



基于氰基苯乙烯衍生的四苯乙烯给体的超分子连续光捕获系统的构筑和应用

张巧娜¹, 陈邓立¹, 肖唐鑫^{1*}, 王乐勇^{2*}

1. 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 常州大学石油化工学院, 常州 213164

2. 介观化学教育部重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: xiaotangxin@cczu.edu.cn; lywang@nju.edu.cn

收稿日期: 2024-07-28; 接受日期: 2024-08-29; 网络版发表日期: 2024-11-05

国家自然科学基金(编号: 21702020)和江苏省研究生科研与实践创新计划(编号: KYCX24_3184)资助项目

摘要 自然界光合作用组织中的光捕获系统表现出高效的能量吸收和转移功能, 启发了人们开发各种纳米载体平台和能量转移策略来模仿这一自然现象. 在本研究中, 我们设计并合成了一种氰基苯乙烯衍生的四苯乙烯分子(TCP), 它同时包含一个亲水的吡啶盐基团. TCP不仅在水溶液中自组装形成纳米颗粒, 而且结合了四苯乙烯和氰基苯乙烯的结构特点及其聚集诱导发光(AIE)特性, 表现出强烈的绿色荧光发射. 依次将市售染料曙红Y (ESY)和磺酰罗丹明101 (SR101)掺入纳米颗粒中作为中继能量受体和最终受体, 来自给体TCP的激发能可以有效地经由ESY转移到SR101上, 实现了87.8%的总能量转移效率. 最后, 将制备的光捕获纳米颗粒应用于发光二极管(LED)器件中, 实现了颜色可调的发光. 这项工作展示了在分子和超分子层面对发光材料进行调控的策略, 构建了高效的连续光捕获系统, 在制造明亮的可调发光材料方面具有巨大潜力.

关键词 光捕获系统, 超分子自组装, 四苯基乙烯, 氰基苯乙烯, 聚集诱导发光

1 引言

自然光合作用是维持地球生态可持续发展和生物多样性的关键因素, 对地球上的所有生物都至关重要^[1-5]. 光合作用的初始过程是绿色植物或光合细菌通过大量天线发色团收集太阳光, 并在叶绿体中将吸收的能量逐步转移, 最终到达反应中心. 在自然光捕获系统中, 高效的能量转移在日光下随时进行. 受此启发, 人们开发了各种纳米载体平台和能量转移策略来模仿这一自然过程. 通过在受限的空间中堆叠给体/受

体(D/A)发色团, 构建了各种人工超分子光捕获系统^[6-13]. 在这些系统中, 给体和受体通过Förster共振能量转移(FRET)传递供体吸收的能量^[14,15]. 进一步受到自然界光捕获系统中能量连续多步传递特征的启发, 近年来, 基于连续两步FRET^[16-24]甚至三步FRET^[25,26]的人工光捕获系统逐渐被构筑出来.

为了克服能量给体分子在纳米聚集状态下的荧光猝灭问题, 聚集诱导发射^[27,28](AIE)型荧光团是作为能量给体的理想之选. 自21世纪初唐本忠院士提出AIE的概念以来^[29], AIE荧光团在各个领域展现了广泛的

引用格式: Zhang Q, Chen D, Xiao T, Wang L. A cyanostilbene-derived tetraphenylethylene based donor for constructing supramolecular sequential light-harvesting systems and their application. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 505–513, doi: 10.1360/SSC-2024-0170

应用^[30~34]。其中性能比较优异的AIE荧光团有四苯基乙烯(TPE)基团^[35~38]和氰基苯乙烯(CS)基团^[39~41]。近年来,我们和其他课题组相继报道了一系列分别基于TPE^[42~54]和CS^[55~59]的人工超分子光捕获系统。然而,将TPE和CS两个发色团结合到一个分子中作为能量给体构筑光捕获系统还未见报道。将CS基团共轭连接到TPE基团上,扩大了给体结构的共轭范围,不仅可以调控给体的荧光发射波长,同时还有可能提升供体的光物理特性,进而促进光捕获系统的效能。因此,本工作的目标是合成氰基苯乙烯衍生的四苯乙烯分子,并用于构筑连续光捕获系统。

利用超分子自组装在水相中构筑纳米聚集体是一种简单高效的纳米材料制备方法^[60,61]。将疏水的荧光基团和亲水的有机盐基团通过烷基链相连合成两亲分子是常用的策略^[62,63]。这些两亲分子在水溶液中通过自组装形成纳米颗粒,可进一步负载受体染料。具体而言,我们在本工作中设计并合成了一种tadpole型两亲化合物**TCP**。它同时包含一个疏水的CS共轭的TPE基团(TPE-CS)和一个亲水的吡啶盐(Py)基团。TPE-CS基团和Py基团通过一个6个碳的烷基链相连。TPE-CS基团赋予**TCP**优异的AIE性能,Py基团则赋予其良好的自组装能力。因此,**TCP**在水介质中可以形成强绿色发光的纳米颗粒。进一步通过在该纳米颗粒中负载市售染料曙红Y (**ESY**)作为第一能量受体(A1),以及负载市售染料磺酰罗丹明101 (**SR101**)作为第二能量受体(A2),成功构筑了一个连续的两步能量转移的光捕获系统(图1)。值得注意的是,**SR101**不仅可以吸收来自**ESY**的激发能,还可以进一步吸收供体的剩余激发能,从而使得系统中从供体获得87.8%的总能量转移效率。此外,将得到的光捕获荧光材料涂覆在发光二极管(LED)灯上,制备了荧光颜色可调的LED器件。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

4-羟基苯硼酸、四(三苯基膦)钯、四丁基溴化铵(TBAB)、三苯溴乙烯、4-甲氧基苯乙腈、氢氧化钠、三氯化硼、1,6-二溴己烷、对甲基吡啶、曙红Y、磺基罗丹明101均为市售化学品,使用前未进一步纯化。合成**TCP**时所用到的有机溶剂:四氢呋喃(THF)、乙醇(EtOH)、二氯甲烷(DCM)、丙酮、石油

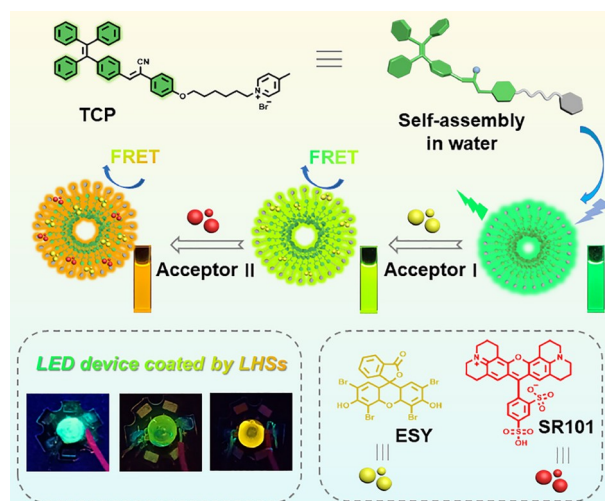


图1 (网络版彩图)化合物**TCP**的结构以及用于连续人工光捕获系统构筑示意图

Figure 1 (Color online) Chemical structure of compound **TCP** and the diagram of the construction of artificial sequential light-harvesting system.

醚(PE)、乙酸乙酯(EA)、甲醇(MeOH)均未经特殊处理而直接使用。实验用水为去离子水。

核磁共振氢谱(^1H NMR)和核磁共振碳谱(^{13}C NMR)在Bruker AVANCE III(300/400 MHz) (德国)光谱仪上测定;高分辨电喷雾电离质谱(HR-ESI-MS)在Agilent Technologies 6540 UHD Accurate-Mass (美国)质谱仪上测定;扫描电子显微镜(SEM)图在SUPRA-55 (德国)仪器上测定;动态激光光散射(DLS)和Zeta电位在Zetasizer Nano ZS ZEN3600 (英国)上测定;紫外-可见光谱在Perkin Elmer Lambda 35 (美国)紫外-可见分光光度计上测量;荧光光谱在Agilent Cary Eclipse (美国)荧光分光光度计上测试;荧光寿命采用时间相关单光子计数法在Edinburgh Instruments FLS980 Fluorometer (英国)仪器上用脉冲氙灯测量。

2.2 化合物的合成

化合物**4**的合成: 氮气氛围下,将化合物**3** (0.50 g, 1.1 mmol)、 K_2CO_3 (0.39 g, 2.8 mmol)和丙酮(21 mL)在三口烧瓶中混合。然后缓慢加入1,6-二溴己烷(0.4 mL, 2.8 mmol)。反应混合物在65℃下搅拌24 h。反应结束,冷却至室温。反应液用二氯甲烷萃取(2×30 mL)。合并有机相,经无水 Na_2SO_4 干燥,过滤,减压浓缩。粗产品经柱层析(PE/EA = 50:1)纯化得到黄绿色固体化合物**4** (0.56 g, 0.88 mmol, 80%)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 ,

298 K): δ (ppm) = 7.62 (d, J = 8.0 Hz, 2H, Ar- H), 7.55 (d, J = 8.0 Hz, 2H, Ar- H), 7.30 (s, 1H, $-CH=C$), 7.14~7.03 (m, 17H, Ar- H), 6.92 (d, J = 12.0 Hz, 2H, Ar- H), 4.00 (t, J = 6.8 Hz, 2H, $-CH_2-$), 3.44 (t, J = 6.8 Hz, 2H, $-CH_2-$), 1.93~1.80 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.52 (t, J = 3.6 Hz, 4H, $-CH_2-$). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 159.82, 146.03, 143.43, 143.37, 143.25, 142.18, 140.09, 139.78, 131.90, 131.40, 131.35, 131.33, 128.53, 127.91, 127.85, 127.70, 127.23, 127.07, 126.88, 126.71, 126.68, 118.37, 114.92, 110.24, 67.93, 33.86, 32.67, 29.03, 27.93, 25.30. 高分辨电喷雾电离质谱(HR-ESI-MS) m/z : $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 计算值为 $[\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{BrNO-Na}]^+ = 660.1872$ 和 662.1852 ; 测试值为 660.1873 和 662.1853 .

化合物TCP的合成: 氮气氛围下, 将化合物4 (0.38 g, 1.5 mmol)、丙酮(25 mL)于三口烧瓶中混合. 然后缓慢加入4-甲基吡啶(0.5 mL, 4.9 mmol). 反应混合物在65℃下搅拌24 h, 反应结束, 冷却至室温. 粗产品经柱层析(DCM/MeOH = 1:2)纯化, 得到化合物TCP为黄绿色固体(0.33 g, 1.38 mmol, 92%). ^1H NMR (400 MHz, 二甲基亚砜DMSO- d_6 , 298 K): δ (ppm) = 8.96 (d, J = 4.0 Hz, 2H, Py- H), 7.90 (d, J = 4.0 Hz, 2H, Ar- H), 7.70 (s, 1H, $-CH=C$), 7.70~7.63 (m, 4H, Ar- H), 7.19~6.97 (m, 19H, Ar- H), 4.55 (t, J = 7.0 Hz, 2H, $-CH_2-$), 4.00 (t, J = 6.2 Hz, 2H, $-CH_2-$), 2.60 (s, 3H, $-CH_3$), 1.96~1.88 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.76~1.68 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.50~1.41 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.36~1.29 (m, 2H, $-CH_2-$). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , 298 K): δ (ppm) = 159.89, 159.22, 145.76, 144.20, 143.37, 143.20, 142.12, 140.36, 140.27, 132.45, 131.65, 131.18, 131.14, 131.07, 128.93, 128.82, 128.49, 128.45, 128.32, 127.64, 127.35, 127.25, 126.61, 118.58, 115.51, 109.73, 67.99, 60.28, 30.95, 28.73, 25.56, 25.36, 21.84. HR-ESI-MS m/z : $[\text{M-Br}]^+$ 计算值为 $[\text{C}_{47}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}]^+ = 651.3370$; 测试值为 651.3361 .

2.3 纳米颗粒分散相的制备

使用分析天平称取TCP粉末, 将其置于去离子水中在室温下超声3 min, 其浓度保持在 2×10^{-5} M. TCP由于通过亲疏水作用在水介质中形成稳定分散的纳米颗粒. 利用TCP纳米颗粒对不同的受体染料进行

包裹, 制备了不同给体(D)/受体1 (A1)比的TCP-ESY纳米颗粒, 以及不同D/A1/受体2 (A2)比的TCP-ESY-SR101纳米颗粒.

2.4 发光颜色可调LED器件的制备

制备TCP、TCP-ESY (D/A1 = 50:1)和TCP-ESY-SR101 (D/A1/A2 = 1000:20:6)的溶液. 分别将制备的溶液与紫外固化胶水均匀混合后涂覆在一个透明的365 nm LED灯泡上, 并用紫外光照射使发光材料附着于LED小灯表面. 最后, 对涂覆不同材料的LED小灯施加3 V的偏压, 即可观察到不同颜色发光的LED器件.

3 结果与讨论

化合物TCP的详细合成路线如图2所示. 从三苯基溴乙烯、4-甲酰基苯硼酸出发, 通过Suzuki-Miyaura反应得到化合物1. 化合物1与4-甲氧基苯乙腈进行缩合反应, 得到化合物2, 进一步经 BBr_3 脱甲基得到化合物3. 化合物3和1,6-二溴己烷进行亲核取代反应得到化合物4, 其与4-甲基吡啶反应得到目标化合物TCP. 其中, 化合物1、2和3是根据以往报道文献合成^[64]. 化合物4和产物TCP经 ^1H NMR、 ^{13}C NMR和HR-ESI-MS表征(图S1~S6, 网络版补充材料).

首先研究了TCP的AIE性质. 以DMSO为良溶剂, 研究了TCP在不同比例的DMSO/ H_2O 混合溶剂中的荧光发射. 如图3a, b所示, 可以清晰地观察到TCP在DMSO中几乎没有荧光. 当含水量(f_w)逐渐增加到65%时, 观察到微弱的荧光. 随着水含量进一步增加至90%, TCP的荧光强度显著增加, 并呈现绿色发射, 表明TCP具有显著的聚集诱导发光增强(AIEE)特性. 与纯DMSO中的荧光相比, TCP在 $f_w = 90\%$ 时的荧光强度增加了64倍(图3b). 此外, TCP在DMSO/ H_2O ($f_w = 90\%$, 图3b插图)中具有明显的丁达尔效应, 表明其溶液中存在大量的纳米颗粒. 这些结果均表明TCP具有优异的自组装诱导的AIE行为, 与我们之前报道的TPE衍生物的行为类似^[65,66].

进一步, 利用浓度依赖的透光率实验测试了TCP的临界聚集浓度(CAC) (图S7a). 随着浓度从1 μM 增加到500 μM , TCP溶液的透光率明显下降. 以不同浓度TCP在505 nm处的透光率作图, 显示其CAC为238 μM (图S7b). 研究发现, 随着浓度的增加, 透光率先缓慢下

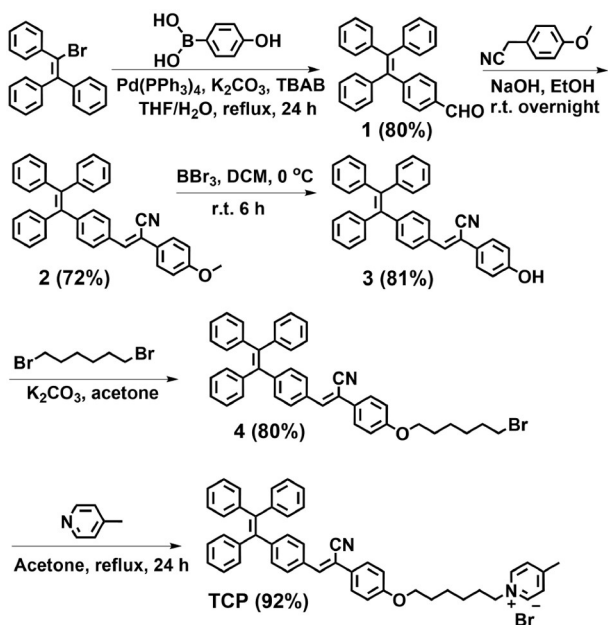


图2 化合物TCP的合成路线图
Figure 2 Synthetic route of TCP.

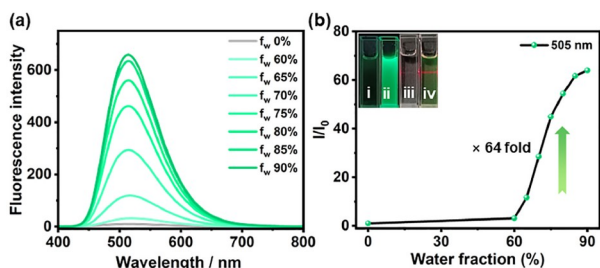


图3 (网络版彩图) (a) TCP在不同体积比的DMSO/H₂O混合溶剂中的荧光光谱. (b) I/I_0 值与含水率的关系图. I_0 为TCP在 $f_w = 0\%$ 时的荧光强度. 插图: TCP在(i) $f_w = 0\%$ 和(ii) $f_w = 90\%$ 时的荧光照片, 以及TCP在(iii) $f_w = 0\%$ 和(iv) $f_w = 90\%$ 时的丁达尔效应. $\lambda_{ex} = 375$ nm, $[TCP] = 1 \times 10^{-4}$ M.

Figure 3 (Color online) (a) Fluorescence spectra of TCP in DMSO/H₂O mixtures at different water fractions. (b) Graph of the relationship between I/I_0 values and water content. Insets: fluorescent photos of TCP at (i) $f_w = 0\%$ and (ii) $f_w = 90\%$, and the Tyndall effect of TCP at (iii) $f_w = 0\%$ and (iv) $f_w = 90\%$. I_0 is the fluorescence intensity of TCP at $f_w = 0\%$. $\lambda_{ex} = 375$ nm, $[TCP] = 1 \times 10^{-4}$ M.

降, 到达CAC之后急剧下降. 进一步通过动态光散射(DLS)实验和扫描电子显微镜(SEM)研究了TCP在水中的自组装行为. DLS结果表明, TCP的粒径分布较窄, 平均水动力学粒径(D_h)为142 nm (图4a). 此外, TCP在纯水溶液中呈现绿光发射, 并且可以观察到明显的丁达尔效应(图4a, 插图). SEM图像显示TCP形成

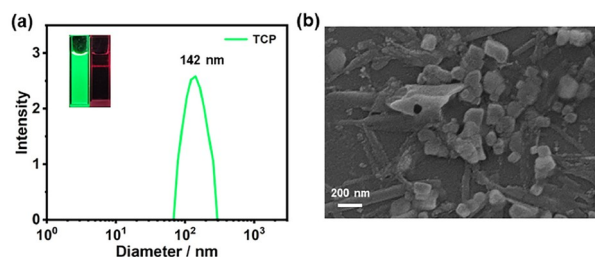


图4 (网络版彩图) (a) TCP的DLS数据. 插图: TCP在纯水溶液中的荧光照片(左)和丁达尔效应(右). (b) TCP的SEM图像. $[TCP] = 2 \times 10^{-5}$ M

Figure 4 (Color online) (a) DLS data of TCP. Insets: fluorescent photo of TCP (left) and the Tyndall effect (right). (b) Scanning electron microscopy (SEM) image of TCP. $[TCP] = 2 \times 10^{-5}$ M.

了三维纳米颗粒组装体, 粒径与DLS结果相似(图4b). 这是由于TCP是两亲性化合物, 在水相中通过疏水作用形成了纳米粒子. 此外, 对TCP的Zeta电位进行了测试, 其值为+25.5 mV (图S9a), 与吡啶盐的正电性相符, 且表明这些纳米颗粒的表面斥力较大, 不易团聚, 可稳定存在. 上述实验结果表明TCP在水相中形成了形态规则、性质稳定的荧光纳米颗粒, 可进一步用于在水相环境中负载受体色团构建人工光捕获系统.

基于TCP兼具自组装能力和AIE特性, 可将其作为一种良好的能量给体(D)来构建人工光捕获系统^[6-13]. 由于市售疏水性染料ESY的吸收带和TCP的发射带之间有很好的重叠(图5a), 因此选用ESY作为第一能量受体(A1), 这为它们之间的FRET过程提供了前提. TCP-ESY的DLS数据显示其粒径也分布较窄, 平均 D_h 为164 nm (图S8a). 它还具有明显的丁达尔效应(图S8a, 插图). 此外, TCP-ESY的Zeta电位值为+30.0 mV (图S9b). 这些现象表明TCP纳米粒子能够稳定地负载ESY, 为能量转移提供了可靠的纳米平台.

图5b揭示了TCP和ESY之间的FRET过程. 随着ESY含量的增加, TCP在505 nm处的荧光强度逐渐减弱; 在550 nm处出现一个对应于ESY的新发射峰, 强度逐渐增加. 同时, 荧光颜色由绿色变为黄绿色(图5b, 插图), 表明激发能从TCP转移到了ESY. 进一步, 测量荧光寿命来评估能量转移过程(图5c和表S1). 在367 nm激发下, 监测505 nm处的寿命, TCP的寿命衰减曲线拟合为双指数衰减, $\tau_1 = 1.46$ ns, $\tau_2 = 3.12$ ns. 在相同条件下, TCP-ESY (TCP/ESY = 50:1)的荧光寿命降低至 $\tau_1 = 0.81$ ns和 $\tau_2 = 2.55$ ns, 表明了能量从TCP转移到了ESY上. 进一步, 通过计算能量转移效率

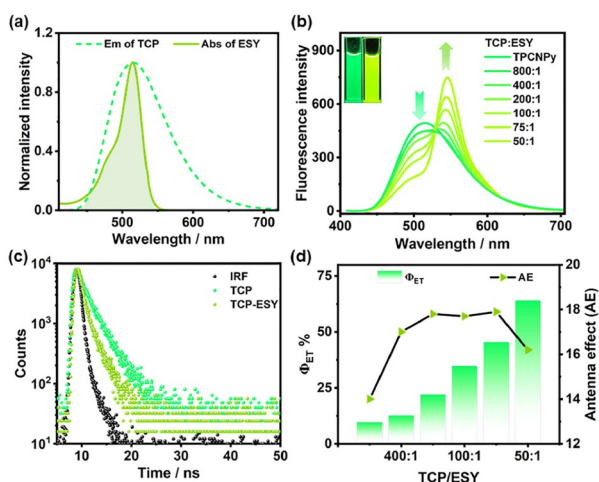


图 5 (网络版彩图) (a) TCP的归一化荧光发射光谱(虚线)和ESY的紫外吸收光谱(实线). (b) 负载不同含量的ESY时TCP-ESY体系的荧光光谱. 插图: 在365 nm紫外灯下, TCP和TCP-ESY水溶液的荧光照片. (c) TCP和TCP-ESY水溶液的荧光寿命衰减曲线. (d) 不同TCP/ESY比例下的能量转移效率(柱状图)和天线效应(折线图). $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$, $[\text{TCP}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$

Figure 5 (Color online) (a) Normalized fluorescence spectra of TCP (dashed curve) and ultraviolet (UV) absorption spectra of ESY (solid curve). (b) Fluorescence spectra of TCP-ESY with titration of ESY. Insets: fluorescent photos of TCP and TCP-ESY aqueous solutions under 365 nm UV lamp. (c) Fluorescence lifetime decay curves of TCP and TCP-ESY. (d) Energy transfer efficiency and antenna effect at different concentrations of ESY. $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$, $[\text{TCP}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$.

(Φ_{ET})和天线效应(AE)来评估光捕获系统的效率^[18]. Φ_{ET} 是给体在505 nm处的猝灭比率, AE是ESY吸收给体激发能量后发射强度的放大. 如图5d所示, 能量传递效率随着ESY比例的增加而增加. 当摩尔比TCP/ESY = 50:1时, Φ_{ET} 为64.0% (图S10和表S2). 此外, 在该条件下, AE为16.2 (图S12和表S4), 并且随着TCP/ESY比例的增加, 其先增加后降低. 以上结果表明, 基于TCP-ESY的一步能量转移光捕获系统被成功构建.

受自然界光合系统中能量转移路径连续多步的启发, 我们进一步尝试构建了一个连续两步能量转移的系统^[16-24], 以最大限度地利用给体产生的激发能量. 我们进一步选择SR101作为最终的能量受体(A2)来捕获TCP和ESY的能量, 这是因为SR101的吸收光谱与TCP-ESY的发射带有较好的重叠(图6a). 随着SR101含量的增加, 505和550 nm处的荧光发射带明显减弱, 而605 nm处的归属于SR101的新发射峰在375 nm激发下急剧增加(图6b). 同时, 溶液的荧光颜色由黄绿色变为橙红色(图6b, 插图). 进一步通过荧光寿命来评估能

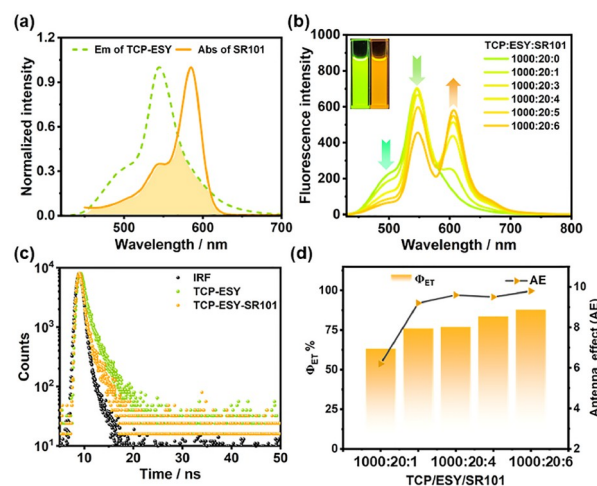


图 6 (网络版彩图) (a) TCP-ESY的归一化荧光发射光谱(虚线)和SR101的紫外吸收光谱(实线). (b) SR101滴定下的TCP-ESY的荧光光谱. 插图: TCP-ESY和TCP-ESY-SR101在365 nm紫外光照射下的荧光照片. (c) TCP-ESY和TCP-ESY-SR101的荧光寿命衰减曲线. (d) 不同SR101浓度下的能量传递效率和天线效应. $[\text{TCP}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{ESY}] = 4 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$

Figure 6 (Color online) (a) Normalized fluorescence spectrum of TCP-ESY (dashed curve) and UV absorption spectrum of SR101 (solid curve). (b) Fluorescence spectra of TCP-ESY upon titration of SR101. Insets: fluorescent photographs of TCP-ESY and TCP-ESY-SR101 under UV irradiation at 365 nm. (c) Fluorescence lifetime decay curves of TCP-ESY and TCP-ESY-SR101. (d) Energy transfer efficiency and antenna effect at different concentrations of SR101. $[\text{TCP}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{ESY}] = 4 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$.

量转移过程(图6c和表S1). 在505 nm激发下, 监测550 nm处的寿命, TCP-ESY的寿命衰减曲线拟合为双指数衰减, 得到 $\tau_1 = 0.81 \text{ ns}$, $\tau_2 = 2.55 \text{ ns}$. 在相同条件下, TCP-ESY-SR101的荧光寿命降低到 $\tau_1 = 0.63 \text{ ns}$ 和 $\tau_2 = 2.19 \text{ ns}$, 表明TCP-ESY和SR101之间确实发生了能量转移. 进一步, 通过计算 Φ_{ET} 和AE来定量评估光捕获系统的效率^[18]. 如图6d所示, 能量传递效率随着SR101比例的增加而增加. 当摩尔比TCP/ESY/SR101 = 1000:20:6时, 总的 Φ_{ET} 为87.8% (图S11和表S3). 此外, 在该条件下的AE为9.8 (图S13和表S5), 并随着TCP/ESY/SR101比例的增加而增加, 最终达到平衡(图6d). 以上结果表明, 基于TCP-ESY-SR101的连续能量转移光捕获系统被成功构建.

基于这些纳米颗粒材料的优异发光性能, 我们尝试将其用于有机发光器件的制备(图7)^[67,68]. 通过将纳米颗粒溶液涂覆在365 nm的LED灯泡上, 可以实现发光颜色可调的LED灯. 从图7d(i)和(ii)可以看出, 未涂抹荧光材料时, LED灯在自然光下没有颜色, 施加3 V

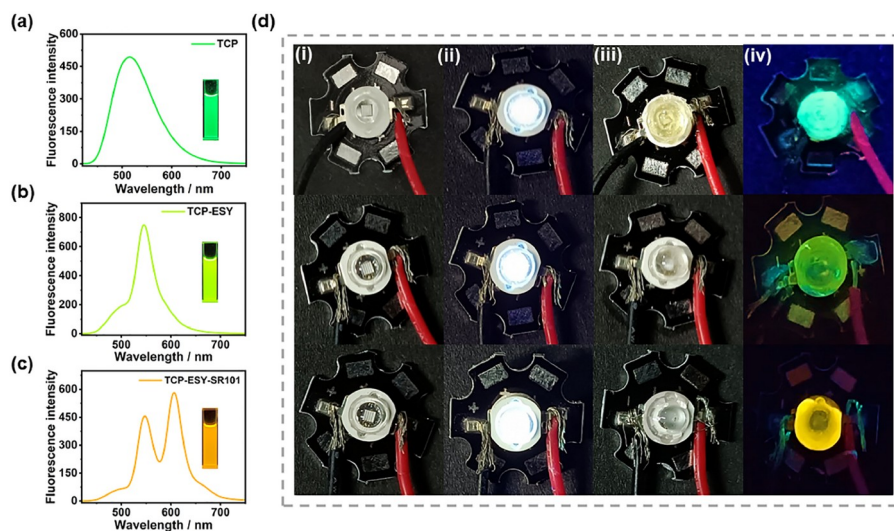


图 7 (网络版彩图) TCP (a)、TCP-ESY (b)和TCP-ESY-SR101 (c)的荧光光谱图. 插图分别为TCP、TCP-ESY和TCP-ESY-SR101的水溶液在紫外灯下的荧光照片; $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$, $[\text{TCP}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{ESY}] = 4 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{SR101}] = 1.2 \times 10^{-7} \text{ M}$. (d) 断电(i)和通电(ii)时原始LED灯泡的照片, 以及TCP、TCP-ESY和TCP-ESY-SR101涂覆的LED灯泡在断电(iii)和通电(iv)时的照片

Figure 7 (Color online) Fluorescence spectra of TCP (a), TCP-ESY (b), and TCP-ESY-SR101 (c). Insets: fluorescent photographs of TCP, TCP-ESY, TCP-ESY-SR101; $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$, $[\text{TCP}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{ESY}] = 4 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{SR101}] = 1.2 \times 10^{-7} \text{ M}$. (d) Photographs of original LED bulbs with power off (i) and power on (ii), and photographs of LED bulbs coated by TCP, TCP-ESY and TCP-ESY-SR101 with power off (iii) and power on (iv).

偏压后, LED灯发出微弱的蓝白色光. 接着, 将TCP、TCP-ESY ($[\text{TCP}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{TCP/ESY} = 50:1$)和TCP-ESY-SR101 ($[\text{TCP}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{TCP/ESY/SR101} = 1000:20:6$)溶液浓缩后与紫外固化胶水均匀混合, 然后将其涂布于LED灯表面并用365 nm紫外光照射使光捕获浓缩液附着于LED小灯表面. 从图7d(iii)可以看出, 涂有TCP、TCP-ESY和TCP-ESY-SR101浓缩液的LED小灯在自然光下呈黄色或白色; 施加3 V偏压后, LED灯分别发出明亮的绿光、黄绿色光和橙红色光(图7d(iv)). 这些结果表明, 利用光捕获策略制备得到的荧光材料在颜色可调的LED发光器件中具有潜在的应用前景.

4 结论

综上所述, 本文在水介质中制备了一种基于AIE

给体的两步连续能量转移人工光捕获系统. 首先, 设计合成了TCP分子, 其包含疏水的氰基苯乙烯共轭的四苯乙烯基团和亲水的吡啶盐基团, 其在自身的亲疏水作用下在水中自组装成纳米颗粒, 且具有良好的绿色荧光发射能力, 可作为优良的能量给体. 其次, 以疏水性染料ESY为中继能量受体、SR101为第二能量受体依次共组装到TCP纳米颗粒中, 成功构筑了基于TCP-ESY-SR101的连续能量转移光捕获系统. 两步光捕获的给体总能量转移效率最高可达87.8%. 由于超分子自组装的动态特性, 通过控制给受体的比例, 实现了可调荧光发射, 荧光颜色从绿色过渡到黄绿色, 最终转变为橙红色发射. 最后, 将得到的荧光材料涂布于LED灯上, 分别得到绿光、黄绿色光 and 橙红色光的荧光LED灯. 本研究构筑的连续能量转移光捕获系统在一定程度上模拟了自然光合中的能量转移过程, 且在发光器件中具有潜在的应用前景.

补充材料

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

参考文献

- 1 Mirkovic T, Ostroumov EE, Anna JM, van Grondelle R, Govindjee R, Scholes GD. *Chem Rev*, 2017, 117: 249–293
- 2 Qin X, Suga M, Kuang T, Shen JR. *Science*, 2015, 348: 989–995
- 3 Scholes GD, Fleming GR, Olaya-Castro A, van Grondelle R. *Nat Chem*, 2011, 3: 763–774
- 4 Hu X, Damjanovic A, Ritz T, Schulten K. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1998, 95: 5935–5941
- 5 Peng HQ, Niu LY, Chen YZ, Wu LZ, Tung CH, Yang QZ. *Chem Rev*, 2015, 115: 7502–7542
- 6 Bokotial D, Acharyya K, Chowdhury A, Mukherjee PS. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: 202401136
- 7 Wang K, Shen Y, Jeyakkumar P, Zhang Y, Chu L, Zhang R, Hu XY. *Curr Opin Green Sustain Chem*, 2023, 41: 100823
- 8 Chen XM, Chen X, Hou XF, Zhang S, Chen D, Li Q. *Nanoscale Adv*, 2023, 5: 1830–1852
- 9 Wang Y, Han N, Li X, Yu S, Xing L. *ChemPhysMater*, 2022, 1: 281–293
- 10 Wang K, Velmurugan K, Li B, Hu XY. *Chem Commun*, 2021, 57: 13641–13654
- 11 Hu YX, Li WJ, Jia PP, Wang XQ, Xu L, Yang HB. *Adv Opt Mater*, 2020, 8: 2000265
- 12 Xiao T, Zhong W, Zhou L, Xu L, Sun XQ, Elmes RBP, Hu XY, Wang L. *Chin Chem Lett*, 2019, 30: 31–36
- 13 Otsuki J. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 6710–6753
- 14 Chen D, Xiao T, Monflier É, Wang L. *Commun Chem*, 2024, 7: 88
- 15 Zhang Q, Qian H, Xiao T. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 2546–2560 (in Chinese) [张巧娜, 钱宏伟, 肖唐鑫. 中国科学: 化学, 2023, 53: 2546–2560]
- 16 Ahmed S, Kumar A, Mukherjee PS. *Chem Mater*, 2022, 34: 9656–9665
- 17 Cen R, Liu M, Lu JH, Tao Z, Xiao X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16: 13132–13138
- 18 Hao M, Sun G, Zuo M, Xu Z, Chen Y, Hu XY, Wang L. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 10095–10100
- 19 Jia PP, Hu L, Dou WT, Xu XD, Sun H, Peng ZY, Zhang DY, Yang HB, Xu L. *J Mater Chem C*, 2023, 11: 6607–6615
- 20 Li JJ, Zhang HY, Dai XY, Liu ZX, Liu Y. *Chem Commun*, 2020, 56: 5949–5952
- 21 Lian Z, He J, Liu L, Fan Y, Chen X, Jiang H. *Nat Commun*, 2023, 14: 2752
- 22 Liu Q, Zuo M, Wang K, Hu XY. *Chem Commun*, 2023, 59: 13707–13710
- 23 Wu Z, Qian H, Li X, Xiao T, Wang L. *Chin Chem Lett*, 2024, 35: 108829
- 24 Xiao T, Li X, Zhang L, Diaio K, Li ZY, Sun XQ, Wang L. *Chin Chem Lett*, 2024, 35: 108618
- 25 Wu Y, Wang Y, Yu X, Song Q. *Adv Sci*, 2024, 11: 202404269
- 26 Zhang D, Li M, Jiang B, Liu S, Yang J, Yang X, Ma K, Yuan X, Yi T. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 652: 1494–1502
- 27 Hong Y, Lam JWY, Tang BZ. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 5361–5388
- 28 Wei T, Sun L, Xu H, Liu Z, Shen Z. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 2168–2182 (in Chinese) [卫婷, 孙磊, 徐海军, 刘志鹏, 沈珍. 中国科学: 化学, 2022, 52: 2168–2182]
- 29 Luo J, Xie Z, Lam JWY, Cheng L, Tang BZ, Chen H, Qiu C, Kwok HS, Zhan X, Liu Y, Zhu D. *Chem Commun*, 2001, 1740–1741
- 30 Ma X, Wang J, Tian H. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 738–748
- 31 Song N, Zhang Z, Liu P, Yang YW, Wang L, Wang D, Tang BZ. *Adv Mater*, 2020, 32: e2004208
- 32 Dai XY, Huo M, Liu Y. *Nat Rev Chem*, 2023, 7: 854–874
- 33 Gu J, Li Z, Li Q. *Coord Chem Rev*, 2023, 475: 214872
- 34 Yang Z, Chi Z, Mao Z, Zhang Y, Liu S, Zhao J, Aldred MP, Chi Z. *Mater Chem Front*, 2018, 2: 861–890
- 35 Yu JG, Sun LY, Wang C, Li Y, Han YF. *Chem Eur J*, 2021, 27: 1556–1575
- 36 Fu K, Zeng X, Zhao X, Wu Y, Li M, Li XS, Pan C, Chen Z, Yu ZQ. *Small*, 2021, 17: 2103172
- 37 Saha ML, Yan X, Stang PJ. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 2527–2539
- 38 Feng HT, Yuan YX, Xiong JB, Zheng YS, Tang BZ. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 7452–7476
- 39 Chen D, Bao C, Zhang L, Zhang Q, Wu Z, Li ZY, Sun XQ, Wang L, Xiao T. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2314093
- 40 He X, Wei P. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 6636–6653
- 41 Ren D, Tang L, Wu Z, Zhang Q, Xiao T, Elmes RBP, Wang L. *Chin Chem Lett*, 2023, 34: 108617
- 42 Tang L, Wu Z, Zhang Q, Hu Q, Dang X, Cui F, Tang L, Xiao T. *Chem Commun*, 2024, 60: 4719–4722
- 43 Wang Y, Ma CQ, Li XL, Dong RZ, Liu H, Wang RZ, Yu S, Xing LB. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 2627–2633

- 44 Teng KX, An ZP, Niu LY, Yang QZ. *ACS Mater Lett*, 2023, 6: 290–297
- 45 Shi B, Li X, Chai Y, Qin P, Zhou Y, Qu WJ, Lin Q, Wei TB, Sun Y, Stang PJ. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: 202305767
- 46 Li D, Yang L, Fang W, Fu X, Li H, Li J, Li X, He C. *Chem Sci*, 2023, 14: 9943–9950
- 47 Yuan YX, Jia JH, Song YP, Ye FY, Zheng YS, Zang SQ. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 5389–5399
- 48 Xu L, Wang Z, Wang R, Wang L, He X, Jiang H, Tang H, Cao D, Tang BZ. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 9908–9913
- 49 Wang Z, He X, Yong T, Miao Y, Zhang C, Zhong Tang B. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 512–519
- 50 Zhang Z, Zhao Z, Hou Y, Wang H, Li X, He G, Zhang M. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 8862–8866
- 51 Wang XH, Song N, Hou W, Wang CY, Wang Y, Tang J, Yang YW. *Adv Mater*, 2019, 31: e1903962
- 52 Li Y, Dong Y, Cheng L, Qin C, Nian H, Zhang H, Yu Y, Cao L. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 8412–8415
- 53 Li C, Zhang J, Zhang S, Zhao Y. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 1643–1647
- 54 Peng HQ, Xu JF, Chen YZ, Wu LZ, Tung CH, Yang QZ. *Chem Commun*, 2014, 50: 1334–1337
- 55 Kim HJ, Nandajan PC, Gierschner J, Park SY. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1705141
- 56 Li JJ, Chen Y, Yu J, Cheng N, Liu Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701905
- 57 Li X, Zhang Q, Dang X, Cui F, Li ZY, Sun XQ, Xiao T. *Energy Adv*, 2024, 3: 1672–1677
- 58 Xiao T, Ren D, Tang L, Wu Z, Wang Q, Li ZY, Sun XQ. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 18419–18425
- 59 Xiao T, Tang L, Ren D, Diao K, Li Z-, Sun X-. *Chem Eur J*, 2023, 29: e202203463
- 60 Sun D, Han X, Liu S. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 2523–2545 (in Chinese) [孙冬冬, 韩颢, 刘思敏. 中国科学: 化学, 2023, 53: 2523–2545]
- 61 Xiao T, Qi L, Zhong W, Lin C, Wang R, Wang L. *Mater Chem Front*, 2019, 3: 1973–1993
- 62 Yu G, Jie K, Huang F. *Chem Rev*, 2015, 115: 7240–7303
- 63 Chang Y, Jiao Y, Symons HE, Xu JF, Faul CFJ, Zhang X. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 989–1003
- 64 Huang Z, Chen Y, Zhou C, Wang K, Liu X, Mao L, Yuan J, Tao L, Wei Y. *Dyes Pigments*, 2021, 184: 108829
- 65 Xiao T, Zhang L, Wu H, Qian H, Ren D, Li ZY, Sun XQ. *Chem Commun*, 2021, 57: 5782–5785
- 66 Xiao T, Wu H, Sun G, Diao K, Wei X, Li ZY, Sun XQ, Wang L. *Chem Commun*, 2020, 56: 12021–12024
- 67 Xiao T, Qian H, Li X, Wu Z, Li ZY, Sun XQ. *Dyes Pigments*, 2023, 215: 111289
- 68 Mu C, Zhang Z, Hou Y, Liu H, Ma L, Li X, Ling S, He G, Zhang M. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 12293–12297

A cyanostilbene-derived tetraphenylethylene based donor for constructing supramolecular sequential light-harvesting systems and their application

Qiaona Zhang¹, Dengli Chen¹, Tangxin Xiao^{1*}, Leyong Wang^{2*}

¹Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China

²Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

*Corresponding authors (email: xiaotangxin@cczu.edu.cn; lywang@nju.edu.cn)

Abstract: The light-harvesting system in natural photosynthesis exhibits efficient energy absorption and transfer, which has inspired the development of various nanocarrier platforms and energy transfer strategies to mimic this natural phenomenon. In this study, we designed and synthesized a cyanostilbene-derived tetraphenylethylene molecule (**TCP**) that also contains a hydrophilic pyridinium salt group. **TCP** self-assembles into nanoparticles in aqueous solution, combining the structural characteristics of tetraphenylethylene and cyanostilbene and their aggregation-induced emission (AIE) properties, and exhibits strong green fluorescence. By incorporating the commercially available dyes eosin Y (**ESY**) and sulforhodamine 101 (**SR101**) as the relay acceptor and the final acceptor into the nanoparticles respectively, the excitation energy from the donor **TCP** can be efficiently transferred to **SR101**, achieving a total energy transfer efficiency of 87.8%. Finally, the prepared light-harvesting nanoparticles were applied to light-emitting diode (LED) devices to achieve color-tunable luminescence. This work demonstrates a strategy to regulate luminescent materials at the molecular and supramolecular levels, constructs an efficient light-harvesting system, and has great potential in the manufacture of bright and tunable luminescent materials.

Keywords: light-harvesting system, supramolecular self-assembly, tetraphenylethylene, cyanostilbene, aggregation-induced emission

doi: [10.1360/SSC-2024-0170](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0170)