

【聚焦“双一流”】 我校新型三维框架材料研究取得进展 相关成果在《Angew. Int. Ed.》发表

发布时间：2020-03-26 浏览次数：339

本网讯（物质科学与信息技术研究院）三维框架材料在传感检测，药物递送，储能，催化等领域有着广泛的应用。近日，我校物质科学与信息技术研究所陈爽副教授等通过双相配体交换法合成了一种新型框架材料 $[\text{Au}_1\text{Ag}_{22}(\text{SR})_{12}]^{3+}$ ，命名为超原子配合物无机框架材料（Superatom Complex Inorganic Framework, SCIF）。并利用 NaSbF_6 中的 SbF_6^- 成功的实现了对该材料的组装，获得了两种具有不同构型的三维框架材料SCIF-1和SCIF-2。组装后的材料致发光性能，对质子性溶剂也具有较强的特征性响应。相关成果以“Assembly of the Thiolated $[\text{Au}_1\text{Ag}_{22}(\text{S-Adm})_{12}]^{3+}$ Superatom Complex into a Material through Direct Linkage by SbF_6^- Anions”为题为在《德国应用化学》(Angew. Chem. Int. Ed.)上报道。

研究发现， $\text{Au}_1\text{Ag}_{22}$ 团簇有一个8e的 $\text{Au}_1\text{Ag}_{12}$ 超原子内核和一个笼状的 $\text{Ag}_{10}(\text{SR})_{12}$ 的壳组成。其中， $\text{Ag}_{10}(\text{SR})_{12}$ 壳中Ag-SR旋转方向的不同使得具有手性，即形成了左旋和右旋的单体。

在SCIF-1的连接方式上， SbF_6^- 中的F原子分别连接两个团簇外壳上的三配位的 $\text{Ag}_{\mu 3}$ 原子，通过重复不断的连接，形成了左旋和右旋的超结构。这两者相互贯穿，构成了SCIF-1的框架结构（图1）。

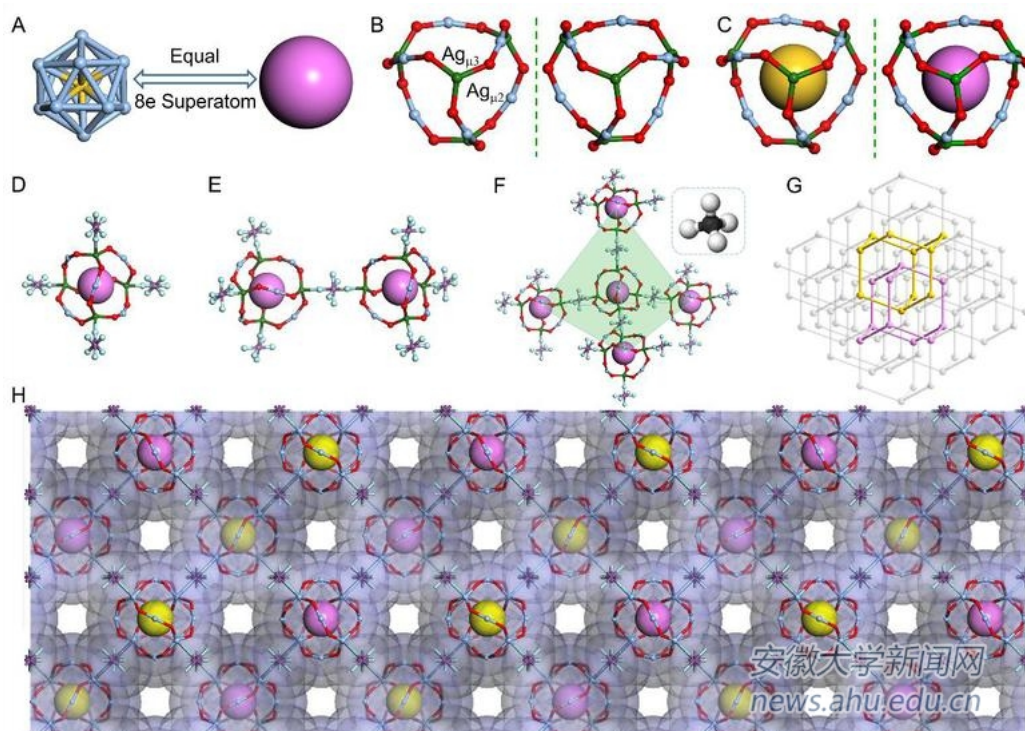


图1. SCIF-1的单体结构及框架结构组成

在SCIF-2的连接中， SbF_6^- 中的F原子不仅与三配位的 $\text{Ag}_{\mu 3}$ 相连接，而且与二配位的 $\text{Ag}_{\mu 2}$ 相连接，形成了超结构；与SCIF-1中的超结构不同，SCIF-2结构没有相互贯穿，而是单独生存在于各自的晶体中，即形成了左旋和右旋的SCIF-2超结构（图2）。

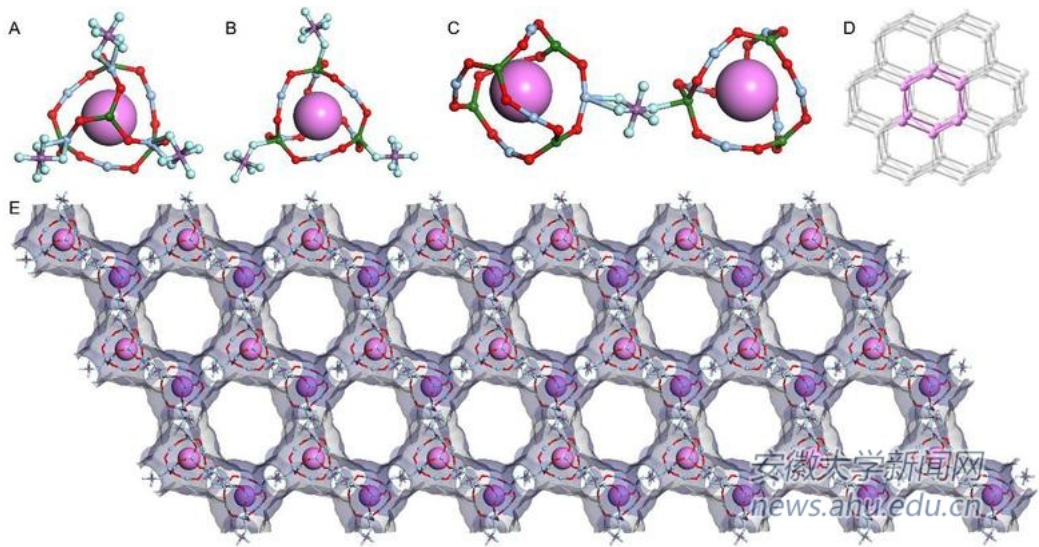


图2. SCIF-2的单体结构及框架结构组成

结合多种表征手段对产物进行了表征发现，在SCIF-1中，F的化学位移 (-177.665 ppm) 与NaSbF₆的化学位移 (-190.690 ppm) 相差较大，这是F与Agμ₃相连而造成的化学环境的改变，从而证明了F与Agμ₃的连接状态；而在SCIF-2中，F的化学位移包含两种，分别处在-177.697 和-190.810 ppm与Agμ₃和Agμ₂相连情况。

组装后形成的SCIF-1和SCIF-2框架材料具有荧光性能，其荧光量子产率分别为6.73%和5.49%。该材料对相对小尺寸的质子性溶剂具有特征的开关响应，剂化之后，材料的荧光性能大大减弱，而对材料进行小尺寸质子性溶剂处理之后，材料的荧光性能则可以完全恢复，而其它非质子性溶剂及大尺寸质子性荧光恢复的现象。结合上述实验现象，我们推测这一质子性溶剂开关响应性能可能是由于质子性溶剂与框架孔道中SbF₆⁻上的F原子之间形成了氢键，削弱和配体的振动，从而增强了辐射跃迁过程，使得荧光得以呈现和恢复。

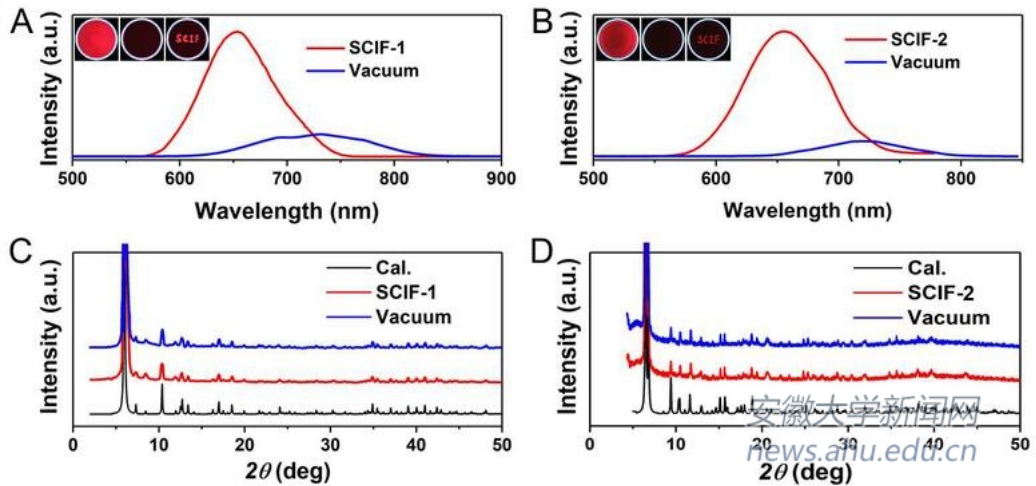


图3. SCIF材料的光致发光性能

由于左旋和右旋单体的单独组装在不同的晶体中，使得形成的SCIF-2晶体具有手性圆偏振荧光 (CPL) 的性质。SCIF-2-Left和SCIF-2-Right的CPL信号各向异性因子可达到 $\pm 3 \times 10^{-3}$ ，且该CPL性质在光照、高温等条件先都呈现出较好的稳定性。

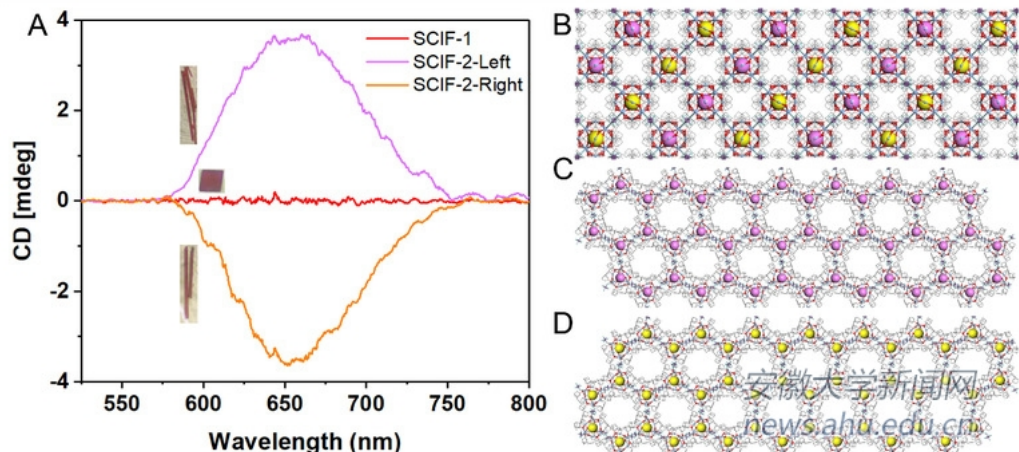


图4. SCIF-2晶体的圆偏振荧光性质

该工作为团簇/超原子配合物的组装提供新思路，为设计构建具有优良物理化学性能的框架材料开拓新视野。

文章链接: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202000073>

导师介绍: <http://wky.ahu.edu.cn/2019/0828/c13481a206918/page.htm>

联系地址:(磬苑校区)合肥市经济开发区九龙路111号 邮编:230601 (龙河校区)合肥市肥西路3号 邮编:230039