

Ph-C≡C-Cu_{2.5}的力致变色现象探究 ——推荐一个物理化学实验

蒋海英*, 宋柳宏, 成阳阳, 岳可芬, 彭明丽, 郭慧林
西北大学化学与材料科学学院, 西安 710127

摘要: 介绍了一个物理化学实验——Ph-C≡C-Cu_{2.5}的力致变色现象探究。该实验以本课题组自主研发的化合物Ph-C≡C-Cu_{2.5}为抓手, 通过对其施加正压力和剪切力观察其颜色变化, 并利用紫外-可见吸收光谱和稳态荧光光谱对其进行表征, 探究其力致变色机理。该实验涉及物理化学、仪器分析等多学科知识, 帮助学生深刻理解物质的构效关系, 培养学生的创新意识。

关键词: Ph-C≡C-Cu_{2.5}; 力致变色; 构效关系; 正压力; 剪切力
中图分类号: G64; O6

Mechanochromic Luminescence in Ph-C≡C-Cu_{2.5}: A Comprehensive Physical Chemistry Experiment

Haiying Jiang*, Lihong Song, Yangyang Cheng, Kefen Yue, Mingli Peng, Huilin Guo
College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China.

Abstract: This study presents a novel physicochemical experiment investigating the mechanochromic behavior of a copper(I)-alkynyl coordination complex (Ph-C≡C-Cu_{2.5}). Utilizing the compound of Ph-C≡C-Cu_{2.5} independently developed by our group as a model system, the experimental protocol involves monitoring macroscopic color responses under controlled mechanical stimuli (vertical pressure and shear forces), coupled with spectroscopic characterization through UV-Vis absorption and steady-state fluorescence measurements. The systematic investigation elucidates the relationship between mechanical-force-induced structural modifications and optoelectronic property variations, demonstrating a direct structure-activity correlation. Integrating principles from physical chemistry and advanced analytical techniques, this experiment enhances students' understanding of mechanoresponsive materials while fostering critical thinking through mechanistic analysis of supramolecular interactions.

Key Words: Ph-C≡C-Cu_{2.5}; Mechanochromism; Structure-activity relationship; Vertical pressure; Shear forces

力致变色材料作为一种新兴材料, 发展十分迅速。力致变色现象(Mechanochromic phenomenon)是指物质在机械力的刺激下, 由于其晶体微观结构的变化而引起的颜色和相关光谱(紫外-可见吸收光谱、荧光发射光谱)发生变化的现象。这类物质在压力传感器、信息存储、信息加密和防伪等领域具有广泛的潜在应用价值^[1]。力致变色材料的颜色变化与其结构变化的强相关性使其有可能成为一

收稿: 2024-10-08; 录用: 2024-11-27; 网络发表: 2025-02-28

*通讯作者, Email: jianghy@nwu.edu.cn

基金资助: 陕西省线下一流本科课程建设项目(物理化学, 物理化学实验); 西北大学本科人才培养建设项目(XM05222079, XM05232381, XM05232428); 教师思想政治和师德师风建设研究(XD2003SD13); 2023年省级大学生创新创业训练计划(S202310697453X); 2024年国家级大学生创新创业训练计划(202410697200)

种典型的构效关系的研究载体,探索力致变色现象背后的原因能够使学生深切感受到从宏观到微观、从表面到本质的转变。然而目前的本科实验还没有涉及到力致变色及构效关系相关的实验,该实验能够在一定程度上充实大学本科实验的教学资源。本实验选用本课题组自主研发的化合物 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 作为研究对象^[2],通过对其施加正压力和剪切力来观察颜色变化,使用紫外-可见分光光度计与荧光分光光度计来分析其结构的变化,探究力致变色现象背后的原因^[3]。本实验不仅能够帮助学生深入了解科技前沿,还能锻炼学生综合运用不同学科知识解决问题的能力,让学生在感受到化学学科趣味性的同时体会到专业知识的重要性。

1 实验部分

1.1 实验目的

- (1) 掌握紫外-可见漫反射光谱仪和荧光分光光度计的仪器结构、测试原理和使用方法。
- (2) 理解并掌握 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 的力致变色原理和构效关系。

1.2 实验原理

目前力致变色材料主要是有机聚合物、有机-金属聚合物,这些材料以层状的形式紧密堆积,两层相邻的有机配体之间 π 电子云之间发生重叠,产生 π - π 堆积。这些力致变色材料大多具有松散的晶体堆积结构,同时中心金属原子在空间上相邻,产生短的金属-金属键。这些金属-金属键容易被外界力的刺激破坏,从最初的有序晶态转变为无序的无定形态,并且随着晶格塌陷,扭曲的结晶态随着受力逐渐平面化,最终导致发光颜色及发光强度发生明显的变化。

在外力的作用下,材料分子之间的堆砌方式、分子构象或分子间相互作用等发生了变化,从而分子的能级水平发生了改变,导致发光颜色在受力前后的差异。当对其施以正压力时,层与层之间的间距会明显减小,削弱光的透过性,从而引起其紫外-可见吸收光谱的变化;而对其施以剪切力时,会由于层间滑移造成层状结构的扭曲和破坏,削弱分子间的相互作用力,从而导致其结构中电子跃迁和衰变的改变以及材料颜色的变化^[4]。例如: $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 是一种由 Cu-Cu 键和 π - π 键堆叠的楼梯状有序结构(图1)^[2]。由于其特殊的层状结构, $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 能展示出优异的力致变色性能。当对其施加正压力时,晶体之间的间隙变小,其透光性变差并伴随着电子在 Cu-Cu 键和 π - π 键之间的跃迁增强;当对其施以剪切力时,层与层之间发生滑移,造成层间的 Cu-Cu 和苯环之间的相互作用力减弱,结构变得更加无序。当 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 的微观结构发生变化时,其颜色就会发生明显的变化。

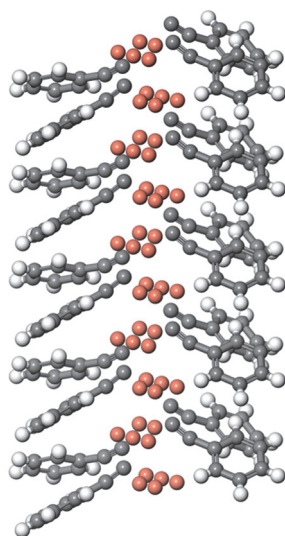


图1 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 的微观结构图^[2]

1.3 仪器与试剂

实验所需要的主要药品、仪器如表1、表2所示，其余仪器及试剂包含： $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ (合成方法见补充材料)、 BaSO_4 、无水乙醇、水、分析天平、钥匙、称量纸、干燥器、玛瑙研钵。

表1 主要实验药品

试剂名称	纯度	生产厂家
硫酸钡	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
无水乙醇	分析纯	天津市恒兴化学实际制造有限公司

表2 主要实验仪器

仪器名称	型号	制造商
紫外-可见光谱仪	UV-3600 plus	日本Shimadzu
荧光分光光度计	FLSP 920	英国BDINBURGH

1.4 实验内容与步骤

1.4.1 正压力作用

(1) 压片处理。取出提前烘干的 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 样品，称取20 mg粉末倒入压片模具中，在10 MPa下压30 s，压制成薄片，观察并记录颜色的改变。

(2) 紫外-可见光谱扫描。使用紫外-可见分光光度计附件，称取两份1.7 g硫酸钡粉末并压片作为背景，扫描基线。分别称取1.7 g硫酸钡粉末，与上述施加正压力前后的 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 混合均匀，制样。测定时首先用硫酸钡粉末进行背景校正，测定 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 样品在200–800 nm的紫外吸收光谱，绘制吸收光谱曲线。

(3) 稳态荧光光谱扫描。使用荧光分光光度计附件，向其中填充 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 样品，固定激发波长为330 nm，测定施加正压力前后的 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 的荧光发射光谱，分别绘制荧光光谱曲线。

1.4.2 剪切力作用

(1) 研磨处理。取出提前烘干的 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 样品，称取少许粉末倒入玛瑙研钵中，研磨10 min，观察并记录颜色的改变。

(2) 紫外-可见光谱扫描。使用紫外-可见分光光度计附件，称取两份1.7 g硫酸钡粉末并压片作为背景，扫描基线。分别称取1.7 g硫酸钡粉末，与20 mg施加剪切力前后的 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 混合均匀，制样。测定时首先用硫酸钡粉末进行背景校正，测定 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 样品在200–800 nm的紫外吸收光谱，绘制吸收光谱曲线。

(3) 稳态荧光光谱扫描。使用荧光分光光度计附件，向其中填充 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 样品，固定激发波长为330 nm，测定研磨前后的 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 的荧光发射光谱，绘制荧光光谱曲线。

2 结果与讨论

2.1 正压力作用

如图2(a)所示，我们可以看到在施加正压力之前， $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 是黄色粉末，在施加正压力之后颜色变成了墨绿色。为了探究正压力对 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 颜色的影响，我们对其进行了紫外-可见漫反射和荧光表征。从图2(c)中的紫外-可见吸收光谱的对比中，我们发现：施加正压力之后， $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 的最大吸收波长从465 nm移动到了422 nm，且其吸光强度在全光谱范围内都明显增加。根据光的互补色原理^[5]，施加正压力前 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 的最大吸收波长在蓝光区，其互补色为黄色，而施加正压力后 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 的最大吸收波长在紫光区，其互补色为黄绿色。而吸光强度的

增加则是由于施加正压力后, $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 的晶体间隙减小, 光的透过率降低所导致的。而从图2(d)中的荧光发射光谱的对比中, 我们发现: 在施加正压力之后, 代表LMCT(配体-金属间电子转移, 520–530 nm)^[6]和MMCT(金属-金属间电子转移, ~560 nm)^[5]的发射峰强度略有下降, 而代表 π - π 跃迁发射峰(472–474 nm)^[5]强度有明显增强。这说明施加正压力之后, 随着 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 层间距的减小, 其不同分子之间的苯环 π - π 相互作用力增强。图2中的结果说明 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 在施加正压力前后的颜色变化主要是由其吸收光和发射光的波长改变引起的。

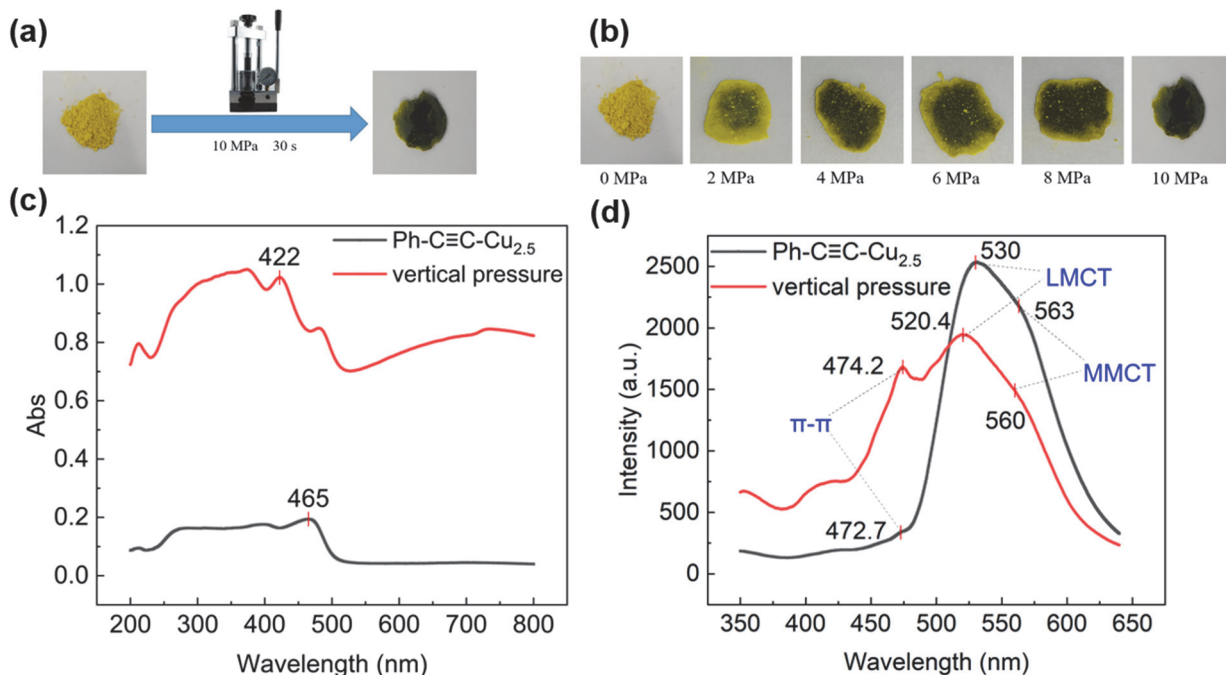


图2 施加正压力前后对比

(a) 10 MPa正压力颜色变化; (b) 不同正压力颜色变化; (c) 紫外-可见漫反射光谱; (d) 荧光发射光谱

2.2 剪切力作用

如图3(a)所示, 我们可以看到在施加剪切力之前, $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 的颜色是黄色, 而在施加剪切力之后则变成了橙色。为了探究剪切力对 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 颜色的影响, 我们对其紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱进行了分析。图3(c)中的紫外-可见吸收光谱表明: 剪切力对 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 的光吸收影响不大。而图3(d)中的荧光发射光谱表明: 在施加剪切力之后, $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 的主发射峰从530 nm变成了560 nm, 472 nm处的发射峰变化不大, 说明 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 的LMCT (530 nm)减弱, MMCT (560 nm)增强, π - π 相互作用(472 nm)变化不大。图3中的结果说明剪切力对 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 颜色的改变主要是由其发射光的波长改变而引起的。

3 教学实施与注意事项

3.1 教学实施

本实验可作为化学、材料及相关专业的实验课程的教学内容, 该实验已在西北大学化学与材料科学学院本科生物理化学实验课程中开展两学年(2022–2023学年第二学期、2023–2024学年第二学期), 共计300余人次。该实验计划用时3学时, 每次2人, 各自独立进行实验操作, 药品成本约为3元/人/次。课程中的实验操作内容大致分为: 使用压片机压片、使用研钵研磨、操作紫外-可见光谱仪并记录实验数据、操作荧光分光光度计并记录实验数据。实验结束后, 学生进行数据处理、资料

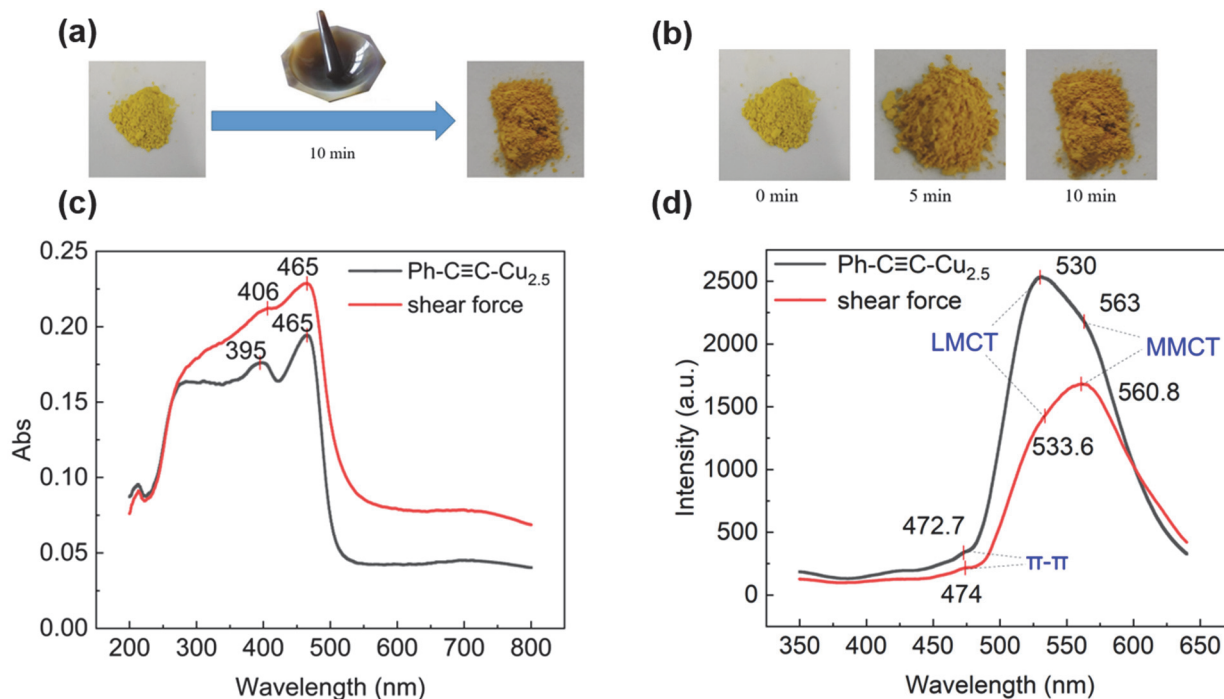


图3 施加剪切力前后对比

(a) 10 min剪切力颜色变化; (b) 不同时间剪切力颜色变化; (c) 紫外-可见漫反射光谱; (d) 荧光发射光谱

查询以及相互讨论, 尝试解释 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 力致变色的机理, 并回答老师设置的思考题。参考实验及其原理, 设置的思考题如下:

- (1) 什么是力致变色材料? 其原理是什么? 有什么应用前景?
- (2) 紫外-可见分光光度仪和荧光分光光度计测试的原理是什么?
- (3) 物质显现的颜色与什么有关? 在紫外和荧光谱图中如何表现?
- (4) 试解释 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 的力致变色机理, 并与同学讨论。
- (5) 你还知道哪些力致变色材料, 试举例说明。
- (6) 力致变色材料目前的应用场景有哪些? 思考并讨论力致变色材料的发展前景。

3.2 注意事项

- (1) 实验过程中注意佩戴口罩, 防止较轻的 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 粉末飞入眼睛或吸入口鼻。
- (2) 研磨时可将粉末均匀涂布于研钵内后再开始计时研磨, 保证研磨均匀。
- (3) 研磨时尽量保持均匀的速度和力度, 以确保研钵内不同地方的分子结构破坏程度相当。
- (4) 在进行荧光测试时, 注意将粉末装填满, 避免光直接透过玻璃, 导致实验失败。
- (5) 实验过程中注意清洗仪器时使用乙醇等可溶解 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 的试剂。若清洗不干净, 可使用超声波震荡器进行清洗。
- (6) 由于 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 具有较强的染色能力, 实验者应全程穿戴好实验服与手套, 避免被染色。

3.3 实验效果

到目前为止, 该实验共开设两学年, 受到学生和多位实验教师的一致好评。大家普遍认为该实验内容新颖、操作简单、现象直观且重复性好、原理清楚、构效关系明确, 并且非常有趣。该实验能够启发学生进行深入思考, 体会物理化学的深刻思想和独特魅力。作为一个本科基础物理化学实验, 本实验趣味性强, 能够很好地锻炼学生的动手操作和思维能力, 以及综合运用所学知识的能力。

4 结语

本实验介绍了一种由本课题组自主研发的材料—— $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ ，并通过正压力和剪切力探究了 $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}_{2.5}$ 的力致变色性能，使用紫外-可见光度检测和荧光光度检测的结果解释了力致变色的机理，并对力致变色材料进行深入了解，让本科学生了解到物理化学方向的科技前沿成果，增强了学生对物理化学学习的兴趣，锻炼了学生对知识的融会贯通能力与思维能力。该实验将科研成果进行转化，融入到了本科教学实验之中，并增强了物理化学实验教学的趣味性，提高了学生对化学专业的学习兴趣；通过自主探究和相互讨论式学习，使学生了解科技前沿，学会将不同学科的知识融会贯通，综合运用所学知识分析和解决问题，显著提升了学生的思维品质与实践能力。

补充材料： 可通过链接<https://www.dxxh.pku.edu.cn>免费下载。

参 考 文 献

- [1] Chen, F.; Chen, J.; Song, X.; Du, T.; Deng, X.; Deng, Z.; Hu, X.-G.; Zeng, X.; Yang, Z.; Yang, H. *et al. Adv. Mater.* **2024**, *36*, 2403766.
- [2] Li, J.; Tian, M.; Zhang, W.; Qian, J.; Zhao, S.; Dang, W.; Jiang, H.-Y.; Li, C. *Appl. Organomet. Chem.* **2021**, *35* (10), e6352.
- [3] 张媛媛, 蒋海英. 苯乙炔铜及其复合材料的力致变色效应[学士学位论文]. 西安: 西北大学, 2023.
- [4] Che, C.-M.; Chow, C.-F.; Yuen, M.-Y.; Roy, V. A. L.; Lu, W.; Chen, Y.; Chui, S. S.-Y.; Zhu, N.-Y. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 216.
- [5] 蒋海英, 穆玥如, 张媛媛, 孙雪, 王云侠, 郭慧林, 岳可芬. *大学化学*, **2023**, *38* (11), 206.
- [6] Chui, S. S. Y.; Ng, M. F. Y.; Che, C.-M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1739.