

3,4'-联苯二甲酸与含氮配体构筑的镧系配合物的合成、晶体结构及荧光传感

周 鑫 张美娜 张德春 李 夏* 姚颖芳

(首都师范大学化学系, 北京 100048)

摘要: 通过水热方法合成了 2 个镧系配合物, $[\text{Gd}(\text{3,4'-dpdc})_2(\text{HDPP})]_n$ (**1**) 和 $[\text{Dy}(\text{3,4'-Hdpdc})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{BTB}$ (**2**) ($\text{3,4'-H}_2\text{dpdc} = \text{3,4'-联苯二甲酸}$, $\text{DPP} = 1,3\text{-二(4-吡啶基)-丙烷}$, $\text{BTB} = 1,4\text{-二(1,2,4-三氮唑)-1-丁烷}$), 通过 X 射线单晶衍射对其结构进行表征。配合物 **1** 属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。该配合物为二维层状结构, 中心 Gd(III) 离子的配位环境为 $[\text{GdO}_7\text{N}]$ 。3,4'-dpdc 配体以 $\mu_1:\eta^1\eta^1/\mu_2:\eta^1\eta^1$ 和 $\mu_1:\eta^1\eta^1/\mu_1:\eta^1\eta^0$ 两种方式桥联 Gd(III) 离子, 而 HDPP 配体是以端基的形式配位于 Gd(III) 离子。配合物 **2** 属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。配合物 **2** 具有一维链状结构, Dy(III) 离子的配位环境为 $[\text{DyO}_7]$ 。3,4'-Hdpdc 配体以 $\mu_2:\eta^1\eta^1$ 配位模式链接相邻的 Dy(III) 离子。未参加配位的 BTB 通过氢键与一维链连接, 进而形成三维超分子结构。固态光致发光测量表明, 化合物 **1** 和 **2** 在 350~650 nm 范围内显示出宽峰, 归因于配体的 $\pi^* \rightarrow \pi$ 跃迁。进一步研究了水溶液中不同沙星类药物对配合物 **1** 的发光的影响, 实验结果表明该配合物可以识别培氟沙星。

关键词: 镧系配合物; 3,4'-联苯二甲酸; 晶体结构; 荧光

中图分类号: O614.33⁹; O614.342

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)07-1285-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.153

Syntheses, Crystal Structures and Fluorescence Sensing of Lanthanide Complexes with 3,4'-Biphenyldicarboxylic Acid and N-donor Ligands

ZHOU Xin ZHANG Mei-Na ZHANG De-Chun LI Xia* YAO Ying-Fang

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: Two lanthanide complexes, $[\text{Gd}(\text{3,4'-dpdc})_2(\text{HDPP})]_n$ (**1**) and $[\text{Dy}(\text{3,4'-Hdpdc})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{BTB}$ (**2**) ($\text{3,4'-H}_2\text{dpdc} = \text{3,4'-biphenyldicarboxylic acid}$, $\text{DPP} = 1,3\text{-bis(4-pyridyl)propane}$, $\text{BTB} = 1,4\text{-bis(1,2,4-triazol-1-yl)butane}$) were successfully synthesized under hydrothermal reactions, and their structures were characterized by single crystal X-ray diffraction. Complex **1** belongs to monoclinic system, space group $P2_1/c$. It is two-dimensional layered structure and consists of $[\text{GdO}_7\text{N}]$ unit. 3,4'-dpdc ligands are connected to the Gd(III) ions by $\mu_1:\eta^1\eta^1/\mu_2:\eta^1\eta^1$ and $\mu_1:\eta^1\eta^1/\mu_1:\eta^1\eta^0$ coordination modes. DPP ligands are end-coordinated to Gd(III) ions. Complex **2** is a triclinic system, space group $P\bar{1}$. The complex shows a one-dimensional chain structure. The coordination environment of Dy(III) ion is $[\text{DyO}_7]$. The 3,4'-Hdpdc ligands link Dy(III) ions in a $\mu_2:\eta^1\eta^1$ coordination mode. The BTB molecules are connected to the one-dimensional chains by hydrogen bonds and thus form a three-dimensional supramolecular structure. Solid state photoluminescence measurements show that compounds **1** and **2** display broad band in the range of 350~650 nm due to the $\pi^* \rightarrow \pi$ transition of the ligands. The effect of different floxacins on the luminescence of complex **1** in aqueous solution was studied. The results showed that the complex could identify pefloxacin. CCDC:1814250, **1**; 1814251, **2**.

Keywords: lanthanide complex; 3,4'-biphenyldicarboxylic acid; crystal structure; fluorescence

收稿日期: 2018-01-25。收修改稿日期: 2018-04-02。

国家自然科学基金(No.21471104)资助项目。

*通信联系人。E-mail: xiali@mail.cnu.edu.cn

金属-有机骨架化合物(MOFs)具有多样的骨架结构和光电磁等性能,在多相催化^[1-2],传感^[3-4],储气^[5-6],成像^[7-8]和药物递送^[9-10]等多个领域具有潜在的应用前景。近年来,发光 MOFs 作为荧光传感器对阴阳离子^[11-15],有机小分子^[16-17]和气体分子^[18]等的识别已有大量报道。而 MOFs 对培氟沙星的检测尚未见文献报道。培氟沙星属于氟喹诺酮类(FQs)药物,是一类重要的合成抗菌药物^[19]。这类药物主要用于治疗上呼吸道感染,下呼吸道感染等(特别是由革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌引起的感染)^[20],因此制备发光 MOFs 用于检测培氟沙星具有重要的意义。金属离子和有机配体的无限选择提供了构筑具有不同骨架结构和物理化学性质的 MOFs 的可能性^[21]。三价镧系元素离子(Ln^{3+})具有 $4f^n$ 电子构型、大的离子半径、多样的配位几何构型以及对含有负电荷的氧或氮的高亲和力^[22-23],有利于构建结构多样并具有独特的光电磁性质的 MOFs,因此以 Ln^{3+} 为中心的 MOFs 的合成、结构及性能的研究得到广泛关注。配体的选择在构筑结构新颖和具有良好性能的 MOFs 中非常重要。在有机化合物中,多元羧酸作为配体具有独特的优势,因为它们具有很强的结合能力和多种配位方式,使其成为多齿供氧配体的重要家族^[24-25]。3,4'-联苯二甲酸为半刚性配体,该配体含有 2 个羧基,可以多种配位方式与中心金属离子配位,并提供丰富的结构基元^[26-28];在该配体中,二苯基中间 C-C 键的扭曲赋予 3,4'-联苯二甲酸一定的柔性以满足金属离子配位的几何构型。在构筑金属有机配合物时往往会引入第二配体,含氮配体如 1,3-二(4-吡啶基)丙烷和 1,4-二(1,2,4-三氮唑)-1-丁烷因其高度柔性和表现出不同的构型而被广泛用于配合物的合成,获得了具有新颖结构和功能特性的 MOFs^[29-31]。

我们尝试用 3,4'-联苯二甲酸 (3,4'-H₂dpdc)、1,3-二(4-吡啶基)-丙烷(DPP)和 1,4-二(1,2,4-三氮唑)-1-丁烷(BTB)作为配体,在水热条件下获得 2 个镧系金属配位聚合物 $[\text{Gd}(3,4'\text{-dpdc})_2(\text{HDPP})]_n$ (**1**)和 $[\{\text{Dy}(3,4'\text{-Hdpdc})_3(\text{H}_2\text{O})\} \cdot 0.5\text{BTB}]_n$ (**2**)。本文报道 2 种配合物的合成、晶体结构以及荧光性质,发现配合物 **1** 通过荧光增强效应可用于检测培氟沙星。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3,4'-联苯二甲酸、1,3-二(4-吡啶基)-丙烷和 1,4-二(1,2,4-三氮唑)-

1-丁烷均为分析纯试剂,直接购买于华威锐科和济南恒化试剂公司,使用时未经进一步纯化。

采用德国 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪测定配合物元素含量 (C,N,H),德国 EQUINOX55 型红外光谱仪(采用 KBr 压片)测定配合物红外光谱,布鲁克 Smart Apex II CCD X 射线单晶衍射仪测定配合物晶体结构,日立 F-4500 型荧光分光光度计测定配合物荧光性质,HCT-2 差热-热重分析仪进行热重分析。

1.2 配合物的合成

配合物 $[\text{Gd}(3,4'\text{-dpdc})_2(\text{HDPP})]_n$ (**1**):将 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol)、3,4'-H₂dpdc (0.1 mmol)、DPP (0.2 mmol)、0.8 mL (1 mol·L⁻¹) NaOH 和 H₂O (10 mL)的混合物放在 25 mL 聚四氟乙烯高压釜反应器中,在 140 °C 下加热 3 d。将混合物冷却至室温,过滤得到大量的无色块状单晶,在空气中干燥。元素分析理论值按 $\text{C}_{41}\text{H}_{31}\text{GdN}_2\text{O}_8$ 计算(%):C,58.79;N,3.35;H,3.70。实测值(%):C,58.65;N,3.33;H,3.62。IR(KBr, cm⁻¹): 1 608(m), 1 532(s), 1 511(m), 1 432(m), 1 411(s), 757(m), 622(w), 505(w)。

配合物 $[\{\text{Dy}(3,4'\text{-Hdpdc})_3(\text{H}_2\text{O})\} \cdot 0.5\text{BTB}]_n$ (**2**):合成方法与配合物 **1** 类似,将 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol)、DPP (0.2 mmol)分别换成 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol)、BTB (0.2 mmol)。元素分析理论值按 $\text{C}_{46}\text{H}_{35}\text{DyN}_3\text{O}_{13}$ 计算(%):C,55.19;N,4.20;H,3.50。实测值(%):C,55.07;N,4.12;H,3.43。IR (KBr, cm⁻¹): 3 424(m), 1 606(m), 1 532(m), 1 415(s), 858(w), 772(m), 692(w), 652(w), 479(w)。

1.3 配合物晶体结构的测定

挑选大小合适、透明的配合物 **1**(0.397 mm×0.192 mm×0.073 mm)和 **2**(0.254 mm×0.104 mm×0.054 mm)的晶体,置于 Bruker Smart Apex CCD X 射线单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 Mo K α (λ =0.071 073 nm)辐射作为衍射光源,在室温下收集衍射数据。晶体结构是由 SHELXS 97 程序^[32-33]解出,氢原子的坐标由理论加氢法确定。用 SHELXL 97 程序对非氢原子坐标及其各向异性温度因子进行了全矩阵最小二乘法精修。配合物的晶体学数据列于表 1 中。

CCDC:1814250, **1**;1814251, **2**。

2 结果与讨论

2.1 配合物的结构

配合物 **1** 为二维层状结构,属单斜晶系,空间群

表 1 配合物 1 和 2 的晶体数据
Table 1 Crystallographic data of complexes 1 and 2

	1	2
Empirical formula	C ₄₁ H ₃₁ N ₂ O ₈ Gd	C ₄₆ H ₃₅ N ₃ O ₁₃ Dy
Formula weight	836.93	1 000.27
Temperature / K	293(2)	293(2)
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / nm	1.273 45(9)	0.979 72(5)
<i>b</i> / nm	1.947 12(13)	1.076 47(5)
<i>c</i> / nm	1.606 49(9)	2.028 30(10)
α / (°)		102.090(2)
β / (°)	117.765(4)	102.357 0(10)
γ / (°)		93.301(2)
Volume / nm ³	3.524 8(4)	2.031 44(17)
<i>Z</i>	4	2
<i>D_c</i> / (Mg·m ⁻³)	1.577	1.635
Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.939	1.913
<i>F</i> (000)	1676	1004
Crystal size/ mm	0.397×0.192×0.073	0.254×0.104×0.054
θ range for data collection / (°)	2.97~27.57	2.91~25.01
Limiting indices	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Reflection collected, unique	54 784	36 378
Independent reflection	8 117	7 155
<i>R</i> _{int}	0.074 4	0.085 4
Completeness / %	99.6	99.8
Data, restraint, parameter	8 117, 24, 492	7 155, 0, 572
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.027	1.056
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.037 1, <i>wR</i> ₂ =0.085 2	<i>R</i> ₁ =0.040 1, <i>wR</i> ₂ =0.073 9
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.059 8, <i>wR</i> ₂ =0.097 5	<i>R</i> ₁ =0.056 7, <i>wR</i> ₂ =0.079 7
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	1 581 and -1 169	929 and -760

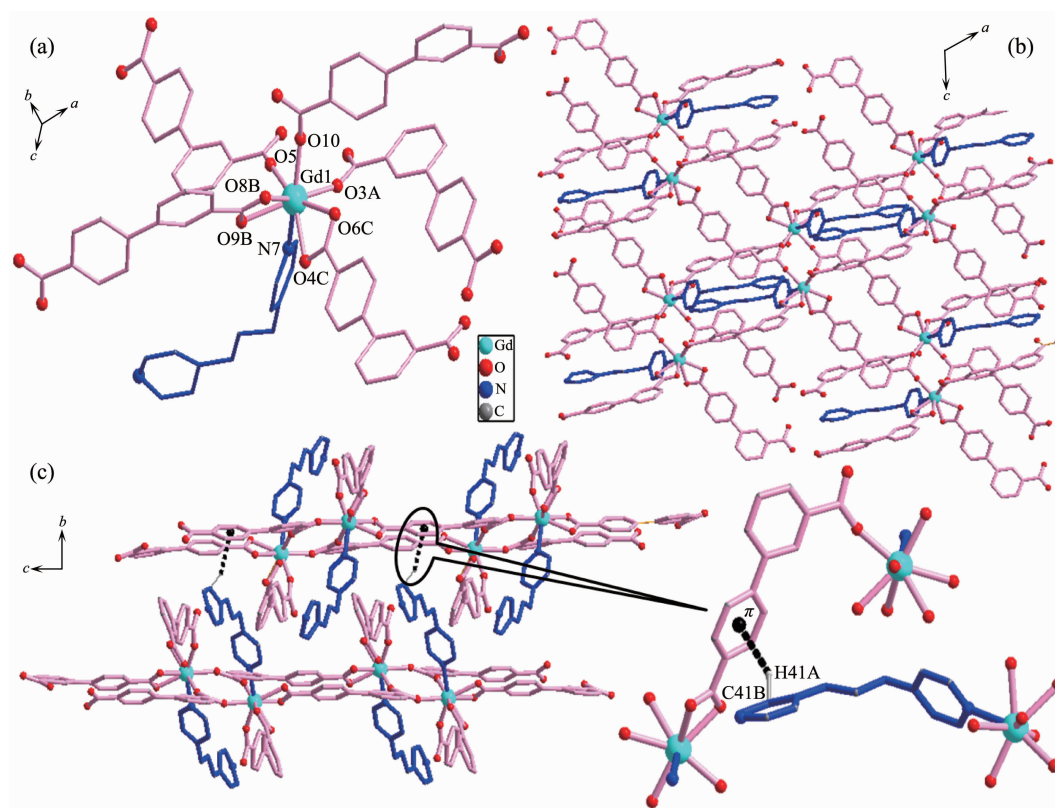
表 2 配合物 1 和 2 的主要键长(nm)和键角(°)
Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complexes 1 and 2

1					
Gd(1)-O(10)	0.228 2(3)	Gd(1)-O(6)C	0.242 4(3)	Gd(1)-O(3)A	0.229 7(3)
Gd(1)-O(4)C	0.242 5(3)	Gd(1)-O(5)	0.232 4(3)	Gd(1)-O(9)B	0.246 0(3)
Gd(1)-O(8)B	0.239 6(3)	Gd(1)-N(7)	0.253 1(3)		
O(10)-Gd(1)-O(3)A	85.26(11)	O(6)C-Gd(1)-O(4)C	53.63(10)	O(10)-Gd(1)-O(5)	80.01(10)
O(10)-Gd(1)-O(9)B	110.96(11)	O(3)A-Gd(1)-O(5)	82.29(9)	O(3)A-Gd(1)-O(9)B	152.88(10)
O(10)-Gd(1)-O(8)B	74.64(12)	O(5)-Gd(1)-O(9)B	79.52(10)	O(3)A-Gd(1)-O(8)B	153.13(10)
O(8)-Gd(1)-O(9)B	53.77(10)	O(5)-Gd(1)-O(8)B	110.84(11)	O(6)C-Gd(1)-O(9)B	122.86(10)
O(10)-Gd(1)-O(6)C	83.07(11)	O(4)C-Gd(1)-O(9)B	81.56(11)	O(3)A-Gd(1)-O(6)C	79.32(10)
O(10)-Gd(1)-N(7)	154.47(11)	O(5)-Gd(1)-O(6)C	155.91(11)	O(3)A-Gd(1)-N(7)	79.75(10)
O(8)B-Gd(1)-O(6)C	80.68(11)	O(5)-Gd(1)-N(7)	77.60(10)	O(10)-Gd(1)-O(4)C	131.49(11)
O(8)B-Gd(1)-N(7)	125.12(11)	O(3)A-Gd(1)-O(4)C	104.34(12)	O(6)C-Gd(1)-N(7)	113.89(11)

续表 2

O(5)-Gd(1)-O(4)C	147.73(10)	O(4)C-Gd(1)-N(7)	72.76(11)	O(8)B-Gd(1)-O(4)C	77.42(14)
O(9)B-Gd(1)-N(7)	76.82(10)				
2					
Dy(1)-O(3)A	0.224 7(3)	Dy(1)-O(7)B	0.230 3(3)	Dy(1)-O(4)	0.227 2(3)
Dy(1)-O(12)	0.234 0(3)	Dy(1)-O(11)B	0.227 3(3)	Dy(1)-O(13)	0.237 9(3)
Dy(1)-O(8)	0.230 2(3)				
O(3)A-Dy(1)-O(4)	81.18(11)	O(3)A-Dy(1)-O(12)	73.52(12)	O(3)A-Dy(1)-O(11)B	160.14(12)
O(4)-Dy(1)-O(12)	134.74(13)	O(4)-Dy(1)-O(11)B	85.09(12)	O(11)B-Dy(1)-O(12)	126.06(12)
O(3)A-Dy(1)-O(8)	101.32(11)	O(8)-Dy(1)-O(12)	74.45(13)	O(4)-Dy(1)-O(8)	148.48(14)
O(7)B-Dy(1)-O(12)	75.75(12)	O(11)B-Dy(1)-O(8)	83.13(12)	O(3)A-Dy(1)-O(13)	81.60(13)
O(3)A-Dy(1)-O(7)B	112.95(13)	O(4)-Dy(1)-O(13)	77.03(14)	O(4)-Dy(1)-O(7)B	80.69(12)
O(11)B-Dy(1)-O(13)	81.37(14)	O(11)B-Dy(1)-O(7)B	78.60(13)	O(8)-Dy(1)-O(13)	72.35(13)
O(8)-Dy(1)-O(7)B	124.97(12)	O(7)B-Dy(1)-O(13)	151.11(14)	O(12)-Dy(1)-O(13)	133.14(13)

Symmetry codes: A: $-x+1, -y+1, -z+2$; B: $x-1, y, z$; C: $x+1, y, z+1$ for **1**; A: $-x+1, -y+2, -z+1$; B: $-x, -y+2, -z+1$ for **2**.



Symmetry codes: A: $-x+1, -y+1, -z+2$; B: $x-1, y, z$; C: $x+1, y, z+1$

图 1 配合物 **1** 的结构: (a) Gd(III)离子配位环境; (b) 二维结构; (c) 3D 超分子结构

Fig.1 Structure of complex **1**: (a) Gd(III) coordination environment; (b) 2D structure; (c) 3D supramolecular structure

$P2_1/c$ 。每个不对称单元包含 1 个独立中心离子 Gd(III), 2 个 3,4'-dpdc 配体和 1 个 HDPP 配体 (图 1a)。HDPP 是由 DPP 配体质子化形成的。每个 Gd(III)离子是八配位的, 与来自 5 个不同的 3,4'-dpdc 配体的 7

个氧原子(O3A, O4C, O5, O6C, O8B, O9B 和 O10)和来自 1 个 HDPP 配体的 1 个氮原子(N7)配位。Gd(III)离子的配位环境为 $[GdO_7N]$, 形成扭曲的四方反棱柱几何构型。O-Gd1-O 键角范围为 $53.63(1)^\circ \sim 155.91(1)^\circ$,

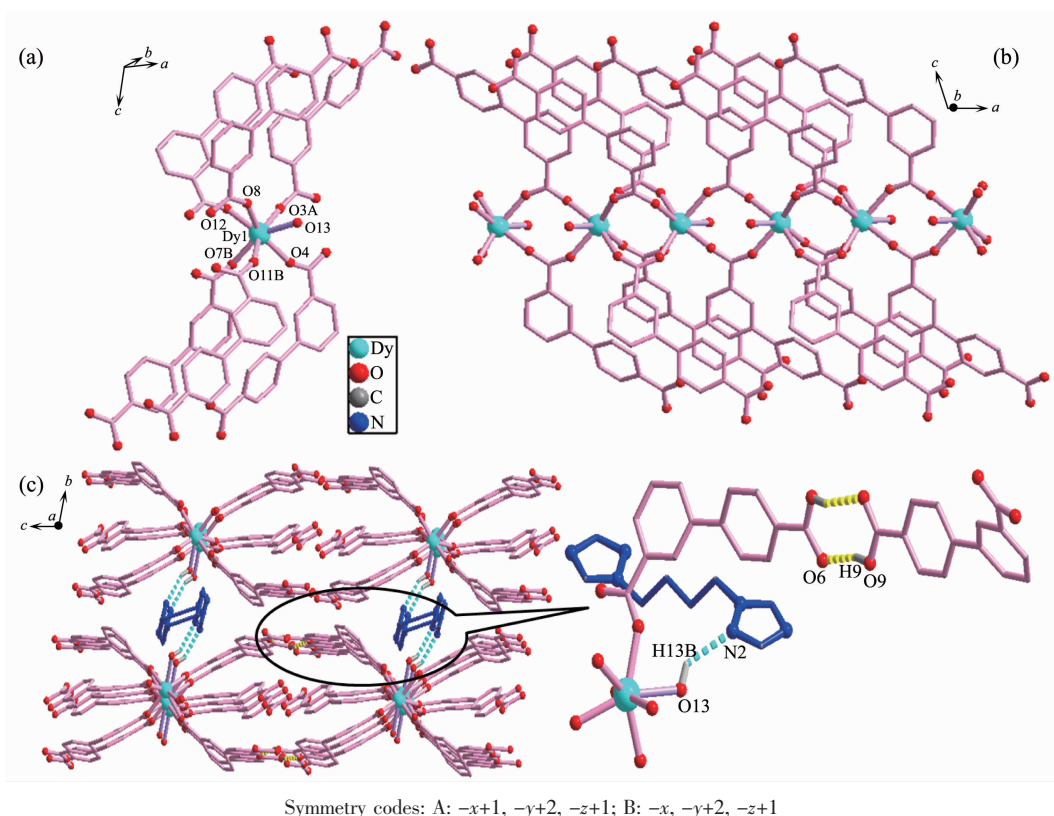


图 2 配合物 2 的结构: (a) Dy(III)离子配位环境; (b) 一维结构; (c) 3D 超分子结构

Fig.2 Structure of complex 2: (a) Dy(III) coordination environment; (b) 1D structure; (c) 3D supramolecular structure

O-Cd1-N7 键角范围为 $72.76(1)^\circ \sim 154.47(1)^\circ$ 。Gd-N 键长为 $0.253\ 1(3)\ \text{nm}$, Gd-O 键长范围 $0.228\ 2(3) \sim 0.246\ 0(3)\ \text{nm}$ 。3,4'-dpdc 配体中的羧基有 2 种配位模式: $\mu_1:\eta^1\eta^1/\mu_2:\eta^1\eta^1$ 和 $\mu_1:\eta^1\eta^1/\mu_1:\eta^1\eta^0$ 。2 个相邻的 Gd(III)中心被 3,4'-dpdc 配体桥联,产生一维链, Gd...Gd 的距离为 $0.569\ 8(4)\ \text{nm}$ 。沿着 c 轴方向,3,4'-dpdc 将这些一维链连接起来,形成二维结构(图 1b)。HDPP 分子为 TT 空间构型,分子中吡啶环上的 1 个 N 原子单齿配位于中心金属 Gd(III)离子,分子中 2 个 N 原子间的距离为 $0.976\ 17(60)\ \text{nm}$,HDPP 配体中 2 个吡啶环的二面角为 66.007° 。HDPP 上的 H 原子与 3,4'-dpdc 配体上的苯环形成 C-H... π 键,键长为 $0.284\ 9(2)\ \text{nm}$ 。由于 2D 层间 C-H... π 键的存在,导致形成 3D 超分子结构(图 1c)。

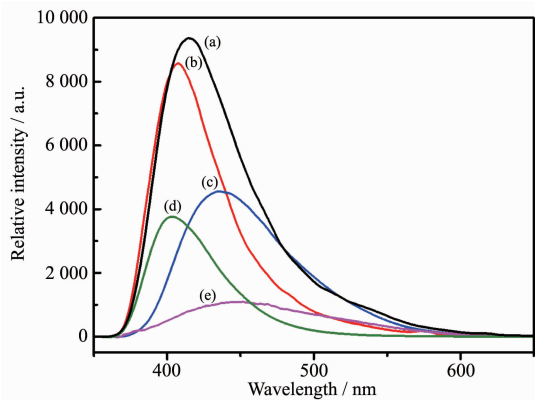
配合物 2 为一维链状结构,属三斜晶系,空间群 $P\bar{1}$ 。配合物 2 中一个不对称单元包含 1 个 Dy(III)离子,3 个 3,4'-Hdpdc 配体,1 个配位水分子,以及游离 BTB 分子。如图 2a 所示,每个 Dy(III)离子是七配位的,由来自 6 个 3,4'-Hdpdc 配体的 6 个氧原子 (O3A, O4, O7B, O8, O11B 和 O12)和 1 个配位水分子

的 1 个氧原子(O13)。Dy(III)离子的配位环境为 $[\text{DyO}_7]$,形成扭曲的单帽三角棱柱体几何构型。O-Dy1-O 键角范围为 $72.35(1)^\circ \sim 160.14(1)^\circ$, Dy-O 键长范围 $0.224\ 7(3) \sim 0.237\ 9(3)\ \text{nm}$ 。在该配合物中,3,4'-Hdpdc 配体与配合物 1 中的配体不同,3,4'-Hdpdc 配体中 1 个羧基脱去质子,以配位模式 $\mu_2:\eta^1\eta^1$ 与 Dy(III)离子配位;另一个羧基没有脱去质子,也未参与配位。Dy(III)离子被 3,4'-Hdpdc 配体的羧基桥联,在 a 轴方向产生无限的一维链。Dy...Dy 的距离为 $0.557\ 1(4)\ \text{nm}$, Dy...Dy...Dy 键角为 $166.61(6)^\circ$ 。BTB 配体未参与配位,以 TTT 空间构型存在于晶格中。BTB 配体中的三氮唑环上的 N 原子与配位水中的 H 原子形成氢键, O13-H13B...N2 的键长 (O13...N2) 为 $0.292\ 5(7)\ \text{nm}$,键角为 $135.02(2)^\circ$ 。3,4'-Hdpdc 配体中未参与配位的羧基之间也形成了氢键, O9-H9...O6 的键长 (O9...O6) 为 $0.266\ 6(6)\ \text{nm}$,键角为 $162.62(2)^\circ$ 。氢键连接一维链,从而形成三维超分子结构。

2.2 配合物的荧光性质

室温下,分别在激发波长 366、368 和 325 nm

测得 DPP、BTB 和 3,4'-H₂dpdc 配体的固态发光(图 3)。配体 DPP、BTB、3,4'-H₂dpdc 分别在 449、436、402 nm 处显示出各自最大发射峰。分别在 357 和 342 nm 记录了配合物 **1** 和 **2** 的固态发光,配合物 **1** 和 **2** 的发射峰在 350~600 nm 范围内显示为宽峰,分别在 416 和 407 nm 处观察到配合物 **1** 和配合物 **2** 的最大发射峰。配合物与配体的发射峰相似,因此配合物的发光可归因于配体的 $\pi^* \rightarrow \pi$ 跃迁。配合物 **1** 中 Gd(III) 的最低激发态能级很高,电子很难跃迁,因此配合物 **1** 表现为配体发光。配合物 **2** 未出现 Dy(III) 离子的特征荧光,可能是因为 Dy(III) 离子与配体的能级不匹配造成的,所以 2 个配合物均显示出配体的发射峰。然而配合物与配体的发光光谱比较,均出现发光强度增大,发射峰略有位移,这可能由于配体配位之后的配合物骨架结构发生了改变。



λ_{ex} : 357 nm for **1** (a), 342 nm for **2** (b), 368 nm for BTB (c), 366 nm for DPP (e), 325 nm for 3,4'-H₂dpdc(d)

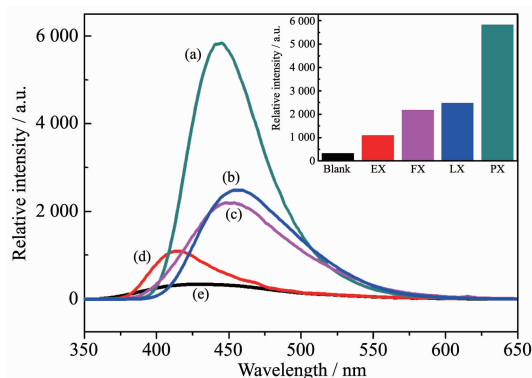
图 3 配体和配合物的发射光谱

Fig.3 Emission spectra of the ligands and complexes

2.3 配合物对沙星类药物的荧光传感

由于配合物 **1** 具有良好的发光性能,故将其用于检测培氟沙星。为了检测配合物 **1** 对不同沙星类药物的感应能力,使用浓度为 10 mmol·L⁻¹ 的沙星类药物(包括培氟沙星(PX),左氧氟沙星(LX),氟罗沙星(FX)和依诺沙星(EX))水溶液进行荧光性质实验。将 3 mg 配合物 **1** 溶于 3 mL 10 mmol·L⁻¹ 不同的沙星溶液中,形成稳定的悬浊液。在 357 nm 激发波长测得发射光谱,如图 4 所示。所有沙星类药物对于配合物显示不同程度的荧光增强效应且发生了红移或蓝移。不同的沙星类药物对配合物 **1** 的荧光强度有着不同程度的影响,依诺沙星、氟罗沙星、左氧氟沙星分别使配合物 **1** 的荧光强度增强 3、6、7 倍,值得注意的是,培氟沙星使得配合物 **1** 的荧光强度增强

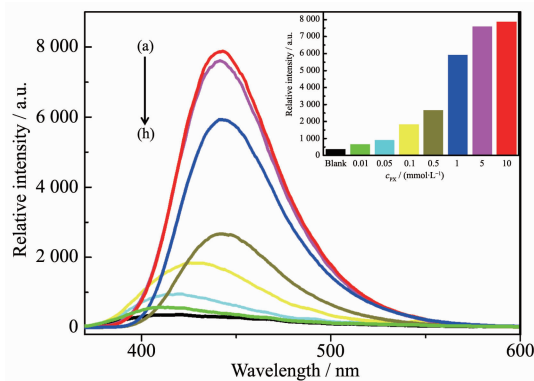
了 17 倍,较其他沙星类药物的检测结果更好。培氟沙星对配合物 **1** 荧光的增强作用,可能是由于 **1**-PX 复合物的形成而引起的。为了进一步探究培氟沙星对配合物 **1** 发光的影响,制备了一系列不同浓度的 **1**-PX 悬浊液(0.01、0.05、0.1、0.5、1、5 和 10 mmol·L⁻¹)。在 357 nm 激发下测得 **1**-PX 悬浊液的发射光谱。如图 5 所示,随着培氟沙星的浓度逐渐增加,配合物 **1** 的荧光发射逐渐增强。当加入 0.01 mmol·L⁻¹ 的培氟沙星时,配合物 **1** 在 410 nm 处的荧光发射明显增强,与配合物空白水溶液相比大约增强了 87%。当培氟沙星浓度增强至 0.1 mmol·L⁻¹ 时,荧光



(a) pefloxacin (PX), (b) levofloxacin (LX), (c) fleroxacin (FX), (d) enoxacin (EX), (e) blank; Inset: comparison of luminescent intensity

图 4 含有沙星类药物(10 mmol·L⁻¹)的配合物 **1** 水溶液的发射光谱

Fig.4 Luminescent spectra of complex **1** in aqueous solutions upon the addition of different floxacins (10 mmol·L⁻¹)



(a~g) $c_{\text{PX}} = 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; (h) blank; Inset: comparison of luminescent intensity

图 5 在不同浓度的培氟沙星水溶液中配合物 **1** 的发射光谱

Fig.5 Luminescent spectra of complex **1** in aqueous solutions with different concentrations of pefloxacin

发射峰位置由配合物发射峰向培氟沙星自身发射峰移动。当培氟沙星浓度增强至 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, **1**-PX 悬浊液荧光发射峰位置与培氟沙星自身发射峰位置完全重合。从 0.5 到 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 荧光发射峰位置不再改变。由此可见, 配合物 **1** 可用作培氟沙星的荧光探针。

2.4 热重分析

在空气气氛下, 以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的加热速率对样品进行热重分析(TGA), 如图6所示。在 $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下配合物 **1** 的 TG 曲线基本平稳, 表明配合物 **1** 在这个温度下是稳定的。温度升至 $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 配合物 **1** 框架开始分解, 在 $450 \sim 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, TG 曲线显示总损失为 71.66% , 推测配合物 **1** 热分解后的最终残余物为 Gd_2O_3 (计算值: 78.34%)。配合物 **2** 的 TG 曲线在 $100 \sim 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内显示第一次减重 (实验值: 12.50%), 对应于游离的 BTB 分子和配位水分子的损失 (计算值: 11.40%)。当温度升高到 $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 会发生突然的重量损失, 这表明配合物 **2** 的结构已经坍塌, 推测配合物 **2** 热分解后的最终残余物为 Dy_2O_3 (实验值: 77.46% , 计算值: 81.35%)。

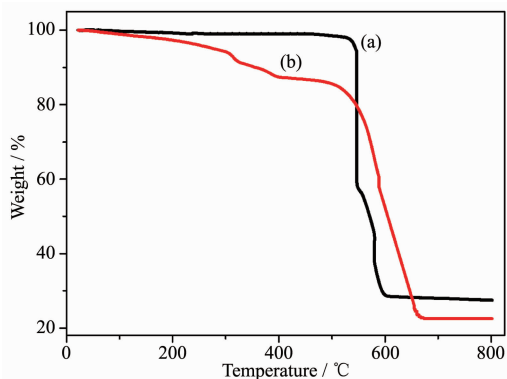


图6 配合物 **1** (a)和 **2** (b)的热重分析曲线

Fig.6 TGA curves of complexes **1** (a) and **2** (b)

3 结论

以 $3,4'\text{-H}_2\text{dpdc}$ 为配体, $\text{DPP}/\text{H}_2\text{O}$ 为第二配体, Ln^{3+} 为中心金属离子构建了 2 种配合物 $[\text{Gd}(3,4'\text{-dpdc})_2(\text{HDPP})]_n$ (**1**) 和 $[\text{Dy}(3,4'\text{-Hdpdc})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{BTB}]_n$ (**2**)。配合物 **1** 为二维层状结构, 配合物 **2** 为一维链状结构。配合物 **1** 因其良好的发光性能, 进一步用作水溶液中培氟沙星的检测。由于 **1**-PX 复合物的形成, 培氟沙星对配合物 **1** 荧光有增强作用。当培氟沙星浓度为 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 配合物 **1** 荧光增强了 87% 。因此, 配合物 **1** 可用作检测培氟沙星的荧光探针。

参考文献:

- [1] Park K H, Jang K, Son S U, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**(27):8740-8741
- [2] Farrusseng D, Aguado S, Pinel C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, **48**(41):7502-7513
- [3] Zheng M, Tan H Q, Xie Z G, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, **5**(3):1078-1083
- [4] Chen B L, Xiang S C, Qian G D. *Acc. Chem. Res.*, **2010**, **43**(8):1115-1124
- [5] Lee J Y, Olson D H, Pan L, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, **17**(8):1255-1262
- [6] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**(5):1477-1504
- [7] Taylor K M L, Jin A, Lin W B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**(40):7722-7725
- [8] Liu D M, Huxford R C, Lin W B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, **50**(16):3696-3700
- [9] Imaz I, Rubio-Martinez M, Garcia-Fernandez L, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, **46**(26):4737-4739
- [10] Gao P F, Zheng L L, Liang L J, et al. *J. Mater. Chem. B*, **2013**, **1**(25): 3202-3208
- [11] Wu C, Kasipandi V, Yang G J, et al. *Dalton Trans.*, **2017**, **46**(20):6677-6682
- [12] ZHANG Mei-Na(张美娜), ZHENG Xiao-Li(郑晓丽), LI Xia(李夏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, **33**(7):1172-1180
- [13] Yang W T, Feng J, Zhang H J. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**(14):6819-6823
- [14] Wong K L, Law G L, Yang Y Y, et al. *Adv. Mater.*, **2006**, **18**(8):1051-1054
- [15] Chen B L, Wang L B, Zapata F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**(21):6718-6719
- [16] Chen B L, Yang Y, Zapata F, et al. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**(13):1693-1696
- [17] Xu H, Liu F, Cui Y J, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**(11): 3153-3155
- [18] Zhu P H, Wang Y C, Ma P, et al. *Dalton Trans.*, **2017**, **46**(5): 1531-1538
- [19] Xia Q H, Yang Y L, Liu M S. *Spectrochim. Acta Part A*, **2012**, **96**:358-364
- [20] Ni Y N, Su S J, Kokot S. *Spectrochim. Acta Part A*, **2010**, **75**:547-552
- [21] Della Rocca J, Liu D M, Lin W B. *Acc. Chem. Res.*, **2011**, **44**(10):957-968
- [22] Richardson F S. *Chem. Rev.*, **1982**, **82**(5):541-552
- [23] Yang L R, Wu L Z, Zhang H M, et al. *Dyes Pigm.*, **2013**, **99**

- (2):257-267
- [24]Zhang J, Chew E, Chen S M, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**(9):3495-3497
- [25]Malaestean I L, Speldrich M, Baca S G, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**(8):1011-1018
- [26]Yin P X, Zhang J, Li Z J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, **360**(11):3525-3532
- [27]Xu X X, Lu Y, Wang E B, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6**(9):2029-2035
- [28]Xu X X, Liu X X, Zhang X, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, **362**(15):5203-5210
- [29]GENG Xiao-Hong (耿晓红), FENG Yun-Long (冯云龙). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(2):360-364
- [30]Li X, Gu Y K, Deng X B, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**(22):6665-6673
- [31]Carlucci L, Ciani G, Proserpio D M, et al. *CrystEngComm*, **2002**,**4**:121-129
- [32]Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [33]Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.