

沸石型咪唑锌框架 MAF-6 的一价铜磷光掺杂

张学峰 许彦桐 柳思扬 叶嘉文 张杰鹏*

(中山大学化学学院,生物无机与合成化学教育部重点实验室 广州 510275)

摘要 基于 Cu(I) 的配合物具有成本便宜和发光寿命长等有利于荧光传感的独到优势。但是,大部分 Cu(I) 配合物在空气中不稳定,易被氧气氧化,或者比较难形成多孔框架。在沸石型咪唑锌多孔配位聚合物中, $\text{RH}O\text{-}[\text{Zn}(\text{eim})_2]$ (MAF-6, $\text{Heim} = 2\text{-ethylimidazole}$) 由于其较大的孔径和优异的疏水特性而备受关注。本文利用 Cu(I) 离子与 Zn(II) 离子相似的配位习性,用 Cu(I) 离子部分取代 MAF-6 中的 Zn(II) 离子,得到同构的磷光多孔配位聚合物 Cu:MAF-6。该材料在极低氧气压力环境 ($< 600\text{ Pa}$) 中表现出非常灵敏的氧气荧光传感性能 ($K_{\text{sv}} = 28.09\text{ kPa}^{-1}$; 检测限 0.36 Pa)。

关键词 一价铜; 氧气传感; 沸石; 咪唑; 多孔配位聚合物; 金属有机骨架材料

中图分类号: O614.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2017)09-1052-07

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2017.09.170170

高灵敏度的氧气传感器件被广泛运用于工业生产、环境检测、医学等领域^[1]。基于荧光/磷光的光学氧气传感器由于其高灵敏度和原位测量能力而受到广泛关注。大部分的荧光传感器都需要将氧气敏感的荧光染料分散在透气性基材上。在这些荧光/磷光染料中,含有贵金属离子(铂、钌、铱和金等)的磷光配合物通常具有发光寿命长和灵敏度高优点^[2]。

多孔配位聚合物(Porous coordination polymer, PCP), 又称金属有机框架(Metal-Organic Framework, MOF)是高度有序且具有潜在空洞的金属配合物阵列,可以通过晶体工程手段,引入各种功能基团如荧光/磷光发色团而实现相应功能^[3-9]。凭借其丰富多样的结构,发光 PCP 近年来在氧气荧光传感领域展现了诱人的潜力^[10-15]。最早报道的是衍生自经典磷光分子的桥连配体-贵金属配合物,但氧气荧光淬灭效率较低,贵金属含量高^[11]。为了开发出高性能、低成本的能够用于氧气荧光传感的 PCP,我们进行了系列相关研究。首先,将贵金属离子掺杂到荧光多孔配位聚合物 $[\text{Zn}_7(\text{ip})_{12}](\text{OH})_2$ (MAF-34, $\text{Hip} = 1H\text{-咪唑-[4,5-f][1,10]菲咯啉}$), 得到 $[\text{Ru}_x\text{Zn}_{7-x}(\text{ip})_{12}](\text{OH})_2$ ($x\text{Ru:MAF-34}$, $x = 0.10 \sim 0.16$) 系列固溶体骨架,在 Ru 含量较低的情况下,氧气传感灵敏度可达 $K_{\text{sv}} = 0.085\text{ kPa}^{-1}$ ^[4]。我们还发现了第一例基于单线态荧光的氧气传感 PCP, $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bpz})_2(\text{abdc})]$ (MAF-X11, $\text{H}_2\text{pbz} = 3,3',5,5'\text{-四甲基-4,4'-二吡唑}$, $\text{H}_2\text{abdc} = 2\text{-氨基-1,4-苯二甲酸}$)^[3]。由于具有合适的多孔结构和荧光发色团,该化合物在真空中能发射出明亮的肉眼可见的荧光,而且其氧气传感灵敏度可达 $K_{\text{sv}} = 0.285\text{ kPa}^{-1}$ 。结构相似的 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bpz})_2(\text{bdc})]$ (MAF-X10, $\text{H}_2\text{bdc} = 1,4\text{-苯二甲酸}$) 因为 π 共轭体系较小,虽然其荧光也可以被氧气高效淬灭,但其荧光位于近紫外区而难以观察。不过,可以将经典的荧光配合物八羟基喹啉铝作为客体,通过封装在 MAF-X10 的笼内,以获得肉眼可见的荧光传感效果^[7]。此外,也可以将氧敏探针作为客体和非氧气敏感的多孔框架结合构成荧光传感材料。例如,将氧敏探针苾包裹于金属有机沸石结构 $\text{SOD-}[\text{Zn}(\text{mim})_2]$ ($\text{Hmim} = 2\text{-甲基咪唑}$, MAF-4) 中,可以利用 MAF-4 大小合适的空腔和小孔,不但限制苾的聚集和泄露倾向,还可以减小其它物质如硝基苯对氧气传感的干扰^[6]。

虽然一些荧光材料已经证明具有高的氧气荧光传感效率^[3],但磷光染料仍然是发光感测的最优选择,由于基于三重激发态的磷光显示出高量子产率和发光强度,长的磷光寿命和大的斯托克斯位移,这

可以同时减少散射光和荧光背景的干扰,提高灵敏度和信噪比^[2,16]。其中,以基于一价铜的 PCP 由于其不含贵金属成本便宜和磷光寿命长而具有独到优势^[5,8]。例如, $[\text{Cu}(\text{detz})]$ (MAF-2, $\text{Hdetz} = 3,5\text{-二乙基-1,2,4-三氮唑}$) 是一个非常稳定而且具有独特吸附性质的一价铜 PCP,还具有相当大的氧气渗透率、较长的磷光寿命及大的斯托克斯位移,以及高达 $K_{\text{sv}} = 3.56 \text{ kPa}^{-1}$ 的氧气传感灵敏度。进一步对 MAF-2 进行配体掺杂,甚至可以使氧气传感灵敏度提高到 $K_{\text{sv}} = 1.48 \times 10^3 \text{ kPa}^{-1}$,超过其它所有材料。但是一般的多孔 $\text{Cu}(\text{I})$ PCP 不容易合成,这是由于大部分 $\text{Cu}(\text{I})$ 配合物在空气中不稳定,易被氧气氧化。例如, $[\text{Cu}_4(\text{btm})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{C}_6\text{H}_6 @ \text{MAF-42-lp}$, $\text{H}_2\text{btm} = \text{双}(5\text{-甲基-1,2,4-三氮唑-3-基})\text{甲烷}$) 是一个比较稳定的多孔框架,但是暴露在空气中 6 h 便会由于与氧气作用由无色变为棕色,随后变黑,没有荧光或磷光^[17]。 $\text{Cu}(\text{I})$ 和脱质子的咪唑类配体能形成链状的无孔结构^[18-19]。这类化合物在空气中其稳定性相对较好,且具有一价铜配合物的特征光致发光性质。但因为没有多孔性,不适合传感。

另外, $\text{Zn}(\text{II})$ 和具有合适取代基的脱质子咪唑类配体可以形成一些经典的稳定多孔框架^[18,20-21],例如孔径较小的 $\text{SOD}-[\text{Zn}(\text{bim})_2]$ (MAF-3, $\text{Hbim} = \text{苯并咪唑}$)、MAF-4;以及 $[\text{Zn}(\text{eim})_2]$ 的两种异构体,ANA- $[\text{Zn}(\text{eim})_2]$ (MAF-5, $\text{Heim} = 2\text{-乙基咪唑}$) 和 RHO- $[\text{Zn}(\text{eim})_2]$ (MAF-6)。这几种化合物作为常见的 PCP,受到了人们的广泛关注和研究。由于 $\text{Cu}(\text{I})$ 与 $\text{Zn}(\text{II})$ 的离子半径较为接近,且二者的配位方式相同,故有可能往已知的多孔二价锌 MOF 中掺杂得到同构的磷光材料。本文选用具有较大孔径的 MAF-6,通过掺杂一价铜离子获得同构材料 $\text{Cu}:\text{MAF-6}$ (图 1)。该材料具有典型的一价铜咪唑配合物磷光,并可实现高灵敏度的荧光氧气传感效果。

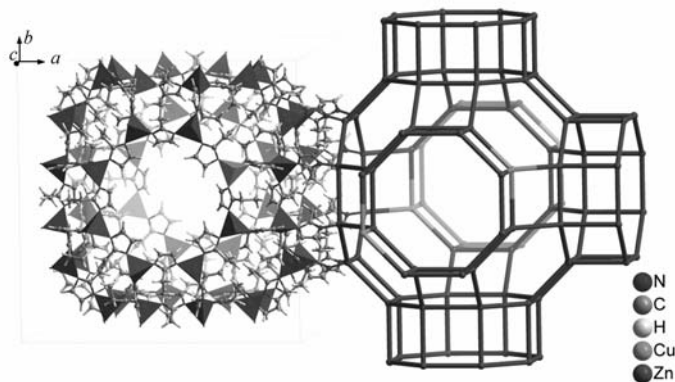


图 1 $\text{Cu}:\text{MAF-6}$ 结构示意图

Fig. 1 Crystal structure of $\text{Cu}:\text{MAF-6}$ (left: crystal structure, right: RHO-topology)

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

D8 DAVINCI 型 X 射线粉末衍射仪 (德国 Bruker 公司,光源波长 $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$);TA Q50 型热重分析仪 (美国 TA 公司);TENSOR 27 型傅里叶红外光谱仪 (德国 Bruker 公司, $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, KBr 压片);FLS920 型组合式荧光光谱仪 (英国 Edinburgh 公司)。

2-乙基咪唑 ($\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$, Heim, 购自 Acros 公司)、碱式碳酸铜 ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、甲苯、甲醇和氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 等均购自广州试剂厂,以上试剂均为分析纯,不需任何进一步纯化处理。

1.2 实验方法

$\text{Cu}:\text{MAF-6}$ 合成: N_2 气保护下,将氢氧化锌 (148.5 mg, 1.5 mmol) 和碱式碳酸铜 (66.3 mg, 0.3 mmol) 搅拌溶于浓氨水 (28%) / 甲醇溶液 (体积比 1:1, 60 mL) 中,再逐滴滴加水合肼至溶液褪至无色。另取 2-乙基咪唑 (692.1 mg, 7.2 mmol) 溶解于甲醇-甲苯溶液 (体积比 5:1, 72 mL) 中。将 2-乙基咪唑溶液滴加至金属盐溶液中,再搅拌 8 h。反应结束后,过滤收集所得白色产物并用大量甲醇洗涤,真空干燥箱中放置过夜,得到白色微晶粉末 (产率:约 50%)。

2 结果与讨论

2.1 样品合成及稳定性

MAF-6 最初是在合成其同分异构体 MAF-5 的过程中偶然发现的^[18]。Frišćić等^[22]研究表明MAF-6 具有较低的稳定性,在较短时间内(小于 60 min)很容易转变成无孔的 qtz-[Zn(eim)₂] (MAF-32)。我们最近报道了高质量、高稳定性 MAF-6 样品的合成方法^[23]。而本文用一价铜/二价锌混合溶液代替前期工作中^[23]的纯二价锌溶液,得到目标产物 Cu:MAF-6 为白色微晶粉末(图 2A)。粉末 X 射线衍射(PXRD,图 3A)表明,Cu:MAF-6 具有 MAF-6 的特征衍射峰,并无其它杂峰。电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)和元素分析测试表明(表 1),Cu:MAF-6 中 Cu/Zn 摩尔比值为 0.1134;C/N 摩尔比值为 2.499,与乙基咪唑分子中 C/N 比值(2.5)一致;而 C/H 摩尔比值为 0.7016,略低于脱质子后乙基咪唑的 C/H 比(0.7143)。考虑到合成过程中未加入其它抗衡阳离子,结构中因为引入一价铜离子而缺失

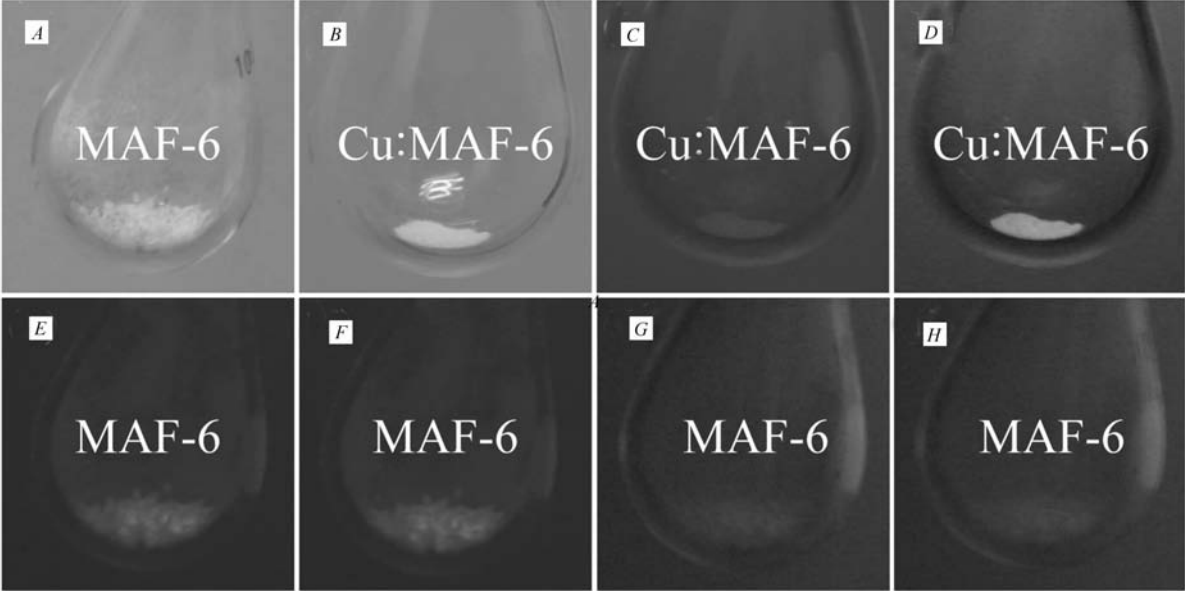


图 2 不同光源、气氛中样品光学图片

Fig. 2 Optical photographs of samples under different light sources and atmospheres

A. MAF-6; B. Cu:MAF-6 ambient light in air; C, D. Cu:MAF-6 under 254 nm UV-light(C:in air, d:in N₂); E, F. MAF-6 under 365 nm UV-light(E:in air, F:in N₂); G, H. MAF-6 under 254 nm UV-light(G:in air, H:in N₂)

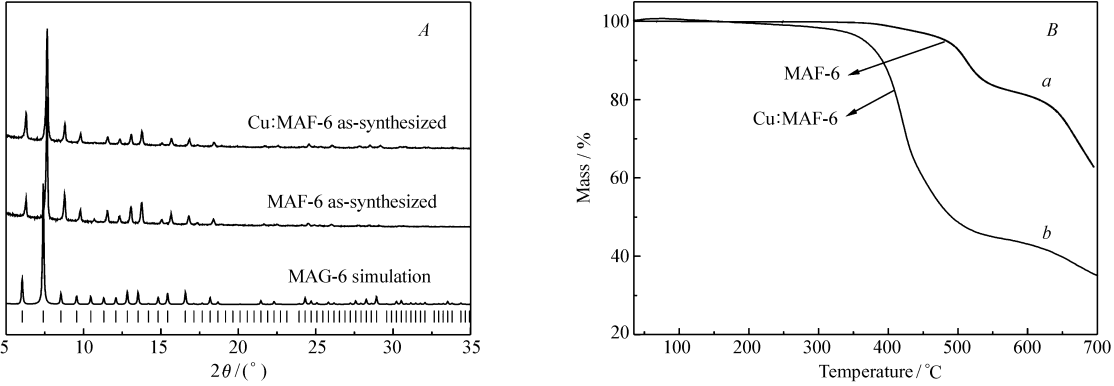


图 3 Cu:MAF-6 的粉末 X 射线衍射图(A)和热重分析图(B)

Fig. 3 Powder X-ray diffraction(PXRD) patterns(A) and thermogravimetry(TG) curves of Cu:MAF-6(B)

的正电荷应该由质子提供并连接在晶体缺陷和表面的咪唑氮原子上^[24-25]。

表 1 Cu:MAF-6 各元素的质量分数
Table 1 Mass fraction of each element in Cu:MAF-6

$w(\text{Zn})/\%$	$w(\text{Cu})/\%$	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{N})/\%$	$w(\text{H})/\%$
26.05	2.87	44.81	20.91	5.36

热重测试(图 3B)表明,Cu:MAF-6 框架至少能保持到 300 ℃,说明该化合物具有良好的热稳定性。虽然一价铜配合物通常被空气或水破坏,Cu:MAF-6 在干燥空气中放置一个月也能保持原有的 PXRD 图谱并且颜色不变,甚至可以在水中浸泡 6 h 后保持原有的框架结构(图 4)。这些现象表明,Cu:MAF-6 的化学稳定性要高于一般一价铜配合物,但低于非掺杂的一价铜多孔配位聚合物 MAF-2^[5]。在二价锌框架中掺杂一价铜,同时也引入了其它抗衡阳离子和缺陷,因此,Cu:MAF-6 的化学稳定性也低于本体纯二价锌化合物 MAF-6^[23]。

2.2 光致发光特性

如图 2 所示,在 254 nm 紫外灯下,MAF-6 在空气中无肉眼可见的发光,在 N₂ 气保护下也无法观察到发光。在 365nm 紫外灯下,MAF-6 呈现很弱的蓝紫色发光,但对气氛不敏感。考虑到 MAF-6 中的有机配体共轭体系很小,365 nm 紫外激发的发光应该来自于少量氧化锌或其它杂质导致的单线态荧光。

在 254 nm 紫外灯下,Cu:MAF-6 在在 N₂ 气保护下可观察到明亮的橙黄色发光(图 2D),类似于其它一价铜配合物的三线态磷光。但在空气中,Cu:MAF-6 是不发光的(图 2C),这应该是由于空气中氧气导致的荧光淬灭。在真空环境中测试了 Cu:MAF-6 的激发/发射光谱。如图 5 所示,最大激发和发射峰分别位于 276 和 557 nm 处,斯托克斯位移为 18279 cm⁻¹,远大于大多数常见氧气传感材料(约 4000 ~ 10000 cm⁻¹),包括 MAF-2(14562 cm⁻¹)。我们还测量了其在真空中的发光寿命(图 6)。对发光强度随时间变化的曲线拟合得到发光寿命大约为 13.77 μs(τ₁ = 6.322 μs,33.12%,τ₂ = 17.462 μs,66.88%,χ² = 1.054),符合三线态磷光的长寿命特征。

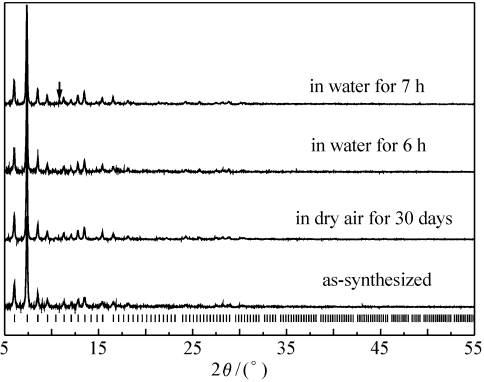


图 4 Cu:MAF-6 在空气中及水中的稳定性实验
Fig. 4 Stability of Cu:MAF-6 in air and water (the arrow indicates a PXRD peak of unidentified phase appeared after 7-hour immersing in water)

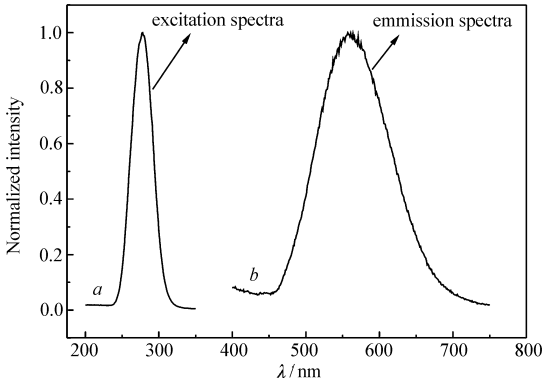


图 5 Cu:MAF-6 在真空中的激发和发射光谱
Fig.5 Excitation and emission spectra of Cu:MAF-6 in vacuum

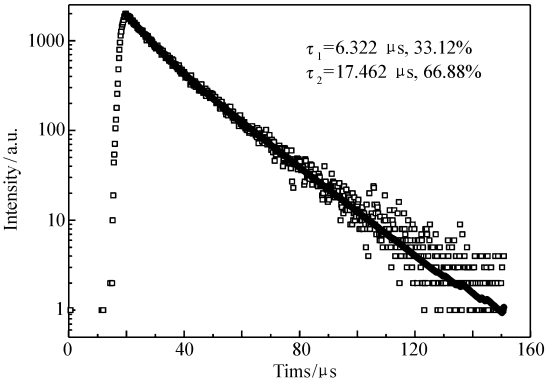


图 6 Cu:MAF-6 在真空中的发光衰减曲线
Fig.6 Fluorescence decay curve of Cu:MAF-6 in vacuum

2.3 氧气传感性能

我们记录了 Cu:MAF-6 从真空到 100 kPa 氧气之间,不同氧气压力下的荧光光谱(图 7)。随着氧气

压力的提高,荧光强度迅速下降,到 600 Pa 时,荧光强度已被淬灭 94.4%,到 100 kPa 时则被淬灭 99.2% ($I_0/I_{100} = 130.2$, 其中, I_0 为真空时的荧光强度, I_{100} 为 100 kPa 氧气时的荧光强度)。氧气压力和荧光强度的关系可以利用 Stern-Volmer 方程进行描述:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{sv} \times p_{O_2}$$

式中, I_0/τ_0 为无淬灭剂时样品的荧光强度/荧光寿命, I/τ 为有淬灭剂时样品的荧光强度/荧光寿命, K_{sv} 为描述系统淬灭效率的总的系数, p_{O_2} 为氧气压力。

如图 8 所示, Cu:MAF-6 的氧气荧光传感数据的 Stern-Volmer 方程在整个测试范围不具有线性,说明材料具有不止一种发光中心或传感中心。这个现象在复合材料和掺杂晶态材料中比较常见^[4]。不过, Stern-Volmer 曲线在低压区具有良好的线性关系 ($R^2 = 0.9994$), 而且斜率特别大 (K_{sv} 为 28.09 kPa^{-1}), 适合于超低浓度氧气的传感。值得指出的是, 该 K_{sv} 值远高于 MAF-2, 在多孔配位聚合物中仅低于 3,5-双甲基-1,2,4-三氮唑掺杂的 MAF-2。此外, 还测试了样品对气氛变化的响应速度和传感的稳定性。如图 9 所示, 当压力在 100 kPa 氧气和真空中切换时, 样品的荧光强度也随着压力变化而迅速变化, 而且经过 10 个循环后响应行为基本维持不变, 这说明了该材料对氧气的响应速度非常快而且很稳定。

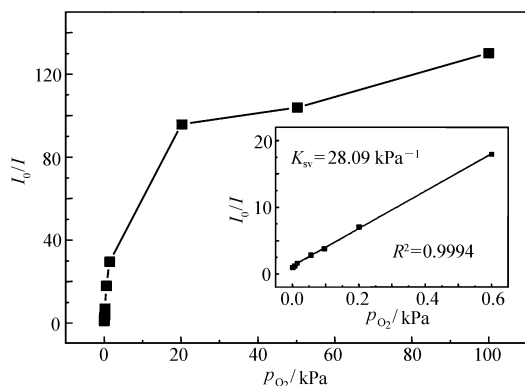


图 8 Cu:MAF-6 的 Stern-Volmer 曲线

Fig. 8 Stern-Volmer curve of Cu:MAF-6 (inset: low-pressure part fitted linearly by the Stern-Volmer equation)

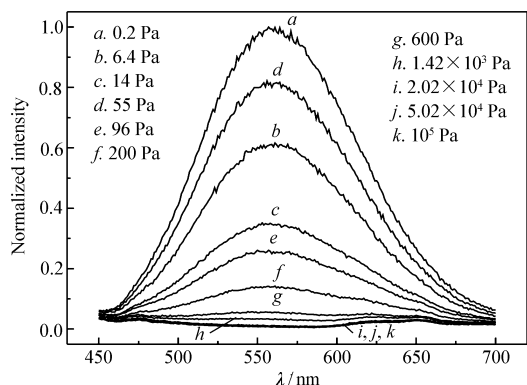


图 7 Cu:MAF-6 在不同氧气压力下荧光发射光谱
Fig. 7 Emission spectra of Cu:MAF-6 under different O_2 pressure (excited by 276 nm)

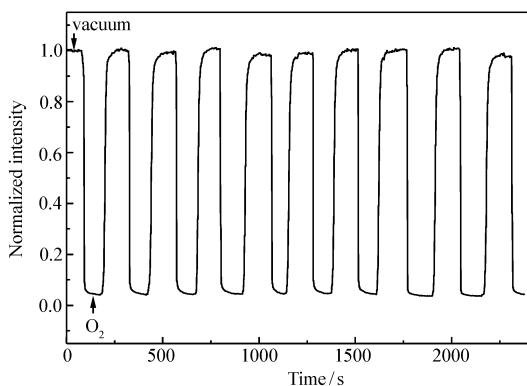


图 9 Cu:MAF-6 的时间分辨发光强度在真空和 100 kPa 氧气之间循环

Fig. 9 Time-dependent luminescence intensity of Cu:MAF-6 cycling between vacuum and 100 O_2

3 结 论

基于二价锌离子和简单咪唑类配体的多孔沸石框架一般不具备光致发光性能,更不具备对氧气的传感性能。基于 Cu(I)的配合物具有很多有利于荧光传感的独到优势,但大部分 Cu(I)配合物在空气中不稳定或者难以形成多孔框架。本文在一例经典的咪唑锌(II)多孔沸石框架 MAF-6 中掺杂少量一价铜离子,获得了显著的三线态磷光,并且可用于对氧气进行超灵敏的传感。这种利用经典多孔配位聚合物(PCP)做主体,并通过部分替换引入功能性金属离子的策略,可望用于定向改造其它基于二价锌离子和简单咪唑或多氮唑类配体的多孔沸石框架,大大促进各类功能性 PCP 的设计合成。

参 考 文 献

- [1] Wang X D, Wolfbeis O S. Optical Methods for Sensing and Imaging Oxygen: Materials, Spectroscopies and Applications [J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(10): 3666-3761.
- [2] Zhao Q, Li F, Huang C. Phosphorescent Chemosensors Based on Heavy-Metal Complexes [J]. *Chem Soc Rev*, 2010, **39**(8): 3007-3030.
- [3] Lin R B, Li F, Liu S Y, *et al.* A Noble-Metal-Free Porous Coordination Framework with Exceptional Sensing Efficiency for Oxygen [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, **52**(50): 13429-13433.
- [4] Qi X L, Liu S Y, Lin R B, *et al.* Phosphorescence Doping in a Flexible Ultramicroporous Framework for High and Tunable Oxygen Sensing Efficiency [J]. *Chem Commun*, 2013, **49**(61): 6864-6866.
- [5] Liu S Y, Qi X L, Lin R B, *et al.* Porous Cu(Ⅰ) Triazolate Framework and Derived Hybrid Membrane with Exceptionally High Sensing Efficiency for Gaseous Oxygen [J]. *Adv Funct Mater*, 2014, **24**(37): 5866-5872.
- [6] Ye J W, Zhou H L, Liu S Y, *et al.* Encapsulating Pyrene in a Metal-Organic Zeolite for Optical Sensing of Molecular Oxygen [J]. *Chem Mater*, 2015, **27**(24): 8255-8260.
- [7] Lin R B, Zhou H L, He C T, *et al.* Tuning Oxygen-Sensing Behaviour of a Porous Coordination Framework by a Guest Fluorophore [J]. *Inorg Chem Front*, 2015, **2**(12): 1085-1090.
- [8] Liu S Y, Zhou D D, He C T, *et al.* Flexible, Luminescent Metal-Organic Frameworks Showing Synergistic Solid-Solution Effects on Porosity and Sensitivity [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, **55**(52): 16021-16025.
- [9] Lin R B, Liu S Y, Ye J W, *et al.* Photoluminescent Metal-Organic Frameworks for Gas Sensing [J]. *Adv Sci*, 2016, **3**(7): 1500434.
- [10] Dou Z, Yu J, Cui Y, *et al.* Luminescent Metal-Organic Framework Films as Highly Sensitive and Fast-Response Oxygen Sensors [J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(15): 5527-5530.
- [11] Xie Z, Ma L, Dekrafft K E, *et al.* Porous Phosphorescent Coordination Polymers for Oxygen Sensing [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(3): 922-923.
- [12] Wang J H, Li M, Li D. A Dynamic, Luminescent and Entangled MOF as a Qualitative Sensor for Volatile Organic Solvents and a Quantitative Monitor for Acetonitrile Vapour [J]. *Chem Sci*, 2013, **4**(4): 1793-1801.
- [13] Liu D, Lu K, Poon C, *et al.* Metal-Organic Frameworks as Sensory Materials and Imaging Agents [J]. *Inorg Chem*, 2014, **53**(4): 1916-1924.
- [14] Manna B, Chaudhari A K, Joarder B, *et al.* Dynamic Structural Behavior and Anion-Responsive Tunable Luminescence of a Flexible Cationic Metal-Organic Framework [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, **52**(3): 998-1002.
- [15] Xu R, Wang Y, Duan X, *et al.* Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Ratiometric Oxygen Sensing in Live Cells [J]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138**(7): 2158-2161.
- [16] Ulbricht C, Beyer B, Friebe C, *et al.* Recent Developments in the Application of Phosphorescent Iridium(Ⅲ) Complex Systems [J]. *Adv Mater*, 2009, **21**(44): 4418-4441.
- [17] Liao P Q, Zhu A X, Zhang W X, *et al.* Self-catalysed Aerobic Oxidization of Organic Linker in Porous Crystal for On-Demand Regulation of Sorption Behaviours [J]. *Nat Commun*, 2015, **6**: 6350.
- [18] Huang X C, Lin Y Y, Zhang J P, *et al.* Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal-Organic Frameworks: Zinc(Ⅱ) Imidazoles with Unusual Zeolitic Topologies [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **45**(10): 1557-1559.
- [19] Zhang J P, Zhang Y B, Lin J B, *et al.* Metal Azolate Frameworks: From Crystal Engineering to Functional Materials [J]. *Chem Rev*, 2012, **112**(2): 1001-1033.
- [20] Huang X, Zhang J, Chen X. $[\text{Zn}(\text{bim})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.67}$: A Metal-Organic Open-Framework with Sodalite Topology [J]. *Chinese Sci Bull*, 2003, **48**(15): 1531-1534.
- [21] Phan A, Doonan C J, Uribe-Romo F J, *et al.* Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks [J]. *Acc Chem Res*, 2010, **43**(1): 58-67.
- [22] Beldon P J, Fábian L, Stein R S, *et al.* Rapid Room-Temperature Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks by Using Mechanochemistry [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**(50): 9640-9643.
- [23] He C T, Jiang L, Ye Z M, *et al.* Exceptional Hydrophobicity of a Large-Pore Metal-Organic Zeolite [J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**(22): 7217-7223.
- [24] Zhu Y, Ciston J, Zheng B, *et al.* Unravelling Surface and Interfacial Structures of a Metal-Organic Framework by Transmission Electron Microscopy [J]. *Nat Mater*, 2017, **16**(5): 532-536.
- [25] Trickett C A, Gagnon K J, Lee S, *et al.* Definitive Molecular Level Characterization of Defects in UiO-66 Crystals [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, **54**(38): 11162-11167.

Cu(I) Phosphorescence Doping of Zeolitic Zinc-Imidazolate Framework MAF-6

ZHANG Xuefeng, XU Yantong, LIU Siyang, YE Jiawen, ZHANG Jiepeng*

(MOE Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry,

School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract For luminescence sensing, Cu(I)-based coordination complexes have unique advantages such as low cost and long luminescence lifetime. However, Cu(I) coordination complexes are generally unstable in air, easily oxidized by oxygen, or quite difficult to form porous frameworks. Among various zeolitic zinc-imidazolate porous coordination polymers, RHO-[Zn(eim)₂] (MAF-6, Heim = 2-ethylimidazole) has received considerable interest due to its large pore size and superior hydrophobicity. In this paper, by virtue of the similar coordination behaviors of Cu(I) and Zn(II) ions, an isomorphic phosphorescent porous coordination polymer, Cu:MAF-6, was obtained through partial substituting Zn(II) ions of MAF-6 with Cu(I) ions. The phosphorescence of Cu:MAF-6 exhibits very high oxygen sensitivity ($K_{sv} = 28.09 \text{ kPa}^{-1}$; limit of detection = 0.36 Pa) in the low oxygen concentration environment (<600 Pa).

Keywords copper(I); oxygen sensing; zeolite; imidazole; porous coordination polymer; metal-organic framework

Received 2017-05-23; Revised 2017-06-16; Accepted 2017-06-17

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 91622109), Natural Science Foundation of Guangdong (No. S2012030006240)

Corresponding author: ZHANG Jiepeng, professor; Tel: 020-84115358; E-mail: zhangjp7@mail.sysu.edu.cn; Research interests: functional coordination chemistry, crystal engineering and porous materials