

两种用于 4-硝基苯酚荧光识别的金属-有机配位聚合物

胡 卓 骆 然 汪淑华* 张 宁 陈 超*

(南昌大学化学学院, 江西省环境及能源重点实验室, 南昌 330031)

摘要: 选择刚性的 2,6-双(苯并咪唑基)吡啶(H₂BBP)作为配体, 以对苯二甲酸(BDC)作为第二配体, 通过自组装的方法与过渡金属形成了 2 种新型的 1D 链状金属-有机配位聚合物 [Zn(H₂BBP)(BDC)]_n (**1**) 和 [[Cd₂(H₂BBP)₂(BDC)₂]·3H₂O]_n (**2**)。利用单晶 X 射线衍射、热重等表征方法对化合物 **1**、**2** 进行了结构分析。由于化合物 **1** 中金属离子与 BDC 配体羧基都是通过单齿配位, 而化合物 **2** 中的金属离子是单双齿杂合配位, 导致化合物 **1** 与化合物 **2** 中的一维 zigzag 链夹角不同。利用荧光光谱法对化合物 **1**、**2** 进行了 4-硝基苯酚(4-NP)检测研究, 结果表明 4-NP 对化合物 **1**、**2** 均有较强的荧光淬灭作用, 且化合物 **1** 的检测限可低至 30.96 μg·L⁻¹。

关键词: 金属-有机配位聚合物; 晶体结构; 荧光检测; 4-硝基苯酚

中图分类号: O614.24¹; O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)09-1586-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.191

Two Metal-Organic Coordination Polymer for Fluorescence Detection of 4-Nitrophenol

HU Zhuo LUO Ran WANG Shu-Hua* ZHANG Ning CHEN Chao*

(Key Laboratory of Jiangxi Province for Environment and Energy,

College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Two new 1D chain luminescence metal-organic coordination polymers [Zn(H₂BBP)(BDC)]_n (**1**) and [[Cd₂(H₂BBP)₂(BDC)₂]·3H₂O]_n (**2**) were prepared by hydrothermal method using the rigid 2,6-bis(benzimidazolyl)pyridine (H₂BBP) and ancillary ligand terephthalic acid (BDC) as the ligands. The metal ion in compound **1** was coordinated with the carboxyl group of the BDC ligand by the monodentate mode, while the metal ion in the compound **2** was monodentate-bidentate heterozygous coordination, which results in the different angles of 1D zigzag chain in compound **1** and compound **2**. 4-Nitrophenol (4-NP) detection of compounds **1** and **2** was carried out by fluorescence spectroscopy. The results show that 4-NP has strong fluorescence quenching effect on compounds **1** and **2**, and the detection limit of compound **1** could be as low as 30.96 μg·L⁻¹. CCDC: 1906736, **1**; 1906737, **2**.

Keywords: metal-organic coordination polymer; crystal structure; fluorescence detection; 4-nitrophenol

在过去的十几年里, 金属-有机配位聚合物的制备、表征和应用有着迅速的发展^[1-3]。在各种金属-有机配位聚合物材料中, 发光金属-有机配位聚合物是一种具有前景的新型传感材料, 有着极其特殊的研究价值^[4]。发光金属-有机配位聚合物所具有的高度共轭的有机功能配体、空隙结构丰富、比表面积大和稳定性良好等优点^[5], 使其在荧光检测分析

应用中具有较高的选择性和灵敏度, 反应速率快且便于回收。基于上述特点, 已经出现了许多有关荧光金属-有机配位聚合物对金属离子^[6]、阴离子^[7]和有机分子^[8]选择性识别的报道。

硝基芳香族化合物(NACs)作为一种重要的化工产品中间体被广泛地应用于各种工业材料的合成中, 但同时也对人类的健康和生命安全造成了严

收稿日期: 2019-04-15。收修改稿日期: 2019-06-21。

国家自然科学基金(No.21561020, 21661020, 21663016)资助项目。

*通信联系人。E-mail: shwang@ncu.edu.cn, chaochen@ncu.edu.cn

重威胁^[9-10],因此检测 NACs 具有重要的意义。4-硝基苯酚(4-NP)是 NACs 中最具有检测价值的化合物之一^[11-12],目前对 4-NP 进行检测的途径主要是通过各种精密仪器和复杂设备^[13],高昂成本以及不易操作无疑限制了其应用。为了克服上述缺点,研究人员将具有高量子产率的发光客体材料引入到金属-有机配位聚合物孔道中,进而利用发光金属-有机配位聚合物对 4-NP 进行荧光检测,可以达到成本低廉、方便简洁的效果^[14]。其原理是通过发光金属-有机配位聚合物中芳香官能团的离域 π 电子可与缺电子的 4-NP 发生较强的相互作用,使电子从激发的金属-有机配位聚合物中转移至客体分子,从而导致发光金属-有机配位聚合物的荧光猝灭^[15]。

基于上述研究,我们选择了供电子有机配体 2,6-双(苯并咪唑基)吡啶(H₂BBP)作为有机连接体,分别与金属 Zn²⁺、Cd²⁺配位,通过水热法得到了 2 种新型发光金属-有机配位聚合物[Zn(H₂BBP)(BDC)]_n (**1**)和[[Cd₂(H₂BBP)₂(BDC)₂·3H₂O]_n (**2**)。荧光光谱检测结果表明,化合物 **1** 对 4-NP 具有一定的线性识别能力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:2,6-吡啶二甲酸($\geq 99\%$)购自上海沃凯化学试剂有限公司;邻苯二胺($\geq 99\%$)购自阿拉丁试剂有限公司;对苯二甲酸(AR)、Cd(NO₃)₂·4H₂O(AR)、Zn(NO₃)₂·6H₂O(AR)、磷酸(AR)、碳酸钠(AR)、浓硝酸(AR)、乙醇(AR)、活性炭(AR)均购自国药集团化学试剂有限公司。

实验仪器:采用英国 EI 有限公司的 FS5 型荧光光谱仪对化合物进行荧光检测;采用美国 Agilent 科技有限公司生产的 DD2 400-MR 型核磁共振仪对配体进行氢谱分析;采用北京 Puxi 通用有限公司的 XD-3 型粉末 X 射线衍射仪检测化合物的晶型,Cu K α 靶为射线源($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),管电压 300 kV,管电流 30 mA, $2\theta=5^\circ\sim 40^\circ$;采用 Bruker APEX-II 单晶衍射仪对晶体结构进行测定,以石墨单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)收集衍射强度数据。采用美国 TA 公司 SDT Q600 型热重分析仪检测化合物的热稳定性;采用美国 Agilent 科技有限公司生产的 6545-Q-TOF 型高效液相-质谱联用仪对化合物进行检测;采用美国 PerkinElmer 公司的 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪分析化合物的元素

含量。

1.2 化合物的合成

1.2.1 配体(H₂BBP)的合成

室温下,称取 9.4 g 邻苯二胺,加入 80 mL 的磷酸搅拌至溶解后加热至 230 $^\circ\text{C}$,再在搅拌过程中加入 6.7 g 的 2,6-吡啶二甲酸,冷凝回流 36 h 后冷却至室温。将得到的溶液倒入冰水浴中,剧烈搅拌 30 min 得蓝色固体。将收集的蓝色固体用去离子水洗涤 3 次后加入到 300 mL 的 10% Na₂CO₃ 溶液中,搅拌加热至 50 $^\circ\text{C}$ 得黄色固体,再将收集的黄色固体用去离子水洗涤 3 次,80 $^\circ\text{C}$ 烘干得粉红色固体。最后将得到的粉红色固体加入到乙醇溶剂中,加入少量活性炭脱色,搅拌加热回流 2 h 后过滤收集滤液,减压蒸馏得白色固体 H₂BBP。¹H NMR(DMSO-d₆): δ 8.36~8.39 (d, 2H), 8.20~8.23 (t, 1H), 7.76~7.79 (q, 4H), 7.34~7.38 (m, 4H)(Supporting Information, 图 S1)。HRMS(C₁₉H₁₃N₃): m/z 理论值:312.124 3,实测值:312.124 5(图 S2)。元素分析按 C₁₉H₁₃N₃ 的计算值(%):C 73.32, H 4.18, N 22.50;实测值(%):C 72.88, H 4.12, N 23.0。

1.2.2 化合物 **1** 的合成

称取 148.5 mg 的六水合硝酸锌,50 mg 的对苯二甲酸和 62 mg 的 2,6-双(苯并咪唑基)吡啶,加入到 1 mL 乙醇和 6 mL 水的混合溶液中,搅拌溶解后在 15 mL 的聚四氟乙烯水热反应釜中于 130 $^\circ\text{C}$ 晶化 72 h。得到的产物用乙醇、水分别洗涤 3 次,室温干燥后得黄色片状化合物,产率约 33%(以锌元素的量计)。元素分析按 C₂₇H₁₇ZnN₃O₄ 的计算值(%):C 59.93, H 3.15, N 12.94;实测值(%):C 59.90, H 3.12, N 12.91。

1.2.3 化合物 **2** 的合成

称取 154 mg 的四水合硝酸镉,50 mg 的对苯二甲酸和 62 mg 的 2,6-双(苯并咪唑基)吡啶,加入到 1 mL 乙醇和 6 mL 水的混合溶液中,再取 100 μL 的浓硝酸加水稀释至 400 μL 后加入到上述混合溶液中,搅拌溶解后在 15 mL 的聚四氟乙烯水热反应釜中于 130 $^\circ\text{C}$ 晶化 72 h。得到的产物用乙醇、水分别洗涤 3 次,室温干燥后得黄色片状化合物,产率约 36%(以镉元素的量计)。元素分析按 C₅₄H₄₀Cd₂N₁₀O₁₁ 的计算值(%):C 52.72, H 3.18, N 11.40;实测值(%):C 52.65, H 3.11, N 11.43。

1.3 化合物 **1** 和 **2** 的荧光测试

称取 12 mg 化合物 **1** 均匀的加入到 6 个玻璃

闪烁瓶中,然后向上述瓶中分别加入 4 mL 的水、丙酮、二氯甲烷、乙腈、甲醇和 DMF 有机溶剂,搅拌、超声至其完全溶解,最后在室温条件下进行荧光测试,化合物 **2** 测试方法与化合物 **1** 相同。通过荧光测试结果得知,化合物 **1** 和 **2** 在 DMF 有机溶剂中的荧光响应强度最高。

选取荧光响应强度最高的 DMF 作为有机溶剂,加入 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的不同 NACs,再分别投入 2 mg 的化合物 **1** 和化合物 **2**,搅拌超声至其完全溶解,最后在室温条件下进行荧光测试探究化合物 **1** 和 **2** 对不同 NACs 的识别能力。

化合物荧光检测限计算方法:根据不同浓度下的荧光响应强度计算平均值,然后将其与平均值作除得到的值计算方差 σ ,结合线性拟合的斜率 S 通过公式 $\text{LOD}=3\sigma/S$ 计算荧光检测限。

1.4 晶体结构的测定

分别选取尺寸约为 $0.20 \text{ mm} \times 0.20 \text{ mm} \times 0.10 \text{ mm}$ (**1**)和 $0.20 \text{ mm} \times 0.20 \text{ mm} \times 0.10 \text{ mm}$ (**2**)的晶体,于 160 K 下在 Bruker APEX-II 单晶衍射仪上使用经石墨单色化 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073 \text{ nm}$)收集衍射强度数据。采用 ω 扫描方式,对于 **1**,在 $3.29^\circ < \theta < 29.35^\circ$ 范围内共收集 18 524 个衍射点,其中 6 589 个为独立衍射点($R_{\text{int}}=0.034\ 7$);对于 **2**,在 $3.34^\circ < \theta < 29.37^\circ$ 范

围内共收集 14 195 个衍射点,其中 5 804 个为独立衍射点($R_{\text{int}}=0.036\ 3$)。结构解析和修正在 SHELXTL-NT 5.1 程序上完成^[10]。晶体结构解析采用直接法,对骨架中全部非氢原子坐标及各向异性参数进行了全矩阵最小二乘法修正。通过傅里叶残峰确定氢原子坐标,然后对其进行理论加氢修正。

CCDC:1906736,**1**;1906737,**2**。

2 结果与讨论

2.1 化合物 **1** 和 **2** 的晶体结构

化合物 **1** 的单晶参数见表 S1 和 S2。X 射线衍射分析表明化合物 **1** 的结构属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。该结构单元由单核 Zn^{2+} 离子、 H_2BBP 和 BDC 配体配位而成。其中 Zn^{2+} 离子一方面与 2 个 BDC 配体中羧基的氧原子相连,另一方面连接配体 H_2BBP 中咪唑环上的 3 个氮原子,采取五配位模式,并最终形成了畸变三角双锥结构(图 1(a))。相邻的 ZnO_2N_3 三角双锥通过 BDC 配体连接沿 z 轴方向形成一维(1D)zigzag 链,键角为 61.93° 。同时链与链之间由于 H_2BBP 分子间的 π - π 相互作用以及 BDC 分子中氧原子和咪唑环上氮原子之间的氢键作用形成了超分子三维(3D)金属-有机框架结构。值得注意的是,由于 BDC 分子上每个羧基只有 1 个氧原子

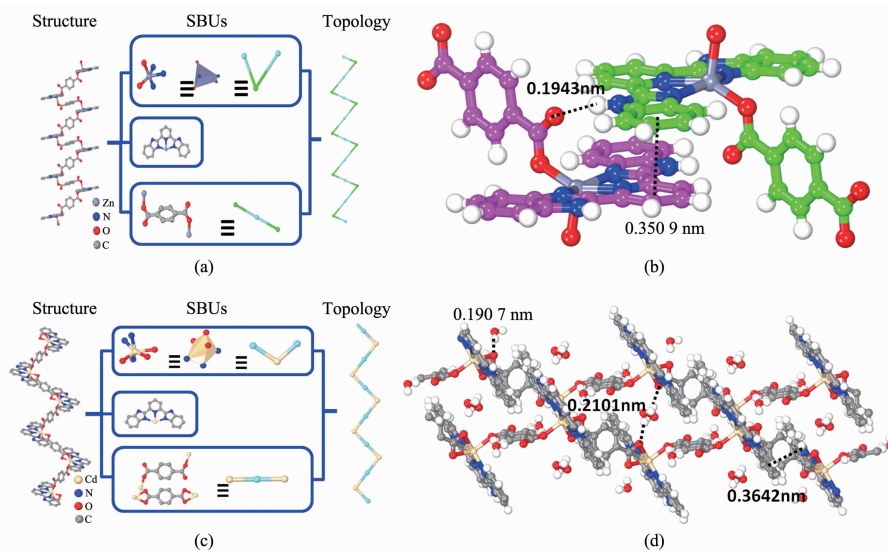


图 1 (a) 化合物 **1** 的晶体结构(左); 单核 $\text{Zn}(\text{II})$ 次级结构单元和去质子化的 BDC、 H_2BBP 配体(中)以及化合物 **1** 的拓扑(右); (b) 化合物 **1** 的 zigzag 链结构中的氢键和 π - π 相互作用; (c) 化合物 **2** 的晶体结构(左); 单核 $\text{Cd}(\text{II})$ 次级结构单元和去质子化的 BDC、 H_2BBP 配体(中)以及化合物 **2** 的拓扑; (d) 化合物 **2** 的 zigzag 链结构中的氢键和 π - π 相互作用

Fig.1 (a) Crystal structure of compound **1** (left), mononuclear $\text{Zn}(\text{II})$ SBU and deprotonated BDC and H_2BBP ligands(middle) and topology of compound **1** (right); (b) Hydrogen bonding and π - π interaction in the zigzag chain structure of compound **1**; (c) Crystal structure of compound **2** (left), mononuclear $\text{Cd}(\text{II})$ SBU and deprotonated BDC and H_2BBP ligands(middle) and topology of compound **2** (right); (d) Hydrogen bonding and π - π interaction in the zigzag chain structure of compound **2**

参与了配位,使得 zigzag 链中的夹角较小,进而导致链与链之间孔道紧密,没有水分子的存在。化合物 **1** 中相邻的 2 个 H_2BBP 配体平行排布,层间苯环上的 p 电子存在着强烈的 π - π 相互作用,2 个 H_2BBP 配体质心距离为 0.350 9 nm,不同链上的 BDC 配体分子中的氧原子与 H_2BBP 配体咪唑环上的氮原子间存在分子间氢键 (0.194 3 nm)(图 1(b))。由此形成强烈的 π - π 相互作用和氢键作用使得化合物 **1** 结构稳定,同时使得化合物 **1** 具备了通过荧光检测 NACs 的能力^[17]。

化合物 **2** 的晶体数据、结构精修参数及键长键角见表 S3、S4。单晶 X 射线衍射分析显示化合物 **2** 的结构属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。该结构由单核 Cd^{2+} 离子、 H_2BBP 和 BDC 配体构筑而成。其中 Cd^{2+} 离子一方面与 1 个 H_2BBP 配体中的 3 个咪唑氮原子相连,另一方面与 2 个 BDC 配体中的 3 个羧酸氧原子相连并最终形成六配位的 CdO_3N_3 扭曲八面体结构(图 1(c))。相邻的 CdO_3N_3 八面体通过 BDC 配体连接沿 z 轴方向形成一维 (1D) zigzag 链,键角为 101.44° 。同时链与链之间由于 H_2BBP 分子间的 π - π 相互作用以及 BDC 分子中氧原子和咪唑环上氮原

子之间的氢键作用形成了超分子三维(3D)金属-有机框架结构。有趣的是,BDC 配体的羧酸根通过 2 种不同的模式与 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子配位:其中一半的 BDC 配体中 2 个羧酸根各提供 1 个氧原子通过单齿形式与 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子配位,另外一半的 BDC 配体中 2 个羧酸根均提供 2 个氧原子通过双齿形式与 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子配位。我们认为,正是由于一半的羧酸根配体通过双齿模式配位导致 zigzag 链的夹角变大,进而导致链与链之间孔道疏松,使孔道中有水分子的存在。与化合物 **1** 不同,由于孔道中水分子的存在,使得化合物 **2** 结构中存在更多的氢键,其中对苯二甲酸中氧原子和水分子之间的氢键键长为 0.190 7 和 0.210 1 nm(图 1(d)),这种不同的相互作用可能会影响化合物 **2** 的荧光响应度。

2.2 化合物 **1** 和 **2** 的 PXRD 及 TGA 表征

如图 2(a)所示,化合物 **1** 晶体结构模拟所得的 PXRD 图与实验测试所得的 PXRD 图晶面衍射峰位置大体吻合,证明合成的化合物 **1** 晶体结构完整。热重测试结果如图 2(b)所示,化合物 **1** 在升温至 370°C 之前仅有少量客体分子脱除,在 370°C 以后化合物 **1** 的结构逐渐坍塌,直至 575°C 质量保持不变。从

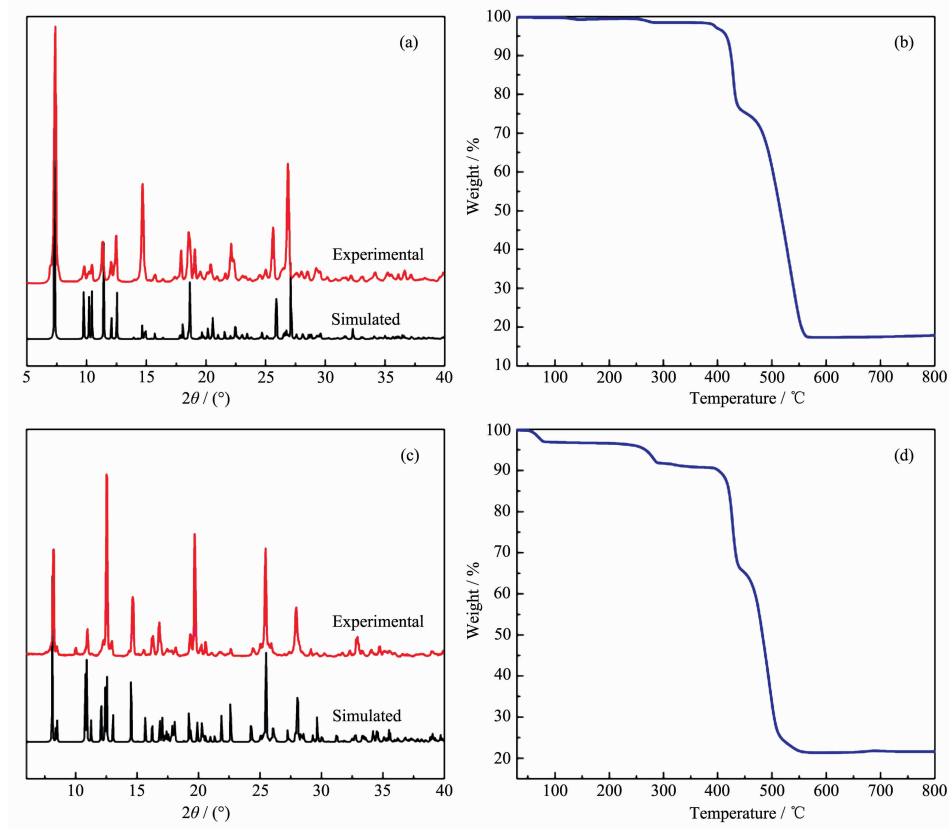


图2 化合物 **1** 的 PXRD 图 (a) 和热重曲线 (b); 化合物 **2** 的 PXRD 图 (c) 和热重曲线 (d)

Fig.2 PXRD patterns (a) and TGA curve (b) of compound **1**; PXRD patterns (c) and TGA curve (d) of compound **2**

热重分析可以看出,晶体在 370 °C 以下结构保持完整,能够适应大多数情况下的荧光检测需求。

如图 2(c)所示,化合物 **2** 晶体结构模拟所得的 PXRD 图与实验测试所得的 PXRD 图晶面衍射峰位置大体吻合,说明获得的化合物 **2** 晶体结构完整。热重测试结果如图 2(d)所示,化合物 **2** 存在 3 个阶段的质量损失。第一阶段为 60~90 °C,可归因于化合物中吸附水的损失;第二阶段为 90~260 °C,可归因于 **2** 的孔道中结晶水分子的损失;第三阶段为 260~560 °C,可归因于 **2** 中配体 H₂BBP、BDC 的分解及整个结构的坍塌。从热重分析可以看出,晶体在 60~260 °C 范围内结构保持完整,能够满足非特殊情况下的荧光检测需求。

2.3 化合物 **1** 的荧光性能

2.3.1 化合物 **1** 的光致发光性能

在 298 K 下对化合物 **1** ($\lambda_{\text{ex}}=310$ nm) 以及 H₂BBP、BDC 配体($\lambda_{\text{ex}}=300$ nm)进行固体荧光测试,以探究化合物 **1** 的光致发光来源(图 S3)。从图 S3(a)中

可以看出在 383 nm 处有明显的发射峰,其归属于 2 个配体的荧光发射峰,而化合物 **1** 在 480 nm 处有较强的发射峰且与 2 个配体的峰型大体相同,说明化合物 **1** 的荧光性能源自于 2 个配体。与配体 H₂BBP、BDC 相比,化合物 **1** 的荧光发射峰向长波长处移动,我们猜测这可能是由于金属与配体之间的相互作用导致的^[18-19]。

2.3.2 化合物 **1** 对 NACs 的液体荧光检测

为研究化合物 **1** 的液体荧光性能,我们将其加入到不同的有机溶剂中进行测试($\lambda_{\text{ex}}=332$ nm)。图 S4 表明化合物 **1** 在 DMF 中的荧光响应强度远大于其它溶剂,于是我们选择 DMF 作为分散溶剂,探究不同 NACs 中化合物 **1** 的荧光检测能力。结果如图 3(a)所示,各种 NACs 对化合物 **1** 都具有荧光淬灭能力,其中 4-NP 具有最好的识别效果且淬灭率可达到 86%,这说明化合物 **1** 可以作为 4-NP 的荧光检测探针使用。

如图 4(a)所示,当 4-NP 的浓度为 0.5 mg·L⁻¹

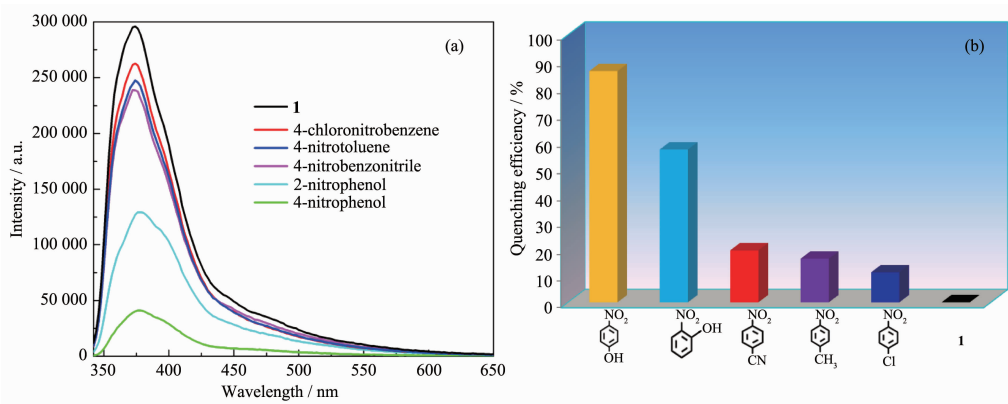


图 3 (a) 化合物 **1** 在不同 NACs 中的荧光光谱; (b) 化合物 **1** 在不同 NACs 中的荧光猝灭率

Fig.3 (a) Fluorescence spectra of compound **1** in the presence of different NACs; (b) Fluorescence quenching efficiency of compound **1** in the presence of different NACs

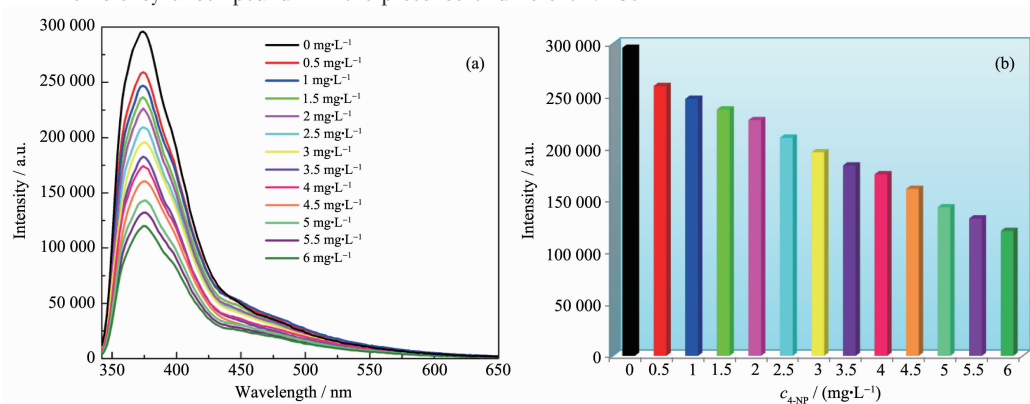


图 4 (a) 化合物 **1** 在不同浓度 4-NP 中的荧光光谱; (b) 化合物 **1** 在不同浓度的 4-NP 中的相对荧光强度

Fig.4 (a) Fluorescence spectra of compound **1** in 4-NP with different concentrations; (b) Relative fluorescence intensity (383 nm) of compound **1** in 4-NP with different concentrations

时,化合物 **1** 就显示出一定的荧光猝灭效果,并且随着 4-NP 浓度增加,化合物 **1** 的荧光响应强度逐渐降低。如图 5 所示,化合物 **1** 的荧光猝灭效应与 Stern-Volmer 方程相符合,并且当 4-NP 浓度在 $1.0 \sim 4.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内时曲线具有良好的线性关系($R^2=0.9916$)。经过计算得知,4-NP 的检测浓度可达到 $30.96 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,由此说明化合物 **1** 对 4-NP 具有良好的线性识别作用。

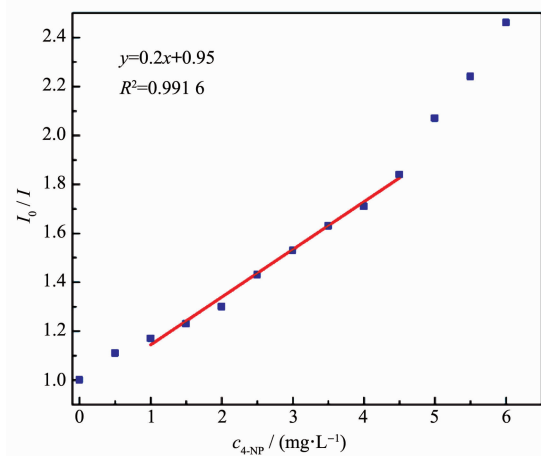


图 5 化合物 **1** 在不同浓度 4-NP 中的 Stern-Volmer 图
Fig.5 Stern-Volmer plots of compound **1** quenching in 4-NP with different concentrations

最后我们通过混合不同 NACs 进行竞争实验,检测了化合物 **1** 对 4-NP 的选择性。首先将不同的 NACs 加入到 4-NP 的 DMF 溶液中,并将其配制成 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,然后加入 2 mg 的化合物 **1**,超声至其均匀分散,最后将所制备的溶液在室温下测试其荧光性能($\lambda_{\text{ex}}=332 \text{ nm}$)。如图 6 所示,在存在其它

NACs 的条件下,4-NP 对化合物 **1** 仍然表现出明显的荧光猝灭能力。

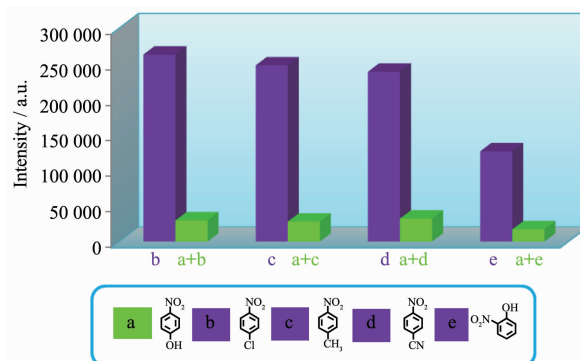


图 6 化合物 **1** 在含有不同 NACs 的 4-NP 中的荧光强度
Fig.6 Fluorescence intensity of compound **1** in the presence of 4-NP with different NACs

2.4 化合物 **2** 的荧光性能

2.4.1 化合物 **2** 的光致发光性能

在 298 K 下对化合物 **2** ($\lambda_{\text{ex}}=300 \text{ nm}$) 以及 H_2BBP 、BDC 配体($\lambda_{\text{ex}}=300 \text{ nm}$)进行固体荧光测试,从而探究化合物 **2** 的光致发光来源(图 S5)。从图 S5 (a)中可以看出,化合物 **2** 与化合物 **1** 的峰型大体相同,说明其荧光性能也来源于 2 个配体。与化合物 **1** 相同的是,化合物 **2** 的荧光发射峰也向长波长处移动,这可能是由于配体与金属的相互作用所导致的。

2.4.2 化合物 **2** 对 NACs 的液体荧光检测

为研究化合物 **2** 的液体荧光性能,我们将其加入到不同的有机溶剂中进行测试($\lambda_{\text{ex}}=332 \text{ nm}$)。图 S6 表明在 DMF 中化合物 **2** 的荧光强度远大于其它有机溶剂,于是我们选择 DMF 作为溶剂来探究化

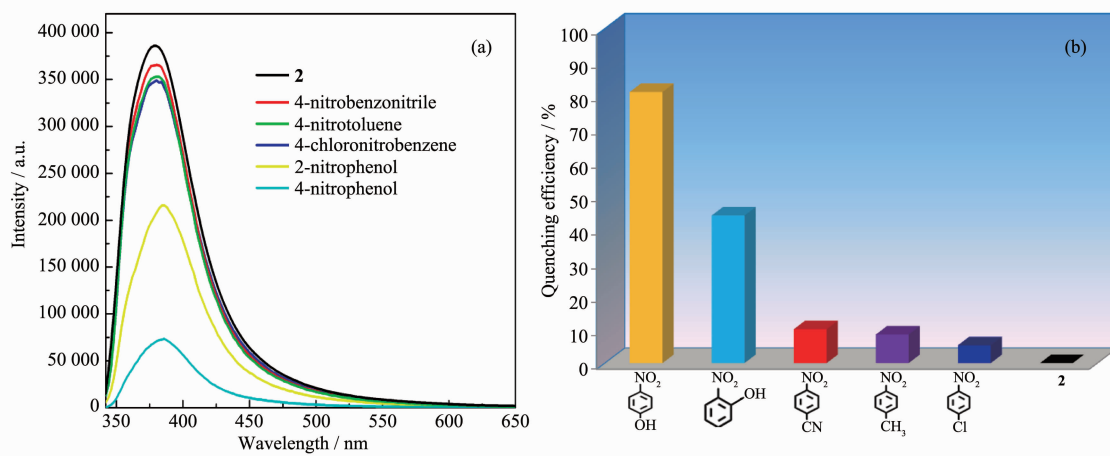


图 7 (a) 化合物 **2** 在不同 NACs 中的荧光光谱; (b) 化合物 **2** 在不同 NACs 中的荧光猝灭率
Fig.7 (a) Fluorescence spectra of compound **2** in the presence of different NACs; (b) Fluorescence quenching efficiency of compound **2** in the presence of different NACs

合物 **2** 在不同 NACs 中的荧光检测能力。结果如图 7 所示,各种 NACs 对化合物 **2** 都有荧光淬灭能力,其中 4-NP 具有最好的识别效果且淬灭率可达到 81%。但是,由于化合物 **2** 存在结构不稳定的因素,因此化合物 **2** 难以对 4-NP 进行线性识别。

综上所述,化合物 **1** 和 **2** 对 4-NP 的荧光检测机理主要归结于 4-NP 与发光金属-有机配位聚合物的相互作用^[20];发光金属-有机配位聚合物中的有机配体与 4-NP 中富电子基团硝基形成了 π - π 相互作用,使得配体上电子可向 4-NP 转移,导致化合物荧光淬灭;同时发光金属-有机配位聚合物中所包含的大量的氢键供体可以与 4-NP 形成氢键,从而使得化合物中电子发生转移,引起荧光淬灭;此外,缺电子的 4-NP 中的苯环容易与发光金属-有机配位聚合物相络合,也可导致化合物的荧光淬灭。

3 结 论

选择刚性供电子有机配体 H₂BBP 和辅助配体 BDC 与 Cd²⁺离子和 Zn²⁺离子分别合成了 2 种新型结构的金属-有机配位聚合物,这 2 种金属-有机配位聚合物对 4-NP 均具备较好的荧光识别能力,即便在混有其他 NACs 的情况下仍对 4-NP 具有较高的选择性。且制备的化合物 **1** 结构稳定,对 4-NP 的检测限可以低至 30.96 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,表明其可应用于 4-NP 的荧光检测。

Supporting information is available at <http://www.wjhxzb.cn>

参考文献:

- [1] Huang Y B, Liang J, Wang X S, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,**46**(1):126-157
- [2] Doonan C, Ricco R, Liang K, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2017**,**50**(6):1423-1432
- [3] Yang Q, Xu Q, Jiang H L. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,**46**(15): 4774-4808
- [4] Yi F Y, Chen D, Wu M K, et al. *ChemPlusChem*, **2016**,**81**(8):675-690
- [5] Li J R, Sculley J, Zhou H C. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**(2):869-932
- [6] Chen B, Wang L, Xiao Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**,**48**(3):500-503
- [7] Chen B L, Wang L, Qian G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(21):6718-6719
- [8] Singh D, Nagaraja C M. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**(48):17912-17915
- [9] Ye J, Zhao L, Bogale R F, et al. *Chem. Eur. J.*, **2015**,**21**(5): 2029-2037
- [10] Buragohain A, Yousufuddin M, Sarma M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2016**,**16**(2):842-851
- [11] Gogoi C, Biswas S. *Dalton Trans.*, **2018**,**47**(41):14696-14705
- [12] Zhang Q, Lei M, Zhang J, et al. *J. Lumin.*, **2016**,**180**:287-291
- [13] Berg M, Bolotin J, Hofstetter T B. *Anal. Chem.*, **2007**,**79**(6): 2386-2393
- [14] Yang J M, Hu X W, Liu Y X, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2019**,**274**:149-154
- [15] Wang D, Sun L, Hao C, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(64):57828-57834
- [16] Sheldrick G M. *SHELXTL-NT*, Ver. 5.10, Bruker AXS Inc., Madison, WI, **1997**.
- [17] Wang W, Yang J, Wang R, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2015**,**15**(6):2589-2592
- [18] Liu X G, Tao C L, Yu H Q, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**(12):2983-2988
- [19] He H, Song Y, Sun F, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2015**,**15**(4): 2033-2038
- [20] FU Lin-Jie(付林杰), LUO Ran(骆然), WANG Shu-Hua(汪淑华), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等化学学报), **2019**,**40**(3):419-424