

有机染料阳离子修饰的金属有机框架材料的倍频效应及双光子活性

胡志勇¹ 徐莎莎¹ 张 琼¹ 李胜利¹ 吴杰颖¹ 田玉鹏^{*,1,2}

(¹ 安徽大学功能无机材料化学安徽省重点实验室, 合肥 230601)

(² 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 选取易于制备的 MOFs(**ZJU-28**)为功能性载体,将具有非线性光学性质的 2 种阳离子染料 **DB** 和 **TM** 与载体孔道中的二甲胺阳离子进行交换,实现阳离子型有机荧光离子在金属有机框架中定向组装,获得具有非线性光学效应的复合材料。强极性染料离子 **DB** 和 **TM** 在晶体孔道中的定向排布,改变了原有 MOFs 晶体的中心对称性。通过共聚焦显微镜观察到,原来不具有非线性光学效应的 **ZJU-28** 晶体通过有机阳离子交换后,形成的 **DB@ZJU-28** 和 **TM@ZJU-28** 复合材料具有较强的倍频效应和双光子荧光。

关键词: 金属有机框架材料; **ZJU-28**; 主-客体相互作用; 倍频效应; 双光子激发

中图分类号: O614.37*2; TB333

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)11-2017-07

DOI:10.11862/CJIC.2017.239

Second-Harmonic Generation and Two-Photon Activity of MOFs Modified by Organic Cationic Dyes

HU Zhi-Yong¹ XU Sha-Sha¹ ZHANG Qiong¹ LI Sheng-Li¹ WU Jie-Ying¹ TIAN Yu-Peng^{*,1,2}

(¹Department of Chemistry, Key Laboratory of Functional Inorganic Materials Chemistry of

Anhui Province, Anhui University, Hefei 230601, China)

(²State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Novel composites with nonlinear optical effect were prepared by exchanging the dimethylamine cation with **DB** and **TM** in MOFs (**ZJU-28**) channels. **DB** or **TM** cations with strong polar were arranged along one direction in crystal pores, leading to non-central symmetric crystal. Compared to original **ZJU-28**, the composite crystals, **DB@ZJU-28** and **TM@ZJU-28**, possess strong second harmonic generation (SHG) and two-photon absorption fluorescence observed through confocal microscopy.

Keywords: metal organic framework; **ZJU-28**; host-guest interactions; second-harmonic generation; two-photon excitation fluorescence

金属有机框架材料作为一类新型功能化材料,具有结构可调控和易功能化等优良特性^[1]。离子型框架在结构和性能上更具有灵活性,可以通过离子交换调控其光学性能、催化、气体的吸附与分离等^[2-5]。有机染料离子、生物功能离子等结构和功能多样化的离子种类存在,为在离子型 MOFs 中组装并形成主客体功能材料提供了丰富多样的构筑模

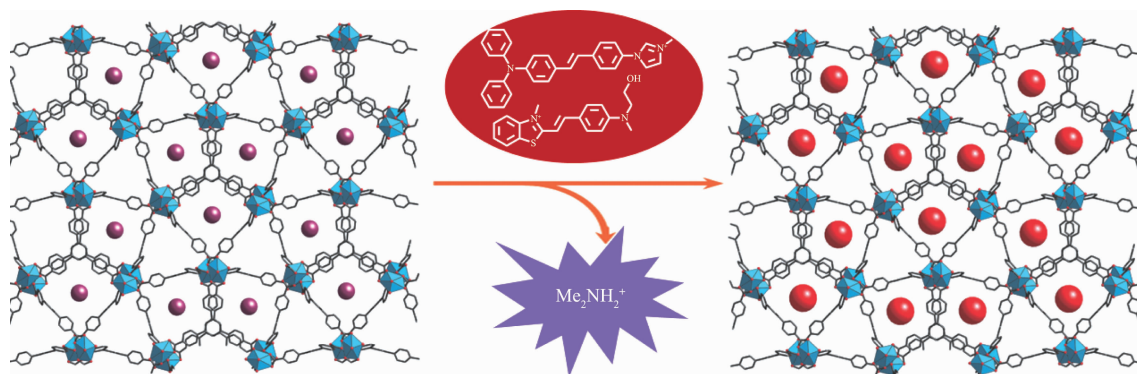
块。近些年,许多研究小组在设计合成功能化的金属有机框架材料方面取得了显著的成果,能够在一定程度上控制金属有机框架材料的结构,同时将磁、光、电等性质引入结构中,获得具有优良性能的功能化材料^[6]。

在配位聚合物材料设计中,通常是引入手性配体,获得非中心对称具有倍频(SHG)效应的材料^[7-9]。

收稿日期:2017-07-06。收修改稿日期:2017-08-19。

国家自然科学基金(No.51432001)和高等教育振兴规划人才工程(2013)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yptian@ahu.edu.cn



Scheme 1 Schematic illustration of encapsulation of cationic dyes into **ZJU-28** via ion-exchange process

基于主客体相互作用的多孔 MOFs, 对于获得具有非线性光学性质的复合材料具有重要意义。通常, 分子内电荷转移(ICT)染料离子会由于聚集诱导淬灭(ACQ)和扭转电荷转移(TICT)作用导致荧光减弱或者淬灭。强极性染料离子(或分子)在结晶时, 往往形成中心对称的晶体。而以 MOFs 为主体, 将荧光染料离子作为客体分子负载到 MOFs 材料的孔道中, 染料离子的聚集以及分子的扭转可以有效地被 MOFs 孔道所限制, 降低了非辐射跃迁引起的能量损失, 使复合材料具有较长的荧光寿命和较高的量子产率^[9]。而且, 由于 MOFs 孔道的微环境优势, 可以使有机染料离子不受溶剂等外界因素影响。

有些具有非线性光学(NLO)特性的分子自然结晶时只形成有对称中心的晶体, 但将它作为客体分子和其它作为主体分子的骨架作用后所生成的包合物或嵌入物却可能为具有非对称中心的 NLO 材料^[10-12]。在课题组前期工作基础上^[13-14], 我们选择了 2 种阳离子型染料 **DB** 和 **TM**, 由于它们的强极性, 致使在结晶时形成有对称中心的晶体, 不具有倍频效应。但当我们选择了易于合成的 MOF(**ZJU-28**)作为主体框架^[15], 通过离子交换, 将有机阳离子染料 **DB** 和 **TM** 取代 MOFs 孔洞中二甲胺离子后, 得到了具有倍频效应和双光子荧光性质的复合材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

DBI: (*E*)-2-(4-((2-hydroxyethyl)(methyl)amino)styryl)-3-methylbenzo[d]thiazol-3-ium iodide, **TMI**: (*E*)-1-(4-(4-(diphenylamino)styryl)phenyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium iodide 和 **ZJU-28** 根据参考文献合成^[16-17]。其它试剂均通过试剂公司直接购买, 使用前未进一步提纯。红外光谱(IR)测试是在 Nicolet FT-IR-870SX

傅立叶红外光谱仪上进行 (KBr 压片); ¹H NMR、¹³C NMR 谱表征在 Bruker400 Ultra-shield 核磁共振仪上完成; 元素分析测试在 Perkin-Elmer 240 仪器上完成; 化合物的晶体结构是在 SMART CCD (Seimens) X 衍射仪上用 Mo K α 射线 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)测定; X 射线粉末衍射(PXRD)在岛津多晶 X 射线衍射仪上完成, 选用 Cu K α 射线($\lambda=0.154\ \text{nm}$), 电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 扫描范围为 3°~50°; 紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) 在 SHIMADZU UV-3600 UV-VIS-NIR 分光光度计上完成; 荧光发射光谱在 HITACHI F-4500 荧光光谱仪上进行测量; 瞬态吸收光谱在 LP920 纳秒激光分光光度计上测得; 双光子荧光是利用美国海洋公司荧光光谱仪(Ocean Optics USB4000)进行测试, 飞秒钛宝石脉冲激光器(Coherent Ultra II)作为光源(690~1 080 nm, 80 MHz, 140 fs); 激光共聚焦显微研究是用 Zeiss 710 共聚焦显微镜。

1.2 实验过程

1.2.1 **DB@ZJU-28** 的合成

将 **DBI** 染料配制成 $1\times 10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DMF 溶液, 称量 100 mg 的 **ZJU-28** 晶体粉末浸泡在 5 mL 的上述溶液中, 37 °C 恒温放置 24 h。抽滤, 用 DMF 洗涤数次, 除去表面吸附的染料。然后用乙醇洗涤, 室温干燥。FT-IR(KBr pellet, cm^{-1}): 3 403(br), 1 666(s), 1 599(s), 1 542(m), 1 417(s), 1 386(vs), 1 247(w), 1 185(w), 1 111(m), 1 011(w), 856(s), 781(s), 708(m)。元素分析: 理论值(%): C 55.52, H 6.22, N 6.28; 测量值(%): C 55.50, H 6.25, N 6.31。

1.2.2 **TM@ZJU-28** 的合成

TM@ZJU-28 的合成方法与 **DB@ZJU-28** 类似, 仅将 **DBI** 染料换为 **TMI**。FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3 403(br), 1 666(s), 1 599(s), 1 542(m), 1 417

(s), 1 386(vs), 1 247(w), 1 185(w), 1 111(m), 1 011(w), 856(s), 781(s), 708(m)。元素分析: 理论值(%): C 57.33, H 5.68, N 6.42; 测量值(%): C 57.32, H 5.70, N 6.46。

2 结果与讨论

2.1 晶体的描述

晶体 **ZJU-28** 沿 *c* 轴方向有两类一维孔道, 分别是 0.8 nm 的等边三角形和 0.78 nm 的类风筝状四边形, 这些孔道可容纳直径为 0.56 和 0.66 nm 的分子。Platon 计算去除溶剂后的孔隙率为 64.7%, 大量孔洞的存在允许该晶体可以容纳和组装大量客体离子。染料离子 **DB** 尺寸小于孔道直径, 因此可

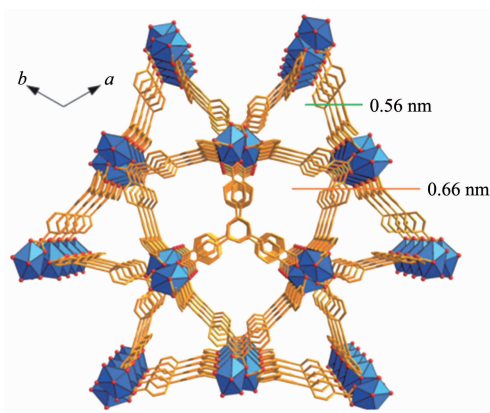


图 1 **ZJU-28** 沿着 *c* 轴方向的孔道直径

Fig.1 **ZJU-28** filled with balls in the channel along *c*-axis

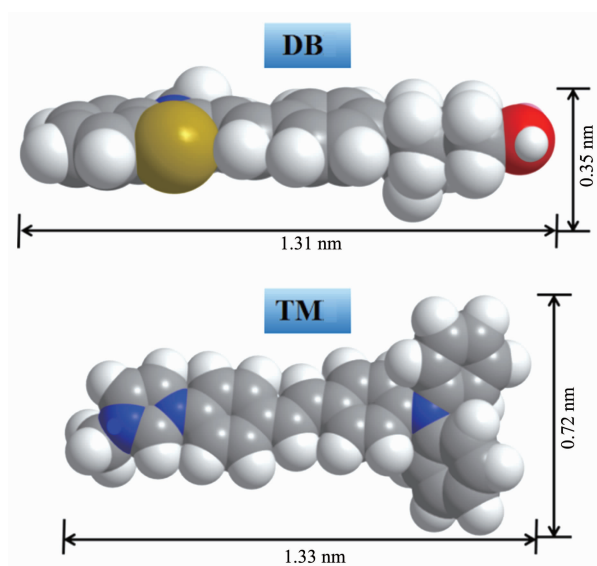


图 2 染料阳离子 **DB** 和 **TM** 优化后的空间填充模式

Fig.2 Energy optimized structures of cationic nonlinear optical dye **DB** and **TM** in a space filling mode

以通过静电作用与孔道中的二甲胺离子自由交换。尽管染料离子 **TM** 尺寸略大于孔道直径, 但由于有机分子通常具有较好的柔性, 分子间可以通过键的伸缩转动, 调节分子构型, 实现与 **ZJU-28** 中的二甲胺离子的交换。此外, 该晶体网络为特殊的自穿插结构, 类似于双重穿插结构, 允许网络的局部移动进而使孔道具有伸缩效应, 这种特性也有助于大尺寸离子的交换和扩散^[18-19]。

2.2 染料离子交换的定性分析

在交换过程中, 可以肉眼观察到浸泡在溶液中的白色粉末变成红色和浅黄色。紫外灯下白色粉末变成红色和浅绿色。从 **ZJU-28** 以及交换之后形成的复合物在自然光和紫外光下的变化(图 3)可知, 染料离子可以与 **ZJU-28** 孔道中的二甲胺阳离子进行离子交换。通过比较离子交换前后染料溶液的量可以确定有机阳离子在晶体中的浓度, 而交换后的残留量则借助紫外可见吸收光谱来确定。如图 4 所示, 2 种染料离子交换后的残留浓度为 $6.714 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $7.31 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由此可以计算出交换效率分别为 99.33% 和 92.69%。

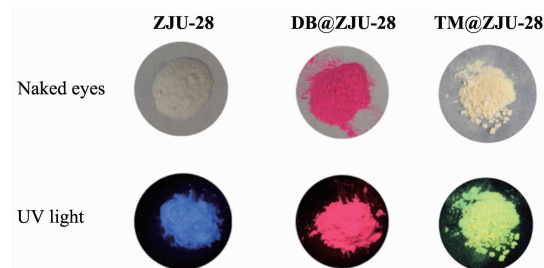


图 3 **ZJU-28**、**DB@ZJU-28** 和 **TM@ZJU-28** 在自然光和紫外灯下的实物图

Fig.3 Photographs of **ZJU-28**, **DB@ZJU-28** and **TM@ZJU-28** under natural light and UV light

2.3 染料离子交换速率

从图 5 可以看出, 加入 **DBI** 染料 1 min 后, 交换率就达到 80% 以上, 3 min 后交换率超过 90%, 30 min 左右时, 交换率达到 99%, 此时染料离子残留浓度与交换 24 h 时相同, 说明 30 min 时交换已经完全。对于 **TMI** 染料, 30 min 时交换效率只有 8%, 8 h 左右交换才达到完全。该 MOFs 材料能够交换染料离子的原因为: (1) MOFs 结构中含有芳香类基团, 而染料离子中含有共轭环和羟基, 因此主客体之间存在一些弱的作用力, 如: 氢键, π - π 堆积, 弱的静电作用等; (2) 染料离子是阳离子型结构, 可以

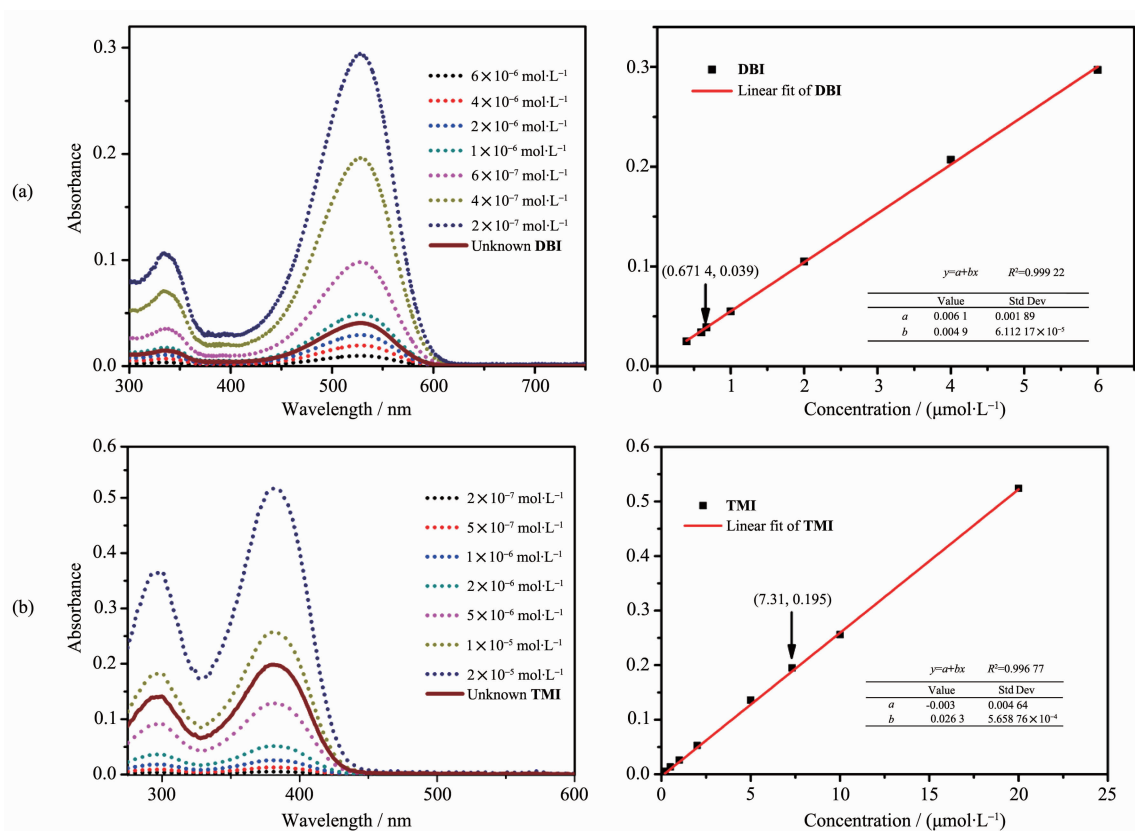


图 4 (a) **DBI** 溶液在不同浓度下的紫外可见吸收光谱及其线性拟合曲线; (b) **TMI** 溶液在不同浓度下的紫外可见吸收光谱及其线性拟合曲线

Fig.4 (a) UV-Vis spectra and linear fit plot of **DBI** in different concentrations and an unknown concentration; (b) UV-Vis spectra and linear fit plot of **TMI** in different concentrations

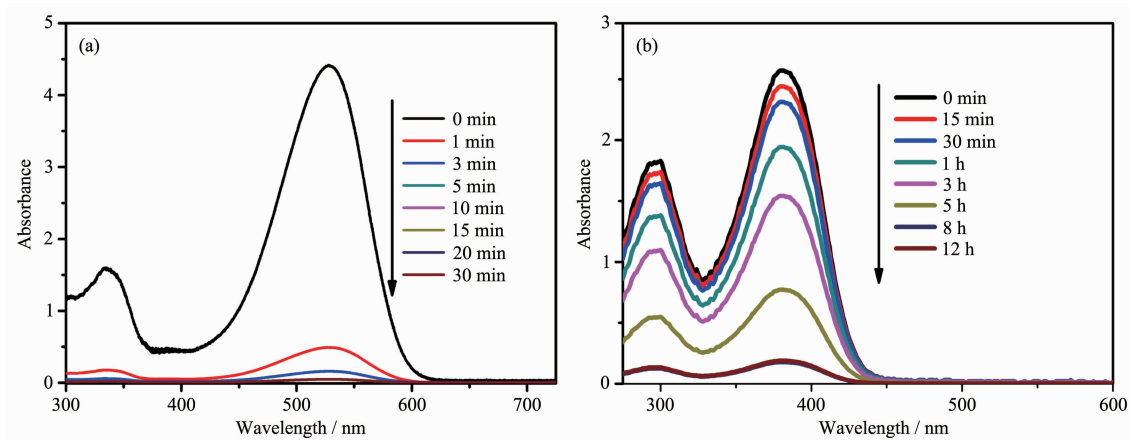


图 5 **DBI** (a)和 **TMI** (b)的 DMF 溶液在 **ZJU-28** 中的紫外可见吸收光谱

Fig.5 UV-Vis spectra of **DBI** (a) and **TMI** (b) in DMF solution with **ZJU-28**

通过离子交换进入带负电的 MOFs 材料孔道。阳离子交换和吸附 2 种途径同时存在,使得染料阳离子与 MOFs 框架作用,达到交换的效果。对于能够快速吸收 **DBI** 的原因,大致为 **DBI** 的尺寸小于咪唑盐,因此在交换过程中具有交换速率快和交换效率高等特点。

2.4 染料离子 @**ZJU-28** 复合材料的表征

2.4.1 粉末 XRD 衍射分析

如图 6 所示,**DB@ZJU-28** 和 **TM@ZJU-28** 的 PXRD 图与 **ZJU-28** 的相似,表明染料离子分散在 **ZJU-28** 骨架中,离子交换过程不影响晶体的框架结构。

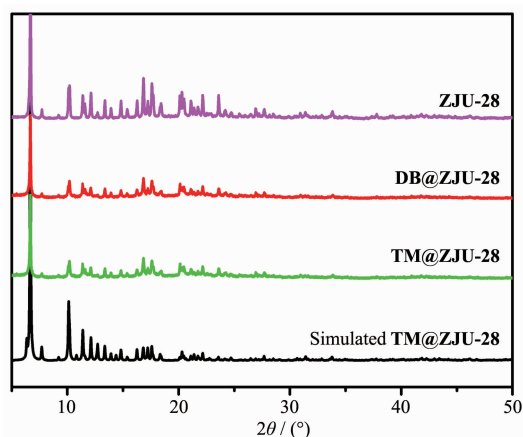


图 6 ZJU-28、DB@ZJU-28 和 TM@ZJU-28 的 PXRD 图

Fig.6 PXRD patterns of ZJU-28, DB@ZJU-28 and TM@ZJU-28

2.4.2 红外光谱分析

通过对比 ZJU-28、染料离子和交换后的 ZJU-28 的 FTIR 谱图可知,经过离子交换后,由于染料离子含量较少以及主体框架振动峰重合等因素,复合后红外光谱图变化不明显。

2.4.3 光稳性实验

光学材料的稳定性在实际应用中具有非常重要的意义,为此测试了 DB@ZJU-28 和 TM@ZJU-28 的光稳性。该实验是在室温下,用 365 nm 波长的紫外灯照射样品,测试了在 1 h 内的荧光峰值。在 1 h 内,DB@ZJU-28 和 TM@ZJU-28 复合材料的荧光强度均保持在初始值的 85%以上,因此都具有较好的光稳定性。

2.4.4 热重分析

热重分析结果表明,DB@ZJU-28 在 45~200 °C 之间的失重量为 15.88%,这对应于孔道中的 DB 阳离子和客体分子的失去,较 ZJU-28 失重 30%,可能是由于二甲胺阳离子比染料离子更容易离去造成的。MOFs 的骨架稳定到 380 °C,超过这个温度后,骨架开始坍塌。与 ZJU-28 相比,复合前后骨架的热稳定性无明显变化。在 380~530 °C,骨架以热分解的方式失去部分配体,观察到失重量为 56.97%,530 °C 时剩下的物质对应的失重量为 19.35%,比 ZJU-28 的失重量(18.70%)高。TM@ZJU-28 在 45~200 °C 之间的失重量为 25.15%,这对应于孔道中的 TM 阳离子和客体分子的失去。MOFs 的骨架稳定到 380 °C,超过这个温度后,骨架开始坍塌。在 380~530 °C,骨架以热分解的方式失去部分配体,观察到失重量为 45.45%,530 °C 时剩下的物质对应的失重量为 22.30%,较 ZJU-28 的失重量(18.70%)高。

以上结果说明,染料离子的引入,均未改变晶体的框架结构。ZJU-28 晶体作为主体材料在离子交换过程中表现出的稳定性为开发高效性的复合发光材料提供了有效的方法。

2.5 非线性光学性质

2.5.1 单光子荧光光谱

由图 7(a)可知,当 ZJU-28 浸泡噻唑盐 DBI 溶液后,DB@ZJU-28 出现了 ZJU-28 和 DBI 的特征发射峰。与 ZJU-28($\lambda_{em}=431$ nm, $I=1\ 025$ a.u.)相比,DB@ZJU-28($\lambda_{em}=418$ nm, $I=380$ a.u.)的特征发射峰位置蓝移了 13 nm,且荧光强度降低为原来的 1/3,与 DBI($\lambda_{em}=618$ nm, $I=9.7$ a.u.)相比,DB@ZJU-28

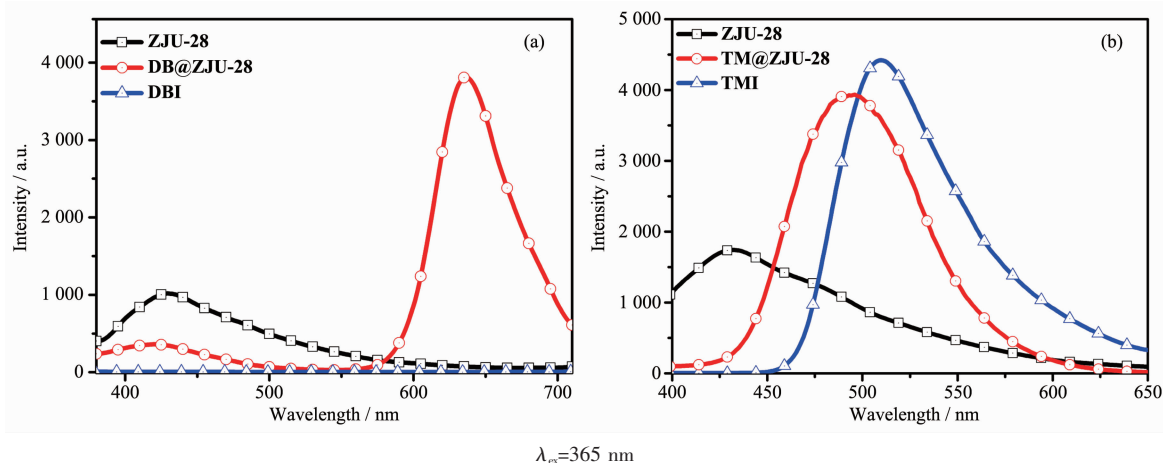


图 7 (a) DBI、DB@ZJU-28 以及 ZJU-28 的固体荧光光谱; (b) TMI、TM@ZJU-28 以及 ZJU-28 的固体荧光光谱

Fig.7 (a) Solid-state emission spectra of DBI, DB@ZJU-28 and ZJU-28; (b) Solid-state emission spectra of TMI, TM@ZJU-28 and ZJU-28

($\lambda_{em}=637\text{ nm}$, $I=3\ 900\text{ a.u.}$) 的特征发射峰位置红移 19 nm, 荧光强度增强为原来的 390 倍。由图 7(b) 可知, 当 **ZJU-28** 浸泡咪唑盐 TMI 溶液后, 与 **ZJU-28** ($\lambda_{em}=431\text{ nm}$, $I=1\ 025\text{ a.u.}$) 相比, **TM@ZJU-28** 没有出现 **ZJU-28** 的特征吸收峰, **TM@ZJU-28** ($\lambda_{em}=505\text{ nm}$, $I=3\ 950\text{ a.u.}$) 的特征发射峰位置与 **TMI** ($\lambda_{em}=510\text{ nm}$, $I=4\ 300\text{ a.u.}$) 相比, 出峰位置蓝移了 5 nm, 荧光强度稍有降低。从发射峰位置的红移和蓝移可以判断 **DB** 和 **TM** 在进入主体框架后, 与主体框架之间强烈的电荷作用促进了 **DB**, **TM** 和主体框架之间的能量转移, 使复合 MOFs 材料的发光性质发生明显变化。

2.5.2 固体粉末瞬态荧光光谱

表 1 中给出了复合前后的 **ZJU-28** 在 365 nm 激发波长下荧光寿命和量子产率。与 **ZJU-28** 相比, **DB** 和 **TM** 交换后的复合物荧光寿命延长, 量子产率显著提高。

表 1 **ZJU-28**, **DB@ZJU-28** 和 **TM@ZJU-28** 的荧光寿命和量子产率

Table 1 Fluorescence quantum yield and lifetime of **ZJU-28**, **DB@ZJU-28** and **TM@ZJU-28**^a

	τ / ns	$F / \%$
ZJU-28	1.26	5.6
DB@ZJU-28	4.89	14
TM@ZJU-28	4.70	18

^a $\lambda_{ex}=365\text{ nm}$

2.5.3 倍频(SHG)效应和双光子吸收荧光

为了研究染料离子进入金属有机主体框架后

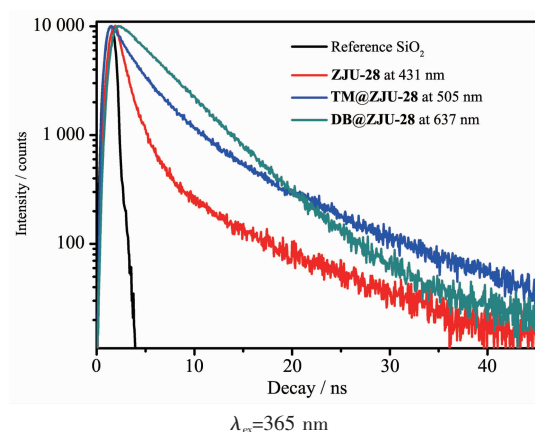


图 8 室温下 **ZJU-28**, **DB@ZJU-28** 和 **TM@ZJU-28** 的固体荧光寿命图

Fig.8 Time-resolved fluorescence curves of **ZJU-28**, **DB@ZJU-28** and **TM@ZJU-28** at room temperature

的倍频效应和双光子吸收荧光性质, 利用共聚焦显微镜系统测试了目标配合物在各个通道下的微晶显影。发现在近红外波段, **ZJU-28** 具有单光子荧光现象, 但观察不到倍频效应和双光子吸收荧光。按如上方法, **DB** 和 **TM** 染料离子进入 **ZJU-28** 框架, 得到 **DB@ZJU-28** 和 **TM@ZJU-28** 功能 MOFs 复合材料。采用 **KDP**(磷酸二氢钾)作为参比, 测量晶体粉末的二次谐波效应, 发现在近红外激光作用下, **DB@ZJU-28** 和 **TM@ZJU-28** 表现出强的倍频效应(图 9(a)左尖峰), 信号强度分别为 **KDP** 的 20.75 和 14.53 倍(图 9(b)), 明显高于文献报道的吡啶盐 @**ZJU-28** 的倍频效应^[20]。此实验结果可以解

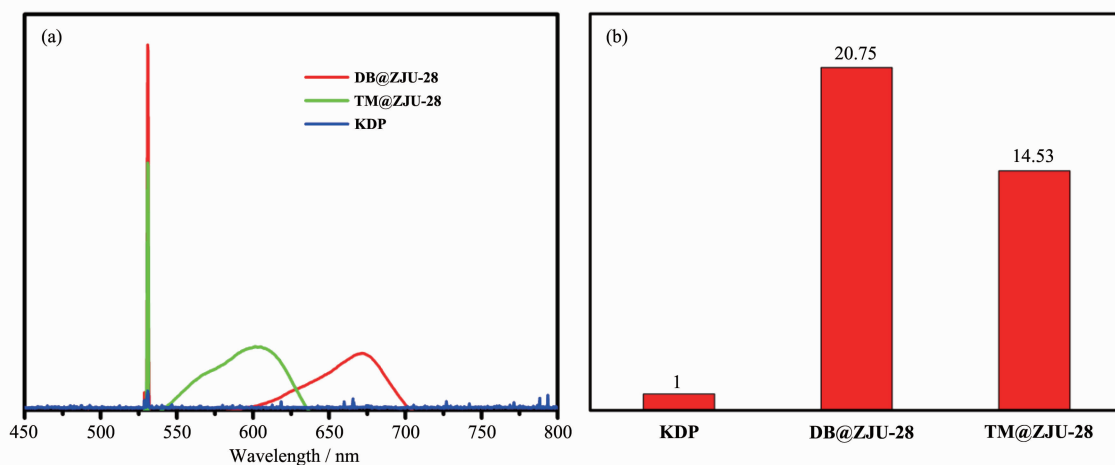


图 9 (a) **KDP**, **DB@ZJU-28** 和 **TM@ZJU-28** 的倍频效应强度($\lambda_{ex}=1\ 060\text{ nm}$)和双光子吸收荧光($\lambda_{ex}=800\text{ nm}$); (b) **KDP**, **DB@ZJU-28** 和 **TM@ZJU-28** 的粉末倍频效应强度

Fig.9 (a) SHG response ($\lambda_{ex}=1\ 060\text{ nm}$) and two-photon absorption ($\lambda_{ex}=800\text{ nm}$) spectra of **KDP**, **DB@ZJU-28** and **TM@ZJU-28**; (b) SHG normalized intensity of **DB@ZJU-28**, **TM@ZJU-28** and a reference sample **KDP**

释为,ZJU-28 晶体属于 $P\bar{6}2c$ 空间群,具有中心对称结构,不具有二阶非线性光学性能。由于 DB 和 TM 阳离子在晶体孔道中能够实现定向排布,改变了晶体的中心对称性,从而获得具有倍频效应的 MOFs 复合材料。

在图 9(a)展示出复合 MOFs 材料在近红外波段下,DB@ZJU-28 和 TM@ZJU-28 都具有显著的双光子吸收荧光(荧光宽峰)。此双光子吸收荧光峰表现出与倍频效应明显不同的特点:相同的波长的激光激发,倍频峰在相同的波段表现出尖锐的窄峰,双光子吸收表现出宽峰,峰的位置与染料阳离子的结构有关,DB@ZJU-28 复合 MOFs 的发光波段在 600~700 nm 范围, TM@ZJU-28 发光波段在 550~630 nm 范围。

3 结 论

选择一维孔道结构的阴离子型配位聚合物 ZJU-28 为主体框架,通过离子交换,将 2 种阳离子型染料引入孔道中,离子交换过程效率高,速率快,交换前后的复合材料均具有光学和热力学稳定性好等优良性质。强极性染料离子在晶体孔道中实现定向排布,改变了晶体的中心对称性,所得复合 MOFs 材料具有较强的激光倍频效应和双光子吸收。结果表明,通过合适的功能有机阳离子可以实现阴离子骨架 MOFs 的功能修饰,调控光学性质。为今后 MOFs 材料在 SHG 材料和双光子材料的可控制备,及其在生物显影方面的应用提供了实验依据。

参考文献:

- [1] Islamoglu T, Goswami S, Li Z Y, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2017**,**50**:805-813
- [2] Cook T R, Zheng Y R, Stang P J. *Chem. Rev.*, **2012**,**113**:734-777
- [3] Lee J Y, Farha O K, Roberts J, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1450-1459
- [4] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**: 1477-1504
- [5] Herm Z R, Wiers B M, Mason J A, et al. *Science*, **2013**,**340**: 960-964
- [6] Slater A G, Cooper A I. *Science*, **2015**,**348**:988-997
- [7] Fu D W, Zhang W, Xiong R G. *Dalton Trans.*, **2008**,**30**:3946-3948
- [8] Tang Y Z, Zhou M, Huang J, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**,**52**: 1679-1681
- [9] Wei Y H, Dong H Y, Wei C, et al. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**: 7424-7429
- [10] Liu C M, Xiong R G, You X Z, et al. *Acta Chem. Scand.*, **1998**,**52**:1353-1358
- [11] Cui Y J, Song T, Yu J C, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**,**25**: 4796-4802
- [12] Dong H Y, Zhang C H, Zhao Y S. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, **5**:5600-5609
- [13] Su J, Yao L D, Zhao M, et al. *Inorg. Chem.*, **2015**,**54**:6169-6175
- [14] TIAN Yue(田悦), LI Fei(李飞), ZHANG Guo-Cui(张国翠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**:664-672
- [15] YU Jian-Can(郁建灿). *Thesis for the Doctorate of Zhejiang University*(浙江大学博士学位论文). **2013**.
- [16] Li D D, Tian X H, Wang A D, et al. *Chem. Sci.*, **2016**,**7**: 2257-2263
- [17] Zhu Y Z, Xiao L F, Zhao M, et al. *BioMed Res. Int.*, **2015**: 965386(8 pages)
- [18] Yu J C, Cui Y J, Xu H, et al. *Nat. Commun.*, **2013**,**4**:2719(6 pages)
- [19] Genna D T, Wong-Foy A G, Matzger A J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**:10586-10589
- [20] Yu J C, Cui Y J, Wu C D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, **51**:10542-10545