论文工作的设计思路、研究内容和科学意义。

1.2 超分子聚合

1.2.1 超分子聚合物的由来和研究内容

使用金属-配体作用、氢键、 π - π 堆积、范德瓦尔斯力、亲水疏水作用等非共价键代替传统共价键来构筑长链聚合物体系，超分子聚合物的概念最早也是由 J. M. Lehn 教授提出。1990 年，他们课题组第一个报道了由小分子单体通过氢键构筑的液晶超分子聚合物材料^[9]。然而，超分子聚合物这一概念并没有受到太大的重视，尽管有很多超分子方面的研究其实也可以归属于超分子聚合物范围内，科研工作者更倾向于使用超分子自组装等术语。直到 1997 年，Meijer 课题组在 *Science* 上发表了由脲基嘞啶酮 (UPy) 之间四重氢键构筑的超分子聚合物^[10]，超分子聚合物领域才开始逐渐发展壮大，超分子聚合这一概念也被越来越多地使用。如图 1.1，四重氢键较大的结合能和寿命，使得分子量数千的单体表现出分子量为几十万的传统聚合物材料的性质。更重要的是，高温下，氢键的断裂使得超分子聚合物熔体粘度远远低于传统高分子，从而给聚合物的加工带来极大的便利。此后，Meijer 等人又进行了一系列 UPy 体系超分子聚合物的研究并已成功工业化^[11-14]。

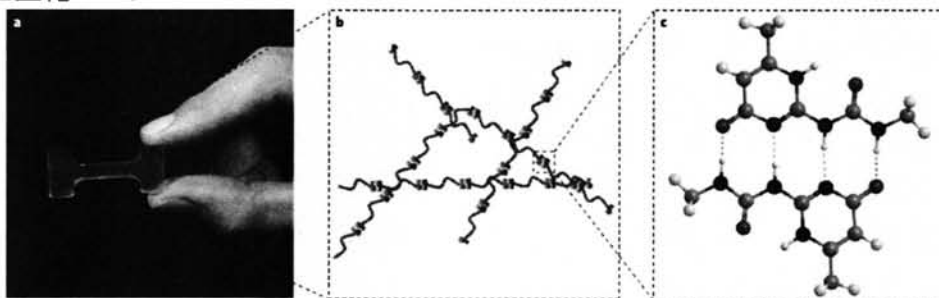


图1.1 Meijer课题组通过四重氢键构筑的超分子聚合物材料^[6,10]。

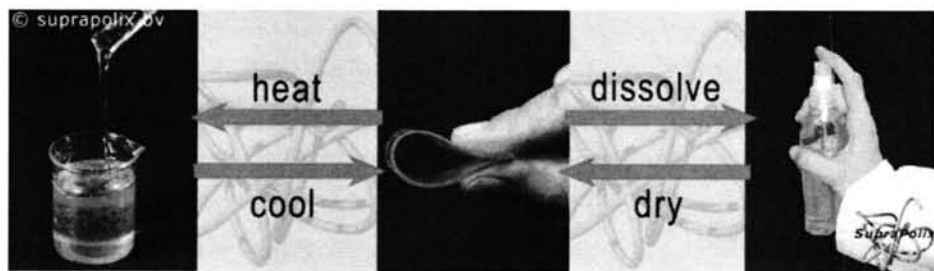


图1.2 UPy超分子聚合物体系优良的加工性^[13]。

自1997年之后至今,超分子聚合物的概念开始深入人心,这个崭新领域取得了高速发展。除了氢键,金属-配体作用、 π - π 堆积、亲水疏水等各种各样的超分子作用力被用于构筑超分子聚合物体系。超分子聚合物形态也从线型发展到网络,成分从单一组分发展到嵌段、侧链等各种结构。超分子聚合物是一个很大的概念,涉及到化学、物理、生物、材料等各学科,并且广义来说,只要涵盖了非共价键作用的复杂体系都可以归于其中。因此,想要简单归纳超分子聚合物体系非常困难。2012年,化学类顶级期刊 Chem. Soc. Rev.以超分子聚合物为专题刊登了一期综述^[15]。该专题包含超分子聚合物原理、设计、制备、表征、应用,其讨论的构筑基元包括单一和多组分的有机、无机杂化、生物材料,涉及体系有溶液、凝胶、胶束、囊泡等,应用于传统高分子材料、发光器件、生物传感器、环境响应材料、仿生材料和医药释放等各领域^[16-35]。

超分子聚合物领域的广阔性决定了我们无法面面俱到地描述相关背景。因此,本论文中将只介绍较为狭义的超分子聚合物领域。事实上,在 Meijer 2009 年的超分子聚合物综述中没有将大分子自组装等复杂体系带入,而是只讨论了小分子单元构筑的超分子聚合物,这其中主要是类似于图 1.3 的这两种体系^[5]。第一种体系是由盘形或其他类似形状分子通过超分子自组装形成一维聚合物结构,本论文中研究的分子正是以类似于图 1.3a 所示模式增长。另一种是短链通过端基之间超分子作用连接成长链结构的模式,如前面介绍的 UPy 超分子聚合物体系。本论文中,只考虑这两个类型的体系。

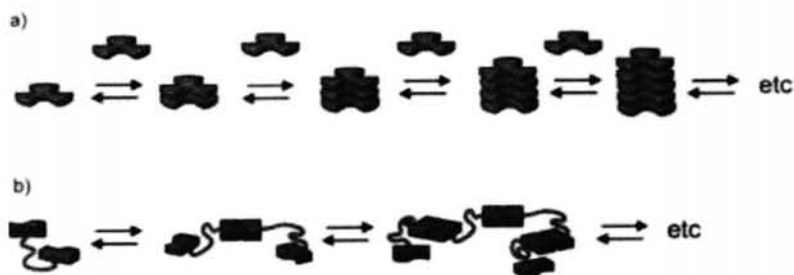


图1.3 两种代表性超分子聚合物体系^[5]。

1.2.2 超分子聚合物的优势和应用

超分子聚合物的构筑来源于动态活性的非共价键,由此使它们具有了很多传统高分子所不具备的优异性质^[36]。由超分子作用构筑的聚合物链或网络非但可以达到优异的力学性能,而且还具有传统高聚物没有的响应性、可逆性、易于加工性、自修复性。超分子聚合还可以组装出各种多级有序结构。将有生物活性的基

元引入这些有序体系中可以实现特定的生物功能。把共轭基团等引入其中还可以组装超分子纳米光电器件。

前面已经提到过,由于使用的是小分子量的单体,超分子聚合物具有优良的加工性。如图 1.2,高温下多重氢键断裂导致体系内只存在熔化的单体,这样的体系粘度很低,然而,传统高分子熔体粘度则非常大而不利于加工。

超分子作用力由于能量低,易于受各种外界因素干扰而表现出环境响应性^[27]。超分子聚合物体系对温度、溶剂、酸、碱、光照等各种因素均可能具有敏感性,同时这些响应性往往具有可逆性质,由此可用作智能材料。图1.4所示的超分子聚合物凝胶正是具有这样的多重、可逆刺激响应性^[37]。

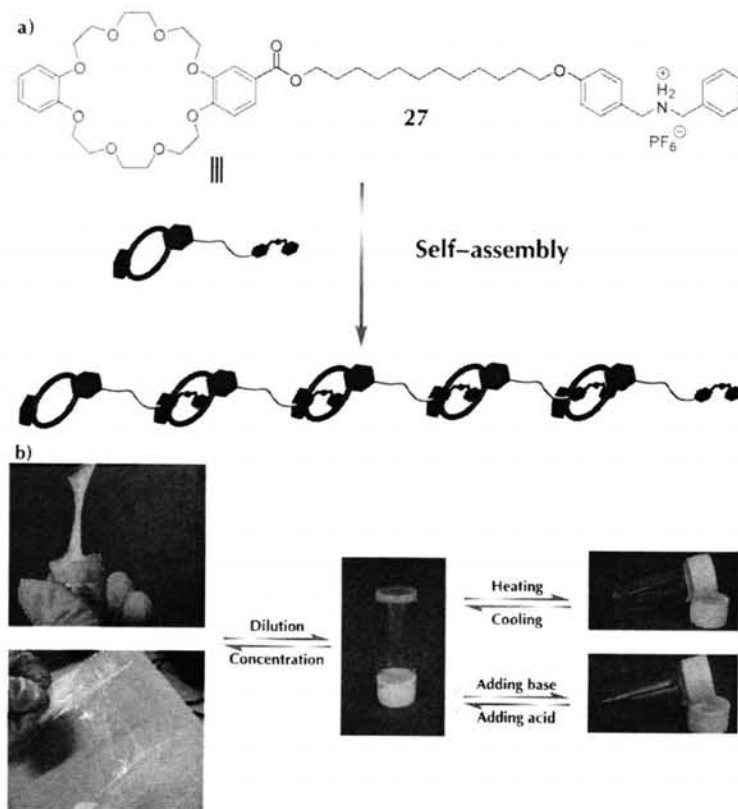


图1.4 冠醚超分子聚合物凝胶, a: 使用的单体, b: 多重响应性^[37]。

正是由于非共价键的动态可逆性,超分子聚合物常常具有自修复性。Leibler等人同样使用氢键构筑了可逆网络^[38, 39]。这种超分子网络内较强的多重氢键使得它具有类似于传统橡胶材料的力学性质,如图 1.5a 为构筑超分子聚合物所使用的单体。非常有趣的是,当把这种超分子橡胶切开后,只要把断口放在一起一段时间即可愈合,并且修复后的材料经数倍拉伸仍不断裂,如图 1.5b 所示。该工

作开创了超分子聚合物自修复材料研究的先河,此后不断有关于自修复超分子聚合物材料的研究报道^[40-43]。

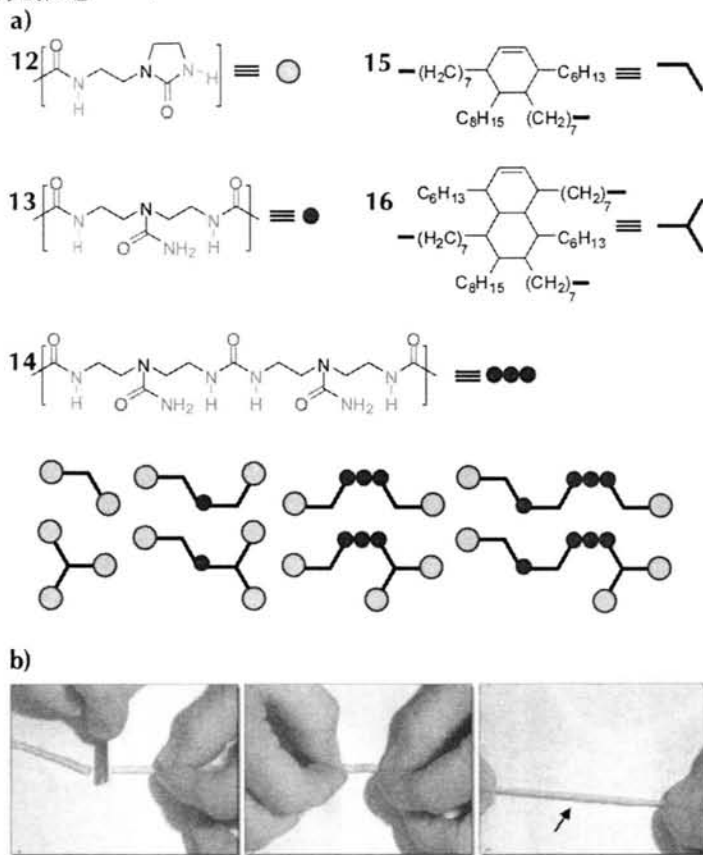


图1.5 超分子橡胶, a: 使用的单体, b: 自修复性能^[27, 38, 39]。

除了构筑类似于传统长链聚合物结构,超分子聚合还常常可以形成多级有序的结构,如纳米纤维、纳米管、液晶等,这些凝聚态结构具有很多优点。生物体中超分子自组装现象比比皆是,而通过人工设计的超分子聚合物自组装体系常常可以实现一些生物学功能。美国西北大学的 Stupp 课题组使用含有生物活性部分的超分子聚合物实现了很多生物功能^[36]。如图 1.6 所示,这一类分子均带有憎水的长链烷基部分和亲水的端基,是一类双亲性分子。中间为易于形成 β 折叠结构的多肽。在水中,这种双亲分子可以自组装成超分子纳米纤维。需要注意的是,亲水端基部分是具有生物活性的基团,因而这样一种将生物活性基团富集在纤维表面的纳米结构具有极强的生物学功能。至今,这类超分子聚合物已经被研究应用于受伤脊髓的轴突再生、血管生长和骨头生长等领域^[44-47]。图 1.7 所示即为这种超分子聚合物纳米纤维在血管再生领域的应用。通过将亲水末端换成能和促血管生长物质结合的基团,再将这种纳米纤维(PA)植入小鼠眼角膜中箭头处,

10 天后以注射点辐射生长出大量血管, 而没注射 PA 的对比实验则很少发现血管生长。

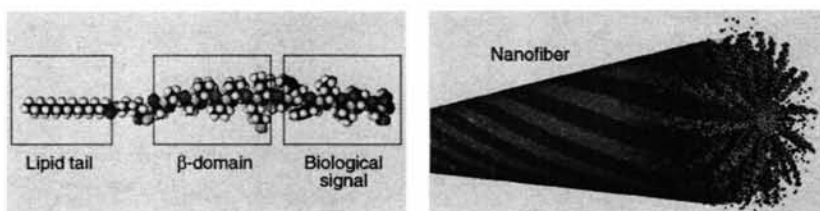


图1.6 Stupp等设计制备的分子结构及其自组装成纳米纤维示意图^[36]。

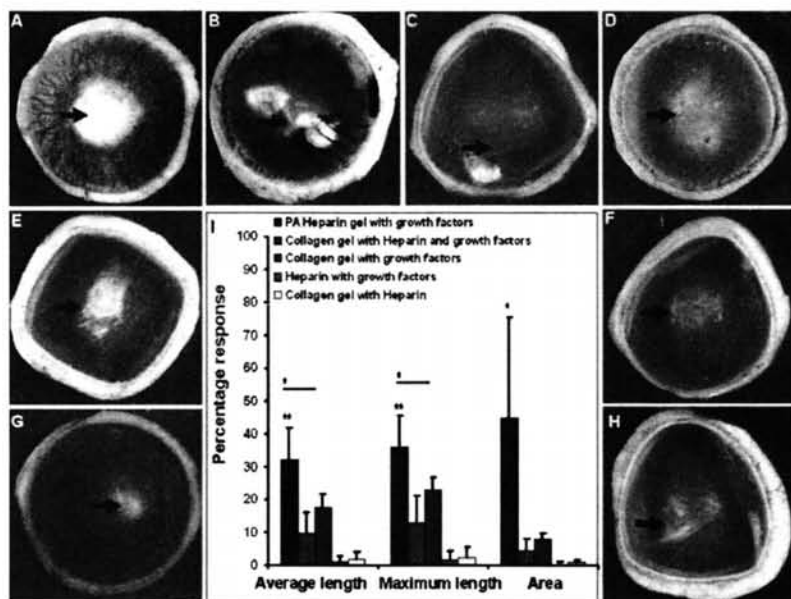


图1.7 PA超分子纳米纤维应用于小鼠角膜中血管再生^[46]。

多级有序的超分子聚合物还有一个重要的研究领域： π -共轭体系的自组装^[48]。在盘状、线性或其他单体中引入共轭基团，自组装之后的有序体系即具备了一定的光、电功能。超分子自组装体在有机半导体光电材料领域具有独特的优势：超分子的自修复可以有效减少缺陷，而且有序的结构常常可以提升载流子迁移率^[49]；纳米线、纳米管具有各向异性的性能，可以作为低维材料^[50]；纳米尺度下分子之间的耦合还可以带来其它独特的性能^[51]。至今， π -共轭超分子聚合物体系应用在有机发光二极管，有机场效应晶体管和有机的光伏领域的报道都不少^[36,49,52,53]。东京大学的Aida课题组发现双亲性六苯并蒽类分子可以随溶剂条件改变而自组装成纳米纤维或纳米管^[54]。六苯并蒽是一个电子给体，在此基础上，他们再在末端加上了一个三硝基苄酮的受体基团，如图1.8所示，通过调节溶剂可以自组装成

纳米管p-n结。这种纳米管在光照下可以快速产生载流子并具有优良的迁移性能^[55]。有趣的是，同样分子自组装成的纳米纤维由于产生了近距离电荷转移作用而不具备光电性能。



图1.8 超分子纳米管p-n结及其光伏性能曲线^[36,55]。

1. 2. 3 超分子聚合机理

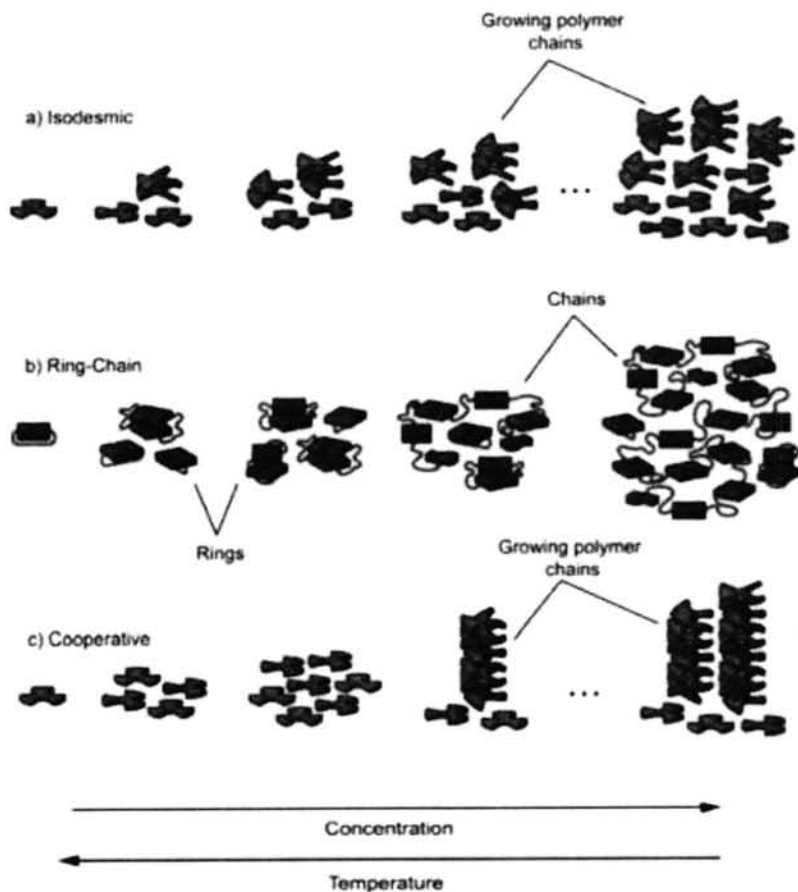


图1.9 超分子聚合机理^[5]。

前面简单介绍了超分子聚合物的发展、应用及其优点。正如高分子有链式聚合、逐步聚合等不同聚合方式，超分子聚合也有不同的途径。要从根本上认识超分子聚合，必须了解其机理。如图 1.9，目前最主流的观点认为，从热力学上讲，超分子聚合有三种机理：等活性增长 (isodesmic)、协同增长(cooperative)、环-链 (ring-chain) 机理^[5,6]。下面将分别对这三种机理进行介绍，结合本论文工作，我们主要从浓度因素方面进行介绍。对于同一机理，超分子聚合随浓度增大和随温度降低的路径大体是相同的。

1.2.3.1 等活性增长机理

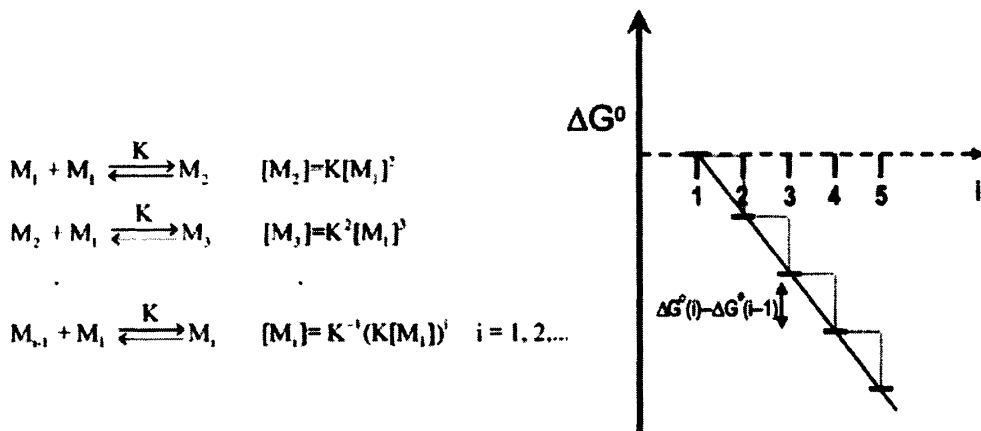


图1.10 等活性增长方程式及其吉布斯自由能变化。

等活性增长 (isodesmic) 机理，也称等 K (equal K) 机理。如图 1.10，这一机理认为每生长一个单体的结合常数 K 是相同的，其吉布斯自由能具有相同程度的降低。等活性增长类似于高分子里逐步聚合的缩聚反应，同样，它也遵从 Flory 的官能团等活性的理论^[56]。我们知道，逐步聚合必须达到很高的反应程度才能生成较高分子量的聚合物，并且高分子的分子量分布也较宽。等活性增长的超分子聚合物体系也具有同样的特征。定义体系内聚集体分数为 ϕ ，则

$$\phi = (C_t - [M_1]) / C_t$$

其中 $[M_1]$ 为单体浓度， C_t 为单体初始浓度。结合增长方程式，使用统计学方法可以推导出体系剩余单体浓度、初始浓度和平衡常数之间的关系^[57]。

$$K[M_1] = 1 + \frac{1}{2KC_t} - \left(\frac{1}{KC_t} + \frac{1}{4(KC_t)^2} \right)^{1/2}$$

又有，

$$\phi = 1 - \frac{K[M_1]}{KC_t}$$

由此可作出 ϕ 随无量纲浓度 KC_t 变化曲线, 如图 1.11a。体系的数均和重均聚合度为:

$$DP_n = \frac{1}{1 - K[M_1]}$$

$$DP_w = \frac{1 + K[M_1]}{1 - K[M_1]}$$

两者之比可得到多分散指数 PDI 为:

$$PDI = 1 + K[M_1]$$

三者随浓度变化曲线为图 1.11b 所示。

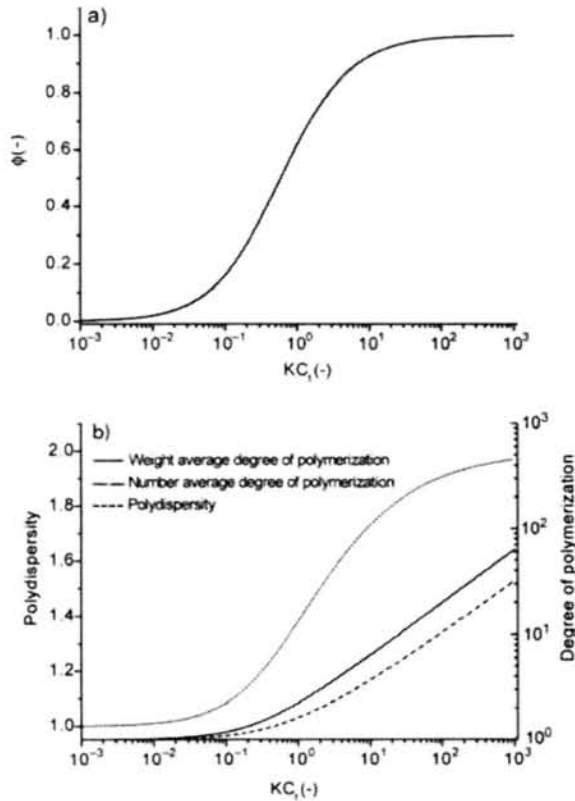


图1.11 等活性增长聚集分数等因素随浓度变化曲线。

可以看出, 等活性超分子聚合体系内随着浓度增长而发生逐步的增长, 不存在突变的临界浓度 (同样没有临界温度) 点。当 KC_t 值很大时, 也就是结合常数

和浓度很大时,才会有可观的高聚合度链段生成。Meijer 等认为,要达到类似于传统高分子材料的加工性能,一般自组装的结合常数 K 需要在 10^6 M^{-1} 以上。

1.2.3.2 协同增长机理

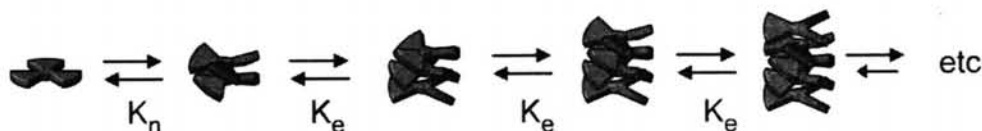


图1.12 协同增长(成核-生长)示意图,二聚体成核为例。

协同增长 (Cooperative) 机理,也称成核-生长 (Nucleation-elongation) 机理。不同于等活性增长,协同增长具有两个不同的结合常数,即成核部分结合常数 K_n 和生长部分结合常数 K_e 。 n 可以为大于等于 2 的任意整数,表示核由 n 个单体组成。为简化起见,这里只以二聚体成核为例介绍。图 1.12 和 1.13 均为以二聚体成核为例,该机理的生长示意图和吉布斯自由能变化图。定义协同因子 σ 表示协同性大小,一般情况下,典型的成核-生长, $\sigma < 1$, $K_n < 1$ 。即成核过程体系吉布斯自由能是增加的,是一个非自发过程。

$$\sigma = K_n / K_e$$

显然,从广义上考虑,等活性超分子聚合其实可以看成 $\sigma = 1$ 的特例。

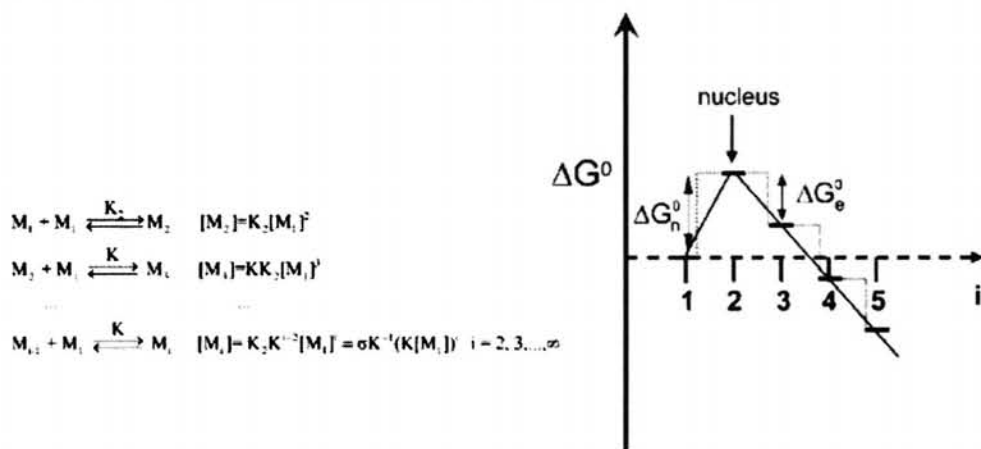


图1.13 协同增长方程式及其吉布斯自由能变化,二聚体成核为例。

同样,可以推导出体系单体浓度、初始浓度和平衡常数之间的关系^[57,58]。

$$KC_t = (1 - \sigma)K[M_1] + \frac{\sigma K[M_1]}{(1 - K[M_1])^2}$$

由于多了一个变量 σ ，我们无法直接得到聚集体分数 ϕ 的表达式。但是对于固定的 σ 值，可以作 $K[M_1]$ 对 KC_t 的曲线，如图 1.14 所示。

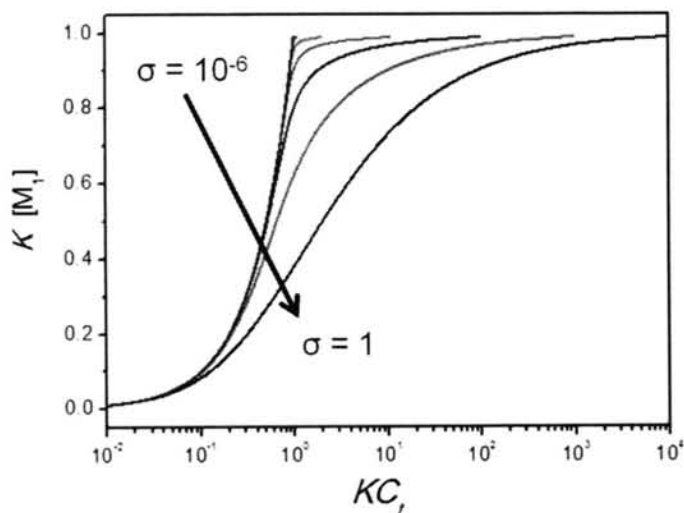


图1.14 $K[M_1]$ 对 KC_t 的曲线，从左到右， $\sigma = 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1$ 。

再由，

$$\phi = 1 - \frac{K[M_1]}{KC_t}$$

即可作出 ϕ 随 KC_t 变化曲线，如图 1.15。

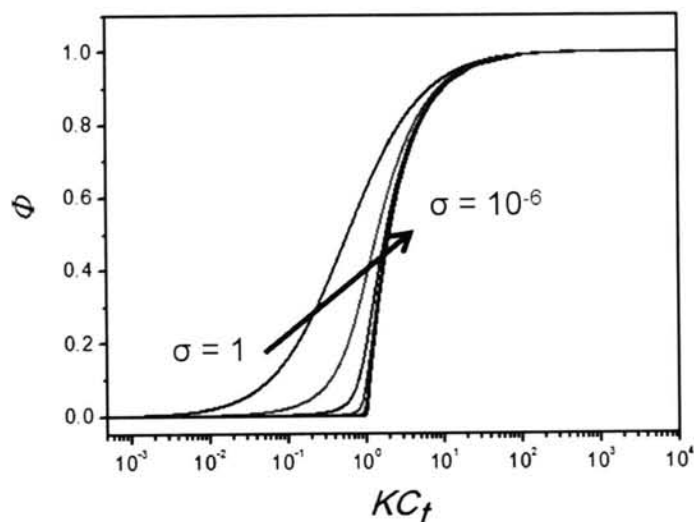


图1.15 ϕ 对 KC_t 的曲线，从右到左， $\sigma = 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1$ 。

协同增长机理下的数均、重均分子量等参数表达式也更为复杂，这里就不列

出。由图 1.15 可知,这种聚合方式存在着一个临界浓度(同样也有临界温度),典型的协同增长模式下,当突破了临界浓度之后,超分子聚合物的分子量急速上升。对于这种机理,不存在完全类似的高分子聚合方式。但是,生物上却有很多协同超分子聚合的例子,如肌动蛋白、鞭毛蛋白和一些病毒的自组装^[59-61]。相对于等活性增长,协同增长可以有效构建大分子量的超分子聚合物,避免低聚物的产生。但是,同时必须注意,这种机理下分子量的分布是双峰结构的,因为体系内始终存在着有一部分未完全成核的分子,而一旦成核其分子量就会以较快的速度生长,如图 1.16 所示。

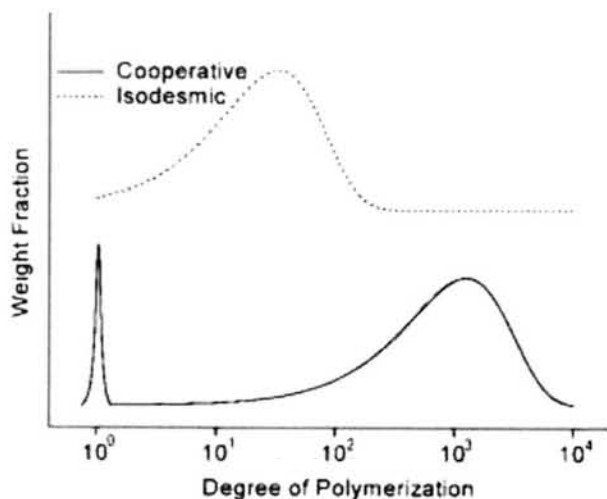


图1.16 等活性和协同增长模式下的分子量分布简要示意图。

1. 2. 3. 3 环-链增长机理

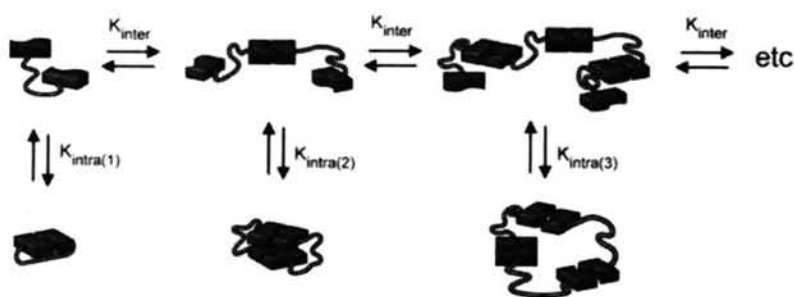


图1.17 环-链增长模式简要示意图。

环-链机理用于描述存在着环和链两种超分子聚合物的特殊体系,一般这种体系使用的都是带有长链柔性间隔的双端基单体,对于刚性的盘形或线型分子,是不会生成环状物的。本论文体系不会涉及环-链增长模式,因此这里只对其进行简单介绍。其实,在分子合成领域经常会设计到环状分子的生成,早在 1933

年就有了相关研究^[62]。高分子由于其分子量很大，共价键的作用也很大，因而有很多情况下环的生成不仅是热力学的作用，也存在动力学因素^[63,64]。而超分子聚合作用力是动态可逆的，所以完全遵从热力学平衡。图 1.17 所示为环-链增长模式的简要示意图，可见其存在着环化与链增长之间的平衡。一般来说，柔性的连接基团才能保证成环，较低的浓度保证分子内接触概率大于分子间接触，也是成环的关键。如图 1.18 所示，环-链生长机理也存在着临界浓度，当低于此浓度时，生成环状产物，而高于此浓度下，环状产物不再增长，而主要生成链式产物。

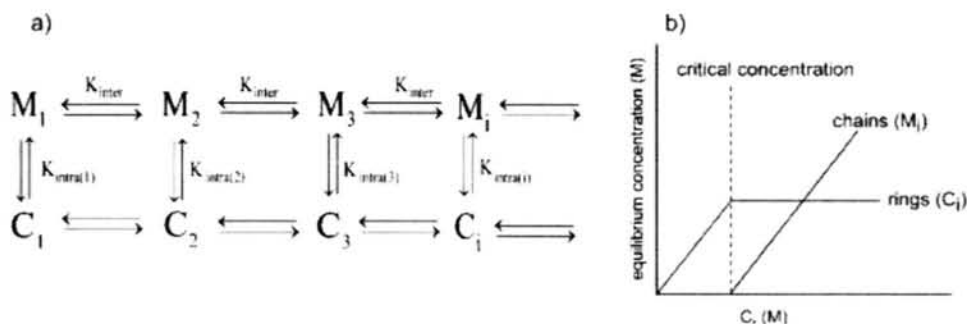


图1.18 a) 环-链增长方程式，b) 链和环随浓度增大示意图。

1.2.4 一维柱状超分子聚合物堆积方式：H 和 J 聚集

π 共轭体系自组装生成一维柱状纳米纤维和纳米管等超分子聚合物时，常常会涉及到的一个问题是分子的堆积方式：H 聚集和 J 聚集。这两种聚集方式最早是从研究染料分子的聚集态结构而提出的^[65]。两个名称的来源与聚集态下染料溶液的吸收谱的位移有关，吸收蓝移(hypsochromic)称 H 聚集，红移(bathochromic)则称为 J 聚集(因为第一个研究红移现象的科学家名字是 Jelly)。如图 1.19 所示，H 聚集体倾向于面对面堆砌，分子间几乎没有发生倾斜，而 J 聚集体一般情况下更倾向于以头对尾的方式堆砌，分子之间的倾斜角度较大。有研究者认为 H 聚集和 J 聚集之间的临界倾斜角度大致在 32° 左右^[66]。然而，定义一个体系到底是哪种聚集方式，更多的还是来自于测量到的吸收谱的位移情况。

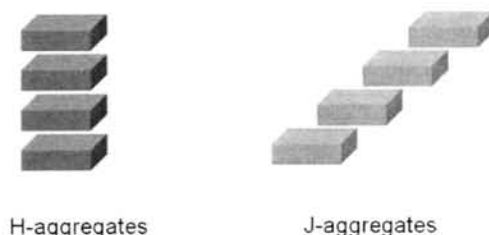


图1.19 H和J聚集体堆积方式示意图。

H聚集和J聚集除了堆积方式不同会产生不同结构外,还有一个很重要的区别就是光谱学的区别。H聚集引起吸收光谱蓝移外,大多数情况下,还会导致荧光发光效率的急剧降低甚至消失。J聚集的吸收谱通常会在长波方向出现一个红移的很尖锐的新吸收带,也称J吸收带。J聚集最诱人的性质就是,体系可以有效地离域化和传递激子,荧光量子产率也会取得较大提升,由此可以克服聚集引发的荧光淬灭而应用于许多有机光电材料体系中^[67]。

关于H和J聚集不同的光谱学性质,可以由激子理论描述,如图1.20所示^[68,69]。把单分子看出一个偶极了,两个分子之间堆积则是两个偶极子之间的作用,由此分裂成两个能级 S_1 和 S_2 。当发生H聚集时,偶极子面对面堆积,两者同向相互排斥得到能量增高的轨道,而偶极子反向则能量降低的轨道。相反,当发生J聚集时,由于是头尾堆积,偶极子同向时反而得到降低能量的轨道,而反向时发生排斥得到升高能量的轨道。当发生光谱跃迁时,偶极矩为零时禁阻,所以只有H聚集的 S_2 轨道和J聚集的 S_1 轨道发生跃迁是允许的。由此,H聚集跃迁能量增大,吸收谱发生蓝移,J聚集跃迁能量降低,吸收谱发生红移。

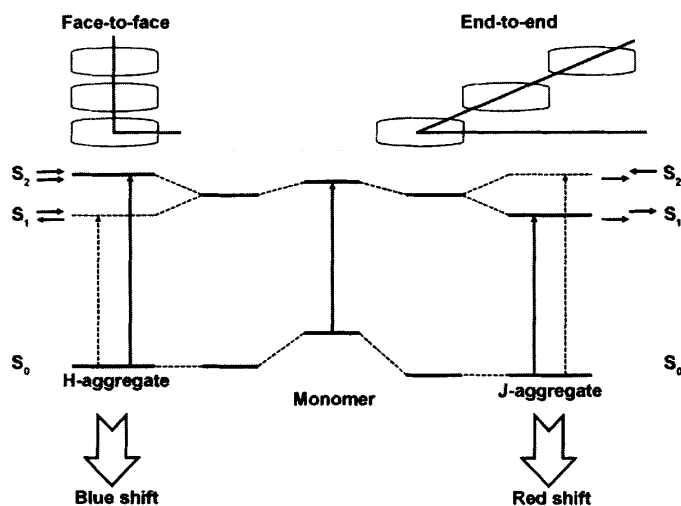


图1.20 H和J聚集光谱变化的激子理论示意图。

在 π 共轭体系自组装领域,目前还没有很好的预测自组装生成H聚集或J聚集的方法。由于超分子作用力的能量低,H和J聚集之间的能量差别也很小,极其微小的变化都有可能引起超分子聚集方式的改变。例如,分子构型的异构改变^[70]、取代基团的不同^[71]、烷基链的分支化^[72]等微弱的结构改变均能导致自组装方式在H和J聚集之间改变,甚至同一分子在动力学作用下也会存在两种聚集态之间的相互转化^[73]。相反,研究者常常是通过吸收和荧光光谱学的变化推知聚集方式,从而了解分子之间的堆积方式。

1.3 金属基超分子凝胶

1.3.1 超分子凝胶

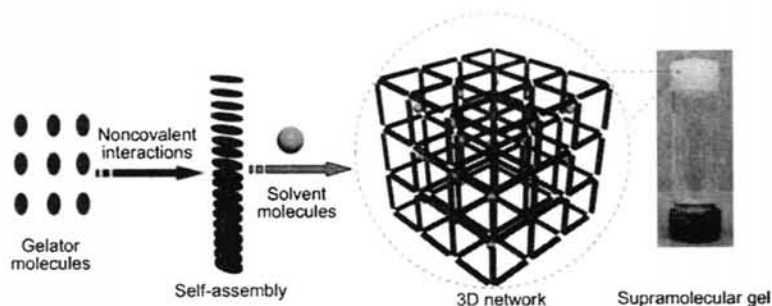


图1.21 小分子凝胶因子自组装成超分子凝胶的简要示意图^[75]。

超分子凝胶正是一个典型的超分子聚合物体系。使用超分子作用力聚合以及物理交联，由仅数百分子量的小分子一样可以得到凝胶。事实上，在我们的生活中凝胶无处不在，例如生物体大部分就是水凝胶结构。对于凝胶的判断要比定义容易的多，一般，具有像果冻那样的外观并且装入瓶中具有倒置稳定性即可认为是凝胶^[8]。直到1974年，Flory才对凝胶体系进行了定义：连续结构并且在分析时间内不发生变化，具有固体的流变学性质^[74]。早期的凝胶研究大部分是关于聚合物体系，尽管很多聚合物凝胶体系的凝胶化驱动力来源于超分子物理交联。直到近二三十年来，超分子化学的发展才带动了小分子凝胶体系的研究。如图1.21所示，超分子凝胶通常由小分子凝胶因子（gelator）和溶剂组成。通过各种非共价键作用，超分子聚合物编织成一个三维的网络而锁住溶剂分子形成凝胶。

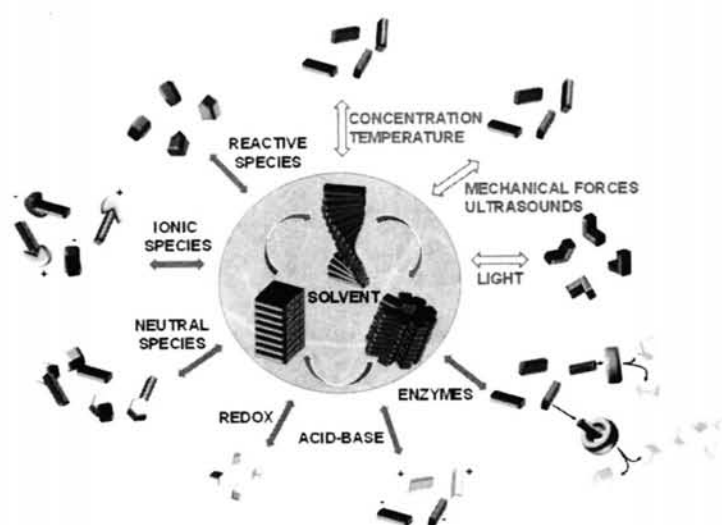


图1.22 超分子凝胶的各种环境响应性。

超分子凝胶最显著的特点就是其出色的环境响应性,如图1.22^[76]。前面提到过,超分子聚合物体系具有动态活性,可以对各种外界刺激作出响应。因而,不同于聚合物凝胶体系,超分子凝胶可以较容易地实现凝胶-溶液转变。此外,凝胶这种软物质体系还具有良好的加工性能。当使用的溶剂为水时,由于水凝胶体系与生物体的优异的相容性,还可以应用于生物、医药等领域。当凝胶因子为 π 共轭体系时,可以实现优良的光电性能,由此可以应用于有机光电领域。至今,超分子凝胶体系已经被研究应用于传感、药物释放、组织工程、伤口愈合、自组装模板、有机光电材料等多种领域^[8]。

1.3.2 金属基超分子凝胶

金属基超分子凝胶(supramolecular metallogels),顾名思义,就是含有金属元素的超分子凝胶体系。金属元素具有有机元素所不具备的众多优点,例如,光、电、磁、氧化还原等性能。金属元素众多,故而还具有极大的选择性。另外活性的金属-配体作用本身也是一种超分子作用力。依据金属元素的不同作用,金属基超分子凝胶可简单分为两类^[77]: 1.使用金属-配体作用,把金属元素和配体按一定比例混合,配位键作用使体系凝胶化; 2.使用具有完好结构的金属配合物作为凝胶因子,通过其他超分子作用力形成凝胶。显然,两者的主要区别在于体系中凝胶因子是否具有完好定义的结构。

第一种金属基凝胶中大部分使用了多齿配体和金属多点配位形成网络,它们还有另外一个名称:配位聚合物凝胶(coordination polymer gels)^[78]。由于配体含有多点可以配位,加入金属离子可以通过配位键形成二维或三维的超分子聚合物结构,如果条件适当即可发生凝胶化。例如,Rowan等人使用双中心配体和两种金属离子作用构筑交联结构的超分子聚合物体系,成功得到具有多重响应性和丰富光谱学性能的超分子凝胶^[79]。如图1.23, Co^{2+} 和 Zn^{2+} 用以配位形成线型超分子聚合物,镧系离子充当交联离子以形成网络结构。

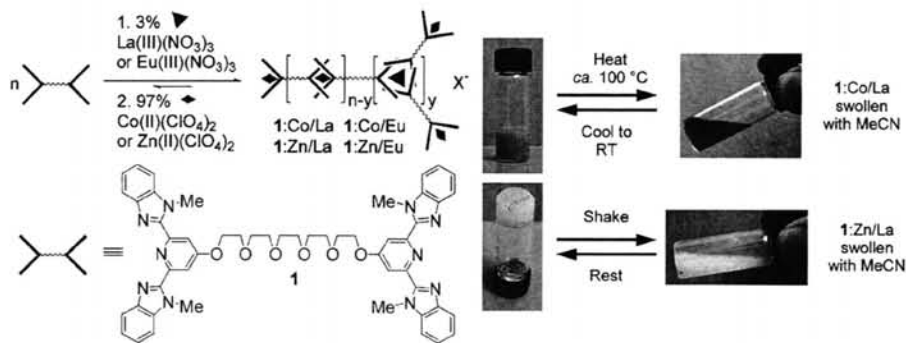


图1.23 Rowan等人构筑的超分子配位聚合物凝胶体系。

第二种超分子凝胶使用了完好结构的配合物凝胶因子。构建这种凝胶体系,首先就是合成配合物凝胶因子,然后其自组装成凝胶的过程与非金属超分子凝胶类似。例如, Aida 课题组设计合成了如图 1.24 所示的 Au(I) 配合物盘形分子,该分子可以通过柱状堆积成一维超分子聚合物而凝胶化^[80]。重要的是,自组装过程中涉及 Au-Au 作用,这种金属-金属作用可以发出红色的磷光。通过在凝胶和溶液中分别加入银离子影响 Au-Au 作用,体系还可以实现绿色和蓝色两种发光状态。由此,这种超分子体系可以实现红绿蓝三基色发光及其之间的可逆切换。

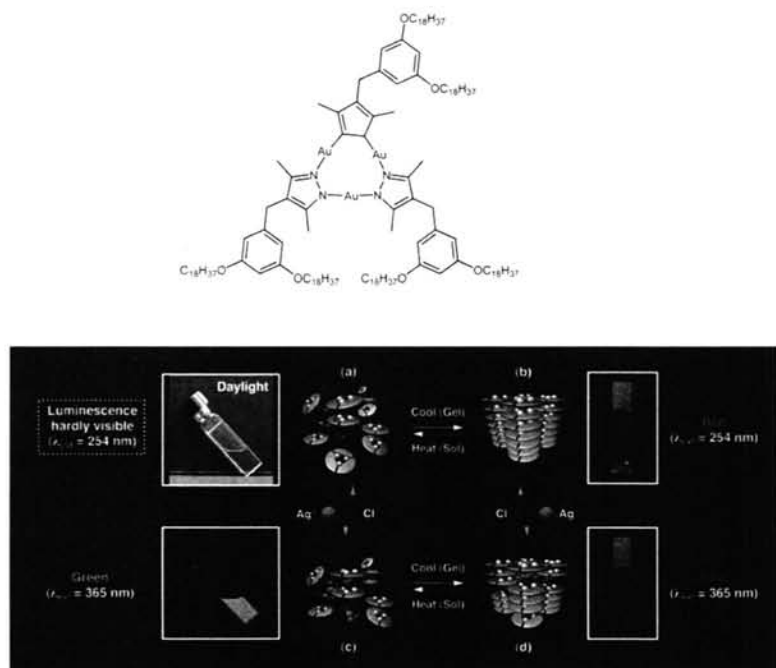


图1.24 基于Au(I)盘形配合物的超分子凝胶体系^[80]。

这两种体系各有优缺点,第一种制备相对简单,但是有时结构不大明确而不利于研究,第二种结构精确,但是制备有时相对复杂。同时,在很大程度上,金属-配位键的种类也决定了构筑的超分子凝胶属于哪一类。例如, Co²⁺和 Zn²⁺等离子与含氮配体的配位键具有相当大的动态活性,要合成它们的稳定结构的配合物实属不易,所以常常使用第一种方法制备超分子凝胶。而 Pt²⁺、Au⁺等金属离子形成的配位键具有更高的惰性,由此可以制备出性质较为稳定的配合物分子,所以由它们所构筑的超分子凝胶大部分属于第二类体系。

1.3.3 铂基超分子凝胶

在众多金属基凝胶中, d⁸ 电子构型的 Pt²⁺配合物引起了研究者格外的关注。Pt²⁺配合物具有优异的发光性能^[81],而且其平面四方配位结构非常有利于超分子

作用。尽管对于铂配合物聚集结构的研究可以追溯到一百多年前，将其用于构筑超分子凝胶到十年前才开始。Shinkai 等人首次研究了铂的羟基喹啉配合物超分子凝胶，发现其凝胶和溶液状态下的颜色和光谱性质有很大差异。基于光谱和电镜研究结果，他们认为配合物凝胶因子自组装形成了 J 聚集体，并且凝胶结构能很好地阻止铂配合物三重态发光的淬灭^[82]。由此，他们还将 Pt^{2+} 与 Pd^{2+} 、 Cu^{2+} 配合物进行了对比研究^[83]。所有的配合物凝胶因子结构如图 1.25 所示。

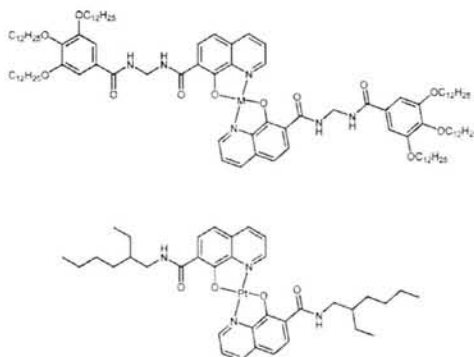


图1.25 Shinkai等合成的超分子凝胶因子。M = Pt, Pd, Cu。

Pt^{2+} 配合物超分子凝胶因子中最著名的当属三联吡啶铂类配合物，这一类配合物可以通过协同的 π - π 和 Pt-Pt 作用自组装成一维超分子聚合物，Pt-Pt 作用引发长波方向的金属-金属向配体电荷转移 (MMLCT) 吸收带，由此可以带来优异的发光性质。Ziessel 等人制备了如图 1.26 所示的三联吡啶铂配合物凝胶因子，该分子可以通过 π - π 和 Pt-Pt 联合作用柱状堆积成纳米纤维，聚集态下的发光性能和单体的发光性能有着很大的区别，830 nm 处的磷光来源于聚集态下的 $^3\text{MMLCT}$ 发射^[84]。

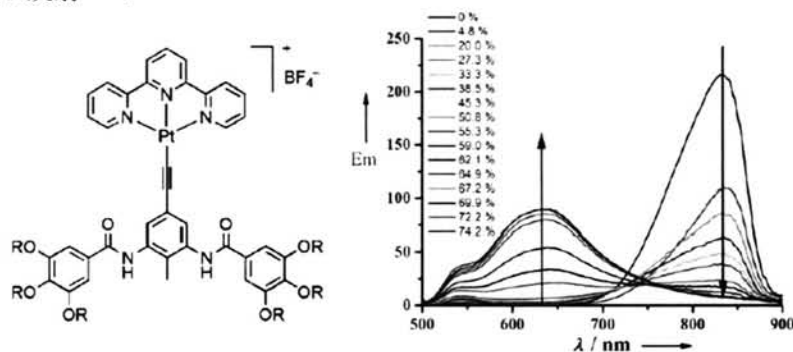


图1.26 Ziessel等合成的凝胶因子结构及其磷光发光性能随溶剂组成变化。

就在同一时间，Yam 课题组也报道了如图 1.27 所示结构的凝胶因子^[85]。在凝胶状态下， π - π 和 Pt-Pt 作用的增强带来了体系颜色的显著变化。由于 Pt-Pt 作

用和减弱的非辐射衰减,溶液却不发光而凝胶状态下却有³MMLCT发射。此后, Yam, Che, De Cola 等课题组对这一类吡啶炔铂配合物凝胶体系进行了系统地后续研究^[86-93]。协同的 π - π 和Pt-Pt作用以及丰富的光谱学性质是这些体系的共性。

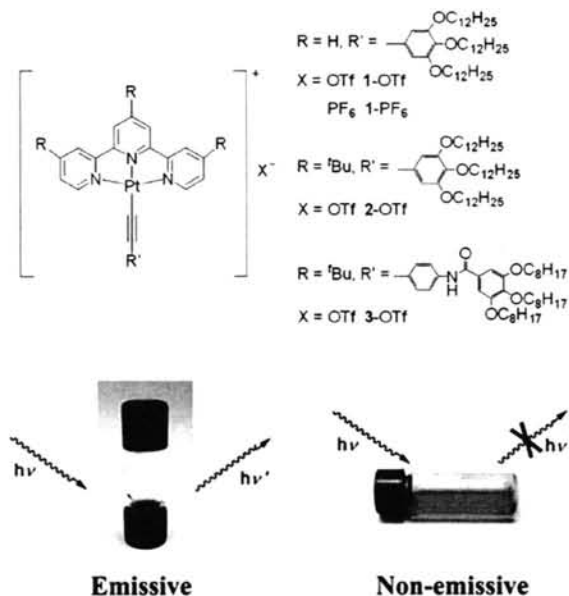


图 1.27 Yam 等合成的凝胶因子结构及其凝胶和溶液发光性质区别。

除了联吡啶炔铂类配合物凝胶因子,近几年来,线型棒状的铂基凝胶因子也受到了关注。Schanze 等人制备了两端带长链烷基的双核二炔铂凝胶因子,其结构如图 1.28 所示^[94]。这种配合物在正己烷中可以凝胶化,电镜和光谱学研究表明其形成了 H 聚集体。作者还对这种体系发光机理进行了详细的研究。Yang 和 Wang 等人也制备了类似的含膦反式二炔铂凝胶因子,除却金属中心相同,这些分子也均含有刚性的棒状中心和柔性的烷基链外围^[95-99]。通过光谱和电镜等研究方法,它们的自组装机理、光谱性质以及相关应用得到了充分的研究。

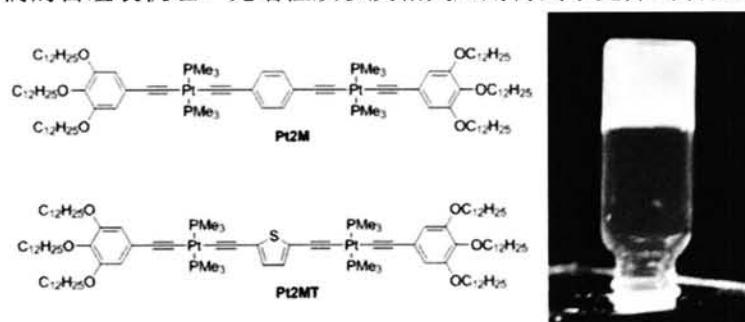


图 1.28 双核二炔铂线型棒状凝胶因子结构及其凝胶状态优异的光致发光性质。

以上讨论的大部分为含有炔基作为配体的铂基配合物。事实上,还有一类简单的构筑棒状结构铂配合物的方法,即将单吡啶配体和二氯化铂前驱体反应即可得到反式双吡啶二氯化铂系列分子。尽管反式双吡啶二氯化铂基团是一个完美的棒状结构,并且制备相对简单,但是直到近2013年才有其相似的双吡啶二氯化钯类凝胶因子的研究报告^[100]。Fernández课题组合成了苯撑乙炔吡啶类单齿含氮配体,由此制备的双吡啶二氯化钯配合物可以有效地凝胶化非极性溶剂。使用变温紫外可见光谱和密度泛函分子模拟等方法研究表明,这种分子自组装过程中包含着Pd-Pd金属-金属作用。其后他们又制备了类似的铂基两亲配合物,如图1.29所示^[101]。这种配合物可以在水中自组装形成水凝胶,如图1.30的单晶结构表明,在水中,由于外围乙二醇链段之间的结晶作用,聚集体中不再有金属-金属作用, π - π 堆积和C-H \cdots X(X=Cl, O)氢键是自组装的主要驱动力。

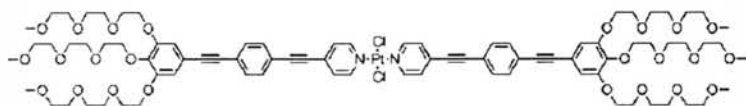


图 1.29 两亲性反式双吡啶二氯化铂凝胶因子结构式。

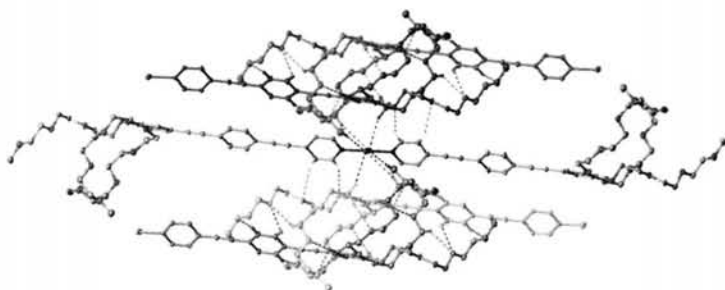


图 1.30 两亲性反式双吡啶二氯化铂凝胶因子的单晶结构。

1.4 研究方案与论文结构

超分子聚合物和铂基超分子凝胶的种种优点强烈地激发了我们的研究兴趣,由此,我们主要针对反式双吡啶二氯化铂这一类新型凝胶因子开展了一系列工作。我们系统研究了以下变量的影响:配体的结构变化;铂和钯金属中心的变化;有金属和没有金属凝胶因子的变化。对于超分子凝胶,主要使用紫外可见光谱、荧光光谱、核磁共振、X射线散射和吸收、扫描和透射电镜、流变学等一系列方法研究其超分子聚合机理及性质。本论文工作的结构具体分为四部分,如下:

1. 分子的制备与表征。基于酰基化、钯催化偶联等反应设计制备了一系列

凝胶因子。这些分子在结构上均属于线型棒状并且在两端带有长烷基链，其中带有金属元素的都是反式双吡啶二氯化铂、钯基团，所包含的主要的变量有：金属元素、配体共轭基团大小、链接基团等因素。

2. 系统研究了两个简单结构的含有同族贵金属元素（铂、钯）配合物凝胶因子的自组装性质的异同点。由于这两个钯和铂配合物唯一的不同点就在于金属中心，通过对比研究这两个体系可以对其自组装机理与金属中心的关系有更深层的认识，由此可以认识到铂金属中心的优势所在。

3. 对比了酯基和酰胺基这两个常用连接基团对具有较大共轭基团的铂配合物凝胶因子自组装性质的影响。通过研究两者超分子聚合机理以及堆积方式的异同点，可以深入了解酯基和酰胺基这两个连接基团对构筑超分子凝胶材料的影响。

4. 将不含金属中心的类似的棒状线型结构分子与铂配合物凝胶因子对比。通过研究两者超分子聚合机理、堆积方式以及光谱学性质异同点，可以了解铂元素的引入对于这一类超分子凝胶体系性质的影响，由此认识到其优势和劣势所在。

通过上述这些工作，我们希望能对铂基超分子聚合物领域有所推动。目前，关于反式双吡啶二氯化铂类凝胶因子的报道还非常少，我们的研究有助于深入认识这一类新型铂基超分子配合物体系。对连接基团、金属中心等影响因素的研究对于构筑超分子聚合物体系还具有广泛的借鉴意义，而不仅仅限于铂基体系。另外，对于超分子聚合机理的各种研究方法，尤其是一些基于同步辐射的新方法也对于该领域有重要的参考价值。

1.5 参考文献

- [1] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1987/lehn-lecture.html.
- [2] Lehn J. 1995. *Supramolecular Chemistry-concepts and perspectives* [M], Wiley-VCH.
- [3] 罗勤慧。2009。大环化学—主-客体化学和超分子 [M]。科学出版社。
- [4] Service R. How far can we push chemical self-assembly [J]. *Science* 2005, 309: 95.
- [5] De Greef T, Smulders M, Wolfs M, Schenning A, Sijbesma R, Meijer E. *Supramolecular Polymerization* [J]. *Chem. Rev.* 2009, 109: 5687–5754.
- [6] De Greef T, Meijer E. *Supramolecular Polymers* [J]. *Nature* 2008, 453: 171-173.
- [7] Dastidar P. *Supramolecular gelling agents: can they be designed* [J]? *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37: 2699-2715.
- [8] Piepenbrock M, Lloyd G, Clarke N, Steed J. *Metal- and Anion-Binding Supramolecular Gels* [J]. *Chem. Rev.* 2010, 110: 1960–2004.
- [9] Fouquey C, Lehn J, Levelut A. *Molecular recognition directed self-assembly of supramolecular liquid crystalline polymers from complementary chiral components* [J].

- Adv. Mater. 1990, 2: 254-257.
- [10] Sijbesma R, Beijer F, Brunsveld L, Folmer B, Hirschberg J, Lange R, Lowe J, Meijer E. Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding [J]. Science 1997, 278: 1601-1604.
- [11] Beijer F, Brunsveld L, Meijer E, Sijbesma, R. Supramolecular polymer [P]. Patent number WO9814504, 1998.
- [12] Folmer B, Sijbesma R, Versteegen R, van der Rijt J, Meijer E. Supramolecular Polymer Materials: Chain Extension of Telechelic Polymers Using a Reactive Hydrogen-Bonding Synthron [J]. Adv. Mater. 2000, 12: 874-878.
- [13] Bosman A, Sijbesma R, Meijer E. Supramolecular Polymers at work [J]. Mat. Today. 2004, 34-39.
- [14] <http://www.suprapolix.com/>.
- [15] Huang F, Scherman O. Supramolecular Polymers [J]. Chem. Soc. Rev. 2012, 41: 5879-5880.
- [16] Avestro A, Belowich M, Stoddart J. Cooperative self-assembly: producing synthetic polymers with precise and concise primary structures [J]. Chem. Soc. Rev. 2012, 41: 5881-5895.
- [17] Vukotic V, Loeb S. Coordination polymers containing rotaxane linkers [J]. Chem. Soc. Rev. 2012, 41: 5896-5906.
- [18] Guo D, Liu Y. Calixarene-based supramolecular polymerization in solution [J]. Chem. Soc. Rev. 2012, 41: 5907-5921.
- [19] Liu Y, Wang Z, Zhang X. Characterization of supramolecular polymers [J]. Chem. Soc. Rev. 2012, 41: 5922-5932.
- [20] Hu J, Zhang G, Liu S. Enzyme-responsive polymeric assemblies, nanoparticles and hydrogels [J]. Chem. Soc. Rev. 2012, 41: 5933-5949.
- [21] Li S, Xiao T, Lin C, Wang L. Advanced supramolecular polymers constructed by orthogonal self-assembly [J]. Chem. Soc. Rev. 2012, 41: 5950-5968.
- [22] Mai Y, Eisenberg A. Self-assembly of block polymers [J]. Chem. Soc. Rev. 2012, 41: 5969-5985.
- [23] Jin H, Huang W, Zhu X, Zhou Y, Yan D. Biocompatible or biodegradable hyperbranched polymers: from self-assembly to cytomimetic applications [J]. Chem. Soc. Rev. 2012, 41: 5986-5997.
- [24] Li Y, Wang X, Sun J. Layer-by-layer assembly for rapid fabrication of thick polymeric films [J]. Chem. Soc. Rev. 2012, 41: 5998-6009.

- [25] Feng X, Ding X, Jiang D. Covalent organic frameworks [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41: 6010-6022.
- [26] Chapman R, Daniai M, Koh M, Jolliffe K, Perrier S. Design and properties of functional nanotubes from the self-assembly of cyclic peptide templates [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41: 6023-6041.
- [27] Yan X, Wang F, Zheng B, Huang F. Stimuli-responsive supramolecular polymeric materials [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41: 6042-6065.
- [28] Zhang H, Liu Y, Yao D, Yang Bai. Hybridization of inorganic nanoparticles and polymers to create regular and reversible self-assembly architectures [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41: 6066-6088.
- [29] Buerkle L, Rowan S. Supramolecular gels formed from multi-component low molecular weight species [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41: 6089-6102.
- [30] Tong W, Song X, Gao C. Layer-by-layer assembly of microcapsules and their biomedical applications [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41: 6103-6124.
- [31] Cantekin S, de Greef T, Palmans A. Benzene-1,3,5-tricarboxamide: a versatile ordering moiety for supramolecular chemistry [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41: 6125-6137.
- [32] Kirkorian K, Ellis A, Twyman L. Catalytic hyperbranched polymers as enzyme mimics; exploiting the principles of encapsulation and supramolecular chemistry [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41: 6138-6159.
- [33] Wu D, Zhang F, Liang H, Feng X. Nanocomposites and macroscopic materials: assembly of chemically modified graphene sheets [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41: 6160-6177.
- [34] Liu Z, Qiao J, Niu Z, Wang Q. Natural supramolecular building blocks: from virus coat proteins to viral nanoparticle [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41: 6178-6194.
- [35] Appel E, Barrio J, Loh X, Scherman O. Supramolecular polymeric hydrogels [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41: 6195-6214.
- [36] Aida T, Meijer E, Stupp S. Functional Supramolecular Polymers [J]. *Science* 2012, 335: 813-817.
- [37] Dong S, Luo Y, Yan X, Zheng B, Ding X, Yu Y, Ma Z, Zhao Q, Huang F. A Dual-Responsive Supramolecular Polymer Gel Formed by Crown Ether Based Molecular Recognition [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50: 1905-1909.
- [38] Cordier P, Tournilhac F, Soulié-Ziakovic C, Leibler L. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly [J]. *Nature* 2008, 451: 977-980.
- [39] Mynar J, Aida T. Materials science: The gift of healing [J]. *Nature* 2008, 451: 895-896.
- [40] Burattini S, Greenland B, Merino D, Weng W, Seppala J, Colquhoun H, Hayes W,

- Mackay M, Hamley I, Rowan S. A healable supramolecular polymer blend based on aromatic π - π stacking and hydrogen-bonding interactions [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132: 12051-12058.
- [41] Burnworth M, Tang L, Kumpfer J, Duncan A, Beyer F, Fiore G, Rowan S, Weder C. Optically healable supramolecular polymers [J]. *Nature* 2011, 472: 334-338.
- [42] Zhang M, Xu D, Yan X, Chen J, Dong S, Zheng B, Huang F. Self-Healing Supramolecular Gels Formed by Crown Ether Based Host-Guest Interactions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51: 7011-7015.
- [43] Wojtecki R, Meador M, Rowan S. Using the dynamic bond to access macroscopically responsive structurally dynamic polymers [J]. *Nat. Mater.* 2011, 10: 14-27.
- [44] Hartgerink J, Beniash E, Stupp S. Self-Assembly and Mineralization of Peptide-Amphiphile Nanofibers [J]. *Science* 2001, 294: 1684-1688.
- [45] Hartgerink J, Beniash E, Stupp S. Peptide-amphiphile nanofibers: A versatile scaffold for the preparation of self-assembling materials [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2002, 99: 5133-5138.
- [46] K. Rajangam, Behanna H, Hui M, Han X, Hulvat J, Lomasney J, Stupp S. Heparin Binding Nanostructures to Promote Growth of Blood Vessels [J]. *Nano Lett.* 2006, 6: 2086-2090.
- [47] Spoerke E, Anthony S, Stupp S. Enzyme Directed Templating of Artificial Bone Mineral [J]. *Adv. Mater.* 2009, 21: 425-430.
- [48] Hoeben F, Jonkheijm P, Meijer E, Schenning A. About Supramolecular Assemblies of π -Conjugated Systems [J]. *Chem. Rev.* 2005, 105: 1491-1546.
- [49] Kato T, Yasuda T, Kamikawa Y, Yoshio M. Self-assembly of functional columnar liquid crystals [J]. *Chem. Commun.* 2009, 729-739.
- [50] Schenning A, Meijer E. Supramolecular electronics; nanowires from self-assembled p -conjugated systems [J]. *Chem. Commun.* 2005, 3245-3258.
- [51] Babu S, Kartha K, Ajayaghosh A. Excited State Processes in Linear π -System-Based Organogels [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1: 3413-3424.
- [52] Laschat S, Baro A, Steinke N, Giesselmann F, Hägele C, Scalia G, Judele R, Kapatsina E, Sauer S, Schreivogel A, Tosoni M. Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46: 4832-4887.
- [53] Babu S, Prasanthkumar S, Ajayaghosh A. Self-Assembled Gelators for Organic Electronics [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51: 1766-1776.
- [54] Hill J, Jin W, Kosaka A, Fukushima T, Ichihara H, Shimomura T, Ito K, Hashizume T,

- Ishii N, Aida T. Self-Assembled Hexa-*peri*-hexabenzocoronene Graphitic Nanotube [J]. Science 2004, 304: 1481-1483.
- [55] Yamamoto Y, Fukushima T, Suna Y, Ishii N, Saeki A, Seki S, Tagawa S, Taniguchi M, Kawai T, Aida T. Photoconductive Coaxial Nanotubes of Molecularly Connected Electron Donor and Acceptor Layers [J]. Science 2006, 314: 1761-1764.
- [56] Flory P. Principles of Polymer Chemistry [M]. Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.
- [57] Zhao D, Moore J. Nucleation–elongation: a mechanism for cooperative supramolecular polymerization [J]. Org. Biomol. Chem. 2003, 1: 3471-3491.
- [58] Kaiser T, Stepanenko V, Würthner F. Fluorescent J-Aggregates of Core-Substituted Perylene Bisimides: Studies on Structure-Property Relationship, Nucleation-Elongation Mechanism, and Sergeants-and-Soldiers Principle [J]. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131: 6719–6732.
- [59] Corn E, Carlier M, Pantaloni D. Actin polymerization and ATP hydrolysis [J]. Science. 1987, 238: 638-644.
- [60] Abram D, Koffler H. In Vitro Formation of Flagella-like Filaments and Other Structures from Flagellin [J]. J. Mol. Biol. 1964, 9: 168-185.
- [61] Klug A. From Macromolecules to Biological Assemblies (Nobel Lecture) [J]. Angew. Chem., Int. Ed. 1983, 22: 565-582.
- [62] Hill J, Carothers W. Studies of Polymerization and Ring Formation. XX. Many-Membered Cyclic Esters [J]. J. Am. Chem. Soc. 1933, 55: 5031–5039.
- [63] Kricheldorf H, Schwarz G. Cyclic Polymers by Kinetically Controlled Step-Growth Polymerization [J]. Macromol. Rapid Commun. 2003, 24: 359-381.
- [64] Scott D. Equilibria between Linear and Cyclic Polymers in Methylpolysiloxanes [J]. J. Am. Chem. Soc. 1946, 68: 2294-2298.
- [65] Herz A. Aggregation of sensitizing dyes in solution and their adsorption onto silver halides [J]. Adv. Colloid Interface Sci. 1977, 8: 237–298.
- [66] Lydon J. Chromonic review [J]. J. Mater. Chem. 2010, 20: 10071–10099.
- [67] Würthner F, Kaiser T, Saha-Möller C. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials [J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50: 3376–3410.
- [68] McRae E, Kasha M. Enhancement of Phosphorescence Ability upon Aggregation of Dye Molecules [J]. J. Chem. Phys. 1958, 28: 721–722.
- [69] Zhu D, Xu W, Zhang L, Chang Y. The role of “disaggregation” in optical probe

- development [J]. Chem. Soc. Rev. 2014, 43: 2402-2411.
- [70] Yagai S, Goto Y, Lin X, Karatsu T, Kitamura A, Kuzuhara D, Yamada H, Kikkawa Y, Saeki A, Seki S. Self-Organization of Hydrogen-Bonding Naphthalene Chromophores into J-type Nanorings and H-type Nanorods: Impact of Regioisomerism [J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51: 6643 - 6647.
- [71] Das A, Ghosh S. Contrasting Self-Assembly and Gelation Properties among Bis-urea- and Bis-amide-Functionalised Dialkoxynaphthalene (DAN) π Systems [J]. Chem. Eur. J. 2010, 16: 13622 - 13628.
- [72] Ghosh S, Li X, Stepanenko V, Würthner F. Control of H- and J-Type π Stacking by Peripheral Alkyl Chains and Self-Sorting Phenomena in Perylene Bisimide Homo- and Heteroaggregates [J]. Chem. Eur. J. 2008, 14: 11343-11357.
- [73] Ogi S, Sugiyasu K, Manna S, Samitsu S, Takeuchi M. Living supramolecular polymerization realized through a biomimetic approach [J]. Nature Chem. 2014, 6: 188-195.
- [74] Flory P. Introductory lecture [J]. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1974, 57: 7-18.
- [75] Yu G, Yan X, Han C, Huang F. Characterization of supramolecular gels [J]. Chem. Soc. Rev. 2013, 42: 6697-6722.
- [76] Segarra-Maset M, Nebot V, Miravet J, Escuder B. Control of molecular gelation by chemical stimuli [J]. Chem. Soc. Rev. 2013, 42: 7086-7098.
- [77] Tam A, Yam V. Recent advances in metallo gels [J]. Chem. Soc. Rev. 2013, 42: 1540-1567.
- [78] Jung J, Lee J, Silverman J, John G. Coordination polymer gels with important environmental and biological applications [J]. Chem. Soc. Rev. 2013, 42: 924-936.
- [79] Beck J, Rowan S. Multistimuli, Multiresponsive Metallo-Supramolecular Polymers [J]. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125: 13922-13923.
- [80] Kishimura A, Yamashita T, Aida T. Phosphorescent Organogels via "Metallophilic" Interactions for Reversible RGB-Color Switching [J]. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127: 179-183.
- [81] Yam V, Wong K. Luminescent metal complexes of d^6 , d^8 and d^{10} transition metal centres [J]. Chem. Commun. 2011, 47: 11579-11592.
- [82] Shirakawa M, Fujita N, Tani T, Kaneko K, Shinkai S. Organogel of an 8-quinolinol platinum(II) chelate derivative and its efficient phosphorescence emission effected by inhibition of dioxygen quenching [J]. Chem. Commun. 2005, 4149-4151.
- [83] Shirakawa M, Fujita N, Tani T, Kaneko K, Ojima M, Fujii A, Ozaki M, Shinkai S.

- Organogels of 8-Quinololinol/Metal(II)-Chelate Derivatives That Show Electron- and Light-Emitting Properties [J]. *Chem. Eur. J.* 2007, 13: 4155-4162.
- [84] Camerel F, Ziessel R, Donnio B, Bourgogne C, Guillon D, Schmutz M, Iacovita C, Bucher J. Formation of Gels and Liquid Crystals Induced by Pt··Pt and $\pi-\pi^*$ Interactions in Luminescent s-Alkynyl Platinum(II) Terpyridine Complexes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46: 2659 - 2662.
- [85] Tam A, Wong K, Wang G, Yam V. Luminescent metallogels of platinum(II) terpyridyl complexes: interplay of metal··metal, $\pi-\pi$ and hydrophobic-hydrophobic interactions on gel formation [J]. *Chem. Commun.* 2007, 2028-2030.
- [86] Tam A, Wong K, Zhu N, Wang G, Yam V. Luminescent Alkynylplatinum(II) Terpyridyl Metallogels Stabilized by Pt··Pt, $\pi-\pi$, and Hydrophobic-Hydrophobic Interactions [J]. *Langmuir* 2009, 25: 8685-8695.
- [87] Strassert C, Chien C, Lopez M, Kourkoulos D, Hertel D, Meerholz K, De Cola L. Switching On Luminescence by the Self-Assembly of a Platinum(II) Complex into Gelating Nanofibers and Electroluminescent Films [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50: 946-950.
- [88] Wang J, Chen Y, Law Y, Li M, Zhu M, Lu W, Chui S, Zhu N, Che C. Organo- and Hydrogelators Based on Luminescent Monocationic Terpyridyl Platinum(II) Complexes with Biphenylacetylide Ligands [J]. *Chem. Asian J.* 2011, 6: 3011-3019.
- [89] Tam A, Wong K, Yam V. Influence of Counteranion on the Chiral Supramolecular Assembly of Alkynylplatinum(II) Terpyridyl Metallogels That Are Stabilised by Pt··Pt and $\pi-\pi$ Interactions [J]. *Chem. Eur. J.* 2009, 15: 4775-4778.
- [90] Tam A, Wong K, Yam V. Unusual Luminescence Enhancement of Metallogels of Alkynylplatinum(II) 2,6-Bis(N-alkylbenzimidazol-2'-yl)pyridine Complexes upon a Gel-to-Sol Phase Transition at Elevated Temperatures [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131: 6253-6260.
- [91] Chang K, Lin J, Shen Y, Hung C, Chen C, Sun S. Synthesis and Photophysical Properties of Self-Assembled Metallogels of Platinum(II) Acetylide Complexes with Elaborate Long-Chain Pyridine-2,6-Dicarboxamides [J]. *Chem. Eur. J.* 2012, 18: 1312-1321.
- [92] Li Y, Tam A, Wong K, Li W, Wu L, Yam V. Synthesis, Characterization, and the Photochromic, Luminescence, Metallogelation and Liquid-Crystalline Properties of Multifunctional Platinum(II) Bipyridine Complexes [J]. *Chem. Eur. J.* 2011, 17: 8048-8059.
- [93] Lu W, Law Y, Han J, Chui S, Ma D, Zhu N, Che C. A Dicationic Organoplatinum(II)

- Complex Containing a Bridging 2,5-Bis-(4-ethynylphenyl)-[1,3,4]oxadiazole Ligand Behaves as a Phosphorescent Gelator for Organic Solvents [J]. *Chem. Asian J.* 2008, 3: 59-69.
- [94] Cardolaccia T, Li Y, Schanze K. Phosphorescent Platinum Acetylide Organogelators [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130: 2535-2545.
- [95] Zhang J, Xu X, Chen L, Luo Q, Wu N, Wang D, Zhao X, Yang H. Platinum Acetylide Complexes Containing Iptycene as Cores: A New Family of Unexpected Efficient Organometallic Gelators [J]. *Organometallics* 2011, 30: 4032-4038.
- [96] Wu N, Zhang J, Xu X, Yang H. Design and preparation of ethynyl-pyrene modified platinum-acetylide gelators and their application in dispersion of graphene [J]. *Chem. Commun.* 2014, 50: 10269-10272.
- [97] Chen L, Zhang J, He J, Xu X, Wu N, Wang D, Abliz Z, Yang H. Synthesis of Platinum Acetylide Derivatives with Different Shapes and Their Gel Formation Behavior [J]. *Organometallics* 2011, 30: 5590-5594.
- [98] Tian Y, Meijer E, Wang F. Cooperative self-assembly of platinum(II) acetylide complexes [J]. *Chem. Commun.* 2013, 49: 9197-9199.
- [99] Xu X, Zhang J, Chen L, Zhao X, Wang D, Yang H. Large-Scale Honeycomb Microstructures Constructed by Platinum-Acetylide Gelators through Supramolecular Self-Assembly [J]. *Chem; Eur. J.* 2012, 18: 1659-1667.
- [100] Mayoral M, Rest C, Stepanenko V, Schellheimer J, Albuquerque R, Fernández G. Cooperative Supramolecular Polymerization Driven by Metallophilic Pd...Pd Interactions [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135: 2148-2151.
- [101] Rest C, Mayoral M, Fucke K, Schellheimer J, Stepanenko V, Fernández G. Self-Assembly and (Hydro)gelation Triggered by Cooperative π - π and Unconventional C—H...X Hydrogen Bonding Interactions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53: 700-705.

第2章 凝胶因子的设计与制备

2.1 前言（线型棒状凝胶因子的结构设计）

由于铂配合物凝胶具有优异的光电和超分子自组装性能，本论文工作的主要目的是研究新型的反式吡啶二氯化铂配合物凝胶因子的性质。在设计铂配合物的过程中，配体的大小和其共轭基团的长短对配合物的超分子作用以及光谱学性质有着重要的影响，因此一共设计制备了两种类型的配体。第一种是结构很简单的酰胺吡啶配体，它的铂配合物简称为 Pt-L_1 。另一种是共轭基团较大的萘基炔基吡啶配体。对于第二种配体，我们制备了不同连接基团（酯基和酰胺基）的分子，以此来研究这两种最常见的基团对铂配合物超分子凝胶自组装产生的影响，这两种分子分别简称为 $\text{Pt-L}_2\text{-E}$ 和 $\text{Pt-L}_2\text{-A}$ 以区别酯基（ester）和酰胺基（amide）。为了研究铂金属中心对凝胶产生的具体影响，还必须设计制备其他金属以及不含金属的分子以进行对照，因此使用第一种配体和钯配位制备了和 Pt-L_1 结构类似的 Pd-L_1 ，另外基于 Sonogashira 偶联制备了酯基和酰胺基的苯撑乙炔（OPE）基凝胶因子 OPE-E 和 OPE-A 。由于棒状刚性部分的溶解性较差，所有的分子两侧都接上了长烷基链的尾巴，这也是设计凝胶因子的一个常用手段^[1]。所有的目标分子如下图 2.1 所示，通过这一系列分子我们就可以对比出一些因素的影响。

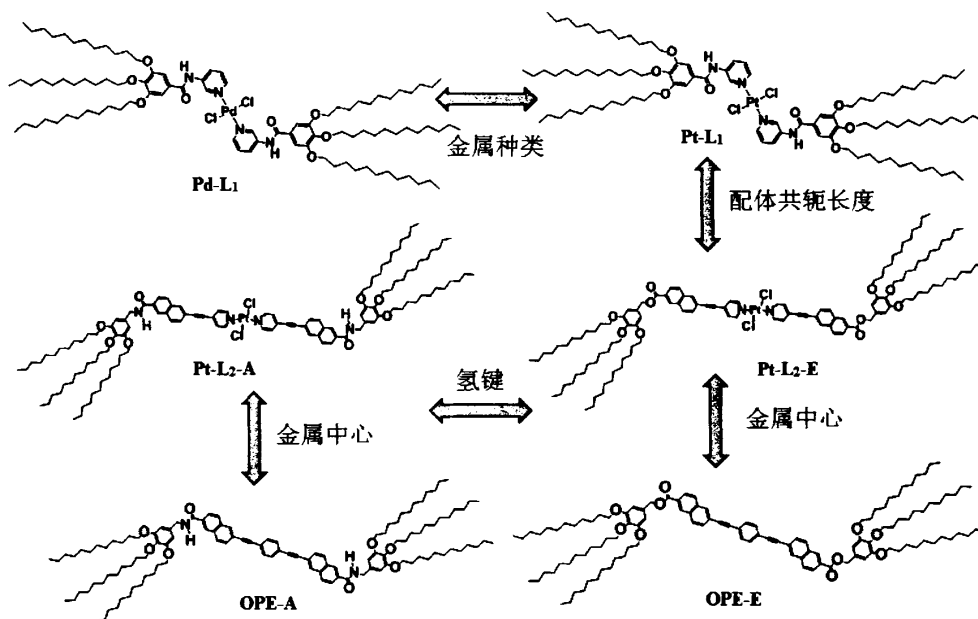


图2.1 线型棒状凝胶因子的结构式。

以上所有分子是本论文工作中主要研究和讨论的。事实上，在研究线型棒状凝胶因子的初始过程中，我们还尝试了其他类型的配合物体系。如图2.2所示，含钯的盘状配合物**Pd-4L₁**和双中心吡啶基配体**L₃**和**L₄**，虽然我们成功制备了化合物，但是发现它们却不具备超分子自组装能力。由于是新物质，我们在后面也会给出它们的合成步骤和结构表征。这些分子，以及后面要讨论的顺式双吡啶二氯化钯配合物均无法有效发生超分子自组装，也充分显示了反式双吡啶二氯化钯体系的优势。

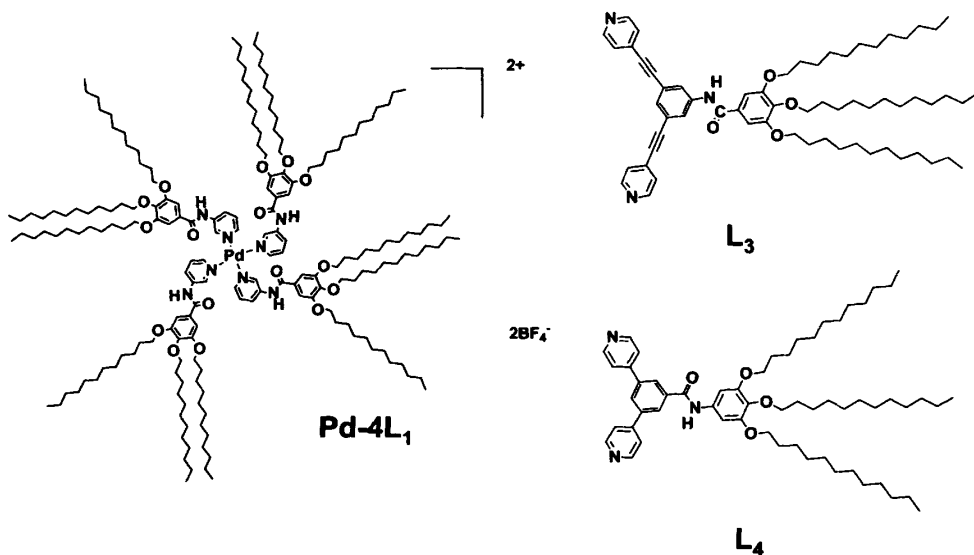


图2.2 其它非线性型化合物的结构式。

2.2 分子的化学合成

2.2.1 试剂及预处理

四氢呋喃 (THF)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、三乙胺 (TEA)、二氯甲烷 (DCM)、氯仿、乙腈、甲苯和吡啶等溶剂购于上海国药集团，所有溶剂均先使用氯化钙回流八小时除水，然后于常压或减压蒸出，重蒸后的溶剂中放入高温活化后的 4 Å 分子筛密封储存备用。

草酰氯 (分析纯)、正己烷 (分析纯)、石油醚 (分析纯, 60-90 °C 沸点)、无水硫酸镁 (分析纯)、碳酸钾 (分析纯)、氯化钠 (分析纯)、层析硅胶 (200-300 目) 均购于上海国药集团并直接使用。

1,4-二乙炔基苯 (97%)、3-氨基吡啶 (99%)、6-溴-2-萘甲酸 (98%)、4-乙炔基吡啶盐酸盐 (97%)、吡啶-4-硼酸 (94%)、碘化亚铜 (分析纯)、二氯化钯

(Pd 59-60%) 均购于上海阿拉丁试剂公司且直接使用。

四(三苯基膦)钯(98%)、二氯化铂(Pt 73%)、四乙腈氟硼酸钯(98%)、氘代氯仿(CDCl_3)均购于百灵威科技有限公司且直接使用。

薄层色谱(TLC)使用烟台化学工业研究所生产的 0.2 mm 硅胶预制板, 使用紫外灯照射或碘熏进行显色。

2.2.2 实验仪器与方法

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$, 400 MHz)和碳谱($^{13}\text{C-NMR}$, 100 MHz)使用 Bruker AV400 核磁共振仪进行测量, 使用氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂, 内标为四甲基硅烷(TMS)。

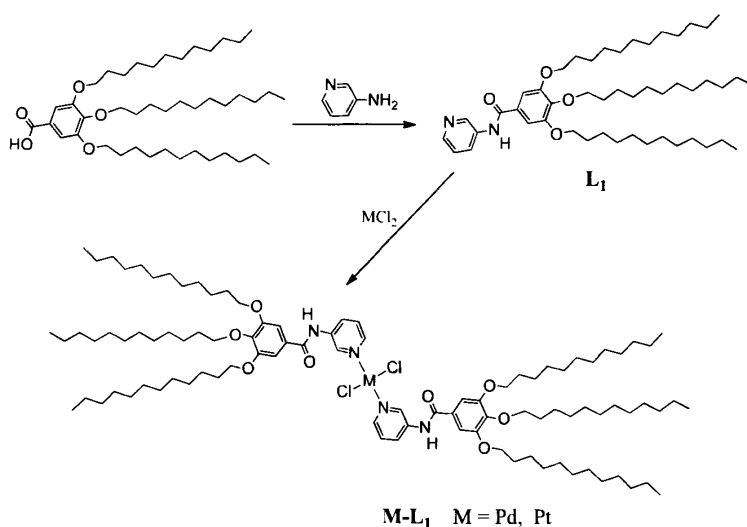
元素分析在德国 Elementar Vario EL cube 元素分析仪上测得, 所使用的燃烧炉和还原炉温度分别为 950 $^\circ\text{C}$ 和 500 $^\circ\text{C}$ 。

电喷雾质谱使用美国 ThermoFisher Scientific 公司的 ProteomeX-LTQ 二维液相色谱质谱联用仪测量, 使用乙腈和水的混合溶剂溶解样品进行注射泵进样, 电喷雾模式下正电和负电都进行了测试。

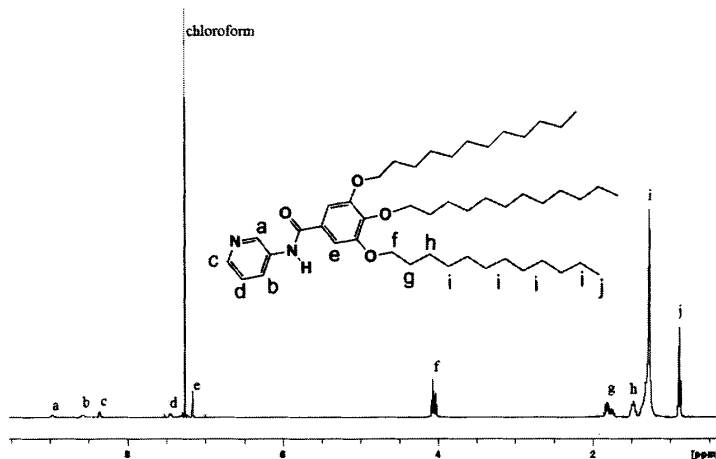
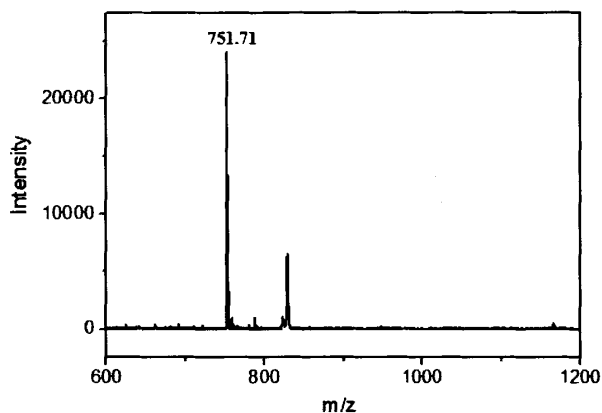
基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)使用 Bruker BIFLEX III 质谱仪测得, 基质为葱三酚。

2.2.3 各分子的化学合成步骤以及结构表征

化合物 **Pt-L₁** 和 **Pd-L₁** 的合成步骤:



配体 L_1 : 长烷基链前驱体3,4,5-三(十二烷氧基)苯甲酸参照文献合成^[2], 由没食子酸乙酯经溴代十二烷醚化再经氢氧化钠水解而得, 这里不再加以赘述。将1.35 g 3,4,5-三(十二烷氧基)苯甲酸(2 mmol)溶于50 mL氯仿中后再用冰水浴冷却。在此混合溶液中由滴液漏斗逐滴加入1.27 g草酰氯(10 mmol)以及一滴DMF后搅拌四个小时。将溶剂减压除去后, 剩余固体溶于50 mL THF并用冰水浴冷却。将0.28 g 3-氨基吡啶(3 mmol)以及2 mL吡啶溶于15 mL THF后逐滴加入, 反应液搅拌过夜后倒入250 mL蒸馏水中, 用力搅拌并静置后使沉淀充分析出。所得沉淀物过滤后干燥, 然后用THF/水混合溶剂重结晶得到0.98 g白色蜡状固体, 产率65%。¹H-NMR (CDCl₃ 400 MHz): δ = 8.96 (s, 1H; PyH), 8.47 (s, 1H; PyH), 8.35 (d, 1H; PyH), 7.44 (q, 1H; PyH), 7.16 (s, 2H; ArH), 4.05 (m, 6H; OCH₂), 1.80 (m, 6H; CH₂), 1.47 (m, 6H; CH₂), 1.26 (m, 48H; CH₂), 0.88 ppm (t, 9H; CH₃); ESI-MS: *m/z* calcd for C₄₈H₈₃N₂O₄: 752.18; found: 751.71 [M+H]⁺。

图2.3 L_1 的¹H-NMR以及归属。图2.4 L_1 的正电模式ESI-MS.

Pd-L₁: 177 mg 二氯化钯 (1 mmol) 和1.5 g **L₁** (2 mmol) 加入50 mL甲苯中加热回流4小时, 减压除去溶剂。残留物使用硅胶柱层析分离, 洗脱剂为氯仿/石油醚 (2:1), 减压蒸馏除去溶剂后得到黄色固体0.8 g, 产率48%。¹H-NMR (CDCl₃ 400 MHz): δ = 9.47 (s, 2H; CONH), 8.69 (d, 2H; PyH), 8.57 (s, 2H; PyH), 8.21 (d, 2H; PyH), 7.15 (s, 4H; ArH), 6.98 (q, 2H; PyH), 4.08 (m, 12H; OCH₂), 1.80 (m, 12H; CH₂), 1.48 (m, 12H; CH₂), 1.26 (m, 96H; CH₂), 0.88 ppm (t, 18H; CH₃); ESI-MS (positive-ion mode): m/z calcd for C₉₈H₁₆₈C₁₂N₅O₈Pd: 1721.74; found: 1722.17 [M+CH₃CN+H]⁺; ESI-MS (negative-ion mode): m/z calcd for C₉₆H₁₆₄C₁₃N₄O₈Pd: 1715.13; found: 1714.80 [M+Cl]⁻。配位结构还由EXAFS验证, 详见下一章。

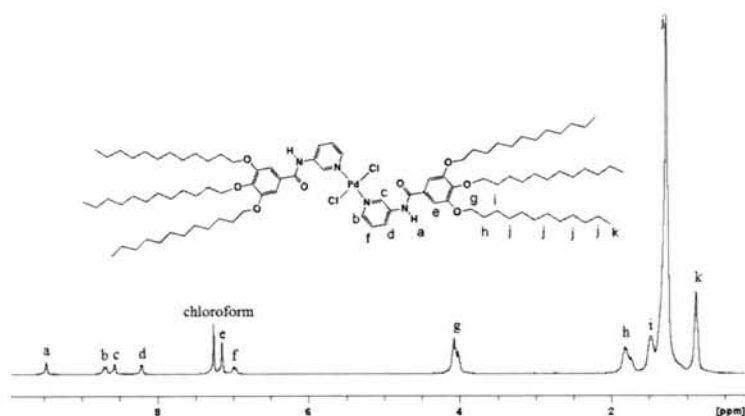


图2.5 Pd-L₁的¹H-NMR以及归属。

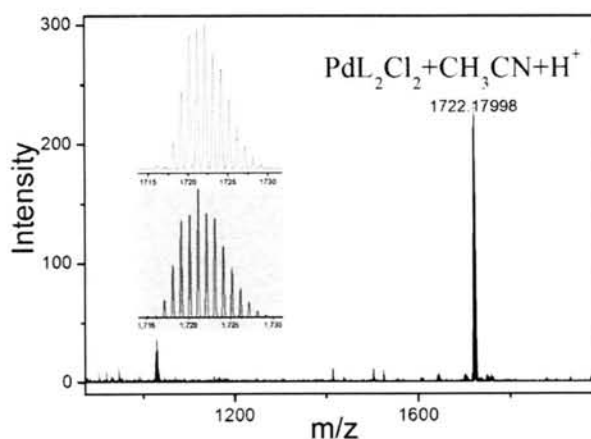
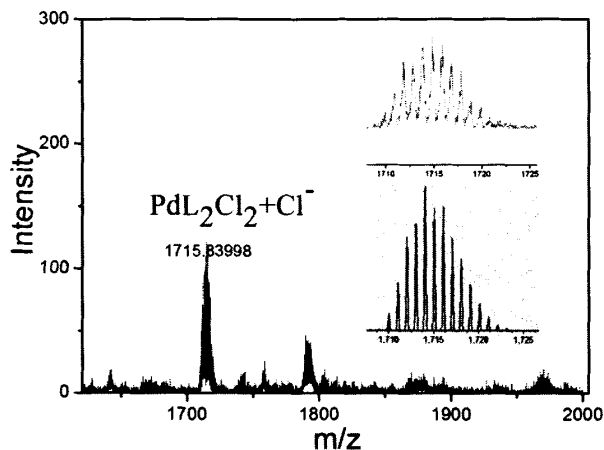
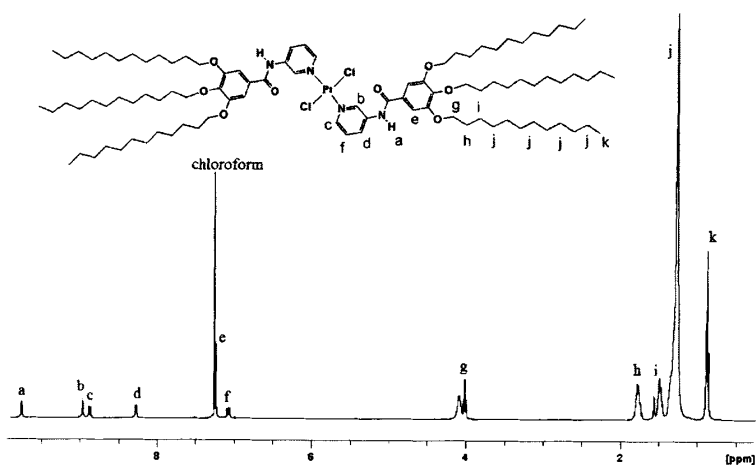


图2.6 Pd-L₁的正电模式ESI-MS。

图2.7 Pd-L₁的负电模式ESI-MS。

Pt-L₁: 266 mg 二氯化铂 (1 mmol) 和1.5 g L₁ (2 mmol) 加入50 mL甲苯中加热回流4小时, 减压除去溶剂。残留物乙酸乙酯洗后使用硅胶柱层析分离, 洗脱剂为氯仿/石油醚 (3:1), 减压蒸馏除去溶剂后得到浅绿色固体0.62 g, 产率35%。
¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9.76 (s, 2H; CONH), 8.97 (s, 2H; PyH), 8.88 (d, 2H; PyH), 8.27 (d, 2H; PyH), 7.24 (s, 4H; ArH), 7.08 (q, 2H; PyH), 4.08 (m, 12H; OCH₂), 1.80 (m, 12H; CH₂), 1.48 (m, 12H; CH₂), 1.26 (m, 96H; CH₂), 0.88 ppm (t, 18H; CH₃); ESI-MS (positive-ion mode): m/z calcd for C₉₈H₁₆₈C₁₂N₅O₈Pt: 1810.40; found: 1810.46。 [M+CH₃CN+H]⁺, ESI-MS (negative-ion mode): m/z calcd for C₉₆H₁₆₄C₁₃N₄O₈Pt: 1803.79; found: 1803.30 [M+Cl]⁻; m/z calcd for C₉₆H₁₆₃C₁₂N₄O₈Pt: 1767.33; found: 1767.25 [M-H]⁻。 配位结构还由EXAFS验证, 详见下一章。

图2.8 Pt-L₁的¹H-NMR以及归属。

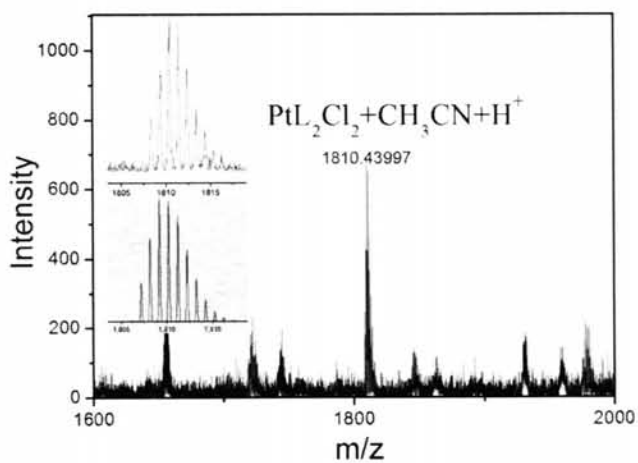


图2.9 Pt-L₁的正电模式ESI-MS，左边方框内为理论峰与实测峰对比。

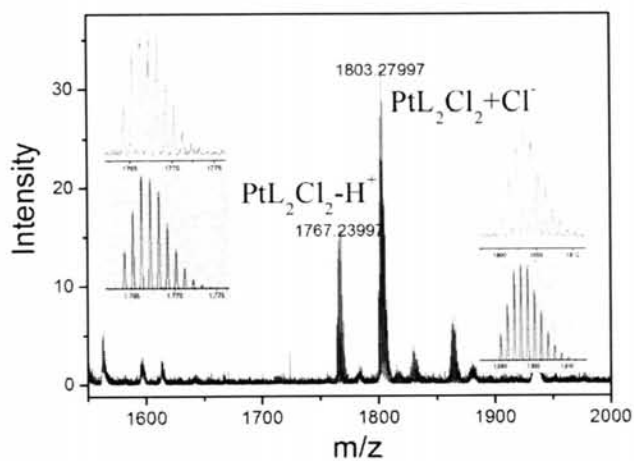
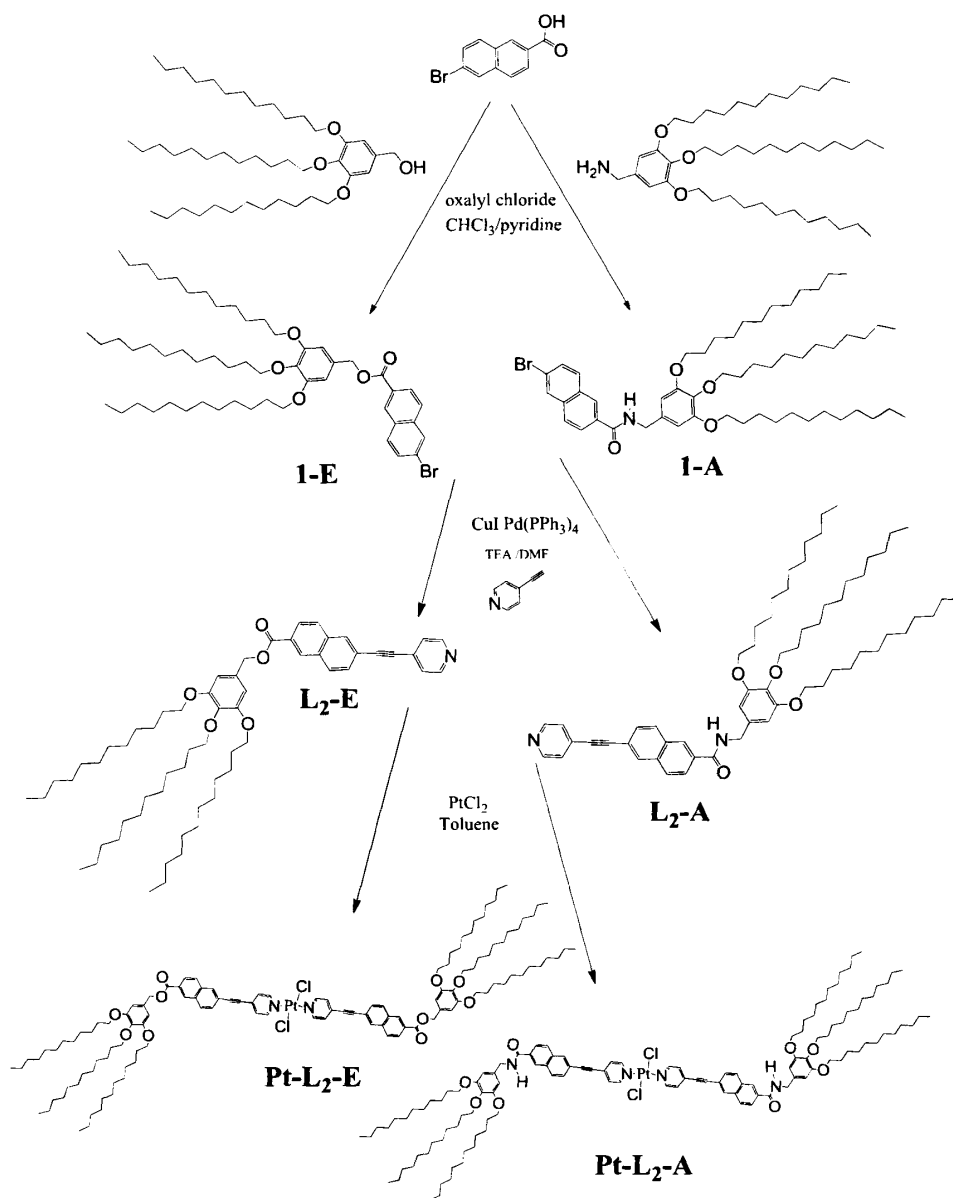


图2.10 Pt-L₁的负电模式ESI-MS，两边方框内为理论峰与实测峰对比。

化合物 **Pt-L₂-E** 和 **Pt-L₂-A** 的合成步骤:



中间体 1-E: 长链烷基前驱体 3,4,5-三(十二烷氧基)苄醇参照文献合成^[3], 由没食子酸乙酯经溴代十二烷醚化, 再经氢化铝锂还原而得。30 mL DCM 中加入 0.5 g 6-溴-2-萘甲酸 (2 mmol) 和过量的草酰氯 (1 mL), 搅拌后滴入一滴 DMF 反应过夜, 悬浊液逐渐澄清至完全溶解, 减压除去溶剂。将 1.3 g 3,4,5-三(十二烷氧基)苄醇 (2 mmol) 溶于 40 mL 氯仿/吡啶 (3:1) 溶液中并由滴液漏斗逐滴加入。反应液于室温下搅拌 8 小时然后加入大量的食盐水多次洗涤, 有机层分离后加入无水硫酸镁干燥, 浓缩后上硅胶色谱柱进行分离(洗脱剂为氯仿:石油醚 = 1:1),

收 1.1 g 白色固体, 产率 62%。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.59 (1H, s), 8.11 (1H, dd), 8.05 (1H, d), 7.8 (2H, t), 7.61 (1H, dd), 6.67 (2H, s), 5.31 (2H, s), 3.99 (6H, m), 1.80 (6H, m), 1.46 (6H, m), 1.26 (48H, m), 0.88 (9H, t)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 166.27, 153.29, 138.46, 136.47, 131.05, 130.93, 130.86, 130.81, 130.22, 129.94, 127.93, 127.25, 126.47, 122.70, 107.27, 73.48, 69.25, 67.41, 31.94, 30.37, 29.77, 29.71, 29.66, 29.45, 29.41, 29.38, 26.13, 22.70, 14.12。

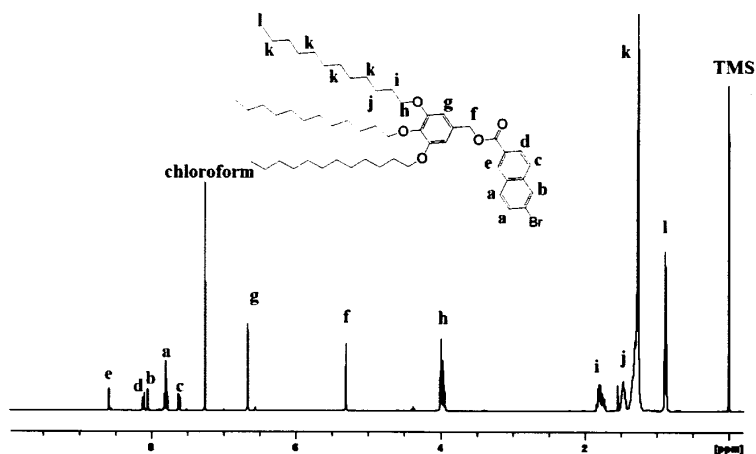


图 2.11 1-E 的 $^1\text{H-NMR}$ 及归属。

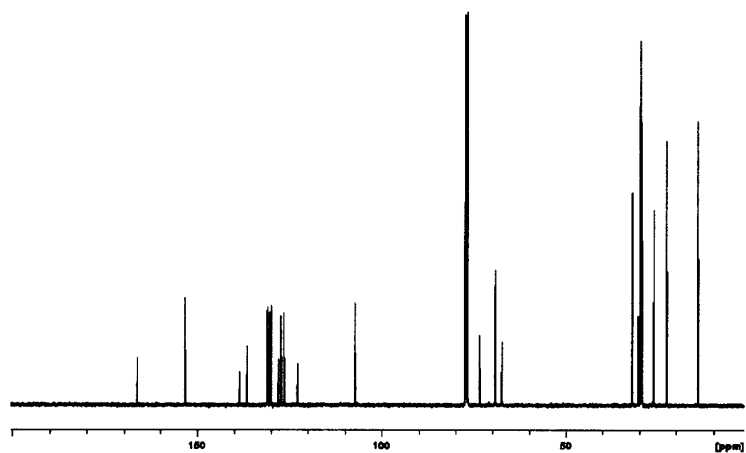


图 2.12 1-E 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 。

中间体 1-A: 长链烷基前驱体 3,4,5-三(十二烷氧基)苯胺参照文献合成^[4], 由 3,4,5-三(十二烷氧基)苯甲酸酰胺化, 再经氢化铝锂还原而得。类似于 1-E 的合成步骤, 酰氯化之后, 投入 1.3 g 3,4,5-三(十二烷氧基)苯胺 (2 mmol) 反应。最后柱色谱分离, 洗脱剂为氯仿: 正己烷 = 3:1, 收 0.83 g 白色固体, 产率 46%。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.27 (1H, s), 8.04 (1H, d), 7.87 (1H, dd), 7.79 (2H, t), 7.61 (1H, dd), 6.57 (2H, s), 6.45 (1H, t), 4.59 (2H, d), 3.96 (6H, m), 1.78 (6H, m), 1.45 (6H, m), 1.25 (48H, m), 0.88 (9H, t). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 166.91, 153.40, 137.70, 135.68, 133.15, 132.09, 131.07, 130.46, 130.27, 129.87, 127.52, 127.46, 124.77, 121.96, 106.56, 73.51, 69.22, 44.66, 31.94, 30.36, 29.77, 29.72, 29.67, 29.45, 29.41, 29.38, 26.13, 22.70, 14.12.

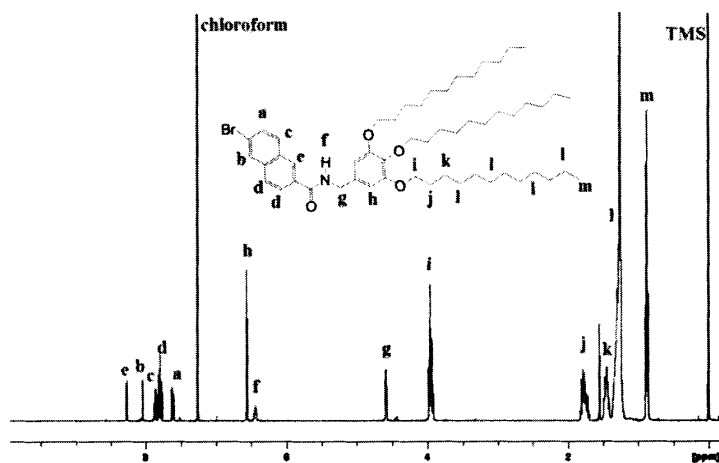


图 2.13 1-A 的 $^1\text{H-NMR}$ 及归属。

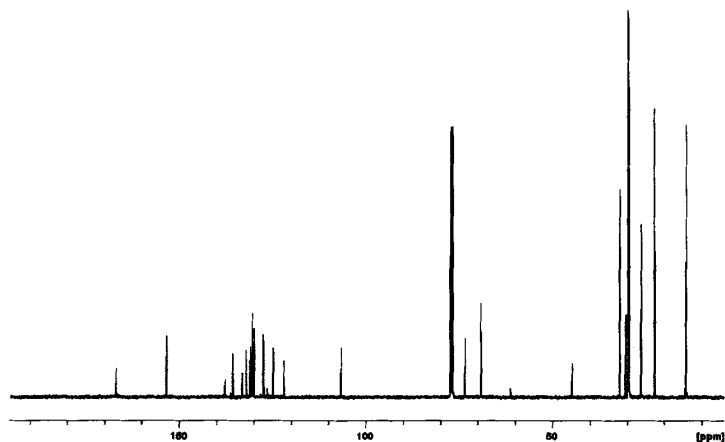


图 2.14 1-A 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 。

配体 L₂-E: 将 0.75 g 中间体 1-E (0.84 mmol)、0.24 g 4-乙炔基吡啶盐酸盐(1.7 mmol)、58 mg 四(三苯基膦)钯(0.05 mmol)和 9.6 mg 碘化亚铜(0.05 mmol)加入反应瓶中, 迅速加入 40 mL DMF 和 40 mL TEA 后立即开始通氮气除氧, 搅拌下 80 °C 反应 24 小时。反应液冷却后倒入 500 mL 蒸馏水中, 抽滤收集沉淀后

干燥色谱柱分离。用氯仿/正己烷 (1: 1) 作为洗脱液收集产物后得到 0.55 g 浅黄色粉末, 产率 71 %。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.73 (2H, d), 8.65 (1H, s), 8.21 (1H, s), 8.18 (1H, dd), 8.01 (1H, d), 7.96 (2H, d), 7.93 (1H, d), 7.66 (1H, d), 6.68 (2H, s), 5.33 (2H, s), 3.40 (6H, m), 1.81 (6H, m), 1.47 (6H, m), 1.25 (48H, m), 0.87 (9H, m)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 166.23, 153.32, 148.35, 134.97, 132.41, 132.11, 130.92, 130.80, 129.70, 128.93, 128.80, 128.45, 128.21, 126.42, 121.57, 107.34, 95.36, 87.85, 73.50, 69.29, 67.48, 31.94, 30.38, 29.77, 29.75, 29.71, 29.66, 29.64, 29.45, 29.40, 29.38, 29.16, 29.14, 22.70, 14.11。 MALDI-TOF-MS: calculated for $[\text{C}_{61}\text{H}_{90}\text{NO}_5]^+$ of $[\text{M}+\text{H}]^+$: 916.67; found: 916.70。

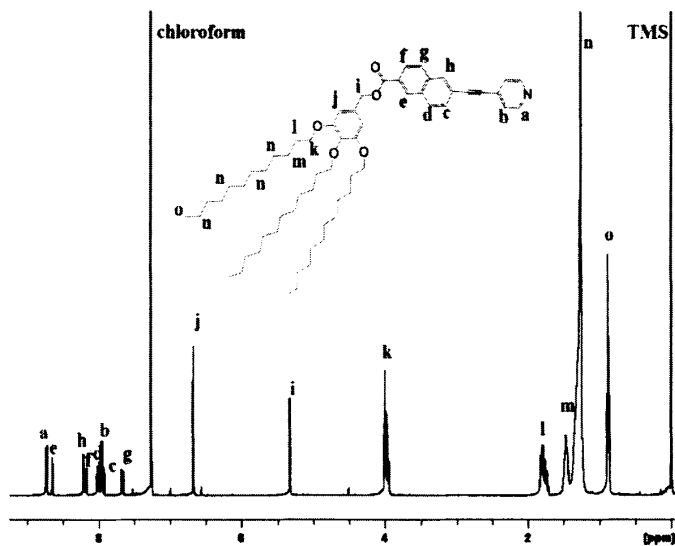


图 2.15 $\text{L}_2\text{-E}$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 及归属。

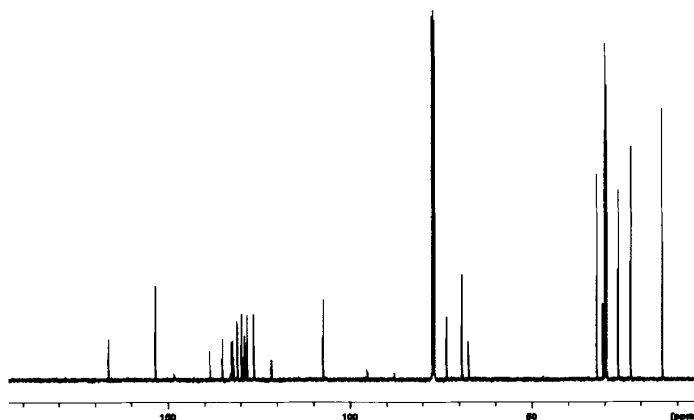
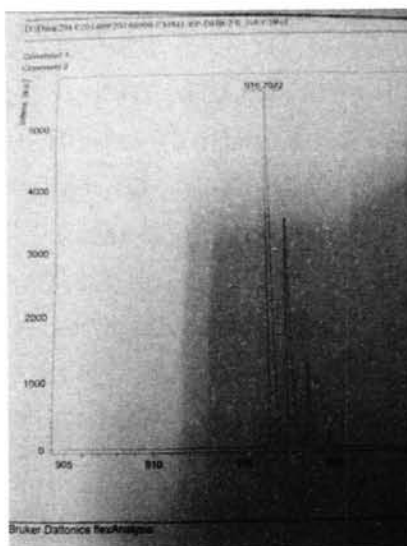
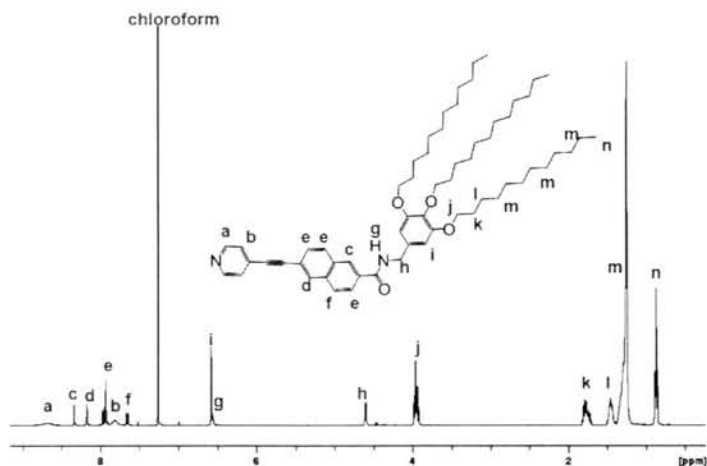


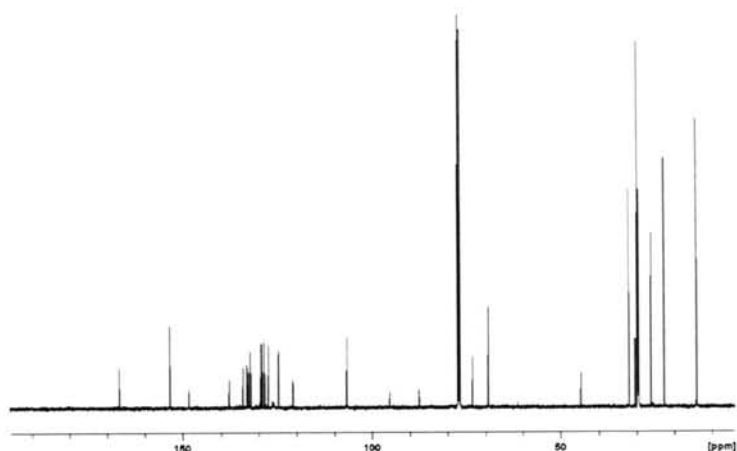
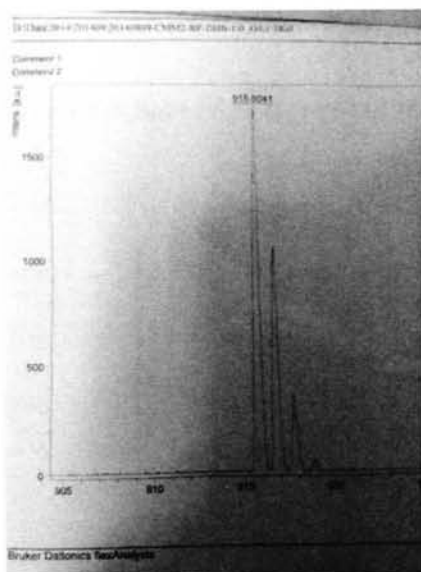
图 2.16 $\text{L}_2\text{-E}$ 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 。

图 2.17 L₂-E 的 MALDI-TOF-MS。

配体 L₂-A: 合成步骤与 L₂-E 类似, 经过相同用量的 sonogashira 反应后, 反应液水中沉淀过滤后色谱柱分离, 洗脱剂为氯仿, 收 0.39 g 浅黄色粉末, 产率 51%。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.68 (2H, s), 8.34 (1H, s), 8.18 (1H, s), 7.96 (1H, dd), 7.93 (2H, t), 7.82 (2H, s), 7.65 (1H, dd), 6.58 (2H, s), 6.57 (1H, t), 4.61 (2H, d), 3.97 (6H, m), 1.79 (6H, m), 1.46 (6H, m), 1.25 (48H, m), 0.87 (9H, m). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.87, 153.44, 148.37, 137.80, 134.16, 133.17, 133.03, 132.70, 132.57, 132.11, 129.30, 129.04, 128.49, 127.38, 124.79, 120.96, 106.69, 95.36, 87.64, 73.51, 69.27, 44.70, 31.95, 31.94, 30.37, 29.77, 29.71, 29.67, 29.45, 29.40, 29.37, 26.14, 22.70, 14.11. MALDI-TOF-MS: calculated for [C₆₁H₉₁N₂O₄]⁺ of [M+H]⁺: 915.69; found: 915.80.

图 2.18 L₂-A 的 ¹H-NMR 及归属。

图 2.19 L₂-A 的 ¹³C-NMR。图 2.20 L₂-A 的 MALDI-TOF-MS。

Pt-L₂-E: 将 92 mg 配体 L₂-E (0.1 mmol) 与 13.3 mg 二氯化铂 (0.05 mmol) 加入 20 mL 甲苯中搅拌回流过夜。减压除去溶剂后上柱色谱进行分离, 以氯仿为洗脱剂, 收集得到 64 mg 黄色粉末, 产率 61%。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.91 (4H, dd), 8.63 (2H, s), 8.15 (4H, m), 7.97 (2H, d), 7.90 (2H, d), 7.64 (2H, dd), 7.42 (4H, dd), 6.68 (4H, s), 5.32 (4H, s), 4.00 (12H, m), 1.80 (12H, m), 1.47 (12H, m), 1.26 (96H, m), 0.88 (18H, m)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.19, 153.29, 138.48, 134.88, 133.92, 132.58, 132.49, 130.91, 130.77, 129.78, 128.99, 128.83, 128.31, 127.04, 126.50, 121.00, 107.31, 98.02, 86.76, 73.49, 69.27, 67.51, 31.94, 30.37, 29.77, 29.71, 29.66, 29.45, 29.37, 26.13, 22.70, 14.12。元素分析: calcd

for $C_{122}H_{178}Cl_2N_2O_{10}Pt$, C 69.82, H 8.55, N 1.33 %; found, C 69.98, H 9.06, N 1.40 %.

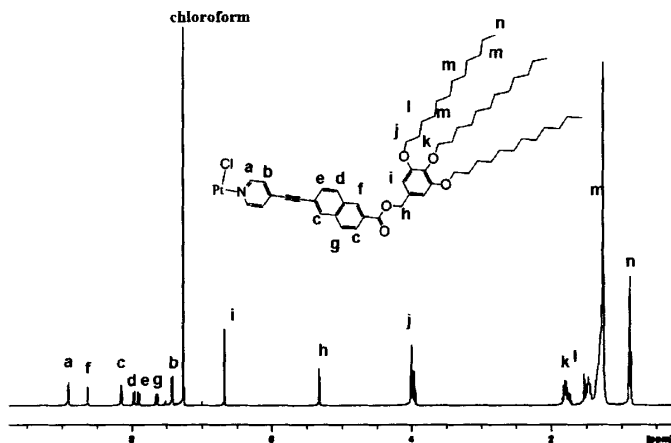


图 2.21 Pt-L₂-E 的 ¹H-NMR 及归属。

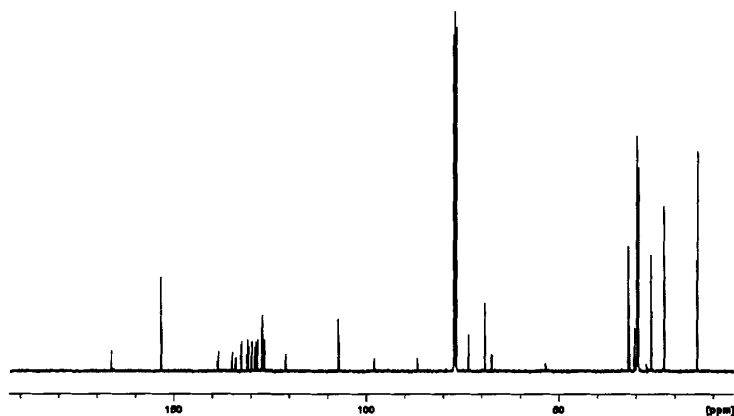


图 2.22 Pt-L₂-E 的 ¹³C-NMR。

Pt-L₂-A: 将 91 mg 配体 L₂-A (0.1 mmol) 与 13.3 mg 二氯化铂 (0.05 mmol) 加入 20 mL 甲苯中搅拌回流过夜。反应液冷却后缓慢析出黄色结晶, 收集后上柱色谱进行分离, 以氯仿为洗脱剂, 收集得到 54 mg 黄色粉末, 产率 52 %。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.90 (4H, dd), 8.30 (2H, s), 8.14 (2H, s), 7.91 (6H, m), 7.63 (2H, dd), 7.40 (4H, dd), 6.58 (4H, s), 6.48 (2H, t), 4.60 (4H, d), 3.97 (12H, m), 1.79 (12H, m), 1.46 (12H, m), 1.25 (96H, m), 0.88 (18H, m)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.86, 153.42, 153.23, 137.75, 134.04, 133.89, 133.20, 133.15,

132.72, 132.51, 129.36, 128.91, 128.55, 127.41, 126.92, 124.90, 120.37, 106.64, 98.14, 86.56, 73.52, 69.26, 44.71, 31.94, 30.38, 29.78, 29.72, 29.68, 29.47, 29.38, 26.1539, 22.7096, 14.13. 元素分析: calcd for $C_{122}H_{180}C_{12}N_4O_8Pt$, C 69.88, H 8.65, N 2.67%; found, C 69.97, H 8.89, N 2.78%.

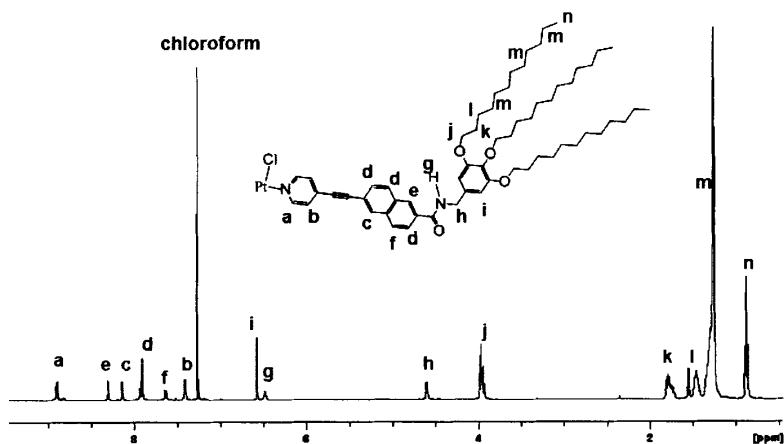


图 2.23 Pt-L₂-A 的 ¹H-NMR 及归属。

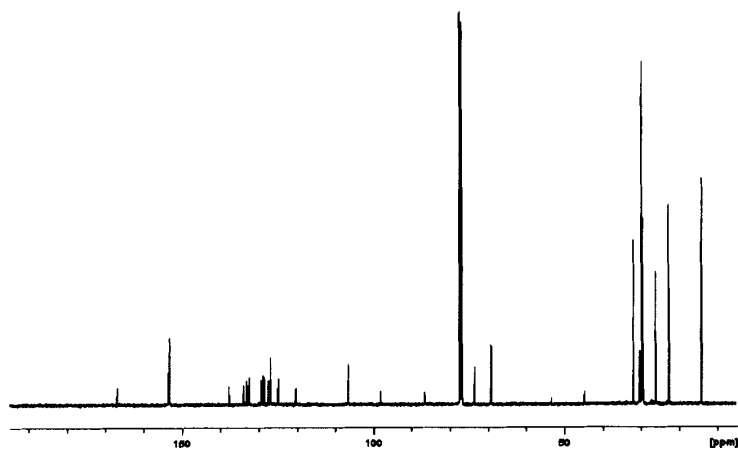
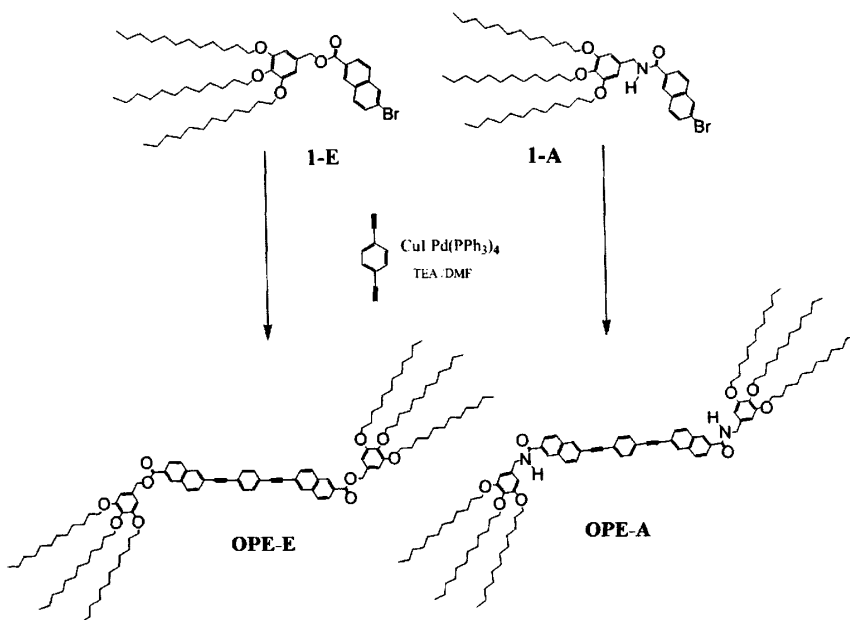


图 2.24 Pt-L₂-A 的 ¹³C-NMR。

化合物 **OPE-E** 和 **OPE-A** 的合成步骤:



OPE-E: 将 0.45 g 中间体 **1-E** (0.5 mmol)、0.032 g 对二乙炔基苯(0.25 mmol)、58 mg 四(三苯基膦)钯(0.05 mmol)和 9.6 mg 碘化亚铜(0.05 mmol)加入反应瓶中, 迅速加入 25 mL DMF 和 50 mL TEA 后立即开始通氮气除氧, 搅拌下于 70 °C 反应 24 小时。反应液冷却后倒入 500 mL 蒸馏水中, 抽滤收集沉淀, 干燥后进行色谱柱分离。用乙酸乙酯/石油醚(1: 8)作为洗脱液收集产物后再用正己烷洗涤, 得到 55 mg 红色粉末, 产率 13 %。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.61 (2H, s), 8.11 (2H, dd), 8.09 (2H, s), 7.93 (2H, dd), 7.86 (2H, dd), 7.64 (2H, dd), 7.59 (4H, s), 6.68 (4H, s), 5.32 (4H, s), 4.00 (12H, m), 1.79 (12H, m), 1.46 (12H, m), 1.25 (96H, m), 0.88 (18H, m).

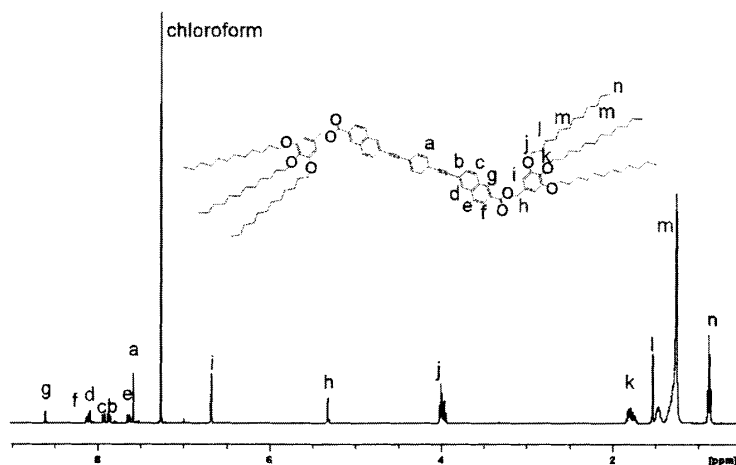


图 2.25 OPE-E 的 ¹H-NMR 及归属。

OPE-A: 将 0.45 g 中间体 **1-A** (0.5 mmol)、0.032 g 对二乙炔基苯(0.25 mmol)、58 mg 四(三苯基膦)钯(0.05 mmol)和 9.6 mg 碘化亚铜(0.05 mmol)加入反应瓶中, 迅速加入 25 mL DMF 和 50 mL TEA 后立即开始通氮气除氧, 搅拌下于 70 °C 反应 24 小时。反应液冷却后倒入 500 mL 蒸馏水中, 抽滤收集沉淀, 干燥后进行色谱柱分离。用 DCM 作为洗脱液收集产物后得到 117 mg 黄色粉末, 产率 27%。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.29 (2H, s), 8.08 (2H, s), 7.88 (6H, d), 7.64 (2H, dd), 7.58 (4H, s), 6.58 (4H, s), 6.46 (2H, t), 4.60 (4H, d), 3.97 (12H, m), 1.79 (12H, m), 1.46 (12H, m), 1.25 (96H, m), 0.88 (18H, m)。

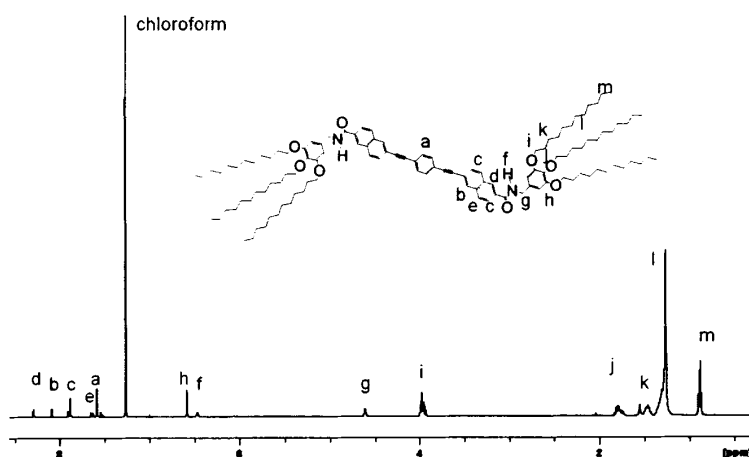
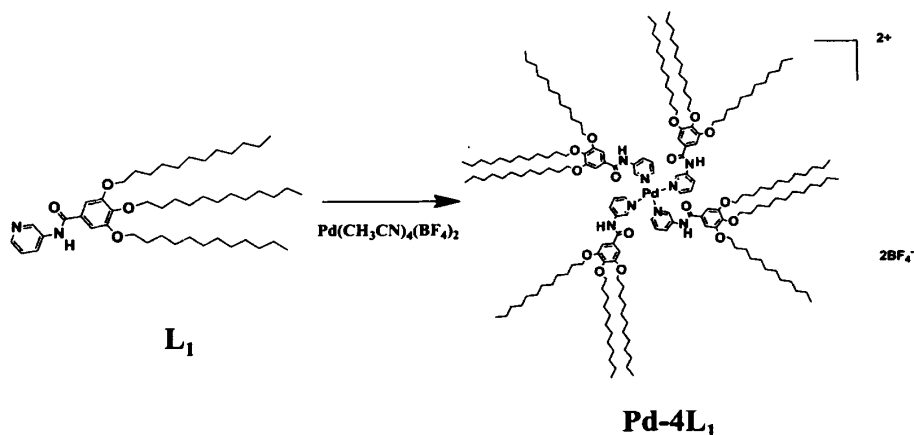


图 2.26 OPE-A 的 ¹H-NMR 及归属。

化合物 **Pd-4L₁** 的合成步骤:



Pd-4L₁: 将 0.30 g 配体 **L₁** (4 mmol) 和 44.4 mg 四乙腈氟硼酸钯 (1 mmol) 于

10 mL 乙腈中加热 40°C 至完全溶解，加入 20 mL 甲苯。在此温度下，改减压装置将乙腈蒸去。剩余溶液继续搅拌 2 小时，减压蒸馏除去甲苯，剩余固体使用乙醚提取，蒸干除去乙醚得黄色粉末 0.21g，产率 61%。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.44 (s, 4H; CONH), 9.11 (s, 4H; PyH), 9.02 (d, 4H; PyH), 8.64 (d, 4H; PyH), 7.44 (q, 8H; PyH), 7.24 (s, 8H; ArH), 4.05 (m, 24H; OCH₂), 1.80 (m, 24H; CH₂), 1.47 (m, 24H; CH₂), 1.26 (m, 196H; CH₂), 0.88 ppm (t, 36H; CH₃)。配位结构由 EXAFS 验证: Pd-N 配位数 4, 平均键长 2.01 Å。分析方法同下一章中对 Pd-L1 和 Pt-L1 配位结构的拟合。

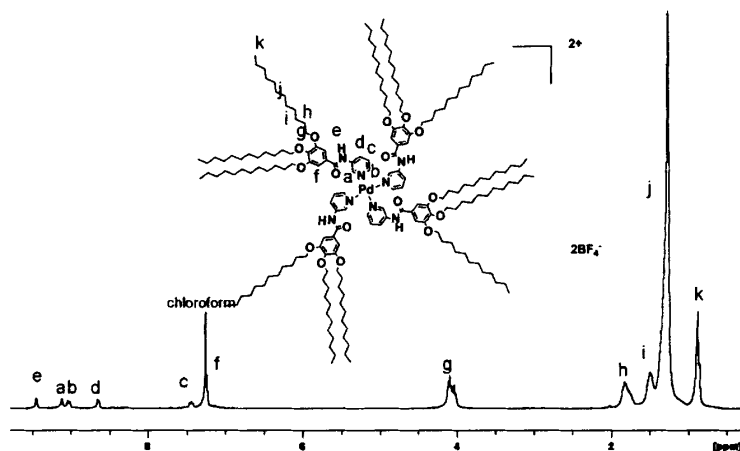
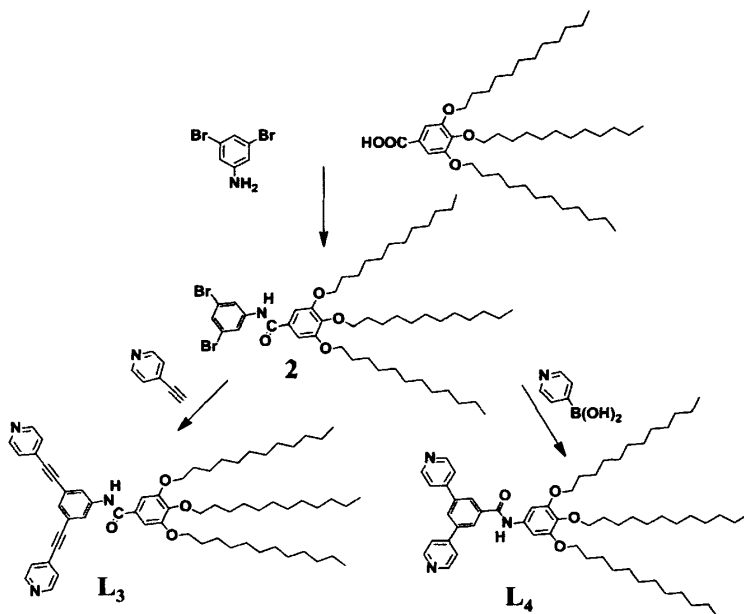


图 2.27 Pd-4L₁ 的 ¹H-NMR 及归属。

化合物 L₃ 和 L₄ 的合成步骤:



中间体 2: 将 1g 3,4,5-三(十二烷氧基)苯甲酸 (1.5 mmol) 溶于 50 mL 氯仿中后再用冰水浴冷却。溶液中由滴液漏斗逐滴加入 1.27 g 草酰氯 (10 mmol) 以及一滴 DMF 后搅拌四个小时。将溶剂减压除去后, 剩余固体溶于 50 mL DCM 并用冰水浴冷却。将 0.50 g 间二溴苯胺^[5](2 mmol) 以及 2 mL 吡啶溶于 15 mL DCM 后逐滴加入, 反应液搅拌过夜后减压抽去溶剂, 残留固体干燥, 然后用乙酸乙酯: 石油醚 = 1:20 作洗脱剂进行色谱柱分离, 收 1.22g 浅黄色固体, 产率 90%。¹H-NMR (CDCl₃ 400 MHz): δ = 7.81 (d, 2H; ArH), 7.64 (s, 1H; CONH), 7.44 (t, 1H; ArH), 7.00 (s, 2H; ArH), 4.05 (m, 6H; OCH₂), 1.80 (m, 6H; CH₂), 1.47 (m, 6H; CH₂), 1.26 (m, 48H; CH₂), 0.88 ppm (t, 9H; CH₃)。

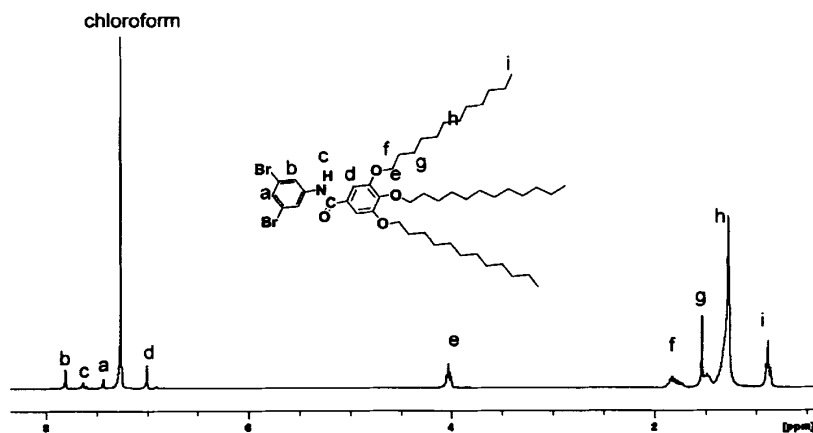
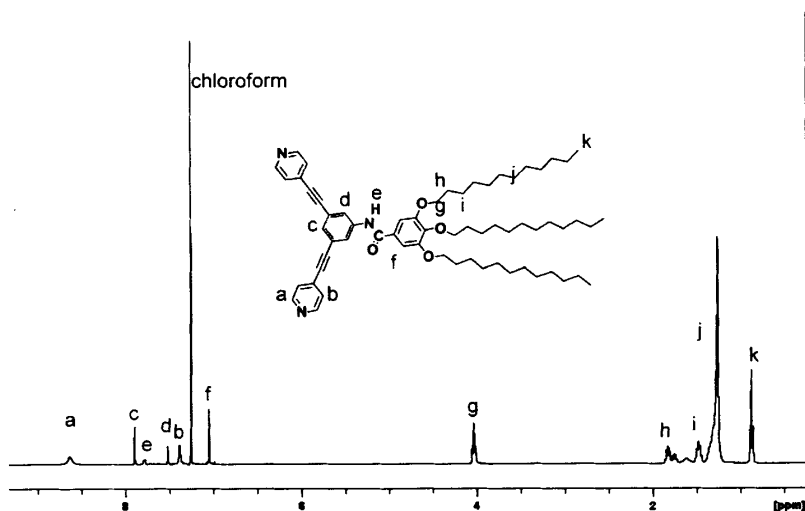
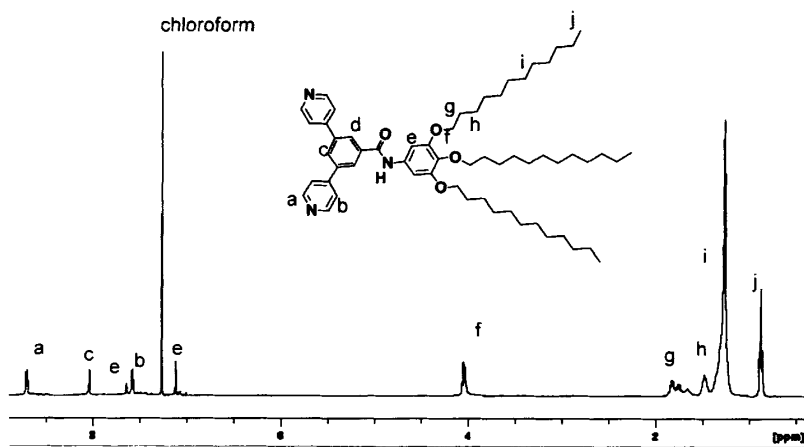


图 2.28 中间体 2 的 ¹H-NMR 及归属。

L₃: 将 0.5 g 中间体 2 (0.51 mmol)、0.2 g 4-乙炔基吡啶盐酸盐 (1.43 mmol)、58 mg 四(三苯基膦)钯 (0.05 mmol) 和 9.6 mg 碘化亚铜 (0.05 mmol) 加入反应瓶中, 然后迅速加入 30 mL DMF 和 40 mL TEA 后立即开始通氮气除氧, 搅拌下于 80 °C 反应 48 小时。将反应液冷却后倒入 500 mL 蒸馏水中, 充分搅拌沉淀, 抽滤收集沉淀, 干燥后进行硅胶色谱柱分离。用氯仿: 甲醇 = 50: 1 作为洗脱液收集产物, 蒸干后的产物再使用正己烷充分洗涤后得到 150 mg 黄色粉末, 产率 31%。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.64 (s, 4H; PyH), 7.90 (d, 2H; ArH), 7.78 (s, 1H; CONH), 7.53 (t, 1H; ArH), 7.39 (d, 4H; PyH), 7.05 (s, 2H; ArH), 4.05 (m, 6H; OCH₂), 1.80 (m, 6H; CH₂), 1.47 (m, 6H; CH₂), 1.26 (m, 48H; CH₂), 0.88 ppm (t, 9H; CH₃)。

图 2.29 L_3 的 $^1\text{H-NMR}$ 及归属。

L_4 : 将 0.91 g 中间体 **2** (1 mmol)、0.3 g 吡啶 4-硼酸 (2.44 mmol)、58 mg 四(三苯基膦) 钯 (0.05 mmol) 和 400 mg 碳酸钾加入反应瓶中, 然后迅速加入 60 mL DMF 后立即开始通氮气除氧, 搅拌下于 110 $^{\circ}\text{C}$ 反应 48 小时。将反应液冷却后倒入 500 mL 蒸馏水中, 充分搅拌沉淀, 抽滤收集沉淀, 干燥后进行硅胶色谱柱分离。用氯仿: 甲醇 = 20: 1 作为洗脱液收集产物得到 340 mg 黄色粉末, 产率 38%。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.71 (d, 4H; PyH), 8.03 (d, 2H; ArH), 7.64 (t, 1H; ArH), 7.57 (d, 4H; PyH), 7.11 (s, 2H; ArH), 4.05 (m, 6H; OCH_2), 1.80 (m, 6H; CH_2), 1.47 (m, 6H; CH_2), 1.26 (m, 48H; CH_2), 0.88 ppm (t, 9H; CH_3)。

图 2.30 L_4 的 $^1\text{H-NMR}$ 及归属。

2.3 讨论与小结

钯、铜催化的 Sonogashira 偶联: 钯催化偶联是一类重要的构筑 C-C 键的方法, Heck 等最早发现这一类反应的科学家们还由此获得了 2010 年的诺贝尔化学奖^[6]。在有机共轭分子的设计中, 常常涉及到共轭基团间新 C-C 键的构筑, 因此钯催化偶联反应具有举足轻重的地位。

由于炔基的独特的共轭性质和分子刚性, 本论文工作中分子中共轭基团间很多使用炔基连接。钯、铜联合催化的 Sonogashira 反应是最常用的催化端炔和卤代苯反应生成炔苯的方法^[7]。Sonogashira 反应有一个很大的缺陷, 它必须使用铜盐进行联合催化, 即使反应一直在无氧环境下进行, 也会难以避免地产生炔基氧化偶联产物。这种铜催化炔基氧化偶联反应也称 Glaser 偶联, 是由亚铜离子催化端炔自偶联生成双炔^[8]。在我们的合成过程中涉及到两种类型的 Sonogashira 反应, 单炔基和萘、苯的溴代物 1:1 偶联以及对二乙炔基苯和萘的溴代物 1:2 偶联。对于这两种反应, 我们都尽量减少了碘化亚铜的使用以降低自偶联的双炔副产物的生成。对于第一种反应, 我们增大了乙炔基吡啶的用量(过量约一倍)以降低其自偶联带来的损耗, 由此可以获得不错的收率。但是在第二种反应中, 由于要确保对二乙炔基苯的两个炔基都反应上, 我们不能增加其用量, 在这种情况下, 自偶联的影响造成了产率的明显下降, 此外还会造成溴代物原料的剩余, 给提纯带来困难并造成浪费。通过优化反应条件或者重新设计合成步骤可以提高产率, 由于时间关系我们未在合成上进行过于深入的研究, 但是在设计这一类共轭分子的时候必须考虑以上因素。

由 Pd-4L₁、L₃、L₄ 构筑金属基超分子体系: Pd-4L₁ 具有优美的盘形结构, 中间刚性结构和外围的烷基长链均有利于构筑超分子自组装体系, 然而, 我们没有发现它有自组装的现象。首先, 尽管氮原子是平面四配位的结构, 参照类似分子的单晶结构可知, 四个吡啶环不大可能处于同一平面内。其次, 钯中心的离子结构决定了分子间有较大的排斥而不利于超分子作用。相比之下, 双吡啶二氯化钯、铂配合物呈电中性并且线型二配位有利于超分子堆积。L₃、L₄ 分子均为含双吡啶配位中心的配体, 我们设想使用双金属中心和金属离子多点配位形成网络结构, 最终发生凝胶化, 也就是第一章中介绍的第一类金属基超分子凝胶。并且这种具有固定键角的双中心配体有可能形成大环配合物体系。但是初步研究结果也表明它们和金属离子配位没有出现自组装体系, 仅仅出现了杂乱的聚合物体系。这一系列结果促使我们深入研究线型铂基配合物体系, 而没有对这两个类型的体系继续研究。

铂和钯配合物的构型：二价钯和铂配合物通常是平面四配位结构，常常会面临顺式和反式的构型问题。顺反配合物性质通常具有极大的差异。一个最常见例子就是二氨基二氯化铂配合物的两个顺反异构体，顺式异构体俗称顺铂，是一种高效的抗癌药物，而反式异构体则不仅不具备治疗活性，反而具有很大的肾脏毒性^[9]。顺反二氯化钯和铂配合物结构具有较大差异，在制备过程中完全可用薄层色谱（TLC）点板监控顺反异构体，使用硅胶色谱柱也可对其进行分离。通常认为，反式配合物是热力学稳定产物，而顺式为动力学产物，因此提高反应温度有利于反式产物的生成^[10]。

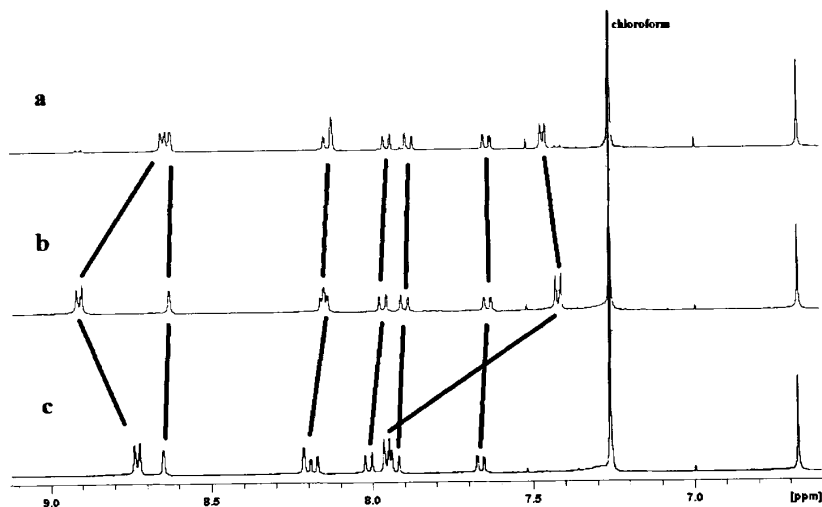


图 2.31 Pt-L₂-E 的顺 (a) 反 (b) 异构体及与 L₂-E (c) 的 ¹H-NMR 对比。

二氯化铂、钯配合物在超分子化学和有机凝胶领域的研究近期才受到关注，德国 Fernández 组使用双苯腈二氯化铂和二氯化钯作为前驱体，在较低温度下和较长时间下进行反应，取得了不错的产率^[11-13]。我们尝试过使用双苯腈二氯化铂为原料，发现产物 TLC 点板产物点较小，杂质点多。考虑到二氯化铂和二氯化钯更为常见，我们改为使用它们作为原料进行反应，结果表明，在高温下反应效果都不错。对于钯配合物，其动态活性要大于铂配合物，TLC 没有检测到顺式产物。铂配合物更强的惰性使得顺式产物总是占据一定比例，在 TLC 点板中其极性大于反式产物，用色谱柱分离可以将顺反异构体进行分离。以 Pt-L₂-E 为例，我们分离了顺反异构体，使用 ¹H-NMR 对比如图 2.31 所示。这种化学位移的变化趋势与文献中相符^[14]，为了进一步验证其为顺反异构物，我们将顺式产物于甲苯中 140 °C 回流并使用 TLC 监控反应变化。随着回流的进行，TLC 监控表明顺式产物逐渐转化为反式产物，这一结果也与文献中顺式产物高温转化为反式的热

力学稳定产物的结论相符。高温和长时间有利于反式产物生成，Fernández 组使用的双苯腈二氯化铂与配体反应长达一周时间应该就是为了使反式产物更多，但是这两个因素也会带来更多的副反应，所以作为一种折中手段，我们采用甲苯回流 8 小时可以获得不错产率的反式产物。

反式产物由于其优良的线型构造而非常有利于超分了 $\pi - \pi$ 堆积等作用，对于分离出来的顺式铂基配合物，我们同样测试了其在各种溶剂中的凝胶性能但是均以失败告终，说明顺式铂配合物不具备超分了自组装能力，这一结果也充分说明了反式构型的重要性。本论文工作中的铂和钯基凝胶因子全部默认为反式构型，后面的章节中不再加以说明或区分。

小结：通过酰基化、钯催化偶联等多种化学合成方法，我们成功地制备了一系列具备多种不同结构因素的线型凝胶因子，并且使用核磁共振氢、碳谱、元素分析、电喷雾质谱等多种方法证明了它们各自化学结构的正确性，在后面的章节中将讨论它们的超分子凝胶化和自组装等性质。

2. 4 参考文献

- [1] Babu S. S, Praveen V. K, Ajayaghosh A. Functional π -Gelators and Their Applications [J]. Chem. Rev. 2014, 114: 1973–2129.
- [2] Terazzi E, Torelli S, Bernardinelli G, Rivera J, Bénech J, Bourgogne C, Donnio B, Guillon D, Imbert D, Bünzli J, Pinto A, Jeannerat D, Piguët C. Molecular Control of Macroscopic Cubic, Columnar, and Lamellar Organizations in Luminescent Lanthanide-Containing Thermotropic Liquid Crystals [J]. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127: 888–903.
- [3] Heinz P, Hindeland K, Golosova A, Papadakis C. M, Rieger B. Self-Assembly of Linear and Cyclic Siloxane-Containing Mesogens: Investigation of Layered Structures in Bulk and Thin Films [J]. ChemPhysChem, 2011, 12: 3591–3603.
- [4] Sato K, Itoh Y, Aida T. Columnarly Assembled Liquid Crystalline Peptidic Macrocycles Unidirectionally Orientable over a Large Area by Electric Field [J]. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133: 13767–13769.
- [5] Chanteau S, Tour J. Synthesis of Anthropomorphic Molecules: The NanoPutians [J]. J. Org. Chem. 2003, 68: 8750–8766.
- [6] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/
- [7] Sonogashira K. Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp^2 -carbon halides [J]. J. Organomet. Chem. 2002, 653: 46–49.

- [8] Glaser C. Beiträge zur Kenntniss des Acetenylbenzols [J]. Ber. dt. chem. Ges. 1869, 2: 422–424.
- [9] Hambley T.W. The influence of structure on the activity and toxicity of Pt anti-cancer drugs [J]. Coord. Chem. Rev. 1997, 166: 181-223.
- [10] Fanizzi F, Intini F, Maresca L, Natile G. Isolation, characterization, and kinetics of formation of the *cis* and *trans* isomers of bis(acetonitrile)dichloroplatinum(II) [J]. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1990, 199-202.
- [11] Mayoral M, Rest C, Stepanenko V, Schellheimer J, Albuquerque R, Fernández G. Cooperative Supramolecular Polymerization Driven by Metallophilic Pd··Pd Interactions [J]. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135: 2148–2151.
- [12] Rest C, Mayoral M, Fucke K, Schellheimer J, Stepanenko V, Fernández G. Self-Assembly and (Hydro)gelation Triggered by Cooperative $\pi - \pi$ and Unconventional C-H··X Hydrogen Bonding Interactions [J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53: 700–705.
- [13] Rest C, Martin A, Stepanenko V, Allampally N, Schmidt D, Fernández G. Multiple CH··O Interactions involving Glycol Chains as Driving Force for the Self-Assembly of Amphiphilic Pd(II) Complexes [J]. Chem. Commun. 2014, 50: 13366–13369.
- [14] Tessier C, Rochon F. D. Multinuclear NMR study and crystal structures of complexes of the types *cis*- and *trans*-Pt(Ypy)₂X₂, where Ypy = pyridine derivative and X = Cl and I [J]. Inorganica Chimica Acta 1999, 295: 25–38.

第3章 反式双吡啶二氯化钯和铂配合物超分子凝胶的研究

3.1 引言

在构筑金属基超分子材料时，尽管有一系列金属-配体体系可供选择， d^8 族如 Pd(II)、Pt(II) 与 Au(III) 配合物仍然占据了很重要的地位。 d^8 族平面四方配位结构非常有利于面对面堆积的超分子作用，另外其优异的光谱学性能使其在传感器、有机金属基发光材料等领域有重要的应用价值^[1,2]。 d^8 族如 Pd(II)、Pt(II) 与 Au(III) 配合物中最常见的是这三种金属离子与联吡啶（如三联吡啶和 2,2' 联吡啶）类配体的络合物，联吡啶这类共轭配体本身具有一定的光电性能，与金属离子配位后两者电子轨道的相互作用常常又会带来其它的光谱学性能。一个联吡啶类 d^8 族配合物体系的电子轨道跃迁类型很复杂，常常会有配体为中心 (LC)，金属向配体电荷转移 (MLCT)，配体向金属电荷转移 (LMCT)，金属中心 (MC) 以及配体内 (间) 相互电荷转移 (ILCT)、(LLCT) 等等。另外联吡啶类配体的 π - π 堆积作用增强了金属离子 d_z 轨道间的作用，由此可以表现出金属-金属作用，产生金属-金属向配体转移跃迁 (MMLCT)^[3]。这一系列复杂的分子轨道作用和光谱跃迁的产生可以简化成图 3.1 所示。

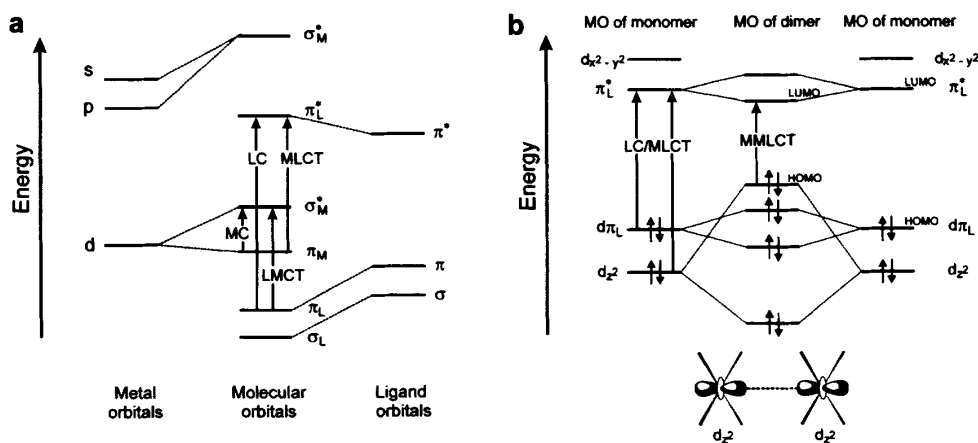


图 3.1 a) 铂配合物金属和配体分子轨道作用， b) 两个铂配合物 d_z 分子轨道作用^[3]。

在超分子化学和有机凝胶领域，研究 Pd(II)、Pt(II) 联吡啶类配合物最多也是最为深入的是香港大学的 Che 和 Yam 课题组^[4-10]。他们的研究工作发现，将氯离子等配体换成炔基负离子配位可以优化配合物的光谱学性能，最典型的就三联吡啶钯铂化物，常常表现出联合的 π - π 堆积和金属-金属作用，金属-金属作用产生三重态的 MMLCT 跃迁，由此还可以产生较强的磷光发射。铂配合物的光

谱学性能通常比相应的钯配合物好很多，并且也表现出更强的金属-金属作用。

尽管近年来对联吡啶类配合物研究很多，使用单吡啶配位的反式双吡啶二氯化钯和钯体系却几乎没有被用于超分子体系。直到 2013 年底，德国 Fernández 课题组才发表了关于反式双吡啶二氯化钯超分子聚合机理的论文^[11]。而在此之前，我们也已经初步开始了反式双吡啶二氯化钯和钯凝胶体系的制备和结构研究。相对于三联吡啶类，这两种配合物较容易制备，而 Fernández 课题组对一种双吡啶二氯化钯配合物凝胶因子的初步研究表明这一类分子具有较强的超分子作用力，其结果也促使我们继续深入研究下去。我们先将初步制备了一种简单结构的配体 L_1 反应得到其相应的配合物 $Pd-L_1$ 和 $Pt-L_1$ ，然后使用各种表征手段研究其凝胶化和自组装性质。如图 3.1 所示，两种配合物的结构只有金属中心不同，两侧的长烷基链用于增强其在有机溶剂中的溶解度并且增强范德瓦尔斯作用力，酰胺键可以用分子间氢键锚定 π - π 堆积的分子并增强其结合力。作为两种常见的 d^8 族贵金属配合物，Pd(II)与 Pt(II) 配合物具有很多类似的性质，但是同时也经常有一些区别，如联吡啶类配体的铂配合物的光学性能和超分子作用力被发现优于其钯配合物。对于双吡啶二氯化钯和钯这一类新型体系，将 Pd(II)与 Pt(II) 同系配合物进行对比研究自然也具有极为重要的意义。

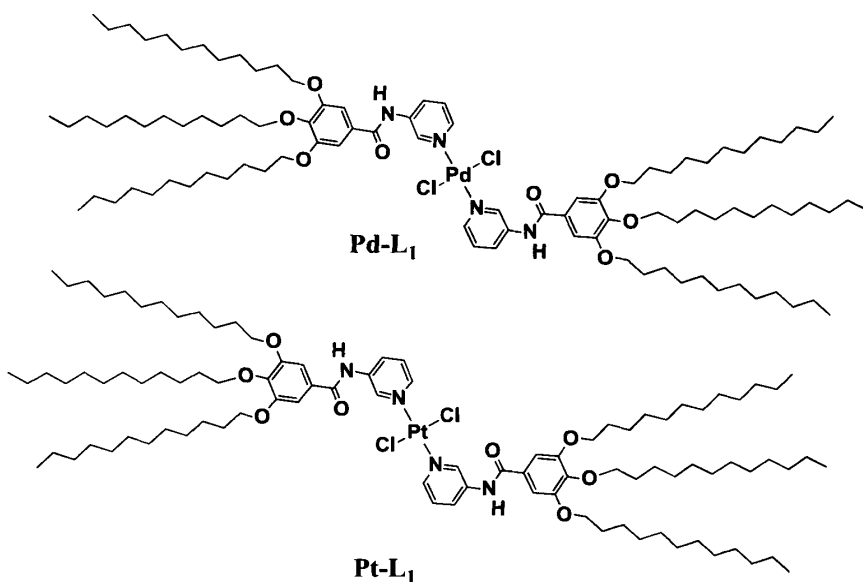


图 3.2 Pd-L₁ 与 Pt-L₁ 的化学结构式。

3.2 样品处理与测试方法

3.2.1 样品处理及方法

对于样品凝胶状态的判断的一般步骤是：将样品在装有溶剂的密闭试剂瓶中加热至 60 °C，达到完全溶解状态后冷却至室温，将试剂瓶倒置两分钟，不会从瓶底落下来的视为稳定的凝胶。其它用于测试的溶液也使用加热达到完全溶解状态后冷却的方法。

3.2.2 实验仪器及方法

超分子聚集体的正己烷溶液的增比粘度使用乌氏粘度计于 21 °C 下测得，通过自组装溶液流出时间与纯溶剂流出时间的比值获得相对粘度，相对粘度减去 1 得到增比粘度，每组数据重复三次取平均值。

紫外可见 (UV-Vis) 光谱使用岛津 UV-2401 光谱仪记录，依据浓度不同分别使用 1 cm 和 0.1 cm 石英比色皿作为样品池。

差示扫描量热 (DSC) 曲线使用 DSCQ2000 型量热仪 (美国 TA 公司) 测得。

扫描电子显微镜 (SEM) 使用美国 FEL 公司的 Sirion200 测量。将样品溶液滴涂于清洁硅片并于冷冻干燥机中冻干、表面镀金后测试。

透射电子显微镜 (TEM) 在 JEM-2100F (JEOL, 日本电子株式会社) 透射电镜上测得，加速电压为 200 kV。在测试之前将样品溶液滴于超薄铜网上并于冷冻干燥机中冻干。

小角 X 射线散射 (SAXS) 于本实验室自行搭建的装置上测得。所使用光源为 30 W 微型光源 (Incoatec, GmbH)，波长 0.154 nm，探测器为 Bruker Hi-star，其像素 1024×1024，像素点大小为 105 μm，样品至探测器的距离使用二十二酸银标样进行了校准。实验所测二维图样经 Fit2D 软件 (ESRF) 积分得到以散射强度随散射矢量 q 变化的一维曲线，散射矢量 $q = 4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$ ，其中 2θ 为出射光的散射角。

宽角 X 射线衍射 (WAXD) 测试在上海光源 (SSRF) 的 BL16B1 线站进行，X 射线波长 (λ) 为 0.124 nm，探测器为 Mar165 CCD，其像素 2048×2048，像素点大小为 80 μm，样品至探测器的距离使用 CeO₂ 标样进行了校准。同样使用 Fit2D 软件积分得到一维曲线。

Pd K 边和 Pt L3 边的同步辐射扩展边 X 精细结构吸收谱 (EXAFS) 在上海光源 BL14W1 线站上于室温下测得。单色器为 Si(311) 平面双晶，探测器为充入 Ar/N₂ 混合气的电离室，采用透射法直接测量由光电离产生的电荷值收集数据。实验数据用 IFFEFIT 的 ATHENA 和 ARTEMIS 软件包进行数据分析处理，数据经背底扣除、傅里叶变换和非线性拟合后得到结构信息^[12,13]。傅里叶变换的范围为 3.4 - 13.5 Å⁻¹ (Pd K 边) 和 2.8 - 15.6 Å⁻¹ (Pt L3 边)，使用 Hanning 窗函数。振幅衰减因子 S_0^2 从 Pd 和 Pt 箔标样得到。EXAFS 拟合在 R 空间进行，固定配位数 N ，拟合原子间距离 R 、德拜-瓦勒因子 σ^2 和能量位移 ΔE_0 。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 Pd-L₁ 和 Pt-L₁ 两种分子的配位结构

两种配合物的结构已经经过NMR和ESI-MS等手段成功表征。对于配合物，其精确的配位结构如键长等参数也很重要，很多时候对于金属有机配合物的研究最重要的就是单晶生长和结构解析。由于凝胶因子引入了长链烷基而很难生长单晶，我们使用同步辐射EXAFS谱解析配位结构。经透射法测得两种配合物干凝胶状态下的EXAFS谱，经处理后通过傅里叶变换到R空间如图3.3所示，使用软件中非线性拟合第一配位壳层得到配位键长和有序度，所得结果列于表3.1。所得配位键长与类似结构的双吡啶二氯化铂和二氯化钯类配合物报道的单晶结构相符^[14,15]，这也证明了我们制备的双吡啶二氯化铂和二氯化钯配合物结构的正确性和典型性。

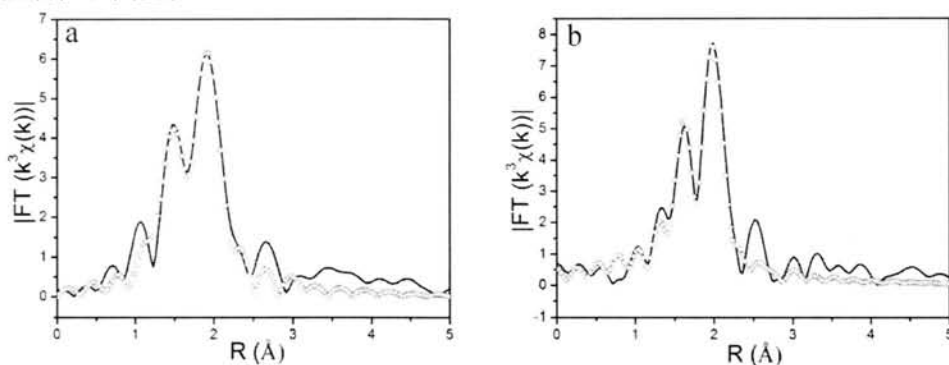


图 3.3 Pd-L₁ 与 Pt-L₁ 的 R 空间 EXAFS 谱第一配位壳层的拟合。

	Bond	N	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$
Pt-L ₁	Pt-N	2	2.01(1)	0.0022(9)
	Pt-Cl	2	2.30(1)	0.0027(5)
Pd-L ₁	Pd-N	2	2.01(2)	0.0024(1)
	Pd-Cl	2	2.31	0.0029(1)

表 3.1 Pd-L₁ 与 Pt-L₁ 的配位结构。

3.3.2 配合物的热力学性质

棒状刚性分子加上两侧长链烷基，通常也是一种构筑热致液晶材料的手段。我们测试了 Pd-L₁ 的 DSC 曲线，发现其熔点高达 170 °C，同时在 250 °C 以内未发现液晶相转变。究其原因，重金属元素的引入大大提升了熔点及其它潜在的液晶相的转变温度，而酰胺基也对液晶材料的构筑带来一定的不利。因此，我们侧

重于研究两种配合物的溶液性质而没有进一步研究其本体的热致液晶等性质。

3.3.3 Pd-L₁ 和 Pt-L₁ 的凝胶性能

两种配合物在氯仿、THF 等极性溶剂中溶解性很好，而在乙醚、甲苯等一般极性溶剂中也具有一定的溶解性，但均没有发现凝胶化现象。在所有测试的试剂中，只有正己烷这样的非极性烷烃类溶剂中发现了凝胶化现象。为避免复杂化，我们选取正己烷作为代表性溶剂进行研究。如下图 3.4 所示，两种凝胶均为透明凝胶，说明其自组装体的溶解性较好。钯凝胶为黄色而铂凝胶则接近无色。经测试 Pd-L₁ 和 Pt-L₁ 的临界凝胶浓度 (CGC) 分别为 20 mM 和 8 mM。虽然两个配合物都能凝胶化，但是其 CGC 具有较大的差异，Pt-L₁ 的凝胶化能力强很多。

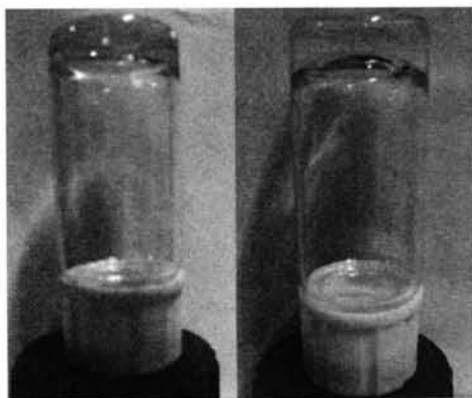


图 3.4 Pd-L₁ (左) 与 Pt-L₁ (右) 的正己烷凝胶。

3.3.4 Pd-L₁ 和 Pt-L₁ 超分子聚合物溶液的粘度性质

超分子自组装是通过各种非共价键将小分子排列成大的聚集体，所以超分子自组装体也可以看成是使用非共价键连接的聚合物。超分子聚合物有着类似于传统聚合物的粘度性质。使用毛细管粘度法不仅可以有效的表征超分子聚合的存在及其强弱，对于揭示某些聚合机理也有很大的启示作用^[16]。有些超分子作用发生在一定浓度之上，而粘度法常常可以通过前后粘度值斜率变化来找到发生超分子作用的临界浓度。例如，Huang 等人就使用黏度法成功获得了冠醚超分子聚合物体系内由环状链向聚合物长链转变的临界浓度^[17]。Pd-L₁ 和 Pt-L₁ 的正己烷溶液在低浓度下即可表现出明显的浓度，在配制溶液过程中有时甚至可以扯出丝状的纤维出来。在 0.05 - 1 mM 浓度范围内，我们测试得到两种配合物正己烷溶液的增比粘度。如图 3.5a 所示，与配体相比，其正己烷溶液粘度随浓度增大而明显增大，说明有效的自组装聚集已经发生。并且铂配合物的粘度要一直大于钯配合物，这表明铂配合物超分子聚合作用强于钯配合物。在该浓度范围内，两者双对数曲线均具有非常好的线型关系，由线性拟合得到斜率列于图 3.5a 中。这说明

在此浓度范围内超分子聚合物应该是以单一机理较为稳定地发生链增长。由拟合的斜率还可知,在此浓度范围内,二者超分子聚合的结合常数应该接近,不具备明显差异。而由增比粘度的绝对值可知,此时铂配合物溶液的粘度已经比钯配合物大很多,说明在此浓度范围之前,两者的聚集机理以及发生了较大的区别。后面我们可以知道,两者自组装的机理很可能是成核生长机理,而此浓度范围内早已超分子聚合物早已突破了临界成核浓度,对应的是其生长部分,此时两者超分子聚合的结合常数也应该是比较接近的。

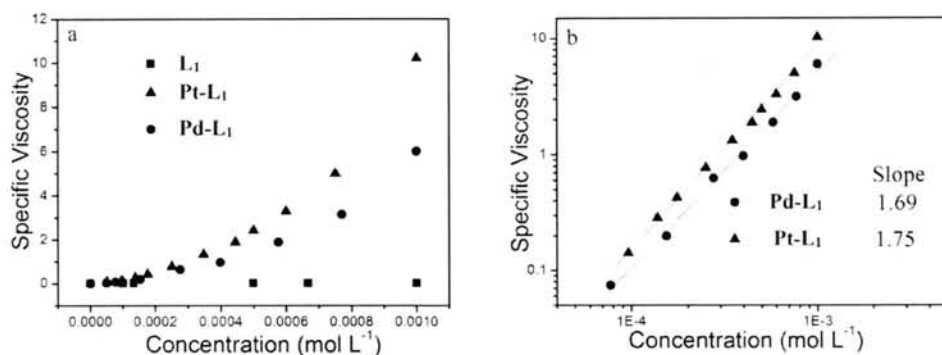


图 3.5 a) L₁、Pd-L₁、Pt-L₁ 的正己烷溶液增比粘度, b) 双对数坐标下两种配合物粘度及其线性拟合斜率值。

3.3.5 Pd-L₁ 和 Pt-L₁ 自组装体的微观形貌

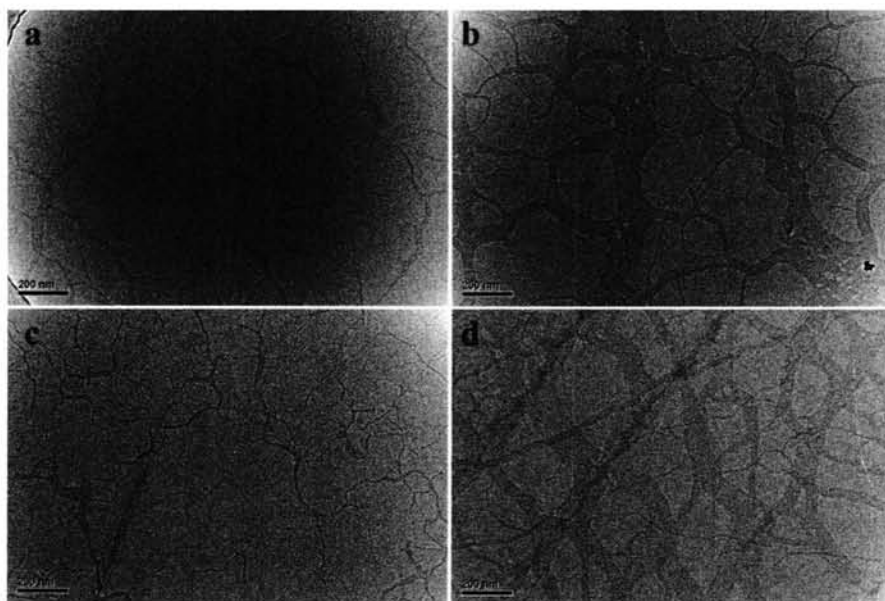


图 3.6 Pd-L₁ (a, b)、Pt-L₁ (c, d) 的正己烷溶液 (a, c: 0.25 mM, b, d: 1 mM) 的 TEM。标尺均为 200 nm。

超分子凝胶通常由自组装形成的纳米纤维相互缠绕成三维网络而将溶剂束缚住^[18]。对于两个金属基超分子凝胶体系，我们使用了 TEM 和 SEM 表征了其微观形貌。如图 3.6 所示为 TEM 对两者的正己烷稀溶液体系的观察结果。在低浓度下，两者均自组装成较细的纳米纤维，仔细挑选体系中最细的纤维可以发现，其直径均小于 5 nm，也就是说纳米纤维是由配合物单分子尺度的类 π - π 柱状堆积而形成，这一结果也与 SAXS 结果符合，后面将进一步讨论。当浓度增加，纳米纤维会相互融汇成较粗的纤维，最终这些粗纤再交汇成三维的网络。

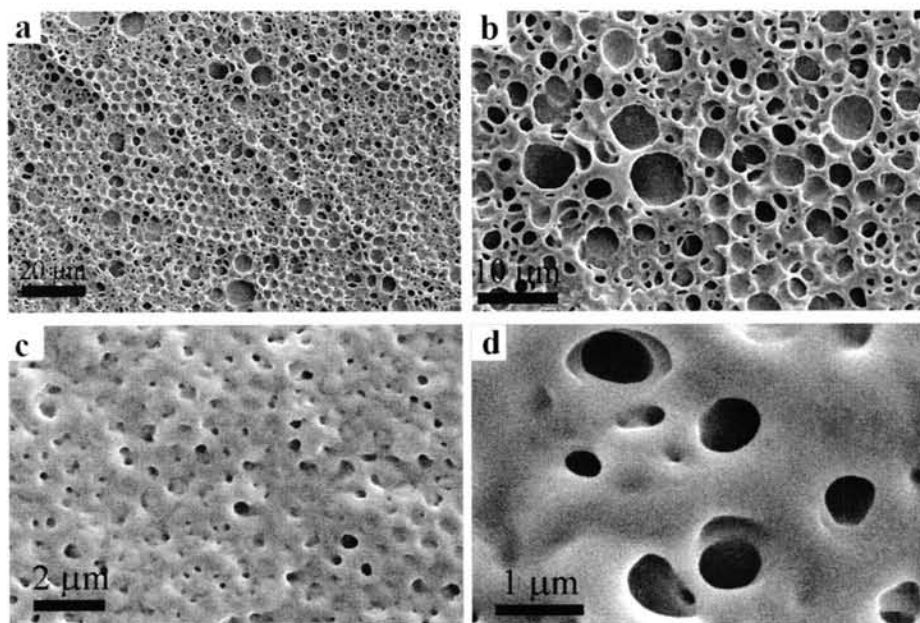


图 3.7 Pt-L₁ (a, b)、Pd-L₁ (c, d) 的正己烷溶液 (a, b: 1 mM, c, d: 4 mM) 的 SEM。

SEM 对两者微观形貌的研究结果如图 3.7 所示。有趣的是，两体系内均出现了多孔蜂窝状结构，并且这些孔洞的大小都在数微米量级。结合 TEM 结果，我们可以认为这些蜂窝状结构是由纳米纤维融汇后产生的。类似的蜂窝结构也出现在其他金属基凝胶体系中^[19,20]，但是具体产生原因还不是很清楚，有趣的是这几个体系中凝胶因子均带有酰胺基连接的长链烷基尾巴，酰胺基带来的分子间氢键作用可能也是形成多孔结构的必要因素之一。随着浓度增大，纳米纤维的进一步融汇会导致这些蜂窝状孔洞缩小。这种多孔体系具有较高的比表面积，加上金属元素本身的催化和吸附等性能，进一步的研究有望拓宽金属基超分子凝胶体系的应用范围。

3.3.6 Pd-L₁ 和 Pt-L₁ 的 UV-Vis 光谱研究

TEM 和 SEM 对 Pd-L₁ 和 Pt-L₁ 两个配合物微观形貌的研究结果证明了分子

柱状堆积成纳米纤维,下面我们将通过一系列方法研究纳米纤维生长的具体机理。UV-Vis 光谱是研究超分子自组装的重要方法,尤其是对于具有较大共轭基团的体系,常常会出现吸收带的变化^[21]。而金属配合物体系有时还会出现其它的特征吸收带,例如金属-金属作用吸收带^[1]。

首先,我们测试了配体和两种配合物在氯仿中完全溶解态下单分子状态的吸收光谱。由于配体 L_1 结构较为简单,测试范围内仅仅出现了一个较宽的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收带。相对于配体,两个配合物也仅仅有一个峰出现,其吸收中心有所红移并且强度大致为配体的两倍,这一结果也从侧面验证了配合物结构的正确性。

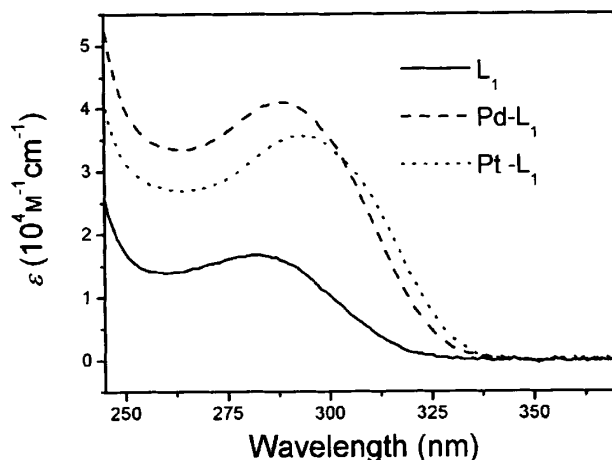


图 3.8 配体和两种配合物的氯仿中的 UV-Vis 光谱。

然后,我们进一步测试了两个配合物在聚集态下的紫外可见吸收谱。配合物在纯正己烷溶液中可视为一种完全聚集状态,在此体系中若保持浓度不变通过调节比例,引入一定含量的氯仿,解聚集就会发生,通过 UV-Vis 光谱对比可以发现聚集时发生的光谱变化。若聚集时伴随着吸收峰等较大的变化,Meijer 课题组的系统研究表明可以由此研究自组装机理和热力学参数^[22]。我们使用了这种变溶剂 UV-Vis 光谱学方法研究了两个配合物自组装体系的性质。如图 3.9 所示,当 $Pd-L_1$ 的正己烷溶液中增加氯仿比例至完全解聚集时,仅仅发生了一点点吸收峰位的蓝移。而对于 $Pt-L_1$ 体系则不同,它的正己烷溶液中出现了一个长波方向的肩峰,随着氯仿比例的增加,这个聚集峰会逐渐消失。另外,原来的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰也逐渐发生红移。由于 $Pt-L_1$ 体系有代表聚集态的新吸收峰出现,我们又缓慢调节了氯仿的含量测试了每一步的 UV-Vis 光谱,由此希望通过 Meijer 课题组的方法研究其具体的自组装机理。

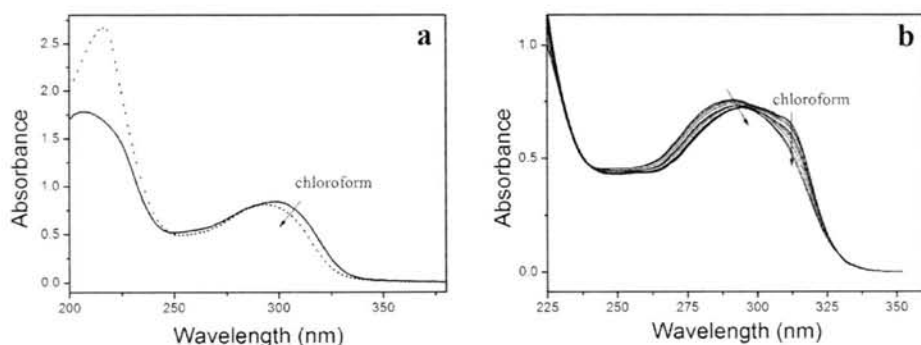


图 3.9 Pd-L₁ (a)、Pt-L₁ (b) 的正己氯仿中氯仿含量增加到约 10 % 的 UV-Vis 光谱变化。

通过 Pt-L₁ 体系 312.6 nm 处吸收峰的吸光度随氯仿含量的变化可以得到其自组装机理。由以下公式可以得到聚集体的含量分数 α_{agg} ：

$$\alpha_{agg} = \frac{A - A(0)}{A(1) - A(0)}$$

其中，A 为 312.6 nm 处吸光度，A(1)、A(0) 分别为完全聚集和完全溶解状态下 312.6 nm 处的 UV-Vis 吸光度。通过作 α_{agg} 随氯仿含量的变化可以得到图 3.10 所示的数据点（图中三角形）。可以发现，这种解聚集过程变化的数据在最后阶段有个突然出现的平台，也即出现了临界解聚集浓度，这一现象说明 Pt-L₁ 超分子聚合属于典型的协同聚集机理。单从这些数据去定量分析其热力学参数不准确，这里仅仅做出了非协同（即等活性增长机理）下对应的解聚集曲线（图中曲线）以进行对比，最后阶段较大的偏离说明了 Pt-L₁ 的超分子聚合机理具有较高的协同性。

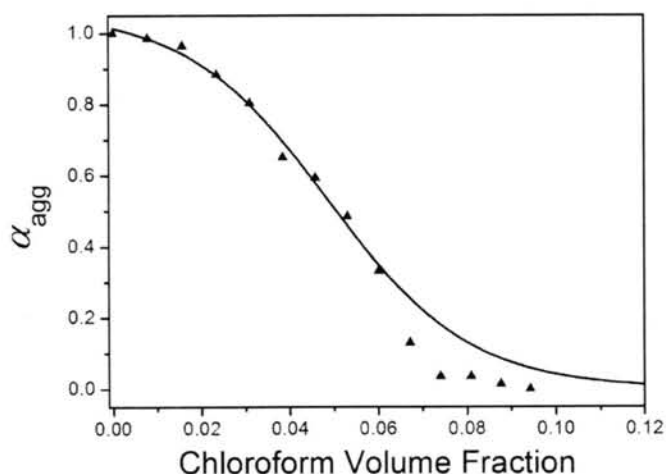


图 3.10 Pt-L₁ 聚集度随氯仿含量变化及其偏离等活性增长机理曲线。

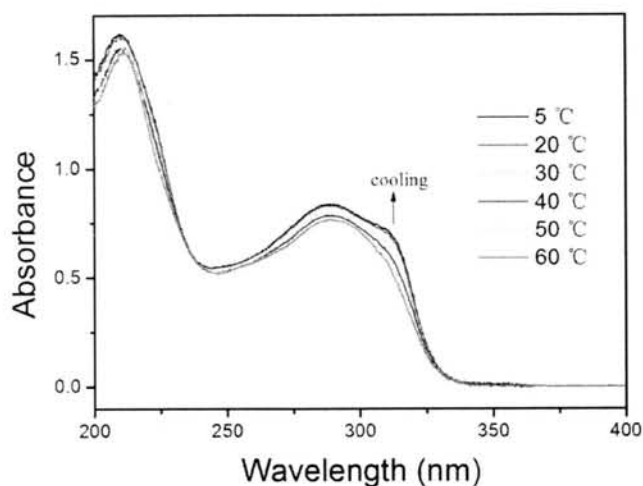
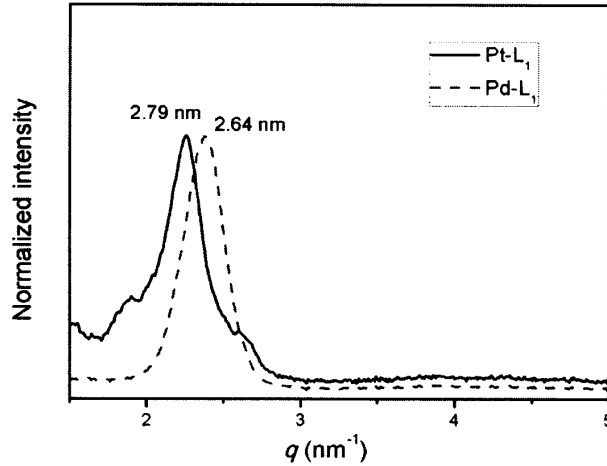


图 3.11 Pt-L₁ 正己烷溶液的变温 UV-Vis 谱。

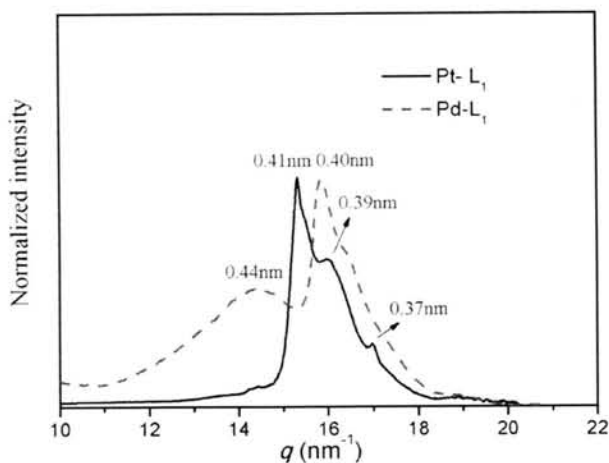
由于铂配合物聚集态的 UV-Vis 吸收峰发生较大变化，我们进一步使用了变温紫外去研究其降温过程中光谱的变化，如图 3.11 所示。同样，随着温度下降，聚集程度逐渐增强，312 nm 处的肩峰强度逐渐增大，另外 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰也逐渐有所蓝移。这一结果也与变溶剂 UV-Vis 光谱的研究结果吻合。

结合以上所有 UV-Vis 研究我们可以对 Pt-L₁ 自组装机理有一个较为深入的理解。在 Pt-L₁ 自组装成分子尺度纳米纤维过程中，必然发生了分子间类似于 $\pi-\pi$ 作用的柱状堆积。由于聚集过程中， $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰发生了蓝移，我们可以推断出，由于 Pt-L₁ 共轭基团较小并且存在着两端酰胺键分子间氢键作用的锁定，它采用了面对面堆积生成了 H 聚集体。更重要的是，变温和变溶剂 UV-Vis 光谱研究都证明 312 nm 附近的肩峰属于聚集峰，这样一个长波方向、强度较小的宽峰可以使我们很自然地联想到金属配合物自组装里经常出现的金属-金属作用跃迁吸收带^[11,23,24]。因为 Pt-Pt 作用经常会导致二聚体等多聚体的产生，所以其自组装采用了协同（成核生长）机理。Fernández 课题组对于二氯化钯类似配合物的研究已经表明该体系内存在着 Pd-Pd 作用^[11]，在该作用驱动下，自组装采用了二聚体成核再生长机理。其配体共轭基团较大，所以 UV-Vis 光谱表现出了较大的变化。而对于我们的钯配合物 Pd-L₁，由于其配体结构较为简单，UV-Vis 吸收谱没有出现较大变化。但是经过仔细对比可以发现，Pd-L₁ 配合物的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收带也产生了一定程度的红移，这极有可能也是来自于相对较弱的 Pd-Pd 作用。由于金属-金属作用较弱，常常要在 $\pi-\pi$ 堆积等其他超分子作用力的协同下进行，正如三联吡啶钯类配合物那样，因而增大配体共轭基团有助于增强这种作用。

3.3.7 Pd-L₁ 和 Pt-L₁ 凝胶的 SAXS 和 WAXD图 3.12 Pd-L₁ 与 Pt-L₁ 正己烷干凝胶的 SAXS。

为进一步了解 Pd-L₁ 和 Pt-L₁ 两个配合物自组装的凝聚态结构，我们使用了 X 射线散射研究了其正己烷干凝胶的凝聚态结构。图 3.12 所示为两者的小角散射曲线，可以看到，在小角区域内，两个干凝胶均只有一个较宽的散射峰出现，两个峰对应的 d 值如图中所示。因为没有检测到其它散射峰的存在，所以分子一维柱状堆积成纤维的同时，纤维与纤维之间不存在更高级的有序结构。由于两个配合物的长度都在三个纳米左右，而 SAXS 所得的 d 值与分子的长度大致接近，也约等于柱与柱之间堆积的距离，这也印证了 TEM 的观察结果，即纳米纤维由单分子一维柱状堆积而成。

WAXD 可以给出柱状堆积的单根纤维内分子间面对面堆积距离等重要信息。对于这种线型两侧带长链烷基的凝胶因子，通常两端烷基链之间的有序堆积会给出较宽的衍射峰，而中间刚性部分有序堆积则会给出较窄的衍射峰^[25,26]。在两个干凝胶的 WAXD 图中也恰好给出了这两种信号，如图 3.13 所示，所有衍射峰的 d 值也列于其中。总体来说，Pt-L₁ 衍射峰更窄，并且 d 值更小一些，说明其堆积更为紧密和有序，也即分子间面对面堆积的作用力应该更大，这也与 Pt-L₁ 更低的 CGC 以及自组装溶液更强的粘度等宏观性质符合。对于 Pt-L₁， d 值为 0.39 nm 处较宽的峰应为烷基链之间有序堆积的衍射峰，另外两个很窄的 d 值为 0.37 nm 和 0.41 nm 处的衍射峰应为中间刚性部分柱状堆积的衍射峰。前面已经说过，由于 Pt-L₁ 堆积包含着 Pt-Pt 作用，并且其自组装机理为成核增长机理，很有可能是先生成了多聚体再继续生长。结合此处的 WAXD 结果我们可以进一步证明其超分子聚合机理是二聚体成核再继续增长。

图 3.13 Pd-L 与 Pt-L₁ 干凝胶的 WAXD。

3.3.8 Pt-L₁ 干凝胶 EXAFS 的二聚体拟合

图 3.14 Pt-L₁ 二聚体结构 (省略外围烷基链)^[11]。

前面一系列的机理研究表明 Pt-L₁ 通过 Pt-Pt 作用生成了二聚体后再继续增长, 而 WAXD 给出了分子间大致的堆积距离。研究 Pt-Pt 作用的最有力工具当然是单晶衍射, 但是对于含有长链烷基的超分子凝胶因子体系则非常困难, 因为烷基链的存在会给单晶生长带来了很大阻碍。EXAFS 也是研究近程作用的有力工具, 并且其对于多种体系均适用。通常金属-金属作用大于 3 Å 并且这种较弱的作用力可能导致无序度较大, 虽然这些给 EXAFS 结构解析带来了一定的困难, 但是我们仍可以找到一些用 EXAFS 研究金属-金属作用的工作^[27-30]。首先, 我们使用 IFFEFIT 的 FEFF 计算对类似结构的双吡啶二氯化铂化合物单晶进行了理论散射路径的计算, 幸运的是, 在 3.7 Å 以内, 各种多重散射几乎可以忽略。结合 Fernández 课题组给出的密度泛函计算结果^[11], 可以得出二聚体(如图 3.14 所示)结构中需要考虑的散射路径。我们要考虑的除了单分子中就有的 Pt-N、Pt-Cl 和 Pt-C 单重散射, 还有 Pt-Pt 作用以及随之而来的新的 Pt-Cl 作用两个单重散射。

由此,结合一些拟合设定条件,可以对傅里叶变换后 R 空间 $1-3.5 \text{ \AA}$ 内的 EXAFS 谱进行拟合,如图 3.15 所示。拟合得到的二聚体的结构参数结果列于表 3.2 中。可以看到,二聚体之间的 Pt-Pt 和 Pt-Cl 作用的距离接近,这也与密度泛函计算结果接近。同时我们必须看到拟合的精确度不是很高,这是由于拟合参数的增多以及散射路径的增大带来的无序,另外在此范围内多少会有一些多重散射干扰。对于 Pd-L_1 , 我们甚至无法用此二聚体模型来拟合得到较为合理的参数。后续工作可以进行对比实验以及变温实验等来得到更为精确的结果。

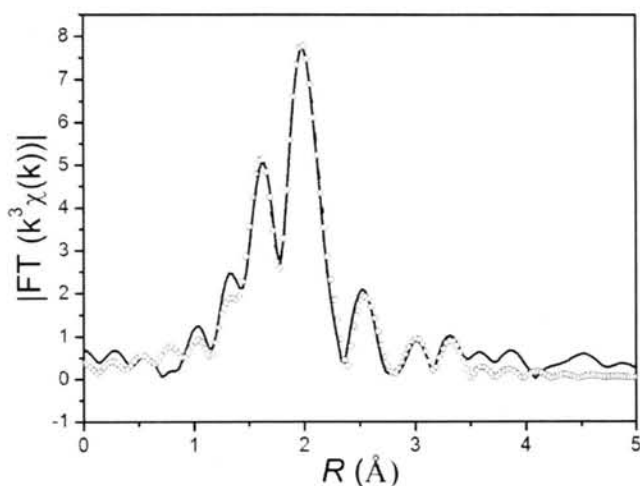


图 3.15 Pt-L_1 干凝胶的 EXAFS 拟合 ($1-3.5 \text{ \AA}$), 圆圈为拟合点。

	Bond	N	$R(\text{\AA})$	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$
Pt-L_1	Pt-N	2	1.99(1)	0.0028(3)
	Pt-Cl	2	2.32(1)	
	Pt-C	4	2.96	0.006(2)
	Pt1-Pt2	1	3.43(9)	0.007(2)
	Pt1-Cl2	1	3.38(5)	0.01

表 3.2 Pt-L_1 干凝胶的 EXAFS 拟合 ($1-3.5 \text{ \AA}$) 得到的结构信息。

3.4 结论

Pd-L_1 和 Pt-L_1 这两个线型配合物均能在正己烷中自组装成高粘度溶液,并且随着浓度增大而发生超分子凝胶化。TEM 观察到分子尺度纳米纤维的存在,

并且随着浓度增大纳米纤维相互融合交汇成网络，由 SEM 可以观察到高浓度下有趣的多孔蜂窝状网络结构。UV-Vis 光谱等证明了两种配合物自组装过程中包含着带有金属-金属作用的面对面柱状堆积，并且由变溶剂 UV-Vis 光谱可以证明 **Pt-L₁** 的超分子聚合过程遵从成核生长机理。同步辐射 WAXD 证明 **Pt-L₁** 柱状堆积时生成了二聚体结构，由 EXAFS 拟合得到了其具体的结构信息。

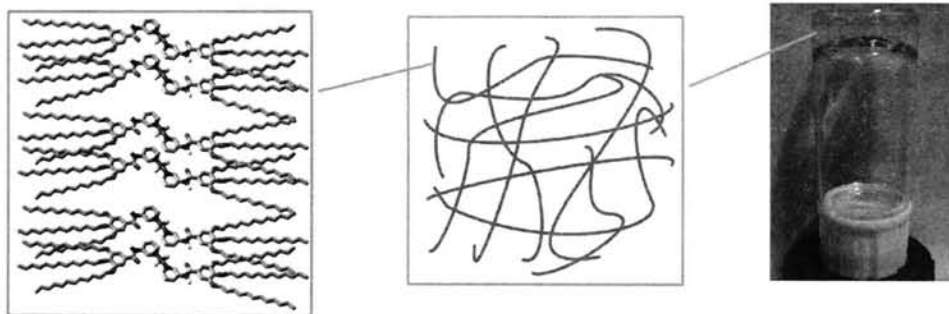


图 3.16 **Pt-L₁** 自组装成超分子凝胶示意图

以 **Pt-L₁** 为例，其自组装成凝胶的过程如图 3.16 所示。**Pt-L₁** 分子间通过 Pt-Pt 作用发生二聚体成核，成核后再发生进一步的一维柱状堆积形成纳米纤维，纤维之间融合和缠绕形成三维的网络，由此形成了宏观的超分子凝胶。这一系列结果说明双吡啶二氯化铂和二氯化钯系列配合物是一类新型、有效的金属有机凝胶因子。在两个配合物的比较研究中可以发现，双吡啶二氯化铂配合物凝胶化能力更强，超分子堆积更为紧密，这些均说明铂配合物的自组装作用力强于钯配合物。由于这两个分子配位结构几乎没有差异，其仅有的区别就是金属中心的不同，我们可以认为其中的区别主要来自于 Pt-Pt 作用强于 Pd-Pd 作用。另外，通过与 Fernández 课题组关于钯配合物的研究对比，我们还可以知道，当增大配体的共轭长度时，所产生的 π - π 堆积会与金属-金属键发生协同作用而增强超分子作用力，并且增大的配体共轭结构可以带来更丰富的光谱学性能，对于自组装机理以及超分子凝胶性能的研究都具有很大的帮助。这一系列结果吸引着我们对结构更复杂的双吡啶二氯化铂凝胶体系进行研究，也就是下一章节中的工作内容。

3.5 参考文献

- [1] Yam V, Wong K. Luminescent metal complexes of d^6 , d^8 and d^{10} transition metal centres [J]. Chem. Commun. 2011, 47: 11579–11592.
- [2] Eryazici I, Moorefield C, Newkome G. Square-Planar Pd(II), Pt(II), and Au(III) Terpyridine Complexes: Their Syntheses, Physical Properties, Supramolecular Constructs, and Biomedical Activities [J]. Chem. Rev. 2008, 108: 1834–1895.

- [3] Mauro M, Aliprandi A, Septiadi D, Kehra N, Cola L. When self-assembly meets biology: luminescent platinum complexes for imaging applications [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43: 4144-4166.
- [4] Yip H, Cheng L, Cheung K, Che C. Luminescent Platinum(II) Complexes. Electronic Spectroscopy of Platinum(II) Complexes of 2,2':6',2"-Terpyridine (terpy) and p-Substituted Phenylterpyridines and Crystal Structure of [Pt(terpy)Cl] [CF₃SO₃] [J]. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993, 2933-2938.
- [5] Lu W, Law Y, Han J, Chui S, Ma D, Zhu N, Che C. A Dicationic Organoplatinum(II) Complex Containing a Bridging 2,5-Bis-(4-ethynylphenyl)-[1,3,4]oxadiazole Ligand Behaves as a Phosphorescent Gelator for Organic Solvents [J]. *Chem. Asian J.* 2008, 3: 59 - 69.
- [6] Yam V, Wong K, Zhu N. Solvent-Induced Aggregation through Metal-Metal/ π - π Interactions: Large Solvatochromism of Luminescent Organoplatinum(II) Terpyridyl Complexes [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124: 6506-6507.
- [7] Po C, Tam A, Wong K, Yam V. Supramolecular Self-Assembly of Amphiphilic Anionic Platinum(II) Complexes: A Correlation between Spectroscopic and Morphological Properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133: 12136-12143.
- [8] Leung S, Tam A, Tao C, Chow H, Yam V. Single-Turn Helix-Coil Strands Stabilized by Meta-Metal and π - π Interactions of the Alkynylplatinum(II) Terpyridyl Moieties in meta-Phenylene Ethynylene Foldamers [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134: 1047-1056.
- [9] Lu W, Chen Y, Roy V, Chui S, Che C. Supramolecular Polymers and Chromonic Mesophases Self-Organized from Phosphorescent Cationic Organoplatinum(II) Complexes in Water [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48: 7621 -7625.
- [10] Tam A, Yam V. Recent advances in metallo gels [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42: 1540-1567.
- [11] Mayoral M, Rest C, Stepanenko V, Schellheimer J, Albuquerque R, Fernández G. Cooperative Supramolecular Polymerization Driven by Metallophilic Pd \cdots Pd Interactions [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135: 2148-2151.
- [12] Ravel B, Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT [J]. *J. Synchrotron Rad.* 2005, 12: 537- 541.
- [13] Newville M. IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting [J]. *J. Synchrotron Rad.* 2001, 8: 322- 324.
- [14] Krogul A, Cedrowski J, Wiktorska K, Oziminski W, Skupinska J, Litwinienko G. Crystal structure, electronic properties and cytotoxic activity of palladium chloride complexes

- with monosubstituted pyridines [J]. Dalton Trans. 2012, 41: 658–666.
- [15] Chernyshev A, Bokach N, Izotova Y, Haukka M. *trans*-Dichloridobis(3,4-dimethylpyridine)platinum(II) [J]. Acta. Cryst. Sect. E 2009, 65: m60.
- [16] Liu Y, Wang Z, Zhang X. Characterization of supramolecular polymers [J]. Chem. Soc. Rev. 2012, 41: 5922–5932.
- [17] Wang F, Han C, He C, Zhou Q, Zhang J, Wang C, Li N, Huang F. Self-Sorting Organization of Two Heteroditopic Monomers to Supramolecular Alternating Copolymers [J]. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130: 11254–11255.
- [18] Yu G, Yan X, Han C, Huang F. Characterization of supramolecular gels [J]. Chem. Soc. Rev. 2013, 42: 6697–6722.
- [19] Lam S, Wang G, Yam V. Luminescent Metallogels of Alkynylrhodium(I) Tricarbonyl Diimine Complexes [J]. Organometallics 2008, 27: 4545–4548.
- [20] Xu X, Zhang J, Chen L, Zhao X, Wang D, Yang H. Large-Scale Honeycomb Microstructures Constructed by Platinum–Acetylide Gelators through Supramolecular Self-Assembly [J]. Chem. Eur. J. 2012, 18: 1659–1667.
- [21] Spano F. The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates [J]. Acc. Chem. Res. 2010, 43: 429–439.
- [22] Korevaar P, Schaefer C, de Greef T, Meijer E. Controlling Chemical Self-Assembly by Solvent-Dependent Dynamics [J]. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134: 13482–13491.
- [23] Chen Y, Li K, Lloyd H, Lu W, Chui S, Che C. Tetrakis(arylisocyanide) Rhodium(I) Salts in Water: NIR Luminescent and Conductive Supramolecular Polymeric Nanowires with Hierarchical Organization [J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49: 9968–9971.
- [24] Kajitani Y, Tsuge K, Sasaki Y, Kato M. Metal–Metal Interaction and Flexible Motion of Triple-Decker Polypyridyl Platinum(II) and Palladium(II) Complexes [J]. Chem. Eur. J. 2012, 18: 11196–11200.
- [25] Mohr B, Wegner G, Ohta K. Synthesis of triphenylene-based porphyrinato metal(II) complexes which display discotic columnar mesomorphism [J]. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995, 995–996.
- [26] Lu W, Law Y, Han J, Chui S, Ma D, Zhu N, Che C. A Dicationic Organoplatinum(II) Complex Containing a Bridging 2,5-Bis-(4-ethynylphenyl)-[1,3,4]oxadiazole Ligand Behaves as a Phosphorescent Gelator for Organic Solvents [J]. Chem. Asian J. 2008, 3: 59–69.
- [27] Carr N, Crossley J, Dent A, Gouge J, Greaves G, Jarrett P, Orpen A. Linear molecular aggregation in solution: EXAFS studies of ML_4 complexes [J]. J. Chem. Soc. Chem.

- Commun. 1990, 1369–1371.
- [28] Ellis D, Farrugia L, Wiegeleben P, Crossley J, Orpen A, Waller P. X-ray Structure, EXAFS Studies, and Fluxional Behavior of $\text{Ru}_3\text{Pt}(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-COMe})(\text{CO})_{10}(\text{PR}_3)$ [J]. *Organometallics* 1995, 14: 481–488.
- [29] Riva H, Pintado-Alba A, Nieuwenhuyzen M, Hardacre C, Lagunas M. First EXAFS studies on aurophilic interactions in solution [J]. *Chem. Commun.* 2005, 4970–4972.
- [30] Fernández E, Hardacre C, Laguna A, Lagunas M, López-de-Luzuriaga J, Monge M, Montiel M, Olmos E, Puelles R, Sánchez-Forcada E. Multiple Evidence for Gold(I)···Silver(I) Interactions in Solution [J]. *Chem. Eur. J.* 2009, 15: 6222–6233.

第4章 连接基团对反式双吡啶二氯化铂配合物超分子凝胶体系的影响

4.1 引言

前面对双吡啶二氯化铂和铂配合物凝胶的比较研究可以发现,铂配合物的超分子作用力要强于钯配合物,并且具有更丰富的光谱学性质。事实上,构筑铂基超分子体系一直是金属有机超分子化学的一个重要领域。铂基配合物不仅有着丰富的荧光性能,重金属元素强烈的旋-轨耦合还会带来优异的磷光性能,由此可以实现接近100%的量子产率。同时,平面四方配位结构使得铂配合物更倾向于发生超分子聚集,而聚集态又常常会带来比单分子更为优异的光电性能^[1]。在上一章节中我们已经提到过,铂基配合物的超分子自组装领域最著名的分子是三联吡啶类配体的铂配合物。值得注意的是,近年来,线型棒状铂配合物超分子体系也吸引了较多的研究热情^[2]。尤其是在金属基凝胶领域, Schanze 和 Yang 等课题组研究表明,这一类线型铂超分子凝胶因子具有优异的自组装作用和发光性能^[3-8]。同样是线型棒状的结构,对反式双吡啶二氯化铂类超分子凝胶因子的研究则是2014年才始见于报道的。其中一个来自本课题组,也即上一章的内容。而另外一个报道则来自德国 Fernández 课题组^[9]。相比其它分子,这一类铂配合物不但较容易制备,同时仍表现出了较强的超分子作用力。

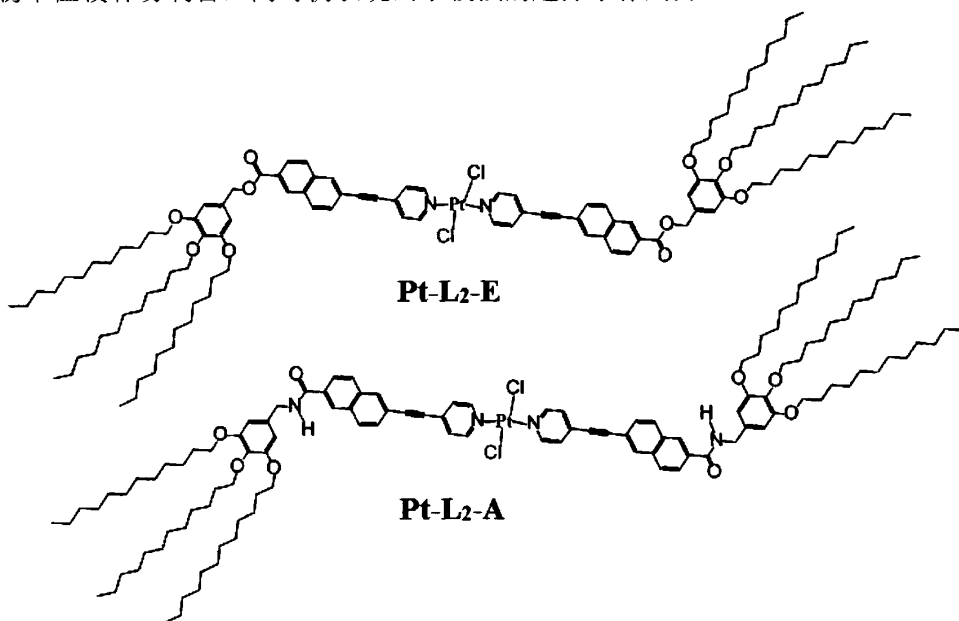


图 4.1 Pt-L₂-E 与 Pt-L₂-A 的化学结构式。

前期结果激励着我们继续研究这一类新型的反式双吡啶二氯化铂配合物在超分子领域的应用。前面所使用的配体 L_1 具有较简单的结构, 考虑到增长共轭基团的长度可以提升超分子作用以及光电性能, 接下来我们又制备了更长共轭基团的配体 L_2 系列进行后续研究。原料分子的溴代萘环通过 sonogashira 反应接上乙炔基吡啶, 从而达到较大的共轭部分。在羧基与长链烷基连接处我们选取了两个最常见的连接基团: 酯基和酰胺基。如图 4.1 所示, 最终得到的两个铂配合物具有较大的刚性共轭部分以及两端的长链烷基, 它们仅有的区别来自于连接基团的不同。两个配合物分别缩写为 $Pt-L_2-E$ 与 $Pt-L_2-A$, E 和 A 用以区别酯基和酰胺基, L_2 用于区别于配体 L_1 。通过这两个铂配合物分子, 我们希望进一步研究反式双吡啶二氯化铂类凝胶因子自组装体系。增大的配体有望带来更为丰富的光谱学性质, 同时也给我们的超分子聚合机理研究带来便利。另外, 我们还可以探索酯基和酰胺基这两个最常用连接基团给金属基超分子自组装体系带来的差异。

4.2 样品制备与测试方法

4.2.1 样品制备

对于样品凝胶状态的判断的一般步骤是: 将样品在装有溶剂的试剂瓶中加热至 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 待其达到完全溶解状态后冷却至室温, 将试剂瓶倒置两分钟, 不会从瓶底落下来的视为稳定的凝胶。其它用于测试的溶液也使用加热达到完全溶解状态后冷却的方法。

4.2.2 测试方法

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$, 400 MHz) 和碳谱 ($^{13}\text{C-NMR}$, 100 MHz) 使用 Bruker AV400 核磁共振仪进行测量, 使用氘代氯仿 (CDCl_3) 和氘代环己烷为溶剂, 内标为四甲基硅烷 (TMS)。

紫外圆二色 (UV-CD) 采用 Jasco J-180 圆二色光谱仪 (日本 Jasco 分光株式会社) 测得, 采用 1 mm 石英片夹住待测溶液采集光谱。

紫外可见 (UV-Vis) 光谱使用岛津 UV-2401 光谱仪记录, 依据浓度的高低分别使用 1 cm 和 0.1 cm 石英比色皿作为样品池。

荧光光谱 (PL) 采用 F-4600 FL 荧光光谱仪 (日本日立公司) 采集, 使用 1 mm 比色皿作为样品池。测定荧光量子产率使用硫酸奎宁作为标样。

差示扫描量热 (DSC) 曲线使用 DSCQ2000 型量热仪 (美国 TA 公司) 测得。

扫描电子显微镜 (SEM) 使用美国 FEL 公司的 Sirion200 测量。将样品溶液滴涂于清洁硅片并于冷冻干燥机中冻干、表面镀金后测试。

透射电子显微镜 (TEM) 在 JEM-2100F (JEOL, 日本电子株式会社) 透射电镜上测得, 加速电压为 200 kV。在测试之前将样品溶液滴于超薄铜网上并于冷冻干燥机中冻干。

宽角 X 射线衍射 (WAXD) 于本实验室自行搭建的装置测得。所使用光源为 30 W 微型光源 (Incoatec, GmbH), 波长 0.154 nm, 探测器为 Bruker Hi-star, 其像素 1024×1024 , 像素点大小为 $105 \mu\text{m}$, 样品至探测器的距离使用聚丙烯标样进行校准。实验所测二维图样经 Fit2D 软件 (ESRF) 积分得到以散射强度随散射矢量 q 变化的一维曲线, 散射矢量 $q = 4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$, 其中 2θ 为出射光的散射角。

超分子凝胶的流变性能采用 AR2000EX 旋转流变仪 (美国 TA 公司) 测得, 样品盘直径 25 mm, 间距约 1 mm, 测试中使用氮气进行保护。动态频率扫描曲线在 $100 - 0.1 \text{ rad/s}$ 范围下进行, 为保证处于线性粘弹区, 所施加应变为 1%。

4.3 Pt-L₂-E 和 Pt-L₂-A 超分子凝胶体系研究

4.3.1 Pt-L₂-E 和 Pt-L₂-A 的凝胶性能

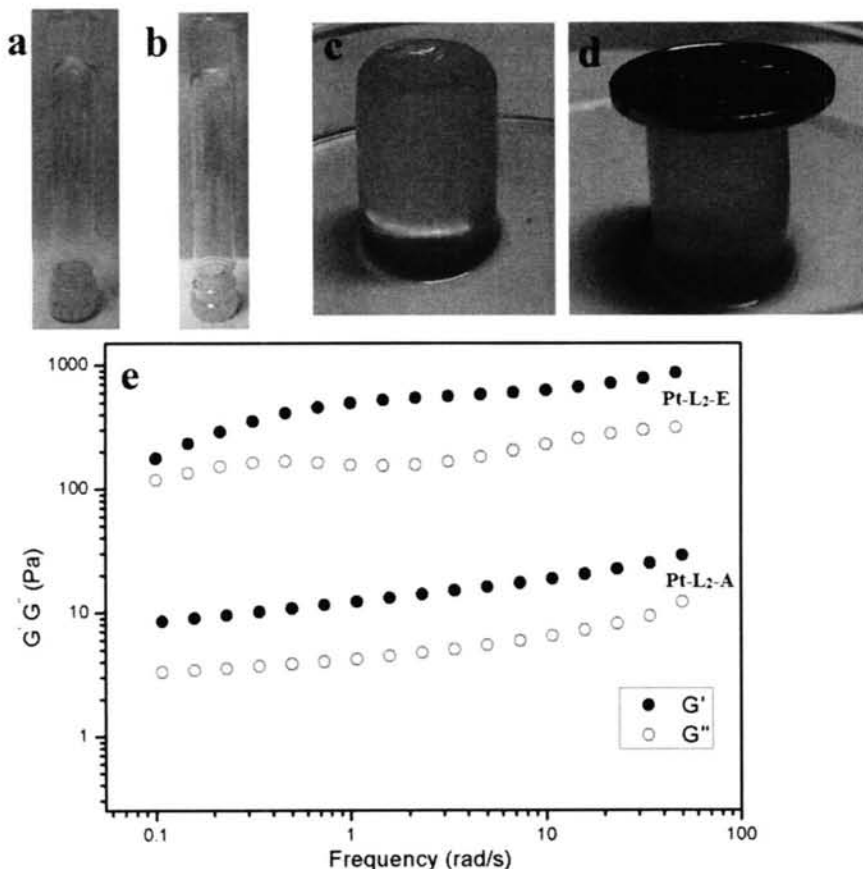


图 4.2 Pt-L₂-E (a,c,d) 与 Pt-L₂-A (b) 的环己烷凝胶以及流变性质 (e)。

Pt-L₂-E 的 DSC 曲线显示两百度以下没有发现相变点, 而具有酰胺基的配合物熔点会更高, 所以和 **Pt-L₁** 一样, 我们没有继续研究其热致液晶等性质, 而是研究其溶液中自组装现象。两种配合物在氯仿、THF 等极性溶剂中溶解性较好, 中等极性溶剂如甲苯中, **Pt-L₂-A** 由于酰胺基的出现而具有更强的刚性, 溶解性没有 **Pt-L₂-E** 好。这些溶剂中均未发现凝胶化现象。与 **Pt-L₁** 类似, 只有在正己烷这样的非极性烷烃类溶剂中发现了凝胶现象。我们选取正己烷、正十二烷和环己烷作为代表性溶剂进行研究。如下图 4.2a-d 所示是一些代表性的凝胶照片, 有趣的是 **Pt-L₂-E** 的凝胶是一种可以自支撑的凝胶, 其具有一定的强度, 取出来可以单独承受远大于自身重量的重物。图 4.2e 为两个凝胶的流变动态频率扫描曲线, 在所示频率范围内, 储能模量 G' 总是大于损耗模量 G'' , 这是典型的凝胶的流变性质, 说明其具有类似固体的流变性质^[10]。另外需要注意的是, 测试所用 **Pt-L₂-E** 浓度远小于 **Pt-L₂-A**, 但是其模量却大很多。这些结果都说明, 酯基连接分子 **Pt-L₂-E** 的凝胶具有更高的强度。由于 **Pt-L₂-E** 表现出更强的凝胶化能力, 我们还尝试了其在极性更大的混合溶剂中的凝胶制备, 结果发现在正己烷/氯仿 (5:1) 体系中也完全可以形成凝胶, 而 **Pt-L₂-A** 加热后冷却直接沉淀出来。

Solvent	CGC(Pt-L₂-E)	CGC(Pt-L₂-A)
n-hexane	7.7 (s)	43
n-dodecane	6.2 (s)	34
n-hexane/chloroform (v/v=5:1)	15	P
cyclohexane	8.8	80

表 4.1 **Pt-L₂-E** 与 **Pt-L₂-A** 的 CGC (mg/mL)。P: 沉淀, s 表示凝胶生成后有收缩。

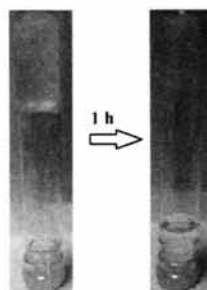


图 4.3 **Pt-L₂-E** 凝胶收缩现象。

两个配合物的 CGC 也具有很大的差别。表 4.1 所示为两种配合物在四种代表性溶剂中的 CGC 值。在非极性溶剂中, **Pt-L₂-A** 的 CGC 总是比 **Pt-L₂-E** 高出五倍以上。这是个非正常的现象, 因为在超分子凝胶的设计中, 酰胺键常常是必须的, 它们带来的分子间氢键可以有效的形成网络结构而凝胶化^[11-15]。此外, **Pt-L₂-E** 有些凝胶生成后出现了逐渐收缩排出溶剂的现象, 如图 4.3 所示。超分

子凝胶本身并不是一个热力学稳定的体系,因此出现这样的动力学现象也属于正常,有文献说这是一种向更有序结构的转变^[16]。虽然属于正常现象,但是在我们的研究中需要避免这种动力学因素的影响,因而所用的体系都是不会发生收缩的。

综上,尽管不能带来分子间氢键,酯基连接的 **Pt-L₂-E** 比酰胺基连接的 **Pt-L₂-A** 凝胶性能高很多。这一不寻常的现象引导着我们去探究其中的深层原因。

4.3.2 超分子凝胶体系微观形貌

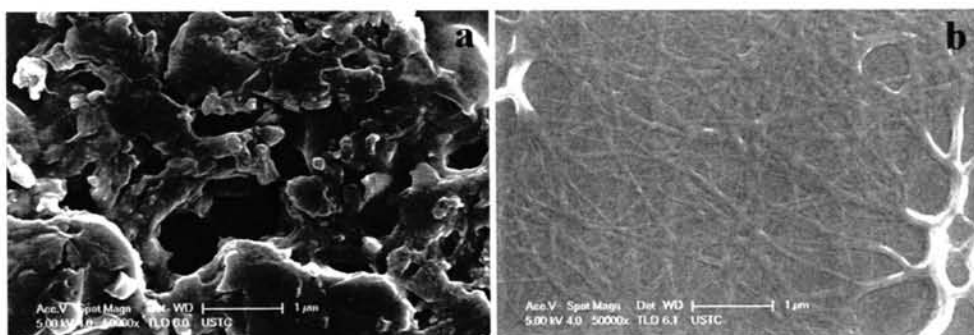


图 4.4 **Pt-L₂-A** (a) 的 **Pt-L₂-E** (b) 凝胶的 SEM 照片。标尺均为 1 微米。

Pt-L₂-E 与 **Pt-L₂-A** 凝胶的 SEM 照片如图 4.4 所示。可以看出, **Pt-L₂-E** 凝胶由纳米纤维缠绕形成的网络组成。由于 **Pt-L₂-A** 的 CGC 非常高,在凝胶状态下浓度已经非常高,因此 **Pt-L₂-A** 的 SEM 照片没有观察到明显的纤维存在。类似的形貌也有报道^[17],这种形貌其实很可能是高浓度的纤维堆积而成。

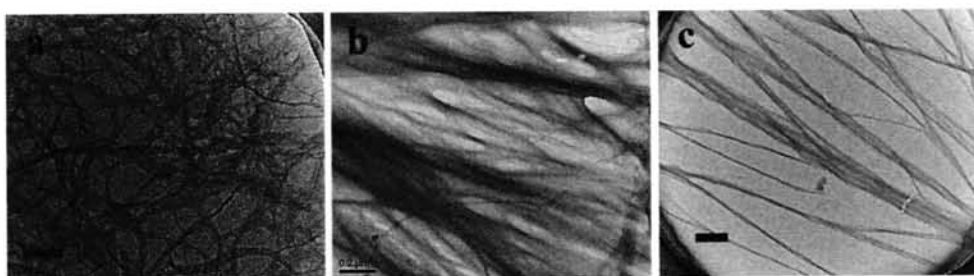


图 4.5 **Pt-L₂-A** (a) 的 **Pt-L₂-E** (b,c) 凝胶的 TEM 照片。标尺均为 200 nm,浓度 1 mM。

由于 SEM 观察浓度太大而无法得到更清晰的结构,我们又使用 TEM 对稀释后的凝胶进行了研究。如图 4.5 所示,在稀释的情况下,果然可以观察到较为清晰的纳米纤维结构。可以看到,虽然均可以看到纳米纤维网络的存在,两者的差别还是很大的。**Pt-L₂-A** 的纳米纤维网络是高度卷曲缠绕的,仔细观察还可以发现,大部分纤维都可以看到明显的螺旋结构存在。盘形或线性分子聚集成螺旋结构是一种很常见的自组装方式,特别是在酰胺键存在的情况下,由于酰胺键形成分子间氢键具有一定的方向性,在氢键作用下分子之间发生旋转错位形成螺旋。

Meijer 等课题组研究的均苯三甲酰胺系列盘形分子在自组装时,就是由于酰胺基之间的锚定作用(图 4.6)而形成了盘状螺旋超分子聚合物^[18]。与 **Pt-L₂-A** 结构类似的线型两端带酰胺键的刚性分子中,由于两侧酰胺键之间类似的锚定作用,也有不少螺旋状自组装的报道^[12, 19, 20]。**Pt-L₂-A** 的螺旋结构还由 UV-Vis 和 CD 光谱得到证实,后面将详细讨论。与 **Pt-L₂-A** 相反, **Pt-L₂-E** 的纤维则又长又直。图 4.4b 和 4.4c 分别是选取的其较稠密和较稀疏的区域的 TEM 照片,可知 **Pt-L₂-E** 超分子凝胶是由长直的纳米纤维密堆而形成的。

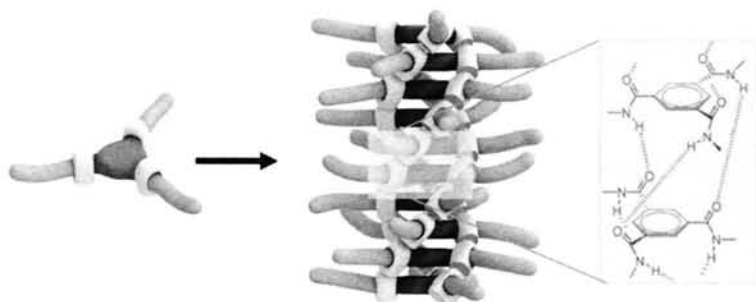


图 4.6 均苯三甲酰胺盘形分子通过酰胺键作用形成螺旋结构的示意图。

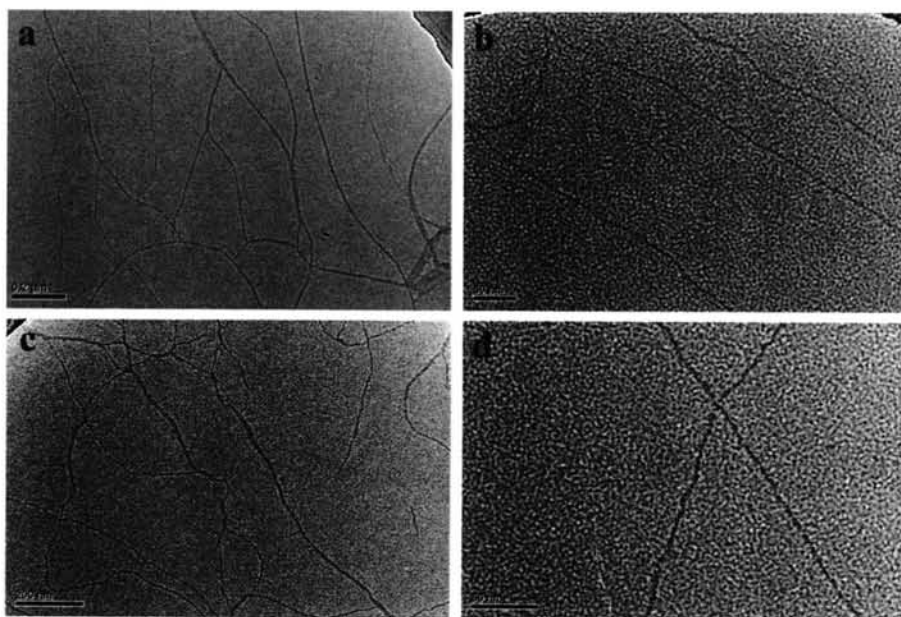


图 4.7 **Pt-L₂-E** (a,b) 的 **Pt-L₂-A** (c,d) 凝胶的 TEM 照片。标尺均为 200 nm, 浓度 0.01 mM。

为进一步研究这些纳米纤维的结构和来源,我们对更稀的 **Pt-L₂-E** 和 **Pt-L₂-A** 溶液进行了 TEM 研究,如图 4.7 所示。在高度稀释的条件下,纤维之间没有太多的融汇和缠绕,由此可以测量纳米纤维的原始尺寸。我们选取了两者最细的纳

米纤维,结果表明它们的直径均在 5 nm 左右,这个长度恰好与分子尺寸符合,也就是说,与 **Pt-L₁** 分子类似, **Pt-L₂-E** 和 **Pt-L₂-A** 生成的纳米纤维来自于配合物分子间的单分子柱状堆积。另外,虽然 TEM 衬度不高,仍然隐约可见 **Pt-L₂-A** 纳米纤维的螺旋结构。

4.3.3 UV-Vis 光谱研究自组装机理

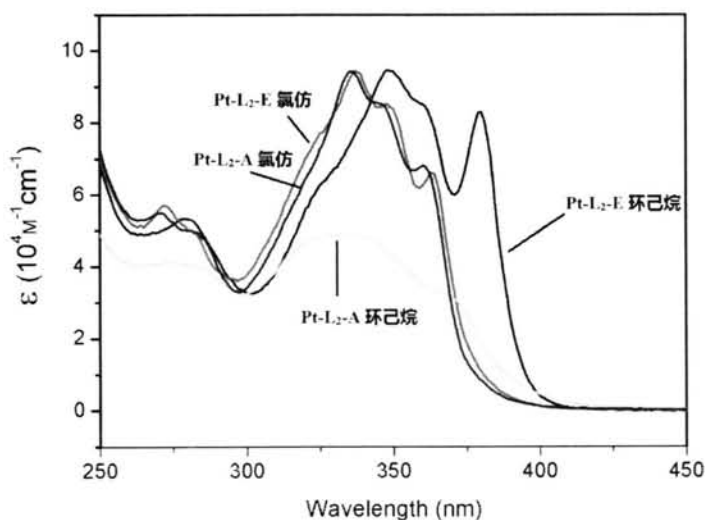


图 4.8 **Pt-L₂-E** 和 **Pt-L₂-A** 溶解和聚集态 UV-Vis 谱对比 (10^{-5} M)。

Pt-L₂-E 和 **Pt-L₂-A** 凝胶化能力和强度相差很大,此外 TEM 也证实了两者虽然都自组装成纳米纤维,但是结构有着较大的区别。为了探究造成两者区别的深层原因,我们使用了 UV-Vis 光谱来进一步研究两个配合物的自组装机理。在浓度为 10^{-5} M 时, **Pt-L₂-E** 和 **Pt-L₂-A** 在环己烷溶液中均已完全聚集,而在氯仿中没有聚集而处于单分子状态。如图 4.8 所示为两个配合物单分子态和完全聚集态的 UV-Vis 光谱对比。由于中间发色基团部分相同, **Pt-L₂-E** 和 **Pt-L₂-A** 完全溶解状态下的 UV-Vis 光谱很相似,说明酰胺基和酯基对单分子的光谱影响甚微。相对于单分子状态,聚集态下两者的 UV-Vis 光谱均发生了巨大的变化。**Pt-L₂-E** 在长波方向出现了一个强度很大的尖峰,原来的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收带也发生了一定的变化。相对于单分子态, **Pt-L₂-A** 聚集态下的吸收峰形发生了严重的减弱和宽化,并且在长波和短波方向产生了明显的、较宽的新峰。总的来说, **Pt-L₂-E** 强度没有发生太大变化,然而 **Pt-L₂-A** 完全聚集态下的光谱强度几乎降低了一半。同样是聚集状态,两者的 UV-Vis 光谱也是千差万别。

单看单分子状态和完全聚集状态下的 UV-Vis 光谱并不能对其中一些吸收峰

的变化进行一个很好的归属，对其聚集机理也无法得到一个很好的了解。由此，我们进行了变溶剂的 UV-Vis 光谱研究其聚集过程中光谱的详细变化^[21]。当保持恒定浓度下，通过逐渐调节环己烷与氯仿混合溶剂的比例，可以实现两种配合物的逐渐聚集，这种聚集过程中吸收光谱的变化如图 4.9 所示。通过这样一个方法，我们可以对聚集状态下的紫外可见吸收峰进行更准确的归属。

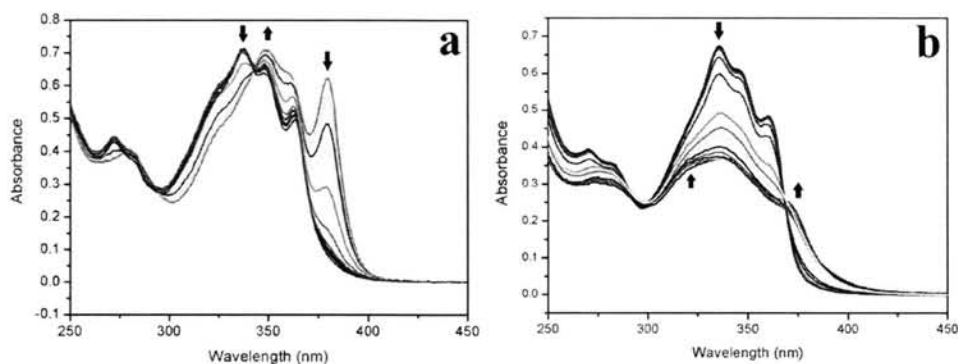


图 4.9 Pt-L₂-E (a) 的 Pt-L₂-A (b) 变溶剂 UV-Vis 光谱。箭头方向表示聚集程度增大（氯仿/环己烷含量降低），浓度为 7.5 μM。

从 a 图中可以看到，聚集过程中，Pt-L₂-E 原先的吸收带发生了一些高度的增加和降低，343 nm 处等消光点的出现说明了这样一个过程中单分子和聚集体间有一个完好的平衡。最重要的是，在 380 nm 处出现了一个强度很大的尖峰。对于金属配合物尤其是铂基配合物，长波方向的新吸收峰首先会令人联想到铂-铂作用。但是通过调研文献可以发现，金属-金属作用吸收峰通常很宽，并且强度较低^[22,23]，事实上 Pt-L₁ 聚集态下的 UV-Vis 光谱正是如此。在 π 共轭体系的自组装研究中，常常会涉及到 H 与 J 聚集的讨论，而 380 nm 处的新峰完全符合 J 吸收带的特征：强度大、红移、峰形窄^[24]。由此可知，Pt-L₂-E 超分子自组装过程是一个 J 聚集过程。与面对面堆积的 H 聚集体不同，J 聚集体中共轭基团之间发生了滑移和错位。Pt-L₂-E 中共轭部分较大，而酯基又不具备任何束缚作用，因而共轭基团之间发生了滑移。

b 图中对应 Pt-L₂-A 的聚集过程。在聚集过程中，原先的吸收带发生了剧烈的衰减，其强度下降了约一半，同时峰形也逐渐变宽。在原来的吸收峰降低的同时，可以看到，320 nm 和 372 nm 处逐渐增长出两个较宽的弱峰。369 nm 处等消光点的出现也说明了体系中单分子和聚集体之间的良好平衡。这样一个变化趋势其实在文献中可以找到类似报道。Würthner 等课题组的研究表明，在很多螺旋结构 H 聚集体中均会出现蓝移的 H 聚集带，同时红移的峰归属于共轭基团的螺旋状堆积^[12, 19, 20, 25]。因此，320 nm 处是 H 聚集峰，而 372 nm 处为螺旋堆积峰。这种螺旋结构也已经由 TEM 观察到。可以设想，由于酰胺基的锚定作用，Pt-L₂-A

分子与分子的共轭基团间不能产生较大的滑移而形成 H 聚集体, 另外酰胺键分子间氢键的方向性也造就了纤维的螺旋结构。

由变溶剂 UV-Vis 光谱还可以得到自组装机理方面的重要信息。通过选取代表性的聚集峰位, 由它们吸光度变化趋势可以得到聚集过程中的生长机理。**Pt-L₂-E** 我们选取了其 J 聚集峰(379 nm), 而 **Pt-L₂-A** 由于聚集峰和原来的叠加, 我们选取了 336 nm 处最大吸收峰。与上一节对 **Pt-L₁** 的研究类似, 仍然由以下公式可以得到聚集度 α_{agg} :

$$\alpha_{agg} = \frac{A - A(0)}{A(1) - A(0)}$$

如图 4.10 所示为聚集度随氯仿含量的变化。可以看到, 在相同浓度下, **Pt-L₂-A** 的聚集体较稳定, 直到氯仿含量增大到 25% 以后才完全溶解, 而 **Pt-L₂-E** 在 5% 之后就差不多完全成为单分子状态。这说明酰胺键的引入增强了超分子作用力, 相对于 π - π 堆积, 分子间氢键在氯仿这样的中等极性溶剂中可以更稳定地存在。此外, 两者的变化趋势也有很大的差异。**Pt-L₂-A** 的解聚集数据点是一个很好的反 S 形状, 对其进行玻尔兹曼拟合具有很高的精度, 由此可知 **Pt-L₂-A** 的自组装是一个非协同超分子聚合过程, 也就是等活性增长过程。反观 **Pt-L₂-E** 的解聚集数据点, 可以发现它不是一个渐变过程, 而是在氯仿含量 5% 左右突然就发生了解聚, 这种临界浓度下的突变正是高度协同性超分子聚合的特征^[26]。

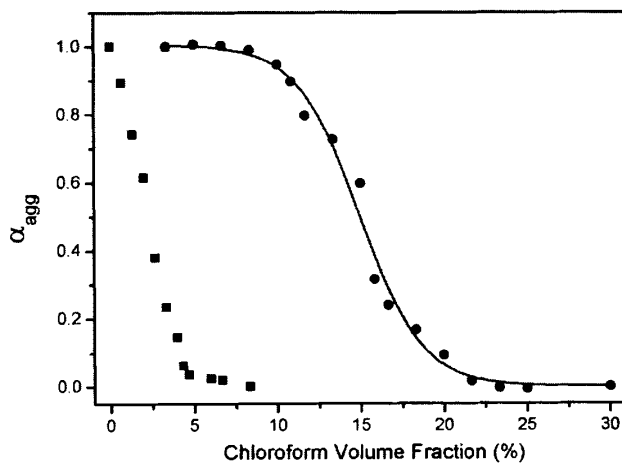


图 4.10 **Pt-L₂-E** (379 nm, 方块) 的 **Pt-L₂-A** (336 nm, 圆形) 聚集度随氯仿含量变化。曲线为玻尔兹曼拟合(等活性增长机理)。

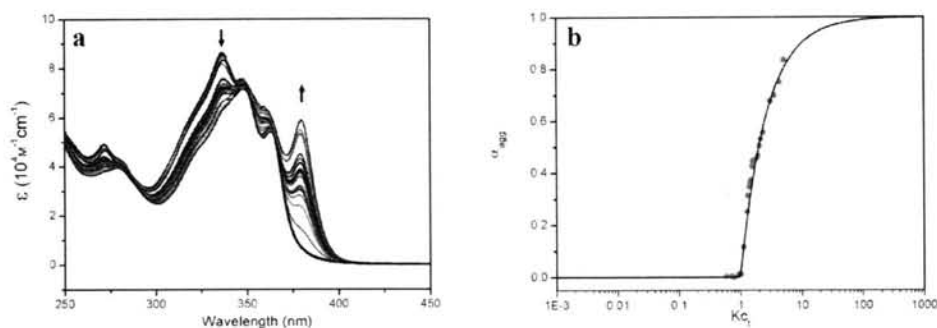


图 4.11 Pt-L₂-E 的变浓度 UV-Vis 光谱 (a) 和聚集度拟合 (b), $\sigma = 10^{-5}$ 。

变浓度 UV-Vis 光谱也是研究自组装机理的重要手段。同样, 通过选取代表性的聚集峰位, 由它们吸光度变化趋势可以得到聚集过程中的生长机理, 由此还可以得到超分子聚合的结合常数、吉布斯自由能等信息。关于拟合的具体背景和方法在绪论中超分子聚合机理部分已经介绍过。

如图 4.11 所示为 Pt-L₂-E 在正己烷/氯仿(5:1)中浓度范围为 0.059 – 0.51 mM 内的变浓度 UV-Vis 光谱。可以看出, 与变溶剂 UV-Vis 光谱类似, 在箭头方向的浓度增加过程中, 380 nm 处的 J 吸收带逐渐增加。使用这个新吸收峰处的吸光度作为聚集度的代表, 作出的聚集度的数据点如图 4.11b 中圆点所示。显然, 这个过程有一个明显的临界浓度, 是一个高度的协同超分子聚合过程。协同超分子聚合最常见的情况是二聚体成核再继续生长, 因此, 这里我们使用二聚体成核机理进行手动拟合^[27]。手动拟合还需要规定协同因子 σ 的大小, 在所有数量级的 σ 中, 我们发现 $\sigma = 10^{-5}$ 最符合, 这也充分说明了自组装过程高度的协同性。如图 4.11b 为二聚体成核, $\sigma = 10^{-5}$ 拟合的情况。由此得出生长平衡常数 $K_c = 1.15 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ 。这一平衡常数符合一般 π - π 堆积作用力大小。而成核平衡常数 $K_2 = 0.115 \text{ M}^{-1}$, 说明其成核的作用力很弱, 而一旦跨越了这一壁垒, 分子将在较大作用力下快速生长。由于, 体系吉布斯自由能变化 $\Delta G = -RT \ln K$, 而 K_2 比 1 小很多, 所以成核步骤中 $\Delta G > 0$, 是一个非自发的热力学不利过程。越过这一能垒后, 由于 K_c 比 K_2 大很多, 这时候的超分子聚合变成了热力学有利的自发过程, 因而体系以较快速度发生聚集。这一系列结果都说明 Pt-L₂-E 的超分子聚集过程是一个典型的高协同性自组装过程。

在对 Pt-L₂-A 的变浓度 UV-Vis 光谱研究过程中, 我们发现, 高浓度下自组装聚集体会析出来, 所以只能得到其在正己烷/氯仿(5:1)中 2.09 – 26.1 μM 浓度范围内的数据, 如图 4.12 所示。由于同一分子完全聚集和解聚状态的光谱应该类似, 所以这里采用前面图 4.9 内测得的完全聚集态的光谱用于此处, 如图 4.12a 中最下面的红线。应用类似前面的方法得到其变浓度条件下聚集度的变化

如图 4.12b 所示。可以看出，与变溶剂 UV-Vis 光谱结果类似，该过程没有观察到明显的临界浓度，也属于非协同性超分子聚合。使用等活性超分子聚合机理，我们对其数据点进行了拟合，由此可以得出超分子聚合的平衡常数 $K = 2.30 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ 。可以看到，在相同溶剂和温度条件下，**Pt-L₂-A** 超分子聚集的结合能比 **Pt-L₂-E** 增长部分的结合能大，这是由于酰胺基之间发生分子间氢键作用而增强了超分子作用。**Pt-L₂-A** 超分子聚集是一个均匀生长的自发过程，没有临界浓度。

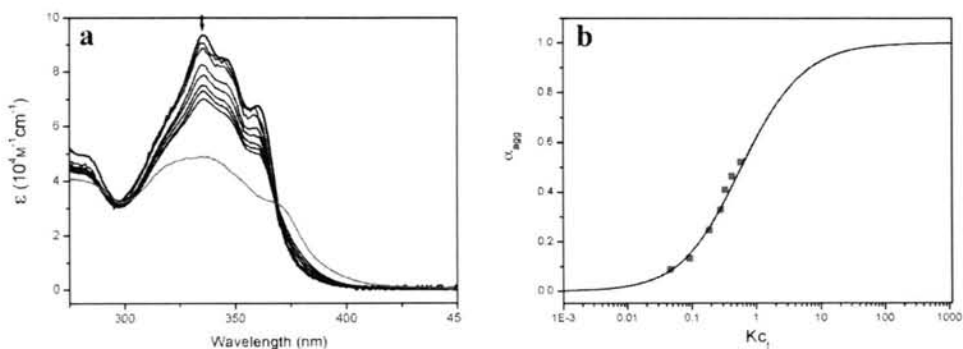


图 4.12 **Pt-L₂-A** 的变浓度 UV-Vis 光谱 (a) 和聚集度拟合 (b)，等活性机理。

4.3.4 CD 光谱研究自组装体系的手性

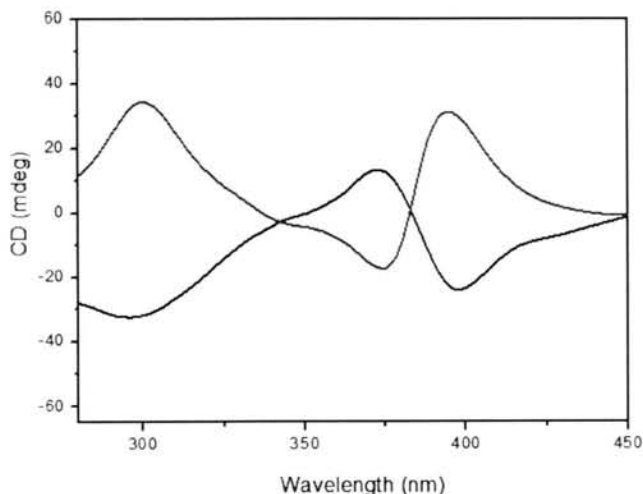


图 4.13 **Pt-L₂-A** 代表性的两批样品的 CD 光谱 (2 mM, 正己烷)。

前面 UV-Vis 光谱和 TEM 均表明 **Pt-L₂-A** 自组装成螺旋结构的纳米纤维。CD 光谱是表征螺旋结构和手性体系的有力工具，因此我们对其进行了 CD 光谱研究。由于 **Pt-L₂-A** 分子本身不具备手性基团，因而其自组装出来的螺旋结构应该是具有任意手性的，在自组装体系内应该具有两种螺旋方向的纤维存在。自组装体系

一般不会出现完全消旋的情况，因而体系会随机表现出占多数的那种手性，这是一种自发对称破缺引发的宏观手性^[28]。在测试过程中，我们确实发现了不同批次的样品会随机表现出不同方向的手性。如图 4.13 为 Pt-L₂-A 的代表性的两次 CD 光谱，两批样品的曲线基本呈对称关系，说明是同一样品体系由于自发对称破缺引发的手性不同。CD 光谱的结果很好地验证了 Pt-L₂-A 纤维的螺旋结构。

4.3.5 变浓度 ¹H-NMR 研究自组装机理

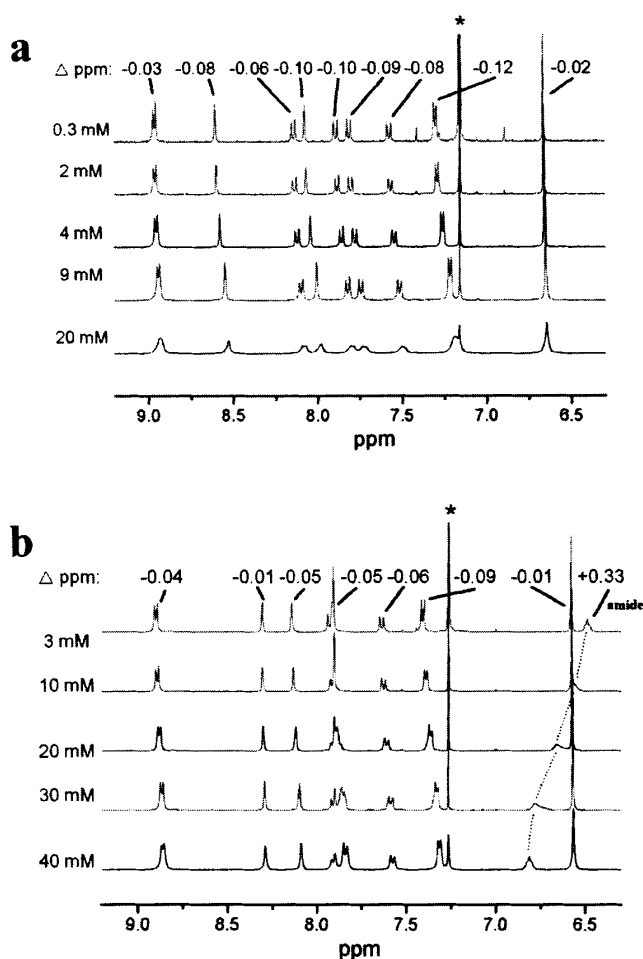


图 4.14 Pt-L₂-E (a) 和 Pt-L₂-A (b) 的变浓度 ¹H-NMR。

变浓度 ¹H-NMR 也常常被用于研究超分子聚集机理。由于高度聚集体系内类似于高分子，核磁共振信号会发生宽化，严重的甚至会消失，所以合理选择研究浓度和溶剂避免信号宽化是关键。通常，分子间氢键作用会减弱电子屏蔽引发信号向低场移动，而 π - π 堆积会使电子屏蔽增强而使信号移向高场^[29]。如图 4.14

为两个配合物体系的变浓度 $^1\text{H-NMR}$ ，星号为氘代试剂残留峰，浓度和其增加过程中芳香区各质子化学位移变化也列于图中。对于 **Pt-L₂-E**，我们使用了氘代环己烷/氘代氯仿（3:8）混合溶剂避免信号宽化，同时保证其在正常浓度范围内发生聚集。如图 4.14a 所示，当浓度从 0.3 mM 增大到 20 mM 过程中，芳环上各质子的化学位移均向高场发生了明显移动，说明体系存在着较强的 π - π 堆积。同时，外围带长烷基链苯环上质子位移最小，说明 π - π 堆积主要发生在中间共轭基团部分。对于 **Pt-L₂-A**，我们发现其在纯氯仿溶液中已经能检测到聚集引起的化学位移改变。如图 4.14b 所示，可以发现，酰胺基质子的化学位移向低场发生了高达 0.33 ppm 的改变。同时，与 **Pt-L₂-E** 类似，芳环上质子的化学位移也向高场发生了明显的移动。这两种变化充分说明了 **Pt-L₂-A** 自组装过程中包含着 π - π 堆积和酰胺基分子间氢键的共同作用。此外，其外围带长烷基链苯环上质子发生的位移很小，也说明 π - π 堆积作用主要发生在中间的共轭基团部分。

4.3.6 Pt-L₂-E 和 Pt-L₂-A 的凝胶体系的发光性能

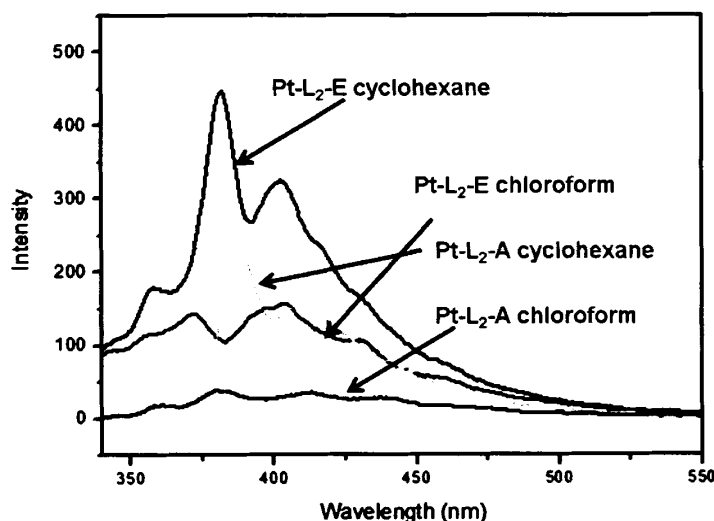


图 4.15 Pt-L₂-E 和 Pt-L₂-A 的聚集和溶解态下的荧光光谱（ 10^{-5} M，激发波长为 300 nm）。

如图 4.15 所示为两个配合物单分子态和完全聚集态的荧光光谱对比。在溶解状态下，**Pt-L₂-E** 和 **Pt-L₂-A** 的荧光强度较低（量子产率低于 2%），可能由于酰胺键的淬灭作用更强，**Pt-L₂-A** 的发光强度更低。相对于溶解状态，聚集状态下的两个配合物的荧光光谱均有较大增强，并且峰形结构更为清晰。这种聚集状态引发的荧光增强主要来自于体系非辐射衰减作用的降低^[30]。相对于钯铂类配合物，双吡啶二氯化铂类分子的发光性能稍弱。不过在凝胶体系中，由于聚集态可以有效降低分子运动，常常可以有效提升发光性能，由此可以克服常见的聚集淬

灭荧光问题而应用于有机光电领域,这也是研究 π 超分子凝胶体系的一个重要目的。这里研究的聚集态的浓度还比较低,远未达到凝胶化的程度,对于凝胶状态下两个体系的光致发光性质我们还在进一步研究之中。

4.3.7 干凝胶的 WAXD 研究

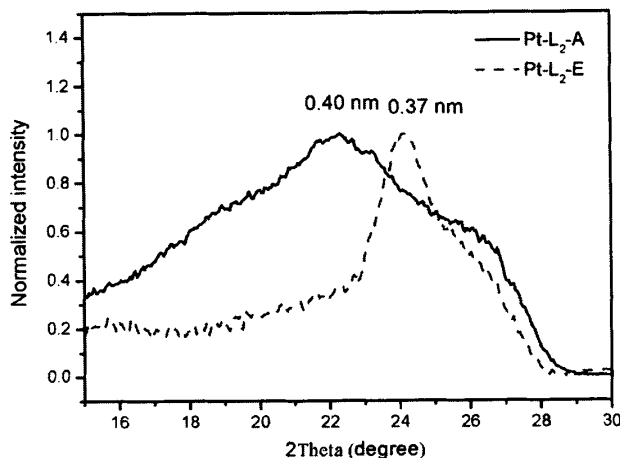


图 4.16 Pt-L₂-E 和 Pt-L₂-A 干凝胶的 WAXD。

纳米纤维的柱状堆积距离可以使用宽角 X 射线衍射表征。如图 4.16 所示为两个铂配合物干凝胶的 WAXD 对比,两者在宽角区都有明显的衍射峰出现,其 d 值已经列于图中。由于使用了分辨率较低的常规光源,不能有效区分具体的衍射信号来源,我们将两者都看成是一个峰,其 d 值对应于体系 π - π 柱状堆积的周期衍射的平均值。Pt-L₂-E 和 Pt-L₂-A 虽然均有衍射信号出现,但是有较大的区别。Pt-L₂-E 的衍射峰峰形比较窄,对应的 d 值为 0.37 nm。Pt-L₂-A 的衍射峰很宽,对应的 d 值为 0.40 nm,比 Pt-L₂-E 的周期大很多。因此, Pt-L₂-E 超分子聚合物结构更为有序, π - π 柱状堆积更为紧密。Pt-L₂-E 的 J 聚集体由于共轭基团发生了滑移,因而可以成功地避开二氯化铂金属中心的排斥而紧密堆积。而 Pt-L₂-A 的 H 聚集体由于是面对面堆积,铂金属中心必然靠近,由于铂配合物的配位平面并不是与萘环完全共面,并且铂-铂作用以及分子间氢键距离一般比 π - π 堆积距离更长,故而 Pt-L₂-A 堆积的较为疏松。另外,按照高度协同聚集机理自组装的超分子聚合物一般具有更为有序的结构,因而 Pt-L₂-E 的 WAXD 衍射峰更窄。

4.4 分析与讨论

综合前面各种结构和机理表征结果，可以对 **Pt-L₂-E** 和 **Pt-L₂-A** 的堆积方式和途径取得系统的认识。由于酰胺键的分子间氢键的束缚作用，**Pt-L₂-A** 采用了面对面 H 聚集的堆积方式。而酰胺键之间要有效形成分子间氢键，就必然会采用分子间扭曲的方式来相互匹配，由此形成了体系的螺旋结构。而在 **Pt-L₂-E** 体系中，由于酯基之间不能形成分子间氢键，中间共轭基团的堆积发生了偏移形成 J 聚集体。此外，**Pt-L₂-A** 这种面对面堆积必然造成铂金属中心的靠近而产生金属-金属作用。由于金属-金属作用的距离不及 π - π 堆积来的紧密，加上两端氢键作用而使得分子间堆积的距离变大。两者的堆积模型如图 4.17 所示。**Pt-L₂-A** 较为疏松的堆积方式也是造成其凝胶性能较弱的原因之一。

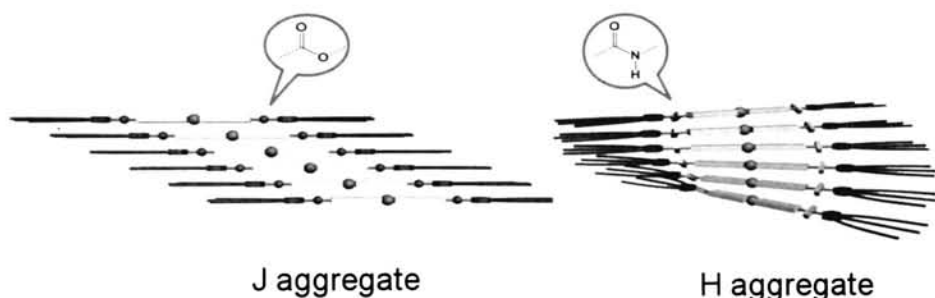


图 4.17 **Pt-L₂-E** 和 **Pt-L₂-A** 的堆积模型。

虽然两者的堆积方式有区别，并且 J 聚集体的堆积更为紧密，但是这些还不能完全解释两个金属基超分子凝胶体系的巨大差异。前面 UV-Vis 光谱的研究结果已经表明，两者超分子聚合的机理有着巨大的差异。实际上，在配制溶液和研究凝胶性能的过程中已经发现，**Pt-L₂-A** 的溶液随浓度增大体系粘度是逐渐增大的，而 **Pt-L₂-E** 的溶液则会存在一个临界浓度，突破这一浓度后，体系粘度迅速增强而至凝胶化。这一现象正是由于等活性聚合与协同聚合机理的不同造成的。如图 4.18 所示是两种不同机理下分子量增长和分布的简单示意图。正如高分子合成里面的缩聚反应一样，等活性超分子聚合分子量缓慢生长，在反应程度非常高的条件下才会生成具有可观分子量的聚合物链段。而协同超分子聚合完全不同，当越过成核能垒之后，分子量就开始快速生长，并且协同因子 σ 越小，分子量增长得越快。**Pt-L₂-E** 的自组装机理是一个典型的协同机理，其 $\sigma = 10^{-5}$ ，也具有非常大的协同性。由图中可知，这种情况下，当越过临界浓度之后，分子量即开始飞速生长，很快就会远远超过相同条件下等活性增长的聚合度。在类似条件下，**Pt-L₂-E** 的溶液中体系内超分子聚集体的分子量远高于 **Pt-L₂-A** 的溶液，这些高分子量的超分子聚合物才是凝胶化的主要来源。协同超分子聚合是实现多级有序、高聚合度超分子聚合物的有效途径，它可以有效避免等活性超分子聚合带来的低

聚体的生成。这两个配合物体系正是这样一个典型的例子。

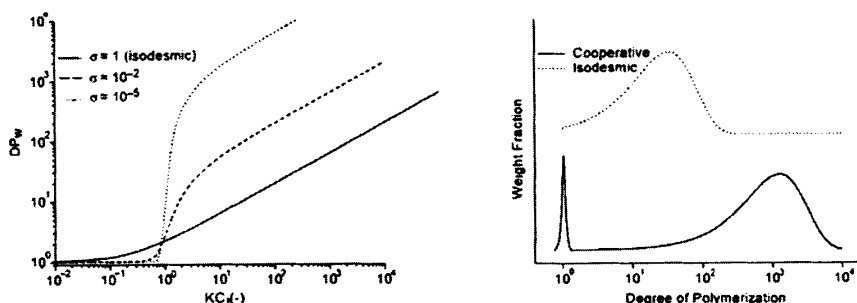


图 4.18 协同聚集和等活性聚集的分子量增长和分布对比^[26]。

4.5 结论

Pt-L₂-E 和 **Pt-L₂-A** 这两个铂配合物均可以在非极性溶剂中自组装和凝胶化，但是其凝胶能力有着很大的差异。SEM、TEM 表明两者都是通过分子尺度的柱状堆积形成纳米纤维，并且 **Pt-L₂-A** 存在着螺旋结构。通过变溶剂、浓度 UV-Vis 光谱和变浓度 ¹H-NMR 等研究手段表明，**Pt-L₂-E** 通过高度协同性超分子聚合机理生长成 J 聚集体，而 **Pt-L₂-A** 通过等活性超分子聚合机理生长成 H 聚集体。通过对 **Pt-L₂-E** 和 **Pt-L₂-E** 这两个铂基配合物凝胶体系的研究，我们可以得出如下的结论：

1. 反式双吡啶二氯化铂基团是一类新型、高效、简便的构筑超分子自组装体的基团。结合前面工作，可以看到，不管是简单还是较复杂的配体，其配合物都能有效地在非极性溶剂中进行自组装。线型棒状的结构非常利于超分子作用力，铂金属中心还能带来其他作用，如金属-金属作用。此外，相对于其他铂配合物超分子体系，这一类分子制备较为简便，有利于大批量制备。
2. 在凝胶因子的设计中，酰胺键并不一定会增强超分子凝胶的强度。对于线形棒状或盘形分子，酰胺键常常可以通过分子间氢键作用产生锁定作用使共轭基团之间发生面对面堆积，由此得到一维螺旋结构超分子聚合物链。酰胺键之间的氢键可以增强超分子作用力，但是影响超分子凝胶体系强度的因素更多的是机理方面的。
3. 协同超分子聚合是制备高度多级有序和高分子量自组装体系的有效方式，尤其是典型的具有高度协同性的超分子聚合方式。生命体中协同超分子聚合的例子很多，大自然又一次通过进化的结果向我们展示了其优越性。

使用等活性超分子聚合, 必须通过极高的超分子作用力才能得到可观的超分子聚合物。相反, 使用高度协同超分子聚合, 一般作用力下即可得到高聚合度的超分子体系。目前对于超分子聚合物的认识还远远达不到能够调控自组装机理的地步, 我们还需要进一步的研究才能最终通过合适的生长方式构建所需的自组装体系。

本章节的研究结果对于合理设计金属基超分子聚合物和金属基超分子凝胶体系具有重要的借鉴意义, 对于不含金属的线型 π 凝胶体系的研究也具有一定的参考价值。

4.6 参考文献

- [1] Mauro M, Aliprandi A, Septiadi D, Kehr N, Cola L. When self-assembly meets biology: luminescent platinum complexes for imaging applications [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43: 4144-4166.
- [2] Wang W, Yang H. Linear neutral platinum-acetylide moiety: beyond the links [J]. *Chem. Commun.* 2014, 50: 5171-5186.
- [3] Cardolaccia T, Li Y, Schanze K. Phosphorescent Platinum Acetylide Organogelators [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130: 2535-2545.
- [4] Zhang J, Xu X, Chen L, Luo Q, Wu N, Wang D, Zhao X, Yang H. Platinum Acetylide Complexes Containing Iptycene as Cores: A New Family of Unexpected Efficient Organometallic Gelators [J]. *Organometallics* 2011, 30: 4032-4038.
- [5] Chen L, Zhang J, He J, Xu X, Wu N, Wang D, Abliz Z, Yang H. Synthesis of Platinum Acetylide Derivatives with Different Shapes and Their Gel Formation Behavior [J]. *Organometallics* 2011, 30: 5590-5594.
- [6] Tian Y, Meijer E, Wang F. Cooperative self-assembly of platinum(II) acetylide complexes [J]. *Chem. Commun.* 2013, 49: 9197-9199.
- [7] Xu X, Zhang J, Chen L, Zhao X, Wang D, Yang H. Large-Scale Honeycomb Microstructures Constructed by Platinum-Acetylide Gelators through Supramolecular Self-Assembly [J]. *Chem; Eur. J.* 2012, 18: 1659-1667.
- [8] Wu N, Zhang J, Xu X, Yang H. Design and preparation of ethynyl-pyrene modified platinum-acetylide gelators and their application in dispersion of grapheme [J]. *Chem. Commun.* 2014, 50: 10269-10272.
- [9] Rest C, Mayoral M, Fucke K, Schellheimer J, Stepanenko V, Fernández G. Self-Assembly and (Hydro)gelation Triggered by Cooperative π - π and Unconventional C—H \cdots X Hydrogen Bonding Interactions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53: 700-705.

- [10] Yu G, Yan X, Han C, Huang F. Characterization of supramolecular gels [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42: 6697-6722.
- [11] Kawano S, Fujita N, Shinkai S. Quater-, Quinque-, and Sexithiophene Organogelators: Unique Thermochromism and Heating-Free Sol-Gel Phase Transition [J]. *Chem. Eur. J.* 2005, 11: 4735-4742.
- [12] Ghosh S, Li X, Stepanenko V, Würthner F. Control of H- and J-Type π Stacking by Peripheral Alkyl Chains and Self-Sorting Phenomena in Perylene Bisimide Homo- and Heteroaggregates [J]. *Chem. Eur. J.* 2008, 14: 11343-11357.
- [13] Das A, Ghosh S. Contrasting Self-Assembly and Gelation Properties among Bis-urea- and Bis-amide-Functionalised Dialkoxynaphthalene (DAN) π Systems [J]. *Chem. Eur. J.* 2010, 16: 13622-13628.
- [14] Aparicio F, Sánchez L. Thermodynamics of the Helical, Supramolecular Polymerization of Linear Self-Assembling Molecules: Influence of Hydrogen Bonds and π Stacking [J]. *Chem. Eur. J.* 2013, 19: 10482-10486.
- [15] Wang J, Yang G, Jiang H, Zou G, Zhang Q. Photo-responsive cholesterol-substituted diacetylenic organogels: morphology tuning, photo-switching and photo-polymerization [J]. *Soft Matter* 2013, 9: 9785-9791.
- [16] Sivasdas A, Kumar N, Prabhu D, Varghese S, Prasad S, Rao D, Das S. Supergelation via Purely Aromatic π - π Driven Self-Assembly of Pseudodiscotic Oxadiazole Mesogens [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136: 5416-5423.
- [17] Kishimura A, Yamashita T, Aida T. Phosphorescent Organogels via "Metallophilic" Interactions for Reversible RGB-Color Switching [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127: 179-183.
- [18] Cantekin S, de Greef T, Palmans A. Benzene-1,3,5-tricarboxamide: a versatile ordering moiety for supramolecular chemistry [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41: 6125-6137.
- [19] Li X, Stepanenko V, Chen Z, Prins P, Siebbeles L, Würthner F. Functional organogels from highly efficient organogelator based on perylene bisimide semiconductor [J]. *Chem. Commun.* 2006, 3871-3873.
- [20] Stepanenko V, Li X, Gershberg J, Würthner F. Evidence for Kinetic Nucleation in Helical Nanofiber Formation Directed by Chiral Solvent for a Perylene Bisimide Organogelator [J]. *Chem. Eur. J.* 2013, 19: 4176-4183.
- [21] Korevaar P, Schaefer C, de Greef T, Meijer E. Controlling Chemical Self-Assembly by Solvent-Dependent Dynamics [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134: 13482-13491.
- [22] Chen Y, Li K, Lloyd H, Lu W, Chui S, Che C. Tetrakis(arylisocyanide) Rhodium(I) Salts

- in Water: NIR Luminescent and Conductive Supramolecular Polymeric Nanowires with Hierarchical Organization [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49: 9968–9971.
- [23] Kajitani Y, Tsuge K, Sasaki Y, Kato M. Metal–Metal Interaction and Flexible Motion of Triple-Decker Polypyridyl Platinum(II) and Palladium(II) Complexes [J]. *Chem. Eur. J.* 2012, 18: 11196–11200.
- [24] Würthner F, Kaiser T, Saha-Möller C. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50: 3376–3410.
- [25] Allampally N, Florian A, Mayoral M, Rest C, Stepanenko V, Fernández G. H-Aggregates of Oligophenyleneethynylene (OPE)-BODIPY Systems in Water: Guest Size-Dependent Encapsulation Mechanism and Co-aggregate Morphology [J]. *Chem. Eur. J.* 2014, 20: 10669–10678.
- [26] De Greef T, Smulders M, Wolfs M, Schenning A, Sijbesma R, Meijer E. Supramolecular Polymerization [J]. *Chem. Rev.* 2009, 109: 5687–5754.
- [27] Kaiser T, Stepanenko V, Würthner F. Fluorescent J-Aggregates of Core-Substituted Perylene Bisimides: Studies on Structure-Property Relationship, Nucleation-Elongation Mechanism, and Sergeants-and-Soldiers Principle [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131: 6719–6732.
- [28] Shen Z, Wang T, Liu M. Macroscopic Chirality of Supramolecular Gels Formed from Achiral Tris(ethyl cinnamate) Benzene-1,3,5-tricarboxamides [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53: 13424–13428.
- [29] Shao C, Grüne M, Stolte M, Würthner F. Perylene Bisimide Dimer Aggregates: Fundamental Insights into Self-Assembly by NMR and UV/Vis Spectroscopy [J]. *Chem. Eur. J.* 2012, 18: 13665 – 13677.
- [30] Babu S, Kartha K, Ajayaghosh A. Excited State Processes in Linear π -System-Based Organogels [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1: 3413–3424.

第5章 铂金属基团对线型棒状共轭分子自组装的影响

5.1 引言

前面对含金属的钡、铂类配合物超分子凝胶体系的研究表明,这一类分子体系内有着较强的超分子作用,并且铂基配合物还具有丰富的光谱学性质。在有机共轭 π -凝胶及其它超分子体系中,还有很多并不含有金属元素,而是单纯由有机共轭分子等构筑,它们中很多也表现出丰富的自组装和光电性质^[1]。纯有机 π -共轭体系的自组装是一个很广阔的领域,通过非共价键将共轭小分子超分子聚合得到的聚集体常常具有很多单体所不具备的独特性质,由此可以制备热致液晶、超分子凝胶、LB膜等多种材料,可以应用于有机光电、显示、传感等多种领域^[2-6]。

在超分子自组装领域,选用金属或是非金属有机共轭分子作为构筑基元各有利弊。金属元素具有丰富的光、电、磁和氧化还原等性质,这些很多是一般有机轻元素所不具备的^[7,8]。例如,铁离子具有氧化还原和磁性,而铂和金的配合物光电性能比较丰富,可以发出轻元素不具备的磷光。但是,同时我们必须认识到,很多重金属元素都是具有一定的毒性的,因此在应用于生物领域时必须慎重。重金属元素的引入还大大提高了分子的相转变点,并且很多构型的配位会影响分子间作用,这些均不利于构筑超分子液晶材料^[9]。贵金属元素价格不菲,而有机原料则相对便宜,但是,很多有机共轭分子的制备并不容易,产率低并且也常常使用贵金属催化剂,而使用金属配位作用却常常可以得到较高的收率。所以,选用金属还是非金属分子常常是要经过各方面因素的权衡后决定。

虽然两者各有利弊,但是将金属和非金属体系进行详细的对比研究并不多见。具体到我们论文工作的线型棒状共轭分子体系^[10],研究者也一般都是仅仅研究一种类型的体系。金属有机和有机分子的自组装常常是两个不同领域,而大部分研究者一般专于一个领域。此外,两者之间一般并不存在严格的对比性,金属配位键和共价键的性质有着较大的区别。尽管如此,通过对类似结构和形状的金属基于非金属基超分子体系进行对比,我们可以更好地认识到两者各自的优缺点。在德国 Fernández 课题组发表的关于反式双吡啶二氯化钡超分子聚合物的研究中,他们同时也制备了结构类似的非金属基苯撑乙炔(OPE)分子进行对比^[11]。如图5.1所示,这两个分子均为线型棒状结构,并且大小接近,此外,OPE作为一种常用的共轭分子具有代表性意义,因此将这两种分子进行对比研究也具有重要的意义。他们的研究结果初步表明,不含金属元素的OPE分子自组装不存在协同性,而钡配合物则由于金属-金属作用而表现出高度的协同性。

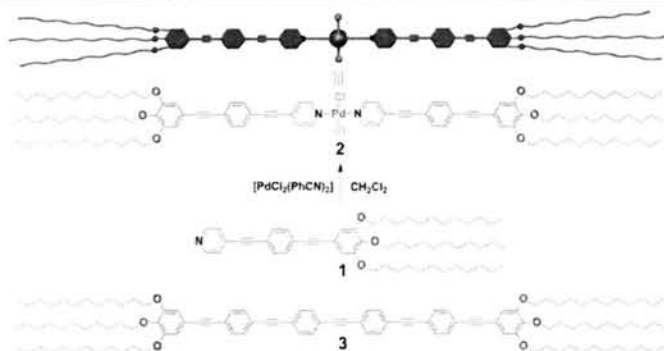


图 5.1 双吡啶二氯化铂和苯撑乙炔基线型分子结构对比^[11]。

基于以上背景，我们也制备了与铂基配合物 **Pt-L₁-E** 和 **Pt-L₁-A** 结构类似的 OPE 分子进行比对研究。它们的结构如图 5.2 所示，分别简称为 **OPE-E** 和 **OPE-A**。本节中，我们将通过对不含金属的线型共轭 OPE 分子体系的初步研究，再将其与前面研究过的铂基线型超分子凝胶体系进行比对，由此深入了解双吡啶二氯化铂基团对于这一类线型共轭 π 体系自组装带来的影响，从而明确其优缺点所在。

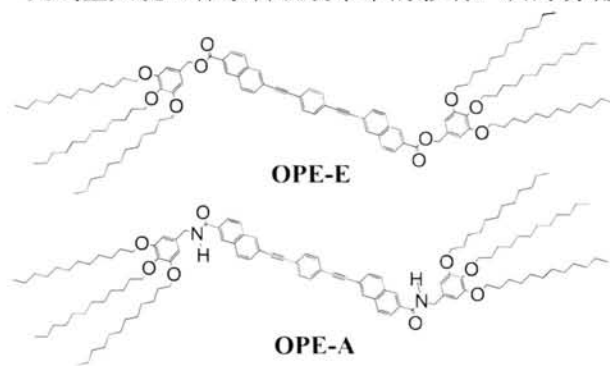


图 5.2 不含金属中心的两种 OPE 分子结构式。

5.2 样品制备与测试方法

5.2.1 样品制备

对于样品凝胶状态的判断的一般步骤是：将样品在装有溶剂的试剂瓶中加热至 60 °C，待其达到完全溶解状态后冷却至室温，将试剂瓶倒置两分钟，不会从瓶底落下来的视为稳定的凝胶。其它用于测试的溶液也使用加热达到完全溶解状态后冷却的方法。

5.2.2 测试方法

核磁共振氢谱 (¹H-NMR, 400 MHz) 和碳谱 (¹³C-NMR, 100 MHz) 使用 Bruker AV400 核磁共振仪进行测量，使用氘代氯仿 (CDCl₃) 和氘代环己烷为

溶剂，内标为四甲基硅烷（TMS）。

紫外可见（UV-Vis）光谱使用岛津 UV-2401 光谱仪记录，依据浓度的高低分别使用 1 cm 和 0.1 cm 石英比色皿作为样品池。

荧光光谱（PL）采用 F-4600 FL 荧光光谱仪（日本日立公司）采集，使用 1 mm 比色皿作为样品池。测定荧光量子产率使用硫酸奎宁作为标样。

差示扫描量热（DSC）曲线使用 DSCQ2000 型量热仪（美国 TA 公司）测得，氮气保护，升温速率 10 °C/min。

扫描电子显微镜（SEM）使用美国 FEL 公司的 Sirion200 测量。将样品溶液滴涂于清洁硅片并于冷冻干燥机中冻干、表面镀金后测试。

透射电子显微镜（TEM）在 JEM-2100F（JEOL，日本电子株式会社）透射电镜上测得，加速电压为 200 kV。在测试之前样品溶液滴于超薄铜网上并于冷冻干燥机中冻干。

5.3 实验结果与讨论

5.3.1 OPE-E 和 OPE-A 的热力学性质及与金属配合物的比较

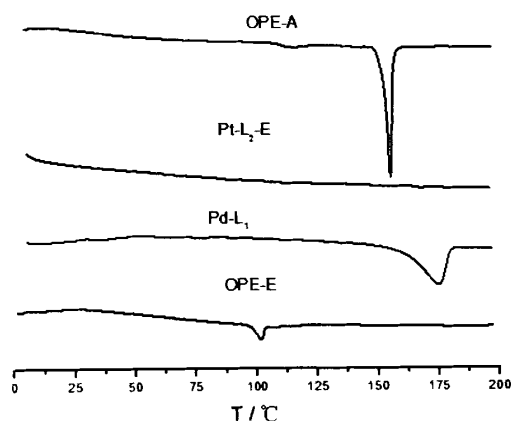


图 5.3 OPE-A 和 OPE-E 与两种配合物的 DSC 曲线比较（第二次升温过程）。

如图 5.3 所示为酯基、酰胺基线型共轭分子的第二次升温过程 DSC 曲线及其与两种配合物的对比。可以看到，金属基团的引入大大提升了线型分子的熔化温度，结构最简单的 **Pd-L₁** 熔点已经高达 176 °C，而 **Pt-L₂-E** 的熔点甚至已经高于 200 °C。本论文中所有线型分子均带有两端的长链烷基，除了超分子凝胶，这种类型的棒状分子还常常应用于构筑超分子热致液晶材料^[12-14]。由于熔点的大大提升，潜在的液晶相转变温度点也将大大提升，因此金属元素的引入不利于热致液晶材料的构建和应用。由于不含金属和酰胺键，**OPE-E** 的熔点降至 101 °C，对于带有酰胺基的分子 **OPE-A**，由于酰胺键带来的分子间氢键，其相转变点更高

一些, 达到 156°C。遗憾的是, 我们从线型分子的 DSC 曲线没有观察到明显的热致液晶相的存在, 这可能是由于萘基乙炔基刚性共轭基团部分太大所致。

5.3.2 OPE-E 和 OPE-A 的超分子凝胶性质

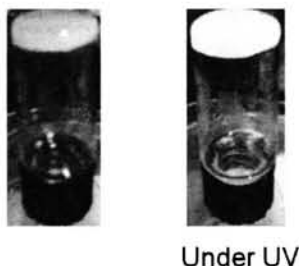


图 5.4 OPE-A 的甲苯凝胶, 左: 自然光下, 右: 紫外灯下发出黄绿色荧光。

对于 OPE-E 和 OPE-A 两个样品, 我们研究了它们在常用溶剂中的凝胶性能。相对于铂配合物, 这两个分子的溶解性差了很多, 尤其是含有酰胺键的 OPE-A, 仅溶于氯仿和甲苯这两种类型的溶剂。在所有的溶剂中, OPE-E 均无法形成凝胶。前面研究的几种铂配合物均可以在正己烷中形成超分子凝胶, 而这两种有机共轭分子在正己烷中加热溶解后均形成沉淀。只有 OPE-A 可以在甲苯中形成浑浊的超分子凝胶, CGC = 21 mg/mL, 如图 5.4 所示。前面一系列配合物的超分子凝胶均表现为透明状态, 而 OPE-A 凝胶的浑浊也说明了这一类分子的溶解性较差。由于共轭性没有被金属中心破坏, OPE-E 和 OPE-A 两个样品的荧光性能都很好, OPE-A 凝胶在紫外灯下发出很强的黄绿色荧光。

凝胶化是一个动力学过程, 由很多细微因素决定。分子之间不能发生超分子自组装的固然不能形成凝胶, 发生非共价键作用的还有可能沉淀或结晶出来^[15]。OPE-E 和 OPE-A 两个分子的共轭基团较大, 理当存在着较大的 π - π 堆积作用形成完美的柱状堆积体, 这两个分子可能更倾向于沉淀或者结晶出来。而 Pt-L₂-E 这一类分子由于金属中心破坏了规整的 π - π 堆积, 分子在形成完好结晶之前可以有效形成凝胶体系。

5.3.3 OPE-E 自组装体的形貌

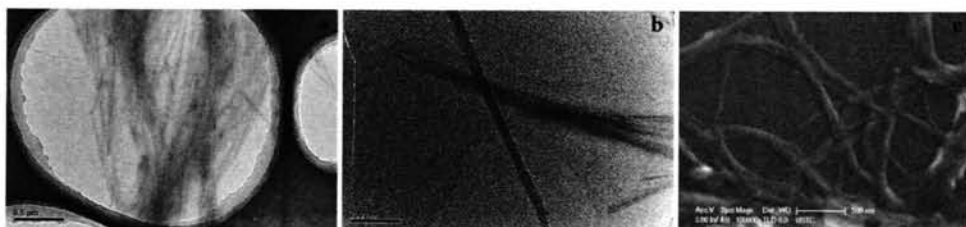


图 5.5 OPE-E 的正己烷沉淀物的形貌。标尺, a,c: 500 nm, b: 200 nm.

虽然 **OPE-E** 没有凝胶化，但是并不能代表其不能发生超分子自组装，一般来说，这种具有很大共轭基团的 π 体系很容易发生柱状堆积。于是，我们将它的正己烷溶液加热溶解后冷却，对得到的沉淀进行了 TEM 和 SEM 表征。如图 5.5a,b 所示，尽管未形成超分子凝胶，TEM 还是观察到了纳米纤维的存在，这种纤维具有很大的刚性和长径比，它们的直径大致都在数十纳米。如图 5.5b 所示，SEM 同样证实了纳米纤维的存在。这些结果表明，**OPE-E** 的分子间作用力足以引发超分子自组装，由于共轭基团之间可以发生很好的 π - π 堆积，**OPE-E** 分子很容易结晶沉淀出来。

我们将 **OPE-E** 与结构最接近的铂基配合物 **Pt-L₂-E** 比较。虽然两者均可以形成较大长径比的纳米纤维，**OPE-E** 的直径和刚性更大。**Pt-L₂-E** 的铂金属中心虽然在一定程度上破坏了分子的共轭性，由此引入的柔性却对于纳米纤维网络的形成有利，对于超分子凝胶的构筑起到了关键的作用。

5.3.4 **OPE-E** 和 **OPE-A** 的 UV-Vis 和 PL 光谱研究

电子显微镜的观察结果表明 **OPE-E** 可以发生超分子自组装，进一步的，我们使用了 UV-Vis 和 PL 光谱学方法研究其溶液中的性质。图 5.6 所示为其在两种溶液中的电子吸收光谱。我们尽量选取了一个较大的浓度希望其在溶液中自组装，但是结果表明，在氯仿和环己烷溶液的吸收光谱形状极为相似，只存在着微弱的峰位移动。相对于氯仿溶液，尽管环己烷溶液的吸收峰位发生了蓝移，但是其峰形几乎没有发生任何变化，所以我们并不能由此认为体系生成了明显的 H 聚集体^[16-19]，因为 π - π^* 跃迁自身就会随着溶剂极性增大而发生红移。

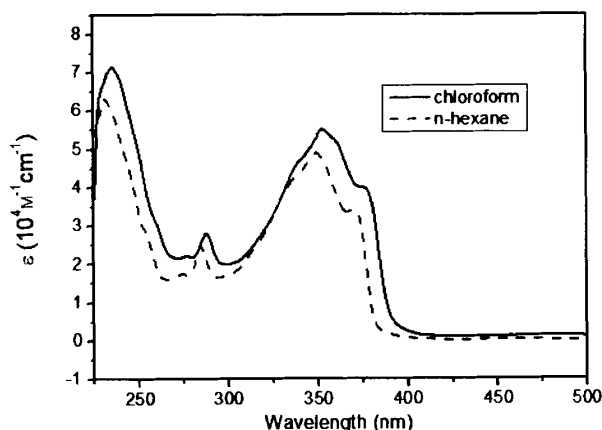


图 5.6 **OPE-E** 的 UV-Vis 光谱，浓度 0.1 mM。

如图 5.7 所示为 **OPE-E** 在两种代表性溶剂中的荧光发射光谱。与 UV-Vis 光谱类似，在非极性溶剂中，荧光发射光谱同样发生了微弱的蓝移，并且其强度

有所增强,但是发射峰的形状基本保持不变。同样,我们并不能判断其产生了溶液中的自组装。由于其良好的共轭结构,**OPE-E**的荧光量子产率很高,在70%左右,而上一章提到**Pt-L₂-E**和**Pt-L₂-A**的荧光量子产率很低,在2%以下。

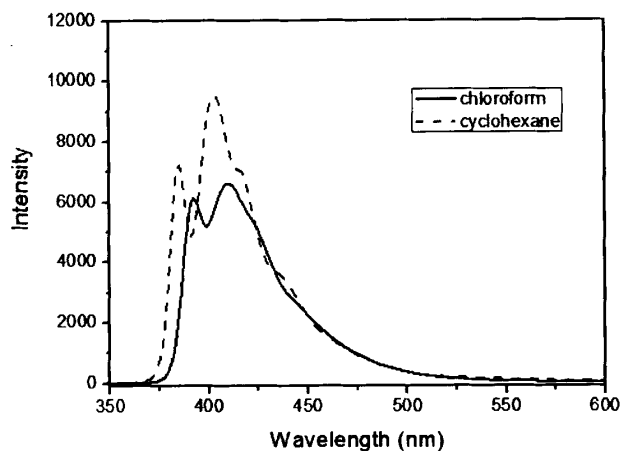


图 5.7 **OPE-E** 的荧光光谱,浓度 0.05 mM,激发波长为 300 nm。

我们将 **OPE-E** 与结构最接近的铂基配合物 **Pt-L₂-E** 比较,同样可以总结出一些规律。共轭结构的完好性使其荧光量子产率产生了巨大的提升,但是结构的改变使得其在溶液中未表现出明显的自组装现象。**OPE-E** 的纳米纤维是在结晶析出时形成的,在溶液中并不能稳定生成这种自组装体。

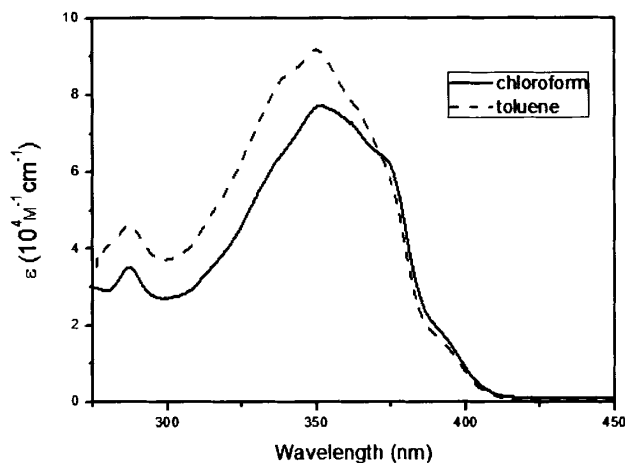


图 5.8 **OPE-A** 的 UV-Vis 光谱,浓度 0.1 mM。

如图 5.8 所示为 **OPE-A** 在两种代表性溶剂中的 UV-Vis 光谱,由于其可以在甲苯中自组装成超分子凝胶,我们选取了甲苯和氯仿作为代表性溶剂。**OPE-A** 的甲苯凝胶是浑浊的,同样,它在甲苯中溶解度也并不高,我们选取了 0.1 mM 浓度保证溶解性,同时希望其发生自组装。相对于氯仿溶液,甲苯溶液的吸收光

谱带发生了一些变化,吸收峰的强度有所增大,另外峰形还发生了微弱的变化。这些结果表明 **OPE-A** 与 **OPE-E** 不同,在甲苯中可能发生了一定程度的自组装,还需要进一步研究的确认其具体机理和超分子自组装堆积方式。

前两章中研究的配合物均能自组装成透明的超分子凝胶,在溶液中同样可以生成具有很大溶解度的自组装体,这一系列性质给溶液的光谱学研究带来了很大的便利。而此处 UV-Vis 和 PL 的结果再次表明,本章研究的两种 OPE 类线型分子倾向于结晶或沉淀出来,由此给基于溶液的机理和性质研究带来极大的不利。

5.3.5 $^1\text{H-NMR}$ 研究 **OPE-A** 自组装机理

一般情况下,氯仿这种极性溶剂不利于 π - π 共轭堆积作用,但是它对分子间氢键作用却并没有太大的削弱^[20,21],类似于第四章中对 **Pt-L₂-A** 的研究,我们也使用了变浓度核磁共振氢谱初步研究了 **OPE-A** 自组装过程中的氢键作用。如图 5.9 所示,在较小的浓度变化范围内,**OPE-A** 在氘代氯仿中果然没有发生明显的 π - π 堆积,仅仅表现出了一定的氢键作用。随浓度增大,除了酰胺键上质子,其它氢原子的化学位移均没有明显变化。在上一章节中已经说过,酰胺键的质子化学位移随浓度增大向低场移动,电子云密度由于氧原子的吸引而降低,说明了分子间氢键的生成。显然,与 **Pt-L₂-A** 类似,**OPE-A** 的超分子自组装同样包含了酰胺键之间形成的分子间氢键作用。当没有金属中心存在时,酰胺键的作用增强了体系内的超分子作用力,对于超分子凝胶的形成具有较大的影响。分子间氢键作用可以使得柱状堆积发生扭曲形成扭曲的螺旋结构,也可以促进纳米纤维之间的相互作用,对于体系的凝胶化具有促进作用。

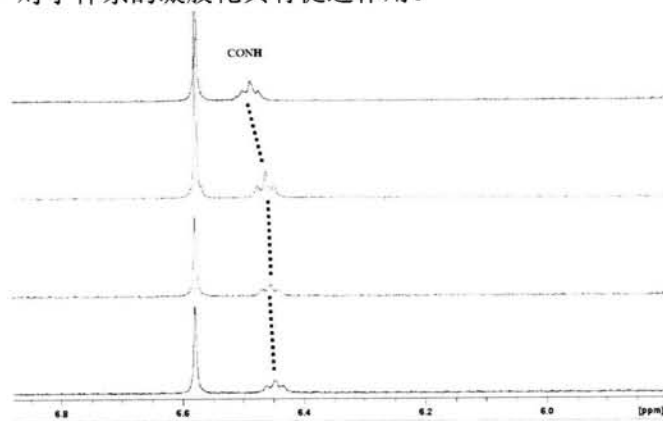


图 5.9 **OPE-A** 的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱, 氘代氯仿中, 由下到上, 浓度 0.5 -3 mM。

5.4 分析与讨论

对 **OPE-E** 和 **OPE-A** 这两个不含金属中心的线型分子的自组装性质的研究

还在继续进行中,然而前期的这些表征结果已经可以初步说明一些问题。跟铂基和钯基线型分子相比,由于没有金属中心破坏分子的共轭性,这两个分子的荧光量子产率得到了很大的提升。同样,刚性的共轭大 π 结构非常利于 π - π 柱状堆积,由此给自组装性质带来了一系列影响。前面两章中 WAXD 结果已经表明,含有金属中心的分子 π - π 柱状堆积的距离均不小于 3.7 Å,属于比较长距离的作用。因为在正常情况下,共轭基团 π - π 堆积的距离可以达到 3.4 Å^[22-24]。由此可知,在没有金属中心破坏共轭性的情况下, **OPE-E** 可以发生非常紧密的 π - π 堆积而形成超分子自组装体,但是这种较规整的自组装产物具有较低的溶解性而不能存在于溶液中,由此也不能形成超分子凝胶。同样的,由于金属基团的缺失, **OPE-E** 的熔点有了很大的降低,由此有利于超分子热致液晶材料的构筑,但是初步的研究结果没有发现液晶相的存在,可能是刚性基团太大带来了一定的影响。

OPE-A 这个分子由于酰胺键的存在可以形成超分子凝胶,并且其荧光发光效率较高。这种具有较大荧光量子产率的超分子凝胶在传感、检测和有机光电领域有重要的应用价值^[1,3],后续研究还在进行之中。同样,由于金属基的缺失, **OPE-A** 分子可以实现更为紧密的 π - π 堆积,这种更紧密的堆积影响了其溶解度,所以形成了浑浊的超分子凝胶。相比于 **OPE-E**, **OPE-A** 的酰胺键带来的分子间氢键可以形成堆积体的扭曲,并且可以有效地促进了超分子堆积体之间的作用,对于超分子凝胶化具有重要的影响。

对于 **OPE-E** 和 **OPE-A** 体系的研究还将继续,由于它们的自组装体更多是在结晶析出时形成的,溶液中的研究方法有时无法适用,后续将侧重于用电子显微镜、X 射线衍射等方法研究其凝聚态结构,并使用荧光光谱探索其凝聚态荧光发光性能,研究其对于一些特殊分子体系的传感、检测性能。

在此,我们将不含金属的线型分子体系和 **Pt-L₂-E** 等配合物体系比较,可以总结出一些双吡啶二氯化铂金属基团对于线型棒状分子超分子自组装的影响,并由此提出针对某些不利因素的一些改进方案:

1. 双吡啶二氯化铂配合物中心的引入一定程度上破坏了体系的共轭性质。由类似分子的单晶结构可知^[25,26],二氯化铂平面和吡啶环并不处于同一平面内,因此由于铂、氯原子之间的排斥,体系 π - π 柱状堆积的紧密程度会有一定程度降低。同时,在一定条件下,铂原子之间又可能存在着金属-金属作用,由此引入了新的超分子作用力。共轭性能的降低直接导致了 **Pt-L₂-E** 等配合物的荧光量子产率很低,这在一定程度上有违于我们的设计初衷。为了提高这一类分子的荧光量子产率,我们首先需要提升吡啶基配体的荧光性质,本论文工作中配体均没有较强的发光性质,这也是铂基配合物荧光量子产率低的一个原因,后续工作可以设计制备

发光性质更好的单吡啶类配体，由此可以更好地将双吡啶二氯化铂类超分子体系应用到有机光电材料中。

2. 双吡啶二氯化铂线型配合物虽然具有棒状的形状，但是金属基团的引入大大提升了相转变点，对于超分子热致液晶的制备是大大不利的。如果要将这一类分子应用到超分子液晶中去，必须进一步提高外围柔性基团的比例，同时尽量降低中心刚性配体的尺寸。此外，酰胺键这种提高刚性和分子间作用的基团也应避免使用。
3. 尽管降低了 π - π 堆积作用，双吡啶二氯化铂类线型配合物却是构筑有机超分子凝胶的一个非常有效的体系。首先，适度的结构不规则性降低了分子刚性，使得这一类分子自组装体在非极性溶剂中表现出了很好的溶解性，这也给它们的机理、性质研究和应用提供了便利。铂基金属中心还带来了额外的作用：在一定条件下，铂金属中心可以发生排斥导致滑移、错位的自组装体的形成，此外，体系还可以发生铂-铂、铂-氯等弱作用。这些额外的弱作用可以带来丰富的光谱学性质，对于机理研究和应用都具有较大的价值。此外，这些作用还可以导致自组装结构和机理的较大改变，通过改进分子结构来调节这些弱作用，我们可以优化超分子凝胶的宏观性能。

5.5 参考文献

- [1] Babu S, Praveen V, Ajayaghosh A. Functional π -Gelators and Their Applications [J]. Chem. Rev. 2013, 114: 1973-2129.
- [2] Hoeben F, Jonkheijm P, Meijer E, Schenning A. About Supramolecular Assemblies of π -Conjugated Systems [J]. Chem. Rev. 2005, 105: 1491-1546.
- [3] Babu S, Prasanthkumar S, Ajayaghosh A. Self-Assembled Gelators for Organic Electronics [J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51: 1766-1776.
- [4] Fleischmann E, Zentel R. Liquid-Crystalline Ordering as a Concept in Materials Science: From Semiconductors to Stimuli-Responsive Devices [J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52: 8810 - 8827.
- [5] Aida T, Meijer E, Stupp S. Functional Supramolecular Polymers [J]. Science 2012, 335: 813-817.
- [6] Laschat S, Baro A, Steinke N, Giesselmann F, Hägele C, Scalia G, Judele R, Kapatsina E, Sauer S, Schreivogel A, Tosoni M. Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics [J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46: 4832-4887.

- [7] Piepenbrock M, Lloyd G, Clarke N, Steed J. Metal- and Anion-Binding Supramolecular Gels [J]. *Chem. Rev.* 2010, 110: 1960–2004.
- [8] Tam A, Yam V. Recent advances in metallo-gels [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42: 1540-1567.
- [9] Axenov K, Laschat S. Thermotropic Ionic Liquid Crystals [J]. *Materials* 2011, 4: 206-259.
- [10] Babu S, Kartha K, Ajayaghosh A. Excited State Processes in Linear π -System-Based Organogels [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, 1: 3413–3424.
- [11] Mayoral M, Rest C, Stepanenko V, Schellheimer J, Albuquerque R, Fernández G. Cooperative Supramolecular Polymerization Driven by Metallophilic Pd \cdots Pd Interactions [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135: 2148–2151.
- [12] Tschierske C. Development of Structural Complexity by Liquid-Crystal Self-assembly [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52: 8828-8878.
- [13] Sivadas A, Kumar N, Prabhu D, Varghese S, Prasad S, Rao D, Das S. Supergelation via Purely Aromatic π - π Driven Self-Assembly of Pseudodiscotic Oxadiazole Mesogens [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136: 5416–5423.
- [14] Shen H, Jeong K, Xiong H, Graham M, Leng S, Zheng J, Huang H, Guo M, Harris F, Cheng S. Phase behaviors and supra-molecular structures of a series of symmetrically tapered bisamides [J]. *Soft Matter* 2006, 2: 232–242.
- [15] Buerkle L, Rowan S. Supramolecular gels formed from multi-component low molecular weight species [J]. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41: 6089-6102.
- [16] Ghosh S, Li X, Stepanenko V, Würthner F. Control of H- and J-Type π Stacking by Peripheral Alkyl Chains and Self-Sorting Phenomena in Perylene Bisimide Homo- and Heteroaggregates [J]. *Chem. Eur. J.* 2008, 14: 11343–11357.
- [17] Li X, Stepanenko V, Chen Z, Prins P, Siebbeles L, Würthner F. Functional organogels from highly efficient organogelator based on perylene bisimide semiconductor [J]. *Chem. Commun.* 2006, 3871–3873.
- [18] Stepanenko V, Li X, Gershberg J, Würthner F. Evidence for Kinetic Nucleation in Helical Nanofiber Formation Directed by Chiral Solvent for a Perylene Bisimide Organogelator [J]. *Chem. Eur. J.* 2013, 19: 4176–4183.
- [19] Allampally N, Florian A, Mayoral M, Rest C, Stepanenko V, Fernández G. H-Aggregates of Oligophenyleneethynylene (OPE)-BODIPY Systems in Water: Guest Size-Dependent Encapsulation Mechanism and Co-aggregate Morphology [J]. *Chem. Eur. J.* 2014, 20: 10669–10678.
- [20] Shao C, Grüne M, Stolte M, Würthner F. Perylene Bisimide Dimer Aggregates: Fundamental

- Insights into Self-Assembly by NMR and UV/Vis Spectroscopy [J]. Chem. Eur. J. 2012, 18: 13665 - 13677.
- [21] Tian Y, Meijer E, Wang F. Cooperative self-assembly of platinum(II) acetylide complexes [J]. Chem. Commun. 2013, 49: 9197–9199.
- [22] Shu J, Dudenko D, Esmaeili M, Park J, Puniredd S, Chang J, Breiby D, Pisula W, Hansen M. Coexistence of Helical Morphologies in Columnar Stacks of Star-Shaped Discotic Hydrazones [J]. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135: 11075–11086.
- [23] Percec V, Sun H, Leowanawat P, Peterca M, Graf R, Spiess H, Zeng X, Ungar G, Heiney P. Transformation from Kinetically into Thermodynamically Controlled Self-Organization of Complex Helical Columns with 3D Periodicity Assembled from Dendronized Perylene Bisimides [J]. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135: 4129–4148.
- [24] Peterca M, Imam M, Ahn C, Balgagurusamy V, Wilson D, Rosen B, Percec V. Transfer, Amplification, and Inversion of Helical Chirality Mediated by Concerted Interactions of C3-Supramolecular Dendrimers [J]. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133: 2311–2328.
- [25] Chernyshev A, Bokach N, Izotova Y, Haukka M. *trans*-Dichloridobis(3,4-dimethylpyridine)platinum(II) [J]. Acta. Cryst. Sect. E 2009, 65: m60.
- [26] Rest C, Mayoral M, Fucke K, Schellheimer J, Stepanenko V, Fernández G. Self-Assembly and (Hydro)gelation Triggered by Cooperative π - π and Unconventional C — H \cdots X Hydrogen Bonding Interactions [J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53: 700–705.

致谢

青春流逝、年华易老，博士论文完成之际，我也即将告别生活了九载的合肥和科大。在这些逝去的日子中，有过快乐，也有忧伤，有过辛勤，也有迷茫，有过收获，也有遗憾，还好一路上都有你们的陪伴。在此，我要向所有支持和帮助我的尊师、同学、朋友、亲人们表示最真诚的谢意。

首先要感谢的是我的授业恩师李良彬教授。是李老师带我走进学术的大门，使我能够体会到它的独特魅力，也是李老师给了我自主发挥的空间，使我的科研能力和综合素养得到了很大的锻炼。在科研上，李老师治学严谨认真、一丝不苟，指导学生耐心细致、循循善诱。在生活中，李老师更是平易近人、风趣幽默、亦师亦友。多少年如一日，李老师早出晚归、辛勤工作，在此，谨向奋斗在祖国科研第一线的恩师表达我最诚挚的谢意和祝福！

在此，同样要感谢我的导师国家同步辐射实验室的张国斌研究员的指导和关心。还要感谢其他所有师长们的指导和鼓励。感谢我的本科班主任何卫东教授和导师白如科教授，以及其他所有授课老师们，是你们带领一张白纸的我走进化学和高分子的领域。感谢软物质智能制造团队的黄宁东、戚泽明、周银贵、陈亮、张文华、汪啸、詹玉华、邱友凤、曹田、吴利徽等老师的指导和帮助，同时也要感谢合肥国家同步辐射实验室、上海光源给予的宝贵机时，以及所有相关线站负责老师在 X 射线吸收、散射和衍射实验中的支持。感谢中国科学技术大学理化实验中心、化学实验中心和生物实验中心相关负责老师的指导。

感谢实验室已经毕业的黄义举、李俊俊、王道亮、许璐博士和陶娇娇硕士，作为同一小组的成员，我们曾一起奋斗过。感谢已经毕业的赵佰金、丛远华、田楠、刘艳萍、陈炜等博士师兄师姐以及方郁野、陈栋、周卫青、李海龙、朱珊珊等硕士对我的无私帮助。感谢一同毕业的韦承莎、刘栋、崔坤鹏、周韦明、majid、吴喜波等同学，愿你们毕业后都能大展宏图。感谢在读的魏升慧、苏凤梅、纪又新、孟令蒲、杨浩然、王震、刘红利、卢杰、李静、李薛宇、吕飞、林元菲、Sarmad、胡婷婷、万彩霞、张瑞等人的帮助，未来属于你们，祝你们前程似锦。

特别感谢我的女朋友汪津的陪伴、理解和支持。最后要将本论文献给我的父母和爷爷奶奶，愿你们身体健康、万事如意。

本论文工作是在国家杰出青年科学基金(“同步辐射原位研究高分子加工过程中的物理问题”，批准号：51325301)、国家自然科学基金青年科学基金项目(“溶液中纳米尺度疏水相互作用的 X 射线散射研究”，批准号：11204285) 支持下完成的。在此一并表示感谢。

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

学术论文:

1. **Mingming Chen**, Chengsha Wei, Jiaojiao Tao, Xibo Wu, Ningdong Huang, Guobin Zhang, Liangbin Li. Supramolecular Polymers Self-Assembled from trans-Bis(pyridine) Dichloropalladium(II) and Platinum(II) Complexes. *Chem. Eur. J.* 2014, 20: 2812–2818.
2. **Mingming Chen**, Chengsha Wei, Xibo Wu, Majid Khan, Ningdong Huang, Guobin Zhang, Liangbin Li. Metallogels Self-Assembled from Linear Rod-Like Platinum Complexes: Influence of the Linkage. *Chem. Eur. J.* 2015, 21: 4213–4217.
3. Chengsha Wei, **Mingming Chen**, Jiaojiao Tao, Xibo Wu, Majid Khan, Dong Liu, Ningdong Huang, Liangbin Li. CdS nanorods assisted thermal oxidation of polythiol segments of PS-b-Polythiols to produce core cross linking micellar clusters. *Polym. Chem.*, 2014, 5: 7034-7041.
4. Chengsha Wei, **Mingming Chen**, Dong Liu, Weiming Zhou, Majid Khan, Xibo Wu, Ningdong, Huang Liangbin Li. Synthesis of recyclable, chemically cross-linked, high toughness, high conductivity ion gels by sequential triblock copolymer self-assembly and disulfide bond cross-linking. *RSC Adv.* 2015, 5: 22638-22646.
5. Majid Khan, **Mingming Chen**, Chengsha Wei, Jiaojiao Tao, Ningdong Huang, Zeming Qi, Liangbin Li. Synthesis at the nanoscale of ZnO into poly(methyl methacrylate) and its characterization. *Appl. Phys. A.* 2014, 117: 1085–1093.
6. Majid Khan, Ammar Bin Yousaf, **Mingming Chen**, Chengsha Wei, Xibo Wu, Ningdong Huang, Zeming Qi, Liangbin Li. Mixed-phase Pd–Pt bimetallic alloy on graphene oxide with high activity for electrocatalytic applications. *Journal of Power Sources.* 2015, 282: 520-528.
7. Majid Khan, Chengsha Wei, **Mingming Chen**, Jiaojiao Tao, Ningdong Huang, Zeming Qi, Liangbin Li. CTAB-mediated synthesis and characterization of ZnO/Ag core-shell nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds* 2014, 612: 306–314.
8. Jiaojiao Tao, Ningdong Huang, Junjun Li, **Mingming Chen**, Chengsha Wei, Liangbin Li, Ziyu Wu. Modulating the Arrangement of Charged Nanotubes by

- Ionic Strength in Salty Water. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5: 1187–1191.
9. Lu Xu, Youju Huang, Junjun Li, Daoliang Wang, **Mingming Chen**, Jiaojiao Tao, Kunpeng Cui, Guoqiang Pan, Ningdong Huang, Liangbin Li. 3D multilayer organic materials: synthesis, swelling, exfoliation and application. *Langmuir*. 2013, 29: 3813-3820.
 10. Junjun Li, Ningdong Huang, Daoliang Wang, Lu Xu, Youju Huang, **Mingming Chen**, Jiaojiao Tao, Guoqiang Pan, Ziyu Wu, Liangbin Li. Highly ordered, ultra long nanofibrils *via* the hierarchical self-assembly of ionic aromatic oligoamides. *Soft Matter*, 2013, 9: 4642-4647.
 11. Daoliang Wang, Youju Huang, Junjun Li, Lu Xu, **Mingming Chen**, Jiaojiao Tao, Liangbin Li. Lyotropic Supramolecular Helical Columnar Phases Formed by C₃-Symmetric and Unsymmetric Rigid Molecules. *Chem. Eur. J.* 2013, 19: 685–690.
 12. Lu Xu, Junjun Li, Daoliang Wang, Youju Huang, **Mingming Chen**, Liangbin Li, Guoqiang Pan. Structure of polyamide 6 and poly(benzamide) in their rod-coil-rod triblock copolymers investigated with in situ wide angle X-ray diffraction, *Polymer*, 2011, 52, 1197–1205.