

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_  
密级 \_\_\_\_\_

学 号: 20520111151538

UDC \_\_\_\_\_

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

有机膦配体稳定的发光铜配合物的合成及  
表征

Synthesis and Characterization of Luminescent Copper  
Complexes Stabilized by Phosphines

陈苏坤

指导教师姓名: 王泉明 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2014 年 5 月

论文答辩日期: 2014 年 5 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2014 年 5 月



**Synthesis and Characterization of Luminescent Copper Complexes  
Stabilized by Phosphines**

A Dissertation Submitted to the Graduates School in Partial Fulfillment of  
the Requirements for the Degree of Master of Science

By  
**Su-kun Chen**

Supervised by  
**Prof. Quan-ming Wang**

Department of Chemistry  
Xiamen University

May, 2014

# 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下, 独立完成的研究成果。  
本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果, 均在文  
中以适当方式明确标明, 并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活  
动规范(试行)》。

另外, 该学位论文为( )课题  
(组)的研究成果, 获得( )课题(组)经费或实  
验室的资助, 在( )实验室完成。(请在以上括号内  
填写课题或课题组负责人或实验室名称, 未有此项声明内容的, 可以  
不作特别声明。)

声明人(签名):

2014年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- ( ) 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。  
( ) 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人（签名）：

2014年 月 日

## 目 录

<b>摘 要</b>	I
<b>Abstract</b>	II
<b>第一章 绪论</b>	1
1.1 引言	1
1.2 金属配合物的发光机理和形式	2
1.3 铜(I)发光配合物研究概况	5
1.3.1 铜(I)-卤素配合物	7
1.3.2 烷基铜(I)配合物	12
1.4 本论文研究背景及思路	16
参考文献	17
<b>第二章 吡啶膦配体稳定的卤化亚铜发光配合物的合成与表征</b>	25
2.1 引言	25
2.2 试剂	25
2.3 测试仪器	26
2.4 合成	27
2.4.1 PPh <sub>3</sub> Py <sub>2</sub> (L <sub>1</sub> ) 和 PPy <sub>3</sub> (L <sub>2</sub> ) 的合成	27
2.4.2 配合物 1 [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ] 的合成	27
2.4.3 配合物 2 [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] 的合成	28
2.4.4 配合物 3 [Cu <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ] 的合成	29
2.4.5 配合物 4 [Cu <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] 的合成	29
2.4.6 配合物 5 {Cu <sub>4</sub> (μ <sub>2</sub> -I) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -I) <sub>2</sub> (L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> •CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> •CH <sub>3</sub> CN} <sub>n</sub> 的合成	30
2.4.7 配合物 6 [Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] 的合成	30
2.5 结果与讨论	31
2.5.1 配合物 1 的晶体结构	31
2.5.2 配合物 1 的表征	33
2.5.3 配合物 2 的晶体结构	35
2.5.4 配合物 2 的表征	37
2.5.5 配合物 3 的晶体结构	39
2.5.6 配合物 3 的表征	41
2.5.7 配合物 4 的晶体结构	43
2.5.8 配合物 4 的表征	45
2.5.9 配合物 5 的晶体结构	47
2.5.10 配合物 5 的表征	50
2.5.11 配合物 6 的晶体结构	52
2.5.12 配合物 6 的表征	54
2.5.13 配合物 1-6 的荧光性质探讨	56
2.6 小结	58

---

参考文献 .....	59
第三章 脲配体稳定的炔基铜配合物的合成与表征 .....	61
3.1 引言 .....	61
3.2 试剂 .....	61
3.3 测试仪器 .....	62
3.4 合成 .....	63
3.4.1 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ 的合成 .....	63
3.4.2 $\{\text{Cu}(\text{C}_2\text{Ph})\}_n$ 的合成 .....	63
3.4.3 配合物 7 $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{Ph})_2(\text{PPh})_3]\text{DMF}$ 的合成 .....	64
3.4.4 配合物 8 $[\text{Cu}_3(\text{C}_2\text{Ph})_2(\text{dppm})_3]\text{BF}_4$ 的合成 .....	64
3.4.5 配合物 9 $[\text{Cu}_3(\text{C}_2\text{Ph})_2(\text{dppm})_3](\text{BF}_4)_4$ 的合成 .....	64
3.5 结果与讨论 .....	65
3.5.1 配合物 7 的晶体结构 .....	65
3.5.2 配合物 7 的表征 .....	70
3.5.3 配合物 8 和 9 的晶体结构 .....	72
3.5.4 配合物 9 的表征 .....	82
3.6 小结 .....	85
参考文献 .....	85
第四章 课题总结和展望 .....	87
附录 I 化合物索引 .....	88
附录 II 晶体学数据 .....	89
附录 III 在学期间发表论文 .....	92
致 谢 .....	93

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English.....</b>	<b>II</b>
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Foreword.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 The luminescence mechanism of metal complexes.....</b>	<b>2</b>
<b>1.3 Research of luminescent copper(I) complexes.....</b>	<b>5</b>
1.3.1 Cuprous halide complexes .....	7
1.3.2 Alkynylcopper complexes.....	12
<b>1.4 Background and objectives of this thesis .....</b>	<b>16</b>
<b>References .....</b>	<b>17</b>
<b>Chapter 2 Synthesis and characterization of pyridyl phosphines protected cuprous halide clusters.....</b>	<b>25</b>
<b>2.1 Foreword.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2 Reagents .....</b>	<b>25</b>
<b>2.3 Analysis instruments .....</b>	<b>26</b>
<b>2.4 Synthesis.....</b>	<b>27</b>
2.4.1 Synthesis of PPh <sub>2</sub> (L <sub>1</sub> ) and Ppy <sub>3</sub> (L <sub>2</sub> ) .....	27
2.4.2 Synthesis of complex <b>1</b> [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ].....	27
2.4.3 Synthesis of complex <b>2</b> [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ].....	28
2.4.4 Synthesis of complex <b>3</b> [Cu <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	29
2.4.5 Synthesis of complex <b>4</b> [Cu <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	29
2.4.6 Synthesis of complex <b>5</b> {Cu <sub>4</sub> (μ <sub>2</sub> -I) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -I) <sub>2</sub> (L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> •CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> •CH <sub>3</sub> CN} <sub>n</sub> ... <sub>30</sub>	30
2.4.7 Synthesis of complex <b>6</b> [Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	30
<b>2.5 Results and discussion .....</b>	<b>31</b>
2.5.1 Crystal structure of complex <b>1</b> .....	31
2.5.2 Characterization of complex <b>1</b> .....	33
2.5.3 Crystal structure of complex <b>2</b> .....	35
2.5.4 Characterization of complex <b>2</b> .....	37
2.5.5 Crystal structure of complex <b>3</b> .....	39
2.5.6 Characterization of complex <b>3</b> .....	41
2.5.7 Crystal structure of complex <b>4</b> .....	43
2.5.8 Characterization of complex <b>4</b> .....	45
2.5.9 Crystal structure of complex <b>5</b> .....	47
2.5.10 Characterization of complex <b>5</b> .....	50
2.5.11 Crystal structure of complex <b>6</b> .....	52
2.5.12 Characterization of complex <b>6</b> .....	54
2.5.13 Luminescence mechanism of complexes <b>1-6</b> .....	56

---

<b>2.6 Summary.....</b>	58
<b>References .....</b>	59
<b>Chapter 3 Synthesis and characterization of phosphines protected alkynylcopper complexes.....</b>	61
<b>3.1 Foreword.....</b>	61
<b>3.2 Reagents .....</b>	61
<b>3.3 Analysis instruments.....</b>	62
<b>3.4 Synthesis.....</b>	63
3.4.1 Synthesis of Cu(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O and [Cu(MeCN) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub> .....	63
3.4.2 Synthesis of {Cu(C <sub>2</sub> Ph)} <sub>n</sub> .....	63
3.4.3 Synthesis of complex <b>7</b> [Cu <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> (PPh) <sub>3</sub> ]DMF .....	64
3.4.4 Synthesis of complex <b>8</b> [Cu <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> (dppm) <sub>3</sub> ]BF <sub>4</sub> .....	64
3.4.5 Synthesis of complex <b>9</b> [Cu <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> (dppm) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .....	64
<b>3.5 Results and discussion .....</b>	65
3.5.1 Crystal structure of complex <b>7</b> .....	65
3.5.2 Characterization of complex <b>7</b> .....	70
3.5.3 Crystal structure of complex <b>8</b> and <b>9</b> .....	72
3.5.4 Characterization of complex <b>9</b> .....	82
<b>3.6 Summary.....</b>	85
<b>References .....</b>	85
<b>Chapter 4 Summary and outlook.....</b>	87
<b>Appendix I Index of complexes .....</b>	88
<b>Appendix II Crystal data .....</b>	89
<b>Appendix III Publications based on research findings .....</b>	92
<b>Acknowledgement.....</b>	93

## 摘要

币族金属（铜、银和金）配合物具有优异的光、磁、电和催化性能，在发光材料、磁性材料、催化以及生物等领域有着重要的应用。本文在设计合成具有优良发光性质的铜配合物上主要进行了以下两个方面的工作：

一、吡啶膦配体保护的卤化亚铜发光配合物的合成。利用吡啶膦配体二吡啶基苯基膦 PPh<sub>2</sub>(L<sub>1</sub>) 和三吡啶基膦 Py<sub>3</sub>(L<sub>2</sub>) 来稳定和保护金属核心，合成了系列卤化亚铜配合物：[(CuClL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>] (**1**)，[(CuClL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**2**)，[(CuBrL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>] (**3**)，[(CuBrL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**4**)，[{Cu<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-I)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-I)<sub>2</sub>(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>•CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>•CH<sub>3</sub>CN}<sub>n</sub>] (**5**) 和[(CuIL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**6**)。这些配合物均可通过一步法制备得到，且室温下均具有良好的光致发光性质。

二、膦配体保护的炔基铜配合物的合成。利用不同的膦配体和铜源，合成了系列炔基铜发光配合物：[Cu<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**7**)，[Cu<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub> (**8**) 和[Cu<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (**9**)。配合物 **8** 和 **9** 在化学组成和结构上高度相似，但中心 Cu 离子的价态不同，配合物 **8** 的 Cu 为+1 价，而配合物 **9** 的 Cu 为+2 价，其具有的光致发光性质在铜(II)配合物中未见报道。我们利用 ESR 谱证明了二者中 Cu 价态的不同，并通过荧光光谱揭示发光性质上的差异。

关键词：发光；铜配合物；

## Abstract

Coinage metal complexes have potential applications in many areas due to their excellent luminescent, electronic, magnetic, and catalytic properties. In this thesis, we have synthesized several luminescent copper complexes.

The content consists of two parts:

I: Synthesis of luminescent cuprous halide complexes. By introduction of pyridyl phosphines PPh<sub>2</sub>(L<sub>1</sub>) and Ppy<sub>3</sub>(L<sub>2</sub>) as protection ligands, we have synthesized a series of luminescent cuprous halide complexes, [(CuClL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>](1), [(CuClL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](2), [(CuBrL<sub>1</sub>)<sub>2</sub>](3), [(CuBrL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](4), [{Cu<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-I)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-I)<sub>2</sub> (L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>•CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>•CH<sub>3</sub>CN}<sub>n</sub>](5) and [(CuIL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](6). The compounds can be conveniently obtained through one-step method and showed intensive photoluminescence at room temperature.

II: Synthesis of luminescent alkynyl copper complexes. Reactions of different copper sources and phosphines ligands led to the formation of alkynyl copper complexes, [Cu<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](7), [Cu<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub>(8) and [Cu<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(9). Compounds **8** and **9** are structurally identical, however, **8** contains copper(I) centers whereas copper(II) was observed in **9**. Moreover, **9** has intense photoluminescent property. To the best of our knowledge, this is the first observation of luminescence from copper(II) complexes system. The ESR spectrum also confirmed the different valence of the copper centers.

**Keywords:** Luminescent; Copper complex;

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

自 1893 年瑞士著名化学家 Werner 在“论无机化合物的结构”一文中划时代地提出了配位理论，配位化学作为一门独立学科由此发展起来<sup>[1]</sup>。进入 20 世纪中叶以来，随着实验条件和测试手段的发展，特别是 X 射线单晶衍射、红外光谱、紫外光谱和荧光光谱等在配合物结构测定和性质分析上的运用，具有光、磁、电和催化性质的功能型配合物的研究取得了巨大进展<sup>[2-7]</sup>。

1987 年，C. W. Tang 等人将 8-羟基喹啉铝 ( $\text{Alq}_3$ ) 运用于有机 EL 二极管（图 1.1）的制备中，开创了金属配合物在发光器件研发领域的应用先河<sup>[8]</sup>。从此，设计和合成具有优异的光物理和光化学性质的金属配合物成为科学界的研究热点之一<sup>[9,10]</sup>。

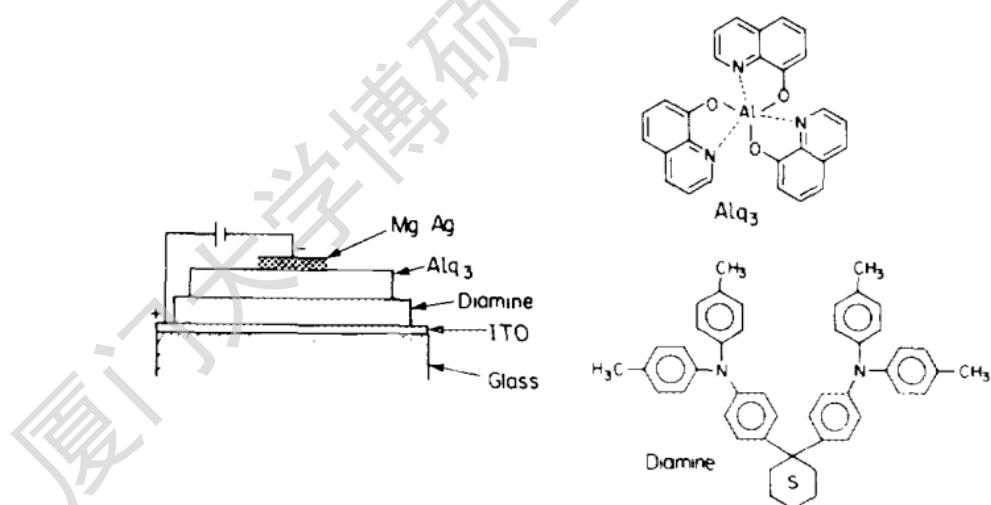


图 1.1 EL 器件的结构及相关分子式

具有  $d^{10}$  电子组态的币族金属 (Cu、Ag 和 Au) 配合物，由于其具有异常丰富的发光行为，在发光金属配合物体系中占据重要的地位，其发光机理和发光形式得到深入的研究。

## 1.2 金属配合物的发光机理和形式

在物质分子内部，存在着一系列紧密相隔的能量阶梯，我们称之为电子能级。当分子吸收特定能量后，价电子从较低能级跃迁至较高能级，此时分子便处于电子激发态。由于激发态分子不稳定，其可通过辐射跃迁和非辐射跃迁的形式耗散激发态能量，从而返回基态。非辐射跃迁的衰变过程包括振动弛豫（Vibrational Relaxation）、内转化（internal conversion）和系间窜越（Intersystem Crossing），这些衰变过程导致激发能转化为热能传递给介质。辐射跃迁的衰变过程则伴随着光子的发射，于是产生了荧光或磷光。由最低激发单重态的辐射跃迁所产生的发光现象称为荧光；由最低激发三重态的辐射跃迁所产生的发光现象则为磷光<sup>[11]</sup>。如图 1.2 所示。

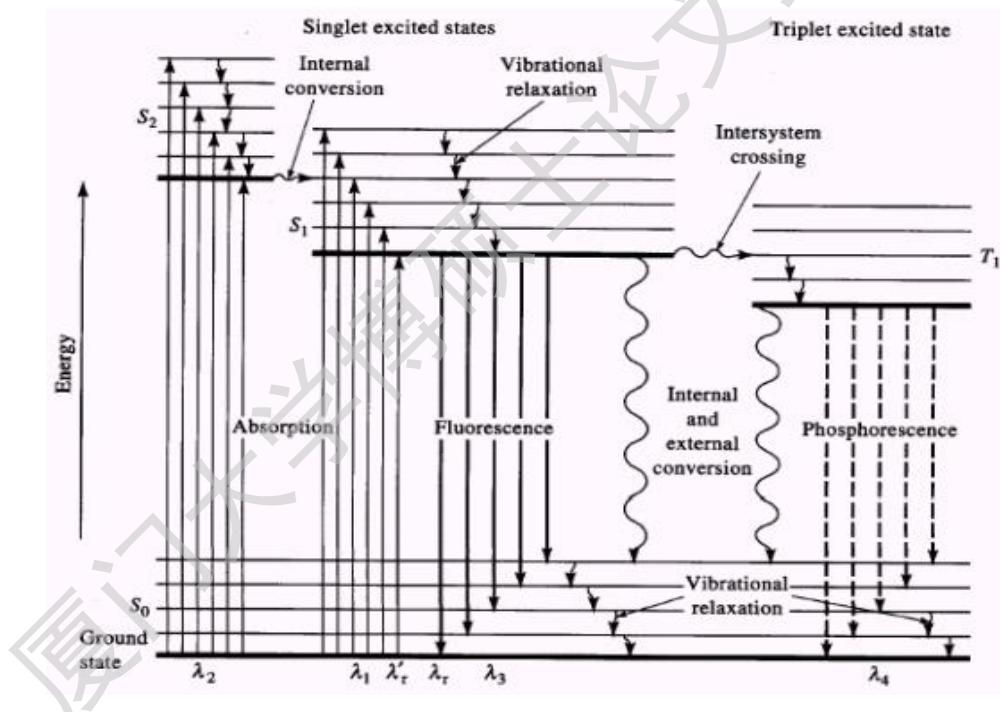
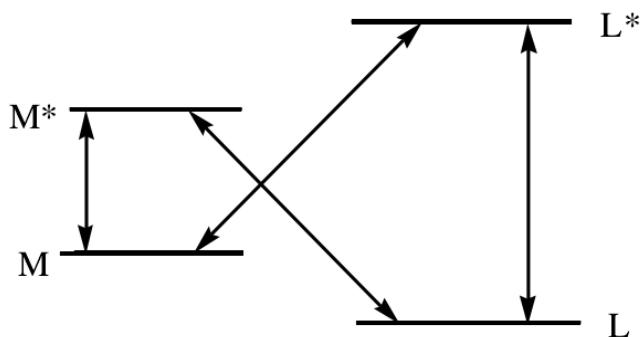


图 1.2 荧光、磷光产生机理

根据激发能的不同，可将分子的发光现象分为两类。以光能为激发能所产生的发光现象称为光致发光（PL）；以电能为激发能所产生的发光现象则为电致发光（EL）。无论是在 PL 或 EL 过程中，我们都希望增强辐射跃迁，尽量减少非辐射跃迁，从而提高发光效率<sup>[12]</sup>。

由于金属离子与配体分子轨道之间的相互作用使得金属配合物具有多种发

光形式，主要分为以下三种<sup>[13,14]</sup>（图 1.3）：



M：金属离子的基态；M\*：金属离子的激发态

L：配体的基态；L\*：配体的激发态

图 1.3 金属配合物中电子的跃迁形式

### (1) 中心金属离子发光 ( $M \rightarrow M$ 发光)

这种发光形式亦称为配体微扰的金属离子特征发光。当给予一定能量激发时，配体首先发生  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁而处于激发态，激发态能量可传递给中心金属离子，进而发生金属的  $d \rightarrow d$  或  $f \rightarrow f$  轨道跃迁。这种发光形式多见于  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  等稀土金属配合物中。如 1999 年，Hideo Inoue 课题组<sup>[15]</sup> 将  $\text{Eu}(\text{DTP})_3(\text{diphen})$  用于有机 EL 器件的制备中（图 1.4），该器件具有很好的红光单色性（图 1.5）。

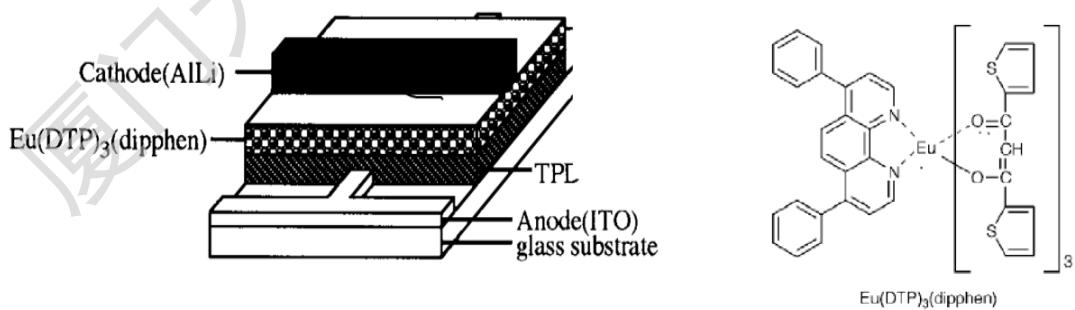


图 1.4 以  $\text{Eu}(\text{DTP})_3(\text{diphen})$  为发射材料的 EL 器件及相关分子式

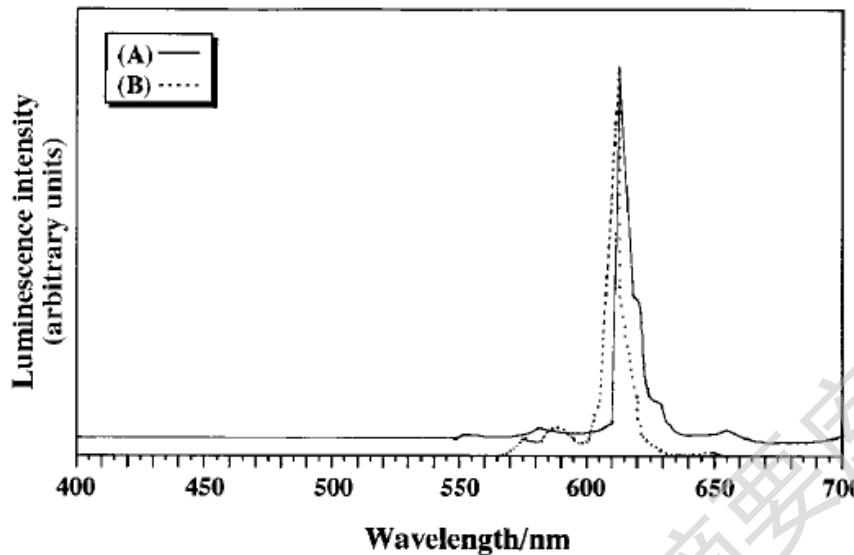


图1.5 (A) ITO/TPD(600 Å)/Eu(DTP)<sub>3</sub>(diphen)(600 Å)/AlLi(2000 Å)器件的电致发光光谱和(B) Eu(DTP)<sub>3</sub>(diphen)在THF溶液中的荧光光谱 ( $\lambda_{ex}=250\text{nm}$ )

## (2) 金属和配体之间的电荷转移跃迁发光 (M→L 或 L→M 发光)

金属和配体之间的电荷转移跃迁包含两种形式: 金属到配体的电荷转移跃迁 (Metal-Ligand Charge Transfer, 简称 MLCT) 和配体到金属的电荷转移跃迁 (Ligand-Metal Charge Transfer, 简称 LMCT)。在发生 MLCT 的金属配合物中, 其配体通常具有能量较低的  $\pi^*$  轨道, 如 Rong-zhen Li 报道的  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}_2(\mu-\text{I})_2(\mu-4,4'\text{-bpy})]_n$ , 其荧光发射就归属于 Cu(I) 到 4,4'-bpy 的电荷转移跃迁<sup>[16]</sup>。而在发生 LMCT 的金属配合物中, 则要求配体具有能量较高的孤对电子或金属具有能量较低的空轨道。

## (3) 金属离子微扰的配体发光 (L→L 发光)

金属离子微扰的配体发光的情况与有机分子荧光机理一致<sup>[17]</sup>, 只是由于其与金属离子结合形成配合物后, 由于金属离子的微扰作用, 使得分子结构变得更为刚性, 配体内  $\pi-\pi^*$  跃迁的几率大大增加, 从而提高了荧光效率。如上文提到的 Alq<sub>3</sub>, 其发光就属于金属离子微扰的配体发光。配体 8-羟基喹啉本身只有很弱的荧光发射, 而与 Al 生成金属配合物后其分子荧光得到显著增强。

### 1.3 铜(I)发光配合物研究概况

在币族金属发光配合物中，铜(I)配合物由于其低廉的价格和良好的光物理性质在有机EL器件、荧光材料、传感器制备以及生物等领域具有广阔的应用前景<sup>[18-20]</sup>。1999年，吉林大学马於光课题组首次将四核炔基铜(I)配合物 $[\text{Cu}_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_4\text{L}_2]$ ( $\text{L}=1,8\text{-bis(diphenylphosphino)-3,6-dioxaoctane}$ )运用到OLED器件制备中<sup>[21]</sup>。他们发现当使用该炔基铜(I)配合物作为EL发射材料时，基于激发三线态的磷光发射强度较PL过程有显著的增强(图1.6)。该工作不仅开创了炔基铜(I)配合物在显示领域的应用先河，同时也将EL发射材料从传统的单线态材料(如有机染料、共轭聚合物等)拓展到以过渡金属配合物为主的三线态材料中。

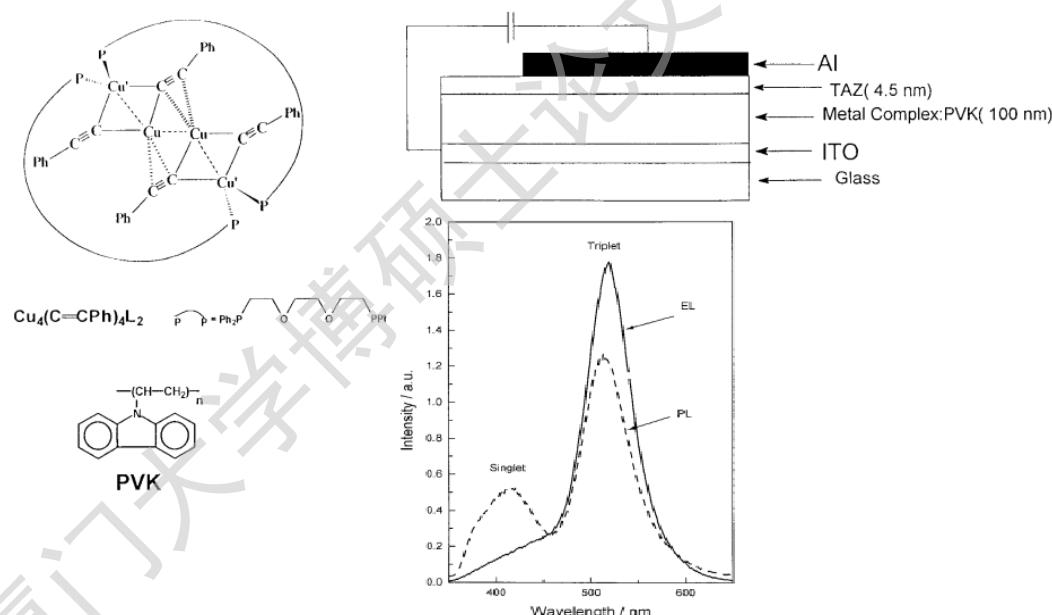
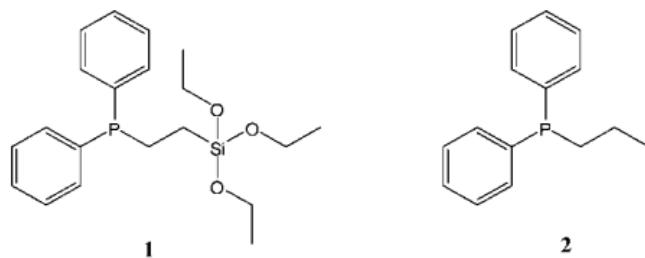
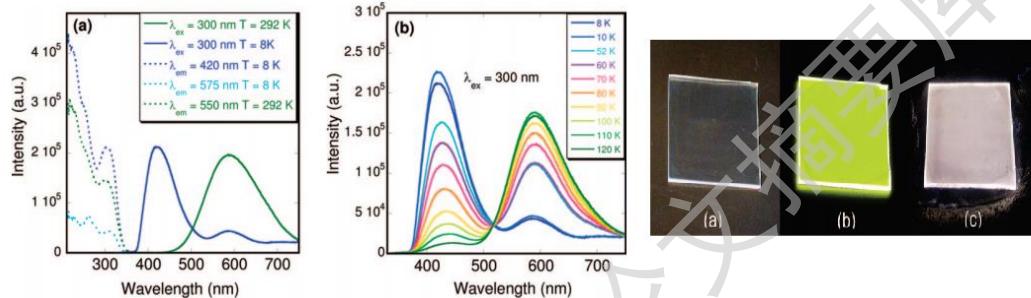


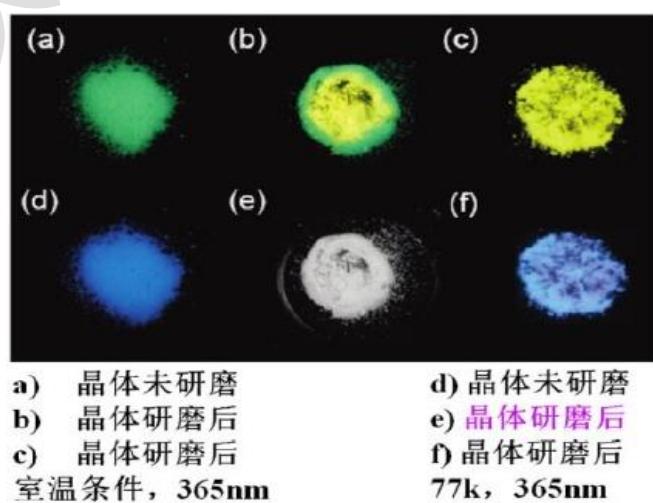
图1.6 相关分子结构式、EL器件结构及 $\text{Cu}_4$ 的PL和EL光谱对比

2008年，Sandrine Perruchas和Jean-Pierre Boilot利用 $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (见图1.7-1)和 $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ (图1.7-2)设计合成了首例以有机膦为配体的具有“热致荧光变色”性质(关于热致荧光变色将在下节中重点介绍)的铜(I)-卤素配合物 $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]$ 和 $\{\text{Cu}_4\text{I}_4[\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]_4\}$ <sup>[22]</sup>，并运用溶胶-凝胶法将后者制备成具有热致荧光变色性质的高效荧光薄膜(图1.7)，在传感器制备方面有许多潜在应用。

图1.7  $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ 的分子结构图1.8  $\text{Cu}_4\text{I}_4\{\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}_4$ 荧光薄膜

在不同温度下的荧光光谱和发光照片

随后，该课题组又于2010年报道了首例同时具有热致荧光变色和机致荧光变色性质的铜(I)-卤素配合物 $\{\text{Cu}_4\text{I}_4[\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_4\}$ <sup>[23]</sup>，图1.9为该配合物研磨前后的荧光照片。

图1.9  $\text{Cu}_4\text{I}_4[\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_4$ 在室温和低温下研磨前后的荧光照片

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文全文摘要库