

有机金属Pt(II)配合物在分子机器方面的研究进展

杨 珍¹, 艾叶叶², 李永光²

¹中南民族大学化学与材料科学学院, 湖北 武汉

²杭州师范大学材料与化学化工学院, 浙江 杭州

收稿日期: 2022年6月25日; 录用日期: 2022年7月6日; 发布日期: 2022年7月20日

摘 要

由于人工分子机器在药物输送、光学材料、电子信息器件等诸多领域均具有重要的应用前景, 近期引起了广泛的关注。而光学分子机器的运动状态易于通过颜色或光谱的变化进行便捷的检测, 获得快速的发展。因此, 我们总结了近期有关平面构型的磷光铂配合物在分子机器领域的发展现状。

关键词

分子机器, 铂配合物, 发光

The Recent Progress in Molecular Machines of Organoplatinum Complexes

Zhen Yang¹, Yeye Ai², Yongguang Li²

¹The College of Chemistry and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan Hubei

²College of Material, Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou Zhejiang

Received: Jun. 25th, 2022; accepted: Jul. 6th, 2022; published: Jul. 20th, 2022

Abstract

Artificial molecular machines have been rapidly explored in recent years thanks to their promising applications in drug delivery systems, optical materials and electric devices. Among them, luminescent ones have received considerable attention which changes detectable by more sensitive and innovative methods. Herein, we summarize the recent progress of the square-planar phosphorescent platinum(II) complex in the field of artificial molecular machines.

文章引用: 杨珍, 艾叶叶, 李永光. 有机金属 Pt(II)配合物在分子机器方面的研究进展[J]. 材料化学前沿, 2022, 10(3): 61-66. DOI: 10.12677/amc.2022.103009

Keywords

Molecular Machine, Platinum(II) Complexes, Luminescence

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近期有关分子机器的研究逐渐吸引了广泛的关注，它的快速发展正是信息技术和生物医药领域对宏观设备和装置微型化的需求，从分子水平上模拟宏观的机器，设计实现纳米尺度的分子机器。宏观机器的运转需要外界的刺激作用，比如提供光能、热能、电能等，机器运转的过程会伴随着物质或者能量的变化。同样，分子机器是基于化学能、电化学能、光能或者简单的温度、溶剂环境的变化等，驱动分子的运动，并且伴随着物理、化学性质的变化[1] [2]。分子机器通常是超分子化学自组装的产物，非共价键弱的相互作用为分子机器结构状态的稳定提供了重要的作用力。多重非共价键相互作用的变化，比如氢键、 π - π 相互作用、金属-金属相互作用、静电相互作用、疏水相互作用等，赋予分子机器刺激响应的功能性，拓展了分子机器在智能材料上的应用空间[1] [3] [4] [5] [6] [7]。

2. 铂(II)配合物结构及光学特点

基于高度方向性和较好稳定性的金属有机配位键以及优良的配体可修饰性等多方面的优势，金属有机配合物不仅在物质结构方面，而且在光学方面都表现出优良的性质。其中，具有 d^8 电子结构的过渡态金属 Pt(II) 有机配合物，得益于独特的四方平面的空间结构特点，在一定的条件下，金属原子之间可以形成非共价的金属-金属相互作用，进而产生一种新的红移之后的发光，这种从无到有的发光性质将会提供给基于金属-金属弱相互作用所构建的超分子自组装材料更多潜在的应用价值，比如 OLEDs、催化、荧光传感、生物分子标记等[8] [9] [10] [11]。重要的是，基于金属有机 Pt(II) 配合物优良的光物理性质，通过有机配体的设计可以高效地开发配合物的发光性质。由于大共轭平面以及不饱和的金属配位点，金属有机 Pt(II) 配合物产生的金属-金属相互作用，协同其它弱的非共价相互作用，比如氢键、疏水作用、静电作用、 π - π 相互作用等，为配合物提供了优良的刺激响应性质。因此，基于金属有机 Pt(II) 配合物优良的分子结构以及光学性能，为构筑高性能的分子机器提供了广阔的发展空间[8] [12] [13] [14]。

3. 单核铂(II)配合物构筑分子机器进展

利用平面构型的有机铂(II)作为轴、吡啶为侧翼所构筑的单分子栅门，引入 Ag(I) 与吡啶配位后，调控分子栅门的锁定与旋转，可利用一维及二维核磁氢谱监测其转动过程。但是，值得关注的是，在该体系中研究者并没有利用到 Pt(II) 配合物优良的发光性能研究分子机器的运动行为[15]。国内学者马骥教授等人以磷光卟啉铂(II)修饰的冠醚大环为主体分子，在客体分子的一端共价修饰了荧光基团，从而设计合成了具有室温磷光信号输出的轮烷分子梭。通过调节体系的酸碱度，驱动 Pt(II) 卟啉冠醚大环主体分子在客体分子上进行穿梭运动，利用铂(II)卟啉基团与葱之间的靠近或远离，调控二者之间的能量转移的开关，进而通过磷光信号强度的输出识别轮烷分子梭的运动状态(图 1) [16]。该方案通过光学信号检测分子梭所处的不同运动状态，为检测分子机器提供了更加便捷、灵敏的方案。

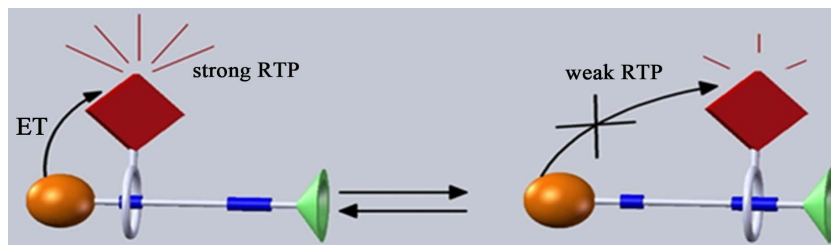


Figure 1. Phosphorescent rotaxane-based molecular switch of platinum(II) complexes
图 1. 基于金属铂(II)配合物的磷光轮烷分子梭

利用光学的方法表征分子机器的运动具有如下优势：响应速度快、成本低、灵敏度高、可远程操作等。这一类分子机器往往具有以下共同特点：大多数是基于分子梭而设计的，通过控制梭子的往返运动，改变梭子与荧光团之间的作用，使得荧光或产生、或淬灭、或增强、或减弱，从而便捷的判断分子机器所处的各种状态。然而，基于目前对荧光分子机器的报道中，鲜见有关荧光发射波长改变的研究，大都仅限于改变其发射强度，若强度变化较小，则难以通过肉眼直接判断分子机器的实时运动状况。

4. 双核铂(II)配合物构筑分子机器进展

基于金属铂(II)配合物的平面结构特性，近来双核 Pt(II)配合物用于构筑分子镊子，通过光学性质的变化实现对客体分子快速有效的识别。“蝴蝶”形的双核桥联 Pt(II)配合物磷光分子，具有光诱导结构转变的性质。分子“蝴蝶”吸收光子，从基态跃迁到激发态，系间窜越之后得到 $^3\text{LC}/^3\text{MLCT}$ 激发态，在光诱导作用下，激发态结构发生扭曲，Pt(II)配合物的合页发生部分折叠，Pt-Pt 距离缩短，产生 Pt...Pt 相互作用，进而产生新的 $^3\text{MMLCT}$ 态，双发射峰正是两种激发态共同存在的结果。深入发现分子“蝴蝶翅膀”的打开和闭合过程受到外界环境的影响，比如基质(粘度差异)、温度等，在相对较低温度的相转变基质中，可以调控分子“蝴蝶”的双发射行为，可以用于检测基质的相转变温度，也可以调控实现白光性质(图 2)。随后，基于分子镊子配体的精准设计，也可以实现对光诱导结构以及双发射行为的调控[17]。

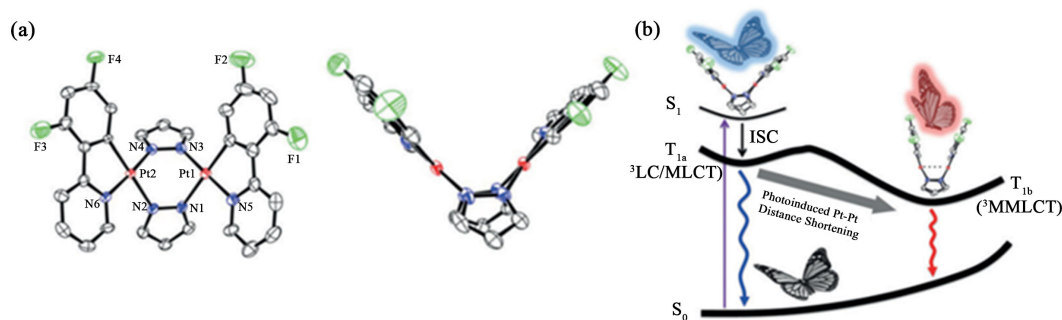


Figure 2. Optical properties of light-controlled molecular butterfly in excited state
图 2. 光控分子蝴蝶激发态的光学性质

如图 3 所示的双核折页分子，由于分子中引入的连接基团具有质子的结合位点，因此利用 pH 调控去质子化和质子化的过程，实现了往复可逆地调控分子轴铰链的打开和闭合运动。在闭合状态下，基于 Pt...Pt、 π - π 相互作用，分子轴铰链的合页相互靠近，发出橙红色的磷光，来源于 $^3\text{MMLCT}$ 激发态。在去质子化作用下，带负电的环金属配体之间存在库伦斥力，合页相互远离，处于打开状态，配合物发出绿色磷光，来源于单体的 $^3\text{MLCT}$ 激发态，并且这个过程是可逆的。得益于打开和闭合状态下磷光颜色的明显差异，可以实现可视化的检测分子的运动状态(图 3) [18]。

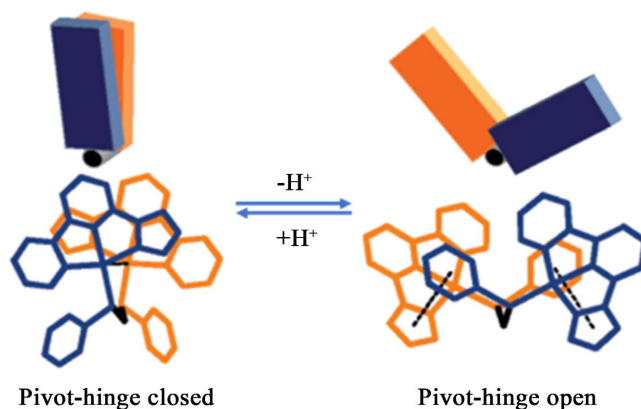


Figure 3. pH-controlled molecular hinge
图 3. 酸碱调控分子铰链

最近, 我们课题组以平面构型的环金属铂(II)有机配合物为两翼, 以刚性的炔基及芳香基团为轴, 构筑了一类双核金属铂(II)分子合页, 建立了一种可视化监测分子合页转动的方法(图 4)。理论计算表明在分子内 π - π 作用下折叠状态的分子合页处于能量较低的稳定状态, 实现了分子内的受激与基态-激发态缔合过程的协同, 经由分子内的 excimer 发光, 有效降低了环境对基态缔合过程中辐射跃迁的影响, 大大提高了深红光的量子产率。通过溶剂/温度调控分子内相互作用驱动分子合页转动到打开状态, 分子发生聚集以降低表面能, 但有效抑制了 π - π 堆积引起的磷光淬灭, 实现了聚集态下双核配合物基于配体的高效磷光发射[19]。进一步通过调控轴向基团, 可以实现分子内 π - π 作用向分子间 π - π 作用的转变, 分别获得了绿光和红光特性的晶体材料, 受到不同的外界应力的刺激, 如研磨和高压, 具有不同的光学响应特性[20]。

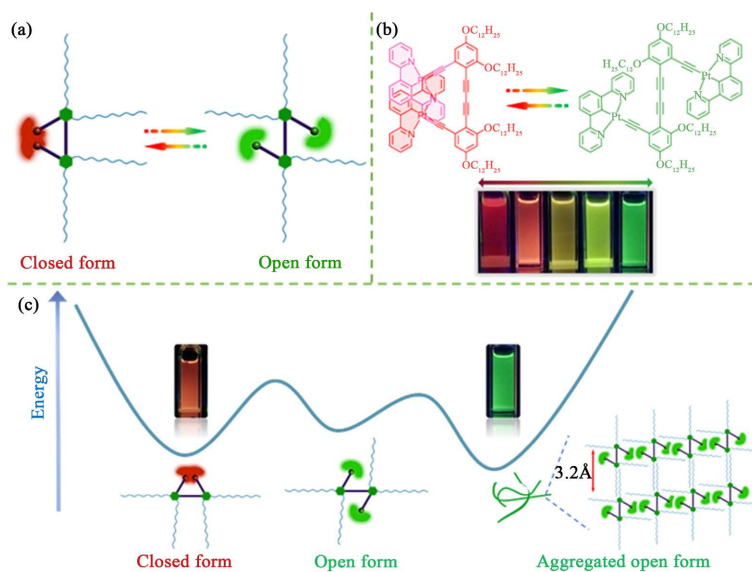


Figure 4. Solvent- and temperature-controlled visualized molecular hinge. (a) Open-closed model; (b) The structures and mechanism of phosphorescent changes of binuclear platinum complex; (c) The process and mechanism of the motion of molecular hinge

图 4. 溶剂及温度调控的可视化分子合页: (a) 折叠 - 打开模型图; (b) 基于双核铂(II)配合物分子合页的结构及发光色度变化; (c) 合页折叠 - 打开 - 聚集的机制

5. 展望

随着众多分子机器的开发与应用,以光学信号输出发展更加灵敏、便捷的检测方法,实现了分子机器的运动状态和构型的高效识别。通过精妙的设计分子结构,借助创造性的化学合成方法,利用单分子或多分子体系构筑分子机器,不仅在分子水平上来模拟一些生物大分子或宏观机械运动的器件,从而实现器件的纳米尺寸化。诸如此类的研究成果也有助于人们深入认识蛋白质分子机器工作的机制,加深对生命科学的理解和认知,促进仿生学的快速发展。同时,在分子机器运动的过程中,其物理性质(比如电导率、圆二色性、荧光等)亦随之发生变化,因此在催化、传感、光电材料等领域同样具有重要的应用价值。

基金项目

该工作由浙江省自然科学基金(LR22B010001)资助。

参考文献

- [1] Blanco, V., Leigh, D.A. and Marcos, V. (2015) Artificial Switchable Catalysts. *Chemical Society Reviews*, **44**, 5341-5370. <https://doi.org/10.1039/C5CS00096C>
- [2] Baroncini, M., Silvi, S. and Credi, A. (2020) Photo- and Redox-Driven Artificial Molecular Motors. *Chemical Reviews*, **120**, 200-268. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00291>
- [3] Xue, M., Yang, Y., Chi, X., Yan, X. and Huang, F. (2015) Development of Pseudorotaxanes and Rotaxanes: From Synthesis to Stimuli-Responsive Motions to Applications. *Chemical Reviews*, **115**, 7398-7501. <https://doi.org/10.1021/cr5005869>
- [4] Li, A., Tan, Z., Hu, Y., Lu, Z., Yuan, J., Li, X., Xie, J., Zhang, J. and Zhu, K. (2022) Precise Control of Radial Catenane Synthesis via Clipping and Pumping. *Journal of the American Chemical Society*, **144**, 2085-2089. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c12303>
- [5] Yao, J., Wu, W., Xiao, C., Su, D., Zhong, Z., Mori, T. and Yang, C. (2021) Overtemperature-Protection Intelligent Molecular Chiroptical Photoswitches. *Nature Communications*, **12**, Article No. 2600. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22880-z>
- [6] Yang, S., Zhao, C.-X., Crespi, S., Li, X., Zhang, Q., Zhang, Z.-Y., Mei, J., Tian, H. and Qu, D.-H. (2021) Reversibly Modulating a Conformation-Adaptive Fluorophore in [2]catenane. *Chem*, **7**, 1544-1556. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.02.019>
- [7] Zhu, K., Baggi, G. and Loeb, S.J. (2018) Ring-through-Ring Molecular Shuttling in a Saturated [3]rotaxane. *Nature Chemistry*, **10**, 625-630. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0040-9>
- [8] Yam, V.W.-W., Au, V.K.-M. and Leung, S.Y.-L. (2015) Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d⁸ and d¹⁰ Transition Metal Complexes. *Chemical Reviews*, **115**, 7589-7728. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00074>
- [9] Lo, K.-W., Tong, G.S.M., Cheng, G., Low, K.-H. and Che, C.-M. (2021) Dinuclear Pt^{II} Complexes with Strong Blue Phosphorescence for Operational Stable Organic Light-Emitting Diodes with EQE up to 23% at 1000 cd m⁻². *Angewandte Chemie International Edition*, **61**, e202115515. <https://doi.org/10.1002/anie.202115515>
- [10] Dobrynin, M.V., Sokolova, E.V., Kinzhalov, M.A., Smirnov, A.S., Starova, G.L., Kukushkin, V.Y. and Islamova, R.M. (2021) Cyclometalated Platinum(II) Complexes Simultaneously Catalyze the Cross-Linking of Polysiloxanes and Function as Luminophores. *ACS Applied Polymer Materials*, **3**, 857-866. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01190>
- [11] Xue, X., Qian, C., Fang, H., Liu, H.-K., Yuan, H., Guo, Z., Bai, Y. and He, W. (2019) Photoactivated Lysosomal Escape of a Monofunctional Pt^{II} Complex Pt-BDPA for Nucleus Access. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 12661-12666. <https://doi.org/10.1002/anie.201906203>
- [12] Yoshida, M. and Kato, M. (2018) Regulation of Metal-Metal Interactions and Chromic Phenomena of Multi-Decker Platinum Complexes Having π -Systems. *Coordination Chemistry Reviews*, **355**, 101-115. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.07.016>
- [13] Aliprandi, A., Genovese, D., Mauro, M. and De Cola, L. (2015) Recent Advances in Phosphorescent Pt(II) Complexes Featuring Metallophilic Interactions: Properties and Applications. *Chemistry Letters*, **44**, 1152-1169. <https://doi.org/10.1246/cl.150592>
- [14] Zhao, Q., Huang, C. and Li, F. (2011) Phosphorescent Heavy-Metal Complexes for Bioimaging. *Chemical Society Re-*

- views, **40**, 2508-2524. <https://doi.org/10.1039/c0cs00114g>
- [15] Zigon, N. and Hosseini, M.W. (2015) A Bi-Stable Pt(II) Based Molecular Turnstile. *Chemical Communications*, **51**, 12486-12489. <https://doi.org/10.1039/C5CC04456A>
- [16] Ma, X., Zhang, J., Cao, J., Yao, X., Cao, T., Gong, Y., Zhao, C. and Tian, H. (2016) A Room Temperature Phosphorescence Encoding [2]rotaxane Molecular Shuttle. *Chemical Science*, **7**, 4582-4588. <https://doi.org/10.1039/C6SC00769D>
- [17] Han, M., Tian, Y., Yuan, Z., Zhu, L. and Ma, B. (2014) A Phosphorescent Molecular “Butterfly” That Undergoes a Photoinduced Structural Change Allowing Temperature Sensing and White Emission. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 10908-10912. <https://doi.org/10.1002/anie.201405293>
- [18] Koo, C.-K., Lam, B., Leung, S.-K., Lam, M. H.-W. and Wong, W.-Y. (2006) A “Molecular Pivot-Hinge” Based on the pH-Regulated Intramolecular Switching of Pt-Pt and π - π Interactions. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 16434-16435. <https://doi.org/10.1021/ja066914o>
- [19] Ai, Y., Chan, M.H.-Y., Chan, A.K.-W., Ng, M., Li, Y. and Yam, V.W.-W. (2019) A Platinum(II) Molecular Hinge with Motions Visualized by Phosphorescence Changes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **116**, 13856-13861. <https://doi.org/10.1073/pnas.1908034116>
- [20] Ai, Y., Li, Y., Chan, M.H., Xiao, G., Zou, B. and Yam, V.W. (2021) Realization of Distinct Mechano- and Piezochromic Behaviors via Alkoxy Chain Length-Modulated Phosphorescent Properties and Multidimensional Self-Assembly Structures of Dinuclear Platinum(II) Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 10659-10667. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c04200>