



亚铜配位聚合物的合成、结构及机械致荧光变色性质

李雪, 宋莉

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 采用溶液挥发法, 以 4-甲基吡啶为配体与碘化亚铜自组装合成了一个一维链碘化亚铜配位聚合物 $\{\text{CuI}[\text{Py}(4\text{-CH}_3)]\}_n$, 通过 X-射线单晶衍射、X-射线粉末衍射、红外光谱、紫外光谱、热重分析、荧光光谱等对配合物的晶体结构和性质进行了研究。结果表明: $\{\text{CuI}[\text{Py}(4\text{-CH}_3)]\}_n$ 为单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 是由碘化亚铜与 4-甲基吡啶配位形成的一维链状聚合物; $\{\text{CuI}[\text{Py}(4\text{-CH}_3)]\}_n$ 的液体紫外-可见吸收来自 4-甲基吡啶的 $\pi\text{-}\pi^*$ 电子吸收跃迁, 固体紫外-漫反射光谱测得其能隙值为 3.09 eV; $\{\text{CuI}[\text{Py}(4\text{-CH}_3)]\}_n$ 配合物具有良好的热稳定性。配合物为白色针状晶体, 在室温下发紫光, 研磨后由紫光变为黄绿光, 研磨后样品通过滴加乙腈、二氯甲烷等极性溶剂, 紫色发光恢复, 并且其机械致荧光变色性质是多次可逆的。通过 X-射线粉末衍射和固态荧光光谱研究, 分析了 $\{\text{CuI}[\text{Py}(4\text{-CH}_3)]\}_n$ 的机械致荧光变色机理, 其机械致荧光变色性质具有潜在的应用前景。

关键词: 碘化亚铜; 配位聚合物; 发光; 机械致荧光变色; 可逆

中图分类号: O614.121

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2021) 07-0505-07

Synthesis, structure and mechanochromic property of a cuprous coordination polymer

LI Xue, SONG Li

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, a one-dimensional chain cuprous iodide coordination polymer $\{\text{CuI}[\text{Py}(4\text{-CH}_3)]\}_n$ was synthesized by self-assembly of 4-methylpyridine as ligand with cuprous iodide by solution volatilization method. The crystal structure and properties of the complex were studied by X-ray single crystal diffraction, X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy, ultraviolet spectroscopy, thermogravimetric analysis and fluorescence spectroscopy, etc. The results showed that $\{\text{CuI}[\text{Py}(4\text{-CH}_3)]\}_n$ was a monoclinic system, $P2_1/n$ space group was a one-dimensional chain polymer coordinated by cuprous iodide and 4-methylpyridine. The liquid ultraviolet-visible absorption of $\{\text{CuI}[\text{Py}(4\text{-CH}_3)]\}_n$ was mainly derived from the $\pi\text{-}\pi^*$ electron absorption transition of 4-methylpyridine. The solid ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy indicated that the energy gap was 3.09 eV. The complex $\{\text{CuI}[\text{Py}(4\text{-CH}_3)]\}_n$ exhibited good thermal stability. It was a white acicular crystal, which emitted purple light at room temperature. After grinding, the purple light turned to yellow-green. After polar solvents, such as acetonitrile and dichloromethane, were dripped into the ground samples, the purple light recovered. Such mechanochromic property could be reverted for several times. The mechanism of the mechanochromism of $\{\text{CuI}[\text{Py}(4\text{-CH}_3)]\}_n$ was analyzed by X-ray powder diffraction and solid fluorescent spectrometry. It has potential application prospects as mechanochromic materials.

Key words: cuprous iodide; coordination polymer; luminescence; mechanochromism; reversible

收稿日期: 2021-01-12 网络出版日期: 2021-02-04

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (LY16B030009); 浙江理工大学“521”人才计划项目

作者简介: 李雪 (1995-), 女, 河南商丘人, 硕士研究生, 主要从事亚铜配合物的多重刺激荧光响应方面的研究。

通信作者: 宋莉, E-mail: songli@zstu.edu.cn

0 引 言

机械致荧光变色材料是一种重要的智能材料,在外部力的刺激下(研磨、摩擦、挤压等),其化学发光性质或物理结构发生显著改变^[1-4],作为功能材料在压力传感器、商标防伪、记忆芯片、智能开关等领域中具有广阔的应用前景^[5-8]。近年来,越来越多的科研工作者对此类功能材料的分子结构与发光性能间的关系进行了大量的研究,以期设计出更加经济、高效、实用的荧光智能材料。目前研究较多的机械致荧光变色材料主要是有机化合物、金属-有机配合物^[9-10],其中,金属-有机配合物因其兼有金属的稳定性和有机化合物的可设计性,受到广泛关注。目前所报道的具有机械致荧光变色性质的金属-有机配合物主要集中于多核金(I)配合物、铂配合物和铱配合物。但由于这些过渡金属价格昂贵,资源稀少,开发难度大,有毒且对环境有污染,越来越难以满足现实需求,限制了此类配合物的应用和发展^[11-12]。一价铜配合物因其具有资源丰富、价格低廉、环境友好、响应灵敏等优点,受到了广大科研工作者的关注,特别是碘化亚铜类配合物材料,该类配合物表现出卤化亚铜中心的结构柔性和丰富的 d^{10} - d^{10} 相互作用,在一些外界刺激下表现出丰富、可变的结构类型和优良的光学性能,在刺激响应性荧光变色材料中占据重要地位,是一类极有前景的机械制荧光变色材料^[13-15]。

碘化亚铜配合物是无机或者有机配体与碘化亚铜中的铜原子通过配位键形成的一类金属-有机功能材料^[16]。因其丰富的配位方式,碘化亚铜配合物具有单核、双核、三核、四核、聚合物等多种结构类型。按照刺激方式的不同可分为机械致荧光变色、蒸气致荧光变色、热致荧光变色、光致荧光变色、溶剂致荧光变色等^[17]。对于机械致荧光变色,研究较多的是具有类立方烷结构的四核碘化亚铜配合物,特别是基于碘化亚铜和吡啶衍生物或三苯基膦衍生物的配合物表现出显著的机械致荧光变色性质^[18-19]。Perruchas 等^[20]合成了一个类立方烷结构的四核碘化亚铜配合物 $[Cu_4I_4(PPh_2(CH_2CH=CH_2))_4]$,该配合物发绿光,经过机械研磨配合物实现了从绿光到黄光的转变,研磨后样品经二氯甲烷处理,恢复为原始的发光,存在可逆变色。机械致荧光变色机理归因于机械刺激改变了结构堆积模式并破坏了晶体之间的相互作用,缩短了簇心 $Cu\cdots Cu$ 键距离,配合物由晶态变为非晶态,改变了配合物的

发光性能。Huitorel 等^[21]以三苯基膦为配体与碘化亚铜合成了一个具有椅式几何结构的四核亚铜配合物 $[Cu_4I_4(PPh_3)_4]\cdot 2CHCl_3$,研磨后发光颜色由蓝色变为黄色,发射带红移了 100 nm,经三氯甲烷处理恢复为原始的蓝光,晶体结构也恢复为原始的状态。机械致荧光变色机理归因于椅式 \rightarrow 立方烷异构体的转化,从而导致了配合物荧光的变化。Yang 等^[22]以三间基苯基膦为配体与碘化亚铜自组装,构筑了一个具有手性 C_3 对称的类立方烷结构的四核配合物,研磨后配合物发光颜色由蓝绿色变为土黄色,发射带也发生红移,也存在机械致荧光变色现象。关于三核碘化亚铜配合物的机械致荧光变色也有报道,Li 等^[23]合成了两种 Cu_3Pz_3 类三核配合物,晶体结构表现出类似的椅式二聚体堆积,来自有机配体的双发射态和铜簇中膦的激发态使得在机械力作用的过程中 HE 和 LE 的相对强度发生相互转化(HE: 高能量区发射带,LE: 低能量区发射带),结晶样品发射带相对强度为 HE 大于 LE,研磨后粉末样品发射带相对强度 LE 大于 HE。研磨改变了 HE 和 LE 相对强度,使发光颜色由蓝紫色变为红色。然而,对于碘化亚铜配位聚合物的机械致荧光变色研究,报道的相对较少。Eunjin 等^[24]以 3-(2-苄硫基)乙氧基吡啶为氮配体与碘化亚铜构筑了一个配位聚合物 $[Cu_2I_2L_2]_n$,对配合物施加不同的压力,发光颜色由绿色逐渐变为黄色,发射光谱红移,机械压力导致配合物晶体内部能量消耗和金属离子与配体之间的键长变化,成为配合物机械致荧光变色的主要原因。

本文采用溶液挥发法,以 4-甲基吡啶为氮配体与碘化亚铜以 1:1 的比例自组装合成了一个一维链配位聚合物。通过 X-射线单晶衍射、X-射线粉末衍射、红外光谱、紫外光谱、热重分析等对配合物的晶体结构和性质进行了研究,并分析配合物的固态荧光发射光谱和机械致荧光变色性质。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所需的主要试剂和来源如表 1 所示,所需实验试剂在未注明要求时,均指分析纯试剂。

表 1 实验所需主要试剂及其来源

试剂名称	纯度	生产厂家
碘化亚铜	99%	阿拉丁试剂有限公司
乙腈	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
4-甲基吡啶	98%	安耐吉试剂有限公司

1.2 实验仪器

在 297 K 条件下进行了 X-射线单晶衍射测试, 经 Rigaku Mercury CCD X-射线进行衍射数据收集, Mo-K α 射线($\lambda = 0.071073\text{ nm}$), 在 SHELXTL-91 (Version5.1) 程序包中完成了单晶数据的解析^[25]。X-射线粉末衍射是使用丹东方圆 DX-700 Cu-K α ($\lambda = 0.154056\text{ nm}$) 对配合物粉末进行测试。红外吸收光谱是利用 KBr 压片法, 在岛津 Affinity-1 红外-光谱仪上测定的。液体紫外-可见吸收光谱是使用 Shimadzu U V-2450 分光光度计进行测试的。紫外-可见漫反射光谱是使用 Shimadzu UV-2450 光谱仪, 以无水 BaSO₄ 固体作为参比样品进行测定的, 得到的测试数据使用 Kubela-Munk 函数^[26] 进行推导转换, 再利用外推法得到配合物的能隙值 (Eg)。在惰性气体 N₂ 的氛围保护下, 以 20 °C/min 的升温速率从室温升温至 800 °C, 在 Pyris Diamond 量热仪上对配合物进行了热重分析测试。在 Elementar vario MICRO V3.1.0 的元素分析仪上对配合物中 C、H、N 元素的含量进行了测定。

1.3 实验方法

配合物 {CuI[Py(4-CH₃)]}_n 的合成: 将 CuI (0.038 g, 0.2 mmol) 溶解在 6 mL 乙腈中, 配体 4-甲基吡啶 (22 μ L, 0.2 mmol) 溶解在 6 mL 乙腈中, 完全溶解后, 将碘化亚铜溶液倒入 4-甲基吡啶溶液中, 混合均匀, 之后将混合溶液过滤, 得到透明澄清溶液, 最后将得到的透明澄清溶液用扎有小孔的封口膜封上, 置于室温下缓慢挥发, 3 h 析出 0.035 g 白色针状晶体, 产率为 62.0%, 以 CuI 计。元素分析(C₆H₇CuIN) 计算值: C, 25.39%; H, 2.47%; N, 4.93%。实验值: C, 25.32%; H, 2.52%; N, 4.99%。(KBr pellet): 3500 (w), 3413 (w), 3300 (w), 1637 (m), 1617 (m), 1498 (w), 1384 (w), 1216 (w), 1016 (w), 805 (m), 618 (m), 506 (m) cm⁻¹。

1.4 X-射线结晶学

显微镜下挑选尺寸约为 0.308 mm×0.224 mm×0.192 mm 的结构完好的配合物 {CuI[Py(4-CH₃)]}_n 单晶, 将单晶用 AB 胶固定在玻璃毛细丝上, 297 K 条件下, 由 Rigaku Mercury CCD 进行衍射数据收集, 所用射线是 Mo-K α 射线($\lambda = 0.071073\text{ nm}$)。得到的晶体数据用直接法解析, 精修利用全矩阵最小二乘法, 晶体结构利用 SHELXTL 软件包解析, 在精修过程中所有的非氢原子都设置为各向异性, 氢原子都是按照理论模式加氢, 具体方法参考文献[25]。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构分析

配合物的化学式为 C₆H₇CuIN, 属于单斜晶系, 空间群为 P2₁/n。晶胞参数 $a = 1.06186(3)$, $b = 0.419060(10)$, $c = 1.76715(5)$, $\alpha = 90.00$, $\beta = 92.9809(10)$, $\gamma = 90.00$ 。密度为 2.398 g/cm³, 晶体学数据见表 2。

表 2 配合物的晶体学数据

参数	配合物
化学式	C ₆ H ₇ CuIN
晶系	monoclinic
空间群	P2 ₁ /n
<i>a</i> /nm	1.06186(3)
<i>b</i> /nm	0.419060(10)
<i>c</i> /nm	1.76715(5)
α /°	90.00
β /°	92.9809(10)
γ /°	90.00
体积/nm ³	0.78529(4)
<i>Z</i>	4
密度/(g·cm ⁻³)	2.398
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)) ^a	<i>R</i> ₁ =0.0218, <i>wR</i> ₂ =0.0590

注:^a $R_1 = \sum \| F_o \| - \| F_c \| / \sum \| F_o \|$, $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ 。

表 3 为 C₆H₇CuIN 配合物部分键长和键角参数, 由表 3 可知, 以 CuI 为中心的三个 Cu-I 键长分别为 0.26455(5) nm、0.26517(4) nm、0.26915(4) nm, Cu-N 键长为 0.2056(3) nm, 与其他已报道的碘化亚铜配合物相近^[27], 在正常的键长范围内。以 CuI 为中心的键角 N1-Cu1-I1 为 106.69(8)°, N1-Cu1-I1A 为 107.69 (7)°, N1-Cu1-I1B 为 108.91 (7)°, I1-Cu1-I1A 为 114.304 (15)°, I1-Cu1-I1B 为 115.651(16)°, I1A-Cu1-I1B 为 103.309(17)°, 形成了一个以铜为中心的扭曲四面体构型。{Cu₂I₂} 核中的 Cu1...Cu1A 距离为 0.28577(6) nm, 稍大于两个铜原子的范德华半径之和 0.28 nm, 表明存在弱的 Cu...Cu 相互作用。相邻两个 {Cu₂I₂} 核中同方向的 Cu1...Cu1C 距离为 0.41906(1) nm, 距离较大, 说明不存在 Cu...Cu 相互作用。

配合物的结构式为 {CuI[Py(4-CH₃)]}_n, 属于配位聚合物, 晶体结构图如图 1(a) 所示, 铜原子分别与一个 4-甲基吡啶中的氮原子和三个碘原子配位。图 1(b) 为配合物沿 a 轴方向的晶胞结构图, 碘原子作为桥联配体, 连接两个单核亚铜配位单元形成一个梯形一维链状结构。

表 3 配合物的部分键长和键角

键名	键长/nm	键名	键角/(°)
Cu1-II	0.26455(5)	N1-Cu1-II	106.69(8)
Cu1-IIA	0.26517(4)	N1-Cu1-IIA	107.69(7)
Cu1-IIB	0.26915(4)	N1-Cu1-IIB	108.91(7)
Cu1-N1	0.2056(3)	II-Cu1-IIA	114.304(15)
Cu1-Cu1A	0.28577(6)	II-Cu1-IIB	115.651(16)
Cu1-Cu1C	0.41906(1)	IIA-Cu-IIB	103.309(17)

注：配合物中对称码 A: 3/2-X, 1/2+Y, 3/2-Z; B: 3/2+X, -(1/2)+Y, 3/2-Z; C: +X, -1+Y, +Z。

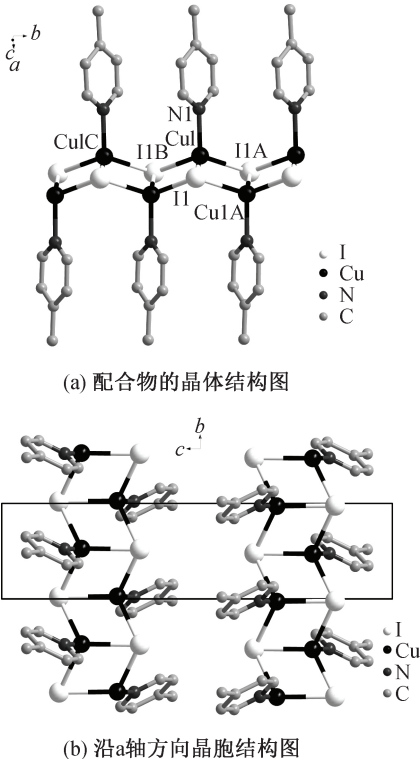


图 1 配合物晶体结构图和沿 *a* 轴方向晶胞结构图

图 2(a)为配合物晶体链内 π - π 堆积图,同一条链内同方向的相邻两个 4-甲基吡啶中的苯环所在的平面的二面角为 0.00° ,处于平行位置,苯环与苯环之间的垂直距离为 0.35514 nm ,说明存在 π - π 相互作用。图 2(b)为配合物晶体相邻链间堆积图,相邻链 4-甲基吡啶的苯环平面的二面角为 0.00° ,两平面之间以平行方式堆积。

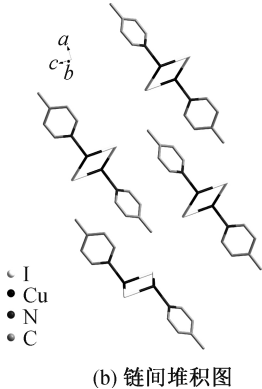
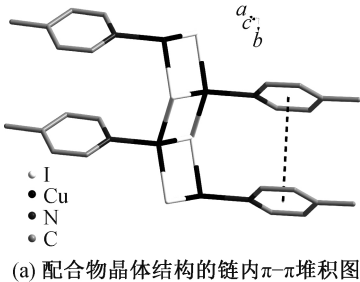


图 2 配合物晶体结构的链内 π - π 堆积图和链间堆积图

2.2 配合物的液体紫外-可见吸收光谱分析

室温下,将配合物、4-甲基吡啶和研磨后的配合物分别溶解在二氯甲烷溶剂中,配成浓度为 $1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 的溶液,进行了紫外-可见吸收光谱测试,结果如图 3 所示。图 3 表明,配合物在 $220 \sim 260\text{ nm}$ 具有较强的紫外可见吸收,并且紫外可见吸收峰与 4-甲基吡啶的紫外可见吸收峰类似,研磨后配合物在 $220 \sim 300\text{ nm}$ 有较强的紫外吸收,吸收峰变宽,主要吸收峰位置略微红移。因此,推测配合物的液体紫外-可见吸收可能归属于 4-甲基吡啶内部的 π - π^* 电子吸收跃迁。

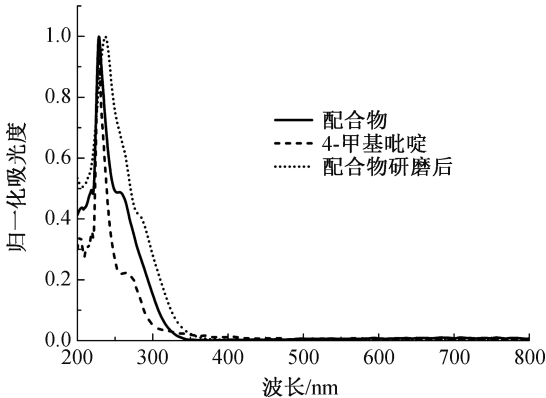


图 3 配合物研磨前后的紫外-可见吸收谱图

2.3 配合物的固体紫外-可见漫反射光谱分析

以无水硫酸钡固体作为参比,测试了配合物研磨前后的固体紫外-可见漫反射光谱,得到的光谱数据使用 Kubelka-Munk 函数^[26]进行推导转换,以 $E=1240/\lambda$ 作为横坐标, $F(R)^2$ 作为纵坐标,得到了 $F(R)^2$ 与光子能量之间的关系图,接着利用外推法得到了配合物的能隙值(E_g),结果如图 4 所示,由图 4 可知,配合物研磨前的能隙值为 3.09 eV ,研磨后配合物的紫外-可见漫反射光谱略微红移。

2.4 配合物的热稳定性分析

为了解配合物的热稳定性,在惰性气体 N_2 的氛围保护下,以 $20\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ 的升温速率从室温升温

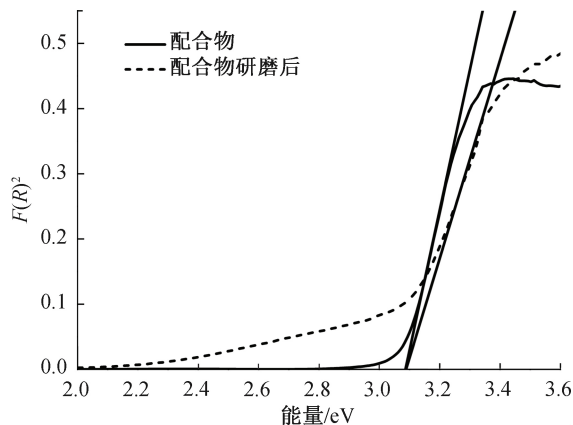


图 4 配合物研磨前后的紫外-可见漫反射谱图

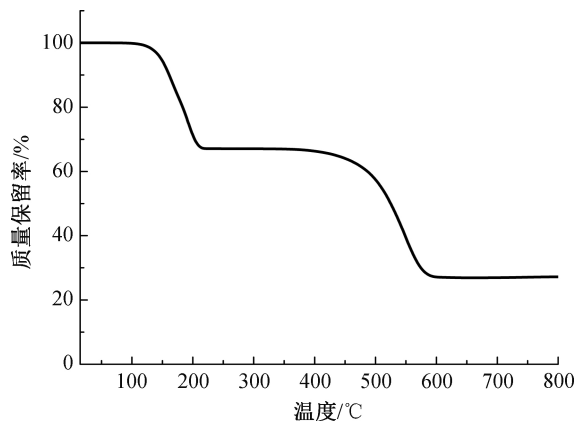


图 5 配合物的热重分析图

至 800 °C 对配合物进行了热重分析测试,结果如图 5 所示。图 5 表明,配合物第一步失重出现在 120~220 °C,可归因于氮配体的分解,实际失重率为 32.02%,与理论值 32.84% 吻合。第二步失重发生在 400~600 °C,可归因于碘化亚铜的分解,碘失重率为 44.58%,与理论值 44.78% 基本吻合。

2.5 配合物的机械致荧光变色分析

配合物固体为白色针状晶体(图 6)。图 6 表明:室温下,在 365 nm 的紫外灯照射下配合物发紫色光。把配合物晶体置于研钵中研磨两分钟后,发现发光颜色由紫色变为黄绿色,继续增加研磨时间,研磨 10 min 后发光颜色仍为黄绿色。向研磨后的

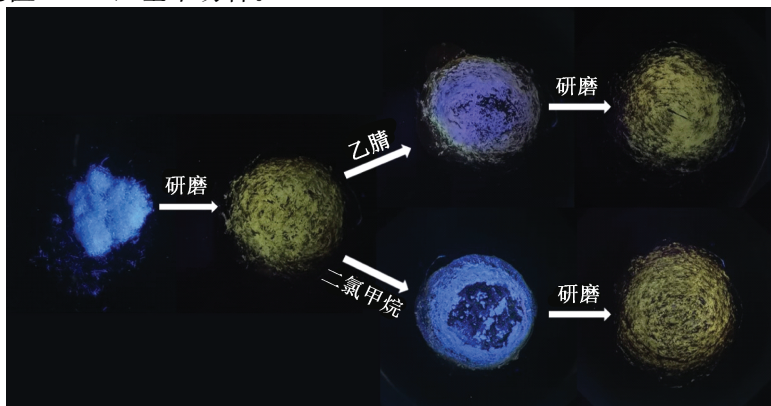


图 6 配合物在紫外灯下研磨前后和研磨后滴加乙腈、二氯甲烷的发光照片

样品中滴加乙腈、二氯甲烷、乙醇、甲醇、异丙醇、二甲基甲酰胺、乙酸乙酯等极性溶剂,待溶剂挥发后,样品的发光颜色由黄绿色恢复为原始的紫色,荧光变色具有可逆性,这可能是由于研磨后样品在极性溶剂中重结晶为初始晶体,发光颜色恢复为紫光。滴加非极性溶剂正己烷发光颜色未能恢复为原始的紫光,说明研磨样品不能在非极性溶剂中重结晶为初始晶体。滴加极性溶剂后的样品再进行二次研磨,发光颜色又由紫色变为黄绿色。重复研磨-滴加极性溶剂-研磨这一过程五次,荧光变色现象都可以重现,说明此荧光变色性质具有多次可逆性。

为阐明配合物的机械致荧光变色机理,对研磨前后的样品进行了液体紫外-可见吸收、固体紫外-可见漫反射、X-射线粉末衍射测试和固态荧光光谱测试。图 7 为配合物研磨前后和研磨后滴加二氯甲烷的 X-射线粉末衍射谱图,与研磨前的配合物相

比,研磨后的配合物 X-射线粉末衍射峰,衍射峰发生了明显改变,衍射峰峰形有一定的改变,衍射峰峰宽变宽,衍射峰的峰强也发生了变化,表明研磨后配合物的晶体结构可能发生了一定的改变,推测可能是由于研磨使得配合物晶体结构中的 Cu...Cu 距离缩短。

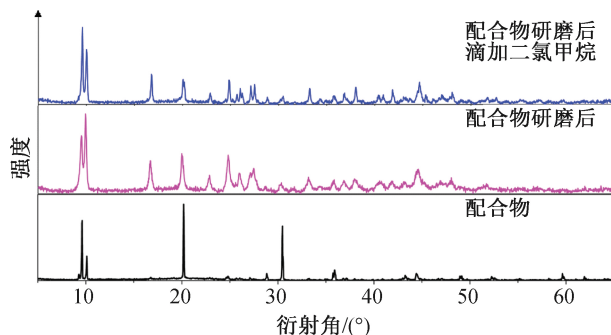


图 7 配合物研磨前后和研磨后滴加二氯甲烷 X-射线粉末衍射谱图

图8为配合物研磨前后的固态荧光激发谱图,由图8可见,固态配合物研磨前后的最大激发位置分别为335 nm和365 nm,研磨后配合物的激发位置红移。

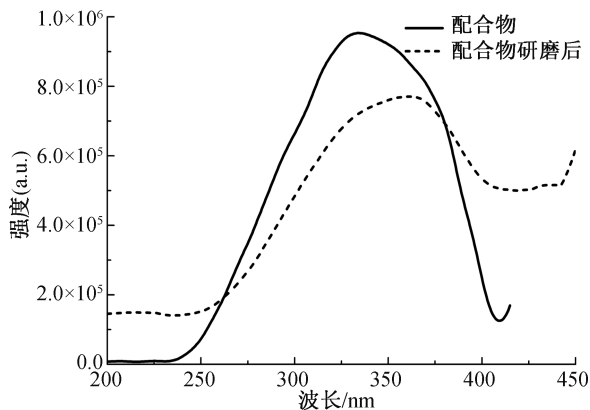


图8 配合物研磨前后的荧光激发谱图

注: $\lambda_{\text{em研磨前}} = 430 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em研磨后}} = 485 \text{ nm}$ 。

图9为配合物研磨前后的固态荧光发射谱图。由图9可知,研磨之前的配合物在高能量区(HE)有一单发射带,发射带比较窄,最大发射峰位置在430 nm处,根据相关文献研究,推测发射可能来源于卤素到配体的电荷转移($^3\text{XLCT}$)^[28-29]。研磨后发射带红移,发射峰变宽,由研磨之前的单发射谱带变为双发射谱带,在高能量区处(HE)和低能量区处(LE)各有一发射峰,两个峰的最大发射位置分别在435 nm和485 nm处,根据相关文献研究,推测低能量区发射可能来源于簇心 $\text{Cu } 3d \rightarrow 4s, 4p$ 的跃迁(^3CC)^[28-29]。通过X-射线粉末衍射和固态荧光光谱分析,推测可能由于研磨使得配合物中的 $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ 距离缩短,簇心电荷转移作用增强,即配合物晶体结构的改变,导致发光颜色的改变,从而实现机械致荧光变色现象。

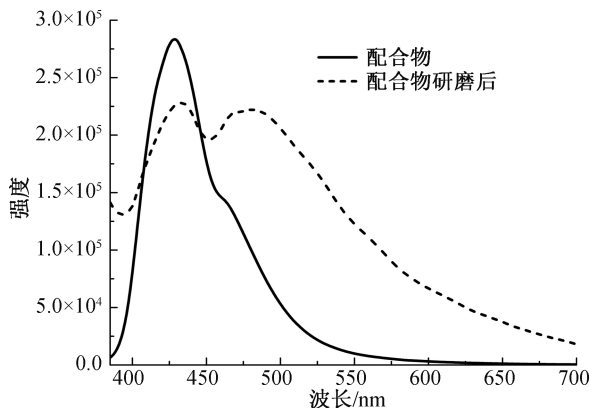


图9 配合物研磨前后荧光发射谱图

注: $\lambda_{\text{ex研磨前}} = 335 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex研磨后}} = 365 \text{ nm}$ 。

3 结 论

本文利用溶液挥发法,合成了一个—维链状碘化亚铜配位聚合物 $\{\text{CuI}[\text{Py}(4\text{-CH}_3)]\}_n$,通过X-射线单晶衍射、X-射线粉末衍射、红外光谱、紫外光谱、热重分析、荧光光谱等对配合物的晶体结构和性质进行了分析,主要结论如下:

a) 在配合物的晶体结构中,铜原子分别与一个4-甲基吡啶中的氮原子和三个碘原子配位,形成了以铜为中心的扭曲四面体配位构型。其中,碘原子桥联两个单核亚铜配位单元形成了梯形—维链状结构。

b) 配合物的液体紫外-可见吸收主要来源于氮配体内部的 $\pi\text{-}\pi^*$ 电子吸收跃迁,固体紫外-可见漫反射光谱测得其能隙值分别为 3.09 eV,研磨后其液体紫外-可见吸收光谱和固体紫外-可见漫反射光谱均略微红移。

c) 配合物具有良好的热稳定性。室温下,配合物在 365 nm 紫外灯下照射发紫色光,研磨后由紫色光变为黄绿色光,研磨后样品经过乙腈、二氯甲烷等极性溶剂处理后,发光颜色恢复为原始的紫色,且荧光变色现象具有多次可逆性。

通过X-射线粉末衍射和固态荧光光谱测试分析,推测可能是研磨改变了配合物的晶体结构,缩短了 $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ 距离,簇心电荷转移增强,从而实现机械致荧光变色,因此,该配位聚合物在机械致荧光传感方面具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] Liu W, Li J, Fang Y, et al. Copper iodide based hybrid phosphors for energy-efficient general lighting technologies[J]. Advanced Functional Material, 2018, 28(8): 1705593-1705617.
- [2] Lee E, Ju H, Lee S S, 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]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(2): 1177-1183.
- [3] 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): 783-790.
- [4] 毛海香, 王飏, 丁彬彬, 等. 基于单苯环荧光团的荧光变色墨水[J]. 发光学报, 2021, 42(1): 45-52.

- [5] Benito Q, Fargues A, Gacoin T, et al. Polymorphic copper iodide clusters: Insights into the mechanochromic luminescence properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(32): 11311-11320.
- [6] Perruchas S, Benito Q, Baptiste B, et al. Mechanochromic and thermochromic luminescence of a copper iodide cluster [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(32): 10967-10969.
- [7] Chi Y, Chou P T. Transition-metal phosphors with cyclometalating ligands: Fundamentals and applications [J]. *Chemical Society Reviews* 2010, 39(2): 638-655.
- [8] 李艳, 王鑫, 赵雄燕, 等. 机械致荧光变色材料荧光特性的结构依赖性研究进展[J]. *应用化工*, 2020, 1(2): 1-5.
- [9] Huitorel B, Benito Q, Perruchas S, et al. Luminescence mechanochromism of copper iodide clusters; A rational investigation[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(22): 7899-7909.
- [10] Ogawa T, Yoshida M, Kato M, et al. Reversible luminescent colour changes of mononuclear copper(I) complexes based on ligand exchange reactions by N-heteroaromatic vapours[J]. *Dalton Trans*, 2017, 46(11): 3755-3760.
- [11] Kato M, Kobayashi A, Ohara H, et al. Vapochromic luminescence and flexibility control of porous coordination polymers by substitution of luminescent multinuclear Cu (I) cluster nodes [J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(18): 8905-8913.
- [12] 刘小芳, 王胜男, 许健, 等. 简易法制备高量子产率荧光材料及其应用[J]. *应用化学*, 2018, 35(6): 674-678.
- [13] Taylor W V, Soto U H, Rose M J, et al. Antimony-supported Cu_4I_4 cuboid with short Cu-Cu bonds: Structural premise for Near-Infrared thermoluminescence [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(7): 3206-3208.
- [14] Shan X C, Zhang H B, Chen L, et al. Multistimuli-responsive luminescent material reversible switching colors via temperature and mechanical force[J]. *Crystal Growth Design*, 2013, 13(4): 1377-1381.
- [15] Delgado S, Troyano J, Castillo O, et al. Reversible transformation between Cu (I)-thiophenolate coordination polymers displaying luminescence and electrical properties [J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(20): 3232-3239.
- [16] Zhang X Q, Chi Z G, Zhang Y, et al. Recent advances in mechanochromic luminescent metal complexes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2013, 1(21): 1-15.
- [17] Hsu C W, Lin C C, Chung M W, et al. Systematic investigation of the metal-structure photophysics relationship of emissive d^{10} -complexes of group 11 elements: The prospect of application in organic light emitting devices[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(31): 12085-12099.
- [18] Fujisawa K, Noguchi Y, Miyashita Y, et al. Mononuclear and binuclear copper(I) complexes ligated by bis(3, 5-diisopropyl-1-pyrazolyl) methane: Insight into the fundamental coordination chemistry of three-coordinate copper(I) complexes with a neutral coligand [J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(25): 10607-10623.
- [19] Thefioux Y, Cordier M, Massuyeau F, et al. Polymorphic copper iodide anions; Luminescence thermochromism and mechanochromism of $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}_2\text{I}_4]$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(8): 5768-5780.
- [20] Perruchas S, Benito Q, Baptiste B, et al. Pressure control of cuprophilic interactions in a luminescent mechanochromic copper cluster [J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(20): 9821-9825.
- [21] Huitorel B, Gacoin T, Perruchas S, et al. Luminescence mechanochromism induced by cluster isomerization[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(20): 12379-12388.
- [22] Yang K, Zhang F Q, Zhang X M, et al. Simultaneous luminescent thermochromism, vapochromism, solvatochromism, and mechanochromism in a C_3 symmetric cubane $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4]$ cluster without Cu-Cu interaction [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(20): 7323-7325.
- [23] Li D, Xiao Q, Zheng J, et al. Mechanically triggered fluorescence/phosphorescence switching in the excimers of planar trinuclear copper (I) pyrazolate complexes[J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(22): 11604-11615.
- [24] Eunjin K, Jineun K, Tae H K, et al. Non-phase-transition luminescence mechanochromism of a copper (I) coordination polymer [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(2): 943-949.
- [25] 陈小明, 蔡继文. 单晶结构分析原理与实践[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [26] Anastasiadou D, Psomas G, Lalia-Kantouri M, et al. Copper (I) halide complexes of 2, 2, 5, 5-tetramethyl-imidazolidine-4-thione: Synthesis, structures, luminescence, thermal stability and interaction with DNA[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, 68(1): 241-250.
- [27] Cao G, Rabenberg L K, Nunn C M, et al. Formation of quantum-size semiconductor particles in a layered metal phosphonate host lattice [J]. *Chemistry of Materials*, 1991, 3(1): 149-156.
- [28] Hu L X, Zheng A P, Zhang J, et al. A supersalt-type copper (I)-thiolate cluster with applications for mechano/thermochromism and oxygen evolution reaction[J]. *Journal Name*, 2013, 56(28): 1-3.
- [29] Perruchas S, Gacoin T, Boilot J P, et al. Thermochromic luminescence of copper iodide clusters: The case of phosphine ligands [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(20): 10682-10692.