

3-(4'-羧基-苯氧基)苯甲酸构筑的Cu(II)/Zn(II)配位聚合物的合成、晶体结构及对丙酮和Tb³⁺离子的荧光传感

李振华 罗李林 万重庆 胡悦琪 周若涵 李夏*
(首都师范大学化学系, 北京 100048)

摘要: 利用水热法合成了2个新的配位聚合物(CPs): [M(3,4'-oba)(phen)(H₂O)]_n (M=Zn (**1**), Cu (**2**), 3,4'-H₂oba=3-(4'-羧基-苯氧基)苯甲酸, phen=菲咯啉), 并用X射线单晶衍射测定其晶体结构。CP **1**为一维链状结构, 中心金属Zn²⁺的配位环境为[ZnO₃N₂], 形成四方锥构型。配体3,4'-oba以 $\mu_1:\eta^1\eta^0/\mu_1:\eta^1\eta^0$ 的模式与Zn²⁺配位。CP **2**中Cu²⁺的配位环境为[CuO₄N₂], 呈扭曲的八面体构型。配体3,4'-oba采用 $\mu_1:\eta^1\eta^0/\mu_1:\eta^1\eta^1$ 的模式连接2个Cu²⁺形成一维“之”字链结构。一维链分别通过分子间氢键C—H $\cdots$ O (**1**)和O—H $\cdots$ O (**2**)形成二维超分子网状结构。配体phen以双齿螯合的形式与Zn²⁺/Cu²⁺配位。CP **1**表现出强的荧光, 归因于配体的 $\pi^*-\pi$ 跃迁。研究了**1**在不同溶剂中的发光性能以及对镧系金属离子的荧光敏化效果。CP **1**的荧光被丙酮分子猝灭, 而可以敏化稀土金属Tb³⁺离子发出强的绿色荧光, 因而**1**可作为检测丙酮分子和Tb³⁺离子的荧光传感器。

关键词: 过渡金属; 配位聚合物; 晶体结构; 荧光

中图分类号: O614.121; O614.24⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2021)08-1381-09

DOI: 10.11862/CJIC.2021.177

Cu(II)/Zn(II) Coordination Polymers Constructed by 3-(4'-Carboxy-phenoxy)benzoic Acid: Synthesis, Crystal Structure and as a Fluorescence Sensor to Acetone and Tb³⁺ Ion

LI Zhen-Hua LUO Li-Lin WAN Chong-Qing HU Yue-Qi ZHOU Ruo-Han LI Xia*
(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: Taking 3-(4'-carboxyl-phenyloxy) benzoic acid (3,4'-H₂oba) and phenanthroline (phen) as ligands, two coordination polymers (CPs) [M(3,4'-oba)(phen)(H₂O)]_n (M=Zn (**1**), Cu (**2**)) were synthesized by hydrothermal method and their structures were characterized by X-ray single crystal diffraction. CP **1** features a one-dimensional chain structure. The coordination environment of Zn²⁺ ion is [ZnO₃N₂], forming tetragonal vertebral configuration. The Zn²⁺ ions are linked by 3,4'-oba ligands through $\mu_1:\eta^1\eta^0/\mu_1:\eta^1\eta^0$ coordination modes. CP **2** has a structure with [CuO₄N₂] coordination unit. Ligand 3,4'-oba uses the pattern of $\mu_1:\eta^1\eta^0/\mu_1:\eta^1\eta^1$ to connect two Cu²⁺ to form a 1D zigzag chain structure. The 1D chain forms a 2D supramolecular network structure through hydrogen bonds (C—H $\cdots$ O in **1** and O—H $\cdots$ O in **2**). Ligand phen coordinates with Zn²⁺/Cu²⁺ by bidentate chelation mode. CP **1** showed strong fluorescence, which is attributed to the $\pi^*-\pi$ transition of the ligand. The fluorescence properties of **1** in different solvents and the fluorescence sensitization effect on lanthanide metal ion were studied. The fluorescence of CP **1** was quenched by acetone molecule, and it can sensitize the rare earth metal Tb³⁺ ions to emit strong green fluorescence. Therefore, **1** can be used as a fluorescence sensor for detecting acetone molecule and Tb³⁺ ion. CCDC: 2005286, **1**; 2005285, **2**.

Keywords: transition metal; coordination polymer; crystal structure; fluorescence

收稿日期: 2021-01-05。收修改稿日期: 2021-05-23。

国家自然科学基金(No.21471104, 21371123)资助。

*通信联系人。E-mail: xiali@cnu.edu.cn

0 引言

过渡金属配位聚合物(TMCPs)是一类由过渡金属离子与有机配体组装而成的晶体材料,因其结构的可设计性、大的孔隙率及高的比表面积等特征引起人们的广泛关注^[1-3],在催化^[4-6]、气体储存与分离^[7-9]、磁性^[10-12]以及荧光传感^[13-15]等方面显示出良好的应用前景。配位聚合物(CPs)的形成不仅和中心金属离子有关,还受其他因素的影响,例如温度、pH、配体的刚性或柔韧性等^[16-17]。在CPs的合成过程中,有机配体的合理选择和设计对构筑配合物骨架发挥着极其重要的作用。而在有机配体中,羧酸类配体^[18-19]通常作为首要的选择,因为它们可以用于设计和合成具有多维空间结构的CPs。有机羧酸类配体通过单齿、螯合和桥联等多种模式与金属离子配位,可以形成多样化的结构,是与过渡金属形成CPs的重要官能团之一,成为人们研究的热点^[20]。我们选用的配体是3-(4'-羧基-苯氧基)苯甲酸(3,4'-H₂oba)和菲咯啉(phen)。3,4'-H₂oba的结构中含有2个羧基,可以与中心金属离子采用多种方式进行配位,并且其结构中氧相连的2个苯环在配位过程中可能会旋转一定的角度。菲咯啉是一种刚性含氮配体,其结构中的3个苯环共平面,属于超共轭的 π 电子体系。作为端基配体,phen可以辅助主配体3,4'-oba与中心金属离子配位,形成稳定的CPs^[21]。

目前,TMCPs作为荧光化学传感器具有灵敏度高、检测限低及稳定性好等优点,可以用于检测环境中的有害金属离子和有毒的有机小分子等物质,在生物和环境系统中有着十分重要的应用价值^[22-25]。具有 d^{10} 电子结构的过渡金属Zn²⁺和Cd²⁺的CPs具有良好的发光性能^[26],从而可以检测不同的阴、阳离子以及各类有机小分子等^[27]。我们利用过渡金属盐与3,4'-H₂oba和phen配体反应得到了2个新的CPs: [M(3,4'-oba)(phen)(H₂O)]_n (M=Zn (1)、Cu (2)),并且研究了1和2的晶体结构以及1在丙酮溶液和含镧系金属离子的溶液中的荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3,4'-H₂oba、phen、Zn(NO₃)₂·6H₂O和Cu(NO₃)₂·3H₂O均为分析纯试剂,使用时未经进一步纯化。

所用仪器有Bruker Smart Apex II CCD X射线单晶衍射仪、Elementar Vario EL元素分析仪、日立F-7000型和F-4500型荧光分光光度计、HCT-2差热-

热重分析仪、Bruker Tensor37型红外光谱分析仪(KBr压片)、日本理学smartlab9K粉末X射线衍射仪(XRD, Cu K α , λ =0.154 184 nm, U =40 kV, I =150 mA, 2θ =5°~50°)。

1.2 CPs的合成

CP 1: 将Zn(NO₃)₂·6H₂O(0.1 mmol)、3,4'-H₂oba(0.1 mmol)、phen(0.1 mmol)、10 mL蒸馏水和1 mL的NaOH溶液(1 mol·L⁻¹)放入25 mL聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内,在120 °C的条件下加热3 d后降至室温,过滤得到无色块状晶体,产率为61%。元素分析按C₂₆H₁₈N₂O₆Zn的计算值(%): C 60.02, H 3.46, N 5.39; 实验值(%): C 60.07, H 3.32, N 5.14。红外光谱(KBr, cm⁻¹): 3 413(vs)、1 745(m)、1 501(m)、1 464(m)、1 412(m)、1 371(s)、1 293(m)、1 245(w)、1 164(s)、1 065(s)、1 014(s)、949(w)、782(s)、767(m)、733(m)、691(w)、662(w)、611(vs)、568(m)、522(w)、466(w)、415(w)。

CP 2: 将1中的Zn(NO₃)₂·6H₂O(0.1 mmol)用Cu(NO₃)₂·3H₂O(0.1 mmol)代替,保持其他条件不变,得到蓝色块状晶体,产率为58%,元素分析按C₂₆H₁₈N₂O₆Cu的计算值(%): C 60.24, H 3.48, N 5.41; 实验值(%): C 60.02, H 3.29, N 5.54。红外光谱(KBr, cm⁻¹): 3 413(vs)、1 743(m)、1 503(m)、1 464(m)、1 412(m)、1 371(s)、1 291(m)、1 246(w)、1 164(s)、1 064(s)、1 012(s)、949(w)、782(s)、767(m)、731(m)、693(w)、664(w)、615(vs)、568(m)、523(w)、466(w)、415(w)。

1.3 CPs晶体结构的测定

挑选大小合适且透明度较好的单晶样品1(0.2 mm×0.2 mm×0.2 mm)和样品2(0.2 mm×0.2 mm×0.2 mm),用Smart Apex II CCD X射线单晶衍射仪进行测试,经石墨单色器单色化的Cu K α (λ =0.154 184 nm)辐射作为衍射光源来收集CPs的晶体数据。CPs的晶体结构由SHELXS-97^[28]和SHELXL^[29]程序用直接法解出,并用理论加氢法确定氢原子的坐标,对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。表1为1和2的主要晶体数据,表2为样品1和2的主要键长键角数据。

CCDC: 2005286, 1; 2005285, 2。

2 结果与讨论

2.1 CPs的晶体结构

CP 1属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,呈一维链状结构(图1b)。在1中,1个不对称单元包含1个Zn²⁺,

表1 CPs 1和2的晶体数据

Table 1 Crystallographic data of CPs 1 and 2

CP	1	2
Empirical formula	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O ₆ Zn	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O ₆ Cu
Formula weight	519.79	517.96
Temperature / K	293(2)	173.00(10)
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
<i>a</i> / nm	0.820 85(3)	0.700 580(10)
<i>b</i> / nm	1.089 02(3)	1.815 23(3)
<i>c</i> / nm	1.282 45(3)	1.737 31(3)
α / (°)	90.006(2)	
β / (°)	92.755(2)	98.975(2)
γ / (°)	109.212(3)	
Volume / nm ³	1.081 16(6)	2.182 31(6)
<i>Z</i>	2	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.597	1.576
μ / mm ⁻¹	2.000	1.831
<i>F</i> (000)	532.0	1 060.0
2 θ range / (°)	8.6~133.192	9.746~133.15
Index ranges	$-9 \leq h \leq 9, -12 \leq k \leq 12, -15 \leq l \leq 14$	$-6 \leq h \leq 8, -17 \leq k \leq 21, -20 \leq l \leq 20$
Reflection collected	11 024	12 246
Independent reflection	3 774 ($R_{\text{int}}=0.055\ 8, R_{\sigma}=0.044\ 0$)	3 857 ($R_{\text{int}}=0.047\ 7, R_{\sigma}=0.038\ 2$)
Data, restraint, parameter	3 774, 2, 316	3 857, 0, 317
Goodness-of-fit on F^2	1.100	1.051
Final <i>R</i> indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1=0.048\ 9, wR_2=0.142\ 6$	$R_1=0.037\ 6, wR_2=0.104\ 7$
Final <i>R</i> indexes (all data)	$R_1=0.056\ 9, wR_2=0.156\ 4$	$R_1=0.039\ 8, wR_2=0.106\ 2$

表2 CPs 1和2的主要键长(nm)和键角(°)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for CPs 1 and 2

1					
Zn1—O2	0.200 9(2)	Zn1—O1	0.209 1(3)	Zn1—N2	0.210 5(3)
Zn1—O6 ⁱ	0.202 1(2)	Zn1—N1	0.215 3(3)		
O2—Zn1—O6 ⁱ	104.55(11)	O6A—Zn1—O1	91.44(11)	O1—Zn1—N2	151.49(11)
O2—Zn1—O1	101.40(10)	O6 ⁱ —Zn1—N1	156.32(12)	N2—Zn1—N1	78.18(11)
O2—Zn1—N1	98.27(11)	O6 ⁱ —Zn1—N2	89.45(10)		
O2—Zn1—N2	105.94(10)	O1—Zn1—N1	90.14(11)		
2					
Cu1—O5	0.194 38(15)	Cu1—O6	0.225 56(16)	Cu1—N2	0.202 92(18)
Cu1—O1 ⁱ	0.196 19(15)	Cu1—N1	0.203 99(17)		
O5—Cu1—O1 ⁱ	92.12(6)	O1 ⁱ —Cu1—N2	93.75(6)	N2—Cu1—N1	81.15(7)
O5—Cu1—O6	95.59(6)	O1 ⁱ —Cu1—O6	98.79(6)	N1—Cu1—O6	93.36(7)
O5—Cu1—N2	169.14(7)	O1 ⁱ —Cu1—N1	167.03(7)		
O5—Cu1—N1	91.17(7)	N2—Cu1—O6	92.53(7)		

Symmetry codes: ⁱ *x*, *y*, $-1+z$; ⁱⁱ *x*, *y*, $1+z$ for **1**; ⁱ $1-x$, $-1/2+y$, $3/2-z$; ⁱⁱ $1-x$, $1/2+y$, $3/2-z$ for **2**.

1个3,4'-oba配体,1个phen配体和1个配位水分子(图1a)。每个 Zn^{2+} 的配位数均为5,配体3,4'-oba的2个O原子(O2、O6)、1个配位水分子的O原子(O1)及1个phen配体的2个N原子(N1、N2)与 Zn^{2+} 配位,形成 $[\text{ZnO}_3\text{N}_2]$ 四方锥构型。 $\text{Zn}-\text{O}$ 的键长范围为0.200 9(2)~0.209 1(3) nm, $\text{Zn}-\text{N}$ 的键长范围为0.210 5(3)~0.215 3(3) nm, $\text{O}-\text{Zn}-\text{O}$ 键角范围为 $91.44(11)^\circ$ ~ $104.55(11)^\circ$, $\text{N}-\text{Zn}-\text{N}$ 的键角为 $78.18(11)^\circ$ 。配体3,4'-H₂oba中的2个羧基脱去氢原子,采用 $\mu_1:\eta^1\eta^0/\mu_1:\eta^1\eta^0$ 的配位方式连接2个 Zn^{2+} ,沿 c 轴方向无限延伸形成一条波浪形链状结构。配体3,4'-oba的2个苯环之间的二面角为 59.228° , $\text{Zn}-\text{Zn}$ 之间的距离为1.282 4 nm。配体phen为端基配位,2个氮原子以双齿螯合的形式与 Zn^{2+} 配位,由于其空间位阻效应阻碍了配合物向更高的维度拓展。3,4'-oba配体中羧基上未参与配位的氧原子(O5)与phen配体上的氢原子(H10)形成氢键, $\text{C}10-\text{H}10\cdots\text{O}5$ 中C10与O5距离为0.243 9 nm, $\angle\text{C}10-\text{H}10\cdots\text{O}5$

$=168.07^\circ$;其中一条链上的3,4'-oba配体中羧基上的另一个氧原子(O3)与另一条链3,4'-oba中苯环上的氢原子(H22)形成氢键, $\text{C}22-\text{H}22\cdots\text{O}3$ 中C22与O3距离为0.257 6 nm, $\angle\text{C}22-\text{H}22\cdots\text{O}3$ 为 119.41° 。由于链之间氢键的存在使一维链形成二维超分子网状结构(图1c)。

CP 2呈一维“之”字链结构,属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群(图2b)。中心金属 Cu^{2+} 为六配位,分子中每个 Cu^{2+} 分别与2个3,4'-oba配体的3个O原子(O1、O2、O5)、1个phen配体的2个N原子(N1、N2)以及配位水分子中的1个O原子(O6)配位,形成扭曲的 $[\text{CuO}_4\text{N}_2]$ 八面体构型(图2a)。其结构的1个不对称结构单元由1个 Cu^{2+} 、1个3,4'-oba配体、1个phen配体及1个配位水分子构成。在该结构中, $\text{Cu}-\text{O}$ 键长范围为0.194 38(15)~0.225 56(16) nm, $\text{Cu}-\text{N}$ 键长范围为0.202 92(18)~0.203 99(17) nm, $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ 键角范围为 $92.12(6)^\circ$ ~ $98.79(6)^\circ$, $\text{N}-\text{Cu}-\text{N}$ 键角为 $81.15(7)^\circ$ 。CP 2中配体3,4'-oba上的2个羧基分别

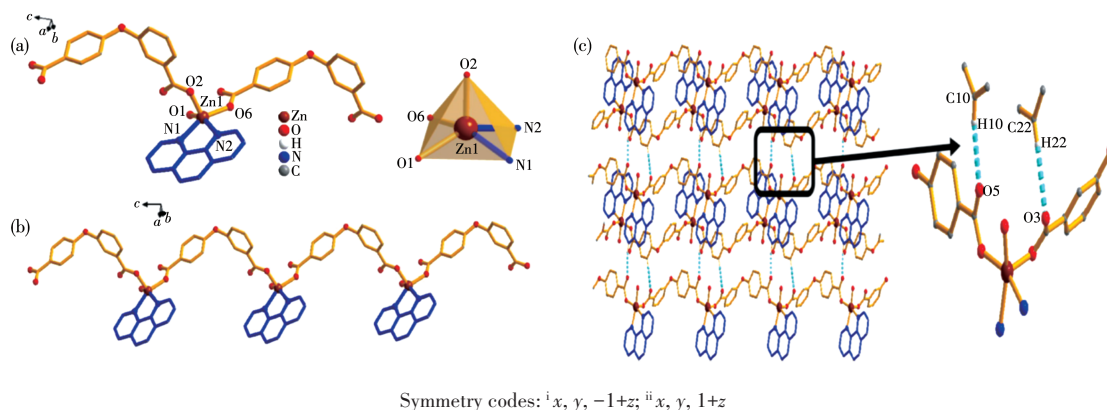


图1 CP 1的结构: (a) Zn^{2+} 的配位环境图; (b) 一维链状图; (c) 二维超分子结构图

Fig.1 Structure of CP 1: (a) coordination environment of Zn^{2+} ion; (b) 1D chain; (c) 2D supramolecular architecture

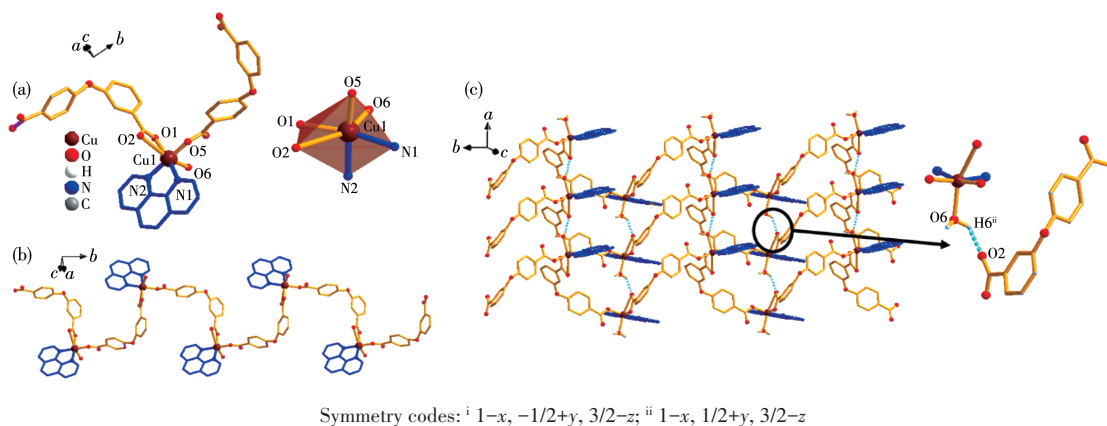


图2 CP 2的结构: (a) Cu^{2+} 的配位环境图; (b) 一维链状图; (c) 二维超分子结构图

Fig.2 Structure of CP 2: (a) coordination environment of Cu^{2+} ion; (b) 1D chain; (c) 2D supramolecular architecture

以单齿和双齿螯合的配位方式连接2个Cu²⁺,沿*b*轴形成一维“之”字链结构(图2b),Cu²⁺…Cu²⁺…Cu²⁺之间形成的角度为92.704°,Cu²⁺…Cu²⁺的距离为1.254 3 nm。3,4'-oba配体的2个苯环之间的二面角为50.979°。配体phen以双齿螯合的形式与Cu²⁺配位。来自3,4'-oba配体中羧基上参与配位的O2原子和与配位水分子中的H6ⁱⁱ原子形成氢键(O6—H6ⁱⁱ…O2),O6与O2距离为0.274 4 nm,∠O6—H6ⁱⁱ…O2=134.406°。该氢键连接一维链而形成二维超分子网状结构(图2c)。

2.2 CP 1的荧光性质

室温下,在激发波长310、272和321 nm下分别测试了CP 1和配体phen及3,4'-H₂oba的固态发射光谱(图3)。样品1在379 nm处得到最大发射峰。分别在362和344 nm处观察到phen配体和3,4'-oba配体的最强发射峰。将1的发射光谱与配体的发射

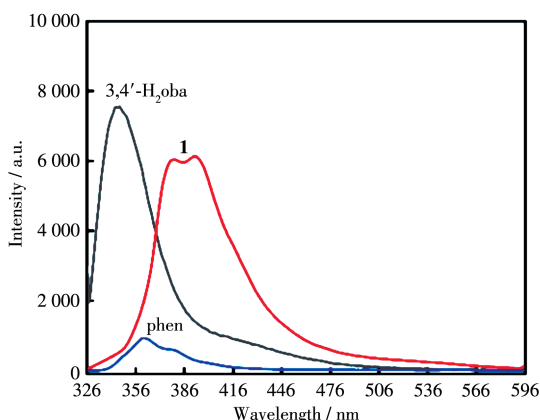


图3 配体phen、3,4'-H₂oba和CP 1的发射光谱
Fig.3 Emission spectra of ligands phen, 3,4'-H₂oba and CP 1

光谱进行比较,可以发现1的最强发射峰的位置发生了红移。由于CP 1中金属Zn²⁺是d¹⁰电子构型,因此该配合物主要表现为配体内部的电子辐射跃迁所产生的荧光发射,属于配体内部的π*-π电子跃迁。

2.3 CP 1的荧光传感

2.3.1 CP 1在不同溶剂中的发光性能

为了探究CP 1在不同溶剂中的发光性质,将3 mg样品1分散在3 mL常见的普通溶剂(水、丙酮、二氯甲烷、甲醇、乙醇、DMF、DMSO、乙腈、三氯甲烷和乙酸乙酯)中,超声处理形成稳定悬浮液,在310 nm激发波长下测得发射光谱。结果表明不同的溶剂对1的荧光强度存在不同的影响。其中1在水中的荧光最强,在三氯甲烷、乙酸乙酯、DMSO和乙腈等几种溶剂中表现出中等发射强度(图4a)。但1在丙酮溶剂中的荧光几乎消失,说明丙酮对1的发光具有猝灭效应(图4b),因而CP 1可以作为检测丙酮分子的荧光传感器。

2.3.2 CP 1对丙酮分子的荧光传感

为了进一步探究丙酮分子对CP 1荧光强度的影响,向1的水溶液中加入丙酮进行荧光滴定实验,每次滴加10 μL的丙酮,并监测体系在379 nm处的荧光强度。如图5a所示,当丙酮的体积从0 μL逐渐增加时,可以观察到1的荧光强度逐渐降低。当将280 μL的丙酮加入到1的水溶液中,其荧光猝灭效率(QE=(I₀-I)/I₀×100%)为59.8%。如图5b所示,1的发光逐渐减弱,随丙酮的含量(体积分数)增加而逐渐降低,且1的荧光强度与所加丙酮的体积分数呈一定的线性关系(图5c),其线性方程为(I₀-I)/I=

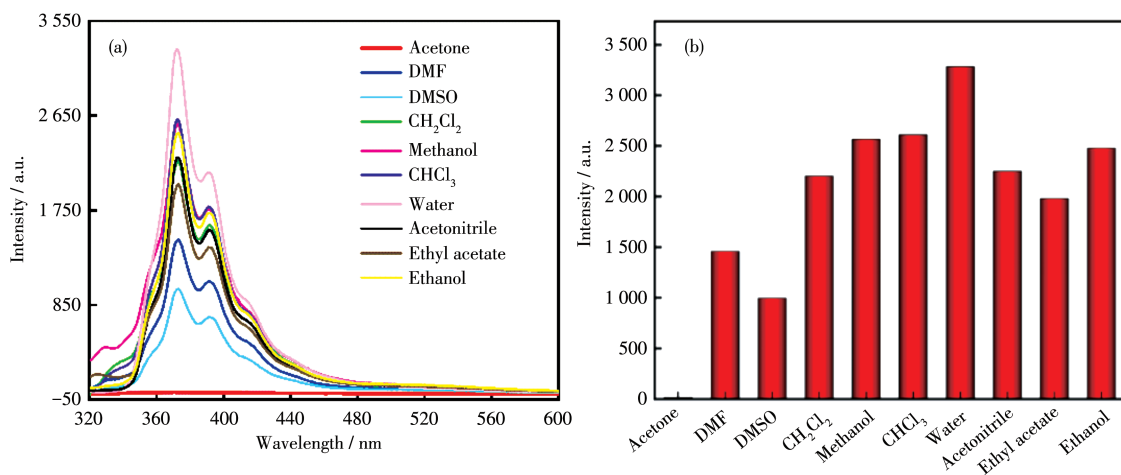


图4 (a) CP 1分散在不同溶剂中的发射光谱; (b) CP 1在不同溶剂中的荧光强度

Fig.4 (a) Emission spectra of CP 1 dispersed in different solvents; (b) Fluorescence intensities of CP 1 in different solvents

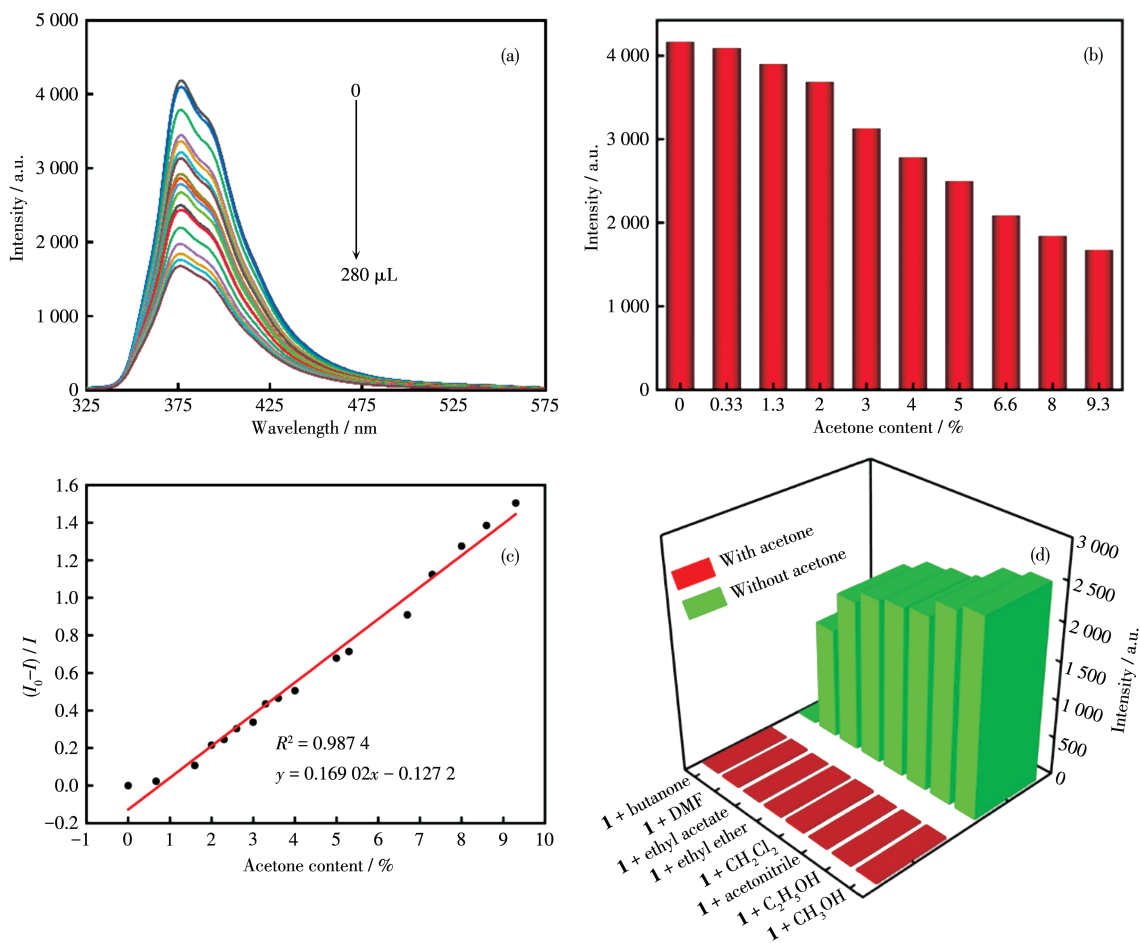


图5 (a) CP **1** 水溶液加入不同体积的丙酮后的荧光光谱; (b) CP **1** 在不同体积分数的丙酮中的荧光强度; (c) CP **1** 的荧光强度和不同体积分数的丙酮的线性关系; (d) 有和没有丙酮时 CP **1** 在不同干扰溶剂中的荧光强度

Fig.5 (a) Fluorescence spectra of CP **1** aqueous solution after adding different volumes of acetone; (b) Fluorescence intensity of CP **1** in different volume fractions of acetone; (c) Linear relationship between fluorescence intensity of CP **1** and different volume fractions of acetone; (d) Fluorescence intensity of CP **1** in different interfering solvents with and without acetone

$K\varphi_{\text{acetone}}$ (I_0 和 I 分别为添加丙酮之前和之后的荧光强度, φ_{acetone} 为水中丙酮的体积分数, K 为线性方程的斜率), 线性相关系数 R^2 为 0.987 4。根据相关文献^[30], **1** 对丙酮的检测限可用公式 $\text{LOD}=3\sigma/K$ (σ 为空白水溶液中 **1** 的 5 个重复发光测量的标准偏差, K 为线性方程的斜率) 进行计算, 其结果为 1.597‰, 说明 **1** 可在低浓度范围内检测丙酮。

为了探究 **1** 是否可以选择性检测丙酮分子, 将 3 mg 样品 **1** 分别浸入不同的有机溶剂中(乙酸乙酯、乙醇、甲醇、丁酮、二氯甲烷等), 再分别加入等量的丙酮分子进行抗干扰实验。如图 5d 所示, 发现除丁酮会使 **1** 荧光猝灭以外, 向含有乙酸乙酯、乙醇、甲醇、DMF 等有机溶剂的 **1** 的溶液中加入丙酮都会使

1 的发光减弱, 表明丙酮可以使 **1** 的荧光猝灭, 其猝灭机制可能是由于丙酮分子的竞争性吸收削弱了 CP **1** 的发光^[31-32]。

2.3.3 CP **1** 对 Tb^{3+} 离子的荧光传感

由于 CP **1** 在水中的荧光较强, 我们进一步探讨了 **1** 在水溶液中对镧系金属离子的荧光传感。分别称取 3 mg 样品 **1** 置于 3 mL 的镧系金属盐溶液中, 超声处理形成一系列 $\text{Ln}^{3+}@\text{1}/\text{H}_2\text{O}$ 的稳定溶液 ($\text{Ln}=\text{Sm}$ 、 Eu 、 Tb 、 Dy , $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 在室温下记录了它们的荧光发射光谱。如图 6a 所示, 在 $\text{Tb}^{3+}@\text{1}/\text{H}_2\text{O}$ 体系的发射光谱中, 在 475~600 nm 范围内出现了 3 个明显尖锐的荧光发射峰, 分别对应于 $^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_6$ (492 nm)、 $^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_5$ (549 nm)、 $^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_4$ (588 nm) 的电子跃迁。用 254

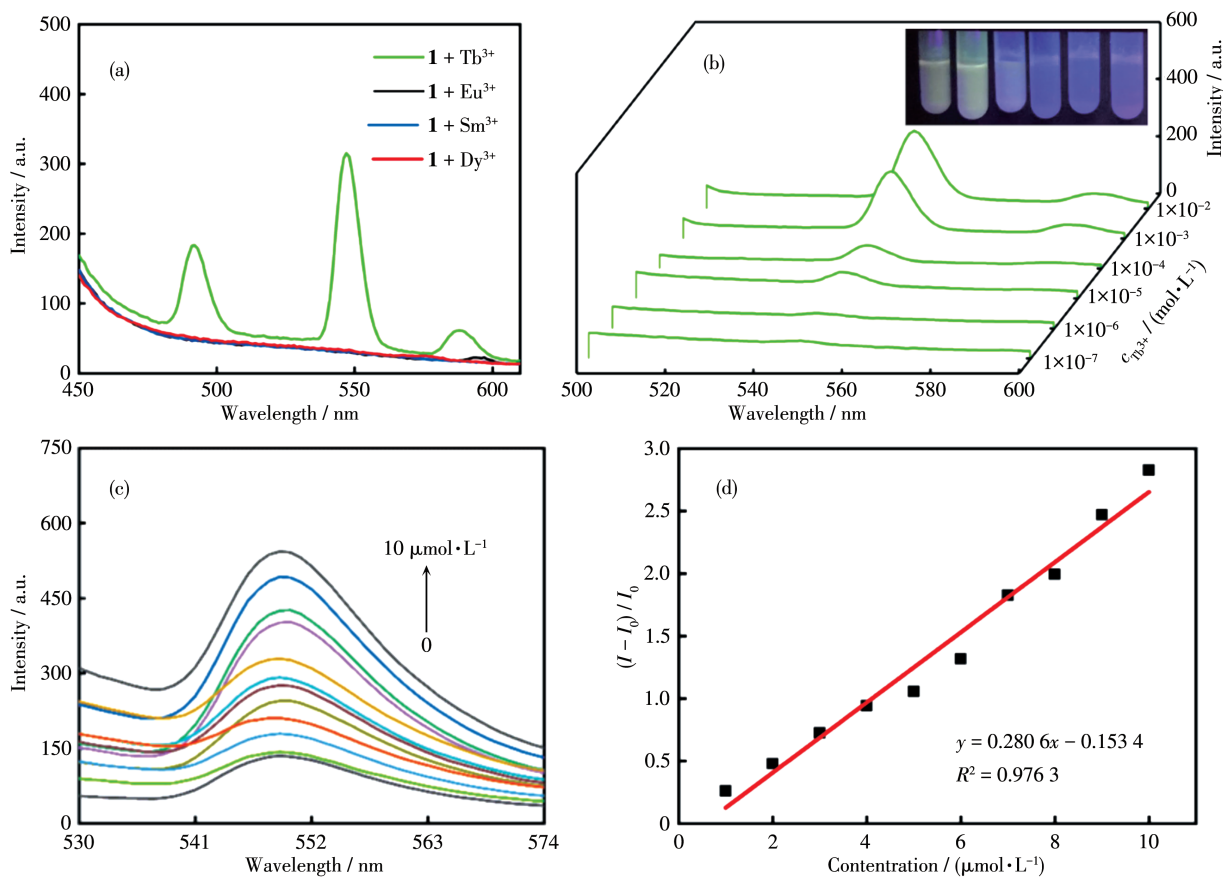


图6 (a) Ln³⁺@1/H₂O溶液的荧光光谱; (b、c) 不同浓度Tb³⁺@1/H₂O溶液的荧光光谱; (d) CP 1的荧光强度和Tb³⁺浓度的线性关系

Fig.6 (a) Fluorescence spectra of Ln³⁺@1/H₂O solution; (b, c) Fluorescence spectra of Tb³⁺@1/H₂O solution with different concentrations; (d) Linear relationship between fluorescence intensity of 1 and concentration of Tb³⁺

nm的紫外灯照射Tb³⁺@1/H₂O溶液,可以清楚地观察到亮绿色的荧光。然而在Ln³⁺@1/H₂O(Ln=Sm、Eu、Dy)体系的发射光谱中并没有出现明显的特征荧光发射。由此可见1可以作为检测Tb³⁺离子的传感器。进一步探究了不同Tb³⁺离子浓度下体系的荧光性能变化。图6b和6c所示为常温下1在不同浓度的Tb³⁺离子溶液中的荧光强度,从图中可以看出,Tb³⁺离子在549 nm处的特征荧光强度随Tb³⁺离子浓度的增大而增强,并且成一定的线性关系(图6d),相关系数 R^2 为0.976 3,通过公式 $(I-I_0)/I=Kc_m(I_0$ 和 I 分别为添加Tb³⁺离子之前和之后的荧光强度, c_m 为Tb³⁺离子的浓度, K 为线性方程的斜率)和公式 $LOD=3\sigma/K$ (σ 为5次空白试验的标准误差)计算出1对Tb³⁺离子的检出限为6.08 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,表明CP 1可以用于检测金属Tb³⁺离子。

为了进一步探究1是否可以选择性检测金属Tb³⁺离子,将Tb³⁺@1/H₂O溶液中加入其他金属离子

(Dy³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Cu²⁺、Co²⁺、K⁺、Ni²⁺、Ag⁺和Zn²⁺, 0.01 mol·L⁻¹)超声处理并形成稳定的溶液,老化3 d后在310 nm的激发波长下测得荧光发射光谱。如图7a所示,当在该体系加入其他金属离子时,1的荧光强度变化很小,其他金属离子的加入不会对Tb³⁺的检测造成干扰,其荧光光谱中依旧可以显示出Tb³⁺离子的特征峰(图7b),表明1可以选择性检测Tb³⁺离子,原因可能是由于镧系Tb³⁺离子因 $f-f$ 轨道跃迁禁阻只能发射出微弱的特征荧光,而在Tb³⁺@1/H₂O体系中,1激发所吸收的能量可以高效地转移和传递到吸附在1表面的Tb³⁺离子;当Tb³⁺离子由激发态回到基态时,能量以光的形式释放,从而表现出明亮的绿色荧光。说明1可以充当一种“天线”,敏化Tb³⁺离子,使其表现出特征荧光^[33]。

2.4 CP 1作为荧光传感器的可重复性和稳定性

高稳定性和可重复利用的荧光传感器材料有着较高的利用价值,因此我们对CP 1的稳定性和可

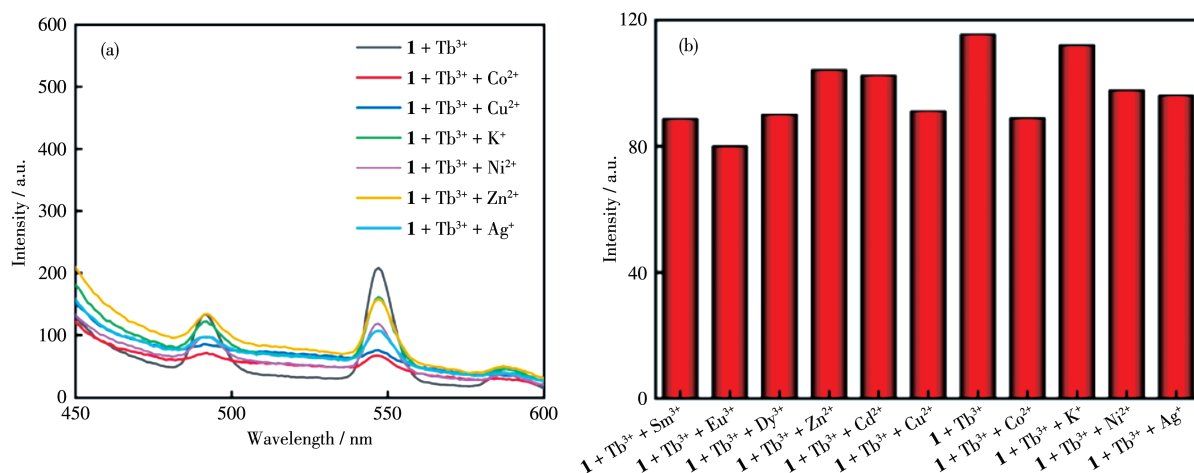


图7 (a) Tb@1/H₂O 溶液中分别加入其他金属离子(Cu²⁺、Co²⁺、K⁺、Ni²⁺、Ag⁺、Zn²⁺)后的荧光光谱;

(b) Tb@1/H₂O 悬浮液中分别加入其他金属离子后的荧光强度

Fig.7 (a) Fluorescence spectra of Tb@1/H₂O suspension after addition of other metal ions (Cu²⁺, Co²⁺, K⁺, Ni²⁺, Ag⁺, Zn²⁺);

(b) Fluorescence intensity of Tb@1/H₂O suspension after addition of other metal ions

重复利用性作了进一步的研究。如图8a所示,将 Tb³⁺@1/H₂O 体系经过离心回收并干燥,经过4次重复荧光实验后,发现重新回收的样品1荧光强度变化很小,表明在该样品表面附着的铜系离子经过简

单的润洗之后,能够脱离样品。通过XRD表征,发现1的骨架结构与原来的结构依旧保持一致(图8b),说明1具有较高的稳定性。实验结果说明CP 1能被重复使用于敏化 Tb³⁺ 离子的荧光发射。

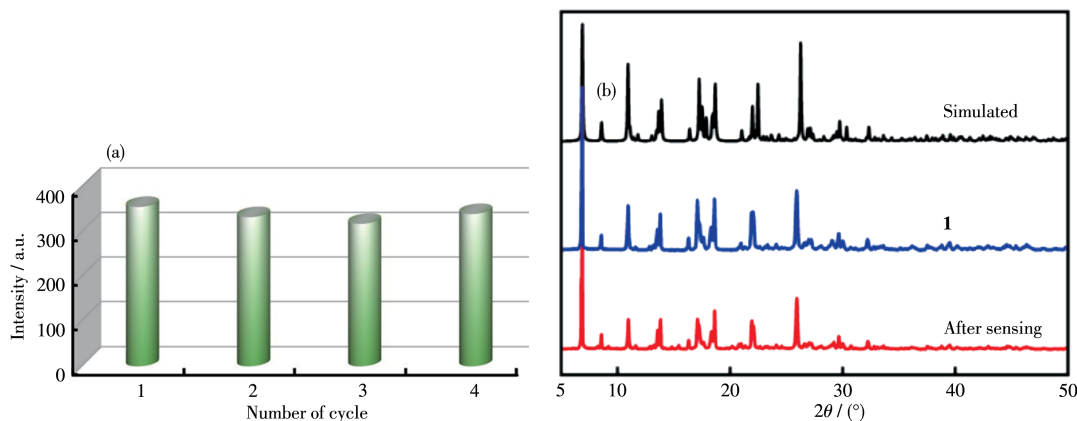


图8 (a) CP 1 在水中 Tb³⁺ 的敏化发光循环实验; (b) 荧光传感 Tb³⁺ 后 CP 1 的 XRD 图

Fig.8 (a) Cyclic experiment of luminescence sensitization of CP 1 to Tb³⁺ in water; (b) XRD patterns of CP 1 after fluorescence sensing Tb³⁺

2.5 CPs 的热重分析

以高纯度 Al₂O₃ 粉末作为参比,在氮气气氛下以 10 °C·min⁻¹ 的恒定升温速率在室温至 800 °C 范围内测定 CPs 1 和 2 的热重曲线。如图9所示,1 和 2 分别在 300 和 250 °C 左右开始出现质量损失,说明 1 和 2 先失去全部的配位水分子,其实际失重率分别为 3.46% 和 3.47%,理论失重率分别为 3.32% 和 4%。随着温度的升高,1 和 2 分别在 420 和 440 °C 有明显

的质量损失,对应配合物中 3,4'-oba 配体的热分解过程,其实际失重率分别为 46.94% 和 45.72%,理论失重率分别为 46.17% 和 46.34%。当温度分别达到 550 和 590 °C 时曲线较平滑,说明 1 和 2 热分解完毕,1 和 2 的残余物质分别为 ZnO 和 CuO,其实际失重率分别为 83.35% 和 84.03%,理论失重率分别为 84.23% 和 83.52%,2 种 CPs 均显示了良好的热稳定性。

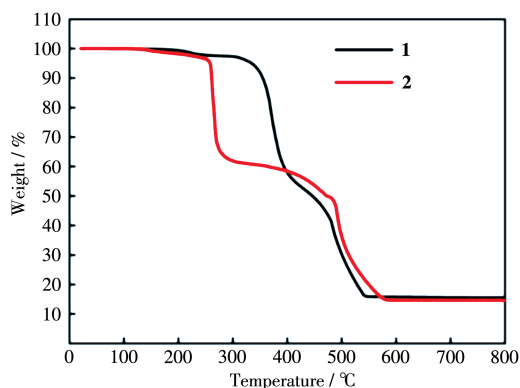


图9 CPs 1和2的热重曲线

Fig.9 Thermogravimetric curves of CPs 1 and 2

3 结 论

选择3-(4'-羧基-苯氧基)苯甲酸(3,4'-H₂oba)为主配体,菲咯啉(phen)为辅助配体,与过渡金属盐Zn(NO₃)₂·6H₂O和Cu(NO₃)₂·3H₂O通过水热反应合成了2个新的配位聚合物(CPs):[Zn(3,4'-oba)(phen)(H₂O)]_n (1)和[Cu(3,4'-oba)(phen)(H₂O)]_n (2)。CP 1为一维直链结构,而CP 2为“之”字链结构,它们均具有较高的热稳定性。CP 1可以发出强的荧光,其发光归因于配体内部的 π^* - π 跃迁。探讨了1在不同溶剂及含不同镧系金属离子的水溶液中的荧光性质。基于丙酮分子对1的荧光猝灭以及1对镧系金属Tb³⁺离子的荧光敏化,说明1可用于检测丙酮分子和Tb³⁺离子,并且具有良好的可重复性和稳定性。

参考文献:

- [1] Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K, Houk R J T. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**:1330-1352
- [2] Sorace L, Benelli C, Gatteschi D. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**,**40**:3092-3104
- [3] Xu N, Zhang Q H, Zhang G A. *Dalton. Trans.*, **2019**,**48**:2683-2691
- [4] Fan L M, Fan W L, Li B, Zhao X, Zhang X T. *CrystEngComm*, **2015**, **17**:9413-9422
- [5] Huang Y B, Liang J, Wang X S, Cao R. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,**46**:126-157
- [6] Reddy G R, Balasubramanian S. *RSC Adv.*, **2015**,**5**:53979-53987
- [7] Shah M S, Tsapatsis M, Siepmann J I. *Chem. Rev.*, **2017**,**117**:9755-9803
- [8] Wales D J, Grand J, Ting V P, Burke R D, Edler K J, Bowen C R,

- Mintova S, Burrows A D. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**,**44**:4290-4321
- [9] Xu G J, Meng Z S, Liu Y Z, Guo X J, Deng K M, Lu R F. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**,**44**:6702-6708
- [10] Coronado E, Espallargas G M. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**,**42**:1525-1539
- [11] Ghosh R, Asha K S, Pratik S M, Datta A, Nath R, Mandal S. *RSC Adv.*, **2014**,**4**:21195-21200
- [12] Liu K, Zhang X J, Meng X X, Shi W, Cheng P, Powell A K. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**,**45**:2423-2439
- [13] Kreno L E, Leong K, Farha O K, Allendorf M, Van Duyne R P, Hupp J T. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**:1105-1125
- [14] Lin Y N, Zhang X P, Chen W J, Shi W, Cheng P. *Inorg. Chem.*, **2017**, **56**:11768-11778
- [15] Zhang Y M, Yuan S, Day G, Wang X, Yang X Y, Zhou H C. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**,**354**:28-45
- [16] Bétard A, Fischer R A. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**:1055-1083
- [17] Bradshaw D, Garai A, Huo J. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41**:2344-2381
- [18] Hao J M, Yu B Y, Hecke K V, Cui G H. *CrystEngComm*, **2015**, **17**: 2279-2293
- [19] He J, Sun S S, Zhou Z, Yuan Q P, Liu Y H, Liang H. *Dalton. Trans.*, **2019**,**48**:2077-2085
- [20] Marmier M, Wise M D, Holstein J J, Pattison P, Schenk K, Solari E, Scopelliti R, Severin K. *Inorg. Chem.*, **2016**,**55**:4006-4015
- [21] Batten S R, Champness N R, Chen X M, Garcia-Martinez J, Kitagawa S, Öhrström L, O'Keeffe M, Suh M P, Reedijk J. *CrystEngComm*, **2012**,**14**:3001-3004
- [22] Qin X D, Yang W T, Yang Y H, Gu D X, Guo D Y, Pan Q H. *Inorg. Chem.*, **2020**,**59**:9857-9865
- [23] Qu X L, Yan B. *J. Mater. Chem. C*, **2020**,**8**:9427-9439
- [24] Qu X L, Yan B. *Inorg. Chem.*, **2020**,**59**:15088-15100
- [25] Zhang W, Wang X, Li P, Zhang W, Wang H, Tang B. *Anal. Chem.*, **2020**,**92**:8952-8958
- [26] Das P, Mandal S K. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2020**,**3**:9480-9486
- [27] Tian X M, Yao S L, Qiu C Q, Zheng T F, Chen Y Q, Huang H, Chen J L, Liu S J, Wen H R. *Inorg. Chem.*, **2020**,**59**:2803-2810
- [28] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [29] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [30] Chai H M, Ren Y X, He H B, Wang Z X, Zhang Y Z, Gao L J. *J. Solid State Chem.*, **2019**:162-167
- [31] Wang J, Wang J R, Li Y, Jiang M, Zhang L W, Wu P Y. *New J. Chem.*, **2016**,**40**:8600-8606
- [32] 李佳佳, 宋爽, 马豆, 乔丽, 谷怡, 钱风云, 李夏. *无机化学学报*, **2015**,**31**(4):717-724
- LI J J, SONG S, MA D, QIAO L, GU Y, QIAN F Y, LI X. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2015**,**31**(4):717-724
- [33] Min J, Qu X L, Yan B. *Sens. Actuators B*, **2019**:126985