

共轭聚电解质-铂(II)配合物超分子聚集体: 相互作用依赖的光物理研究

陈启彦, 钟亦琛, 任詠华*

香港大学化学系, 分子功能材料研究所, 香港 999077

* 联系人, E-mail: wwyam@hku.hk

2025-01-02 收稿, 2025-01-28 修回, 2025-01-31 接受, 2025-02-20 网络版发表

中国香港特别行政区研究资助局一般研究基金(GRF)(HKU 17302723)资助

摘要 一种具有中断 π -共轭的阴离子共轭聚电解质(CPE), 即带有二苯醚单元的聚(苯撑乙炔磺酸盐)($bPPE-SO_3^-$)诱导炔基铂(II)配合物在缓冲液中通过静电、 $Pt\cdots Pt$ 和 π - π 堆积相互作用形成的双组分CPE-铂(II)配合物聚集体。有趣的是, $bPPE-SO_3^-$ -铂(II)配合物(1)双组分聚集体的相互作用、能量转移过程及其光物理性质与结构相似的CPE($PPE-SO_3^-$)-1聚集体相比, 表现出显著差异。由于 $bPPE-SO_3^-$ 具有较大的Förster半径、较高的三重态能量以及较大的HOMO-LUMO能隙, 光诱导电荷转移(PCT)和Dexter三重态能量回传(TEBT)对铂(II)配合物发射的猝灭效应被有效抑制, 从而促进了高效FRET过程, 进而引发三重态金属-金属到配体电荷转移(^3MMLCT)发射。此外, $bPPE-SO_3^-$ 在1浓度增加时表现出多步发射光谱响应, 这一结果归因于 $bPPE-SO_3^-$ 的结构非共面性, 其扭曲的-O-连接基削弱了分子内的疏水和 π - π 堆积相互作用, 使其更容易受到微环境变化的扰动。

关键词 超分子化学, 能量转移, 共轭聚电解质, 金属-金属相互作用, 铂



任詠华 香港大学化学系讲座教授, 黄乾亨黄乾利基金教授(化学与能源), 中国科学院院士、美国科学院外籍院士、欧洲人文和自然科学院外籍院士、世界科学院院士及香港科学院创院院士。主要从事无机/金属有机化学、超分子化学、光物理学和光化学、以及用于传感、有机光电和能源方面的分子功能材料基础研究。曾获2011欧莱雅-联合国教科文

组织世界杰出女科学家成就奖、国家自然科学奖二等奖、Josef Michl ACS光化学奖、RSC百周年讲座奖、Porter Medal等。

在过去的几十年中, 平面四方 d^8 铂(II)多吡啶配合物已被确立为一类独特的过渡金属配合物, 其能够通过 $Pt\cdots Pt$ 和 π - π 堆积相互作用重组为高度有序延伸的线性链或寡聚结构^[1-25]。这些超分子自组装过程已被发现具有有趣的光谱和发光特性^[1-25]以及引人入胜的固态

多态性^[1-5]。在众多铂(II)多吡啶配合物中, 炔基铂(II)三联吡啶配合物引起了广泛关注和极大兴趣^[7-25]。本课题组^[7]于2001年首次报道了炔基铂(II)三联吡啶配合物, 研究发现借助强 σ -供体炔基配体, 通过调控它的电子性质, 可以轻松调节铂(II)配合物的光物理性质^[7]。此

引用格式: 陈启彦, 钟亦琛, 任詠华. 共轭聚电解质-铂(II)配合物超分子聚集体: 相互作用依赖的光物理研究. 科学通报, 2025, 70: 929-943

Chan K, Chung C Y S, Yam V W W. Interaction-dependent photophysical behavior of two-component ensembles arising from conjugated polyelectrolytes and platinum(II) complexes of different supramolecular architectures (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 929-943, doi: [10.1360/TB-2025-0013](https://doi.org/10.1360/TB-2025-0013)

外, 炔基配体赋予的更好的溶解性也有助于监测配合物在溶液状态下的聚集-解聚行为^[7~25]. 一系列炔基铂(II)三联吡啶配合物已被用作多功能探针, 以用于探测微环境包括溶剂组成^[8,9,22]、抗衡阴离子^[10,19]、温度^[8~13]、pH^[13~16,23], 以及配合物的分子堆积^[11~13,15,24]的变化.

除了对铂(II)三联吡啶配合物的广泛研究外, 另一种使用三齿N-供体2,6-双(苯并咪唑-2'-基)吡啶(bzimpy)为配体的铂(II)配合物也被发现具有丰富的光谱、发光和材料性质^[26~34]. 这些铂(II) bzimpy配合物最近被用于研究其超分子组装^[26~32]、蒸汽致变色^[26~28]、热致变色^[29~31]、机械致变色^[28]、溶剂致变色^[29,32]、金属凝胶^[30]、Langmuir-Blodgett膜^[27,33], 以及Förster共振能量转移(FRET)性质^[34]. 本课题组^[29]于2008年首次报道了一类新型炔基铂(II) bzimpy配合物的合成及光谱研究. 有趣的是, 通过利用不同类型的分子间相互作用(如静电、金属-金属、 π - π 堆积、疏水和氢键相互作用)合理地设计分子结构, 可以轻松调节这类配合物的发射态性质、分子堆积以及超分子结构^[29,30]. 例如, 通过修饰配体的电子性质, 配合物的发射起源可以从三重态金属扰动的配体内(IL)激发态转变为三重态配体到配体电荷转移(LLCT)和金属到配体电荷转移(MLCT)激发态的混合态^[29]. 另一方面, 炔基配体上疏水和亲水链的长度和位置在配合物的自组装中起着关键作用, 导致不同聚集体形态的形成^[31].

最近, 这类阳离子炔基铂(II) bzimpy配合物显示出其在缓冲液中与阴离子共轭聚电解质(CPEs)组装的能力^[35,36]. 借助Pt...Pt、静电和 π - π 相互作用, 这两种化学物质可以紧密接近, 形成强聚合物-金属配合物聚集体^[35,36]. 通过优化CPEs和炔基铂(II)配合物的光物理性质、激发态能量以及构象和超分子结构, 由mPPE-Ala和铂(II)配合物组成的双组分聚集体表现出非常高效的FRET和聚集配合物分子的三重态金属-金属到配体电荷转移(³MMLCT)发射的光敏化^[35]. 该聚集体进一步被用于无标记检测G-四链体DNA的“原理验证”概念, 并监测其在分子拥挤条件下的构象和拓扑变化^[36].

然而, 以往关于CPEs的FRET性质的研究主要集中在完全共轭的聚合物上^[37~40], 而对具有柔性连接基或中断 π -共轭的CPEs的讨论较少^[41]. 此外, CPE与铂(II)配合物在形成聚集体过程中的相互作用机制也尚未得到充分探索. 因此, 为了更深入地理解这些过程并提供进一步的见解, 本文采用了一种具有中断 π -共轭的CPE,

即bPPE-SO₃⁻.

鉴于非共轭聚电解质和CPEs诱导已经被报道能够引起炔基铂(II) bzimpy配合物的超分子自组装行为^[35,36], 可以推测阴离子bPPE-SO₃⁻会与铂(II)配合物分子作用并使其接近, 从而引发铂(II)配合物分子的超分子组装行为. 凭借连接基团赋予的高柔性, 预计该聚集体将为全面研究CPEs与铂(II)配合物之间的相互作用和能量转移机制提供一个多功能平台. 另一方面, 由于CPEs的电子性质、激发态化学以及FRET效率被发现受其结构、几何构型和超分子特征的影响^[35,42], 预计在能量受体存在下, bPPE-SO₃⁻将表现出与其完全共轭的对应物不同的放大荧光猝灭和FRET性质. 在本研究中, 我们将展示由两种炔基铂(II) bzimpy配合物(1或2)和bPPE-SO₃⁻组成的聚合物-金属配合物聚集体于水环境中的光物理、超分子自组装以及FRET研究(图1). 考虑到bPPE-SO₃⁻的结构、几何构型和超分子特征, 以及聚合物-金属配合物聚集体的电子性质和激发态化学, 我们研究探讨了决定FRET效率及其发光行为的因素. 此外, 对已报道的三种结构相关的CPE-铂(II)配合物聚集体的结构、几何构型和光物理性质进行了详细比较研究, 揭示超分子组装和能量转移过程的潜在原理.

1 实验

1.1 材料和试剂

按照先前报道的文献方法制备bPPE-SO₃⁻^[41]、1^[35]和2^[35]. 所有溶剂在使用前均经过标准程序纯化和蒸馏. 其他试剂均为分析纯级别, 根据实际需要直接使用.

1.2 物理测量和仪器

紫外-可见吸收光谱使用配备氙闪光灯的Cary 50 (Varian)分光光度计记录. 稳态发射光谱在室温下使用Spex Fluorolog-3 Model FL3-211荧光分光光度计记录, 配备R2658P光电倍增管(PMT)检测器. 时间分辨发射衰减曲线使用基于时间相关单光子计数方法的Horiba Jobin Yvon Fluorocube记录, 激发源为峰值波长为371 nm、脉冲持续时间小于200 ps的nanoLED. 共振光散射(RLS)实验在Spex Fluorolog-3 Model FL3-211荧光分光光度计上进行, 使用氙闪光灯和R2658P PMT检测器. 激发和发射单色器波长耦合并同步扫描

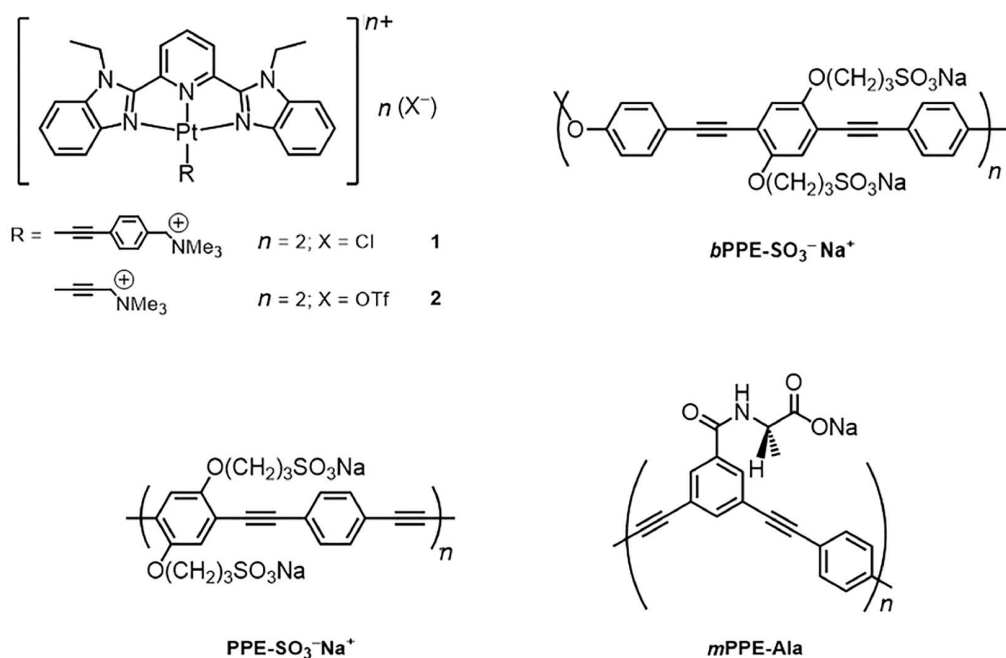


图1 铂(II)苯并咪唑吡啶(bzimpy)配合物**1**, **2**以及三种共轭聚电解质**bPPE-SO₃⁻**、**PPE-SO₃⁻**和**mPPE-Ala**的化学结构

Figure 1 Chemical structures of the platinum(II) bzimpy complexes, **1**, **2**, and three conjugated polyelectrolytes, **bPPE-SO₃⁻**, **PPE-SO₃⁻**, and **mPPE-Ala**

280~650 nm范围. 发光量子产率使用Demas和Crosby报道的光学稀释法测定^[43,44], 以0.5 mol/L硫酸中的硫酸奎宁溶液($\Phi=0.546$, 激发波长为365 nm)为参考, 并校正溶液的折射率^[44]. 所有用于发光量子产率测量的溶液均在高真空中新鲜制备, 置于带有1-cm光程荧光石英比色皿的10 mL Pyrex灯泡中, 并通过Bibby Rotaflo HP6/6快速释放Teflon塞密封. 溶液在高真空通过至少4次冷冻-真空泵抽气-解冻循环严格脱气. 共轭聚电解质的分子量基于其超滤(UF)特性估算, 使用EMD Millipore Amicon™ Bioseparations搅拌池, 配备压力管. UF池的最大操作压力为75 psi. 使用分子量截断值为10、30、100和150 kDa的半透UF膜将溶质与溶剂分离.

1.3 铂(II)配合物与**bPPE-SO₃⁻**的Förster半径 R_0 的测定

R_0 按下式计算^[45,46]:

$$R_0 = 0.211 \left[\kappa^2 n^{-4} \Phi_D J(\lambda) \right]^{1/6}, \quad (1)$$

其中, κ 表示两个发色团过渡偶极的相对取向(κ^2 对于随机取向的偶极子等于2/3), n 为溶剂系统的折射率, Φ_D 为**bPPE-SO₃⁻**供体在缓冲液(5 mmol/L Tris-HCl,

10 mmol/L NaCl, pH 7.5)中的发射量子产率, 参考0.5 mol/L H₂SO₄中的硫酸奎宁在室温下测得为0.01, $J(\lambda)$ 为供体-受体光谱重叠积分.

$$J(\lambda) = \int f_d(\lambda) \epsilon_a(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (2)$$

其中, $f_d(\lambda)$ 表示供体的归一化发射强度, $\epsilon_a(\lambda)$ 表示最大摩尔消光系数 $\epsilon_{\max}$ 与受体归一化吸光度的乘积. 铂(II)配合物聚集体的吸收光谱使用聚(对苯乙烯磺酸钠)代替**bPPE-SO₃⁻**记录, 以减少共轭聚合物吸收的干扰.

2 结果与讨论

2.1 **bPPE-SO₃⁻**诱导的铂(II)配合物自组装及Förster共振能量转移

[Pt(bzimpy-Et){C≡CC₆H₄(CH₂NMe₃-4)}]Cl₂(**1**)和具有中断共轭的聚(苯撑乙炔)(**bPPE-SO₃⁻**)(图1)在缓冲液(5 mmol/L Tris-HCl, 10 mmol/L NaCl, pH 7.5)中的电子吸收光谱如图S1所示. 配合物**1**在约260~360 nm处表现出强吸收带, 在约420~494 nm处表现出中等强度的肩峰, 并在约520~570 nm处表现出低能量的吸收尾峰. 强烈的高能量吸收峰归因于炔基和bzimpy配体的配体内 $[\pi \rightarrow \pi^*]$ 跃迁, 而中等强度的低能量吸收峰可归因于

金属到配体电荷转移 $[d_{\pi}(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{bzimpy})]$ 和配体到配体电荷转移 $[\pi(\text{C}\equiv\text{CR}) \rightarrow \pi^*(\text{bzimpy})]$ 跃迁的混合. 约520~570 nm处的低能量吸收尾峰归因于由Pt...Pt和 π - π 堆积相互作用形成的金属-金属到配体电荷转移(MMLCT)跃迁^[31,32,35]. 对于阴离子共轭聚电解质, bPPE-SO_3^- 的吸收带在约322和375 nm处, 分别源于短轴极化和长轴极化的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[41].

将1加入 bPPE-SO_3^- 的缓冲液中, 可观察到吸收带从322 nm红移至327 nm, 并伴随约287 nm处高能量吸收带的增强(图2). 1在缓冲液中的紫外-可见吸收光谱显示, 1在约326和450 nm处的吸收带可能引起红移(图S1(a)). 此外, 由于1为阳离子, 在阴离子聚电解质存在下通过静电、Pt...Pt和 π - π 堆积相互作用自组装形成配合物聚集体, 导致在约448和550 nm处出现低能量吸收峰^[35], 因此1在 bPPE-SO_3^- 存在下可能会聚集, 因此配合物聚集体的形成会导致吸收带的红移. 因此, 1的单体和聚集体物种均可通过静电和疏水相互作用与阴离子 bPPE-SO_3^- 结合, 导致吸收带的红移. 此外, 这种光谱变化可能是聚合物-金属配合物聚集体的形成导致 bPPE 聚合物骨架的平面化, 从而增强了链内 π -共轭程度所带来的结果^[47].

通过共振光散射(RLS)、稳态发射以及时间分辨发射光谱研究了1与 bPPE-SO_3^- 之间的相互作用. RLS实验作为一种探测发色团聚集的具有灵敏性兼具选择性的方法, 能够在聚集体物种吸收波长处观察到增强的光散射信号^[48]. bPPE-SO_3^- 在1加入后的RLS光谱(图S2)显示, 约453和557 nm处的RLS散射强度随着1的连续加入逐渐增强(图S2), 并且这两个吸收带分别对应于 bPPE-SO_3^- 和1聚集体形式的吸收. 在1的MMLCT吸收区域(约550 nm)的散射信号(图S2)和吸收光谱中的红移(图2)表明在静电、Pt...Pt和 π - π 堆积相互作用的诱导下聚合物-金属配合物聚集体的形成^[17,21,35,36,47].

图3记录了 bPPE-SO_3^- 在1逐渐加入后的稳态发射光谱. 在380 nm光激发下及没有1的情况下, 以454 nm为中心的发射峰源于 bPPE-SO_3^- 骨架的 $[\pi \rightarrow \pi^*]$ 荧光, 这与文献^[41]报道的典型现象一致. 有趣的是, 随着配合物1浓度的增加, bPPE-SO_3^- 的发射光谱变化可分为三个阶段. 当体系中1的浓度为0.1 $\mu\text{mol/L}$ 时, bPPE-SO_3^- 的发射峰强度显著下降, 同时发射峰从454 nm蓝移至446 nm(图3(a)), 这一现象可归因于 bPPE-SO_3^- 非聚集态的激发态^[41]. 进一步增加1的浓度, 在约446 nm处发射峰的强度略有增加, 而在约535 nm处发射肩峰

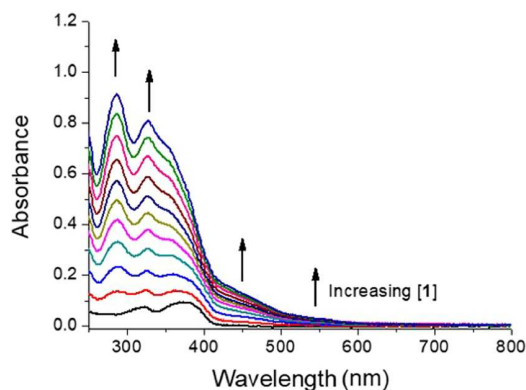


图2 在缓冲溶液(5 mmol/L Tris-HCl、10 mmol/L NaCl、pH 7.5)中, 25 $\mu\text{mol/L}$ bPPE-SO_3^- 在不同浓度1(0~50 $\mu\text{mol/L}$)下的电子吸收光谱变化

Figure 2 Electronic absorption spectral changes of 25 $\mu\text{mol/L}$ bPPE-SO_3^- at different concentrations of 1 (0 to 50 $\mu\text{mol/L}$) in an aqueous buffer solution (5 mmol/L Tris-HCl, 10 mmol/L NaCl, pH 7.5)

的强度则略有下降(图3(b)). 最后, 当1的浓度超过1 $\mu\text{mol/L}$ 时, 可观察到约446 nm处的发射逐渐减弱, 而约670 nm处的发射显著增强(图3(c)). 这些光谱变化与阴离子 bPPE-SO_3^- 和阳离子铂(II)配合物之间的静电相互作用有关, 这种相互作用导致配合物聚集, 并引发源自于由Pt...Pt和 π - π 堆叠相互作用驱动的³MMLCT激发态的低能量发射峰. 上述结果与早期对 PPE-SO_3^- 和铂(II) bzimpy配合物(图1)的发射光谱变化研究的结果截然不同, 在该研究中, PPE-SO_3^- 的发射光谱在加入1后于547 nm处的发射带强度立即下降, 且未出现低能量发射峰^[35].

采用斯特恩-沃尔默(SV)方法研究第三阶段中1对 bPPE-SO_3^- 荧光的猝灭作用(图3(d)), 依据发射光谱于不同配合物浓度下得出的斯特恩-沃尔默猝灭常数(K_{SV})列于表1. 当1的浓度低于1.5 $\mu\text{mol/L}$ 时, 猝灭效率随配合物浓度呈线性增加. 然而, 当1的浓度超过1.5 $\mu\text{mol/L}$ 时, SV曲线出现向上弯曲, 偏离线性关系. 这一现象表明, 在高浓度1存在下, bPPE-SO_3^- 的荧光猝灭更为显著. 值得注意的是, 在1的浓度相对较低时(5 $\mu\text{mol/L}$), bPPE-SO_3^- 的 K_{SV} 值达到 6.50×10^6 L/mol, 几乎是在相同浓度下完全共轭的 PPE-SO_3^- 的 K_{SV} 值的30倍. bPPE-SO_3^- 发射的有效猝灭表明, 聚合物主链的空间排列和构象可能促进了共轭聚电解质与铂(II)配合物之间的相互作用, 从而形成聚合物-金属配合物聚集体, 并可能发生高效的FRET过程^[35].

在371 nm的光激发下, 测定了在不同浓度的1条件

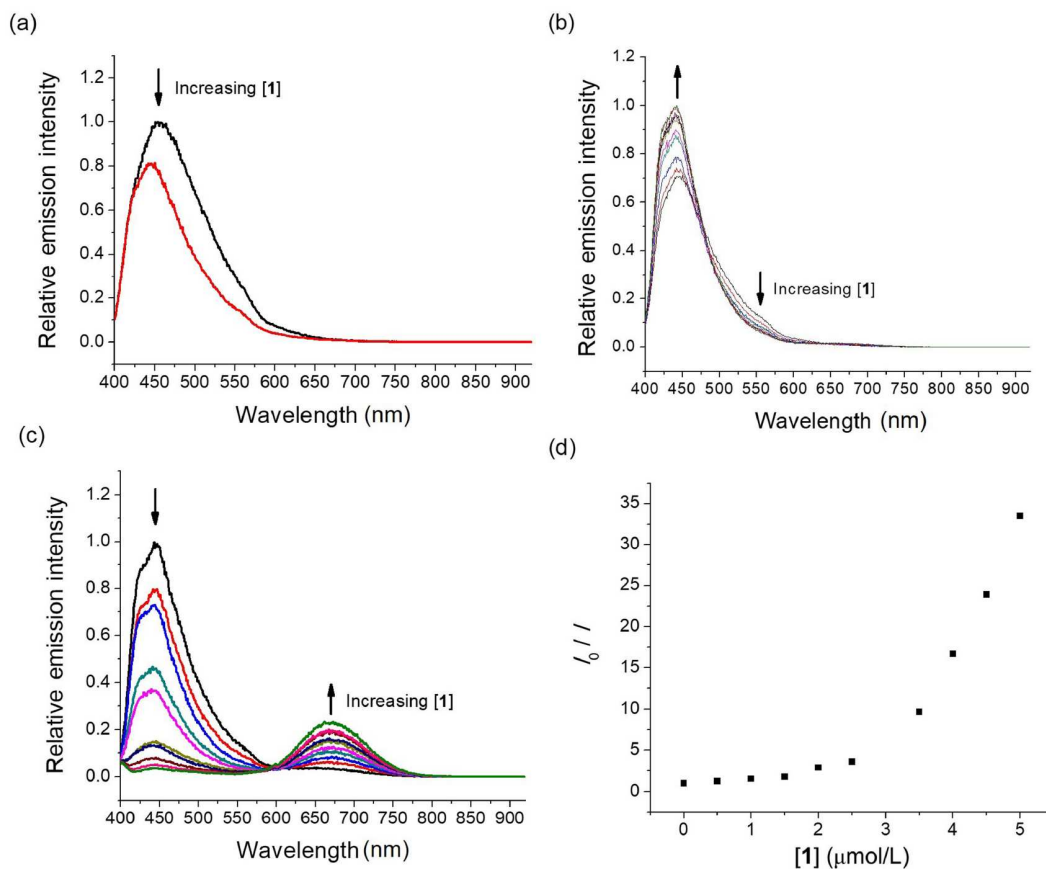


图3 在缓冲溶液(5 mmol/L Tris-HCl、10 mmol/L NaCl、pH 7.5)中, 25 μmol/L bPPE-SO₃⁻在不同浓度**1**下的发射光谱变化。(a) 浓度范围为0~0.1 μmol/L; (b) 浓度范围为0.1~1.0 μmol/L; (c) 浓度范围为1.0~5.0 μmol/L。激发波长为380 nm。(d) **1**对bPPE-SO₃⁻荧光猝灭的斯特恩-沃尔默(Stern-Volmer, SV)曲线。 I_0 和 I 分别是未添加**1**以及添加不同浓度**1**后在446 nm处的发射强度。

Figure 3 Emission spectral changes of 25 μmol/L bPPE-SO₃⁻ at different concentrations of **1** in the range of (a) 0 to 0.1 μmol/L, (b) 0.1 to 1.0 μmol/L and (c) 1.0 to 5.0 μmol/L in an aqueous buffer solution (5 mmol/L Tris-HCl, 10 mmol/L NaCl, pH 7.5). Excitation was at 380 nm. (d) Stern-Volmer (SV) plot for the fluorescence quenching of bPPE-SO₃⁻ by **1**. I_0 and I are the emission intensity at 446 nm without addition of **1** and with addition of different concentrations of **1**, respectively

下, bPPE-SO₃⁻在454 nm波长处的时间分辨荧光衰变曲线(图S3)。表1列出了随着**1**浓度增加, bPPE-SO₃⁻时间分辨发射实验得到的荧光寿命 τ_1 和 τ_2 。在没有**1**存在时, bPPE-SO₃⁻的发射寿命呈现双指数衰减行为, 包括一个短寿命成分($\tau=0.69$ ns)和一个长寿命成分($\tau=5.44$ ns)。根据bPPE-SO₃⁻构象的溶剂依赖性^[41]以及相关共轭聚电解质体系的时间分辨发射性质^[35,36], 长寿命发射衰减可能源于bPPE-SO₃⁻的非聚集态激发态, 而短寿命发射衰减成分则来自bPPE-SO₃⁻的聚集态。随着**1**浓度的增加, bPPE-SO₃⁻的发射寿命中长寿命成分 τ_1 的贡献持续增加, 而短寿命成分 τ_2 的贡献则显著下降。这些发现表明, 随着**1**浓度的增加, bPPE-SO₃⁻的聚集状态可能发生了改变^[35]。

基于紫外-可见吸收光谱、RLS光谱, 以及之前对相关化合物的放大荧光猝灭(A F Q)研究结果^[17,21,35,36,41], 可对不同浓度**1**的存在下bPPE-SO₃⁻的荧光猝灭机制以及稳态和时间分辨发射光谱变化给出以下解释。当**1**的浓度为0.1 μmol/L时, bPPE-SO₃⁻在约454 nm处的发射强度明显降低, 同时发射峰蓝移至446 nm(图3(a)), 此时 K_{SV} 值高达 7.24×10^6 L/mol(表1)。在**1**浓度低于0.1 μmol/L时, 这种高效的荧光猝灭不太可能是动态猝灭, 而更可能归因于基态静态猝灭, 并由超快激子沿着共轭聚电解质(CPE)主链向结合的**1**扩散所辅助。bPPE-SO₃⁻与**1**之间的静电和 π - π 堆叠相互作用促进了这一过程。另一方面, 发射最大值的蓝移可解释为引入**1**后^[41], bPPE-SO₃⁻聚合物聚集态解聚为非聚集

表 1 在缓冲溶液(5 mmol/L Tris-HCl、10 mmol/L NaCl、pH 7.5)中, $bPPE-SO_3^-$ 的稳态发射光谱和时间分辨发射光谱在添加不同浓度 **1**^{a)}后得出的参数**Table 1** Parameters derived from steady-state emission spectra and time-resolved emission spectra of $bPPE-SO_3^-$ upon addition of different concentrations of **1** in aqueous buffer solution (5 mmol/L Tris-HCl, 10 mmol/L NaCl, pH 7.5)

[1]($\mu\text{mol/L}$)	$\tau_1(\text{ns})^{\text{b)}$	$\alpha_1(\%)^{\text{b)}$	$\tau_2(\text{ns})^{\text{b)}$	$\alpha_2(\%)^{\text{b)}$	$K_{SV} \times 10^{-5}(\text{L/mol})^{\text{c)}$
0	5.44	42	0.69	58	— ^{d)}
0.1	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}	72.42
0.5	5.66	43	0.71	57	5.00
1	5.39	44	0.70	56	5.33
1.5	6.14	44	0.73	56	5.66
2	7.52	47	0.82	53	9.51
2.5	10.85	55	0.90	45	10.48
3	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}
3.5	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}	24.70
4	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}	39.33
4.5	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}	50.87
5	14.12	74	0.84	26	65.02
7.5	13.30	86	1.70	14	— ^{d)}
10	20.24	94	1.41	6	— ^{d)}

a) $bPPE-SO_3^-$ 的浓度为 $25 \mu\text{mol/L}$; b) τ_1 和 τ_2 是通过时间分辨发射测量得到的双指数衰减荧光寿命, 而 α_1 和 α_2 是通过时间分辨发射测量得到的双指数衰减贡献百分比; c) K_{SV} 是通过稳态发射测量得到的斯特恩-沃尔默猝灭常数; d) “—”表示未测定

形式, 这可能是通过改变 $bPPE-SO_3^-$ 的结构参数或破坏聚合物主链的构象实现的。

进一步增加 **1** 的浓度, 在约 446 nm 处发射峰的强度略有增加, 而在约 535 nm 处发射肩的强度略微减小, 直至聚集态发射完全被猝灭(图 3(b))。在此阶段, 低浓度的 **1** 仍无法促进 $bPPE-SO_3^-$ 与 **1** 的自组装和聚集。相反, **1** 的存在促进了 $bPPE-SO_3^-$ 与 **1** 之间的相互作用, 从而扰乱了 $bPPE-SO_3^-$ 非聚集态和聚集态之间的平衡^[41], 导致长寿命成分的贡献增加, 而短寿命成分的贡献则减少(表 1)。

当 **1** 的浓度较高($>1 \mu\text{mol/L}$)时, 可观察到约 446 nm 处的发射逐渐下降, 而约 670 nm 处的发射显著增强(图 3(c))。值得注意的是, 此阶段获得的 K_{SV} 值远小于初始阶段(**1** 浓度为 $0.1 \mu\text{mol/L}$ 时, K_{SV} 值为 $7.24 \times 10^6 \text{ L/mol}$), 表明 $bPPE-SO_3^-$ 非聚集态的猝灭效率低于聚集态^[41,49]。然而, 随着 **1** 浓度的增加, K_{SV} 值从 $5.00 \times 10^5 \text{ L/mol}$ 增长了 12 倍到 $6.50 \times 10^6 \text{ L/mol}$ 。表明除了基态静态猝灭外, 可能还存在另一种猝灭途径, 且在 **1** 浓度为 $2 \mu\text{mol/L}$ 时更为显著。由于 **1** 在约 670 nm 处的³MMLCT 发射增强, 可理解为随着配合物浓度的增加, 局部配合物浓度升高, 促进了 $bPPE-SO_3^-$ 与 **1** 的超分子自组装和聚集, 这与

RLS 结果相符(图 S2)。这使得 **1** 聚集态的电子吸收光谱与 $bPPE-SO_3^-$ 的稳态发射光谱之间具有更好的光谱重叠(图 4(a)), 同时也促进了激子从 $bPPE-SO_3^-$ 到 **1** 的链内和链间扩散。最终, 这些因素促进了从 $bPPE-SO_3^-$ 到 **1** 的高效 FRET 过程(图 5), 引起了有效的 $bPPE-SO_3^-$ 的 AFQ(图 3(c)), 这可从 **1** 浓度为 $5 \mu\text{mol/L}$ 时具有更大的 K_{SV} 值中得到体现(表 1)。此外, 在高浓度 **1** 的存在下, **1** 配合物聚集程度的增加会通过更广泛的静电和 π - π 堆叠相互作用促进聚合物-金属配合物聚集体的形成, 增强 **1** 的 MMLCT 吸收带的吸光度, 使 $bPPE-SO_3^-$ 供体与 **1** 聚集态受体之间的光谱重叠更好, 从而进一步促进高效的 FRET 过程。值得一提的是, 尽管引入 **1** 会导致聚合物结构参数的改变或 $bPPE-SO_3^-$ 构象的破坏(表 1), 但这种解聚过程并不能阻止高效 FRET 的发生。因此, $bPPE$ 聚合物主链中—O—连接基团赋予的柔韧性和适应性能够重新组织构象, 与铂(II)配合物形成最大化相互作用并优化 FRET 效率。

为了进一步验证从 $bPPE-SO_3^-$ 到 **1** 的 FRET 过程, 使用阴离子 $bPPE-SO_3^-$ 和阳离子 $\text{Pt}(\text{bzimpy-Et})-(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Nme}_3)_2(\text{2})(\text{图 1})$ 实施对照实验。图 6 展示了 **2** 和 $bPPE-SO_3^-$ 在缓冲溶液(5 mmol/L Tris-HCl, 10 mmol/L

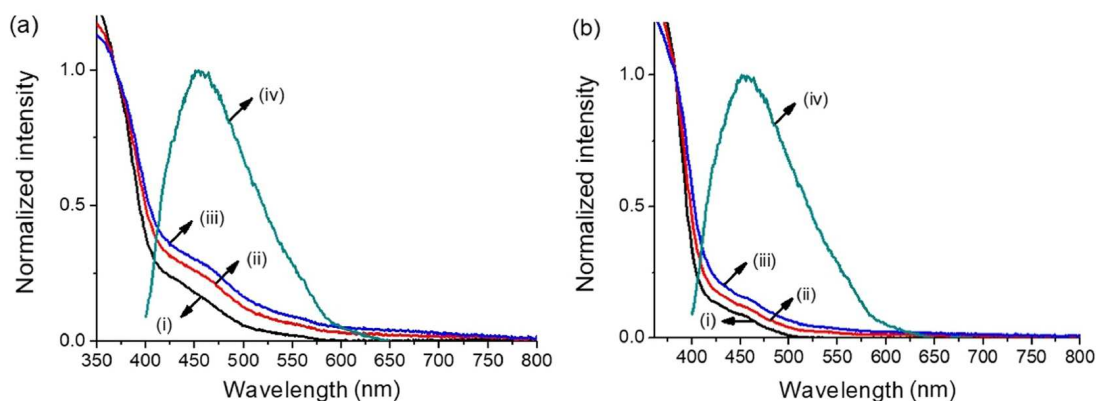


图 4 铂(II)配合物**1**和**2**的归一化电子紫外-可见吸收光谱以及**bPPE-SO₃⁻**的发射光谱,展示了**1**和**2**的电子吸收光谱与**bPPE-SO₃⁻**发射光谱之间的光谱重叠情况。(a) **1**的电子吸收光谱: (i) 在不存在聚电解质时; (ii) 在存在磺酸盐浓度为25 μmol/L的聚(对苯乙烯磺酸钠)时; (iii) 在存在磺酸盐浓度为50 μmol/L的聚(对苯乙烯磺酸钠)时,均在369 nm处归一化; 而(iv) 带电基团浓度为25 μmol/L的**bPPE-SO₃⁻**发射光谱在454 nm处归一化。(b) **2**的电子吸收光谱: (i) 在不存在聚电解质时; (ii) 在存在磺酸盐浓度为25 μmol/L的聚(对苯乙烯磺酸钠)时; (iii) 在存在磺酸盐浓度为50 μmol/L的聚(对苯乙烯磺酸钠)时,均在369 nm处归一化; 而(iv) 带电基团浓度为25 μmol/L的**bPPE-SO₃⁻**发射光谱在454 nm处归一化。测量在缓冲溶液(5 mmol/L Tris-HCl, 10 mmol/L NaCl, pH 7.5)中进行。为避免共轭聚合物对**1**和**2**的电子吸收产生干扰, **1**和**2**聚集态的电子吸收光谱是使用聚(对苯乙烯磺酸钠)而非**bPPE-SO₃⁻**来记录的

Figure 4 Normalized electronic UV-vis absorption spectra of platinum(II) complexes **1** and **2** and emission spectrum of **bPPE-SO₃⁻** showing the spectral overlap between the electronic absorption spectra of **1** and **2** with the emission spectrum of **bPPE-SO₃⁻**. (a) The electronic absorption spectra of **1** (i) in the absence of polyelectrolyte, (ii) in the presence of poly(sodium *p*-styrenesulfonate) with 25 μmol/L sulfonate concentration and (iii) in the presence of poly(sodium *p*-styrenesulfonate) with 50 μmol/L sulfonate concentration were normalized at 369 nm, while (iv) the emission spectrum of **bPPE-SO₃⁻** with 25 μmol/L of charged groups concentration was normalized at 454 nm. (b) The electronic absorption spectra of **2** (i) in the absence of polyelectrolyte, (ii) in the presence of poly(sodium *p*-styrenesulfonate) with 25 μmol/L sulfonate concentration and (iii) in the presence of poly(sodium *p*-styrenesulfonate) with 50 μmol/L sulfonate concentration were normalized at 369 nm, while (iv) the emission spectrum of **bPPE-SO₃⁻** with 25 μmol/L of charged groups concentration was normalized at 454 nm. The measurements were performed in an aqueous buffer (5 mmol/L Tris-HCl, 10 mmol/L NaCl, pH 7.5). Electronic absorption spectra of the aggregate form of **1** and **2** were recorded using poly(sodium *p*-styrenesulfonate) instead of **bPPE-SO₃⁻** in order to prevent the interference of the conjugated polymer toward the electronic absorption of **1** and **2**

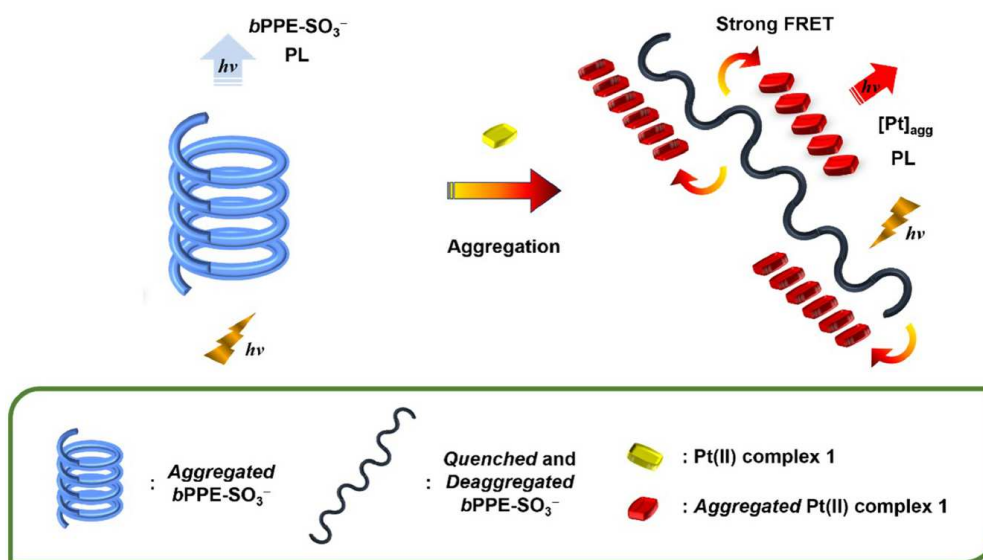


图 5 **bPPE-SO₃⁻**诱导**1**的超分子自组装以及在静电作用、Pt...Pt相互作用和 π - π 堆积相互作用的协助下从**bPPE-SO₃⁻**到**1**的Förster共振能量转移(FRET)示意图

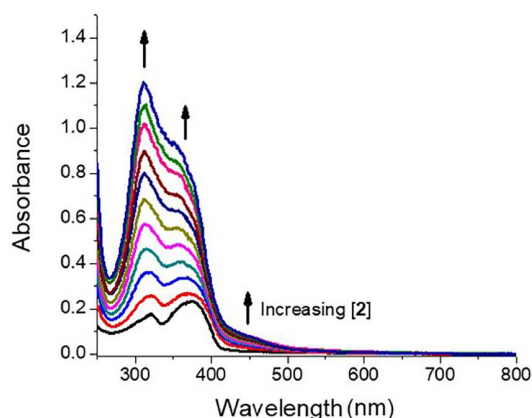


图6 在水性缓冲溶液(5 mmol/L Tris-HCl、10 mmol/L NaCl、pH 7.5)中, 25 $\mu\text{mol/L}$ 的 $b\text{PPE-SO}_3^-$ 在不同浓度 $\mathbf{2}$ (0~50 $\mu\text{mol/L}$)的条件下的电子吸收光谱变化

Figure 6 Electronic absorption spectral changes of 25 $\mu\text{mol/L}$ $b\text{PPE-SO}_3^-$ at different concentrations of $\mathbf{2}$ (0 to 50 $\mu\text{mol/L}$) in an aqueous buffer (5 mmol/L Tris-HCl, 10 mmol/L NaCl, pH 7.5)

NaCl, pH 7.5)中的电子吸收光谱变化. 与 $b\text{PPE-SO}_3^-$ 和 $\mathbf{1}$ 作用时的光谱变化类似, 观察到在约450 nm处出现一个低能量吸收带. 与 $\mathbf{1}$ 相似, $\mathbf{2}$ 在非共轭水溶性聚电解质的存在下会发生聚集^[35], 结合RLS光谱中散射最大值的增加(图S4), 紫外-可见吸收光谱中出现的变化同样可归因于由静电、Pt...Pt和 π - π 堆叠相互作用驱动的植物物-金属配合物聚集体的形成. 在不同浓度 $\mathbf{2}$ 的存在下, $b\text{PPE-SO}_3^-$ 的 $[\pi \rightarrow \pi^*]$ 荧光显著猝灭(图7), 这与电子吸收光谱的显著变化一致. 然而, 与 $b\text{PPE-SO}_3^-$ 和 $\mathbf{1}$ 的研究相比, 低能量 $^3\text{MMLCT}$ 发射强度相对较弱(图3). 由于 $\mathbf{2}$ 的非聚集态和聚集态的电子吸收光谱与 $b\text{PPE-SO}_3^-$ 的发射光谱重叠较差(图4(b)), 从 $b\text{PPE-SO}_3^-$ 到 $\mathbf{2}$ 发生高效FRET的可能性不大. 因此, 在 $b\text{PPE-SO}_3^-$ 和 $\mathbf{1}$ 的聚集集体中, 约670 nm处发射峰的出现应是来源于从 $b\text{PPE-SO}_3^-$ 到 $\mathbf{1}$ 的FRET过程, 而不是阴离子 $b\text{PPE-SO}_3^-$ 链上聚集配合物分子直接激发的结果(图5).

2.2 $b\text{PPE-SO}_3^-$ - $\mathbf{1}$ 与 PPE-SO_3^- - $\mathbf{1}$ 体系能量转移过程和发射性质的比较

为了比较 $b\text{PPE-SO}_3^-$ 和 $\mathbf{1}$ 和结构相关的类似物 PPE-SO_3^- 和 $\mathbf{1}$ 的FRET效率, 计算了 $\mathbf{1}$ 与 $b\text{PPE-SO}_3^-$ 以及 PPE-SO_3^- 在缓冲溶液中的 $J(\lambda)$ 和 R_0 值^[45,46](表2). $J(\lambda)$ 值越大, 表明 $\mathbf{1}$ 与 $b\text{PPE-SO}_3^-$ 归一化发射光谱的光谱重叠程度相对于 PPE-SO_3^- 更高, 这一点在图S5中也有所体现. 然而, $b\text{PPE-SO}_3^-$ 的 R_0 值较小, 意味着与 PPE-SO_3^- 和 $\mathbf{1}$ 相比,

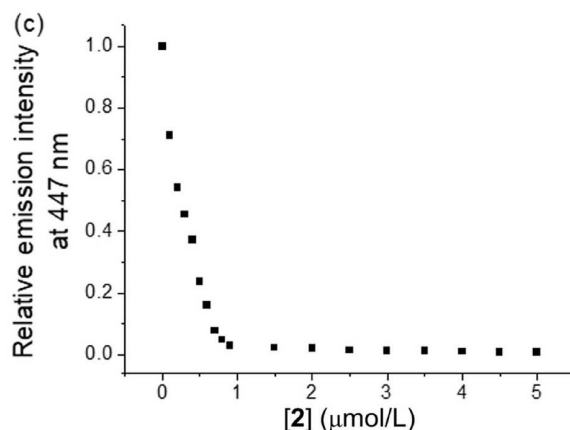
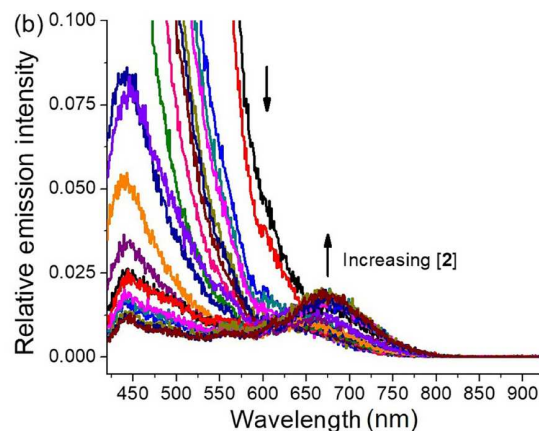
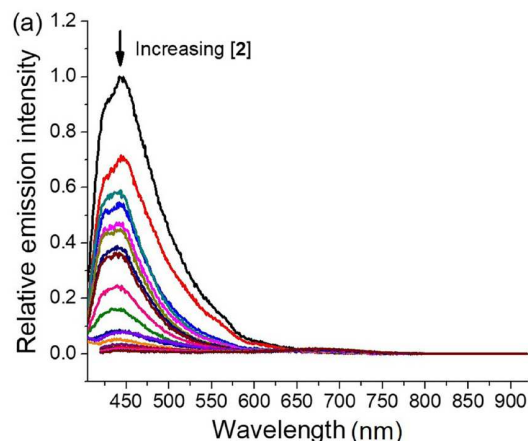


图7 25 $\mu\text{mol/L}$ 的 $b\text{PPE-SO}_3^-$ 在不同浓度 $\mathbf{2}$ 作用下的发射光谱变化. (a) 在缓冲溶液(5 mmol/L Tris-HCl、10 mmol/L NaCl、pH 7.5)中, $\mathbf{2}$ 浓度(0~5 $\mu\text{mol/L}$)逐渐增加时 $b\text{PPE-SO}_3^-$ 的发射光谱, 激发波长为380 nm. (b) (a)图的放大图, 展示了低能量发射峰的变化情况. (c) 447 nm处的相对发射强度与 $\mathbf{2}$ 浓度的关系图

Figure 7 The emission spectral changes of 25 $\mu\text{mol/L}$ $b\text{PPE-SO}_3^-$ with different concentrations of $\mathbf{2}$. (a) Emission spectra of $b\text{PPE-SO}_3^-$ with increasing concentration of $\mathbf{2}$ in the range of 0 to 5 $\mu\text{mol/L}$ in an aqueous buffer solution (5 mmol/L Tris-HCl, 10 mmol/L NaCl, pH 7.5). Excitation was at 380 nm. (b) Magnified figure of (a) showing the development of low-energy emission bands. (c) A plot of relative emission intensity at 447 nm versus concentration of $\mathbf{2}$

表 2 由公式所得之1和2^{a)}的Förster半径 R_0 ^{b)}参数

Table 2 Parameters obtained from the equation determining the Förster radius, R_0 of 1 and 2

配合物	共轭聚合物	$\Phi_{\text{lum}}^{\text{c)}$	$J(\text{cm}^2 \text{ nm}^4/\text{mol})^{\text{d)}$	$R_0(\text{\AA})^{\text{e)}$
1	bPPE-SO ₃ ⁻	0.01	2.3×10^{16}	36
	PPE-SO ₃ ⁻	0.08	1.8×10^{16}	55
2	bPPE-SO ₃ ⁻	0.01	1.2×10^{16}	32
	PPE-SO ₃ ⁻	0.08	7.4×10^{15}	47

a) 在缓冲溶液(5 mmol/L Tris-HCl、10 mmol/L NaCl、pH 7.5)中; b) $R_0=0.211[\kappa^2 n^4 \Phi_{\text{D}} J(\lambda)]^{1/6}$; c) 发光量子产率在室温下以0.5 mol/L H₂SO₄中的硫酸奎宁为标准进行测量. d) 供体-受体光谱重叠积分, 其中铂(II)配合物聚集态的吸收光谱是用聚(对苯乙烯磺酸钠), 而非bPPE-SO₃⁻或PPE-SO₃⁻记录的, 从而尽量减少共轭聚合物吸收带来的干扰; e) 铂(II)配合物与bPPE-SO₃⁻或PPE-SO₃⁻之间的Förster半径

bPPE-SO₃⁻与1之间实现高效FRET所需的距离更短. 尽管如此, 在bPPE-SO₃⁻存在下仍观察到了1的强³MMLCT发射, 而在PPE-SO₃⁻存在下则未观察到(图3与图7)^[35]. 这是因为共轭聚电解质的FRET效率取决于多个因素, 如共轭聚电解质的构象、几何构型和结构^[35,39,50-52]. 此外, 共轭聚电解质的HOMO-LUMO能级以及共轭聚电解质和受体的三线态能量, 将决定光致电子转移和德克斯特三线态能量反向转移(Dexter TEBT)的程度, 从而导致不同体系呈现出不同的光物理性质^[35,53-59].

从几何构型的角度考虑, bPPE-SO₃⁻中苯醚单元的-O-连接基团使其相对于对位连接的PPE-SO₃⁻具有更高的构象灵活性, 以及与分析物结合时有更优的几何构型^[41,50,60]. 这可能会改善两种化学物质之间的空间相互作用, 使两个组分更接近, 从而促进从bPPE-SO₃⁻到聚集态铂(II) bzimpy配合物分子的高效FRET. 在低浓度1条件下, bPPE-SO₃⁻更大的 K_{SV} 值表明其形成相互作用更强的聚合物-金属配合物聚集体(表1). 此外, 由于bPPE-SO₃⁻上-O-连接基团的几何特征, 聚合物-金属配合物聚集体的跃迁偶极矩取向相对于刚性棒状的PPE-SO₃⁻具有更广泛的角分布^[52]. 这将导致其取向因子(κ)^[51]比随机取向时预期的值更大^[45,46]. 因此, 对于bPPE-SO₃⁻和1的双组分聚集体体系, 推算供体和受体随机取向的传统方程会低估 R_0 值^[45,46].

另一方面, 需要注意的是, 其他非辐射过程的存在也会阻碍从供体到受体的高效FRET, 例如最典型的光致电荷转移(PCT). PCT的热力学驱动力可以根据共轭聚电解质的单电子氧化基态还原电位(E_{ox})、从共轭聚电解质在缓冲溶液(5 mmol/L Tris-HCl, 10 mmol/L NaCl, pH 7.5)中的紫外-可见吸收光谱和稳态发射光谱的交点获得的零-零跃迁能(E_{0-0})、以及1的标准还原电

位(E_{red} , -1.48 V), 该数值通过公式(3)计算得到:

$$\Delta E^0 = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}^*, \quad (3)$$

其中, E_{ox}^* 是由 E_{0-0} , E_{ox} 得到的共轭聚电解质氧化的激发态还原电位. 对于PPE-SO₃⁻, ΔE^0 值为+0.16 V^[35], 这表明从PPE-SO₃⁻到1的PCT在热力学上是有利的^[56]. 相反, 由于bPPE-SO₃⁻的发射波长比PPE-SO₃⁻更短(图S6), 且其HOMO与LUMO的能隙比PPE-SO₃⁻更大. 因此, 可以判断bPPE-SO₃⁻-1发生PCT的倾向较小. 这使得1作为FRET受体时, 能实现更好的光敏化效果, 发射强度也更强.

此外, 德克斯特三线态能量反向转移(Dexter TEBT)和三线态敏化过程的发生也会影响FRET受体发射强度. 光谱结果表明, 存在合适的三线态能量(E_{T})^[57,58]重金属配合物时, 共轭聚合物的三线态能够被敏化. 具体而言, 金属配合物敏化剂的 E_{T} 应处于共轭聚合物的单重态和三重态之间, 这样才能促进从金属配合物到共轭聚合物的高效Dexter TEBT(图8)^[52,54-56]. 通过分析1的激发光谱和发射光谱的交点, 估算出1的 E_{T} 为2.24 eV. 根据文献^[57,58]对共轭聚合物 E_{T} 的研究可知1的三线态能量足以使其向PPE-SO₃⁻发生Dexter TEBT. 纳秒瞬态吸收(TA)实验进一步证实了这一点^[35]. 通过从1到PPE-SO₃⁻的Dexter TEBT, 1的存在使PPE-SO₃⁻的三线态被敏化, 解释了在PPE-SO₃⁻-1双组分体系中1的³MMLCT发射增长不明显的原因^[35]. 相比之下, bPPE-SO₃⁻共轭聚合物主链中的扭曲连接结构赋予了其非共面性的结构, 中断 π 共轭, 进而增加了bPPE-SO₃⁻的 E_{T} . 更重要的是, E_{T} 的升高会降低从1到bPPE-SO₃⁻发生Dexter TEBT的可能性, 从而限制1的三线态激子的辐射过程(图8).

因此, 可以认为bPPE-SO₃⁻固有的结构柔性以及独特的电子性质(这些性质在PPE-SO₃⁻中并不存在), 有助

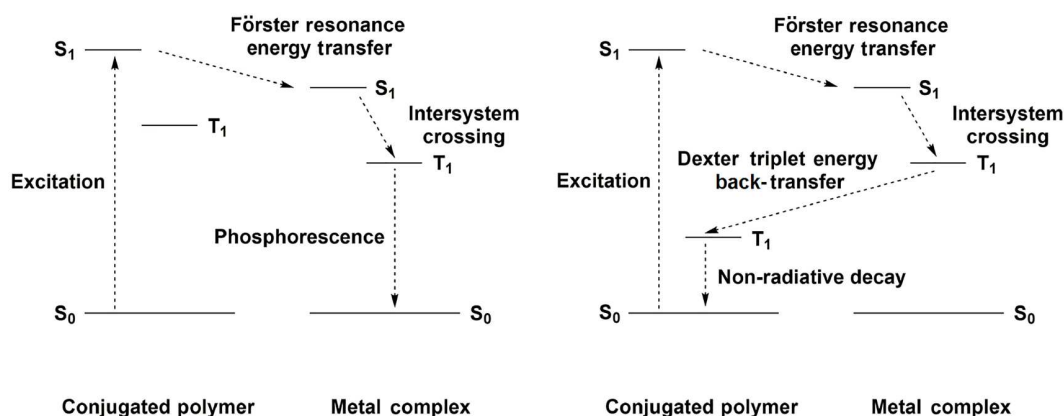


图8 共轭聚合物和金属配合物的单重激发态(S_1)、三重激发态(T_1)和基态(S_0)的能级示意图,展示了二元共轭聚合物-金属配合物体系中的激发和弛豫过程

Figure 8 Schematic energy level diagram of the singlet excited states (S_1), triplet excited states (T_1) and ground-states (S_0) of the conjugated polymer and the metal complex, showing the excitation and the relaxation processes in the two-component conjugated polymer-metal complex ensemble

于形成具有适度静电、Pt...Pt和 π - π 堆积相互作用的聚合物-金属配合物聚集体,从而促进从**1**到**1**聚集体形式的高效FRET.此外,效率较低的PCT和Dexter TEBT(这两种均为不利的非辐射失活通道)共同促进了聚集态铂(II) bzimpy配合物分子产生强³MMLCT发射(图5).

2.3 $bPPE-SO_3^-$ -**1**与**mPPE-Ala**-**1**体系的能量转移过程和发射性质比较

除了CPEs的结构及其超分子自组装特性^[52],聚合物主链的结构和几何差异也会对其光物理性质产生显著影响^[53].鉴于间位连接的共轭聚电解质**mPPE-Ala**(图1)已被证明对聚集态炔基铂(II)配合物的³MMLCT发射具有高效的FRET和光敏化作用^[35,36],通过对**bPPE-SO₃⁻**和**mPPE-Ala**所形成聚集体结构和几何特征进行详细对比研究,可揭示二者相互作用、FRET效率以及发射光谱变化的影响因素.

与**1**和**bPPE-SO₃⁻**的多阶段发射光谱响应不同(图3),**mPPE-Ala**在约463 nm处的发射逐渐减弱,而在约662 nm处的发射显著增强^[35].在任何**1**的浓度,**mPPE-Ala**的 K_{SV} 值均大于**bPPE-SO₃⁻**的.比如,当**1**浓度为4 $\mu\text{mol/L}$ 时,**mPPE-Ala**的 K_{SV} 值达到 $2.47 \times 10^7 \text{ L/mol}$,是相同浓度下**bPPE-SO₃⁻** K_{SV} 值的6倍^[35].

为了阐明双组分体系中相互作用差异以及由此导致的光物理性质差异的根源,我们对这些体系的结构和几何差异进行了探究.对于**mPPE-Ala**,刚性**mPPE**共

轭聚合物主链的存在至关重要.它使得相邻旋转中的亚苯基乙炔基团之间能够产生更强的分子内疏水相互作用,以及 π - π 堆积相互作用.因此,**mPPE-Ala**对外部刺激的敏感性较低.例如,**1**浓度为45 $\mu\text{mol/L}$ 时,**mPPE-Ala**-**1**仍保持与**mPPE-Ala**相似的螺旋构象,这表明**mPPE-Ala**中的强分子内疏水相互作用和 π - π 堆积相互作用能够抵御引入**1**所带来的干扰^[35].相比之下,**bPPE-SO₃⁻**中由柔性-O-连接基团导致的扭曲连接结构,使其具有结构非共面性,进而产生较弱的分子内疏水相互作用和 π - π 堆积相互作用.这些相对较弱的非共价相互作用赋予了聚合物主链一定的柔性和适应性,使得外部刺激在FRET过程发生之前,更容易扰乱**bPPE-SO₃⁻**预先形成的螺旋构象.**bPPE-SO₃⁻**在低浓度配合物存在下的发射光谱(图3(a), (b))进一步证实了这一点,在FRET发生之前,**bPPE-SO₃⁻**的聚集态发射首先转变为非聚集态发射,这表明**bPPE-SO₃⁻**对微环境变化的响应更为灵敏.

另一方面,对于任何**1**的浓度,**bPPE-SO₃⁻**的 K_{SV} 值都远小于**mPPE-Ala**.这是因为放大的荧光猝灭效率取决于多种因素,包括构象、电荷密度和超分子结构,而它们都与相互作用的强度相关^[52].**mPPE-Ala**聚合物主链的空间排列和螺旋构象,有利于促进共轭聚电解质与铂(II)配合物之间的空间相互作用,进而形成具有强相互作用的聚合物-金属配合物聚集体^[35].相反,引入**1**后,**bPPE-SO₃⁻**的结构参数发生变化或其聚合物主链构象遭到破坏.这会削弱两种组分之间的相互作用,使得二者无法像**mPPE-Ala**与**1**那样紧密靠近,从而导致配合

物与 $bPPE-SO_3^-$ 的结合常数较小。这些结果再次清晰地表明, CPEs在聚集态下的放大荧光猝灭效率远高于非聚集态。尽管如此, $-O-$ 连接基团赋予的柔性和适应性, 仍更适用于详细分析CPEs与其他底物之间的相互作用。

综上所述, 通过选择合适的CPE作为能量供体及铂(II)配合物作为能量受体而形成的双组分体系能够为全面研究CPEs与铂(II)配合物之间的相互作用和能量转移机制提供一个通用平台。这反过来也为理解CPEs及其体系的几何结构、化学结构与FRET效率之间的关系提供了宝贵契机。

3 结论

通过紫外-可见吸收光谱和发射光谱研究了水溶性炔基铂(II) bzimpy配合物与 $bPPE-SO_3^-$ 在水相中的超分子相互作用, 在这两个体系中, 均观察到由金属-金属、静电和 $\pi-\pi$ 堆积相互作用驱动起的聚合物-金属配合物聚集体的形成。 $bPPE-SO_3^-$ -铂(II) bzimpy配合物双组分体系的相互作用、能量转移过程以及由此产生的光物理性质与 $PPE-SO_3^-$ -铂(II) bzimpy配合物体系和 $mPPE-Ala$ -铂(II) bzimpy配合物体系的研究结果存在显著差异。在 $bPPE-SO_3^-$ -**1**体系中观察到了强³MMLCT发射, 而在 $PPE-SO_3^-$ -**1**体系中却未发现。这可归因于 $bPPE-$

SO_3^- 具有较大的HOMO-LUMO能隙和较高的 E_T , 这使得供体发射的PCT和受体发射的Dexter TEBT猝灭效应降至最低。此外, 由于 $bPPE-SO_3^-$ 与**1**之间具有良好的光谱重叠, $bPPE-SO_3^-$ 的构象灵活性以及二者之间的强相互作用, 共同促进了从 $bPPE-SO_3^-$ 到**1**的高效FRET, 进而产生强³MMLCT发射, 从而表明了双组分体系的电子性质、结构和几何特征在FRET过程中的重要性。预计这些结果将为构建具有优化FRET效率的双组分CPE-金属配合物体系开辟新途径, 并提供新策略。

此外, 研究发现CPEs与铂(II)配合物之间的相互作用机制取决于它们内在的结构和几何特征以及外在的超分子结构。特别地, 在 $bPPE-SO_3^-$ -**1**体系中观察到了多阶段发射光谱响应, 而在 $mPPE-Ala$ -**1**体系中则未观察到。这是由于 $bPPE-SO_3^-$ 的结构非共面性导致其分子内疏水相互作用较弱, 使得 $bPPE$ 聚合物主链对微环境变化更为敏感。通过监测双组分聚集体的发射光谱变化, 揭示出CPEs与铂(II)配合物在形成双组分体系过程中相互作用背后的复杂机制。

本研究揭示了这类刺激响应性CPE-铂(II)配合物双组分体系在多种应用中的多功能性。上述结果将为探索此类聚集体在传感或成像应用方面的潜力提供重要信息, 从而推动后续研究。

致谢 陈启彦感谢香港大学提供的研究生奖学金。感谢香港理工大学的P. Li和L. L.-H. Chen在超滤表征方面提供的技术协助。感谢吉林大学吴立新教授核译中文稿件。英文全文见网络版补充材料。

参考文献

- Jennette K W, Gill J T, Sadownik J A, et al. Metallointercalation reagents. synthesis, characterization, and structural properties of thiolato(2,2',2''-terpyridine)platinum(II) complexes. *J Am Chem Soc*, 1976, 98: 6159–6168
- Houlding V H, Miskowski V M. The effect of linear chain structure on the electronic structure of Pt(II) diimine complexes. *Coord Chem Rev*, 1991, 111: 145–152
- Miskowski V M, Houlding V H. Electronic spectra and photophysics of platinum(II) complexes with α -diimine ligands solid-state effects. 2. Metal-metal interaction in double salts and linear chains. *Inorg Chem*, 1991, 30: 4446–4452
- Buchner R, Cunningham C T, Field J S, et al. Luminescence properties of salts of the $[Pt(4'Ph-terpy)Cl]^+$ chromophore: crystal structure of the red form of $[Pt(4'Ph-terpy)Cl]BF_4(4'Ph-terpy=4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine)$. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1999, 711–718
- Yam V W W, Wong K M C, Zhu N. Solvent-induced aggregation through metal $\cdots$ metal/ $\pi\cdots\pi$ interactions: large solvatochromism of luminescent organoplatinum(II) terpyridyl complexes. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 6506–6507
- Connick W B, Marsh R E, Schaefer W P, et al. Linear-chain structures of platinum(II) diimine complexes. *Inorg Chem*, 1997, 36: 913–922
- Yam V W W, Tang R P L, Wong K M C, et al. Synthesis, luminescence, electrochemistry, and ion-binding studies of platinum(II) terpyridyl acetylide complexes. *Organometallics*, 2001, 20: 4476–4482
- Leung S Y L, Tam A Y Y, Tao C H, et al. Single-turn helix-coil strands stabilized by metal $\cdots$ metal and $\pi-\pi$ interactions of the alkynylplatinum(II) terpyridyl moieties in *meta*-phenylene ethynylene foldamers. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 1047–1056
- Leung S Y L, Lam W H, Yam V W W. Dynamic scaffold of chiral binaphthol derivatives with the alkynylplatinum(II) terpyridine moiety. *Proc*

- Natl Acad Sci USA, 2013, 110: 7986–7991
- 10 Tam A Y Y, Wong K M C, Zhu N, et al. Luminescent alkynylplatinum(II) terpyridyl metallogels stabilized by Pt···Pt, π – π , and hydrophobic-hydrophobic Interactions. *Langmuir*, 2009, 25: 8685–8695
 - 11 Hu Y, Chan K H Y, Chung C Y S, et al. Reversible thermo-responsive luminescent metallo-supramolecular triblock copolymers based on platinum (II) terpyridyl chromophores with unusual aggregation behaviour and red-near-infrared (NIR) emission upon heating. *Dalton Trans*, 2011, 40: 12228–12234
 - 12 Au-Yeung H L, Leung S Y L, Tam A Y Y, et al. Transformable nanostructures of platinum-containing organosilane hybrids: non-covalent self-assembly of polyhedral oligomeric silsesquioxanes assisted by Pt···Pt and π – π stacking interactions of alkynylplatinum(II) terpyridine moieties. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 17910–17913
 - 13 Chung C Y S, Yam V W W. Dual pH- and temperature-responsive metallosupramolecular block copolymers with tunable critical micelle temperature by modulation of the self-assembly of NIR-emissive alkynylplatinum(II) complexes induced by changes in hydrophilicity and electrostatic effects. *Chem Eur J*, 2013, 19: 13182–13192
 - 14 Wong K M C, Yam V W W. Luminescence platinum(II) terpyridyl complexes—From fundamental studies to sensory functions. *Coord Chem Rev*, 2007, 251: 2477–2488
 - 15 Yam V W W, Hu Y, Chan K H Y, et al. Reversible pH- and solvent-responsive micelle-mediated self-assembly of platinum(II) terpyridyl-based metallo-supramolecular diblock copolymers. *Chem Commun*, 2009, 6216
 - 16 Chan A K W, Lam W H, Tanaka Y, et al. Multiaddressable molecular rectangles with reversible host–guest interactions: Modulation of pH-controlled guest release and capture. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 690–695
 - 17 Chung C Y S, Yam V W W. Selective label-free detection of G-quadruplex structure of human telomere by emission spectral changes in visible- and-NIR region under physiological condition through the FRET of a two-component PPE-SO₃[–]–Pt(II) complex ensemble with Pt···Pt, electrostatic and π – π interactions. *Chem Sci*, 2013, 4: 377–387
 - 18 Yu C, Wong K M C, Chan K H Y, et al. Polymer-induced self-assembly of alkynylplatinum(II) terpyridyl complexes by metal···metal/ π ··· π interactions. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 791–794
 - 19 Yam V W W, Chan K H Y, Wong K M C, et al. Luminescent platinum(II) terpyridyl complexes: effect of counter ions on solvent-induced aggregation and color changes. *Chem Eur J*, 2005, 11: 4535–4543
 - 20 Yu C, Chan K H Y, Wong K M C, et al. Single-stranded nucleic acid-induced helical self-assembly of alkynylplatinum(II) terpyridyl complexes. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 19652–19657
 - 21 Chung C Y S, Yam V W W. Induced self-assembly and förster resonance energy transfer studies of alkynylplatinum(II) terpyridine complex through interaction with water-soluble poly(phenylene ethynylene sulfonate) and the proof-of-principle demonstration of this two-component ensemble for selective label-free detection of human serum albumin. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 18775–18784
 - 22 Wang H Z, Chan M H Y, Chen Z, et al. Supramolecular self-assembly of dinuclear alkynylplatinum(II) complexes into highly ordered crystalline hexagonal bipyramid superstructures. *Chem*, 2023, 9: 3573–3587
 - 23 Chen Z, Chan M H Y, Yam V W W. Stimuli-responsive two-dimensional supramolecular polymers based on trinuclear platinum(II) scaffolds: reversible modulation of photoluminescence, cavity size, and water permeability. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 16471–16478
 - 24 Poon J K L, Chen Z, Leung S Y L, et al. Geometrical manipulation of complex supramolecular tessellations by hierarchical assembly of amphiphilic platinum(II) complexes. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2021, 118: e2022829118
 - 25 Chan M H Y, Yam V W W. Toward the design and construction of supramolecular functional molecular materials based on metal–metal interactions. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 22805–22825
 - 26 Grove L J, Rennekamp J M, Jude H, et al. A new class of platinum(II) vapochromic salts. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 1594–1595
 - 27 Mathew I, Sun W. Photophysics in solution and Langmuir–Blodgett film and vapochromic behavior of the Pt(II) 2,6-bis(N-alkylbenzimidazol-2'-yl)pyridine complexes with different alkyl chains and counter anions. *Dalton Trans*, 2010, 39: 5885–5898
 - 28 Kumpfer J R, Taylor S D, Connick W B, et al. Vapochromic and mechanochromic films from square-planar platinum complexes in polymethacrylates. *J Mater Chem*, 2012, 22: 14196–14204
 - 29 Tam A Y Y, Lam W H, Wong K M C, et al. Luminescent alkynylplatinum(II) complexes of 2,6-bis(N-alkylbenzimidazol-2'-yl)pyridine-type ligands with ready tunability of the nature of the emissive states by solvent and electronic property modulation. *Chem Eur J*, 2008, 14: 4562–4576
 - 30 Tam A Y Y, Wong K M C, Yam V W W. 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 Am Chem Soc*, 2009, 131: 6253–6260
 - 31 Po C, Yam V W W. A metallo-amphiphile with unusual memory behaviour: effect of temperature and structure on the self-assembly of triethylene glycol (TEG)-pendant platinum(II) bzimpy complexes. *Chem Sci*, 2014, 5: 4868–4872

- 32 Po C, Tam A Y Y, Wong K M C, et al. Supramolecular self-assembly of amphiphilic anionic platinum(II) complexes: a correlation between spectroscopic and morphological properties. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12136–12143
- 33 Wang K, Haga M, Monjushiro H, et al. Luminescent Langmuir-Blodgett films of platinum(II) complex [Pt(L18)Cl](PF₆) (L18=2,6-bis(1-octadecylbenzimidazol-2-yl)pyridine). *Inorg Chem*, 2000, 39: 4022–4028
- 34 Vaidyanathan V G, Nair B U. A platinum(II)-based molecular light switch for proteins. *Eur J Inorg Chem*, 2005, 2005(18): 3756–3759
- 35 Chan K, Chung C Y S, Yam V W W. Conjugated polyelectrolyte-induced self-assembly of alkynylplatinum(II) 2,6-bis(benzimidazol-2'-yl)pyridine complexes. *Chem Eur J*, 2015, 21: 16434–16447
- 36 Chan K, Chung C Y S, Yam V W W. Parallel folding topology-selective label-free detection and monitoring of conformational and topological changes of different G-quadruplex DNAs by emission spectral changes via FRET of mPPE-Ala-Pt(II) complex ensemble. *Chem Sci*, 2016, 7: 2842–2855
- 37 Gaylord B S, Heeger A J, Bazan G C. DNA hybridization detection with water-soluble conjugated polymers and chromophore-labeled single-stranded DNA. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 896–900
- 38 Kumaraswamy S, Bergstedt T, Shi X, et al. Fluorescent-conjugated polymer superquenching facilitates highly sensitive detection of proteases. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2004, 101: 7511–7515
- 39 Wang S, Gaylord B S, Bazan G C. Fluorescein provides a resonance gate for FRET from conjugated polymers to DNA intercalated dyes. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 5446–5451
- 40 He F, Tang Y, Yu M, et al. Fluorescence-amplifying detection of hydrogen peroxide with cationic conjugated polymers, and its application to glucose sensing. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 91–94
- 41 Xie D, Parthasarathy A, Schanze K S. Aggregation-induced amplified quenching in conjugated polyelectrolytes with interrupted conjugation. *Langmuir*, 2011, 27: 11732–11736
- 42 Fan Q L, Lu S, Lai Y H, et al. Synthesis, characterization, and fluorescence quenching of novel cationic phenyl-substituted poly(*p*-phenylenevinylene)s. *Macromolecules*, 2003, 36: 6976–6984
- 43 Crosby G A, Demas J N. Measurement of photoluminescence quantum yields. Review. *J Phys Chem*, 1971, 75: 991–1024
- 44 Van Houten J, Watts R J. Temperature dependence of the photophysical and photochemical properties of the tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) ion in aqueous solution. *J Am Chem Soc*, 1976, 98: 4853–4858
- 45 Forster T. Energiewanderung und Fluoreszenz. *Naturwissenschaften*, 1946, 33: 166–175
- 46 Förster T. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation. *Discuss Faraday Soc*, 1959, 27: 7–17
- 47 Tan C, Atas E, Müller J G, et al. Amplified quenching of a conjugated polyelectrolyte by cyanine dyes. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 13685–13694
- 48 Pasternack R F, Bustamante C, Collings P J, et al. Porphyrin assemblies on DNA as studied by a resonance light-scattering technique. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 5393–5399
- 49 Tan C, Pinto M R, Kose M E, et al. Solvent-induced self-assembly of a *meta*-linked conjugated polyelectrolyte. Helix formation, guest intercalation, and amplified quenching. *Adv Mater*, 2004, 16: 1208–1212
- 50 Liu B, Wang S, Bazan G C, et al. Shape-adaptable water-soluble conjugated polymers. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 13306–13307
- 51 Lewis F D, Zhang L, Zuo X. Orientation control of fluorescence resonance energy transfer using DNA as a helical scaffold. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 10002–10003
- 52 Pu K Y, Liu B. Optimizing the cationic conjugated polymer-sensitized fluorescent signal of dye labeled oligonucleotide for biosensor applications. *Biosens Bioelectron*, 2009, 24: 1067–1073
- 53 Wang H, He F, Yan R, et al. Citrate-induced aggregation of conjugated polyelectrolytes for Al³⁺-ion-sensing assays. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 8254–8259
- 54 Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, et al. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, 1992, 258: 1474–1476
- 55 Brédas J L, Beljonne D, Coropceanu V, et al. Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture. *Chem Rev*, 2004, 104: 4971–5004
- 56 Liu B, Bazan G C. Optimization of the molecular orbital energies of conjugated polymers for optical amplification of fluorescent sensors. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 1188–1196
- 57 Walters K A. Triplet state photophysics in an aryleneethynylene π -conjugated polymer. *Chem Commun*, 1998, 1115–1116
- 58 Vella J H, Parthasarathy A, Schanze K S. Triplet sensitization in an anionic poly(phenyleneethynylene) conjugated polyelectrolyte by cationic iridium complexes. *J Phys Chem A*, 2013, 117: 7818–7822
- 59 Gong S, Yang C, Qin J. Efficient phosphorescent polymer light-emitting diodes by suppressing triplet energy back transfer. *Chem Soc Rev*, 2012,

41: 4797–4807

60 Yashima E, Maeda K, Iida H, et al. Helical polymers: synthesis, structures, and functions. *Chem Rev*, 2009, 109: 6102–6211

补充材料

图S1 $bPPE-SO^3^-$ 在缓冲溶液(5 mmol/L Tris-HCl, 10 mmol/L NaCl, pH 7.5)中的电子吸收光谱

图S2 在缓冲溶液(5 mmol/L Tris-HCl, 10 mmol/L NaCl, pH 7.5)中, $bPPE-SO^3^-$ 随着**1**的浓度(0~50 $\mu\text{mol/L}$)逐渐增加时的共振光散射光谱

图S3 在缓冲溶液(5 mmol/L Tris-HCl, 10 mmol/L NaCl, pH 7.5)中, $bPPE-SO^3^-$ 随着**1**的浓度(0~10 $\mu\text{mol/L}$)逐渐增加时的时间分辨荧光衰减

图S4 在缓冲溶液(5 mmol/L Tris-HCl, 10 mmol/L NaCl, pH 7.5)中, $bPPE-SO^3^-$ 随着**2**的浓度(0~50 $\mu\text{mol/L}$)逐渐增加时的共振光散射光谱

图S5 **1**的归一化电子吸收光谱以及 $bPPE-SO^3^-$ 和 $PPE-SO^3^-$ 的发射光谱

图S6 在缓冲溶液(5 mmol/L Tris-HCl, 10 mmol/L NaCl, pH 7.5)中, $bPPE-SO^3^-$ 和 $PPE-SO^3^-$ 的归一化发射光谱

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “共轭聚电解质-铂(II)配合物超分子聚集体: 相互作用依赖的光物理研究”

Interaction-dependent photophysical behavior of two-component ensembles arising from conjugated polyelectrolytes and platinum(II) complexes of different supramolecular architectures

Kevin Chan, Clive Yik-Sham Chung & Vivian Wing-Wah Yam*

Institute of Molecular Functional Materials and Department of Chemistry, The University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China

* Corresponding author, E-mail: wwyam@hku.hk

Recent works have shown that cationic alkynylplatinum(II) 2,6-bis(benzimidazol-2'-yl)pyridine (bzimpy) complexes possess the capability of undergoing electrostatic assembly with anionic conjugated polyelectrolytes (CPEs) to form two-component supramolecular ensembles. However, previous studies on the FRET properties of CPEs were mainly focused on and restricted to rigid and extended π -conjugated polymers, while little discussions have been made on those with flexible linkers or interrupted π -conjugation. Moreover, the mechanism for the reciprocal interactions between the CPE and platinum(II) complexes in the formation of the ensemble is essentially less explored. Therefore, in order to have a more in-depth understanding and to provide further insights into these processes, a CPE with interrupted π -conjugation, poly(phenylene ethynylene sulfonate) with a diphenyl ether unit (*b*PPE-SO₃[−]), has been employed to induce the formation of supramolecular aggregates of alkynylplatinum(II) bzimpy complexes in aqueous buffer solution. The formation of the two-component CPE–platinum(II) complex ensembles *via* electrostatic, Pt···Pt and π – π stacking interactions has been investigated by UV-vis absorption, steady-state emission, resonance light scattering, and time-resolved emission experiments. Interestingly, the reciprocal interactions, energy transfer processes and the resultant photophysical properties of the two-component ensemble comprising *b*PPE-SO₃[−] and [Pt(bzimpy-Et){C≡CC₆H₄(CH₂NMe₃-4)}]₂Cl₂ (**1**) have been found to be distinctively different when compared to those formed by **1** with a structurally similar CPE, PPE-SO₃[−]. The conformational flexibility and geometrical features imparted by the –O– linker of *b*PPE-SO₃[−] has empowered it with the capability in forming strong *b*PPE-SO₃[−]–**1** aggregates, as evidenced by the large Stern–Volmer constants in the presence of **1** at low concentrations. Due to the combination of a relatively large Förster radius, high triplet state energy of *b*PPE-SO₃[−] as well as large HOMO–LUMO energy gap, photo-induced charge transfer (PCT) and Dexter triplet energy back transfer (TEBT) quenching of the emission of platinum(II) complexes would be effectively suppressed. This would facilitate efficient Förster resonance energy transfer (FRET) process between *b*PPE-SO₃[−] and aggregate form of complex molecules of **1**, leading to the emergence of triplet metal–metal-to-ligand charge transfer (³MMLCT) emission. In stark contrast, the weaker PPE-SO₃[−]–**1** aggregates that possibly exhibit more efficient PCT and Dexter TEBT quenching would lead to the absence of ³MMLCT emission in the PPE-SO₃[−]–**1** ensemble. It is anticipated that these results would open up a new avenue and provide new strategies for the construction of two-component CPE–metal complex ensembles with optimized FRET efficiency. Moreover, the mechanisms for the reciprocal interactions between the CPEs and the platinum(II) complexes have been found to be dependent on their intrinsic structural and geometrical features as well as their extrinsic supramolecular architectures. In particular, *b*PPE-SO₃[−] is found to exhibit a multiple-step emission spectral response with an increasing concentration of **1**. Similar observations have not been encountered before in the *meta*-linked poly(phenylene ethynylene) containing alanine pendant (*m*PPE-Ala) counterpart. The result has been rationalized by the structural non-coplanarity of *b*PPE-SO₃[−], at which the twisted –O– linker in the *b*PPE backbone would weaken the intramolecular hydrophobic and π – π stacking interactions and thus, become more susceptible towards the perturbations brought about by the microenvironmental changes. In comparison, the strong intramolecular hydrophobic and π – π stacking interactions between the adjacent gyrations of *m*PPE-Ala would strengthen its helical conformation, making it less responsive towards external stimuli. The current study demonstrates the versatility of this class of two-component stimuli-responsive CPE–platinum(II) complex ensembles in diverse applications. It is envisaged that the above results should emerge as a prime driving force for initiating further studies in exploring their potential sensing or imaging applications by providing valuable information on the photophysical properties of the ensembles.

supramolecular chemistry, energy transfer, conjugated polyelectrolytes, metal-metal interactions, platinum

doi: [10.1360/TB-2025-0013](https://doi.org/10.1360/TB-2025-0013)