



给-受体型配位聚合物: “天赋异禀”的光热转换材料

左景林*

南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: zuojl@nju.edu.cn

收稿日期: 2025-02-10; 接受日期: 2025-02-13; 网络版发表日期: 2025-02-26

光热转换功能材料, 因其具备将可见光、红外光(infrared light, IR)等高效转化为热量的特质, 使其在夜视技术、光热治疗(PPT)、光声(PA)成像以及高效太阳能热转换等能源和医疗领域备受关注^[1]. 高效的可见光/IR吸收和可观的光热转换效率对于高性能的光热转换材料缺一不可. 材料的组成和构型的理性设计是构筑高性能光热转换材料的有效策略. 在针对高效光吸收这一问题上, 传统的光热转换材料设计策略主要集中于制备具有高效紫外/可见光/红外吸收的给-受体(D-A)体系^[2]. 从机理角度, D-A体系中存在电荷转移相互作用, 较D/A单组分能够实现更宽范围吸收^[3]. 虽然基于D-A体系实现高效光热转换材料有无可比拟的优势, 但D-A种类、D-A间排列方式以及D-A材料构型维度都会影响光热转换性能^[4]. 目前研究的大部分D-A体系材料为有机共晶和有机分子材料^[5]. 前者因其较差的环境稳定性在光热转换应用中受到一定限制; 后者较为复杂的设计与合成阻碍了其进一步研究. 因此厘清光热转换性质与构型维度间的关系并探索高效光热转换材料的新型设计策略是该领域的关键问题.

近日, 南开大学常泽教授和于美慧副教授课题组^[6]利用配位聚合物(CPs)构型多样性及灵活可调的特性, 以柔性辅助配体二茂铁二甲酸(FCA)、金属离子

(Zn²⁺、Cd²⁺)、吡啶三嗪(TPT)以及包括晕苯和四硫富瓦烯(TTF)的客体供体为构筑单元, 基于供体依赖的D-A相互作用和FCA的构型灵活度间的协同作用, 构筑了具有不同构型维度和高效光热转换性质的系列CPs. 相关研究结果作为封面文章发表在*Science China Chemistry*上.

根据系列D-A配位聚合物的单晶衍射数据, 所得的基于Cd²⁺的三种配合物TF-1、TF-3 (D为晕苯)和TF-2 (D为TTF)分别为一维链状、二维超分子层状以及三维互穿构型(图1a), 对应其D-A相互作用由弱到强. 说明将D-A体系引入配位聚合物是调控材料构型维度的有效策略.

同时, 对该系列配合物在不同波长(532、560、808 nm及氙灯)激光辐照下的光热转换性能进行了系统性研究(图1b). 其中TF-3二维构型在560 nm激光辐照下, 以及TF-2三维构型在808 nm激光辐照下表现出了最佳的光热转换性能; TF-3仅在0.1 W cm⁻²的560 nm激光器辐照下, 就能在50 s左右升温至53.2°C (图1c); 通过提高激光功率密度, TF-3样品在0.2 W cm⁻²的560 nm激光器辐照下, 在40 s内达到了70°C的温度上限(图1d). 该配合物相较于一些有机小分子、金属-有机框架(MOF)等展现出特定激光波长辐照下可观的光热转换性能(图1e); 也印证了CPs的构

引用格式: Zuo JL. Donor-acceptor coordination polymers: remarkably efficient photothermal conversion materials. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 545–547, doi: 10.1360/SSC-2025-0023

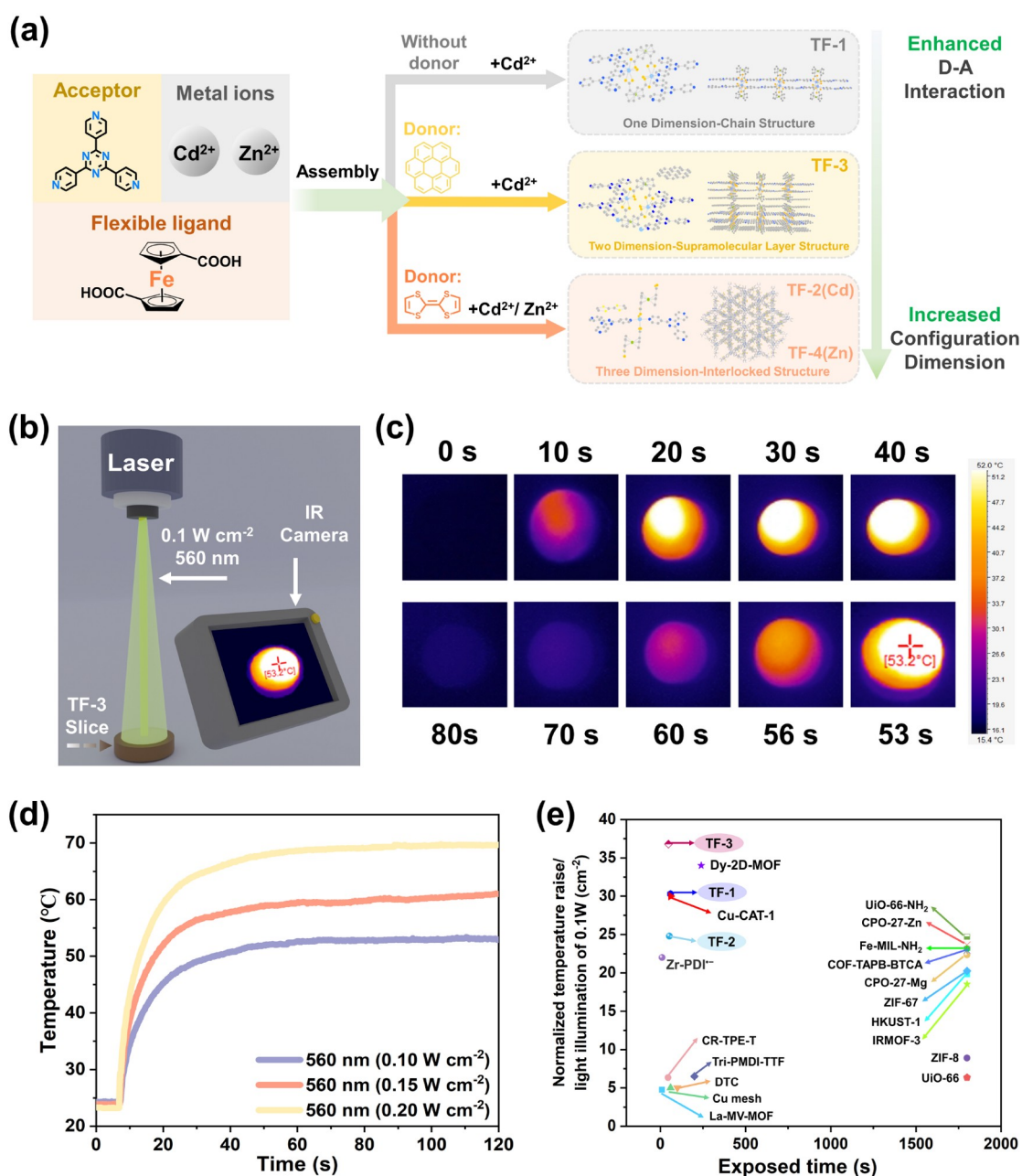


图 1 (网络版彩图) (a) 基于配体灵活性和D-A作用的协同性进行配合物构型调节的设计示意图. (b) 样品光热转换性质检测示意图. (c) TF-3样品在560 nm (0.1 W cm^{-2})激光照射下的红外热成像示意图. (d) TF-3在不同560 nm激光强度下的光热转换升温曲线. (e) 一些报道的有机小分子、MOF和TF-1~TF-3在紫外-可见-近红外(UV-vis-NIR)和可见光光源(0.1 W cm^{-2})下升温程度的归一化^[6]

Figure 1 (Color online) (a) Schematic illustration of the design principle and components selection of CPs for configurational modulation through the synergy between flexibility of ligand and D-A interaction. (b) Schematic illustration of the detection of photothermal conversion effect for sample slice. (c) IR thermal images of slice of TF-3 under 0.1 W cm^{-2} 560 nm laser irradiation. (d) Photothermal conversion curves of TF-3 at different 560 nm laser intensities. (e) Normalized temperature raises for various organic small molecules, MOFs and TF-1 to TF-3 exposed under ultraviolet-visible-near infrared (UV-vis-NIR) and visible light resources (0.1 W cm^{-2}) [6].

型维度和组分能够对光热转换性质产生明显影响.

此外, 为降低基于 Cd^{2+} 所带来的生物毒性以提升

该体系配合物在生物肿瘤治疗领域的应用潜力, 利用 Zn^{2+} 构筑了低毒性配合物TF-4 (D为TTF), 其构型

维度与TF-2一致同为三维构型。同时将TF-4粉末与聚二甲基硅氧烷(PDMS)进行掺杂制备了无毒亲肤的光热治疗贴片, TF-4@PDMS贴片经过808 nm的辐照, 展现出了较好的光热转换性质, 这也表明D-A CPs作为调节光热转换性能的平台具有较好的应用

潜力.

总之, 该工作通过将D-A体系引入配位聚合物, 基于供体依赖的D-A相互作用与FCA构型灵活度之间的协同效应, 从构型维度探索了光热转换性能, 为高效光热转换材料的设计与构筑提供了一种新策略.

参考文献

- 1 Liu D, Li G, Dang P, Zhang Q, Wei Y, Lian H, Shang M, Lin CC, Lin J. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 14644–14649
- 2 Li J, Ou H, Li J, Yang X, Ge C, Ding D, Gao X. *Sci China Chem*, 2021, 64: 2180–2192
- 3 Li J, Kang M, Zhang Z, Li X, Xu W, Wang D, Gao X, Tang BZ. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202301617
- 4 Kongasseri AA, Garain S, Ansari SN, Garain BC, Wagalgave SM, Singh U, Pati SK, George SJ. *Chem Mater*, 2023, 35: 7781–7788
- 5 Chen Y, Zhuo M, Wen X, Chen W, Zhang K, Li M. *Adv Sci*, 2023, 10: 2206830
- 6 Zhang B, Li XW, Fang H, Li CT, Yu SJ, Yu MH, Chang Z, Bu XH. *Sci China Chem*, 2024, 67: 4175–4183