

从柔到刚——配位聚合物“夜明珠”

廖虹伊, 梁振羽, 黄铭骏, 朱自强, 叶嘉文*, 陈玲*

五邑大学生物科技与大健康学院, 广东 江门 529020

摘要: 开发新型有机/配合物长余辉材料, 并通过研究其结构与性质的关系, 来提高长余辉性能, 是当前的研究热点。本实验涉及一种铜碘簇配位聚合物(CuIU), 其存在立方(C, Cubic)和三方(T, Trigonal)相。虽然二者的分子式相同, 但由于结构框架的结晶方式不同, 导致较刚性的T-CuIU具有明显的长余辉性质, 而柔性的C-CuIU则没有。合成过程在盐溶液中常温进行, 条件温和, 仅需简单的搅拌、离心、干燥等操作就能完成, 适合在本科生实验中推行。其中, 短时间搅拌反应得到的是C-CuIU, 而长时间搅拌得到的是T-CuIU。C、T两相的转化容易控制, 二者的余辉差别肉眼可观察。通过引入结构模型教具、荧光墨水、丝网印刷等可进一步提高课程的生动性与趣味性。该实验有助于学生了解金属簇配合物的合成方法, 认识配合物结构与性质之间的深刻联系。同时, 实验还融合了X射线粉末衍射仪、荧光仪、热重分析仪等科研仪器的操作, 具有较好的科教融合效果。

关键词: 配位聚合物; 长余辉; 结构与性质; 科教融合; 防伪油墨

中图分类号: G64; O6

From Flexible to Rigid: The Coordination Polymer Based “Night-Shining Pearl”

Hongyi Liao, Zhenyu Liang, Mingjun Huang, Ziqiang Zhu, Jiawen Ye*, Ling Chen*

School of Biotechnology and Health Sciences, Wuyi University, Jiangmen 529020, Guangdong Province, China.

Abstract: To develop new long afterglow luminescent materials based on organics or coordination compounds, and improve the long afterglow performance through studying the relationship between the molecular structures and properties becomes one of the hot research topics currently. This experiment is mainly related to the Cu(I)-iodide cluster-based coordination polymer (CuIU). There are two phases for CuIU, C-CuIU and T-CuIU crystallized in the cubic and trigonal space groups, respectively. Though the molecular formulas of C- and T-CuIU are same, T-CuIU displays much better long afterglow property than C-CuIU. The synthesis of CuIU is performed in NaI aqueous solution at room temperature under gentle environment. The whole experiment is carried out through easy stirring, centrifugation and drying operations, which is appropriate for undergraduate laboratory teaching. The product obtained by short stirring time is verified as C-CuIU, while that with long stirring time is verified as T-CuIU. The transformation between C and T is easily controlled and they display notably different lifetimes. The plastic models of these two structures, preparation of luminescent ink and silk-screen printing are also introduced in teaching to further improve the vividness and interest of the course. This experiment is helpful for students to understand the synthesis method of metal cluster compounds and the deep relation between structures and properties in coordination compounds. Meanwhile, the experiment involves the operations of X-ray powder diffractometer, spectrofluorometer and thermal gravimetric analyzer, which promote the science and education integration in the teaching process.

Key Words: Coordination polymers; Long afterglow; Structures and properties;
Science research and education integration; Anti-counterfeit printing ink

收稿: 2022-10-12; 录用: 2022-12-11; 网络发表: 2023-03-09

*通讯作者, Emails: wyuchemyjw@126.com (叶嘉文); wyuchemcling@126.com (陈玲)

基金资助: 国家自然科学基金青年项目(21901189, 22101211)

1 引言

长余辉现象最早出现在无机材料,与普通的荧光材料不同,在移除激发光照射后,长余辉材料仍能保持一段时间的发光^[1],如夜明珠等。普遍认为,当某种物质的发光寿命 $\geq 0.1\text{ s}$,即认为其具有长余辉性质^[2]。但一般的长余辉材料需要使用高温或者溶胶-凝胶合成,具有操作复杂和较大的安全问题,不适合在本科实验教学中推广^[3]。长余辉材料在照明、X射线检测^[4]、生物成像^[5]、信息加密^[6]、防伪^[7]等方面均有重要的应用。有机和配合物长余辉材料的结构多变、容易调控。研究化合物结构与长余辉性能的关系,具有重要的意义^[8]。目前已报道的大部分有机和配合物的长余辉机制都过于复杂,本科生接受这些知识是有较大难度的。采用较简单的化学模型和联系实际应用,可以增大学生对相关知识的理解力和提高他们的学习兴趣。

由于各种配合物材料在光学、能源、生物、医药等领域展现出巨大应用潜能,逐渐成为化学与其他相关交叉学科的研究热点^[9]。其中,长余辉配位聚合物材料的研究虽然起步较晚,但它可以弥补纯无机、有机材料的一些缺陷,具有结构可调、发光中心设计性强、性质稳定等优点,被认为是非常有前景的多功能长余辉发光材料^[10]。本实验涉及的金属簇配位聚合物(通过配位键,从一、二、三维无限连接的配合物),合成简便,反应条件绿色温和,在盐水溶液中室温搅拌即可得到,且仅需通过控制搅拌时间,便可得到同质异构的两种配合物,两者具有相同的分子式和结构连接单元,但连接方式不同,造成整个结构刚柔性不同。在紫外灯下,两者的荧光颜色相近。但关闭紫外灯后,余辉持续时间却相差甚远。实验过程由合成、提纯、表征、性质测试等几方面组成。产物性质稳定,可以制成用于书写的荧光墨水或用于印刷的油墨,得到初步的防伪产品。本实验的设计致力于在本科教育中建立一定的桥梁作用,将教学、科研和应用三个方面融合起来。三者的具体联系见图1。在本科实验课程中引入长余辉配位聚合物相关内容,一来,可以让学生掌握配位聚合物的合成和表征方法,初步知悉长余辉材料的性质研究手段。二来,通过结构分析和实验测试,并将化学问题简化为拓扑学和框架刚柔性的问题,可以使学生了解实验教学中渗透的自然科学研究方法,树立辩证唯物主义世界观,学会“透过现象看本质”,认清化学问题的本源,有助于他们了解学科前沿,激发学习兴趣,进行初步的科研训练。将产物制作成防伪油墨,并进行丝印,得到初步产品,是“学以致用”的初探索,有利于培养学生的品牌意识。

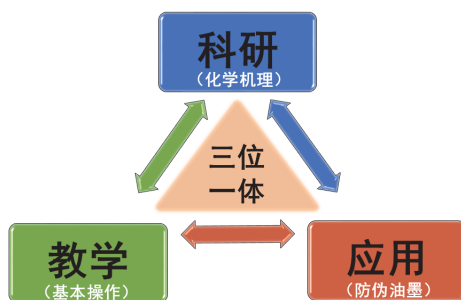


图1 课程设计思路

2 实验部分

2.1 实验原理

2.1.1 分子光致发光原理

分子被光激发后,电子云会从较低能量的状态(基态, S_0)跃迁到较高能量的状态。若电子云在跃迁过程中自旋方向没有变化,则生成的就是单重激发态(S_n)。在大部分情况下,又由于 S_n 之间的振动能级重叠,使得高级激发态的分子发生振动弛豫及内转化很快跃迁至能量最低的 S_1 。如果电子在跃迁过程中发生自旋方向的变化,可转变为三个电子自旋方向相同的三重态(T_n)。 T_n 也会通过振动弛豫

变成 T_1 。不稳定的激发态电子云非常容易通过辐射跃迁或非辐射跃迁的方式变到 S_0 的电子云。这个过程中发射荧光($S_1 \rightarrow S_0$)和磷光($T_1 \rightarrow S_0$)。因为荧光发射过程是自旋允许的,所以荧光发射的反应速率很大。而磷光发射过程是自旋禁止的,故磷光发射持续时间较长。若 T_1 继续弛豫生成能量更低更稳定的三线态 T_1^* ,就有可能产生寿命非常长的长余辉发光。图2为分子内发生的光物理过程的示意图。通过分子间相互作用,可以提高晶态化合物整体的刚性,从而使得长余辉的性能显著提高^[11]。

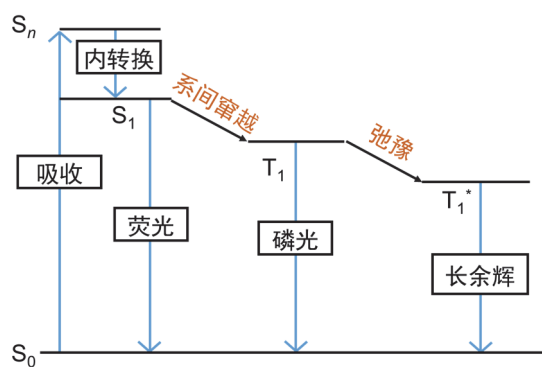


图2 分子被激发-发光过程的电子跃迁示意图

2.1.2 铜碘簇合物反应原理及结构

本实验涉及的配合物合成路径如图3所示,虽然CuI不溶于水,但可以溶于碘化钠水溶液中,这是因为 I^- 离子可以与CuI形成络合物离子 $[CuI_2]^-$ 。由于六亚甲基四胺的配位能力比 I^- 强,所以在接下来的反应中取代了 $[CuI_2]^-$ 中的部分 I^- ,进而与 Cu^+ 离子配位,形成中性的框架 $[Cu_6I_6(HMTA)_2]$ (简称为CuIU,其中HMTA为六亚甲基四胺)。

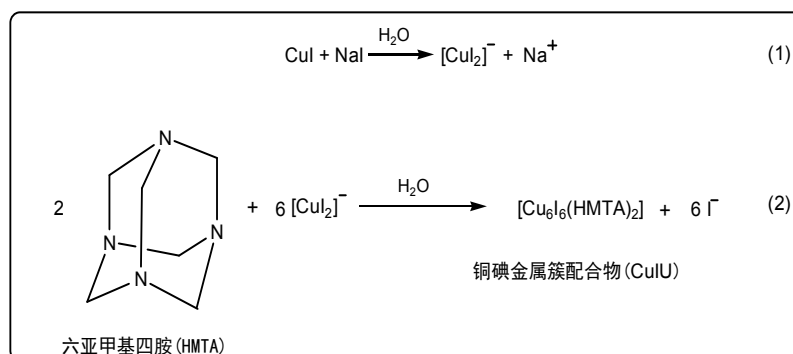


图3 CuIU的合成原理

CuIU是由HMTA分子和 $[Cu_6(\mu_3-I)_6]$ 团簇相互连接形成(图4)。该配合物在254 nm紫外灯下发橙黄色的磷光,主要源于簇中心的Cu和I原子。HMTA分子中没有芳环等共轭体系,对配合物发光无贡献。在CuIU中,存在一对同质多晶体,一为立方相(C, Cubic),一为三方相(T, Trigonal)。其中, $[Cu_6I_6]$ 簇附近空洞比较多,所以它可以是无序的,也就是在晶格中,方向是不确定的。当 $[Cu_6I_6]$ 簇的位置完全不确定时,这个框架就结晶于立方晶系;而当 $[Cu_6I_6]$ 簇的位置完全确定时,这个框架就结晶于三方晶系。将四配位的HMTA简化为正四面体,将六配位的 $[Cu_6I_6]$ 簇简化为八面体,即可得到两者的拓扑图(图4)。可以看出,在C相中,整个框架非常疏松,缺陷随机出现,所以柔性很大。而在T相中,整个框架织成了一张结实的二维网,故结构具有较大刚性。

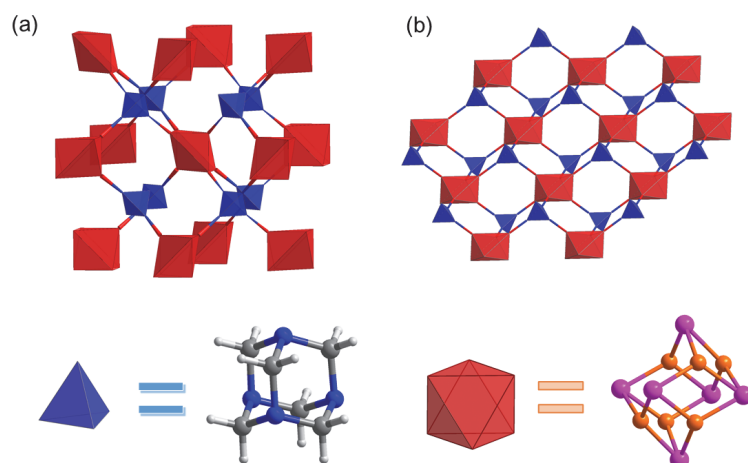


图4 金属簇(红色块体)与HMTA(蓝色块体)连接形成的拓扑图

(a) C相; (b) T相

图下方蓝色、灰色、白色、橙色、紫红色圆球分别表示N、C、H、Cu、I原子; 电子版为彩图, 下同

2.2 试剂或材料

无水乙醇、碘化亚铜、碘化钠, 均为分析纯(AR), 购于上海阿拉丁生化科技有限公司; 去离子水(自制); 六次甲基四胺, 分析纯(AR), 购于广州化学试剂厂。丝网印刷的透明光油与稀释剂, 购于深圳市荣彩油墨有限公司; 丝网规格: 300目。

2.3 仪器和表征方法

20 mL玻璃样品瓶, 15 mL塑料离心管, 10 mm磁力搅拌子, 60 mm玛瑙研钵, 称量纸, 荧光比色皿, 均为市售, 购自锂阁公司; 10 mL量筒, 1 mL胶头滴管, 均为市售, 购自四川蜀玻(集团)有限责任公司。X射线粉末衍射用硅板, 购自理学公司。本实验的所有合成、测试操作, 均在常温常压中完成。其他仪器如表1所示。

表1 主要使用仪器

名称	型号	生产厂家	名称	型号	生产产家
分析天平	SQP	德国赛多利斯	荧光光谱仪	FLS1000	英国爱丁堡
磁力搅拌器	MR Hei-Tec	德国海道夫	真空干燥箱	DZF-6020	中仪国科
离心机	TG-16	蜀科	热重分析仪	Netzsch TG 209	德国耐驰
手提紫外灯	WFH-204B	齐威	X射线衍射仪	MiniFlex600	日本理学

2.4 实验步骤/方法

2.4.1 CuIU的合成

样品1: 称取6.00 g NaI、0.19 g CuI, 加入20 mL玻璃瓶中, 并继续加入约5.0 mL去离子水, 放入一个10 mm的磁力搅拌子, 加盖, 超声至NaI、CuI完全溶解, 得溶液a。称取0.28 g HMTA, 加入20 mL玻璃瓶中, 并继续加入约1.5 mL去离子水, 小心摇晃瓶身至HMTA完全溶解, 得溶液b。溶液a保持磁力搅拌, 用胶头滴管取溶液b, 逐滴加到溶液a中, 滴加完即可停止反应(过程约10 s)做下一步处理。

样品2: 第2组实验的操作和样品1类似, 只是滴加完溶液b之后, 继续保持搅拌反应, 时间为4 h。

2.4.2 CuIU的提纯

在向溶液b滴入溶液a的过程中, 液体逐渐变得浑浊, 最后整体呈现乳白色悬浊液, 停止搅拌后, 将上述得到的样品转移至15 mL离心管中, 离心, 倾倒上层清液。接着分别用碘化钠水溶液(浓度约

为 $1\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 用来除去过量的CuI)和去离子水(用来除去过量的NaI和HMTA)洗涤并离心, 分别洗涤三次后可得到较纯净样品。为了加快干燥速度, 最后可用适量乙醇洗涤一下产品, 随后将两个样品在室温下抽真空30 min, 即可得到干燥后的固体产物。固体产物呈乳白色或浅黄色。

2.4.3 CuIU的表征

分别将样品1和2置于研钵中进行研磨, 研磨好的粉末样品转移至硅板上, 压平。小心将其装入X射线粉末衍射仪工作台, 设置 2θ 角范围为 5° – 35° , 扫描速度为 $10.0 (^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$, 步宽为 0.01° , 进行测试, 得到X射线粉末衍射(powder X-ray diffraction, PXRD)图谱, 将测试得到的谱图与标准谱图进行对比。

2.4.4 热重量分析

将5 mg左右样品放入热重分析仪中, 在氮气保护下, 以 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温进行热重量分析。

2.4.5 光致发光性质测试

在254 nm紫外光下, 观察样品1和2的发光状况。关闭紫外灯, 观察其余辉现象。注意! 观察荧光时要带上护目镜。使用荧光光谱仪, 分别设置激发波长为254和302 nm, 扫描范围为400–800 nm, 测试样品1和2的发射光谱。通过发射光谱确定其最大发射波长, 将最大发射波长改为动力学测试的检测波长, 测试时间为300 s, 光照50 s后关闭激发快门, 测试样品1和2的时间依赖的发射强度图。

2.4.6 余辉视频的拍摄

分别取样品1和2的粉末于石英片上, 用254 nm紫外光照射约几秒后, 关闭紫外灯及其他外界光源, 选取手机摄像中的视频选项, 对所得样品关灯前后的发光进行视频拍摄, 至余辉完全消失为止, 观察两者余辉的差异。

2.4.7 荧光墨水的制作

将样品粉末充分研磨后, 超声分散在蒸馏水或乙醇中, 可以得到悬浊液, 类似荧光墨水, 可以用毛笔蘸取, 用以书写文字或图案, 参照2.4.6小节操作, 拍摄作品的荧光或余辉照片。

2.4.8 防伪油墨的制作与丝印

首先将样品1和2的粉末各0.1 g加入0.2 g油墨稀释剂中, 充分搅拌分散。接着再加入0.5 g透明光油, 再充分搅拌。最后, 将上述制得的油墨投入丝网印刷过程, 得到印刷产品。参照2.4.6小节操作, 拍摄作品的荧光或余辉照片。

3 结果与讨论

CuIU的理论产量为0.47 g, 洗涤干燥后的样品1为0.26 g, 2为0.27 g, 计算得1和2的产率分别为55%、58%。如图5a所示, 样品1的PXRD衍射峰峰位与C相的模拟图谱一致, 说明搅拌时间短得到的样品1为C相。而随着反应时间的延长, 反应了4 h的样品2的衍射峰峰位与T相的模拟图谱一致。与C的PXRD对比, T在 10.9° 和 21.8° 的衍射峰分别裂分为两个峰值 10.7° 和 10.9° , 21.5° 和 21.8° , 表明晶体对称性下降, 且结构由立方相转变为三方相。样品1的 10.9° 和 21.8° 分别对应C相的(1, 1, 1)和(2, 2, 2)晶面。而样品2的 10.7° 和 10.9° , 21.5° 和 21.8° 分别对应T相的(0, 0, 3)、(1, 0, 1)、(0, 0, 6)和(2, 0, 2)晶面。样品2的PXRD图谱和T相的模拟图谱吻合, 即样品2为T-CuIU。也就是说, 通过调节反应时间, 可以调节产物的物相。反应时间短时, 可以生成刚性较小、缺陷很多的C相; 反应时间长时, 会得到刚性较大的二维网T相。热重分析表明(图5b), C相和T相都能稳定到 250°C 以上, T相的热稳定性比C相好一些。

在254 nm紫外灯照射下, 两个样品都发出较强的橙黄色荧光。由于HMTA没有共轭电子结构, 在200–400 nm紫外区无法发生有效的电子跃迁, 所以CuIU的发光可归属为 $[\text{Cu}_6\text{I}_6]$ 的簇中心发光。进一步的荧光测试表示, 样品1(C)的最大发射波长为596 nm, 样品2(T)的最大发射波长为588 nm, 与1相比, 蓝移了8 nm, 这说明在T相中, $[\text{Cu}_6\text{I}_6]$ 簇从激发态回到基态时需要克服更大的能垒(图6a)。在302 nm紫外光激发, 与254 nm激发下它们的发射光谱大致相同(图6b)。

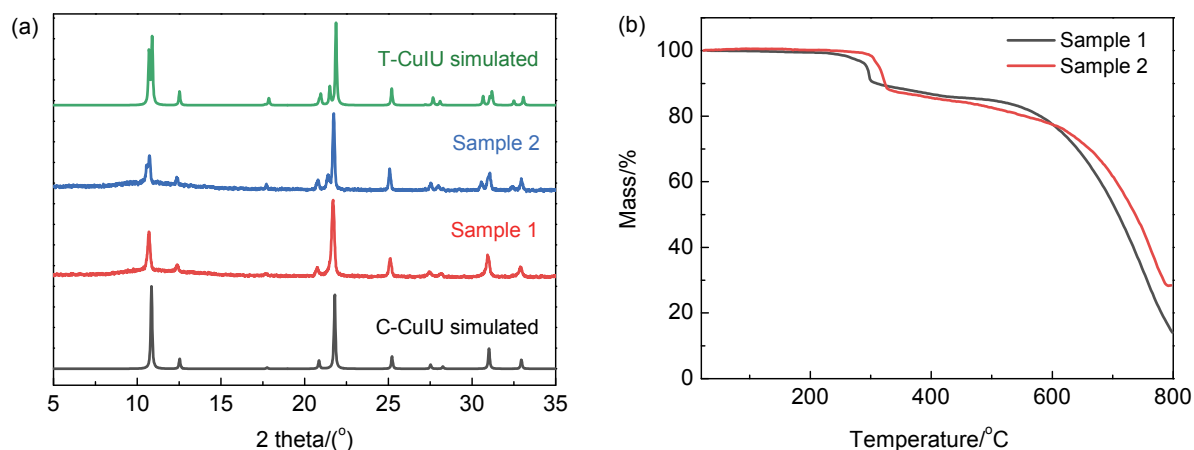


图5 样品1和2的PXRD图谱(a)和热重分析图(b)

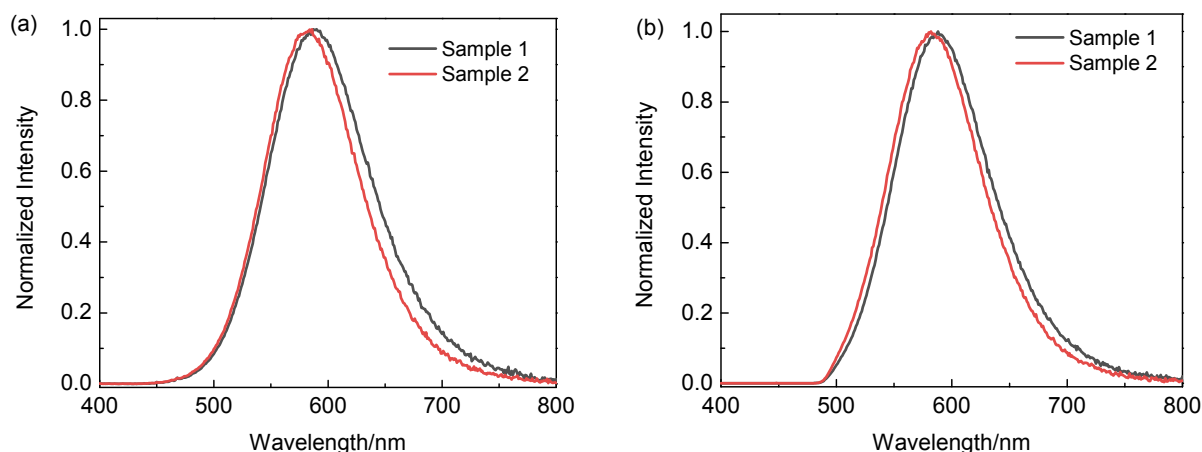


图6 样品1和2的荧光发射光谱

(a) 激发波长为254 nm; (b) 激发波长为302 nm

强度已归一化

图7a为关闭254 nm紫外灯后, C和T相样品的荧光强度随时间衰减的曲线。与C-CuIU不同, T-CuIU结构在室温下表现出明显的超长磷光(余辉现象), 肉眼可见为20 s。通过对二者拓扑结构的分析可以发现, 由于在T-CuIU中, $[\text{Cu}_6\text{I}_6]$ 簇与HMTA的连接方式是固定的, 整个结构就变成一张结实的二维网, 结构的刚性很大。当 $[\text{Cu}_6\text{I}_6]$ 簇与HMTA的连接方式不确定之后, 原来的二维网内部就会出现很多断点, 框架从刚性变成柔性, 即为C-CuIU的结构。总的来说, 与C-CuIU相比, T-CuIU框架内更有序的 $[\text{Cu}_6\text{I}_6]$ 簇可以大大提高框架的结构刚性, 从而导致余辉时间更长, 这就是长程结构不同导致的发光性质差异。同大多数报道的有机和配合物材料相比, T-CuIU具有更长的发光寿命。而在302 nm激发下(图7b), 两者的余辉都大大变短, 这是由于302 nm能量较低, 难以将样品激发到较高能量的激发态, 使得样品退激的途径变短, 发光的时间也随之变短。

进一步分析图7可发现, 1.1 s和7.9 s后样品1, 2分别下降到原来强度的1%。样品1的强度在11 s后下降到0.1%, 而样品2则是在50 s下降到原来强度的0.1%。在100 s后, 样品2的强度还可以维持在背景的10倍左右。这表明样品2的余辉长度远远大于样品1, 再次证明框架刚性的重要性。在图7a的基础上, 对样品的寿命拟合表明(图8), C相的寿命为0.21 s, T相的寿命为3.05 s, 说明T相的余辉确实比C相长很多。

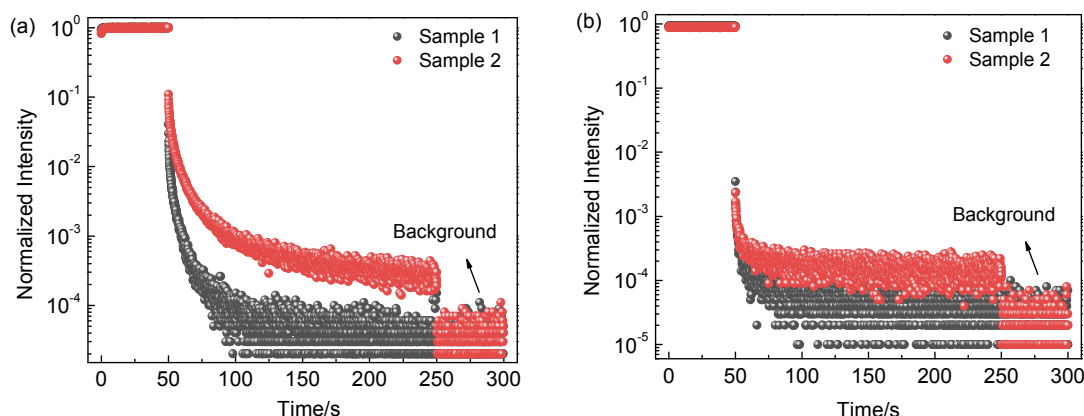


图7 样品1和2的发光强度随时间衰减的曲线

(a) 激发波长为254 nm; (b) 激发波长为302 nm

强度已归一化

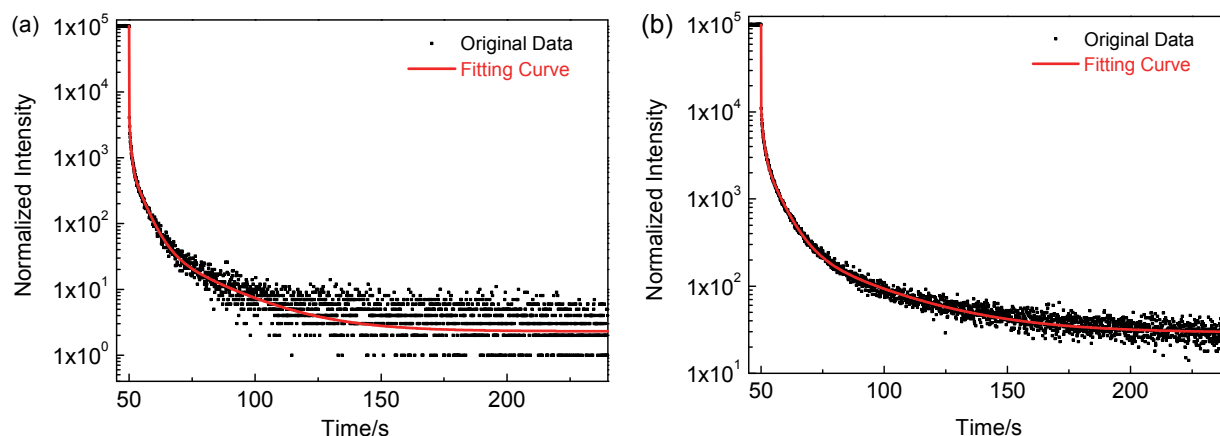


图8 样品1 (a)和2 (b)的发光寿命拟合

虽然C-CuIU和T-CuIU在水和大多数有机溶剂中的溶解性都很差,但其产品颗粒细,易于分散在溶剂或者油墨中形成悬浮液。可以制成简易荧光笔进行书写。书写作品可以保持产品的原本性能,如荧光颜色、余辉性能等。做成油墨后,放在印版上进行印刷,即可印出想要的防伪图案。图9为产品及书写作品的发光照片。

4 结语

本实验通过室温搅拌法,合成了两例同质异构的铜碘金属簇配合物, C-CuIU和T-CuIU,并通过X射线粉末衍射对其结构进行表征,同时测试了二者的荧光发射光谱和动力学荧光寿命。其中短时间反应产物为C相,长时间反应产物为T相。二者在紫外灯下均发出橙黄色荧光,关闭紫外灯后, C相无明显余辉,而T相的余辉至少持续20 s。这是因为T相的结构长程有序性高,框架刚性比C相强很多,使得T相在室温下存在长余辉性质。样品性质稳定,可作为发光原料制成荧光墨水或者油墨。

本新创实验以配合物长余辉材料的合成为主题,将操作尽量地简化,使其适用于本科实验。通过图片和教具展示,让学生分析刚柔结构与长余辉发光性能的关系。产品可制成荧光墨水用于书画,或制成油墨投入印刷,有利于激发学生的学习兴趣。具体的实验教学过程安排如表2所示,主要适用于综合实验或者探究实验。

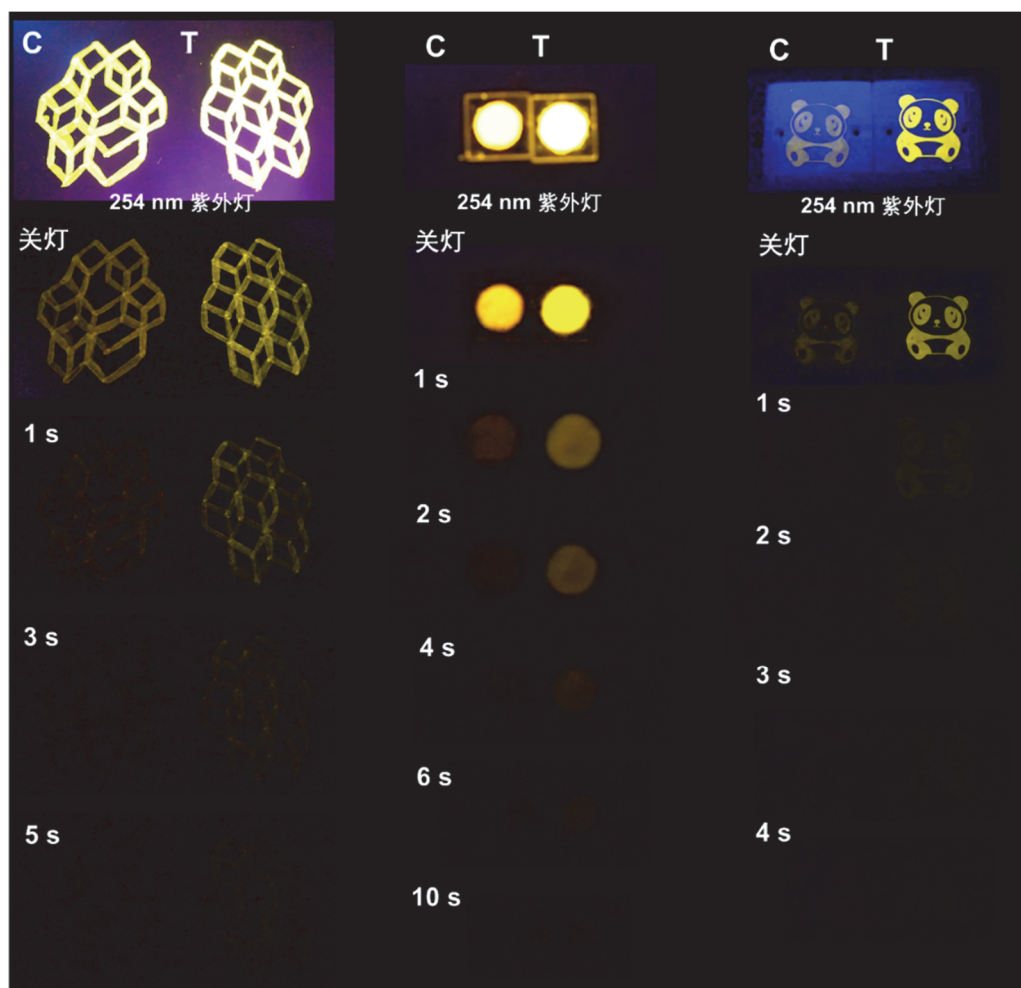


图9 使用荧光墨水书写的作品(左)、粉末样品(中)、丝印防伪油墨图样(右)在紫外灯下以及关闭紫外灯后的发光照片

表2 实验课程教学安排

实验流程	具体教学内容	推荐时长/h
合成和提纯	溶液配制、搅拌、离心、样品后处理等	5
结构表征	X射线粉末衍射测试 手提式紫外灯	0.5-1
性能测试	发射光谱、动力学衰减曲线 选做：动力学寿命拟合、热重	1 2
应用	书写墨水、油墨、绘画、丝网印刷、作品展示	2
结构与性能分析	分析结构拓扑图、组装结构模型并分析	0.5

由于“长余辉性质与结构的关系”是当前化学研究的热门课题，故本实验的科研立足点很高。但是，整个实验和机理又相对简单，可以让本科生更好地接受前沿知识，并进行科研的基础训练。实验没有用到有机溶剂和有毒试剂，也不需任何加热设备，大大地降低实验开展的场地条件，提高实验安全性。

5 创新性/特点/特色声明

- (1) 仅需搅拌即可得到产物, 含多种基础操作, 便于在实际教学中实施。
- (2) 结构分析便捷, 研究结构与发光性质的关系, 是一种初级科研训练。
- (3) 使用结构模型、动手制作荧光图片, 可大大激发学生科研的兴趣。

参 考 文 献

- [1] 洪广言. 稀土发光材料: 基础与应用. 北京: 科学出版社, 2011: 180–181.
- [2] An, Z.; Zheng, C.; Tao, Y.; Chen, R.; Shi, H.; Chen, T.; Wang, Z.; Li, H.; Deng, R.; Liu, X.; *et al.* *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 685.
- [3] 席京, 陈娜, 杨雁冰, 袁荃. 高等学校化学学报, **2021**, No. 42, 3247.
- [4] Chen, Q.; Wu, J.; Ou, X.; Huang, B.; Almutlaq, J.; Zhumekenov, A. A.; Guan, X.; Han, S.; Liang, L.; Yi, Z.; *et al.* *Nature* **2018**, *561*, 88.
- [5] Zhang, K. Y.; Yu, Q.; Wei, H.; Liu, S.; Zhao, Q.; Huang, W. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 1770.
- [6] Bian, L.; Shi, H.; Wang, X.; Ling, K.; Ma, H.; Li, M.; Cheng, Z.; Ma, C.; Cai, S.; Wu, Q.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10734.
- [7] Zhang, Y.; Wang, Z.; Su, Y.; Zheng, Y.; Tang, W.; Yang, C.; Tang, H.; Qu, L.; Li, Y.; Zhao, Y. *Research* **2021**, 8096263.
- [8] Du, X. S.; Yan, B. J.; Wang, J. Y.; Xi, X. J.; Wang, Z. Y.; Zang, S. Q. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5361.
- [9] 陈小明, 张杰鹏. 金属-有机框架材料. 北京: 化学工业出版社, 2017: 156–157.
- [10] Fu, P. Y.; Li, B. N.; Zhang, Q. S.; Mo, J. T.; Wang, S. C.; Pan, M.; Su, C. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2726.
- [11] 许金钩, 王尊本. 荧光分析法. 北京: 科学出版社, 2006: 3–6.