

稀土超分子荧光有序聚集体在离子液体中聚集及荧光性能的研究

李菲^a 伊思静^{*,a} 王姣^b 刘晓霞^a 高文梅^a 李婧婧^a 张海峰^a

(^a 山西农业大学 基础部 晋中 030801)

(^b 太原师范学院 化学系 晋中 030619)

摘要 基于离子液体构建的稀土荧光有序聚集体可赋予稀土材料更优异的荧光性能和丰富的结构形态。与此同时, 环糊精凭借其动态可逆的调控特性, 在超分子聚集体相关研究领域受到广泛地关注。本工作旨在利用 β -环糊精(β -CD)主客体包结的调控作用, 实现在离子液体中构建荧光性能优异且形貌可调控的稀土荧光有序聚集体。通过将稀土两亲配合物与离子液体型表面活性剂在 β -CD 的主客体作用下共组装, 进而在硝酸乙基铵中制备得到了菱形片状、小型微管和罕见的四方棱柱微管三种形貌的聚集体。该聚集体中稀土配合物的荧光强度提升了 3~8 倍, 荧光寿命也显著长于同溶剂中其它结构的稀土有序聚集体。并且, 通过 α -淀粉酶的添加实现了该聚集体荧光和形貌的酶响应调控。

关键词 稀土; 环糊精; 超分子; 离子液体; 酶响应

Study on the Assembling and Fluorescence Properties of Rare Earth Supramolecular Fluorescent Ordered Aggregates in Ionic Liquids

Li, Fei^a Yi, Sijing^{*,a} Wang, Jiao^b Liu, Xiaoxia^a
Gao, Wenmei^a Li, Jingjing^a Zhang, Haifeng^a

(^a Department of Basic Sciences, Shanxi Agricultural University, Jinzhong 030801, China)

(^b Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Jinzhong 030619, China)

Abstract Rare earth fluorescent ordered aggregates constructed based on ionic liquids can endow rare earth materials with superior fluorescence performance and rich structural morphologies. At the same time, cyclodextrins have received considerable attention in the research field of supramolecular aggregates due to their dynamic and reversible regulatory properties. In this work, an ionic liquid-type rare earth europium β -diketone amphiphilic complex $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ (C_{12}mim = 1-dodecyl-3-methylimidazole, TTA = 4-methyltrifluoroacetophenone, abbreviated as $\text{C}_{12}\text{-Eu}$) was synthesized. Through the cooperative assembly of the ionic liquid-type surfactant (1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide) and the host-guest interaction of β -cyclodextrin (abbreviated as β -CD), rare earth supramolecular fluorescent ordered aggregates with different morphologies were constructed in a protic ionic liquid, ethylammonium nitrate. The fluorescence properties and aggregation structures of aggregates were characterized by fluorescence spectroscopy, UV-vis spectroscopy, infrared spectroscopy, time-resolved fluorescence spectroscopy, laser confocal microscopy, and fluorescence microscopy. After assembling into ordered aggregates, the fluorescence intensity of the obtained materials increased significantly (by 3~8 times) and the lifetimes were much longer compared with those of other assemblies in the same solvent. Meanwhile, the fluorescence microscopy results demonstrated the successful doping of $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ and the formation of three distinct types of red fluorescent supramolecular aggregates: flakes, mini microtubes, and rare hollow tetragonal prismatic microtubes with square cross-sections. Furthermore, α -amylase was introduced to investigate the changes in fluorescence and aggregation structure of the aggregates over time. It was demonstrated that the aggregates were formed through inclusion complexes of cyclodextrins, and the enzyme-responsive regulation of the aggregates was also achieved.

Keywords rare earth; cyclodextrin; supramolecular; ionic liquid; enzyme response

1 引言

稀土元素由于具有电子能级丰富、色纯度高、窄带发光和激发态寿命长等优异的光物理特性而被广泛应用于发光材料的制备中^[1-2]。然而, 单一的稀土离子却因为内层 4f 电子的跃迁禁阻, 对浓度和溶剂分子(尤其是

水分子)等因素较为敏感而易产生非辐射振动失活和猝灭等问题, 导致其在可见和紫外光区吸收弱、自身发光效率差的缺陷^[3-4]。通过有机配体的天线效应来改善这些缺陷的稀土配合物也往往存在性能不稳定和延展性差的问题^[5]。

* E-mail: yisijing@139.com

Received January 7, 2025; published March 21, 2025.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22002077), the Science and Technology Innovation Foundation of Shanxi Agricultural University (No. 2017YJ36) and the Shanxi Province Science Foundation for Youths, China (No. 202103021223332).

项目受国家自然科学基金(No. 22002077)、山西农业大学科技创新基金(No. 2017YJ36)和山西省面上青年基金项目(No. 202103021223332)资助。

超分子有序聚集体是由两亲构筑单元在非共价相互作用及其协同效应下,为了降低能量而自发排列形成的结构有序的多分子组装体^[6].研究表明,在有序聚集体中,稀土荧光基元因两亲分子的紧密堆积和有序排列,可有效屏蔽稀土离子自身产生的聚集猝灭和水等溶剂分子的配位猝灭^[7-8].这使得稀土基元的荧光性质在聚集体形成前后发生显著改善和聚集响应,为稀土有序聚集体进一步实现荧光检测和识别响应提供了可能^[9].例如,阎云课题组^[10]研究发现,在稀土铈配合物和嵌段聚合物通过静电复配得到的荧光胶束中,可有效地抑制水分子对铈离子的配位猝灭. Kimizuka 课题组^[11]利用两亲性的稀土铽配合物在水溶液中组装得到了可对腺嘌呤核苷三磷酸(ATP)识别响应的绿色荧光囊泡.作为超分子非共价作用之一,主客体相互作用因动态可逆和选择性识别的特性被广泛应用于分子的特异性识别和分析检测领域^[12-14].

作为第二代超分子主体分子,环糊精(Cyclodextrin, 简称为 CD)是一类以 α -1,4-糖苷键结合的环状低聚葡萄糖,其具有独特的 α -淀粉酶响应特性^[15].常见的 CD 由 6、7 和 8 个葡萄糖单体构成,分别称为 α -、 β -和 γ -CD^[16].由于具有“内腔疏水,外壁亲水”的特殊性质,CD 可以通过主客体相互作用选择性容纳两亲分子的疏水部分^[17],进而使两亲分子的溶解性和组装性能发生显著变化.通过分子之间的氢键相互作用,CD 与两亲分子的包结产物不仅可以进一步组装成尺寸可控和形貌丰富的高阶组装结构,并且基于 CD 动态可逆和刺激响应的特性,使由 CD 参与构建的超分子聚集体可制备为具有光、pH 和酶刺激响应特性的智能分子器件^[18-21].结合 CD 作为组装单元的优势特性,由其构筑的稀土荧光材料也被赋予了可逆调控和酶响应的特性^[22].此外,被 CD 稳定包结的稀土客体分子不仅提升了配体部分的敏化作用^[23-24],还可以有效限制分子振动和屏蔽溶剂猝灭,从而使稀土配合物的荧光性能得到提升^[25-26].然而,截至目前为止,大部分 CD 参与构筑的稀土荧光有序聚集体大都在水溶液中进行,依然不可避免地存在水溶剂的猝灭问题,这在一定程度上限制了体系荧光性能的提升.因此,寻找适宜的组装溶剂替代水和有机溶剂构建超分子有序聚集体,将会是提升这类稀土聚集体材料荧光性能的突破口.

近年来,离子液体(Ionic Liquids, 简称为 ILs)因其优异的溶解性能、液态温度范围宽和不易挥发的特性而逐步进入人们的视野^[27].它是一种由有机阳离子和无机阴离子组合,在室温下为液体的熔融盐^[28].作为一类“可设计”溶剂,ILs 可通过选择不同的阴/阳离子组合以改变其物理化学性质,进而有利于提升有序聚集体的热稳定性和实现新型聚集相态的构建,这些特性使得 ILs 在有序分子聚集体研究领域受到极大地关注^[29].与此同时,ILs 在可见及近红外光区对稀土荧光无干扰.并

且,与水或其他有机溶剂相比,ILs 属弱配位溶剂,可克服水和传统有机溶剂带来的荧光猝灭的影响,有利于提升稀土配合物在其中的稳定性^[30].我们课题组^[31-32]先前利用两亲分子和稀土 β -二酮化合物在质子性 ILs 硝酸乙基铵(EAN)中成功构建了稀土荧光囊泡和形貌丰富的溶致液晶.得益于聚集体提供的有序微化学环境和 EAN 与配合物之间的氢键作用,稀土配合物的能量传输效率和耐光性得到了明显提升,并且其荧光寿命也得以延长,这证明了质子性 ILs 可以作为构建稀土荧光材料的良好分散介质^[33].然而,实验数据也表明,凭借两亲分子浓度的调控来达成聚集体相结构的转变,仅仅能够引发稀土分子荧光强度的有限调控,难以促使此类稀土有序聚集体的荧光强度实现响应检测的跨越式改变.尽管借助共价修饰的手段,在传统两亲分子中导入能够引发刺激响应的功能基团,能够达成对聚集体结构和稀土荧光性能灵敏调控响应的预期^[34].然而,这必然会导致复杂的合成流程,增加材料制备的难度.因此,借助 CD 的超分子调控作用,有望通过简单的非共价组装的方式,实现在 ILs 中制备形貌新颖且具有刺激响应特性的稀土超分子荧光聚集体.但是,截至目前为止,暂时尚未见到相关研究工作的报道.

基于以上研究背景,如图 1 所示,本文合成了具有疏水烷基链的稀土铈 β -二酮配合物 $[C_{12}mim][Eu(TTA)_4]$ ($C_{12}mim$ =1-十二烷基-3-甲基咪唑, TTA=4-甲基三氟噻吩丙酮,简称为 C_{12} -Eu).在 EAN 中,将稀土配合物和 IL 型表面活性剂溴化 1-十二烷基-3-甲基咪唑(简称为 $[C_{12}mim]Br$)通过主客体相互作用与 β -CD 进一步自组装,构建得到可产生酶响应的稀土超分子荧光聚集体,探究了聚集体在 IL 中的聚集结构和荧光性能,并通过 α -淀粉酶的添加实现了聚集体的荧光和形貌的酶响应调控.研究结果进一步丰富了基于 IL 构建的稀土荧光材料的有序聚集体系,为制备新型荧光可控的响应软材料提供了新的思路和有价值的参考.

2 结果与讨论

2.1 聚集行为分析

已有研究表明, $[C_{12}mim]Br$ 与 β -CD 在水溶液中可以形成 1:1 的包合物^[35].此外,同样拥有十二烷基疏水链的十二烷基硫酸钠(SDS)^[36]和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)^[37]与 β -CD 的包结比为 1:2,由此可知两亲分子与 β -CD 的包结比通常为 1:1 和 1:2.据此,我们首先尝试在 β -CD 与 $[C_{12}mim]Br$ 配比为 1:1 的溶液中掺杂不同浓度的 C_{12} -Eu 进行荧光性能及结构的表征,结果如支持信息图 S1a 所示.可以发现,稀土配合物掺杂量为 0.001 mol/L 时荧光强度提升最明显.当浓度高于 0.001 mol/L 时,稀土配合物会因沉淀析出而导致荧光强度降低.同时,在此掺杂浓度下,体系出现了大量不同形貌的聚集体,而低于此掺杂浓度时荧光无明显变化且无可

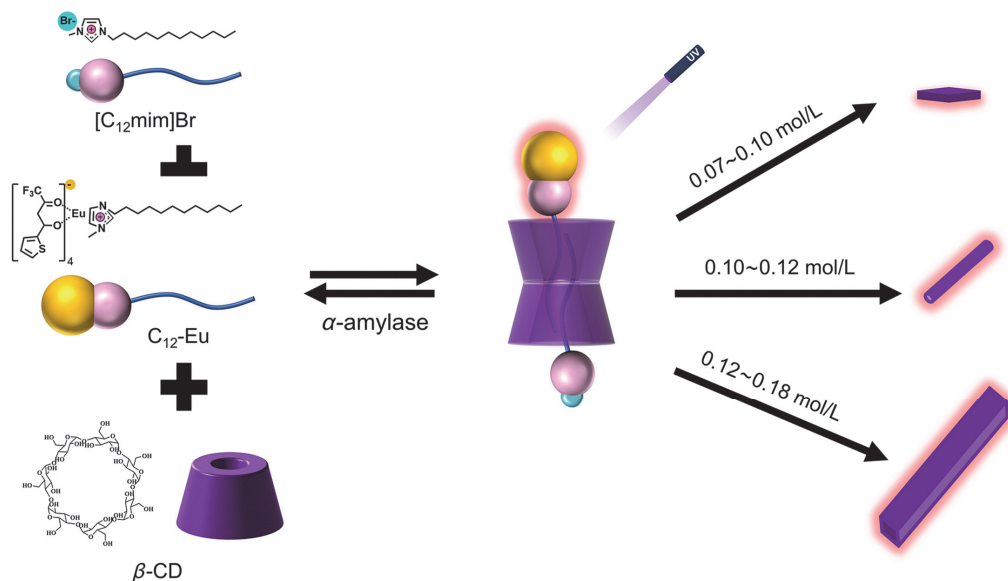


图1 由 $[C_{12}mim]Br$, $C_{12}-Eu$ 和 β -CD 组装的稀土超分子荧光聚集体形成示意图

Figure 1 Illustration for the construction of rare earth supramolecular fluorescent aggregates assembled by $[C_{12}mim]Br$, $C_{12}-Eu$ and β -CD

观察到的聚集体生成. 据此, 我们固定 $C_{12}-Eu$ 的掺杂浓度为 0.001 mol/L , 探究了添加 $[C_{12}mim]Br$ 和 β -CD 的比例分别为 $1:2$ 、 $2:3$ 、 $1:1$ 、 $3:2$ 和 $2:1$ 时样品的溶解度和荧光强度的变化, 结果如支持信息图 S1b 和 S1c 所示. 研究表明, 当 $[C_{12}mim]Br$ 与 β -CD 的物质的量比小于 $1:1$, 即 β -CD 的量超过 $[C_{12}mim]Br$ 时, 样品出现 β -CD 的粉末沉淀, 体系无规则聚集体生成且荧光强度降低, 而当 β -CD 的量小于 $C_{12}mimBr$ 时, 样品荧光强度与空白对照相比几乎无变化且无聚集体产生. 因此, 本实验最终选择 $C_{12}-Eu$ 掺杂量为 0.001 mol/L , $[C_{12}mim]Br$ 与 β -CD 为 $1:1$ 的包结比例进行后续荧光性能和结构数据的表征.

首先, 我们对配置得到的一系列不同浓度的 $C_{12}-Eu$ - $[C_{12}mim]Br$ - β -CD 三元体系样品 ($C_{12}-Eu$ 0.001 mol/L , $[C_{12}mim]Br$ - β -CD $0\sim0.18\text{ mol/L}$) 在紫外灯照射下观察发现, 所有的样品都呈现稀土铕配合物的红色特征荧光(图 2a). 同时, 通过仔细观察可以发现, 低浓度 ($c\leq0.06\text{ mol/L}$) 样品澄澈透明, 高浓度样品 ($c\geq0.09\text{ mol/L}$) 有明显片状晶体析出, 且聚集体数量随 $[C_{12}mim]Br$ - β -CD 的浓度增加而增多, 这说明在 β -CD 的主客体相互作用下, 体系中形成了某种有序聚集体.

为进一步确认体系微小晶片的具体结构, 我们采用荧光共聚焦显微镜对样品进行了分析. 如图 2 所示, 在 405 nm 的激发波长下, 随着 $[C_{12}mim]Br$ - β -CD 的添加, 荧光共聚焦的显微镜中观察到了不同形状和尺寸的红色荧光聚集体. 实验结果显示, 当 $[C_{12}mim]Br$ - β -CD 浓度小于 0.06 mol/L 时, 体系中无明显可观察到的聚集体形成. 当浓度增加至 $0.07\sim0.10\text{ mol/L}$ 时, 荧光显微镜的视野中开始出现菱形片状的红色荧光聚集体, 其宽为

$3.68\sim8.47\text{ }\mu\text{m}$, 长为 $8.15\sim18.74\text{ }\mu\text{m}$. 随着 β -CD 和 $[C_{12}mim]Br$ 的浓度增加至 $0.10\sim0.12\text{ mol/L}$ 时, 体系中出现了大量长度为 $19.01\sim30.52\text{ }\mu\text{m}$ 的细小棒状结构的聚集体. 当浓度继续增加至 $0.12\sim0.18\text{ mol/L}$ 时, 体系中出现了具有空腔结构的超长微米管, 其长度可达 $66.57\sim114.94\text{ }\mu\text{m}$.

图 3 为不同形貌的聚集体在光学显微镜下的放大图. 从图 3a 可以观察到, 当 $[C_{12}mim]Br$ - β -CD 的添加浓度为 0.09 mol/L 时, 聚集体大多数为二维平面的片状结构, 同时还观察到了多个片层堆叠在一起形成的多片层结构, 如图 3e 所示. 图 3b 的放大图更加清晰地显示了随着 $[C_{12}mim]Br$ - β -CD 浓度的增大, 0.12 mol/L 浓度下大量出现的小细棒实际为圆棒状的微米管结构, 这一结构常见于 β -CD 和两亲分子包结产物的聚集体中^[19]. 然而, 从图 3c 和 3d 中可以清晰地观察到, 高浓度体系中形成的微米管的放大图则呈现出边界分明且十分规整的四方棱柱形态, 这一具有矩形横截面的空心腔微米管结构在 β -CD 的聚集体形貌中较为罕见, 这可能与体系中存在的少量稀土配合物有关. 据此, $C_{12}-Eu$ - $[C_{12}mim]Br$ - β -CD 三元体系在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的相图可以大致展示为图 4 所示.

值得提出的是, 我们在高浓度体系中还捕捉到了四方棱柱微米管的形成过程. 图 3f 为观察到的一组未组装完全的方形微米管, 其管壁存在明显突出的细小微米管分支部分, 其尺寸和结构与右下角未聚集起来的细小微米管相似. 这说明形状规整的方形棱柱微米管应该是由许多的细小微米管以堆叠方式逐层组装而成的, 这一实验现象证明了棱柱微米管应该是聚集体二次组装的产物.

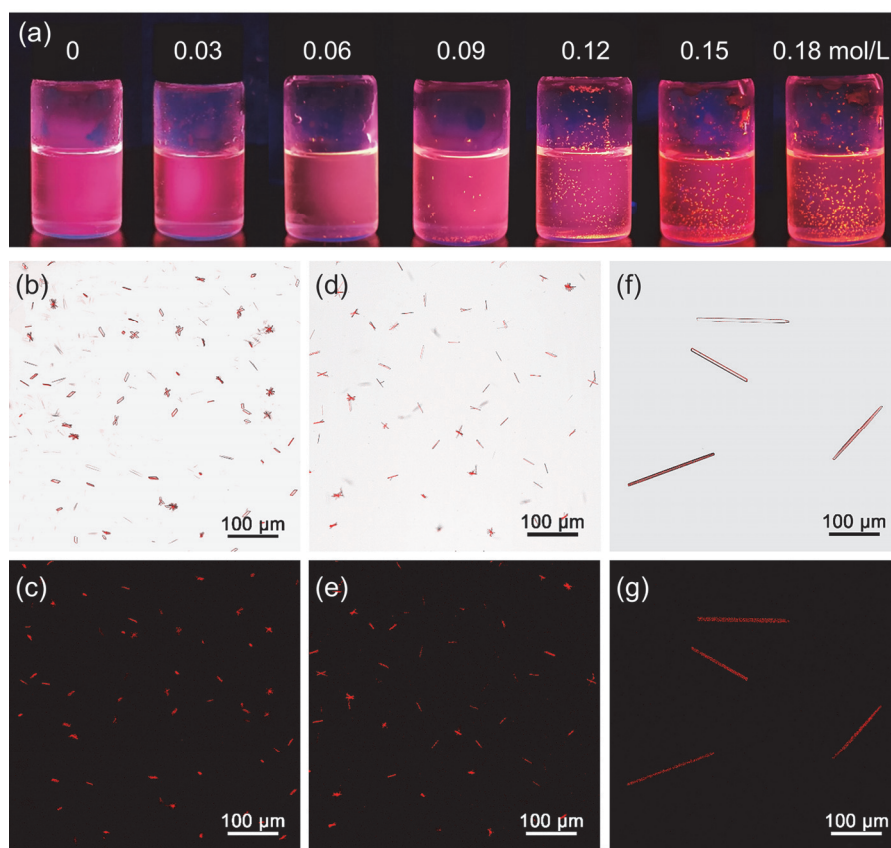


图 2 (a) C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 三元体系样品(C_{12} -Eu 0.001 mol/L, $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 0~0.18 mol/L)在 365 nm 紫外灯照射下的图片; 三元体系样品在 405 nm 激发下得到的激光共聚焦明场和暗场图片, 其中, C_{12} -Eu 的浓度为 0.001 mol/L, $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 的添加浓度依次为: (b, c) 0.09 mol/L; (d, e) 0.12 mol/L; (f, g) 0.18 mol/L

Figure 2 (a) The image of the C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD ternary system (C_{12} -Eu 0.001 mol/L, $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 0~0.18 mol/L) under 365 nm ultraviolet lamp irradiation; Laser confocal bright field and dark field images under excitation at 405 nm of ternary system. The concentration of C_{12} -Eu was 0.001 mol/L, and the $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD was added at concentrations of (b, c) 0.09 mol/L; (d, e) 0.12 mol/L; (f, g) 0.18 mol/L

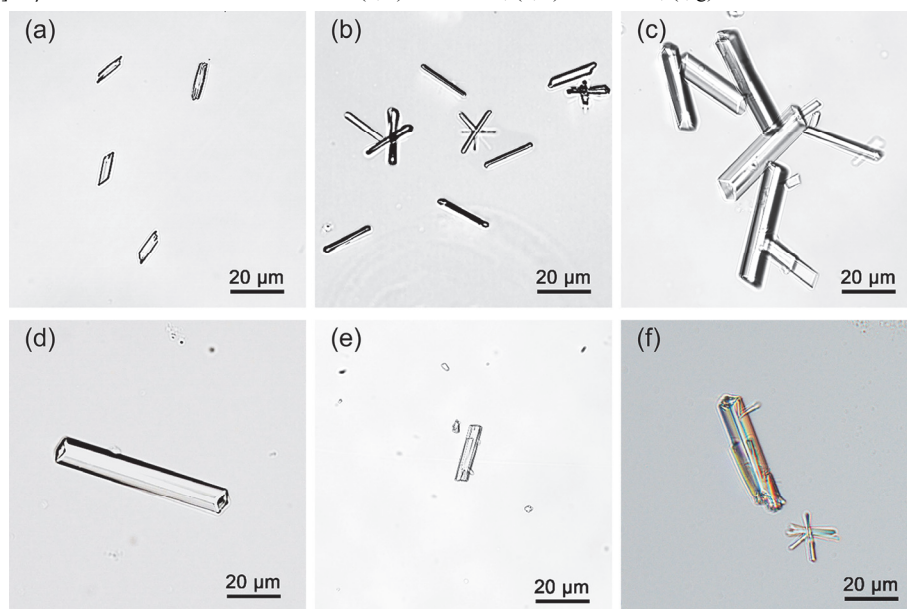


图 3 C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 三元体系光学显微镜的放大图. 其中, C_{12} -Eu 的浓度为 0.001 mol/L, $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 的添加浓度依次为: (a)片层 (0.09 mol/L); (b)小微米管 (0.12 mol/L); (c, d)方型微米管 (0.18 mol/L); (e)多片层结构 (0.09 mol/L); (f)正在组装的方型微米管 (0.18 mol/L)

Figure 3 Optical microscope magnified image of C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD ternary system. The concentration of C_{12} -Eu was 0.001 mol/L, and the $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD was added at concentrations of (a) flake (0.09 mol/L); (b) mini microtube (0.12 mol/L); (c, d) square microtube (0.18 mol/L); (e) multi-layer stacked structure (0.09 mol/L); (f) assembling square microtubes (0.18 mol/L)

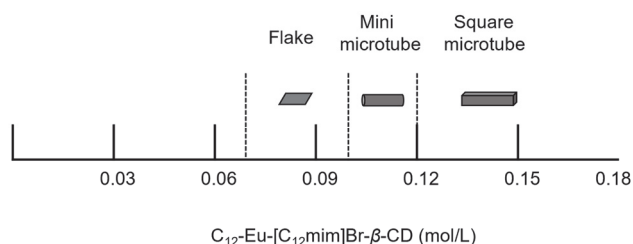


图 4 C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 三元体系相图(C_{12} -Eu 0.001 mol/L, $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 0~0.18 mol/L)

Figure 4 Phase diagram of C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD ternary system (C_{12} -Eu 0.001 mol/L, $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 0~0.18 mol/L)

2.2 荧光性能分析

上述实验结果表明,在 $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 的添加下 C_{12} -Eu 产生明显的聚集,且聚集形貌与添加浓度密切相关。为了进一步探究聚集作用对 C_{12} -Eu 产生的影响,接下来我们对样品的荧光性能进行了分析。通过对不同浓度的三元体系样品进行荧光光谱表征,我们发现聚集体的荧光强度随着 $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 浓度的增加而显著增强, $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 添加浓度为 0.18 mol/L 时体系的荧光强度最高。由于 β -CD 在 EAN 中的溶解度有限,当三元体系浓度高于 0.18 mol/L 时,样品荧光强度会因析出 β -CD 粉末沉淀的影响而降低。由图 5a 的荧光激发光谱可知,不同浓度三元体系的激发光谱中均存在两个激发光谱带。其中,395 nm 处的主要激发峰对应的是 TTA 配体到中心金属铕离子的电荷转移(简称 LMCT),464 nm 处的小肩峰是由于铕离子自身的 4f 电子跃迁所产生的激发峰。两者峰强的比值(I_{LMCT}/I_{f-f})越高,表示配体与中心稀土离子的能量传输效率越强^[33]。如图 5a 的内插图所示,随着 $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 浓度的增加,稀土离子自身的 4f 电子跃迁峰基本没有变化,而配合物 LMCT 的激发峰的强度随 $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 浓度的变化显著增强。因此, I_{LMCT}/I_{f-f} 的数值随着 $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 的添加而逐渐增大,这说明 C_{12} -Eu 中配体对中心铕离子的能量传输效率随之升高。如图 5b 所示,在添加了 $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 的 C_{12} -Eu 的荧光发射光谱中,均出现了归属于 Eu^{3+} 为中心离子时的特征跃迁发射带($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, $J=0 \sim 4$)。其中,613 nm 处的最强发射峰对应于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 超敏跃迁,这一发射峰是聚集体发红色荧光的原因^[31]。图 5b 的内插图显示,随着添加浓度的增大,超敏跃迁峰的荧光强度逐渐增加。 C_{12} -Eu 的激发峰和发射峰随着 $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 添加浓度的变化而改变,是因为聚集体的产生及 β -CD 的主客体相互作用对 C_{12} -Eu 的化学微环境产生了影响。这进一步说明聚集体中的 C_{12} -Eu 受到聚集结构的有效束缚和有序分散,降低了 C_{12} -Eu 的非辐射振动失活,进而导致 C_{12} -Eu 中配体对中心铕离子的能量转移过程更加有效^[32]。

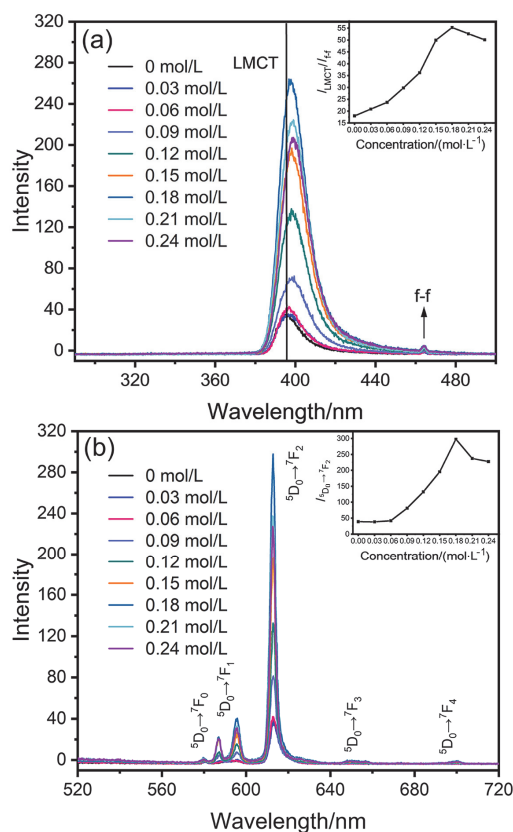


图 5 C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 三元体系(固定 C_{12} -Eu 的浓度为 0.001 mol/L, $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 的添加浓度为 0~0.24 mol/L)的激发(a, 插图为 LMCT 峰相对于 f-f 跃迁的荧光强度变化曲线, $\lambda_{EM}=613$ nm)和发射(b, 插图为 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁的荧光强度变化曲线, $\lambda_{EX}=395$ nm)光谱

Figure 5 Excitation (a, inset: fluorescence intensity variation curve of LMCT peak relative to f-f transition, $\lambda_{EM}=613$ nm) and emission (b, inset: fluorescence intensity variation curve of $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition, $\lambda_{EX}=395$ nm) spectra of C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD ternary system (C_{12} -Eu 0.001 mol/L, $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 0~0.24 mol/L)

为了进一步证明 β -CD 的主客体作用对 C_{12} -Eu 荧光性能的改善,我们又测量了不同浓度时 C_{12} -Eu 的荧光衰减曲线。如图 6 所示, $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 的添加浓度为

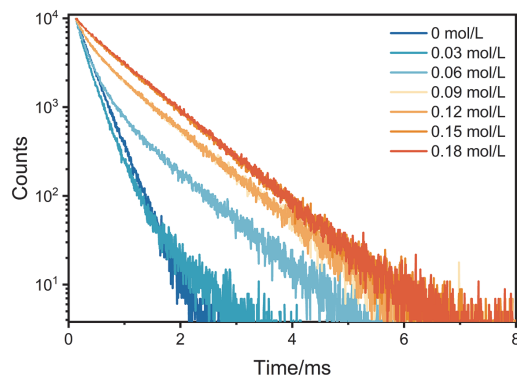


图 6 C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 三元体系(C_{12} -Eu 0.001 mol/L, $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 0~0.18 mol/L)在 395 nm 激发时 613 nm 处得到的荧光衰减曲线

Figure 6 Fluorescence decay curves of C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD ternary system (C_{12} -Eu 0.001 mol/L, $[C_{12}mim]Br-\beta$ -CD 0~0.18 mol/L) under excitation at 395 nm and observed at 613 nm

0.03 mol/L 时,三元体系样品中 C_{12} -Eu 的荧光寿命与单一 C_{12} -Eu 的寿命相差不大. 随着 $[C_{12}mim]Br$ - β -CD 浓度的增大,体系中开始逐渐形成聚集体, C_{12} -Eu 的荧光衰减时间逐渐延长. 这一结果也证明了当 β -CD 的浓度增加至一定值时,其与两亲分子可发生有效的主客体相互作用并形成聚集体,从而对 C_{12} -Eu 的荧光性能产生影响.

2.3 聚集机理分析

上述我们在 C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br$ - β -CD 三元体系中构筑得到了三种不同形貌的聚集体,并且发现 C_{12} -Eu 的荧光性能在聚集体形成后显著提升. 此外,在含有 C_{12} -Eu 的 EAN 溶液中,并没有观察到明显的聚集体形成,这表明 β -CD 参与了聚集体的组装. 并且,仅由 $[C_{12}mim]Br$ 和 β -CD 组成的聚集体是不会产生荧光的,而显微镜下聚集体具有铕配合物典型的红色荧光,这表明 C_{12} -Eu 参与了聚集体的组装. 那么,稀土配合物 C_{12} -Eu、 $[C_{12}mim]Br$ 和 β -CD 在聚集体的形成中充当了什么角色? 为了探究 C_{12} -Eu 发生聚集和荧光强度变化的原因,分析聚集体形成的机理,我们首先对比了同浓度的 C_{12} -Eu 在仅添加 $[C_{12}mim]Br$ 或 β -CD 的二元体系中的聚集和荧光性能.

图 7 为 C_{12} -Eu 的二元和三元体系的荧光发射峰在 613 nm 处荧光强度的变化值,从柱状图的对比分析中可以看出,在 C_{12} -Eu 浓度相同的情况下, C_{12} -Eu- β -CD 二元体系的荧光强度随着 β -CD 浓度的增大基本保持不变,而在 C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br$ 的二元体系中,当两亲分子 $[C_{12}mim]Br$ 的添加浓度低于 0.06 mol/L 时, C_{12} -Eu 的荧光强度也基本保持不变. 然而,当 $[C_{12}mim]Br$ 的添加浓度高于 0.09 mol/L 时,二元体系荧光强度开始逐渐增强,但增强的幅度不大. 这一现象可归因于在 EAN 溶剂中,高浓度的 $[C_{12}mim]Br$ 可形成囊泡聚集体^[31]. 因此,在高浓度的 C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br$ 的二元体系中, C_{12} -Eu 因被增溶束缚在 $[C_{12}mim]Br$ 形成的囊泡聚集体中,从而荧光强度有一定的增强. 此外,在仅添加 $[C_{12}mim]Br$ 或 β -CD 的二元体系中并没有观察到上述类似聚集体的生成. 然而,在 $[C_{12}mim]Br$ 和 β -CD 同时存在的三元体系中, C_{12} -Eu 的荧光强度随 $[C_{12}mim]Br$ - β -CD 添加浓度的增大发生了明显的增强. 当三元体系中 β -CD 的浓度为 0.18 mol/L 时, C_{12} -Eu 的荧光增强了 8 倍,是在二元体系中的 3 倍. 这说明相比于仅添加 $[C_{12}mim]Br$ 的二元体系, β -CD 的加入所引起聚集体的生成赋予了 C_{12} -Eu 更强的束缚和屏蔽作用,从而产生了更优异的荧光性能. 支持信息图 S2 给出了 $[C_{12}mim]Br$ - β -CD 浓度为 0.06 mol/L 和 0.18 mol/L 时,不同体系下 C_{12} -Eu 的荧光激发和发射光谱图. 由荧光光谱图可以看出,低浓度下稀土配合物的荧光强度、峰型和峰位都没有明显变化,而在 0.18 mol/L 的光谱图中,添加了 $[C_{12}mim]Br$ - β -CD 的三元体系在 395 nm 处的主要激发峰荧光强度明显增强的同时还

红移到了 398 nm. 发射图谱中 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 处可明显分辨的峰形分裂也进一步证明了在 β -CD 的主客体作用下,铕离子的配位环境发生了变化^[31].

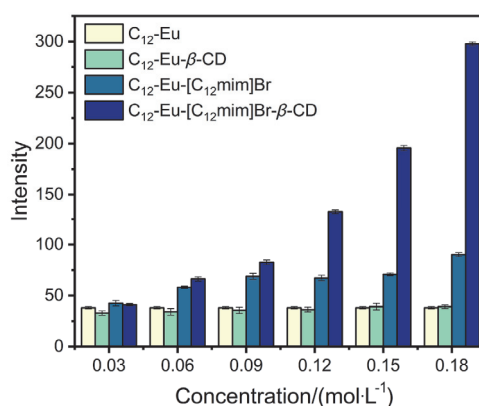


图 7 不同体系在 395 nm 激发时 613 nm 处的荧光发射强度值的比较: C_{12} -Eu (0.001 mol/L), C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br$ (C_{12} -Eu 0.001 mol/L, $[C_{12}mim]Br$ 0~0.18 mol/L), C_{12} -Eu- β -CD (C_{12} -Eu 0.001 mol/L, β -CD 0~0.18 mol/L), C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br$ - β -CD (C_{12} -Eu 0.001 mol/L, $[C_{12}mim]Br$ - β -CD 0~0.18 mol/L)

Figure 7 Comparison of fluorescence emission intensity values under excitation at 395 nm and observed at 613 nm for different systems of C_{12} -Eu (0.001 mol/L), C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br$ (C_{12} -Eu 0.001 mol/L, $[C_{12}mim]Br$ 0~0.18 mol/L), C_{12} -Eu- β -CD (C_{12} -Eu 0.001 mol/L, β -CD 0~0.18 mol/L), C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br$ - β -CD (C_{12} -Eu 0.001 mol/L, $[C_{12}mim]Br$ - β -CD 0~0.18 mol/L)

此外,荧光衰减曲线的分析也进一步证明了 C_{12} -Eu 被成功组装到了聚集体中. 如表 1 所示, C_{12} -Eu 单独存在或在仅添加 $[C_{12}mim]Br$ 或 β -CD 的二元体系中,荧光衰减曲线的拟合结果均为单指数,说明体系中的 C_{12} -Eu 有且仅存在一种配位结构,这一寿命应该对应于体系中分散在 EAN 溶液里游离的 C_{12} -Eu 单体的寿命. 然而, C_{12} -Eu- $[C_{12}mim]Br$ - β -CD 三元体系的荧光衰减曲线都可拟合为双指数的寿命. 较短的寿命应归属于未被组装进聚集体中游离的 C_{12} -Eu 单体寿命,较长的寿命则对应于组装进聚集体中的 C_{12} -Eu 的荧光寿命. 数据表明,随着 $[C_{12}mim]Br$ - β -CD 浓度的增加,三元体系中游离 C_{12} -Eu 的寿命占比逐渐减少,形成聚集体的 C_{12} -Eu 的寿命占比逐渐增加,进一步证明 C_{12} -Eu 参与聚集的有效性. 此外,相比于单一 C_{12} -Eu 的荧光寿命(0.202 ms),在仅添加 β -CD (0.225~0.298 ms)和仅添加 $[C_{12}mim]Br$ (0.274~0.397 ms)的二元体系中 C_{12} -Eu 的荧光寿命略有延长,但在添加了 $[C_{12}mim]Br$ - β -CD 后的三元体系中的荧光寿命显著延长. 这也说明了三元体系中的 β -CD 对 C_{12} -Eu 产生了更强的束缚效应,能够更有效抑制非辐射跃迁的失活过程^[33]. 与二元体系中 C_{12} -Eu 的荧光寿命相比,三元体系中 C_{12} -Eu 的荧光寿命提高了 2~4 倍. 同时,这一荧光寿命也远高于以 EAN 作为溶剂的荧光囊泡(0.436 ms)^[32]和溶致液晶(0.535 ms)^[31]结构中 C_{12} -Eu 的荧光寿命. 进一步说明了 C_{12} -Eu 与 β -CD 发生了有效的主客体相互作用,进而聚集形成的有序结构聚集体使稀土荧光

性能有效增强. 此外, 相比在水/醇体系中由类似稀土配合物构建的发光聚集体 $\text{Eu}(\text{TTA})\text{phen-}\beta\text{-CD}$ (0.732 ms)^[38]和 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen-}\gamma\text{-CD}$ (0.712 ms)^[39], 本研究在 EAN 离子液体中构建的四方棱柱微米管(按比例可折算为 0.812 ms)具有更优异的荧光性能. 这表明稀土配合物可凭借离子液体弱配位和弱溶剂化的优势, 进一步减少溶剂带来的猝灭影响, 从而提升发光性能.

表 1 稀土配合物(0.001 mol/L)在添加不同浓度 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}/\beta\text{-CD}$ (二元体系, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}/\beta\text{-CD}$ 0~0.18 mol/L)或 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}/\beta\text{-CD}$ (三元体系, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}/\beta\text{-CD}$ 0~0.18 mol/L)的荧光寿命 τ 值

Table 1 Fluorescence lifetime values (τ) for rare earth complexes (0.001 mol/L) under the addition of different concentrations of $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}/\beta\text{-CD}$ (binary system, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}/\beta\text{-CD}$ 0~0.18 mol/L) or $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}/\beta\text{-CD}$ (ternary system, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}/\beta\text{-CD}$ 0~0.18 mol/L)

Concentration/ (mol·L ⁻¹)	τ/ms		
	$\text{C}_{12}\text{-Eu-}\beta\text{-CD}$	$\text{C}_{12}\text{-Eu-}[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$	$\text{C}_{12}\text{-Eu-}[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br-}\beta\text{-CD}$
0	0.202	0.202	0.202
0.03	0.225	0.274	0.202(84%), 0.537(16%)
0.06	0.214	0.299	0.193(49%), 0.771(51%)
0.09	0.212	0.333	0.197(17%), 0.824(83%)
0.12	0.265	0.380	0.198(16%), 0.822(84%)
0.15	0.277	0.395	0.184(5%), 0.831(96%)
0.18	0.298	0.397	0.177(2%), 0.825(98%)

The data in parentheses represent the percentage of each lifetime that is occupied.

紫外可见光谱进一步反映了 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 和 $\beta\text{-CD}$ 加入后体系中分子间相互作用的变化和聚集的产生. 如图 8a 所示, 随着 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 和 $\beta\text{-CD}$ 添加量的增加, 当浓度大于 0.06 mol/L, $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 对应的最大吸收峰的波长发生了红移, 且伴随着吸光度的增加. 高浓度时最大吸收峰的红移应当是由于 $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 的疏水尾链被包结进 $\beta\text{-CD}$ 的空腔所致, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br-}\beta\text{-CD}$ 的加入引起的增色效应表明 $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 发生了自聚集^[40], 这一现象与上文中的荧光和聚集行为的实验结果一致, 进一步证明了高浓度下三元体系聚集体的形成.

之前有研究报道, 利用 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 和 $\beta\text{-CD}$ 在浓水溶液中可构建得到超分子囊泡聚集体^[35]. 其中, $\beta\text{-CD}$ 分子之间、 $\beta\text{-CD}$ 与水以及 $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+$ 的咪唑头基与水的氢键相互作用是囊泡和水凝胶形成的主要驱动力. EAN 由于质子传导机制可形成类似于水的氢键网络结构, 因而具有更强的自组装性能, 从而可以获得更为丰富的聚集形态. 据此我们推测, 本研究在 EAN 中构建的 $\text{C}_{12}\text{-Eu-}[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br-}\beta\text{-CD}$ 超分子荧光有序聚集体, $\beta\text{-CD}$ 分子之间、 $\beta\text{-CD}$ 与 EAN 以及 $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+$ 的咪唑头基与 EAN 的氢键相互作用也应起到了十分关键的作用.

图 8b 给出了纯 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 、 $\beta\text{-CD}$ 、EAN 和 $\text{C}_{12}\text{-Eu-}[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br-}\beta\text{-CD}$ 四方棱柱微米管($\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 0.001 mol/L, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br-}\beta\text{-CD}$ 0.18 mol/L)三元体系的红外图谱. 首先, 由星号标注的三元体系中 1037 cm^{-1} 处的吸收峰与 $\beta\text{-CD}$ 中 C—O—C 的伸缩振动峰一致, 1620 和 1597 cm^{-1} 处的双峰位分别对应 EAN 的 N—H 和 $\beta\text{-CD}$

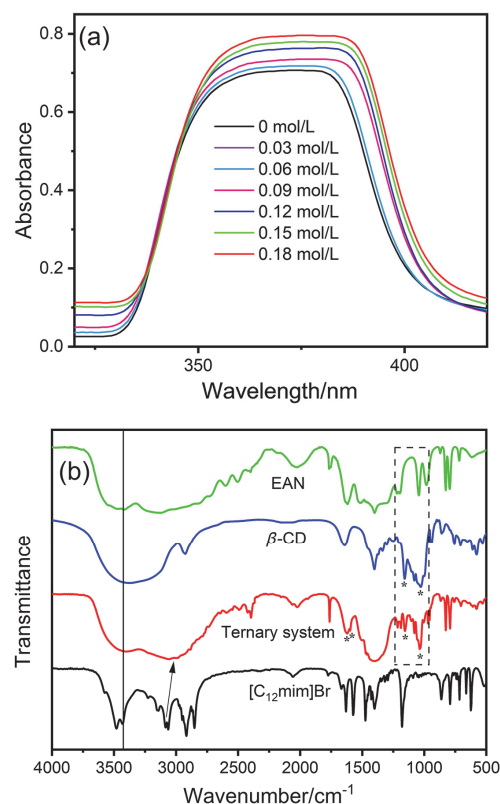


图 8 $\text{C}_{12}\text{-Eu-}[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br-}\beta\text{-CD}$ 三元体系 ($\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 0.001 mol/L, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br-}\beta\text{-CD}$ 0~0.18 mol/L)的紫外-可见光谱(a); EAN、 $\beta\text{-CD}$ 、 $\text{C}_{12}\text{-Eu-}[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br-}\beta\text{-CD}$ 三元体系($\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 0.001 mol/L, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br-}\beta\text{-CD}$ 0.18 mol/L)和 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 的红外光谱(b)

Figure 8 UV-vis spectra of the $\text{C}_{12}\text{-Eu-}[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br-}\beta\text{-CD}$ ternary system (a, $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 0.001 mol/L, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br-}\beta\text{-CD}$ 0~0.18 mol/L); FT-IR spectra of EAN, $\beta\text{-CD}$, $\text{C}_{12}\text{-Eu-}[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br-}\beta\text{-CD}$ ternary system ($\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 0.001 mol/L, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br-}\beta\text{-CD}$ 0.18 mol/L) and $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ (b)

的 H—O—H 振动峰, 并且由于 EAN 与 $\beta\text{-CD}$ 存在氢键作用, 此处的振动峰发生了明显的位移. $\beta\text{-CD}$ 的振动峰的存在, 以及 2852 cm^{-1} 附近咪唑烷基链 C—H 伸缩振动峰的覆盖, 均表明聚集体中 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 被 $\beta\text{-CD}$ 包结, 且聚集体的主要框架由 $\beta\text{-CD}$ 构成^[41]. 此外, 由于三元体系中超分子聚集体的形成, 归属于纯 $\beta\text{-CD}$ 的 O—H 伸缩振动峰(3390 cm^{-1}) 在聚集体中移动到 3413 cm^{-1} 处. 对比 EAN 中 3470 cm^{-1} 处的 N—H 伸缩振动峰, 三元体系中这一振动峰较大的位移也证明 EAN 溶剂与 $\beta\text{-CD}$ 之间强氢键作用的存在. 同时, 纯 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 中 3152 cm^{-1} 处咪唑环上的 C—H 伸缩振动峰在三元体系中也发生了明显的蓝移, 说明咪唑头基也参与了聚集体的形成. 这些数据均是聚集体中 EAN 的 N—H 氢键发生了重组的证据^[30], 说明 EAN 与 $\beta\text{-CD}$ 中的羟基和咪唑头基中的 C—H 键之间的氢键相互作用是两亲分子及 $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 在 ILs 中聚集的主要驱动力.

同时, 从支持信息图 S3 给出的 EAN 和三种形貌聚集体的红外光谱对比图中可以发现, 三种聚集体的红外图谱相似. 1037 cm^{-1} 处 $\beta\text{-CD}$ 特征峰的存在, 以及 3000

cm^{-1} 以上 O—H 和 C—H 伸缩振动峰的位移, 说明了聚集体中 β -CD 对 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 的包结作用和与 EAN 溶剂间的氢键相互作用. 并且, 从不同聚集体中 O—H 和 C—H 伸缩振动峰的峰值数据中可以发现(见支持信息表 S1), 方形微米管的相关振动峰位移最大. 这说明在方形微米管中, 体系的氢键相互作用更强, 聚集体对 $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 的束缚和稳定作用最大, 这也是 $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 在方形微米管聚集状态下荧光性能最佳的原因.

然而, 由于本实验中聚集体组装的溶剂为难挥发和不易去除的 EAN 离子液体, 无法通过核磁氢谱的传统手段证明 β -CD 的主客体包结作用. 但是, 由于 β -CD 中的 α -1,4-糖苷键可以被 α -淀粉酶剪切, 所以 α -淀粉酶的存在可导致 β -CD 的水解. 因此, 如果聚集体确实是由 β -CD 和 $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 的包结产物组装形成, 那么 $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 和 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 超分子荧光聚集体也会继承 β -CD 的淀粉酶响应特性, 会因 β -CD 的水解而解聚并产生荧光猝灭^[42]. 为此, 我们监测了 α -淀粉酶存在下, 稀土超分子有序聚集体对 α -淀粉酶的响应性能. 如支持信息图 S4 所示, 三种形貌的稀土超分子聚集体的荧光发射强度均在加入 α -淀粉酶后随时间逐渐下降. 三种不同形貌聚集体的酶解时间变化曲线如图 9 所示, 不同类型聚集体因 β -CD 含量不同, 酶解时间可持续 60~180 min 不等, 最终荧光强度都降低到起始的 20% 以下. 超分子聚集体 $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 和 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 成功解聚和荧光猝灭证明了 β -CD 在聚集体的形成过程中起到了重要作用, 这从另一个角度证明了聚集体的形成离不开 β -CD 与 $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 间的主客体包结作用.

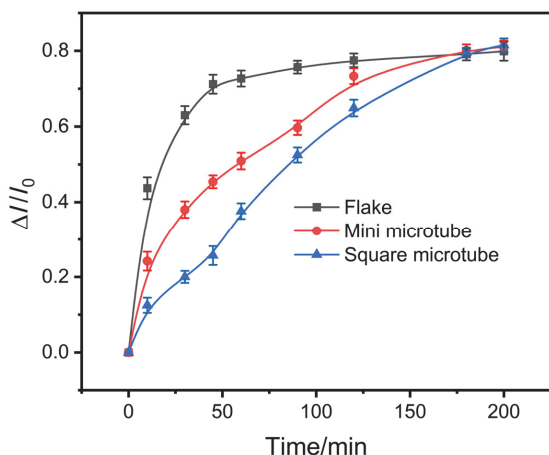


图 9 不同形貌的聚集体在加入 α -淀粉酶(400 U/mL)后随时间的荧光强度猝灭曲线($T=37\text{ }^{\circ}\text{C}$): 片层($\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 0.001 mol/L, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ - β -CD 0.09 mol/L)、小微米管($\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 0.001 mol/L, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ - β -CD 0.12 mol/L)和方形微米管($\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 0.001 mol/L, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ - β -CD 0.18 mol/L)

Figure 9 The fluorescence intensity quenching curves over time ($T=37\text{ }^{\circ}\text{C}$) after adding α -amylase (400 U/mL) of aggregates with structure of flake ($\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 0.001 mol/L, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ - β -CD 0.09 mol/L), mini microtube ($\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 0.001 mol/L, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ - β -CD 0.12 mol/L), and square microtube ($\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 0.001 mol/L, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ - β -CD 0.18 mol/L)

根据以上的实验结果及分析, 我们推测 $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 和 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 形成超分子聚集体的可能机理为: $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 的长疏水烷基链可以进入 β -CD 的空腔, 从而与 β -CD 形成 1:1 的包合物. $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 和 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 具有相同的长疏水烷基链结构, 因此两者也可以共同与 β -CD 形成 1:1 的包结物. 由于 $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 的结构中具有稀土 β -二酮配合物的阴离子部分, 其与 EAN 分子之间的疏溶剂作用更强, 少量 $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 的参与可形成由疏溶剂作用所产生的聚集诱导中心, 促进 β -CD 以及 $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+$ 的咪唑头基与 EAN 之间的氢键作用形成菱形片状聚集体. 如图 10 所示, 随着 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ - β -CD 浓度的增加, 这些菱形片可堆叠在一起形成多层结构, 多层结构之间的疏水作用引起片状聚集体的机械变形, 进而通过滚动机制形成小的线性微米管, 类似的滚动机制 Silva 等^[43]在 2015 年也报道过. 大量的小微米管在 β -CD 分子间的氢键作用和少量 $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 的疏溶剂驱动作用下发生有序堆积和二次组装, 从而形成空心的超长方形微米管结构. 在整个聚集过程中, $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 和 β -CD 形成的包结物发挥了类似“桥”的媒介作用, 诱导游离的 β -CD 包结物进一步自组装成空心微米管结构^[44].

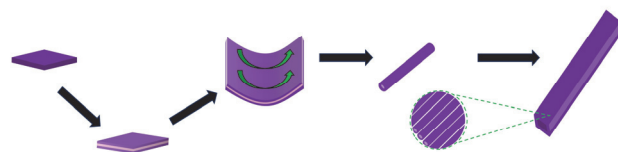


图 10 稀土超分子聚集体二次组装示意图

Figure 10 Schematic diagram of secondary assembly of rare earth supramolecular aggregates

3 结论

综上所述, 本工作利用 β -CD 的主客体相互作用, 在离子液体 EAN 中与离子液体型稀土配合物 $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 和两亲分子 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 通过分子自组装构建得到了形貌丰富的稀土超分子荧光有序聚集体, 聚集体形貌取决于 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ - β -CD 浓度的变化. 随着 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ - β -CD 添加浓度的变化, $\text{C}_{12}\text{-Eu}$ 和 β -CD 的包结产物可作为诱导中心, 首先通过与 EAN 溶剂间的氢键作用聚集形成菱形片状聚集体, 接下来通过滚动机制利用片状聚集体之间疏溶剂作用转变成细小微米管, 再通过 β -CD 包结物之间的氢键作用和稀土配合物的疏溶剂作用由细小微米管进一步二次组装形成罕见的四方棱柱微米管. 凭借聚集体提供的有序化学微环境和 β -CD 主客体相互作用对稀土配合物的稳定作用, 制备得到的稀土超分子荧光有序聚集体的荧光寿命近 2 倍于同溶剂体系的囊泡和溶致液晶结构. 本研究是在 IL 中构建可由 β -CD 调控的稀土荧光超分子有序聚集体的首次尝试, 同时实现了聚集体基于 α -淀粉酶的稀土金属荧光和超分子聚集形貌的双重响应性调控目标, 将有望实现制备性能优异的新型

智能超分子聚集体药物载体.

4 实验部分

4.1 稀土配合物的合成

稀土配合物[C₁₂mim][Eu(TTA)₄](简称为 C₁₂-Eu)采用之前的制备方法进行合成,具体合成步骤^[32]如下:首先,将 6 mmol 的 TTA 溶解在乙醇中,逐滴滴加 1 mol/L 的 NaOH 水溶液使其中和,将溶液 pH 最终调节并稳定至 7.5 左右.随后,向混合溶液中加入溶有 1.5 mmol 的 [C₁₂mim]Br 的乙醇溶液并加热搅拌至 50 °C 混合均匀.最后,向混合溶液中逐滴加入含有 1.0 mmol 氯化铕的水溶液,并在 50 °C 下继续搅拌反应 2 h.反应结束后,将反应溶液冷却至室温过夜,最终溶液中形成黄色沉淀产物.将产物过滤并用冰水洗涤,于 50 °C 下在真空干燥箱中干燥 48 h,并密封保存于干燥避光环境.获得的稀土配合物的元素分析结果如下(%): C₄₈H₅₁N₂F₁₂O₈S₄•Eu, 实验值(理论值): C 44.67 (44.51); H 3.89 (3.76); N 2.14 (2.16); S 9.83 (9.95).

4.2 离子液体硝酸乙基铵的合成

硝酸乙基铵(EAN)的合成步骤^[32]:将 3 mol/L 的硝酸逐滴加入到 11.56 mol/L 的乙胺溶液中,冰浴搅拌 24 h.将产物在真空下蒸发以除去过量的乙胺和水.然后,将剩余产物在 50 °C 的真空下干燥 48 h.

4.3 稀土超分子荧光聚集体的构建

由于合成得到的稀土配合物 C₁₂-Eu 易溶于乙醇但在 EAN 中的溶解性较差,而 β -CD 与之相反.因此我们通过溶剂比例调节,确定最佳溶剂比例为 $V(\text{EAN}):V(\text{乙醇})=9:1$.在此溶剂比例下,首先配制得到 0.005 mol/L 的稀土配合物溶液,以及比例为 1:1 的 [C₁₂mim]Br 和 β -CD 的混合溶液.在固定样品总体积为 2 mL 的前提下,固定稀土配合物 C₁₂-Eu 浓度为 0.001 mol/L,通过添加不同体积的 [C₁₂mim]Br- β -CD 混合溶液,制备得到一系列不同浓度梯度的稀土配合物三元体系.由于 [C₁₂mim]Br- β -CD 溶解度有限,三元体系浓度高于 0.18 mol/L 时会析出 β -CD 的粉末沉淀,所以我们主要研究 [C₁₂mim]Br- β -CD 的添加浓度范围为 0~0.18 mol/L.作为对比探讨,我们也配制了高浓度的 [C₁₂mim]Br 和 β -CD 溶液,用同样的方法制备得到不同浓度梯度的稀土配合物的二元体系.所有样品混合好以后,均超声 1 h 后放入恒温摇床震荡 1 h 处理,随后静置过夜稳定后再进行荧光和结构性能的表征.

4.4 酶响应实验

在配制好的荧光超分子聚集体溶液中,分别添加 100 μ L 的 8000 U/mL 的 α -淀粉酶(源自米曲霉)水溶液,使溶液中 α -淀粉酶的浓度为 400 U/mL.随后样品放置在 37 °C 的水浴中,每间隔一定时间测定其荧光强度的变化.

References

- [1] Zhong, Y. W.; Qian, X. N.; Ma, C.; Liu, K.; Zhang, H. J. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 1624 (in Chinese). (钟越文, 钱希宁, 马超, 刘凯, 张洪杰, 化学学报, **2023**, *81*, 1624.)
- [2] Li, P.; Li, H. R. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *441*, 213988.
- [3] Armelao, L.; Quici, S.; Barigelli, F.; Accorsi, G.; Bottaro, G.; Cavazzini, M.; Tondello, E. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 487.
- [4] Zeng, Z. C.; Huang, B. L.; Wang, X.; Lu, L.; Lu, Q. Y.; Sun, M. J.; Wu, T.; Ma, T. F.; Xu, J.; Xu, Y. S.; Wang, S. A.; Du, Y. P.; Yang, C. H. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2004506.
- [5] Bünzli, J. C. G. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293*, 19.
- [6] Wang, C.; Li, H.; Dong, J. T.; Chen, Y. X.; Luan, X. K.; Li, X. N.; Du, X. Z. *Chem. - Eur. J.* **2022**, *28*, e202202050.
- [7] Wang, J. Y.; de Kool, R. M.; Velders, A. H. *Langmuir* **2015**, *31*, 12251.
- [8] Harris, M.; Carron, S.; Vander Elst, L.; Laurent, S.; Parac-Vogt, T. N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 4572.
- [9] Liu, R. M.; Feng, Y. H.; Li, Z.; Lu, S.; Guan, T. Y.; Li, X. J.; Liu, Y.; Chen, Z.; Chen, X. Y. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 423 (in Chinese). (刘若湄, 冯艳辉, 李卓, 卢珊, 关天用, 李幸俊, 刘葵, 陈卓, 陈学元, 化学学报, **2022**, *80*, 423.)
- [10] Xu, L. M.; Feng, L. Z.; Han, Y. C.; Jing, Y. Y.; Xian, Z. Y.; Liu, Z.; Huang, J. B.; Yan, Y. *Soft Matter* **2014**, *10*, 4686.
- [11] Liu, J.; Morikawa, M.; Kimizuka, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17370.
- [12] Fang, G. H.; Yang, X. W.; Chen, S. M.; Wang, Q. X.; Zhang, A. W.; Tang, B. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *454*, 214352.
- [13] Lu, Y. Q.; Zou, H.; Yuan, H.; Gu, S. Y.; Yuan, W. Z.; Li, M. Q. *Eur. Polym. J.* **2017**, *91*, 396.
- [14] Dan, Z. L.; Cao, H. Q.; He, X. Y.; Zeng, L. J.; Zou, L. L.; Shen, Q.; Zhang, Z. W. *Int. J. Pharm.* **2015**, *483*, 63.
- [15] Zhou, C. C.; Cheng, X. H.; Zhao, Q.; Yan, Y.; Wang, J. D.; Huang, J. B. *Langmuir* **2013**, *29*, 13175.
- [16] Wei, Z. Y.; Wu, Z. K.; Ru, S.; Ni, L. B.; Wei, Y. G. *Chem. J. Chinese Universities* **2022**, *43*, 190 (in Chinese). (魏哲宇, 吴志康, 茹诗, 倪鲁彬, 魏永革, 高等学校化学学报, **2022**, *43*, 190.)
- [17] Yuan, Y.; Nie, T. Q.; Fang, Y. F.; You, X. R.; Huang, H.; Wu, J. J. *Mater. Chem. B* **2022**, *10*, 2077.
- [18] Zhang, Y. M.; Liu, Y. H.; Liu, Y. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1806158.
- [19] Xiao, X.; Huang, J. B. *Langmuir* **2024**, *40*, 15407.
- [20] Liu, K.; Ma, C.; Wu, T. Y.; Qi, W. L.; Yan, Y.; Huang, J. B. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2020**, *45*, 44.
- [21] Wang, Y. F.; He, L. L.; Ding, L. L.; Zhao, X. Y.; Ma, H.; Luo, Y. H.; Ma, S. S.; Xiong, Y. M. *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 5723.
- [22] Zhou, W. L.; Chen, Y.; Liu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1164 (in Chinese). (周维磊, 陈湧, 刘育, 化学学报, **2020**, *78*, 1164.)
- [23] Xu, W.; Liang, W.; Wu, W.; Fan, C.; Rao, M.; Su, D.; Zhong, Z.; Yang, C. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16677.
- [24] Samanta, S. K.; Ghorai, S. K.; Ghosh, S. J. *J. Photochem. Photobiol., A* **2013**, *252*, 145.
- [25] Zhang, W. J.; Chen, Y.; Zhang, S. P.; Tang, S. K.; Chen, X. Q.; Cui, G. Y. *C. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2018**, *28*, 1294.
- [26] Ribeiro, A. O.; Serra, O. A. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2010**, *67*, 281.
- [27] Lei, N. N.; Shen, D. Z.; Wang, X. F.; Wang, J.; Li, Q. T.; Chen, X. J. *Colloid Interface Sci.* **2018**, *529*, 122.
- [28] Dutta, R.; Kundu, S.; Sarkar, N. *Biophys. Rev.* **2018**, *10*, 861.
- [29] Adawiyah, N.; Moniruzzaman, M.; Hawatulaila, S.; Goto, M. *Med. Chem. Commun.* **2016**, *7*, 1881.
- [30] Prodius, D.; Mudring, A. V. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *363*, 1.
- [31] Yi, S. J.; Yao, M. H.; Wang, J.; Chen, X. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 27603.
- [32] Li, Q. R.; Yi, S. J.; Chen, X. *ACS Omega* **2019**, *4*, 9843.
- [33] Yi, S. J.; Wang, J.; Chen, X. *Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 20322.
- [34] Li, Q. R.; Song, S. H.; Feng, Z. Y.; Qiu, J.; Sun, M.; Chen, X. *Langmuir* **2020**, *36*, 2911.
- [35] Zhang, J. J.; Shen, X. H. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 1451.
- [36] Zhou, C. C.; Cheng, X. H.; Yan, Y.; Wang, J. D.; Huang, J. B. *Langmuir* **2014**, *30*, 3381.
- [37] Xiao, X.; Xu, Z. R.; Wang, W. K.; Sun, S. Y.; Qiao, Y.; Jiang, L. X.; Yan, Y.; Huang, J. B. *Langmuir* **2021**, *37*, 8348.
- [38] Wang, J.; Wang, T.; Hu, Y. M.; Zhang, X. N.; Ma, Y. Y.; Lv, H. M.; Xu, S. S.; Wang, Y. L.; Jiang, Z. K. *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 10979.
- [39] Guo, Y. W.; Liu, J.; Tang, Q. L.; Li, C. C.; Zhang, Y. Y.; Wang, Y.;

- Wang, Y. X.; Bi, Y. P.; Snow, C. D.; Kipper, M. J.; Belfiore, L. A.; Tang, J. G. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 6597.
- [40] Hao, Q.; Kang, Y. T.; Xu, J. F.; Zhang, X. *Langmuir* **2021**, *37*, 6062.
- [41] Shen, J. L.; Song, L. F.; Xin, X.; Wu, D.; Wang, S. B.; Chen, R. *Colloids Surf., A* **2016**, *509*, 512.
- [42] Kang, Y. T.; Cai, Z. G.; Tang, X. Y.; Liu, K.; Wang, G. T.; Zhang, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 4927.
- [43] Siva, S.; Nayaki, S. K.; Rajendiran, N. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *122*, 123.
- [44] Zhang, J. J.; Shen, X. H.; Wu, A. H.; Zhang, C. F.; Chen, Q. D.; Gao, H. C. *Sci. China: Chem.* **2010**, *53*, 2019.
- (Cheng, B.)