

一种聚集诱导发光(AIE)铜碘簇合物的合成及其在构筑长余辉发光材料中的应用

曾芃誉, 白冰, 兰佳琦, 刘园园*, 张宗培*, 李恺*

郑州大学化学学院, 郑州 450001

摘要: 设计了一个4学时的无机化学实验, 通过学习一种具有聚集诱导发光(AIE)特性的铜碘簇合物的合成及其在构筑长余辉发光材料中的应用, 使学生掌握无机簇合物合成、晶体生长等技能, 加深其对教材中配位化合物、簇合物、旋光异构体、杂化轨道等概念的认识与理解。同时, 将AIE和长余辉发光这些化学研究前沿热点引入本科实验教学, 通过有趣直观的化学现象, 激发学生的学习热情。结合课堂讲解、文献阅读, 引导学生探索化学现象背后的机理。本实验学时紧凑, 所需的试剂仪器简单、成本低廉, 适合在化学或相关专业的本科实验教学中推广。本实验符合教育部高等学校化学类专业教学指导委员会《化学类专业化学实验教学建议内容》关于“物质的合成与制备”中对于“簇合物”知识点的相关内容要求, 丰富了传统无机实验课程内容。

关键词: 聚集诱导发光; 团簇; 长余辉; 无机化学实验

中图分类号: G64; O6

Synthesis of an Aggregation-Induced Emission (AIE) Copper Iodine Cluster and Its Application in Building Long Afterglow Emission Material

Pengyu Zeng, Bing Bai, Jiaqi Lan, Yuanyuan Liu *, Zongpei Zhang *, Kai Li *

College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China.

Abstract: In this work, a 4-h inorganic chemistry experiment was designed. Herein, an aggregation-induced emission (AIE) copper iodine cluster was synthesized and used for the construction of long-afterglow emission material. Students can learn about the synthesis of cluster compound and the growth of crystal, and deepen the understanding of coordination compound, cluster compound, enantiomers, and hybrid orbital, among others. Meanwhile, by introducing AIE, which is a research hotspot, and long-afterglow emission, which is an interesting chemical phenomenon, the enthusiasm in learning of students will be aroused. Combining with classroom instruction and literature reading, students can also understand the mechanism behind the experiment. This experiment is compact, and the reagents and instruments used are simple and cost-effective, making it suitable for promotion in undergraduate experiment of chemistry or other related majors. This experiment fitted well with the requirement about “cluster compound” of “synthesis and preparation of compounds” in “chemical experiment teaching suggestions for chemistry majors,” which was issued by the national instruction committee of higher chemistry education of ministry of education. This experiment enriched the content of traditional inorganic chemistry experiment.

Key Words: Aggregation-induced emission; Cluster; Long afterglow emission; Inorganic chemistry experiment

收稿: 2022-10-26; 录用: 2022-12-30; 网络发表: 2023-02-09

*通讯作者, Emails: liuyuanyuan1234@zzu.edu.cn (刘园园); zhzp@zzu.edu.cn (张宗培); likai@zzu.edu.cn (李恺)

基金资助: 河南省高等教育教学改革研究与实践项目(2021SJGLX050, 2021SJGLX050); 郑州大学教学改革研究与实践项目(2022ZZUJG004, 2022ZZUJG037); 教育部产学合作协同育人项目

1 引言

配位化合物的结构和性能是无机化学教学中的重要内容。《普通高等学校本科专业类教学质量国家标准》“化学类专业知识体系和课程体系建议”中明确要求,“配位化合物”是必须掌握的内容^[1]。金属团簇是介于原子、分子与宏观物质之间的多核聚集体,是一类非常重要的配位化合物,通常具有优美的化学结构和独特的光电磁特性。金属团簇是关联宏观性质和物质微观结构的理想模型,对深刻认识和理解物质转化的规律具有重大意义,是当今化学研究的前沿热点之一^[2]。目前,许多高校的化学本科理论教学中,都已有金属团簇相关教学内容^[3,4]。

教育部高等学校化学类专业教学指导委员会《化学类专业化学实验教学建议内容》是指导各高校开展化学实验教学工作的重要参考依据。其中,“IV物质的合成与制备”的部分指出“簇合物”的制备是建议掌握的内容之一^[5]。然而,通过对国内十五所化学A类学科院校2016–2021年出版的《无机化学实验》和《基础化学实验》教材的调研发现,尚无与“簇合物”制备相关的教学实验。因此,新创一个以“簇合物”为主题的无机化学教学实验,引导学生了解和学习簇合物相关知识和制备方法,具有重要的意义。

在本实验中,我们结合文献报道的最新研究成果,设计了一个4学时的无机化学实验^[6],合成一种双膦配体保护的铜碘簇合物,由于其特征的聚集诱导发光(Aggregation-Induced Emission, AIE)特性,该配合物固体具有明亮的光致发光。进一步,将该铜碘簇合物掺杂进三苯基膦基质,得到一种具有长余辉发光特性的复合材料。通过对铜碘簇合物结构的分析,可以帮助学生更好地理解教材中关于配位化合物杂化轨道理论的相关知识,并学习卤素原子作为桥联配体存在的实例;通过对该配合物晶体的培养和形貌的观察,深化学生对教材中晶体微观结构和宏观结构间关系的认识;通过对铜碘簇合物发光性能以及铜碘簇合物与三苯基膦复合材料发光性能的对比,使学生了解一般光致发光和长余辉发光的区别,拓展其科学视野。本实验涉及称量、水浴加热、抽滤、显微镜的使用、沉淀的转移、洗涤、干燥等多种无机化学基本操作,锻炼了学生的实验操作能力。

本实验内容丰富,不仅包括配位化合物、晶体结构等化学基础知识,还涉及金属团簇化学、聚集诱导发光、长余辉发光等科学研究前沿问题。本实验所需的仪器简单、试剂成本低廉、操作紧凑、课时要求较短、具有良好的可拓展性,适于在化学或相关专业的本科实验教学中推广。此外,本实验现象明显,具有较强的趣味性,不但可以提高学生的知识水平和专业素养,也可以培养其对专业的兴趣和热爱。

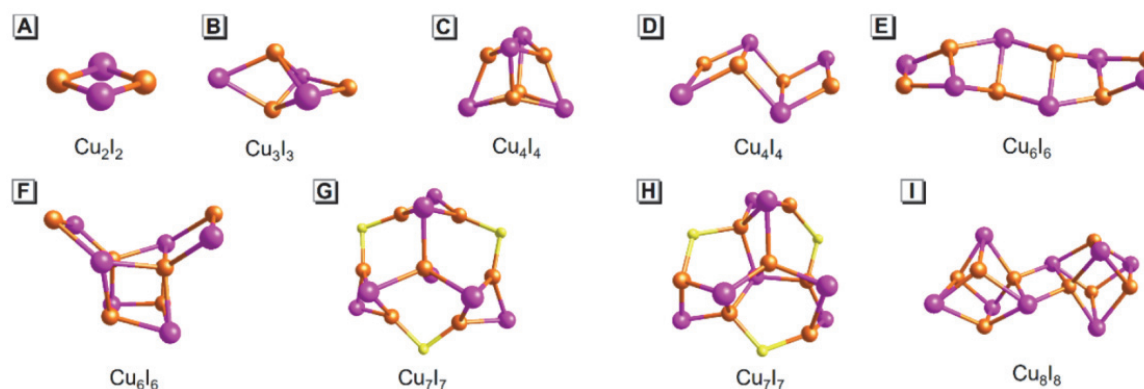
2 实验部分

2.1 实验背景

2.1.1 铜碘簇合物

团簇化合物简称簇合物,王广厚院士在《团簇物理学》一书中指出,“团簇是由几个乃至上千个原子、分子或离子通过物理或化学结合力组成的相对稳定的微观聚集体,其物理和化学性质随所含原子数目而变化,是介于原子、分子与宏观固体物质之间的物质结构的新层次”^[7]。金属团簇是一类常见且非常重要的团簇材料,由于金属离子通常不能稳定地聚集在一起,需要不同的配体辅助方能形成稳定的簇合物。因此,金属团簇也是一类极为重要的配位化合物,对于金属团簇的制备和性能研究,是当今无机化学研究的前沿热点之一。

铜碘簇合物是一类重要的金属团簇材料,通过由配体稳定的亚铜离子(Cu^+)和碘负离子(I^-)相连组成。其中铜具有 d^{10} 满壳层电子结构,常常表现出优异的发光性能。碘作为桥联配体与铜相配合,形成结构各异的铜碘簇分子(图1)^[8]。本实验中,通过2,2'-双(二苯基膦基)-1,1'-联萘(2,2'-bis(diphenylphosphaneyl)-1,1'-binaphthalene, BINAP)配体与碘化亚铜结合,得到一种具有 Cu_2I_2 核心的铜碘簇合物分子(图1A)。

图1 部分已报道的铜碘簇的核心结构(略去其他配体)^[8]

2.1.2 光致发光和长余辉发光

分子的光致发光过程可以用雅布朗斯基发光能级图进行说明(图2)。在分子吸收光的过程中,光子将能量转移给分子,使得分子中的电子从较低的能级跃迁至较高能级,形成激发态分子。电子从分子的第一激发单重态(S_1)回到基态(S_0)的过程中,会产生辐射跃迁(即荧光)和非辐射跃迁。非辐射跃迁则伴随着振动松弛、内转化等过程,导致激发态能量以热能的形式传递给周围介质。具有AIE特性的分子由于特殊的分子结构,在聚集状态下可以有效限制非辐射跃迁的发生,得到较高的发光效率^[9]。除了以上过程,少数分子在激发态还可以通过隙间窜越过程,将激发态电子转移至第一激发三重态(T_1),从该状态回到基态时产生的发光,即为磷光。磷光相对于荧光来说具有较长的发光寿命。长余辉发光是一种特殊的光致发光,指的是光源激发下,材料发出可见光的同时,将获得的部分光能储存起来,在激发停止后,以光的形式将能量缓慢释放出来的现象。具有长余辉发光性能的材料多为磷光材料。由于激发态自旋禁阻以及三线态对水、氧、温度等因素敏感的原因,多数物质难以表现出磷光特性,而在室温下、空气中能表现出长余辉发光材料更是难得。如何使物质具有长余辉发光性能,开发其在印刷防伪、应急显示、时间分辨成像等领域的应用,成为当今化学研究的前沿热点之一^[10]。

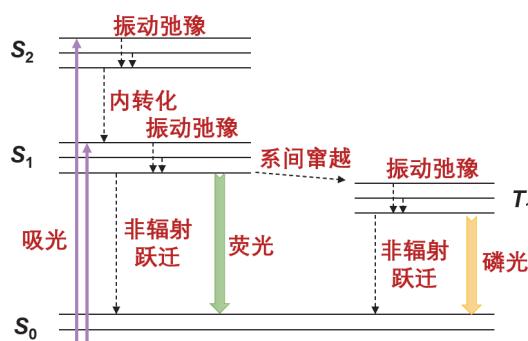


图2 雅布朗斯基发光能级图

在本实验中,利用铜碘簇合物分子作为添加剂加入三苯基膦固体基质中,通过形成“三苯基膦-铜碘配合物”离子对发光中心,促进三苯基膦发生系间窜越,产生具有超长寿命的长余辉发光,其肉眼可见的延迟发光可达数秒甚至数十秒。

2.2 试剂

本实验中所采用的试剂包括BINAP、碘化亚铜、三苯基膦、无水乙醇、乙腈、二氯甲烷,均为分析纯试剂,采购自中华试剂网。

2.3 仪器

本实验所采用的仪器和材料, 非特别注明均为本科教学实验常规仪器和材料。烧杯(100 mL)、三角瓶(50 mL)、温度计、玻璃棒、点滴板、布氏抽滤漏斗、抽滤瓶等采购自宏丰化玻仪器有限公司。IKA RCT basic package磁力加热搅拌器、津腾GM-0.5B隔膜真空泵、TANK007紫外手电筒(365 nm)、上光PXS-B2040体视显微镜、叶拓101-3A恒温鼓风烘箱、JY2002台秤(感量0.01 g)等。

2.4 实验步骤

2.4.1 铜碘簇的合成(1.5学时)

分别称取0.14 g CuI和0.47 g BINAP置于两个不同的三角瓶中。在装有CuI的三角瓶中加入15 mL乙腈, 搅拌5 min至溶解完全。在装有BINAP的三角瓶中加入5 mL二氯甲烷, 搅拌5 min至溶解完全。此时, 得到两种无色透明澄清溶液。将两种溶液迅速混合后, 室温下静置反应20 min, 可以观察到溶液中逐渐出现黄色块状晶体。抽滤, 用30 mL乙醇洗涤得到的晶体, 将晶体转移至表面皿中, 利用显微镜观察所得样品的均一度以及晶体的形貌。将所得晶体放入60 °C烘箱中干燥10 min, 称量, 计算产率。

2.4.2 铜碘簇掺杂的三苯基膦的合成(1学时)

称取5 g三苯基膦置于三角瓶中, 加入15 mL乙醇和0.05 g铜碘簇晶体, 65 °C水浴中加热搅拌15 min至固体完全溶解。自然冷却至室温, 观察晶体生长过程。抽滤, 得到铜碘簇掺杂的三苯基膦样品。

2.4.3 样品发光性能的观察(0.5学时)

分别将铜碘簇合物和铜碘簇合物掺杂的三苯基膦置于点滴板上, 用紫外手电筒照射样品, 观察物质的发光情况。关掉紫外手电筒, 观察对比两种物质的发光情况, 了解光致发光和长余辉发光的区别与联系。

3 结果与讨论

3.1 铜碘簇的合成

无机化学实验中, 晶体的培养与生长是一项重要的实验技术, 常用的方法包括直接生长法、溶剂挥发法、溶剂扩散法、水热法等。本实验采用的是其中最为简单的直接生长法, 即在合成过程中直接生长成为晶体, 该方法需要样品本身具有良好的可结晶性。对于本实验来说, 为了取得形貌优良的配合物晶体, 有以下要点需注意。首先, CuI和BINAP应完全溶解后再进行混合, 如果溶解不完全, 会导致在晶体生长过程中产生包覆现象, 降低样品纯度, 或者产生大小不一的簇合物产品; 其次, 由于铜碘簇合物的溶解性较差, 容易在溶液中快速析出, 因此需要迅速将两种原料液进行混合, 避免反应物局部过浓, 析出大颗粒的粉末样品; 第三, 在反应过程中, 不要对体系进行扰动, 方可得到形貌良好的高质量配合物晶体, 这也是所有晶体制备方法中都需要注意的一点。图3展示了在静置条件和搅拌条件下得到配合物的形貌差别, 从中可以看出, 静置条件下得到的样品为外观规则晶体, 而搅拌条件下得到的样品为粉末样品。

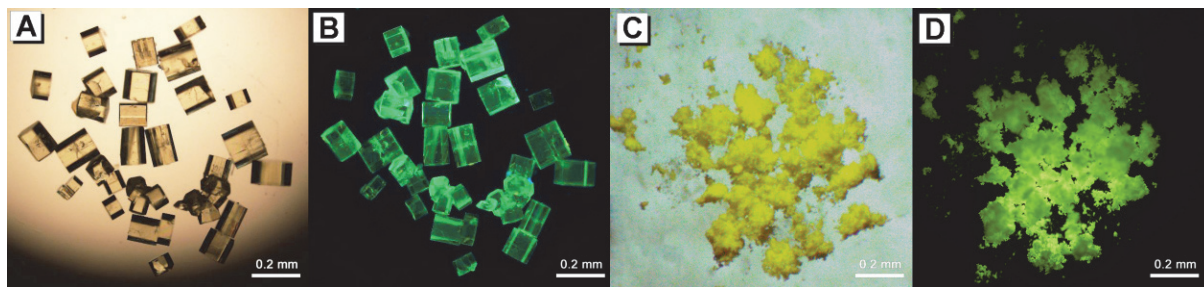


图3 静置条件下得到的产品形貌(A和B)及搅拌条件下得到的产品形貌(C和D)

电子版为彩图

本实验所合成的铜碘簇合物为六方晶系,其晶胞参数如表1所示。通过显微镜可以观察到所得的晶体为六棱柱体,截面为规则的正六边形,这与该化合物的晶胞结构相符合。此外,通过晶胞参数、分子量和晶体密度等数据,学生可以对每个晶胞中所含有的铜碘簇合物分子的数量进行计算练习,进一步加深对教材知识的掌握。

表1 铜碘簇合物的晶胞参数

参数	
分子式	$C_{88}H_{64}Cu_2I_2P_4$
分子质量	$1626.28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
晶系	六方晶系
空间群	$P6_3$
晶胞参数	$a = b = 25.9178 \text{ \AA}^*$, $c = 18.7907 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$
晶胞体积	$10931.3 \text{ \AA}^3$
晶体密度	$1.48217 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

*1 $\text{\AA} = 0.1 \text{ nm}$

3.2 铜碘簇掺杂的三苯基膦的合成

在此步反应中,铜碘簇合物的用量非常少,其目的是为了在三苯基膦基质中引入“三苯基膦-铜碘配合物”离子对发光中心,促进长余辉发光的产生(图4)^[6]。由于相关机理较为复杂,在实际授课中,可引导学生查阅文献原文,对相关知识进行学习讨论,作为教材知识的拓展。合成中采用的掺入方法是在乙醇中溶解原料后,搅拌一段时间,让两种物质充分混合后冷却析出。在此过程中,学生可以清晰地观察到铜碘簇掺杂的三苯基膦晶体从无到有并逐渐长大,对晶体生长的过程产生直观的认识。

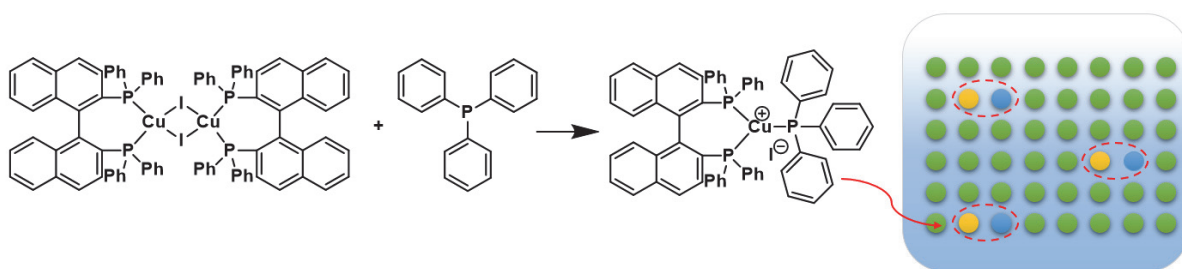


图4 铜碘簇掺杂的三苯基膦长余辉发光产生的机理^[6]

3.3 样品发光性能的观察

如图5所示,在紫外光照射下,铜碘簇合物和铜碘簇合物掺杂的三苯基膦表现出绿色发光,而三苯基膦本身不发光;当紫外光撤去后,铜碘簇合物的发光立刻消失,而铜碘簇合物掺杂的三苯基膦的发光则持续了数秒。通过该实验,学生可以非常直观地区分无发光的物质(三苯基膦)、有光致发光的物质(铜碘簇合物)以及有长余辉发光的物质(铜碘簇合物掺杂的三苯基膦)的发光性能,了解它们的差别。

3.4 本实验与教材知识的衔接

作为一个无机化学实验,本实验适合在学生学习了配位化合物和晶体相关章节内容后进行开设。其中涉及到了一些教材中的重要知识点,可以通过实验加深学生对相关知识的理解。首先,铜碘簇

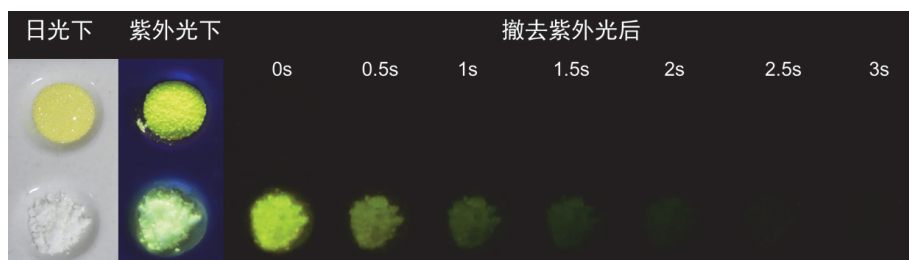


图5 光致发光性能对比

上：铜碘簇合物；下：铜碘簇合物掺杂的三苯基膦

电子版为彩图

合物结构中，一价铜离子采用的是 sp^3 杂化方式，两个碘负离子作为桥联配体将一价铜离子连接起来，形成一个 Cu_2I_2 的核心，BINAP配体中两个磷原子的孤对电子填入一价铜离子的 sp^3 杂化轨道中，与两个碘负离子形成四面体结构(图6A)。通过该结构的分析，可以帮助学生更好地理解杂化轨道的相关知识，学习卤素原子作为桥联配体存在的实例。其次，本实验通过对铜碘簇合物晶体结构的观察以及与其晶胞结构的对比，帮助学生了解晶体材料宏观结构和微观结构间的联系，对理论课中相关问题产生更加直观的认识(图6B)。第三，通过对铜碘簇合物立体构型的分析，可以加深学生对配合物旋光异构的理解。如图6C所示，BINAP有R和S两种不同构型，因此理论上来说，利用不同BINAP配体合成的铜碘簇合物将有三种不同的旋光异构体。根据文献报道，用消旋的BINAP配体合成的铜碘簇合物为立方晶体，与本实验采用单一手性BINAP所得的六方晶体不同。这些例子是对教材中相关内容的很好补充，有助于拓展学生的知识面、加深对相关问题的理解。

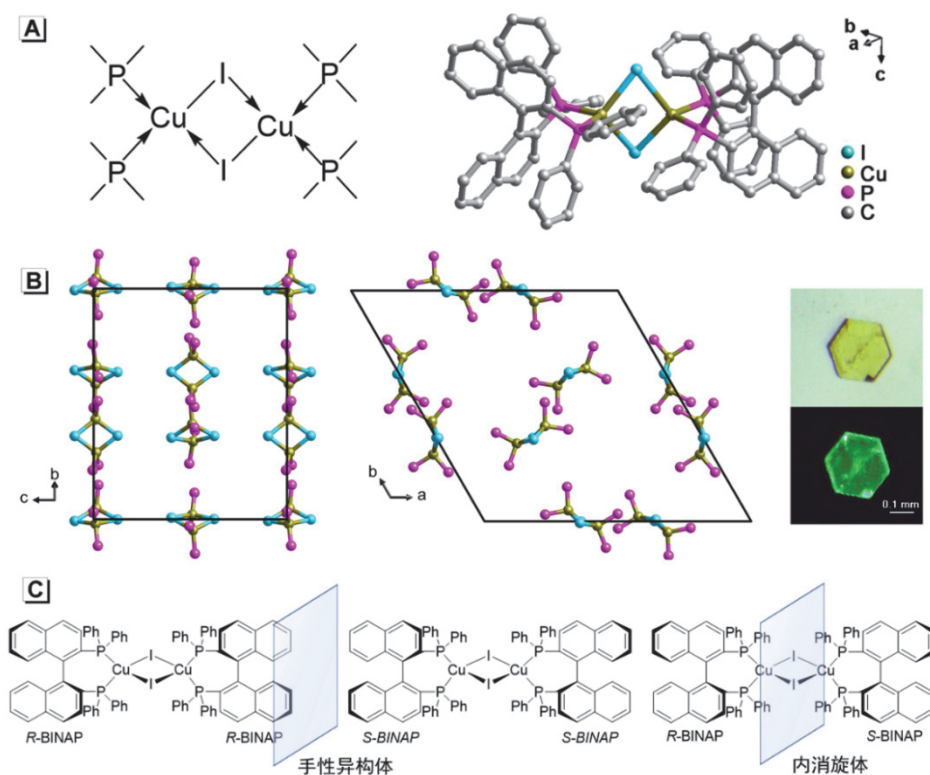


图6 本实验与教材知识的衔接

(A) 配合物中原子的配位模式；(B) 六方晶胞的结构和晶体的宏观形貌(未显示碳原子、氢原子)；

(C) 铜碘簇合物的三种不同异构体

电子版为彩图

3.5 实验技能的掌握

本实验的各种操作, 紧扣教育部高等学校化学类专业教学指导委员会《化学类专业化学实验教学建议内容》的要求, 包括样品的称量、水浴加热、抽滤、显微镜的使用、沉淀及其转移、洗涤、干燥等操作。

3.6 本实验的课堂安排

本实验由一个学生单独完成, 总时长设计为4课时, 其中课前讲解1课时, 实验操作3课时。实验安排紧凑。具体课堂安排如表2所示。

表2 本实验的课堂安排

序号	用时	操作	具体步骤
1	45 min		课前讲解
2	5 min	称量	分别称取0.14 g CuI和0.47 g BINAP置于两个不同的三角瓶
3	5 min	溶解	在装有CuI的三角瓶中加入15 mL乙腈, 搅拌5 min至完全溶解
4	5 min	溶解	在装有BINAP的三角瓶中加入5 mL二氯甲烷, 搅拌5 min至完全溶解(过程中注意盖上表面皿, 如有溶剂挥发需补加溶剂至5 mL)
5	20 min	晶体生长	两种溶液迅速混合后, 室温下静置反应20 min
6	5 min	抽滤	抽滤, 用30 mL乙醇洗涤得到的晶体, 将晶体转移至表面皿中
7	10 min	烘干	将所得晶体放入60 °C烘箱中干燥
8	5 min	称量	从烘箱中取出样品, 称量
9	5 min	观察形貌	用显微镜观察所得样品的均一度以及晶体的形貌
10	5 min	称量	称取5 g三苯基膦置于三角瓶中, 加入15 mL乙醇和0.05 g铜碘簇晶体
11	15 min	合成	65 °C水浴中加热搅拌15 min至固体完全溶解
12	15 min	观察现象	自然冷却至室温, 观察晶体出现的过程
13	5 min	过滤	过滤, 收集得到的白色固体
14	5 min	样品准备	分别将铜碘簇合物、三苯基膦和铜碘簇合物掺杂的三苯基膦置于点滴板
15	5 min	观察现象	用紫外手电筒照射样品, 观察三种物质的发光情况。关掉紫外手电筒, 观察三种物质的发光情况, 了解光致发光和长余辉发光的区别与联系
16	10 min	数据整理和分析	计算合成实验的产率。根据教师提供的晶体参数, 计算每个晶胞中配合物的数量
17	15 min	清洗仪器	产物回收, 废液回收, 仪器清洗整理
总时长	180 min		

以上实验所需时间均为多次实验得出的平均数据, 具体实验时间可以根据实验现象进行调整

3.7 本实验的成本和可拓展性

本实验所需的全部仪器都是本科实验教学常规仪器, 对设备要求低, 适于在不同层次、不同实验条件的院校开展。本实验采用试剂的用量和成本如表3所示。从中可以看出, 完成每组实验的试剂成本不超过15元/人, 成本低廉, 易于推广。

表3 本实验涉及的试剂用量和成本*

试剂	价格	用量	成本	试剂	价格	用量	成本
BINAP	20元/g	0.47 g	9.4元	乙腈	50元/500 mL	15 mL	1.5元
碘化亚铜	1元/g	0.14 g	0.14元	二氯甲烷	25元/500 mL	5 mL	0.25元
三苯基膦	0.3元/g	5 g	1.5元	乙醇	15元/500 mL	50 mL	1.5元
总计	14.29元						

*成本估算依据中华试剂网(<https://www.labgogo.com/>)和国药试剂网(<https://www.reagent.com.cn/>)采购价格

此外,本实验还具有良好的可拓展性,在有条件的学校,可以进一步将本实验从4学时无机化学实验拓展为6学时综合化学实验。例如,在合成铜碘簇合物后,可以结合仪器分析实验手段,通过原子吸收、粉末X射线晶体衍射等手段,进一步分析化合物的组成和纯度。图7展示了学生合成的簇合物样品的粉末X射线晶体衍射图和理论模拟图谱的比较,可以看出,学生实验中获得的样品具有良好的晶相纯度。

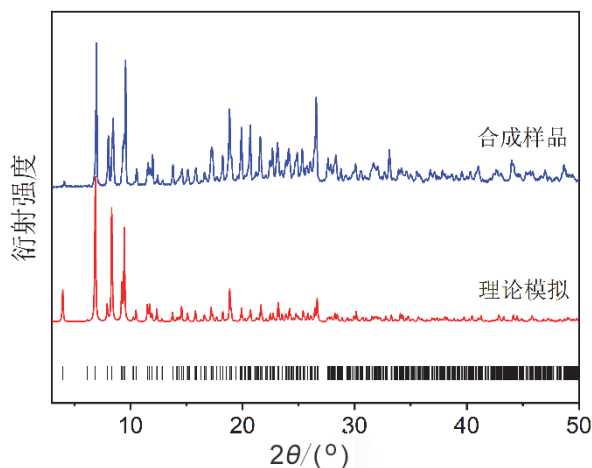


图7 学生合成的簇合物样品的粉末X射线晶体衍射图和理论模拟图谱的比较

4 教学实践

目前,本实验已经在我校化学专业大一年级无机化学实验课中成功开展,6个教学班180余名学生完成了本实验。实验效果良好,绝大多数学生都在4学时内顺利得到了目标产物,并观察到了预期的实验现象。该实验得到了学生们的积极反响,在实验教学过程中,亦反映出一些问题,帮助我们对本实验进行了进一步优化:

1) 在无机化学实验中,学生通常用水洗玻璃仪器。部分学生一味追求实验速度,未将玻璃仪器烘干,使得加入乙腈或乙醇时,有机溶剂被容器内残留的水稀释,降低了碘化亚铜或三苯基膦的溶解性,导致产率降低甚至实验失败。因此,在后续的实验课中,任课教师对玻璃仪器的干燥处理进行了强调。

2) 部分学生在加入二氯甲烷溶解BINAP配体时未盖表面皿,由于天气炎热,在溶解的过程中二氯甲烷挥发,导致溶解效果不佳,影响了最终的实验结果。因此,在后续的实验课中,我们加入“过程中注意盖上表面皿,如有溶剂挥发需补加溶剂至5 mL”的要求。

3) 由于称量配体和碘化亚铜时学生比较集中,原先配置的4台台秤出现了排队时间较长的问题。因此,在后续的实验课中,我们将实验室台秤加配到8台,平均4个学生1台,有效缓解了称量排队时间较长的现象,确保了实验的有序顺利进行。

此外,在进一步的教学工作中,我们将尝试分组教学,将现有的一人一组,改为两人一组,分别采取静置合成和搅拌合成的方法制备铜碘簇。通过对比,让学生更加直观地认识到不同合成条件对产物形貌的影响。

5 结语

本实验紧扣无机化学课程教学内容要求,设计了一个4学时的无机化学实验。学生通过两步合成,得到一种双膦配体保护的铜碘簇合物并将其掺杂于三苯基膦基质中,获得具有长余辉发光特性的复合材料。通过该簇合物的合成,掌握称量、水浴加热、抽滤、显微镜的使用、沉淀及其转移、

洗涤、干燥等多种无机实验基本操作。学习簇合物、光致发光、长余辉发光等化学概念,了解化学发展前沿理论。本实验所需的试剂仪器简单、成本低廉、操作紧凑、课时要求较短、具有良好的可拓展性,适于在化学或相关专业的本科实验教学中推广。此外,本实验现象明显,具有较强的趣味性,通过本实验不但可以提高学生的知识水平和专业素养,也可以培养其对专业的兴趣和热爱。本实验在教学过程的各个环节中,落实“以学生为中心”的基本理念,引导学生积极思考、独立查阅文献资料、发现问题和解决问题,从而培养其创新意识、创新能力和科学思维。

6 创新性/特点/特色声明

- (1) 将化学发展前沿理论与无机实验教学相结合,填补了簇合物相关教学实验的空白。
- (2) 具有试剂仪器简单、成本低廉、课时要求较短的特点,易于推广普及。
- (3) 实验现象明显、趣味性强,有利于培养学生对化学专业的兴趣和热爱。

参 考 文 献

- [1] 教育部高等学校教学指导委员会. 普通高等学校本科专业类教学质量国家标准(上册). 北京: 高等教育出版社, 2018.
- [2] Kang, X.; Li, Y. W.; Zhu, M. Z.; Jin, R. C. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 6443.
- [3] 宋天佑, 程鹏, 徐家宁, 张丽荣. 无机化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2019.
- [4] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2020.
- [5] 2013–2017年教育部高等学校化学类专业教学指导委员会. 大学化学, **2017**, *32* (8), 1.
- [6] Liang, X.; Luo, X. F.; Yan, Z. P.; Zheng, Y. X.; Zuo, J. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 24437.
- [7] 王广厚. 团簇物理学. 上海: 上海科学技术出版社, 2003.
- [8] Troyano, J.; Zamora, F.; Delgado, S. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 4606.
- [9] 李恺, 卢会杰, 李媛媛, 臧双全, 唐本忠. 大学化学, **2020**, *35* (1), 53.
- [10] Zhang, T.; Ma, X.; Wu, H. W.; Zhu, L. L.; Zhao, Y. L.; Tian, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11206.