



碘化亚铜配位聚合物的单光子和双光子激发发光

尹少云, 莫钧婷, 潘梅

引用本文:

尹少云, 莫钧婷, 潘梅. 碘化亚铜配位聚合物的单光子和双光子激发发光[J]. *发光学报*, 2020, 41(7): 782–790.

YIN Shao-yun, MO Jun-ting, PAN Mei. One- and Two-photon Excited Photoluminescence of Cuprous Iodide Coordination Polymer[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(7): 782–790.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/fgxb20204107.0782>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

染料掺杂聚合物薄膜的光谱下转换研究

Spectral Down-conversion of Dye-doped Polymer Films

发光学报. 2014, 35(8): 917–921 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143508.0917>

电沉积温度对碘化亚铜薄膜光学性质的影响

Influence of Deposition Temperature on The Optical Properties of CuI Thin Films

发光学报. 2013, 34(6): 721–726 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133406.0721>

Ln₂Sn₂O₇ : Er³⁺纳米晶的制备及发光性能研究

Preparation and Up-conversion Emissions of Er³⁺ + Doped Ln₂Sn₂O₇ Nanocrystals

发光学报. 2013, 34(11): 1451–1456 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133411.1451>

以硫氰酸亚铜作为空穴注入层的钙钛矿发光器件

Perovskite Light-emitting Devices Based on CuSCN Hole Injection Layer

发光学报. 2019, 40(4): 504–510 <https://doi.org/10.3788/fgxb20194004.0504>

利用共价键镶嵌上转换纳米晶制备发光NaYF₄-PMMA纳米复合聚合物

Up-conversion NaYF₄-PMMA Nanocomposites Prepared by Copolymerization

发光学报. 2016, 37(8): 919–926 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163708.0919>

文章编号: 1000-7032(2020)07-0782-09

碘化亚铜配位聚合物的单光子和双光子激发发光

尹少云^{1,2}, 莫钧婷¹, 潘梅^{1*}

(1. 中山大学 化学学院, 广东 广州 510275; 2. 广东工业大学 分析测试中心, 广东 广州 510006)

摘要: 利用两种半柔性的 π -不饱和双吡啶端基配体与 CuI 配位, 分别通过结构转化法和原位组装法, 得到两种具有 $\{[CuIL] \cdot solvents\}_n$ 结构通式的二维和三维碘化亚铜配位聚合物, 分别命名为 Cu-3 和 Cu-4。利用 X 射线单晶衍射、X 射线粉末衍射和元素分析等表征方法确定了 Cu-3 和 Cu-4 的结构信息。研究这两种配位聚合物的光物理性能发现, 用紫外光激发时, Cu-3 和 Cu-4 均表现出单一发射峰, 最大波长分别为 513 nm 的蓝绿光和 555 nm 的黄色光, 归属于卤素到配体的电荷转移(³XLCT)。同时, 这两种配位聚合物均表现出双光子激发发光性质, 有望应用于生物成像领域。

关键词: 碘化亚铜; 配位聚合物; 卤素到配体电荷转移; 双光子发光

中图分类号: O641 文献标识码: A DOI: 10.37188/fjxb20204107.0782

One- and Two-photon Excited Photoluminescence of Cuprous Iodide Coordination Polymer

YIN Shao-yun^{1,2}, MO Jun-ting¹, PAN Mei^{1*}

(1. School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Analysis and Test Center, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

* Corresponding Author, E-mail: panm@mail.sysu.edu.cn

Abstract: Through structural transition method or *in-situ* assembly method, two semi-flexible π -conjugated unsaturated bipodal-ligands were coordinated with CuI to obtain 2-D or 3-D cuprous iodide coordination polymerizations with the general structure of $\{[CuIL] \cdot solvents\}_n$, namely Cu-3 and Cu-4, respectively. The structural information of Cu-3 and Cu-4 was determined by X-ray single crystal diffraction, powder X-ray diffraction and elemental analysis. Studying the photophysical properties of these two coordination polymers revealed that when excited by ultraviolet light, Cu-3 and Cu-4 showed a single emission peak with blue-green light at 513 nm and yellow light at 555 nm, respectively, which were attributed to halogen to ligand charge transfer (³XLCT) state. At the same time, these two coordination polymers both exhibit two-photon excited luminescence properties, and are expected to be used in the field of biological imaging.

Key words: cuprous iodide; coordination polymer; XLCT; two-photon luminescence

收稿日期: 2020-04-20; 修订日期: 2020-05-03

基金项目: 国家自然科学基金(21771197, 21821003)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(21771197, 21821003)

1 引言

金属有机光功能材料由于在有机发光二极管^[1-5]、传感器和转换器^[6-7]、防伪条形码^[8]、生物成像和治疗^[9-10]、光通讯和光调制^[11-13]等诸多方面具有重要的应用前景,从而得到科学家们的广泛关注和研究。近些年来,由于在化学、物理、生物等研究领域具有独特的性能和应用,铜配合物以及铜簇化合物一直是科学家们研究的热点。特别是 d^{10} 电子构型的亚铜配合物由于具有丰富的光化学和光物理性质而得到特别的关注。在众多的研究体系中,卤化铜(I)聚集体是目前处于配位化学和晶体工程前沿的一个重要的研究领域。卤化铜(I)的聚集体可以用一个通式来表示: $Cu_xX_yL_z$ (其中 $X = Cl, Br$ 或 I ; $L = N, S$ 或 P 基有机配体), 可以作为独立的结构单元存在, 也可以以 CuX 为构建块嵌入配位聚合物^[14]。铜的配位数一般有 2, 3, 4 几种, 对应典型的线形、三角形和四面体配位模式, 而具有强配位能力的卤素离子可以作为端基或 $\mu_2 \sim \mu_8$ 桥连基团与亚铜离子配位。基于以上两点, 卤化铜(I)聚集体呈现出丰富的结构多样性和优异的光学性质^[15-31]。除了常见的经由单光子吸收路径的紫外激发发光, 近年来, 利用近红外光激发的双光子发光和上转换发光也获得了广泛的关注。众所周知, 近红外光有更好的聚焦深度、生物组织穿透能力和较小的细胞损伤等优势, 适合生物等领域的应用。因而, 设计合成能够有效吸收近红外光并通过双光子激发路径发射可见光的铜配合物金属-有机材料, 也是一个重要的研究课题。

卤化铜(I)聚集体可以通过各种途径来制备, 但该类化合物的合成难点在于结晶过程的不可控制, 在该过程中, 聚集体通过构型或构象的转变从溶液相转变为晶体相。在结晶状态下, 卤化铜聚集体的生长强烈地依赖于晶体学对称性, 生成具有一定拓扑结构的产物。因而, 有机配体的选择, 如: 电荷、尺寸以及构型等是构筑不同结构的卤化铜聚集体的关键因素^[22]。本文分别通过结构转化法和原位组装法, 得到 3 位和 4 位吡啶端基半柔性 π -不饱和双吡啶端基配体 3-pmbtd 和 4-pmbtd 与 CuI 配位构造的两种不同结构的碘化亚铜配位聚合物。测试了其紫外单光子和近红外双光子激发的发光性质。实验发现, 两种配位聚

合物均具有较好的双光子激发发光性质。

2 实验

2.1 试剂与仪器

试剂: 3-氨基吡啶, 3-(Aminomethyl) pyridine, 纯度 97%, Macklin; 4-氨基吡啶, 4-(Aminomethyl) pyridine, 纯度 98%, Macklin; 碘化亚铜, Copper(I) iodide, CuI , 纯度 98%, 百灵威科技; 双环(2.2.2)辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐, bicyclo(2.2.2)oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride (BTD), 纯度 98%, 百灵威科技; N,N -二甲基甲酰胺 (DMF)、乙醇 (EtOH)、乙腈 (CH_3CN) 和二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 购于天津市大茂化学试剂厂, AR 级, 直接使用未经其他处理。

仪器: Bruker AVANCE III 400 (400 MHz) 型核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); RigaKu SmartLab X 射线粉末衍射仪 (日本理学公司); Perkin-Elmer 240 型元素分析仪 (美国 Perkin-Elmer 公司); NETZSCH-TG 209 F3 Tarsus 热重分析仪 (德国耐驰公司); UV-3600 plus 紫外-可见分光光度计 (日本岛津公司); Nicolet FT-IR-170SX 傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片法 (4 000 ~ 400 cm^{-1} , 美国 TemoSinic 公司); Edinburgh FLS 980 荧光光谱仪 (英国爱丁堡公司); Astrella/OperaSolo 飞秒激光器 (美国 Flucent Ltd.), QE65 Pro 光谱仪 (海洋光学公司)。

2.2 样品制备

配体 3-pmbtd 和 4-pmbtd 的合成参考文献 [32-33], 合成路线如图 1。称取 1.24 g (5 mmol) 双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐 (BTD) 置于 25 mL 的圆底烧瓶中。加入 10 mL N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂, 加热到 160 $^{\circ}C$, 搅拌至 BTD 完全溶解。再加入 1.1 mL (11 mmol) 3-氨基吡啶或 4-氨基吡啶, 回流 6 h。停止加热, 旋蒸, 分离出大部分 DMF, 静置过夜。次日, 有大量的白色固体析出。抽滤, 用少量乙醇清洗, 再用大量乙醚冲洗。70 $^{\circ}C$ 烘箱干燥过夜, 得大量白色粉末样品, 产率分别为 78.5% 和 70.7%。¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 3-pmbtd: 8.52 (dd, $J = 6.6, 1.8, 2H$), 7.60 (dd, $J = 6.0, 1.9, 1H$), 7.21 (dd, $J = 7.8, 4.8, 1H$), 5.87 (dd, $J = 4.3, 3.1, 1H$), 4.55 (s, 2H), 3.75 (s, 1H), 2.99 (s, 2H)。4-pmbtd: 8.53 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 7.15 (s, 2H), 5.97 (s,

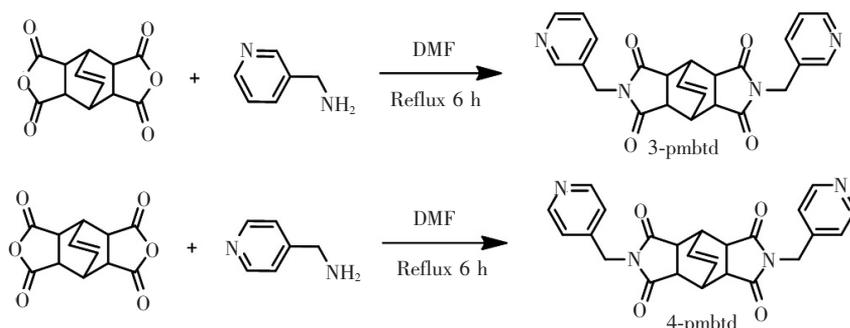


图 1 配体 3-pmbtd 和 4-pmbtd 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of 3-pmbtd and 4-pmbtd ligand

1H), 4.54 (s, 2H), 3.80 (s, 1H), 3.04 (s, 2H)。

合成配合物 $[\text{CuI}(3\text{-pmbtd})] \cdot \text{DMF}$ (Cu-3): 称取 100 mg Cu_4I_4 配合物^[33]至 25 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL DMF 溶剂, 超声至 Cu_4I_4 配合物完全溶解。静置几天, 瓶底析出浅棕色块状晶体, 产率 35%。EA: $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{CuIN}_5\text{O}_5$, 理论值: C, 46.17; H, 3.66; N, 8.13。测定值: C, 46.47; H, 3.49; N, 8.28。IR (KBr, cm^{-1}): 3 455 (m), 1 768 (m), 1 705 (vs), 1 557 (w), 1 431 (m), 1 399 (s), 1 347 (s), 1 320 (m), 1 178 (s), 767 (m), 711 (s)。

合成配合物 $[\text{CuI}(4\text{-pmbtd})]_n \cdot \text{solvents}$ (Cu-4): 称取 4.3 mg (0.01 mmol) 4-pmbtd 配体, 溶解于 10 mL CH_2Cl_2 中。将溶液过滤到试管中, 再加入二氯甲烷和乙腈 ($V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} : V_{\text{CH}_3\text{CN}} = 2:1$) 的混合溶剂 3 mL 至试管中, 将溶解了 3.8 mg (0.05 mmol) CuI 的 5 mL 乙腈溶液过滤到上述试管中。静置几天, 试管壁上长出无色块状晶体, 产率

45%。EA: $[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{CuIN}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}]_n$, 理论值: C, 45.06%; H, 3.71%; N, 9.46%。测定值: C, 45.02%; H, 3.67%; N, 9.47%。IR (KBr, cm^{-1}): 3 445 (m), 1 771 (w), 1 705 (vs), 1 513 (w), 1 423 (s), 1 398 (s), 1 363 (w), 1 341 (m), 1 319 (w), 1 178 (m), 923 (m)。

3 结果与讨论

3.1 Cu-3 和 Cu-4 的单晶结构

晶体 Cu-3 是通过结构转化法, 将具有“立方烷”结构的 Cu_4I_4 零维小分子^[33]溶解在 DMF 中静置几天而获得。单晶结构解析可以看出, Cu-3 结晶于单斜晶系, $P2_1/m$ 滑移空间群(表 1)。在晶体解析过程中, 发现分子是无序的, 以 ac 面为平面, 沿着 b 方向滑移。其不对称单元由一个亚铜离子、一个碘离子、一个 3-pmbtd 配体以及一个晶格 DMF 溶剂分子组成。其中亚铜离子是四配

表 1 配合物 Cu-3 和 Cu-4 的晶体学数据和结构精修总表

Tab. 1 Crystal data and structure refinement for Cu-3 and Cu-4

Complex	Empirical formula	Formula weight	T/K	Crystal system	Space group	a/nm		
Cu-3	$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_5\text{O}_5$	691.97	150.01(10)	monoclinic	$P2_1/m$	1.269 53(6)		
Cu-4	$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{CuIN}_5\text{O}_5$	677.95	293(2)	orthorhombic	$Pbcn$	3.741 60(17)		
Complex	b/nm	c/nm	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$	Volume/ nm^3	Z	$\rho_{\text{calc}}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
Cu-3	0.740 27(4)	1.452 36(8)	90	90.706(5)	90	1.364 82(12)	2	1.684
Cu-4	1.488 41(9)	0.939 02(4)	90	90	90	5.229 4(5)	8	1.722
Complex	μ/mm^{-1}	$F(000)$	Reflections collected	Independent reflections	Data/restraints/parameters			
Cu-3	10.404	692.0	4 133	2 563	2 563/44/295			
Cu-4	10.848	2 704	9 668	4 481	4 481/127/347			
Complex	Goodness-of-fit on F^2	Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	Final R indexes [all data]					
Cu-3	1.029	$R_1 = 0.080 3$, $wR_2 = 0.206 8$	$R_1 = 0.089 8$, $wR_2 = 0.221 0$					
Cu-4	1.009	$R_1 = 0.154 2$, $wR_2 = 0.308 2$	$R_1 = 0.177 5$, $wR_2 = 0.320 6$					

位的, 呈现四面体的几何构型。配位原子来自于两个抗衡阴离子(I^-)以及 3-pmbtd 配体的两个端基吡啶氮原子。Cu—I 距离约为 0.270 5 nm 和 0.276 5 nm, Cu—N 距离约为 0.206 3 nm 和 0.211 1 nm(表 2)。在 Cu-3 中, 我们可以清楚地看到, 出现在零维小分子^[33]中的 Cu_4I_4 簇分解转化为螺旋状的一维 $(CuI)_n$ 链, 进一步与配体自组装形成了二维平面结构。在 Cu-3 中, 与金属配位的配体两端没有收敛到同一个金属离子上, 而是与其他的亚铜离子交错配位, 这样减小了分子间的空间位阻, 有利于高维度的框架形成。2D 层间结构进一步通过分子间的相互作用力堆积形成 3D 网状结构, 如图 2 所示。

表 2 配合物 Cu-3 的主要键长数据表

Tab. 2 Selected bond lengths of Cu-3 nm			
II—CuI ¹	II—CuI ²	II—CuI	II—CuI ³
0.270 5(2)	0.276 5(2)	0.270 5(2)	0.276 5(2)
CuI—II ²	CuI—CuI ²	CuI—N1 ⁴	CuI—C1 ⁵
0.276 5(2)	0.263 5(4)	0.206 3(7)	0.228(3)
CuI—C23 ⁶	CuI—N4		
0.208 0(15)	0.211 1(11)		

¹ $+X, 3/2 - Y, +Z$; ² $-X, 2 - Y, 2 - Z$; ³ $-X, -1/2 + Y, 2 - Z$;
⁴ $-X, 1/2 + Y, 1 - Z$; ⁵ $-X, 1 - Y, 1 - Z$; ⁶ $+X, 5/2 - Y, +Z$; ⁷ $-X, -1/2 + Y, 1 - Z$; ⁸ $+X, 1/2 - Y, +Z$ 。

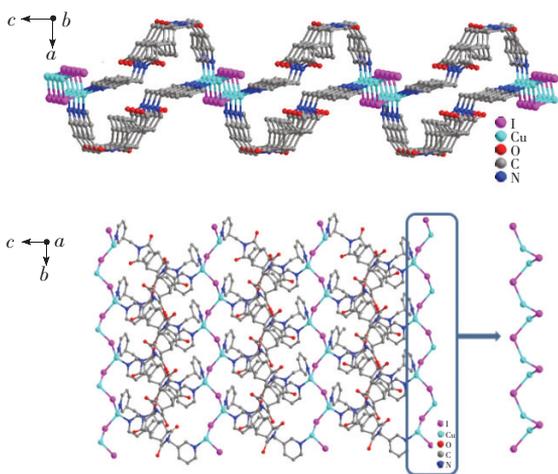


图 2 配合物 Cu-3 的结构图(省略溶剂分子和氢原子)
 Fig. 2 Perspective drawing of the crystal structure of Cu-3 (H atoms and solvents are omitted for clarity)

Cu-4 通过 4-pmbtd 配体和 CuI 在溶液中的原位组装法获得。其晶体结晶于正交晶系, 属于 $Pbcn$ 空间群。其不对称单元包括一个 4-pmbtd 配体、一个亚铜离子、一个碘离子以及一个晶格乙腈溶

剂分子和一个晶格水分子。在 Cu-4 中, 两个亚铜离子和两个碘离子形成一个 $[Cu_2I_2]$ 的菱形次级结构单元(SBU)。其中亚铜离子为四面体配位模式, 配位原子分别为两个碘离子和配体吡啶端基上的两个氮原子。Cu—I 键长为 0.259 6 nm 和 0.268 5 nm, Cu—N 键长为 0.205 8 nm 和 0.209 4 nm(表 3)。4-pmbtd 作为桥连配体连接 SBU, 形成二维层状结构, 如图 3 所示。

表 3 配合物 Cu-4 的主要键长数据表

Tab. 3 Selected bond lengths of Cu-4 nm		
II—CuI	II—CuI ¹	CuI—N4
0.259 66(15)	0.268 54(15)	0.205 8(7)
CuI—N1 ²	CuI—CuI ¹	CuI—II ¹
0.209 4(7)	0.258 8(3)	0.268 54(15)

¹ $-X, +Y, 1/2 - Z$; ² $3/2 - X, 1/2 + Y, +Z$; ³ $3/2 - X, -1/2 + Y, +Z$ 。

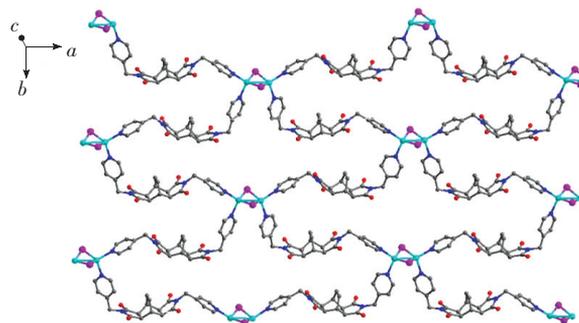


图 3 配合物 Cu-4 的结构图(省略溶剂分子和氢原子)
 Fig. 3 Perspective drawing of the crystal structure of Cu-4 (H atoms and solvents are omitted for clarity)

图 4(a)为 Cu-3 和 Cu-4 的 X 射线粉末衍射测试谱图。我们发现, Cu-3 和 Cu-4 的粉末衍射谱图与单晶衍射模拟的谱图一致, 说明样品均为纯相。

3.2 Cu-3 和 Cu-4 的热稳定性

Cu-3 和 Cu-4 的热重谱图见图 4(b)。在图 4(b)中, 35 ~ 186 °C 的失重对应 Cu-3 晶体中 DMF 分子的失去, 在 187 ~ 330 °C 之间出现一个平台, 表明 Cu-3 配合物在这个温度段骨架结构可以稳定存在, 主要的失重过程发生在 330 ~ 400 °C, 对应于网络结构的分解。在 35 ~ 190 °C 的失重对应 Cu-4 晶体中溶剂分子的失去, 在 200 ~ 315 °C 之间出现一个平台, 表明 Cu-4 配合物在这个温度段骨架结构可以保持稳定, 主要的失重过程发生在 315 ~ 410 °C, 对应于网络结构的分解。上述数据表明, 两种碘化亚铜配位聚合物均有较好的热稳定性。

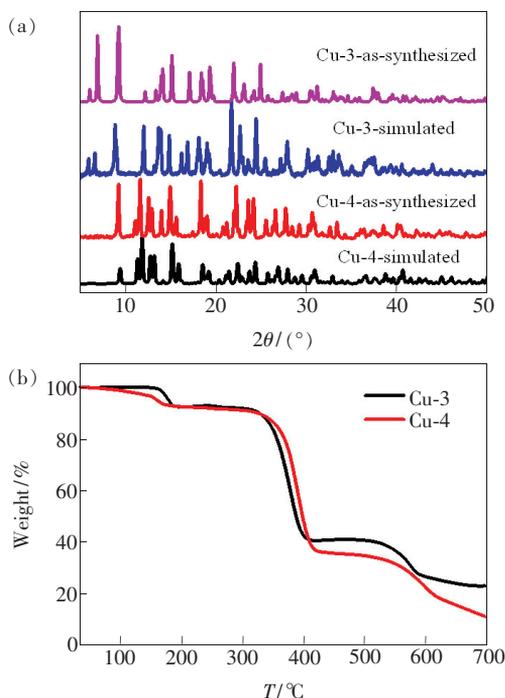


图 4 Cu-3 和 Cu-4 粉末的单晶模拟衍射图(a)和热重曲线(b)

Fig. 4 Simulated and as-synthesized X-ray diffraction(a) and TGA curves(b) of Cu-3 and Cu-4

3.3 单光子激发发光

如图 5(a)所示,配体 3-pmbtd 和 4-pmbtd 的固体紫外-可见吸收光谱图类似。200 ~ 300 nm 之间的吸收归属于 $\pi-\pi^*$ 跃迁,300 ~ 400 nm 的吸收归属于有机配体分子的特征 $n-\pi^*$ 跃迁。两种碘化亚铜配位聚合物的紫外-可见吸收均比对应的配体的吸收红移,在 200 ~ 500 nm 范围内有较宽的吸收,表明配位聚合物有较好的吸光能力。

如图 5(b)所示,在常温下,用 350 nm 的紫外光激发 Cu-3 配合物,发射出最大波长在 513 nm 的蓝绿光,归属于激发三线态卤素到配体的电荷转移($^3\text{XLCT}$)。用 330 nm 的光激发,Cu-4 发射出最大波长为 555 nm 的黄光,归属于卤素到配体的电荷转移跃迁($^3\text{XLCT}$)。Cu-3 和 Cu-4 的量子产率分别为 10.0% ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm) 和 0.2% ($\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm)。相比于 Cu-3 而言,Cu-4 配位聚合物的量子产率相对低一些。可能是由于聚合物中存在大量的溶剂分子,尤其是 Cu-4 中存在大量的溶剂水分子,羟基振动导致非辐射失活加剧。

图 6 为 Cu-3 和 Cu-4 的变温激发和发射光谱。可以看到,不管在室温还是低温下,最大激发和发射峰位基本不变,只是强弱的变化。表明温

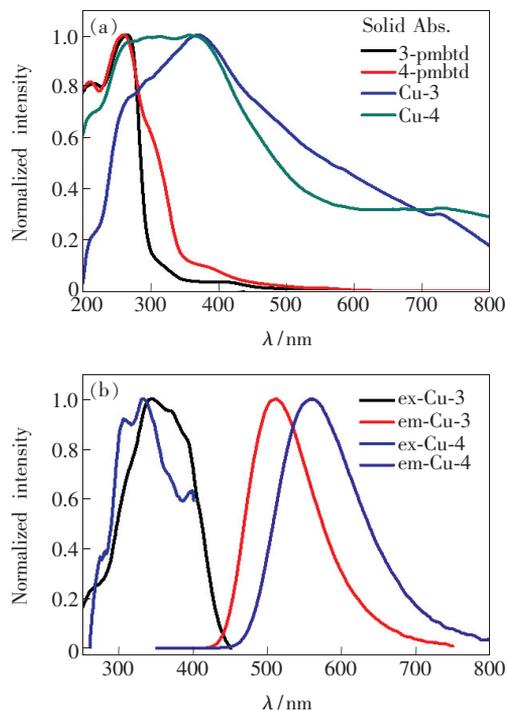


图 5 (a) 配体和配位聚合物的固体紫外-可见吸收光谱;(b) Cu-3 和 Cu-4 的固体激发和发射光谱(室温)。

Fig. 5 (a) Solid-state UV-visible absorption spectra. (b) Photoluminescence spectra of Cu-3 and Cu-4 (RT).

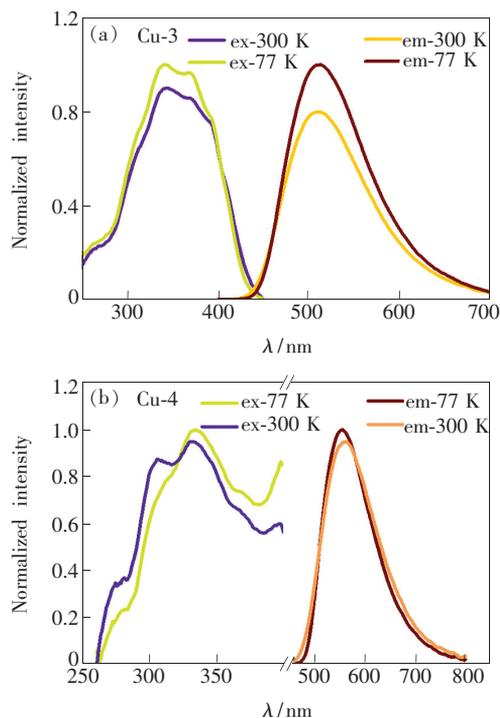


图 6 Cu-3(a)和 Cu-4(b)的固体变温激发和发射光谱
Fig. 6 Temperature-dependent photoluminescence spectra of Cu-3(a) and Cu-4(b)

度改变,配位聚合物的发射能级基本不变,仍然只表现来自 $^3\text{XLCT}$ 态的单发射,这与 Cu_4I_4 零

维小分子^[33]中的温度依赖双发射性质也是不同的。

对 Cu-3 和 Cu-4 各自的最大发射波长处分别进行发光寿命衰减曲线测试。结果表明,300 K 下,两个配合物的发光寿命分别为 12.01 μs 和 10.26 μs , 微秒量级的寿命证实了来自于³XLCT 态的三重态发光属性。在 77 K 下,由于热振动损耗的减弱,Cu-3 和 Cu-4 的发光寿命均稍有增长,分别为 16.86 μs 和 16.95 μs 。

3.4 近红外双光子激发发光

考虑到 Cu-3 和 Cu-4 配位聚合物在可见至近

红外区有较宽吸收,且近红外波段的光激发相比紫外激发在生物方面有着一定优越性,因此我们在室温下尝试了其双光子激发发光测试。结果表明,Cu-3 和 Cu-4 在 700 ~ 750 nm 波段都能被较好激发。以 750 nm 激发为例进行说明。

用飞秒激光器作为光源,测试 Cu-3 和 Cu-4 的双光子激发发光光谱,结果如图 7 和图 8 所示。在 750 nm 激光激发下,Cu-3 发射出最大发射峰位于 515 nm 的蓝绿光,Cu-4 发射出最大波长为 565 nm 的黄光(图 7(a) 和图 8(a)),分别

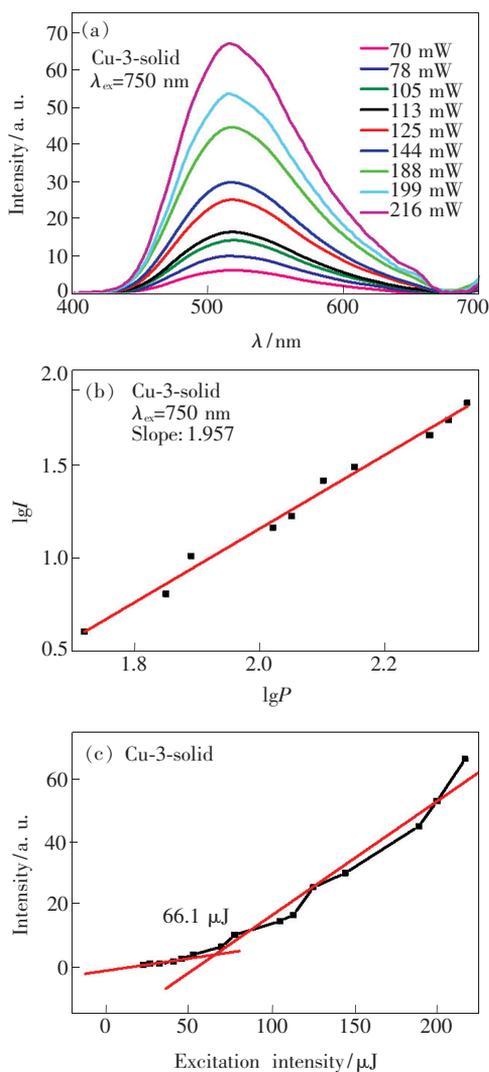


图 7 (a) 不同功率下 Cu-3 的双光子激发发光光谱图 ($\lambda_{\text{ex}} = 750 \text{ nm}$); (b) 激发功率与发光强度关系曲线; (c) 双光子激发阈值的计算。

Fig. 7 (a) Power-dependent emission spectra of Cu-3 under two-photon excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 750 \text{ nm}$). (b) $\lg I$ - $\lg P$ relationship. (c) Change in slope of emission intensity for two-photon excitation threshold determination.

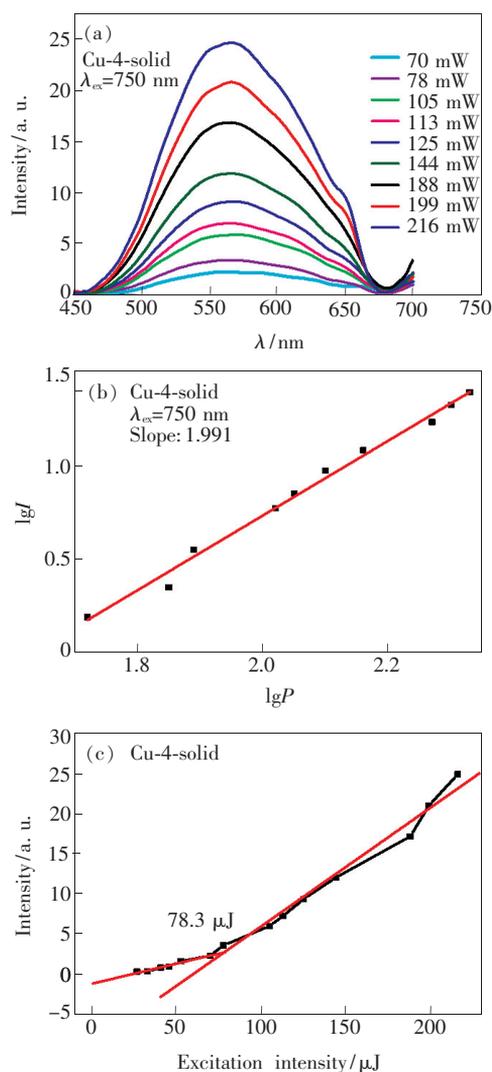


图 8 (a) 不同功率下 Cu-4 的双光子激发发光光谱图 ($\lambda_{\text{ex}} = 750 \text{ nm}$); (b) 激发功率与发光强度关系曲线; (c) 双光子激发阈值的计算。

Fig. 8 (a) Power-dependent emission spectra of Cu-4 under two-photon excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 750 \text{ nm}$). (b) $\lg I$ - $\lg P$ relationship. (c) Change in slope of emission intensity for two-photon excitation threshold determination.

与各自的固体单光子激发发光光谱类似。随着功率增大,Cu-3 和 Cu-4 的发光强度增大,光源功率对荧光强度的关系曲线斜率分别为 1.957 和 1.991,接近 2(图 7(b)和图 8(b)),表明均为双光子吸收过程。通过激光能量对发光强度的关系曲线,计算得到双光子吸收阈值为 66.1 μJ 和 78.3 μJ ,相对较小(图 7(c)和图 8(c))。

上述结果表明,Cu-3 和 Cu-4 都具有明显的双光子激发发光性能,并且具有相对较低的双光子激发阈值,有望应用于生物成像等领域。

4 结 论

通过结构转化法和原位组装法,分别利用 3 位和 4 位吡啶端基的配体 3-pmbtd 和 4-pmbtd 与 CuI 配位组装,得到两种具有 $\{[\text{CuIL}] \cdot \text{sol-}$

vents $\}_n$ 结构通式的碘化亚铜配位聚合物。由于配体空间构象的不同,两种配位聚合物表现出不同的结构特点。在 Cu-3 中,形成 $(\text{CuI})_n$ 一维链,3-pmbtd 以螺旋的方式连接于两条相邻的 $(\text{CuI})_n$ 链上,形成 3D 结构。而在 Cu-4 中,是以 (Cu_2I_2) 菱形二聚体为次级结构单元,4-pmbtd 作为桥连配体,形成 2D 平面结构。不同的结构特性所体现的光物理性质也不同。Cu-3 在 350 nm 紫外光激发下发射出蓝绿光($\lambda_{\text{em}} = 513 \text{ nm}$),Cu-4 在 330 nm 紫外光激发下发射出黄色光($\lambda_{\text{em}} = 555 \text{ nm}$)。两种配位聚合物均表现出双光子激发发光的特性。在 750 nm 光激发下,Cu-3 和 Cu-4 发射出与紫外光激发类似的蓝绿光和黄光,并且具有较低的双光子激发阈值,具有在生物成像方面的应用潜力。

参 考 文 献:

- [1] GATHER M C, KÖHNEN A, MEERHOLZ K. White organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(2): 233-248.
- [2] MEDISHETTY R, NALLA V, NEMEC L, *et al.*. A new class of lasing materials: intrinsic stimulated emission from nonlinear optically active metal-organic frameworks [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(17): 1605637-1-7.
- [3] STEINER F, BANGE S, VOGELSANG J, *et al.*. Spontaneous fluctuations of transition dipole moment orientation in OLED triplet emitters [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(6): 999-1004.
- [4] KOBAYASHI A, KATO M. Stimuli-responsive luminescent copper(I) complexes for intelligent emissive devices [J]. *Chem. Lett.*, 2017, 46(2): 154-162.
- [5] LIU Z W, QIU J, WEI F, *et al.*. Simple and high efficiency phosphorescence organic light-emitting diodes with codeposited copper(I) emitter [J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(7): 2368-2373.
- [6] JIA H L, QI Y C, WANG X, *et al.*. Water-stable Cd^{II} -based metal-organic framework as a reversible luminescent sensor for NFT with excellent recyclability and selectivity [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2020, 111: 107668.
- [7] DIXIT S, AGARWAL N. Synthesis of imidazoaryl-bodipy derivatives for anion sensing applications [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2017, 343: 66-71.
- [8] CHEN L, ZHANG H, PAN M, *et al.*. An efficient visible and near-infrared (NIR) emitting Sm^{III} metal-organic framework (Sm-MOF) sensitized by excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) ligand [J]. *Chem. Asian J.*, 2016, 11(12): 1765-1769.
- [9] DOTY F P, BAUER C A, SKULAN A J, *et al.*. Scintillating metal-organic frameworks: a new class of radiation detection materials [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(1): 95-101.
- [10] CHEN C, LI R H, ZHU B S, *et al.*. Highly luminescent inks: aggregation-induced emission of copper-iodine hybrid clusters [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(24): 7106-7110.
- [11] KITAGAWA H, OHTSU H, KAWANO M. Kinetic assembly of a thermally stable porous coordination network based on labile CuI units and the visualization of I_2 sorption [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(47): 12395-12399.
- [12] YU Y, ZHANG X M, MA J P, *et al.*. Cu(I)-MOF: naked-eye colorimetric sensor for humidity and formaldehyde in single-crystal-to-single-crystal fashion [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50(12): 1444-1446.

- [13] ZHAO C W, MA J P, LIU Q K, *et al.*. An *in situ* self-assembled Cu₄I₄-MOF-based mixed matrix membrane: a highly sensitive and selective naked-eye sensor for gaseous HCl [J]. *Chem. Commun.*, 2016, 52(30):5238-5241.
- [14] NAIK S, MAGUE J T, BALAKRISHNA M S. Short-bite PNP ligand-supported rare tetranuclear [Cu₄I₄] clusters: structural and photoluminescence studies [J]. *Inorg. Chem.*, 2014, 53(7):3864-3873.
- [15] PAN M, LIAO W M, YIN S Y, *et al.*. Single-phase white-light-emitting and photoluminescent color-tuning coordination assemblies [J]. *Chem. Rev.*, 2018, 118(18):8889-8935.
- [16] PENG R, LI M, LI D. Copper(I) halides: a versatile family in coordination chemistry and crystal engineering [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2010, 254(1-2):1-18.
- [17] PARK H, KWON E, CHIANG H, *et al.*. Reversible crystal transformations and luminescence vapochromism by fast guest exchange in Cu(I) coordination polymers [J]. *Inorg. Chem.*, 2017, 56(14):8287-8294.
- [18] SCHLACHTER A, VIAU L, FORTIN D, *et al.*. Control of structures and emission properties of (CuI)_n 2-methyldithiane coordination polymers [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(21):13564-13576.
- [19] LIU W, FANG Y, WEI G Z, *et al.*. A family of highly efficient CuI-based lighting phosphors prepared by a systematic, bottom-up synthetic approach [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(29):9400-9408.
- [20] LIAO W M, LI X N, ZENG Q, *et al.*. Enantiomerism, diastereomerism and thermochromism in two Cu₇I₄ cluster-based coordination polymers [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(48):15136-15140.
- [21] CHENG Y, XU P, DING Y B, *et al.*. Stoichiometry-dominated *in situ* formation of iodocuprate clusters and dimethyl-2,2'-biimidazoles as building units of coordination architectures [J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(7):2644-2648.
- [22] YU Y D, MENG L B, CHEN Q C, *et al.*. Substituent regulated photoluminescent thermochromism in a rare type of octahedral Cu₄I₄ clusters [J]. *New J. Chem.*, 2018, 42(11):8426-8437.
- [23] YU J H, LÜ Z L, XU J Q, *et al.*. Syntheses, characterization and optical properties of some copper(I) halides with 1,10-phenanthroline ligand [J]. *New J. Chem.*, 2004, 28(8):940-945.
- [24] JIN F. An excellently stable heterovalent copper-organic framework based on Cu₄I₄ and Cu(COO)₂N₂ SBUs: the catalytic performance for CO₂ cycloaddition reaction and knoevenagel condensation reaction [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2020, 116:107940.
- [25] WU T, LI M, LI D, *et al.*. Anionic Cu_nI_n cluster-based architectures induced by *in situ* generated *N*-alkylated cationic triazolium salts [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2008, 8(2):568-574.
- [26] LEE E, JU H, JUNG J H, *et al.*. Conventional and mechanochemical syntheses of copper(I) iodide luminescent MOF with bis(Amidoquinoline) and its application for the detection of amino acid in aqueous solution [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(2):1177-1183.
- [27] LIU J H, QI Y J, ZHAO D, *et al.*. Heterometallic organic frameworks built from trinuclear indium and cuprous halide clusters: ligand-oriented assemblies and iodine adsorption behavior [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(1):516-523.
- [28] SHI D Y, ZHENG R, SUN M J, *et al.*. Semiconductive copper(I)-organic frameworks for efficient light-driven hydrogen generation without additional photosensitizers and cocatalysts [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(46):14637-14641.
- [29] PERRUCHAS S, LE GOFF X F, MARON S, *et al.*. Mechanochromic and thermochromic luminescence of a copper iodide cluster [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(32):10967-10969.
- [30] LIU Z W, QAYYUM M F, WU C, *et al.*. A codeposition route to CuI-pyridine coordination complexes for organic light-emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(11):3700-3703.
- [31] LEE J Y, LEE S Y, SIM W, *et al.*. Temperature-dependent 3-D CuI coordination polymers of calix[4]-bis-dithiacrown: crystal-to-crystal transformation and photoluminescence change on coordinated solvent removal [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(22):6902-6903.
- [32] LIU Z M, LIU Y, ZHENG S R, *et al.*. Assembly of trigonal and tetragonal prismatic cages from octahedral metal ions and a flexible molecular clip [J]. *Inorg. Chem.*, 2007, 46(15):5814-5816.
- [33] YIN S Y, WANG Z, LIU Z M, *et al.*. Multiresponsive UV-one-photon absorption, near-infrared-two-photon absorption, and X/γ-photoelectric absorption luminescence in one [Cu₄I₄] compound [J]. *Inorg. Chem.*, 2019, 58(16):10736-10742.



尹少云(1985-),女,山东德州人,博士,实验师,2019年于中山大学获得博士学位,主要从事发光材料的测试方法的研究。

E-mail: shao_yun_111@163.com



潘梅(1976-),女,山东济南人,博士,教授,博士研究生导师,2004年于中国科学院上海技术物理研究所获得博士学位,主要从事金属-有机发光材料的设计、机制与性能的研究。

E-mail: panm@mail.sysu.edu.cn

青年编委介绍:

潘梅,《发光学报》第一届青年编委,中山大学化学学院教授,博士研究生导师。2004年于中国科学院上海技术物理研究所获得博士学位,2006年进入中山大学化学学院工作。目前主要开展发光功能配位超分子的结构、机制与性能的研究。发展了多路径光子吸收转换机制,获得了单/双/多光子长余辉、白光与压光新材料;阐明了激发态/中间态捕捉调控机制,开发了基于激发态质子转移的超灵敏光探测和中间态接力传递的多路复用调光新方法;提出了空间定向耦合光发射机制,拓展了超晶格空间-光谱信号耦合输入3D编码和各向异性压-光信号记忆放大器新应用。在 *JACS*, *Angew. Chem.*, *Nat. Commun.*, *Chem. Rev.* 等期刊发表通讯作者/第一作者论文 80 余篇,他引超过 4 000 次, H 指数 38。获授权国家发明专利 5 项,国家自然科学基金二等奖 1 项。担任中国晶体学会青年工作委员会主任,国际期刊 *Inorganic Chemistry Communications* 主编,《高等学校化学学报》、*Chemical Research in Chinese Universities* 和《发光学报》青年编委。