

层状铀酰磷酸配位聚合物作为双响应光致发光温度计^{*}温哥华^a 温都日娜^b 陈秀梅^c 麻秀芳^a 翁果果^a韦依凡^a 鲍松松^a 谢小吉^c 胡淑贤^{*,b} 郑丽敏^{*,a}^(a) 南京大学化学化工学院 配位化学国家重点实验室 人工微结构科学与技术协同创新中心 南京 210023)^(b) 北京科技大学数理学院 北京 100083)^(c) 南京工业大学柔性电子(未来技术)学院&先进材料研究院 南京 211816)

摘要 具有光致发光性质的铀酰磷酸配位聚合物已经用于温度传感,但尚未用于双响应发光温度计. 本工作报道了一种基于邻羧基苯甲基膦酸配体(2-pmbH₃)的层状铀酰磷酸配位聚合物,即(α -C₈H₁₂N)[UO₂(2-pmb)] (**1**). 其中铀酰离子通过 2-pmb³⁻ 配体连接成层,外消旋且质子化的苯乙胺分子作为抗衡离子占据层间. 层内最近的 U1...U1 距离为 0.541 nm. 化合物 **1** 表现出较高的热稳定性和水稳定性. 光致发光性质表明,化合物 **1** 在室温下发出绿光,可以在 200~360 K 的温度范围内作为发光强度和寿命的双响应发光温度计,其强度依赖的最大灵敏度为 2.96%·K⁻¹ (330 K),寿命依赖的最大灵敏度为 2.51%·K⁻¹ (350 K),实现了工作温度更高、灵敏度更高的铀酰基温度计. 相对论密度泛函(DFT)计算证实了该化合物的稳定性来源于铀酰赤道面膦酸氧 2p 轨道与铀 5f_{z(x²-y²)} 轨道相互作用. 计算表明,在 320 nm 和 412 nm 附近的两个峰为 O=U=O 内氧以及膦酸氧 2p 到铀 5f_{z(x²-y²)} 的配体到金属电荷转移(LMCT).

关键词 铀酰磷酸配位聚合物; 温度传感; 双响应发光温度计; 发光强度; 寿命; 相对论密度泛函

Layered Uranyl Phosphonate as A Dual-response Luminescence Thermometer^{*}Wen, Ge-Hua^a Wendurina^b Chen, Xiumei^c Ma, Xiu-Fang^a Weng, Guo-Guo^a
Wei, Yi-Fan^a Bao, Song-Song^a Xie, Xiaojie^c Hu, Shu-Xian^{*,b} Zheng, Li-Min^{*,a}^(a) School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing 210023, China)^(b) School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)^(c) School of Flexible Electronics (Future Technologies) & Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing Tech University (NanjingTech), Nanjing 211816, China)

Abstract Luminescent uranyl phosphonate coordination polymers have been used for temperature sensing but have not yet been used for dual-response luminescence thermometers. Herein we report a luminescent uranyl phosphonate based on 2-(phosphonomethyl)benzoic acid (2-pmbH₃), namely, (α -C₈H₁₂N)[UO₂(2-pmb)] (**1**). This compound crystallizes in monoclinic space group C2/c and shows a layered structure. Within the layer, the uranyl ions are doubly bridged by O—P—O and O—C—O units forming chains. The equivalent chains are cross-linked through corner-sharing of UO₇ pentagonal bipyramids and PO₃C tetrahedra forming a layer. The adjacent U...U distances within the layer are 0.5414 and 0.5743 nm. The organic groups of the 2-pmb³⁻ ligand reside on the two sides of the layer. The interlayer space is filled with the racemic protonated phenethylamine cations to charge-balance the anionic layer. The shortest U...U distance between the layers is 1.239 nm. Compound **1** exhibits high thermal and water stability, especially in aqueous solution at pH 5~11 and in boiling water. The UV-Vis spectrum of **1** shows two broad bands peaking at 320 and 412 nm. The scalar-relativistic density functional calculations reveal that the two bands are associated with ligand-to-metal charge transfer (LMCT) transitions from ligand orbitals to metal orbitals lower-f_z (f_{z(x²-y²)}). Photoluminescence properties show that **1** emits green-light at room temperature with six emission peaks at 481, 500, 516, 540, 564 and 591 nm, assigned to the electronic and vibronic transitions of S₁₁-S₀₀ and S₁₀-S_{0v} (v=0~4). Interestingly, both the emission intensity and the lifetime of compound **1** are temperature-dependent, making it possible to be used as a dual-response luminescence thermometer in the temperature range of 200~360 K. The intensity-dependent maximum sensitivity is 2.96%·K⁻¹ (330 K) and the lifetime-dependent maximum sensitivity is

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

^{*} E-mail: hushuxian@csrc.ac.cn; lmzheng@nju.edu.cn

Received May 19, 2023; published July 14, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21731003, 21976014, 22276013) and National Key Research Program (No. 2021YFB3501501).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年.

项目受国家自然科学基金(Nos. 21731003, 21976014, 22276013)和国家重点研究计划(2021YFB3501501)资助.

2.51%·K⁻¹ (350 K), which are comparable to some lanthanide-based luminescent thermometers. This work provides a rare example of uranyl coordination polymers that can be used as a dual-response luminescence thermometer with wide operating temperature and good sensitivity.

Keywords uranyl phosphonate; temperature sensing; dual-response luminescence thermometer; luminescence intensity; lifetime; relativistic density-functional theory

1 引言

温度与物理变化和化学反应密切相关, 其测量在人类生活和生产的许多领域都具有重要意义. 近年来, 配位聚合物因其结构和功能可调等特性在温度传感中得到了广泛的研究^[1-2], 有望成为一种很有前景的非接触式发光温度计. 目前, 用于发光温度计的配位聚合物主要基于镧系金属离子^[3-6], 基于其它发光金属离子的配位聚合物仍有待探索. 此外, 这类材料主要通过测试发光中心的发射强度来监测温度变化, 尽管寿命响应的温度计具有更好的环境稳定性和实验精度^[7], 但基于寿命响应的配位聚合物温度计报道相对较少, 而具有发光强度、寿命双响应的配位聚合物型发光温度计则极少报道^[8-15].

铀酰配位聚合物因其独特的发光特性而受到人们的广泛关注^[16-22]. 铀酰配位聚合物可以展现出较强的荧光发射和较长的荧光寿命, 因而具有作为发光强度和寿命双响应温度计的潜力. 此外, ²³⁸U 的半衰期极长, 为 4.468×10^9 a, 因此其弱的放射性基本上可以忽略. 迄今为止, 研究者们已经开发了大量的铀酰配位聚合物, 但并不是所有的铀酰配位聚合物都对温度敏感, 具有光致发光强度温度依赖的例子仍然有限^[23-31].

我们在之前的工作中报道了一例化合物 (H₃O)[(UO₂)₂(2-pmb)(2-pmbH)]^[31], 其光致发光强度具有明显的温度依赖特性, 并展现出相对较高的灵敏度 (2.16%·K⁻¹, 205 K). 但令人遗憾的是, 该化合物在室温下的光致发光强度极弱, 这可能是由于铀酰距离太近导致大的激发态金属间淬灭(最短的 U···U 距离为 0.406 nm). 在此基础上, 我们在 2-pmbH₃ 配体与铀酰离子的反应中引入 *R*- α -苯乙胺作为模板剂, 得到了化合物 (α -C₈H₁₂N)[UO₂(2-pmb)] (**1**). 其中铀酰五角双锥体之间通过 2-pmb³⁻ 配体连接形成层, 层间为外消旋质子化的苯乙胺分子作为抗衡离子. 由于模板剂的空间位阻效应, 导致层内最短 U1···U1 距离为 0.541 nm. 此外, 化合物 **1** 具有较高的热稳定性和水稳定性. 光致发光性质表明, 化合物 **1** 室温下发光, 可以在 200~360 K 范围内作为强度和寿命的双响应发光温度计, 其强度依赖的最大灵敏度为 2.96%·K⁻¹ (330 K), 寿命依赖的最大灵敏度为 2.51%·K⁻¹ (350 K). 与已报道的其它铀酰材料相比, 化合物 **1** 具有更高的工作温度和灵敏度.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

化合物 **1** 由 2-pmbH₃、UO₂(NO₃)·6H₂O、*R*-或 *S*- α -C₈H₁₂N 的水溶液通过水热反应得到, 其粉末 X 射线衍射(PXRD)谱图证实产物为纯相(见支持信息图 S1), 红外光谱中存在磷酸、羧酸等基团对应的伸缩振动峰(见支持信息图 S2). 单晶结构分析显示, 化合物 **1** 结晶于单斜晶系, 空间群 C2/c(见支持信息表 S1), 其不对称单元由一个 UO₂²⁺、一个 2-pmb³⁻ 和一个质子化的 α -C₈H₁₂N 分子组成(图 1a). 铀原子与五个赤道配位的氧原子和两个轴向氧原子构成铀酰五角双锥体, 赤道配位原子包括来自四个等效 2-pmb³⁻ 配体的三个磷酸氧原子(O1, O2A, O3B)和两个羧酸氧原子(O4A 和 O5C). 轴向的 U=O 键长分别为 0.1770(6)和 0.1777(6) nm, 而赤道面上的 U—O 键长为 0.2328(5)~0.2455(6) nm(见支持信息表 S2). UO₇ 五角双锥体通过磷酸基团共享角(O—P—O)和羧酸基团(O—C—O)桥连, 在 *b*-轴方向形成链, 链与链之间通过磷酸基团(O—P—O)连接形成 [UO₂(2-pmb)]⁻ 阴离子层(图 1b). 层内通过二个 O—P—O 基团连接的 U···U 距离为 0.5743 nm, 通过 O—P—O 和 O—C—O 桥连的 U···U 距离为 0.5414 nm. 阴离子层的两侧悬挂着 2-pmb³⁻ 的有机基团部分, 层间为质子化的 α -C₈H₁₁NH⁺ 用于平衡电荷, 层间最短 U···U 距离为 1.239 nm. 考虑 α -C₈H₁₁NH⁺ 阳离子, 单层的厚度为 1.6178 nm(未计算范德华半径)(图 1c). α -C₈H₁₁NH⁺ 的氮原子(N1)与磷酸氧原子(O2)和铀酰氧原子(O7)之间存在氢键相互作用 [N1···O2: 0.2788(10) nm, N1···O7: 0.2837(11) nm](图 1e, 见支持信息表 S3). α -C₈H₁₁NH⁺ 的苯环之间也存在弱的 π - π 堆积作用(苯环中心间距 0.4063 nm). 值得注意的是, 在结构中观察到的是 α -C₈H₁₁NH⁺ 的 *R*-和 *S*-异构体, 表明手性胺在水热反应中发生了外消旋化(图 1d). 有趣的是, 2-pmb³⁻ 配体作为五齿桥连配体, 它的磷酸和羧酸基团均与铀酰离子配位, 而在其它以 2-pmbH₃ 为配体的铀酰化合物中, 羧酸基团与铀酰离子不配位或部分配位^[31-34].

与其它层状羧酸磷酸铀酰化合物相比, 化合物 **1** 的层结构也有所不同. 例如, 在结构比较相似的化合物 (UO₂)(O₃PCH₂CO₂)·NH₄·H₂O^[35] 中, 尽管二者的磷酸基团和羧酸基团的配位模式相似, 但是在化合物 **1** 中磷酸基团、羧酸基团和铀酰离子围成了十六元环(图 1b, 支持信息图 S3), 而化合物 (UO₂)(O₃PCH₂CO₂)·NH₄·H₂O 中则形成十二元环.

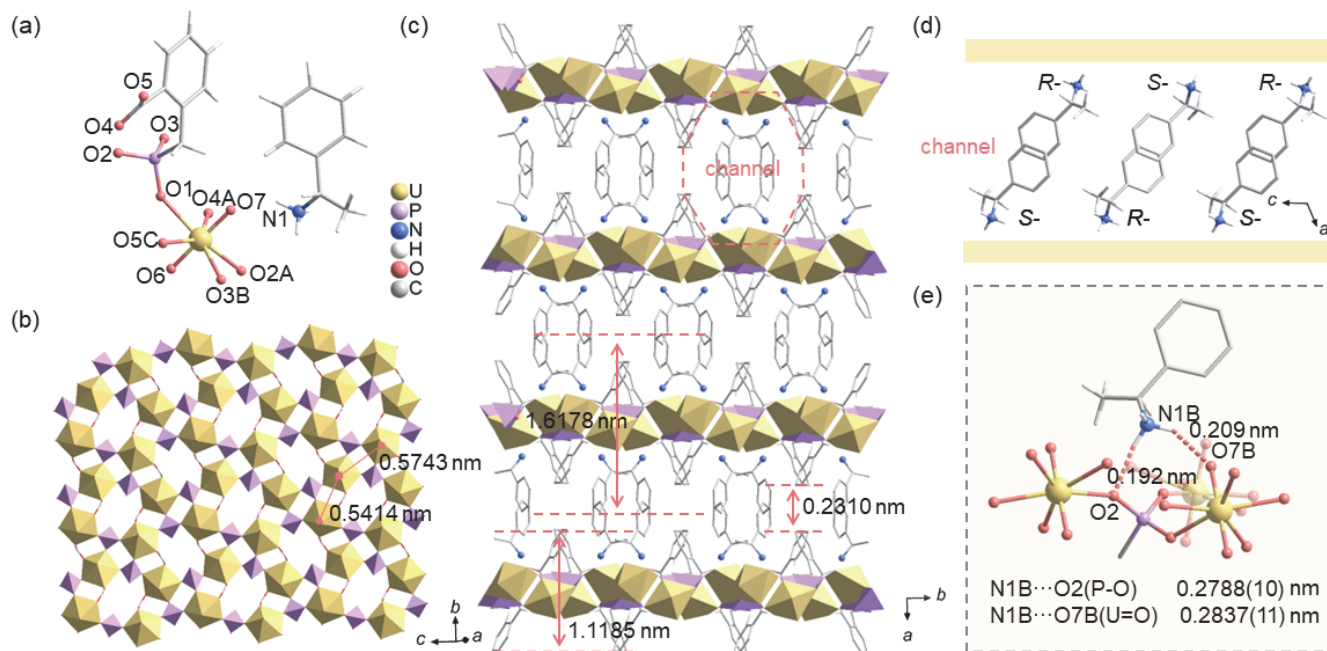


图1 (a) 化合物1的构筑单元; (b) 1的无机层结构; (c) 沿 c 轴方向1的堆积图(为了结构清晰, 氢原子被省略); (d) α -C₈H₁₂N分子沿 c 轴方向有序排列; (e) α -C₈H₁₂N分子上质子化的氨基基团与磷酸基团和铀酰离子间存在氢键相互作用

Figure 1 (a) Building unit of structure 1; (b) inorganic layer in structure 1; (c) packing diagram of structure 1 viewed along the c -axis (hydrogen atoms are omitted for clarity); (d) the α -C₈H₁₂N molecules arranged in the channel between the layers, viewed along the c -axis; (e) hydrogen bond interactions between the protonated amino group of α -C₈H₁₂N molecules and the phosphonate and uranyl oxygen atoms

2.2 热稳定性和水稳定性

众所周知, 高的热稳定性和水稳定性对材料的应用十分重要. 由于磷酸基团对铀酰离子具有很强的配位能力, 使得磷酸铀酰配位聚合物可以具有较高的热/水稳定性^[36]. 如图2a所示, 化合物1从室温到275 °C之间几乎没有质量损失, 然后在275~335 °C之间经历了一次失重(实验值: 19.9% (w), 计算值: 20.2% (w)), 对应于一个 α -C₈H₁₂N分子的离去. 将化合物1在275 °C和335 °C加热后的样品进行了PXRD测试(见支持信息图S4), 其中275 °C热处理后的样品仍然保持了良好的结晶性, 而335 °C热处理后变成了无定型, 从而证明了 α -C₈H₁₂N模板剂对结构稳定的重要性. 此外, 我们检测了1的水稳定性, 即将晶体样品浸泡在不同pH水溶液(通过0.5 mol/L HCl/NaOH调节)中24 h, 然后收集固体进行PXRD测试. 如图2b所示, 化合物1在pH值为1~

12的水溶液中浸泡后, 它的结晶度仍能得以保持. 而且1可以在沸水中保持结构稳定, 这在以往的磷酸铀酰化合物中未见报道. 为了检测化合物1是否有部分溶解在水中, 我们进一步通过电感耦合等离子(ICP)光谱仪测定了溶液中P元素的含量, 发现1 mg样品在pH=1的水溶液中溶解了36.2%; 在pH=3的水溶液中溶解了19.5%; 在pH=5~11的水溶液和沸水中几乎不溶解; 在pH=12的水溶液中溶解了52.4%, 说明在强酸强碱中稳定性不够好, 但在pH=5~11水溶液和沸水中相当稳定. 上述结果表明1具有较高的热/水稳定性, 有望应用于某些特殊环境.

2.3 光物理性质

化合物1的紫外-可见漫反射(UV-Vis)光谱在250~500 nm范围内展现出铀酰化合物的两个典型吸收带(图3a). 在320 nm处的峰可归属于铀酰单元的配体到金属

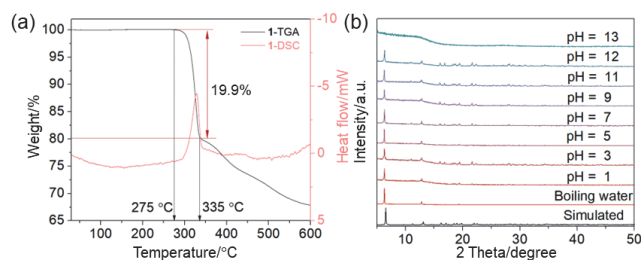


图2 (a) 1的热重-差热(TG-DSC)曲线; (b) 1在不同pH值水溶液和沸水浸泡24 h后的PXRD图

Figure 2 (a) TG-DSC curve of 1; (b) PXRD patterns of 1 after soaked in aqueous solutions for 24 h at various pH and boiling water

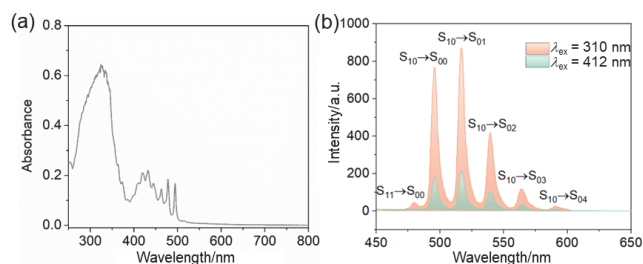


图3 (a) 1的吸收光谱; (b) 1的固态发射光谱

Figure 3 (a) Absorption spectrum of 1; (b) solid-state emission spectra of 1

电荷转移(LMCT). 412 nm 附近的峰源于铀酰单元内的振动耦合电子跃迁.

从图4所示的相对论密度泛函(DFT)计算结果(计算细节见支持信息)可以看出, 化合物 **1** 的态密度和分波态密度中, 价带顶主要由阴离子 O 2p+(少量)C 2p 和阳离子(少量)U^{VI} 5f 轨道贡献, 其中配体的氧原子(O_L)2p 轨道是主要贡献, 而导带底主要由 U^{VI} 5f 轨道形成. 在上价带的较低能级部分, 铀酰氧原子(O_{yl})的 2p 轨道与 U 5f 轨道和 U 6d 轨道均发生显著杂化, 表明 U—O_{yl} 之间有很强的成键相互作用. 同时, 在上价带的较高能级部分, O_L 2p 轨道只与 U 5f 轨道相互作用, 这种相互作用稳定了 U=O_{yl} 成键, 使得 O_{yl} 2p 能级下移和 U 5f 轨道能级上移. 因此, 铀酰单元内 O_{yl}→U 电荷转移受 U—O_L 成键强弱的影响. 基于介电响应计算, 化合物 **1** 在 320 nm 处的吸收峰可指认为铀酰单元内 $\pi_{Oyl}UOyl \rightarrow U$ 5f₈ 的跃迁(图 4e), 412 nm 吸收波段来自铀酰单元内 σ_{OUO} (σ_u) 和赤道面配体 O_L 2p 轨道到 U 5f 轨道的跃迁, 而 250~310 nm 处的吸收归因于配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁. 计算时选取的原胞模型及详细波函数轮廓图分别见支持信息图 S5 和 S6.

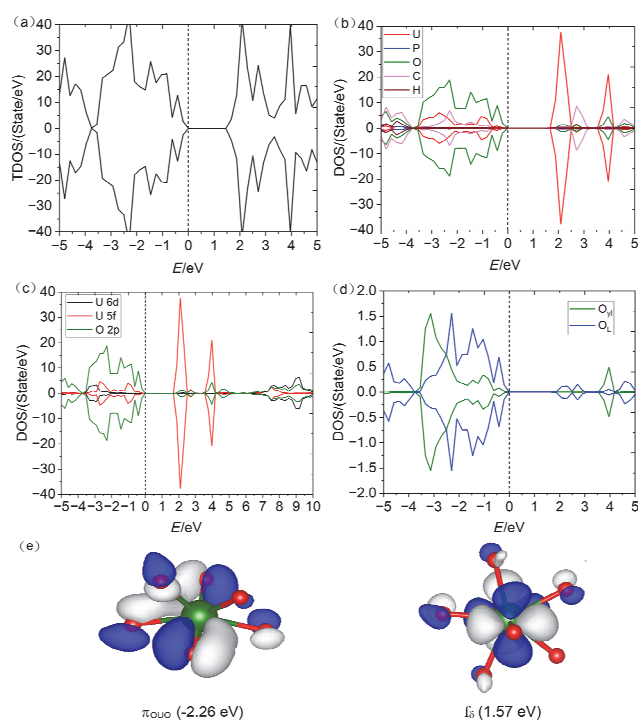


图4 (a) **1** 的总态密度; (b) 元素分波态密度; (c) 轨道分波态密度; (d) O 元素的分波态密度; (e) 带边波函数

Figure 4 (a) Total density of state (TDOS); (b), (c), (d) projected density of states (PDOS); (e) contour plots (isovalue=0.05 au) of the band edges of **1**

在室温下对化合物 **1** 的光致发光光谱进行了测试. 当在 310 nm 激发时, **1** 的发光光谱展现出典型的铀酰“六指”发射峰, 分别位于 481, 500, 516, 540, 564 和 591 nm 处(图 3b), 归因于 S₁₁-S₀₀ 和 S₁₀-S_{0v} (v=0~4) 的电子

振动和跃迁. 当在 412 nm 激发时, **1** 的发射强度明显减弱, 说明其发射主要来自 LMCT 跃迁. 与 UO₂(NO₃)₂·6H₂O 的发射光谱相比^[37], **1** 的峰位置红移了约 2~7 nm, 这可能与铀酰离子的配位环境有关. 此外, 没有观察到配体的荧光发射. **1** 的量子产率(QY)为 1.92%. 室温下 516 nm 处发射峰的寿命测量表明, **1** 的发光衰减曲线服从双指数函数, $\tau_1=4.8 \mu\text{s}$ (26.0%), $\tau_2=14.5 \mu\text{s}$ (74.0%), 平均寿命 $\tau_{av}=11.98 \mu\text{s}$ (见支持信息表 S4). 图 5a 为化合物 **1** 在真空条件下 80~420 K 温度范围内的变温光致发光光谱. 显然, **1** 的光致发光强度对温度很敏感, 从 200 K 到 360 K 变化了 27 倍, 在 420 K 时几乎完全淬灭(图 5b). 而 UO₂(NO₃)₂·6H₂O 的发光强度几乎不受温度的影响^[38]. 结果表明, **1** 可以在 200~360 K 范围内用于温度传感.

2.4 温度计

为了进一步研究化合物 **1** 的热猝灭行为, 我们将其温度依赖的光致发光强度进行归一化积分. 图 5c 为相对强度(I/I₀)随温度的变化, 并通过类阿伦尼乌斯方程(公式 1)对数据拟合^[30]:

$$\Delta = I/I_0 = W_0 + W_{NR} \exp(-E_i/T)^{-1} \quad (1)$$

I 和 I₀ 分别表示温度 T(K) 时的发射强度和最大发射强度 (在 516 nm 处检测), W_{NR} 为非辐射速率, W₀ 为与温度无关的非辐射速率, E_i 为活化能. 在 200~360 K 的温度范围内, 可以很好地拟合得到方程 $\Delta = 1/(1.03 + 537663 \exp(-3804/T))$ (R²=0.993), 表明该化合物只存在一种失活能.

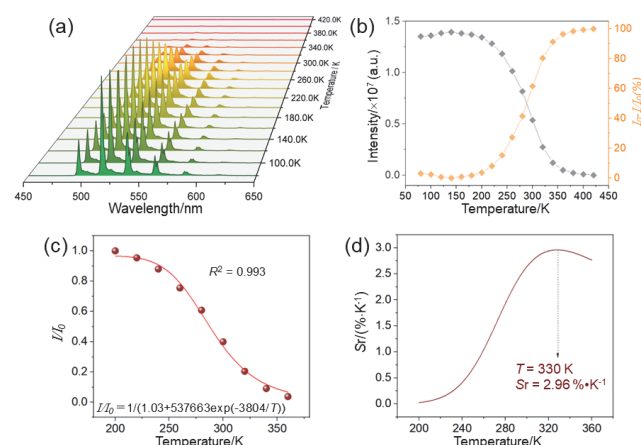


图5 (a) 在 80~420 K 范围内($\lambda_{ex}=310$ nm)测试的发射光谱; (b) 516 nm 处发射峰的变化趋势(灰色)及对应的猝灭曲线(黄色); (c) **1** 在 200~360 K 的温度范围内的相对发光强度变化(在 516 nm 处监测); (d) **1** 在 200~360 K 范围内的相对灵敏度

Figure 5 (a) Emission spectra of **1** recorded in the range of 80~420 K ($\lambda_{ex}=310$ nm); (b) variation trends of emission peak at 516 nm (gray) and corresponding quenching curve (yellow); (c) plots showing the relative luminescence change (monitored at 516 nm) of **1** in the temperature range of 200~360 K; (d) relative sensitivity of **1** in the 200~360 K range

温度计的主要性能特征是相对灵敏度和最大温度不确定度. 相对灵敏度定义为 $S_r=(1/\Delta)(\delta\Delta/\delta T)$ ^[39], 用于

不同温度计的性能比较. 如图 5d 所示, **1** 的最大 S_r 值约为 $2.96\% \cdot \text{K}^{-1}$ (330 K), 表明它是一种良好的光学温度计材料. 最小温度不确定度可以用 $\delta T = (1/S_r)(\delta A/A)$ 进行计算, $\delta A/A$ 代表测定温度参数的相对不确定度(这里使用常用便携式探测器的 $\delta A/A$ 值 0.5%)^[40]. 化合物 **1** 的温度不确定度在 260~360 K 的温度范围内都低于 0.5 K, 最小温度不确定度为 0.169 K(见支持信息图 S7).

以往报道的配位聚合物发光温度计主要是基于对发光强度的温度依赖测试, 而发光强度受外界因素影响较大. 相比之下, 基于荧光寿命的传感器更加稳定, 而且它们的设计比较简单, 显示出实际应用的潜力. 目前基于荧光强度和寿命的双响应温度计主要集中在无机材料, 有机-无机材料报道很少(表 1). 虽然铈酰配位聚合物通常具有较长的寿命, 但寿命依赖温度的相关报道仅有一例^[30]. 最近潘勤鹤团队^[30]报道了一例荧光强度和寿命的双响应荧光温度传感器, 即链状铈酰化合物 $[(\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2)_4(\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2)(\mu\text{-O})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BMBCP})_2] \cdot \text{NO}_3$. 在该链状化合物中, 铈酰离子通过 $\mu_3\text{-O}$ 单元桥接, 形成最短的 $\text{U} \cdots \text{U}$ 距离为 0.3587 nm. 结构中过于紧密的铈酰-铈酰距离可能导致相当大的激发态金属间猝灭, 这可能是该化合物在室温下无发射的原因, 它的检测温度范围是在 77~197 K 之间. 然而, 在生物/环境相关条件下, 低温并不是一个很好的检测选择. 在化合物 **1** 中, 铈酰离子通过膦酸基团和羧酸基团桥接, 形成最近的 $\text{U} \cdots \text{U}$ 距离为 0.5414 nm. 相比之下, 化合物 **1** 在室温下可以发光, 从而可以实现更高的检测温度.

基于此, 我们在 516 nm 处测试了 **1** 在温度范围 200~360 K 内的发光衰减曲线(图 6a). 通过合理的双指数拟合, 得到该化合物的平均寿命在 19.7~3.9 μs 之间, 其寿命随温度升高呈逐渐缩短的趋势(图 6, 见支持信息表 S4). 这归因于热猝灭导致辐射和非辐射跃迁速率变化. 我们通过类阿伦尼乌斯公式(公式 2)对 200~360 K 之间的寿命数据进行了拟合^[30].

$$\tau(T) = (k_0 + k_1 \exp(-\Delta E/RT))^{-1} \quad (2)$$

表 1 化合物 **1** 与其它稀土和铈酰配位聚合物材料的性能比较

Table 1 Comparison of the performance of **1** with other lanthanide and uranyl coordination polymers

Materials	Intensity		Lifetime		Ref.
	Temp. range/K	Max. S_r /(%·K ⁻¹)	Temp. range/K	Max. S_r /(%·K ⁻¹)	
Eu(bzac) ₃ (H ₂ O) ₂	83~303	5.25 (303 K)	233~303	1.35 (293 K)	[10]
Eu(CPDK _{3.5}) ₃ phen	298~348	2.2 (298 K)	298~348	1.6 (348 K)	[11]
Eu(tta) ₃ (pyphen)	83~325	1.98 (323 K)	258~323	1.68 (323 K)	[12]
Tb _{1-x} Eu _x FTPTC ($x=0.05, 0.1, 0.2$)	25~125	9.11 (125 K)	25~300	—	[13]
(Y _{0.89} Tb _{0.10} Eu _{0.01}) ₆ (BDC) ₇ (OH) ₄ (H ₂ O) ₄	288~573	1.69 (523 K)	288~573	≈1.5 (523 K)	[14]
Eu _{0.6} Tb _{1.4} Pt ₃	60~300	2.72 (263 K)	150~300	3.26 (239 K)	[15]
Eu _{0.6} Tb _{1.4} Pd ₃	60~300	2.78 (279 K)	150~300	3.04 (266 K)	[15]
(UO ₂) ₂ (1,3-pbp)(H ₂ O) ₂ ·2H ₂ O	93~293	1.96	—	—	[23]
[BTEA] ₂ [(UO ₂) ₂ (1,3-pbpH ₂) ₂ F ₂]	93~293	1.546	—	—	[24]
[(U ^{VI} O ₂) ₄ (U ^V O ₂)(μ-O) ₄ (H ₂ O) ₄ (BMBCP) ₂]·NO ₃	77~197	—	77~197	—	[30]
(UO ₂)(2-pmbH ₂) ₂	120~300	0.9 (215 K)	—	—	[27]
(H ₃ O)[(UO ₂) ₂ (2-pmb)(2-pmbH)]	100~300	2.16 (205 K)	—	—	[27]
(H ₃ O)[(UO ₂) ₂ (2-pmb)(2-pmbH)]-ns@PMMA	100~300	1.19 (205 K)	—	—	[27]
1	200~360	2.96 (330 K)	200~360	2.51 (350 K)	This work

其中 $\tau(T)$ 代表不同温度下的平均寿命, k_0 代表激发态失活且与温度无关的衰减速率, k_1 为指前因子, ΔE 代表发射能级与较高激发态能级之间的能隙, R 是气体常数. 计算参数如下: $k_0=0.05 \text{ s}^{-1}$, $k_1=1.14 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E=3.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. **1** 的寿命在 200~360 K 的温度范围内变化了将近 5 倍, 这意味着该化合物有可能实现良好的寿命传感. 将相对灵敏度定义为 $S_r=(1/\tau)(\delta\tau/\delta T)$, 其中 $\tau=\tau_{200\text{K}}$, 在 350 K 时, 其最大相对灵敏度约为 $2.51\% \cdot \text{K}^{-1}$, 温度不确定度 ($\pm 0.198 \text{ K}$), 可以与稀土发光材料相媲美(表 1). 基于此, 我们基于铈酰配位聚合物实现了性能良好的发光强度和寿命的双响应发光温度计. 为了验证铈酰基温度计的可重复使用性, 我们做了真空下 140 K 和 420 K 的三个循环测试, 保持时间间隔为 30 min. 从图 S9(见支持信息)可见, 循环升温后发光强度发生明显下降, 说明可重复性不是很好.

最后, 为了检测 **1** 的结构是否随着温度的升高而发生相变, 我们测试了它在不同温度下的晶体结构. 结果表明, 在 200~360 K 之间, **1** 的结构基本不变, 结构参数变化较小(见支持信息图 S8, 表 S5). 然而, 对结构的仔细分析发现, 所有原子的椭球形状在高温下均具有明显的变化, 这表明这些原子的动态运动与温度有关. 我们计算了 **1** 中所有原子的各向异性参数, 包括 U11、U22 和 U33 张量(见支持信息表 S6), 即分别对应于沿 a 、 b 和 c 轴的振动. 当温度上升到 360 K 时, 所有原子的 U11、U22 和 U33 张量都显著增加了大约 2 倍. 升温促进了化合物 **1** 整体结构的振动, 加快了非辐射能量的传递, 从而导致发光猝灭. 此外, 晶体学参数 a 和 b 从 200 K 到 360 K 是逐渐增加的, c 逐渐减小. 我们基于公式 ($\alpha_i=\partial \ln(l)/\partial T$)^[41], α_i 代表热膨胀系数, l 为某一参数的变化量, 得到 **1** 在 200~360 K 温度范围内的热膨胀系数分别为 $65.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}(\alpha_a)$, $65.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}(\alpha_b)$ 和 $-42.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}(\alpha_c)$, 即沿 a 轴和 b 轴方向为正热膨胀(PTE), 沿 c 轴为负热膨胀(NTE). 此外, **1** 的热膨胀体积系数为 $95.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}(\alpha_V)$, 接近于柔性框架材料 ($\geq 100 \times 10^{-6}$

K^{-1})^[42]. 我们还用 PASCAL 软件^[43]计算了材料的热膨胀系数, 结果显示, 化合物 **1** 三个晶轴 X1 (0.1022, 0, 0.9948), X2 (0.9083, 0, 0.4184) 和 X3 (0, 1, 0) 的线性热膨胀系数分别为 -36.13 , 88.18 和 $97.45 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (见支持信息表 S7). 从膨胀张量示意图也能明显看出, X1 轴呈现出相对较小负热膨胀, 而 X2 和 X3 轴呈现出较大的正热膨胀, 体积膨胀系数(α_V)高达 $158.52 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 化合物 **1** 整体呈现出 PTE 行为. 因此, 该结构随温度的细微变化可能对其温度传感性能具有一定的影响.

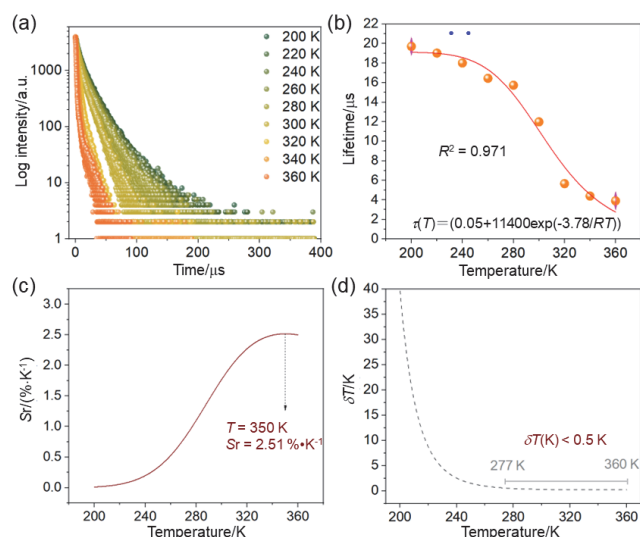


图6 (a) 不同温度(200~360 K)下的发光衰减曲线($\lambda_{\text{em}}=516 \text{ nm}$); (b) 不同温度下的寿命; (c) 不同温度下寿命的相对灵敏度值; (d) 由 $\delta A/A=0.5\%$ 的灵敏度曲线计算最小温度不确定度

Figure 6 (a) Luminescence decay curves measured at various temperatures (200~360 K) for **1** ($\lambda_{\text{em}}=516 \text{ nm}$); (b) lifetime of **1** at different temperatures; (c) relative sensitivity value S_r calculated at different temperatures; (d) the minimum temperature uncertainty calculated from the sensitivity curve for $\delta A/A=0.5\%$

3 结论

综上所述, 我们以 *R*- α -苯乙胺为模板剂, 成功制备了一例层状磷酸铀酰化合物, ($\alpha\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{N}$)[$\text{UO}_2(2\text{-pmb})$] (**1**). 其中铀酰离子通过 2-pmb³⁻ 配体连接成层, 质子化的苯乙胺作为抗衡离子占据层间. 化合物 **1** 具有较高的热稳定性和水稳定性. 光致发光性质研究表明, 化合物 **1** 可在 200~360 K 范围内作为发光强度和寿命的双响应发光温度计, 其发光强度依赖的最大灵敏度为 $2.96\% \cdot \text{K}^{-1}$ (330 K), 寿命依赖的最大灵敏度为 $2.51\% \cdot \text{K}^{-1}$ (350 K), 从而实现了工作温度更高、灵敏度更高的铀酰基温度计. 该工作表明, 这种发光配位聚合物材料可以为温度传感提供一个很好的平台.

4 实验部分

4.1 仪器和试剂

2-pmbH₃ 配体基于文献制备^[44]. 其它初始材料是从

商业渠道获得后直接使用. 通过 PerkinElmer 240C 元素分析仪对 C、H 和 N 进行元素分析. 通过 Bruker D8 ADVANCE X 射线粉末衍射仪(Cu-K α)获得粉末 X 射线衍射(PXRD)图, 红外光谱是在 Bruker Tensor 27 光谱仪上使用 KBr 压片测得的, 热重(TG)分析是用 Mettler Toledo TGA/DSC 1 仪器在 30~600 °C 范围内进行测试, 氮气流保护, 加热速率为 5 °C/min. 电感耦合等离子体(ICP)实验是在 PE Avio500 上进行. 紫外-可见(UV-vis)光谱在 PerkinElmer Lambda 950 紫外-可见分光计上测试. 温度相关的光致发光光谱是在配备闭环低温恒温器(80~420 K, Optistate DN2 Oxford)的荧光光谱仪(FLS1000, Edinburgh)上进行测试的. 量子产率(QY)是在 FLS-980 荧光分光光度计(Edinburgh Instrument, U.K.)上测试. 选择尺寸大小为 0.04 mm×0.06 mm×0.06 mm 的晶体在 Bruker D8 Metal Jet (Ga-K α , $\lambda=0.134139 \text{ nm}$)上收集晶体数据, 测试温度 193 K.

4.2 化合物 1 的合成

将 2-pmbH₃ (0.0216 g, 0.1 mmol)、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 g, 0.1 mmol)、*R*-或 *S*- $\alpha\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{N}$ (0.0363 g, 0.3 mmol) 和 4 mL H₂O 装入聚四氟乙烯内衬中, 然后封装在不锈钢高压反应釜中, 在 160 °C 烘箱反应 2 d, 冷却至室温, 得到黄色块状晶体, 水洗和乙醇洗涤后室温干燥, 收集样品, 产率为 69% (基于 U). 如果保持 $n(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(2\text{-pmbH}_3) : n(\alpha\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{N})$ 的反应物质的量比为 1 : 1 : 3, 改变 H₂O 体积(4~16 mL)和温度(90~160 °C)仍然可以得到该化合物. Anal. calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{NPU}$: C 31.72, H 2.97, N 2.31; found C 31.34, H 2.92, N 2.26. IR (KBr) ν : 3273 (m), 3250 (m), 3120 (w), 3066 (w), 2978 (w), 2931 (w), 1581 (s), 1544 (s), 1446 (m), 1413 (m), 1244 (m), 1155 (m), 1101 (s), 1033 (s), 995 (s), 908 (s), 496 (m), 617 (m), 563 (m) cm^{-1} .

References

- [1] Dramićanin, M. D. *J. Appl. Phys.* **2020**, *128*, 040902.
- [2] Yin, H.-Q.; Yin, X.-B. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 485.
- [3] Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126.
- [4] Heine, J.; Müller-Buschbaum, K. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9232.
- [5] Brites, D.; Millán, A.; Carlos, L. D. In *Lanthanides in Luminescent Thermometry*, Vol. 49, Eds.: Bünzli, J.-C. G.; Pecharsky, V. K.; Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2016**, p. 395.
- [6] Rocha, J.; Brites, C. D. S.; Carlos, L. D. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14782.
- [7] Chambers, M. D.; Clarke, D. R. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2009**, *39*, 325.
- [8] Hasegawa, Y.; Kitagawa, Y. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 7494.
- [9] Kanzariya, D. B.; Chaudhary, M. Y.; Pal, T. K. *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 7383.
- [10] Gállico, D. A.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A. *J. Lumin.* **2017**, *192*, 224.
- [11] Lapaev, D. V.; Nikiforov, V. G.; Lobkov, V. S.; Knyazev, A. A.; Galyametdinov, Y. G. *Opt. Mater.* **2018**, *75*, 787.
- [12] Cabral, F. M.; Gállico, D. A.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A. *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *98*, 29.
- [13] Zhao, D.; Yue, D.; Zhang, L.; Jiang, K.; Qian, G. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12596.
- [14] Chamberlain, T. W.; Perrella, R. V.; Oliveira, T. M.; de Sousa

- Filho, P. C.; Walton, R. I. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202200410.
- [15] Wyczesany, M.; Zakrzewski, J. J.; Sieklucka, B.; Chorazy, S. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 12054.
- [16] Mei, L.; An, S.-W.; Hu, K.-Q.; Wang, L.; Yu, J.-P.; Huang, Z.-W.; Kong, X.-H.; Xia, C.-Q.; Chai, Z.-F.; Shi, W.-Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16061.
- [17] Thuéry, P.; Atoini, Y.; Harroefield, J. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 2503.
- [18] Gomez, G. E.; Ridenour, J. A.; Byrne, N. M.; Shevchenko, A. P.; Cahill, C. L. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7243.
- [19] Wu, S.; Mei, L.; Li, F.-Z.; An, S.-W.; Hu, K.-Q.; Nie, C.-M.; Chai, Z.-F.; Shi, W.-Q. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 14772.
- [20] Yang, J.-J.; Zhao, Z.; Su, J. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 1978.
- [21] Tang, S.-F.; Hou, X. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 1382.
- [22] Zhao, R.; Li, F.-Z.; Yu, J.-P.; Mei, L.; Hu, K.-Q.; Chai, Z.-F.; Shi, W.-Q. *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 6966.
- [23] Zheng, T.; Gao, Y.; Chen, L.; Liu, Z.; Diwu, J.; Chai, Z.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Wang, S. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18158.
- [24] Zheng, T.; Gao, Y.; Chen, L.; Liu, Z.; Diwu, J.; Chai, Z.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Wang, S. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *435*, 131.
- [25] Zheng, T.; Gao, Y.; Gui, D.; Chen, L.; Sheng, D.; Diwu, J.; Chai, Z.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Wang, S. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9031.
- [26] Wang, Y.; Wang, X.; Zhang, D.; Zhou, F.; Gui, D.; Zheng, T.; Li, J.; Chai, Z.; Wang, S. *CrystEngComm* **2018**, *20*, 3153.
- [27] Wang, Y.; Zeng, D.; Zhou, F.; Zhang, D.; Li, J.; Zheng, T. *J. Molecular Structure* **2018**, *1173*, 183.
- [28] Zhao, H.; Qi, C.; Yan, X.; Ji, J.; Chai, Z.; Wang, S.; Zheng, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 14380.
- [29] Chen, L.; Zhang, Y.; Weng, Z.; Liu, Z.; Zhang, J.; Wang, Y.; Wang, S. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 597.
- [30] Gu, D.; Yang, W.; Chen, H.; Yang, Y.; Qin, X.; Chen, L.; Wang, S.; Pan, Q. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 3514.
- [31] Wen, G.-H.; Chen, X.-M.; Xu, K.; Xie, X.; Bao, S.-S.; Zheng, L.-M. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 17129.
- [32] Wen, G.-H.; Zou, Q.; Xu, K.; Huang, X.-D.; Bao, S.-S.; Chen, X.-T.; Ouyang, Z.; Wang, Z.; Zheng, L.-M. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202200721.
- [33] Wen, G.-H.; Zou, Q.; Huang, X.-D.; Zhang, K.; Bao, S.-S.; Zheng, L.-M. *Polyhedron* **2021**, *205*, 115327.
- [34] Zhang, K.; Wen, G.-H.; Yang, X.-J.; Lim, D.-W.; Bao, S.-S.; Donoshita, M.; Wu, L.-Q.; Kitagawa, H.; Zheng, L.-M. *ACS Materials Lett.* **2021**, *3*, 744.
- [35] Knope, K. E.; Cahill, C. L. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7660.
- [36] Chen, L.; Chen, L.; Zhang, Y.; Xie, J.; Diwu, J. *J. Inorg. Mater.* **2020**, *35*, 1391 (in Chinese). (陈磊, 陈兰花, 张瑜港, 谢健, 第五娟, 无机材料学报, **2020**, *35*, 1391.)
- [37] Liu, D.-D.; Wang, Y.-L.; Luo, F.; Liu, Q.-Y. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 2952.
- [38] Wang, H.-Y.; Zheng, X.-Y.; Long, L.-S.; Kong, X.-J.; Zheng, L.-S. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 6790.
- [39] Brites, C. D. S.; Lima, P. P.; Silva, N. J. O.; Millán, A.; Amaral, V. S.; Palacio, F.; Carlos, L. D. *Nanoscale* **2012**, *4*, 4799.
- [40] Ren, M.; Brites, C. D. S.; Bao, S.-S.; Ferreira, R. A. S.; Zheng, L.-M.; Carlos, L. D. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8480.
- [41] Guo, L.-R.; Tong, J.-W.; Liang, X.; Köhler, J.; Nuss, J.; Li, Y.-Z.; Zheng, L.-M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6392.
- [42] Goodwin, A. L.; Calleja, M.; Conterio, M. J.; Dove, M. T.; Evans, J. S. O.; Keen, D. A.; Peters, L.; Tucker, M. G. *Science* **2008**, *319*, 794.
- [43] Cliffe, M. J.; Goodwin, A. L. *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 1321.
- [44] Yang, X.-J.; Ren, M.; Bao, S.-S.; Hoshino, N.; Akutagawa, T.; Zheng, L.-M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3979.

(Cheng, B.)