

含共轭三烯吡啶配体的配位聚合物的合成、结构及荧光性质

王 鑫 王梦凡 张敏杰 曹 晨 牛 政* 郎建平*

(苏州大学材料与化学化工学部,苏州市资源分子精准转化重点实验室,苏州 215123)

摘要: 将1,6-双(4-吡啶基)-1,3,5-己三烯(bphte)和镉盐分别与2种羧酸配体(2,5-二呋喃二甲酸(2,5-H₂FDC)及1,3,5-均苯三甲酸(1,3,5-H₃BTC))进行溶剂热反应,得到2个配位聚合物:[Cd(2,5-FDC)(bphte)(H₂O)]_n (**1**)和[Cd(1,3,5-HBTC)(bphte)]_n (**2**)。对配合物**1**和**2**分别进行了元素分析、红外光谱、单晶X射线衍射、粉末X射线衍射和热重分析表征。配合物**1**具有spl拓扑结构的三维互穿超分子框架,而配合物**2**是由bphte配体交叉连接一维链[Cd₂(1,3,5-HBTC)₂]_n形成的三维结构。配合物**1**和**2**在固态时表现出不同的荧光性质。配合物**2**遇到水溶液中Fe³⁺会发生荧光猝灭,因此以其作为荧光探针对水溶液中Fe³⁺进行了选择性荧光检测,它对Fe³⁺的检测限可达到0.013 μmol·L⁻¹。这种荧光猝灭过程可归因于Fe³⁺离子的吸收带与配合物**2**的激发带之间存在部分重叠。

关键词: 配位聚合物; 共轭三烯吡啶配体; 晶体结构; 荧光探针

中图分类号: O614.24² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)09-1771-10

DOI: 10.11862/CJIC.2022.197

Synthesis, Structure, and Luminescence Properties of Coordination Polymers Containing Conjugated Triene Pyridine Ligands

WANG Xin WANG Meng-Fan ZHANG Min-Jie CAO Chen NIU Zheng* LANG Jian-Ping*

(Suzhou Key Laboratory of Precision Transformation of Resource Molecules, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

Abstract: Solvothermal reactions of the conjugated triene pyridine ligand 1,6-bis(4-pyridyl)-1,3,5-hexatriene (bphte) and Cd(II) salts in the presence of auxiliary carboxylic acid ligands (2,5-furandicarboxylic acid (2,5-H₂FDC) and 1,3,5-trimesic acid (1,3,5-H₃BTC)) gave rise to two coordination polymers [Cd(2,5-FDC)(bphte)(H₂O)]_n (**1**) and [Cd(1,3,5-HBTC)(bphte)]_n (**2**), respectively. Both complexes were characterized by elemental analysis, IR, single-crystal X-ray diffraction, powder X-ray diffraction, and thermogravimetric analysis. Complex **1** has a 3D framework with an spl topological structure, while complex **2** holds another 3D architecture formed by bridging 1D [Cd₂(1,3,5-HBTC)₂]_n chains via bphte ligands. Both complexes exhibited luminescence emission in the solid state. Complex **2** showed an emission quenching phenomenon in Fe³⁺ aqueous solution, and thus was used as an excellent fluorescence probe to selectively detect Fe³⁺ in water with a low detection limit of 0.013 μmol·L⁻¹. The above emission quenching mechanism is likely due to the overlap between the absorption band of the Fe³⁺ ion and the excitation band of **2**. CCDC: 2168533, **1**; 2168532, **2**.

Keywords: coordination polymers; conjugated triene pyridine ligand; crystal structures; luminescent probe

收稿日期:2022-04-30。收修改稿日期:2022-05-23。

国家自然科学基金(No.21531006,21773163)、苏州市资源分子精准转化重点实验室(No.SZS201905)资助。

*通信联系人。E-mail:zhengniu@suda.edu.cn,jplang@suda.edu.cn

0 引言

铁是人体内一种重要的微量元素,对人体健康的维持起着不可忽视的作用,但人体摄入过量的铁元素会对血液、心脏和骨骼造成严重伤害^[1]。此外,铁离子的检测在生命科学、医学、药理学和环境科学等方面具有重要意义^[2-3]。因此,开发高效的传感器以快速、准确地检测铁离子对于人类健康和环境保护有重要的意义^[4-5]。在已建立的各种检测方法中,荧光检测技术因其使用方便、成本低而被广泛应用于水溶液中有害离子和分子的检测^[6-7]。

配位聚合物(coordination polymers, CPs)是一类由金属离子或团簇单元与有机配体结合构筑而成的结构精确可调的材料^[8-11]。由于其结构的可控性,配位聚合物在能量储存/转换^[12-16]、有机催化^[17-18]、气体吸附/分离^[19-21]、污染处理^[4,22-24]、化学传感^[25-27]和药物递送^[28]等方面得到了广泛的应用。一些配位聚合物由于具有荧光选择性响应的特性,已被用于无机阴离子或金属阳离子等的荧光检测^[29-31]。例如,含二(2-吡啶基)-(4-(2-吡啶基-乙烯基)苯基)胺配体的Ni基配位聚合物利用荧光猝灭的方式高选择性地检测水中的Cr₂O₇²⁻和CrO₄²⁻^[32]。

我们用共轭三烯吡啶配体1,6-双(4-吡啶基)-1,3,5-己三烯(bphte,图1)和Cd(II)盐,在溶剂热条件下分别与2个辅助羧酸配体(2,5-二呋喃二甲酸(2,5-H₂FDC)及1,3,5-均苯三甲酸(1,3,5-H₃BTC))反应,得到2个配位聚合物[Cd(2,5-FDC)(bphte)(H₂O)]_n(1)和[Cd(1,3,5-HBTC)(bphte)]_n(2)。单晶X射线结构分析

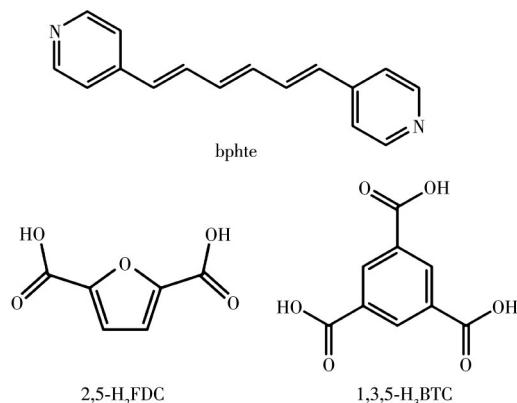


图1 共轭三烯吡啶配体(bphte)和两个辅助羧酸配体(2,5-H₂FDC、1,3,5-H₃BTC)的结构

Fig.1 Structures of conjugated triene pyridine ligand (bphte) and two auxiliary carboxylic acid ligands (2,5-H₂FDC, 1,3,5-H₃BTC)

表明配合物1和2具有2种不同三维结构。固体1和2在室温时显示出一定的荧光响应,配位聚合物2可作为荧光探针对水溶液中Fe³⁺离子进行选择性的荧光检测。下面将介绍对配合物1和2的溶剂热合成、结构表征和荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

配体bphte根据文献方法制备^[33]。所用的其它化学试剂和药品均直接从试剂公司购买并且未做进一步纯化处理。元素分析(C,H,N)是在Carlo-Erba CHNO-S分析仪上进行。红外光谱在型号为NicoletiS-10的红外光谱仪上使用KBr压片测定。热重分析(TGA)在TA SDT-600热重分析仪上进行(N₂氛围,加热速率为10 °C·min⁻¹)。粉末X射线衍射(PXRD)在PANalytical X'PertPRO MPD(PW3040/60)粉末X射线衍射仪(Cu K α , $\lambda=0.154\text{ }06\text{ nm}$)上进行,测试电压为40 kV,测试电流为15 mA,扫描范围(2θ)为3°~50°。紫外可见吸收光谱在VarianCary-50光谱仪上测试得到。荧光光谱是在HORIBA PTI QuantaMaster 40荧光光谱仪上得到。

1.2 配位聚合物的合成

1.2.1 配位聚合物[Cd(2,5-FDC)(bphte)(H₂O)]_n(1)的合成

将bphte(4 mg, 0.017 mmol)、CdSO₄·8/3H₂O(10 mg, 0.039 mmol)和2,5-呋喃二甲酸(3 mg, 0.019 2 mmol)装入硬质玻璃管中,再加入1.2 mL DMF、H₂O和MeCN混合溶剂(体积比为1:2:1)。将玻璃管封装好后放入烘箱中,以10 °C·min⁻¹升温速率升至130 °C并保持恒温加热12 h,然后以5 °C·min⁻¹的降温速率降至室温,得到黄色块状晶体1。收集晶体,用乙醇洗涤数次后室温干燥,产率为63.2%(基于bphte计算)。元素分析(C₂₂H₁₈CdN₂O₆)的理论值(%):C 50.67, H 3.47, N 5.41;实验值(%):C 50.75, H 3.55, N 5.36。IR(KBr压片, cm⁻¹): 3 425(w), 1 605(s), 1 568(m), 1 429(w), 1 364(m), 1 216(w), 1 018(m), 996(w), 879(w), 810(m), 822(m), 783(m), 646(w), 542(w), 535(w)。

1.2.2 配位聚合物[Cd(1,3,5-HBTC)(bphte)]_n(2)的合成

将bphte(4.6 mg, 0.02 mmol)、Cd(NO₃)₂·4H₂O(17.9 mg, 0.058 mol)和1,3,5-均苯三甲酸(5.7 mg, 0.027 mmol)装入硬质玻璃管中,再加入1.2 mL DMF、H₂O和MeCN的混合溶剂(体积比为1:2:1)。

将玻璃管封装好后放入烘箱中,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率升至 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持恒温加热12 h,然后以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的降温速率降至室温,得到黄色块状晶体**2**。用乙醇洗涤数次后室温干燥,产率56.3%(基于bpht计算)。元素分析($\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cd}$)的理论值(%):C 54.12,H 3.27,N 5.05;实验值(%):C 54.42,H 3.15,N 4.92。IR(KBr压片, cm^{-1}):3 439(w),1 685(m),1 605(s),1 555(s),1 430(m),1 374(m),1 297(s),1 215(w),1 011(m),952(w),868(w),808(m),800(m),758(m),702(w),640(w),540(m),536(w)。

1.3 单晶X射线衍射分析

用于X射线单晶衍射的晶体通过上述方法直接制备得到。配合物**1**和**2**的单晶衍射数据均由

Bruker APEX - II CCD 衍射仪,采用 Mo $K\alpha(\lambda=0.071\ 073\ \text{nm})$ 的强化X射线收集得到,测试温度为120 K。配合物**1**和**2**的衍射数据以及晶胞参数通过Bruker APEX II软件中SAINT程序还原得到^[34],它们的衍射数据都经过了multi-scan吸收校正。它们的晶体结构都是在OLEX2软件上利用SHELXL-2018程序直接解析得到的,并通过全矩阵最小二乘法进行了修正^[35]。所有非氢原子均采用各向异性修正,有机配体上的氢原子均根据合理的几何位置进行理论加氢得到。表1列出了配合物**1**和**2**的主要晶体学数据和结构精修参数。

CCDC:2168533,1;2168532,2。

表1 配合物**1**和**2**的主要晶体学数据以及结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for complexes **1** and **2**

Parameter	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{CdN}_2\text{O}_6$	$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{CdN}_2\text{O}_6$
Formula weight	518.78	554.81
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{I}$	$P\bar{I}$
a/nm	0.779 82(2)	0.687 16(2)
b/nm	0.993 56(3)	1.034 00(3)
c/nm	1.455 67(4)	1.668 24(5)
$\alpha/({}^{\circ})$	98.608 0(10)	102.045 0(10)
$\beta/({}^{\circ})$	90.274 0(10)	100.692 0(10)
$\gamma/({}^{\circ})$	105.897 0(10)	102.165 0(10)
V/nm^3	1.071 25(5)	1.100 06(6)
Z	2	2
$D_e/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.608	1.675
μ/mm^{-1}	1.060	1.039
$F(000)$	520.0	556.0
Total reflection	28 631	24 393
Unique reflection	4 923	5 066
R_{int}	0.060 0	0.072 5
$R_1^a, wR_2^b [I>2\sigma(I)]$	0.024 2, 0.059 9	0.031 5, 0.062 6
R_1, wR_2 (all data)	0.029 0, 0.063 7	0.044 4, 0.069 7
GOF ^c	1.066	1.044

^a $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$; ^b $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$; ^c GOF = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$, where n =number of reflections and p =total number of parameters refined.

1.4 配合物**2**对 Fe^{3+} 离子的选择性荧光检测

将配合物**2**的粉晶样品(2 mg)研磨成粉末,并分散在去离子水中(2 mL),超声2 h,形成均匀的悬浊液。将金属硝酸盐 $\text{M}(\text{NO}_3)_n$ ($\text{M}^{n+}=\text{Na}^+,\text{Zn}^{2+},\text{Ni}^{2+},\text{Mn}^{2+},\text{Cu}^{2+},\text{Co}^{2+},\text{Ba}^{2+},\text{Pb}^{2+},\text{Al}^{3+},\text{Cr}^{3+},\text{Fe}^{3+}$)或者阴离子的钾

盐 $\text{K}_m\text{X}(\text{X}^{m-}=\text{I}^-,\text{F}^-,\text{CN}^-,\text{MnO}_4^-,\text{S}_2\text{O}_8^{2-},\text{CO}_3^{2-},\text{PF}_6^-,\text{BrO}_3^-,\text{IO}_3^-,\text{IO}_4^-,\text{HPO}_4^{2-},\text{PO}_4^{3-},\text{H}_2\text{PO}_4^-,\text{CrO}_4^{2-},\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ 的水溶液(1 mmol·L⁻¹,2 mL)加入到上述均匀的悬浊液中,在常温下混合均匀,然后在荧光光谱仪上对各悬浊液的荧光性质进行测试。

2 结果与讨论

2.1 合成与结构表征

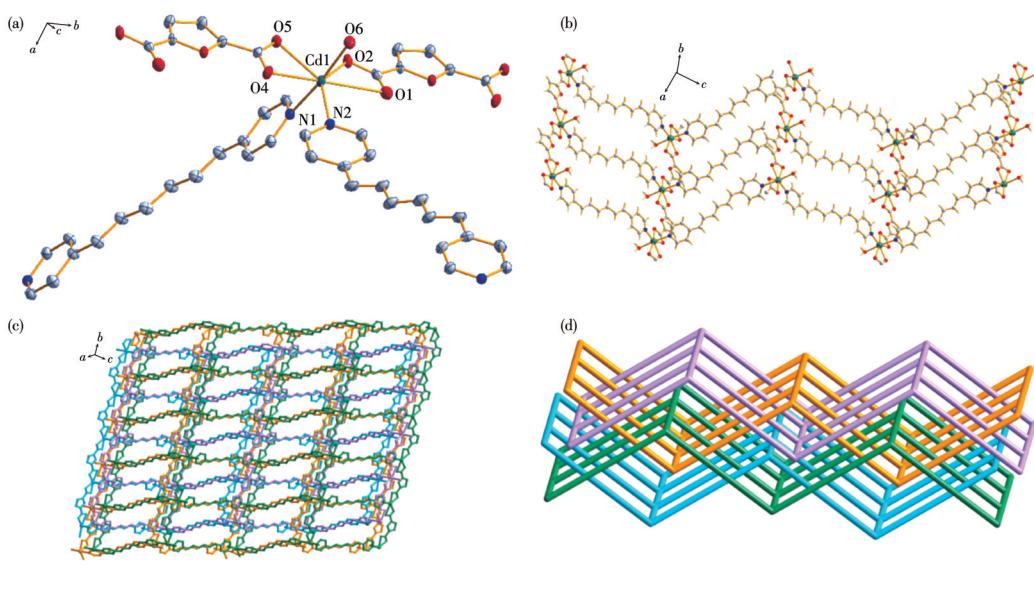
在体积比为1:2:1的DMF、H₂O和MeCN混合溶剂体系中,配体bphte与CdSO₄·8/3H₂O和Cd(NO₃)₂·4H₂O分别与2种辅助有机羧酸(2,5-H₂FDC和1,3,5-H₃BTC)以近似1:2:1的物质的量之比混合,在130℃溶剂热条件下反应12 h,分别得到了配合物**1**和**2**的晶体,产率分别是63.2%和56.3%(基于bphte计算)。如果改变这3种组分的物质的量之比或在130℃以下或以上的温度进行反应,都无法得到配合物**1**和**2**。配合物**1**和**2**在水和空气中均可保持良好的稳定性,并且不溶于常见的有机溶剂,如甲醇、乙醇、乙腈和二氯甲烷等。配合物**1**和**2**的元素分析的测试值均与按照其化学式计算的理论值一致。配合物**1**和**2**的红外谱图在1605~1609 cm⁻¹处均有一个很强的单峰,这是配体bphte中C=C键的伸缩振动引起的;在1364~1374 cm⁻¹处的峰是羧酸中C—O键的伸缩振动引起的;810 cm⁻¹处的峰是苯环中C—H键的弯曲振动引起的(图S1, Supporting information)。配合物**1**和**2**的PXRD图与其对应单晶X射线衍射数据的模拟结果吻合较好,说明它们的样品均具有较高的相纯度(图S2)。配合物**1**和**2**的TGA结果显示,配合物**1**和**2**的稳定温度分别是在270和400℃左右。配合物**1**在180℃的质量损

失(约3.09%)归因于结构中的一个配位水分子的失去(图S3)。

2.2 配位聚合物**1**和**2**的晶体结构

配合物**1**的晶体结构属于三斜晶系P1}空间群,其不对称单元由一个[Cd(2,5-FDC)(bphte)(H₂O)]单元构成。中心金属Cd1是七配位的变形五角双锥几何构型,与2个呋喃二甲酸根的O1、O2、O4、O5通过螯合的方式配位,并与来自bphte配体的N2组成赤道平面,而来自另外一个bphte配体的N1原子和配位水分子的O6位于五角双锥的轴向位置(图2a),其中Cd1—N键长分别为0.230 00(17)和0.236 76(17) nm,Cd1与O原子的键长大大多在0.224 80(15)~0.245 30(15) nm范围,比Cd1—O1键长(0.274 2(8) nm)要短得多。这些Cd—O或Cd—N的平均键长分别与文献中报道的Cd—O或Cd—N的平均键长相近^[36]。2个2,5-呋喃二甲酸根均采取 $\mu_3\text{-}\eta^0\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ 的配位模式,与2个Cd(II)配位形成一维链状结构[Cd(2,5-FDC)₂(H₂O)₂]_n,每条一维链之间通过配体bphte桥联形成了二维波浪形网状结构(图2b),相邻的波浪形二维层互相穿插形成了一个3D互穿超分子结构(图2c)并形成spl拓扑网络结构(图2d)。

配合物**2**晶体结构也属于三斜晶系P1}空间群,其不对称单元是由一个[Cd(1,3,5-HBTC)(bphte)]₂单元构成。每个Cd(II)金属中心分别与2个bphte配体



Atom color codes: C, gray; O, red; N, blue; Cd, dark green

图2 (a) 配合物**1**中Cd(II)的配位模式示意图(30%椭球度);(b) 配合物**1**的二维网状结构图;(c) 配合物**1**的三维结构图;(d) 配合物**1**的spl拓扑网络结构图

Fig.2 (a) View of the coordination environment of Cd in **1** (30% probability ellipsoids); (b) 2D wavy network of **1**; (c) 3D net of **1**; (d) spl topological architecture of **1**

上的2个N原子以及3个1,3,5-均苯三甲酸上的4个O原子配位,形成了六配位的扭曲八面体构型(图3a),其中Cd—N键长分别为0.237 6(2)和0.231 5(2)nm,Cd—O键长为0.220 22(18)~0.228 81(19)nm,与化合物**1**中对应的键长相近。1,3,5-均苯三甲酸中有一个COOH在反应时没有失去质子,从而没有参与配位,第2个羧基采取桥联双齿配位模式与2个相邻的Cd(II)金属中心配位,第3个羧基则采用双齿

螯合的配位模式与2个Cd(II)分别配位,从而形成了一个双核[Cd₂(1,3,5-HBTC)₄]次级构筑单元,Cd1与Cd1A之间距离为0.459 40(3)nm。每个双核次级单元通过1,3,5-HBTC共享并相互连接,形成沿b轴方向延伸的一维链状结构[Cd₂(1,3,5-HBTC)₂]_n(图3b),而每条一维链之间通过bphte配体交叉桥联形成了一个三维结构(图3c)。

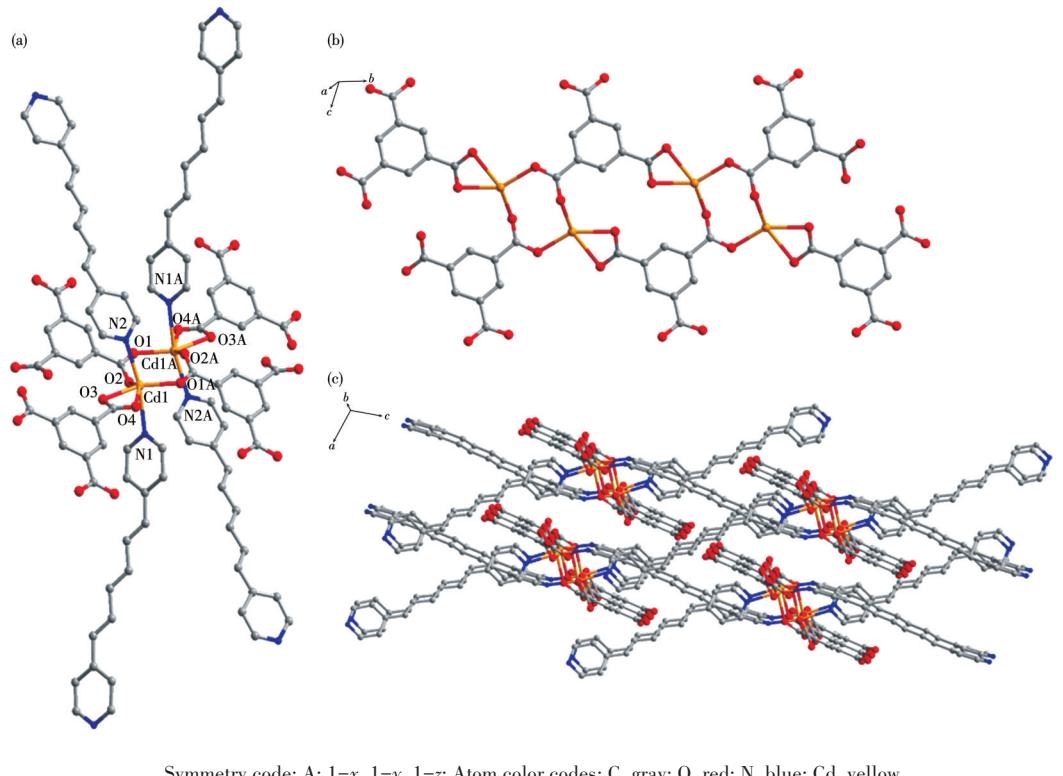


图3 (a) 配合物**2**中Cd(II)的配位模式示意图;(b)配合物**2**中的一维链状结构图;(c)配合物**2**的三维结构图

Fig.3 (a) View of the coordination environments of Cd(II) centers in **2**; (b) 1D chain structure in **2**; (c) 3D framework of **2**

2.3 配体bphte和配合物**1**和**2**的荧光性质

由金属盐(如Zn(II)/Cd(II))和具有共轭结构的羧酸配体构成的配位聚合物通常具有荧光性能^[37-38],且不少配位聚合物由于具有特殊的荧光性能而被应用于金属离子的检测。为了验证配合物**1**和**2**的荧光性能,我们测试了**1**和**2**在室温下的固态荧光光谱(图4和S4)。在激发波长为414 nm时,bphte的最大发射波长为474 nm,它的荧光性质归因于配体中π-π*电子转移跃迁(ILCT)^[39-40]。当激发波长分别为410 nm (**1**)和400 nm (**2**)时,配合物**1**和**2**对应的最大发射波长分别为464和463 nm。它们的最大发射波长相对于bphte的最大发射波长均出现10 nm的蓝移,其荧光性质可能来源于配体的荧光^[41-42]。配

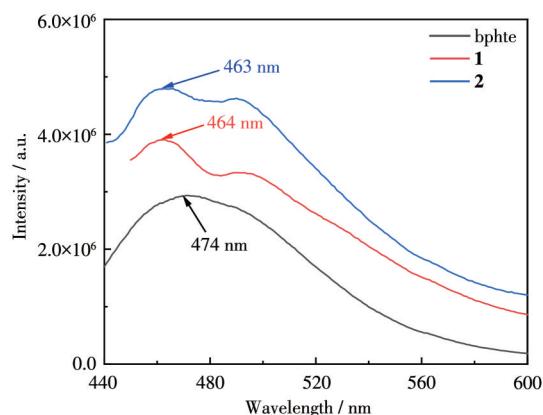


图4 配体bphte和配合物**1**和**2**的固态荧光发射图

Fig.4 Solid luminescent emission spectra of ligand bphte, complexes **1** and **2**

体与Cd(II)之间的电荷转移可能是配合物**1**和**2**荧光发射波长蓝移的原因^[43]。

2.4 配合物**2**对水中Fe³⁺的光致发光传感

考虑到**1**和**2**的荧光性质十分相近,但配合物**2**具有较强的荧光发射,我们选取了**2**作为代表来研究其对水中无机阴离子和金属阳离子的荧光响应。首先,我们考察了配合物**2**在水溶液中的稳定性。配合物**2**不溶于水,将**2**浸入水中24 h后,离心得到的固体样品的PXRD图与其晶体数据模拟的PXRD图基本一致(图S5),该实验结果表明**2**具有良好的水稳定性,可作为水介质中Fe³⁺离子荧光检测的候选材料。

将配合物**2**的粉末样品分散于水中形成悬浊液,然后将金属硝酸盐M(NO₃)_n溶液(Mⁿ⁺=Na⁺、Zn²⁺、

Ni²⁺、Mn²⁺、Cu²⁺、Co²⁺、Ba²⁺、Pb²⁺、Al³⁺、Cr³⁺、Fe³⁺)和钾盐K_mX溶液(X^{m-}=I⁻、F⁻、CN⁻、MnO₄⁻、S₂O₈²⁻、CO₃²⁻、PF₆⁻、BrO₃⁻、IO₃⁻、JO₄⁻、HPO₄²⁻、PO₄³⁻、H₂PO₄⁻、CrO₄²⁻、Cr₂O₇²⁻)分别加入到**2**的均匀悬浊液中,通过**2**在最大发射波长处的荧光强度变化来监测它们的荧光响应变化。在所有无机阴离子的检测实验中,配合物**2**没有表现出明显的荧光增强或者猝灭现象(图S6)。然而,在分别加入Pb²⁺、Cr³⁺和Al³⁺离子溶液后,配合物**2**均表现出一定程度的荧光猝灭现象,其它金属离子对其发光强度没有明显的猝灭作用。在Fe³⁺离子存在的情况下,配合物**2**的荧光几乎被完全猝灭,因此**2**可作为高选择性的传感器材料来检测水中的Fe³⁺离子(图5a)。

为了进一步研究**2**对Fe³⁺离子的荧光响应性能,

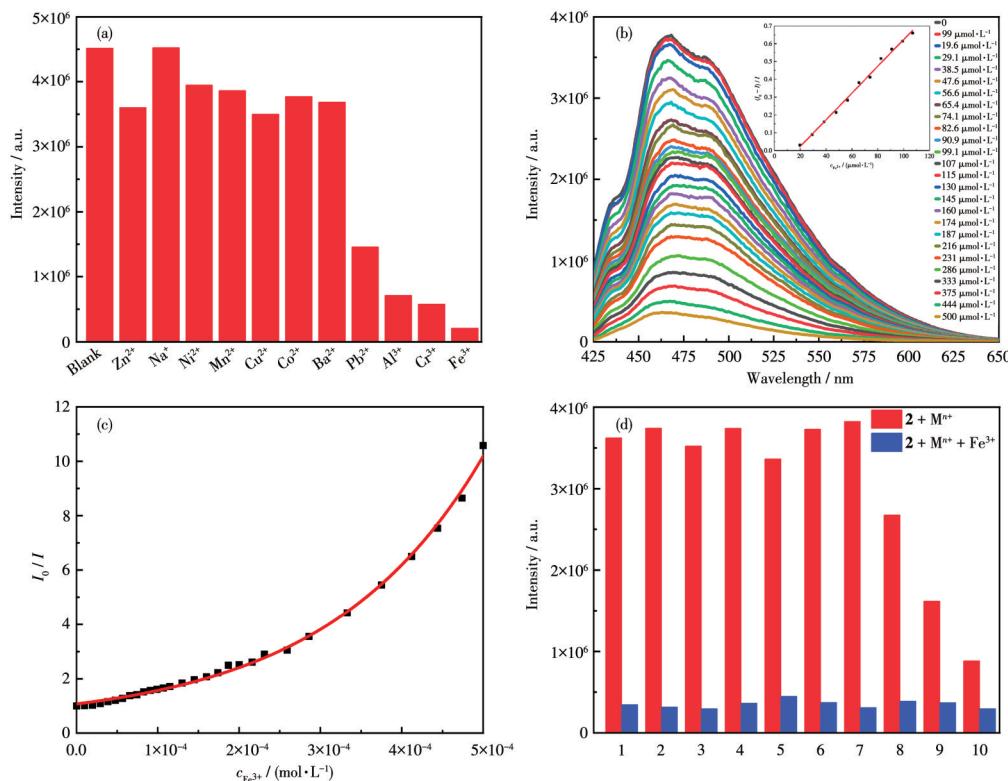


图5 (a) 不同阳离子存在下,配合物**2**在466 nm($\lambda_{\text{ex}}=400 \text{ nm}$)处的荧光发光强度;(b) 加入不同浓度Fe³⁺离子时配合物**2**的发射光谱图;(c) 在 $9.9 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内, $c_{\text{Fe}^{3+}}$ 与**2**的荧光强度的相关曲线图;(d) 在各种金属离子(1: Zn²⁺+Fe³⁺; 2: Ba²⁺+Fe³⁺; 3: Co²⁺+Fe³⁺; 4: Ni²⁺+Fe³⁺; 5: Cu²⁺+Fe³⁺; 6: Mn²⁺+Fe³⁺; 7: Na⁺+Fe³⁺; 8: Pd²⁺+Fe³⁺; 9: Cr³⁺+Fe³⁺; 10: Al³⁺+Fe³⁺)存在下,配合物**2**对Fe³⁺离子的竞争选择性

Fig.5 (a) Luminescence intensities of **2** at 466 nm ($\lambda_{\text{ex}}=400 \text{ nm}$) treated with different cations; (b) Emission spectra of **2** in H₂O with the addition of different concentrations of Fe³⁺; (c) Correlation curve between $c_{\text{Fe}^{3+}}$ and fluorescence intensity of **2** in a range of $9.9 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) Competitive selectivity of **2** toward Fe³⁺ in the presence of various metal ions (1: Zn²⁺+Fe³⁺; 2: Ba²⁺+Fe³⁺; 3: Co²⁺+Fe³⁺; 4: Ni²⁺+Fe³⁺; 5: Cu²⁺+Fe³⁺; 6: Mn²⁺+Fe³⁺; 7: Na⁺+Fe³⁺; 8: Pd²⁺+Fe³⁺; 9: Cr³⁺+Fe³⁺; 10: Al³⁺+Fe³⁺)

我们研究了 Fe^{3+} 离子浓度对 $\mathbf{2}$ 的荧光影响。如图5b所示,配合物 $\mathbf{2}$ 的荧光强度随着 Fe^{3+} 离子浓度的增加而逐渐减弱。当加入 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 溶液后, $\mathbf{2}$ 的荧光猝灭效率为91.32%,说明 $\mathbf{2}$ 对 Fe^{3+} 离子检测效果较好。如图5c所示,在 $9.9 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内,荧光强度-浓度关系满足 $I_0/I = 0.725 \cdot 64 \exp[c_{\text{Fe}^{3+}}/(1.92 \times 10^{-4})] + 0.351 \cdot 42 (R^2=0.997)$, $c_{\text{Fe}^{3+}}$ 表示 Fe^{3+} 离子浓度, I_0 和 I 分别为 $\mathbf{2}$ 加入 Fe^{3+} 离子前后的荧光强度)。根据这个方程, Fe^{3+} 离子的浓度可通过荧光强度计算出来。同时,在 $9.9 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内,($I_0 - I$)/ I 和 $c_{\text{Fe}^{3+}}$ 满足线性关系,其公式为 $(I_0 - I)/I = 0.007 \cdot 51 c_{\text{Fe}^{3+}} (R^2=0.994)$ 。采IUPAC标准($3\sigma/k$,其中 σ 表示加入金属离子后荧光强度的标准偏差, k 表示拟合直线的斜率)计算得到配合物 $\mathbf{2}$ 对 Fe^{3+} 离子的检出限(LOD)为 $0.013 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$\mathbf{2}$ 对 Fe^{3+} 离子的检测性能优于 $[\text{Zn}(\text{HL}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$ ($0.017 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{HL}=4-(2,4,6-\text{三羧基苯基})-3,2'\text{6}'-\text{三联吡啶})^{[44]}$ 和 $[\text{Zn}_2(\text{L})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($0.025 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{L}=4,4'-(1,2-\text{亚苯基双-(亚甲基)})\text{双(氧基)}\text{二苯甲酸},\text{bpe}=(E)-1,2-\text{二}(4-\text{吡啶基})\text{乙烯})^{[45]}$ 。

配合物 $\mathbf{2}$ 对 Fe^{3+} 离子检测的选择性和灵敏度可以通过干扰实验来验证。通过检测 Fe^{3+} 离子加入前后的不同的阳离子对 $\mathbf{2}$ 的荧光强度的影响来证明其对 Fe^{3+} 离子的选择性。如图5d所示,在含有其它金属离子的溶液中加入 Fe^{3+} 离子后,发生程度不同的荧光猝灭现象,其荧光强度大幅下降,从而证实了配合物 $\mathbf{2}$ 在水中对 Fe^{3+} 离子检测具有很好的选择性和抗干扰性。

我们对上述荧光传感的可能机理进行了探索。如图6a所示,配合物 $\mathbf{2}$ 检测 Fe^{3+} 离子后获得样品的PXRD图与其单晶数据模拟的PXRD图几乎一致。

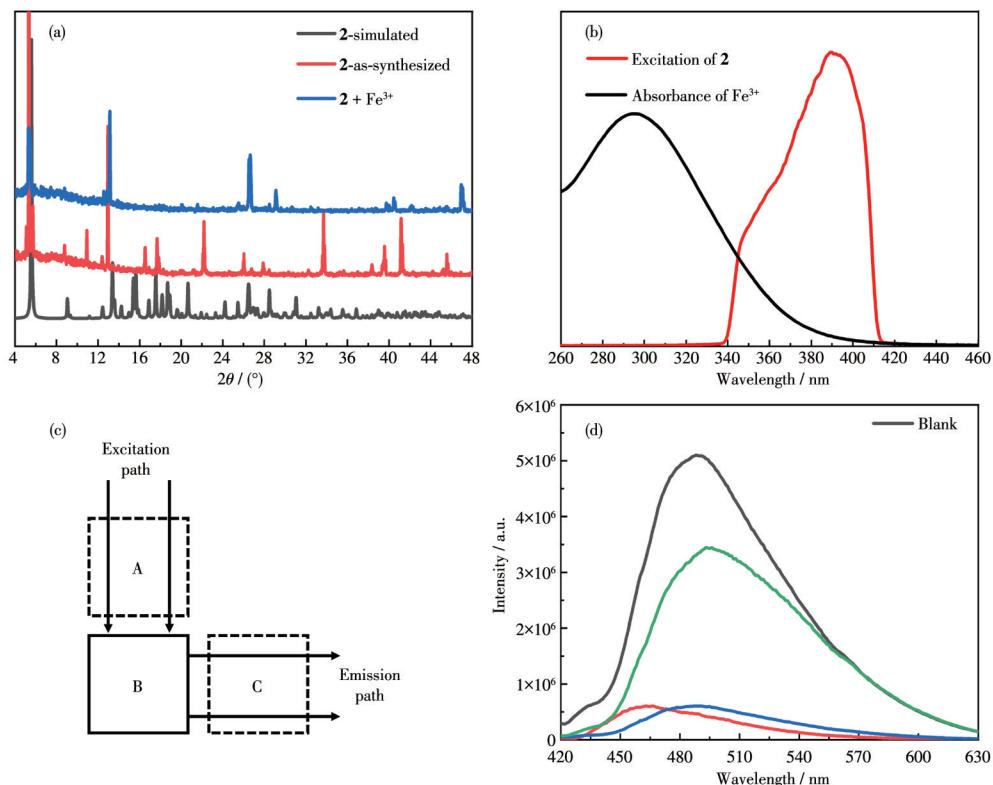


图6 (a)由单晶数据模拟的 $\mathbf{2}$ 、合成的 $\mathbf{2}$ 以及 $\mathbf{2}$ 在检测 Fe^{3+} 后的PXRD图;(b) Fe^{3+} 溶液的紫外可见吸收光谱图和 $\mathbf{2}$ 的激发光谱图;(c)荧光猝灭机理实验示意图;(d)不同状态下的荧光发射光谱:绿色曲线, $\mathbf{2}$ 在位置B, Fe^{3+} 在C位置;红色曲线, $\mathbf{2}$ 和 Fe^{3+} ($1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)的混合物在B位置;蓝色曲线, $\mathbf{2}$ 在位置B, Fe^{3+} 在A位置

Fig.6 (a) PXRD patterns of $\mathbf{2}$: simulated from single crystal data, as-synthesized $\mathbf{2}$, and the sample obtained after the detection of Fe^{3+} ; (b) UV-Vis absorption spectrum of the Fe^{3+} solution and the emission spectrum of $\mathbf{2}$; (c) Schematic diagram of the luminescent quenching mechanism experiment; (d) Fluorescence emission spectra of different states: green curve, $\mathbf{2}$ in position B and Fe^{3+} in position C; red curve, the mixture of $\mathbf{2}$ and Fe^{3+} ($1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) in position B; blue curve, $\mathbf{2}$ in position B and Fe^{3+} in position A

此外,回收样品的TGA曲线也基本没有变化(图S7)。以上实验结果表明,在 Fe^{3+} 水溶液中浸泡后,配合物**2**的基本结构未发生明显变化。我们分别测定了配合物**2**的悬浊液的激发光谱和 Fe^{3+} 离子水溶液的紫外可见吸收光谱。如图6b所示, Fe^{3+} 离子在260~350 nm之间存在较宽的吸收带,与配合物**2**的激发峰存在一定程度的重叠,当二者共存,就可能导致配合物**2**由于共振能量转移过程而发生显著的荧光猝灭现象^[46-47]。因此,我们设计了一个实验以证明**2**的荧光猝灭是否是供体-受体之间能量转移导致的。如图6c所示,将配合物**2**均匀分散于位置B处的石英比色皿中,另一个加入 Fe^{3+} 溶液的比色皿则可分别放置于激发光路(位置A)或者发射光路(位置C)中。结果表明, Fe^{3+} 可显著降低**2**在激发光路中的荧光强度,并且**2**的悬浊液加入 Fe^{3+} 后荧光发射波长发生了蓝移,说明**2**的荧光猝灭现象可能是 Fe^{3+} 离子与**2**发生主客体相互作用导致 Fe^{3+} 离子吸收了**2**的激发能量所造成的。同时,在检测 Fe^{3+} 离子时,配合物**2**的荧光强度在3轮传感循环后与原始样品的荧光强度相比几乎保持不变(图S8),且配合物**2**的PXRD图与原样品相比也几乎保持不变(图S9),这说明**2**的结构在整个传感过程中没有被破坏,因此可以对其回收再利用。

3 结 论

综上所述,利用共轭三烯吡啶配体bphte、Cd盐以及辅助羧酸(2,5-H₂FDC和1,3,5-H₃BTC)通过溶剂热反应合成了2个新颖的配位聚合物**1**和**2**。配合物**1**中Cd(II)是七配位的变形五角双锥构型,而配合物**2**中Cd(II)是六配位的扭曲八面体构型。配合物**1**呈现出具有 spl 拓扑结构的三维互穿超分子框架,配合物**2**表现出由bphte配体交叉连接一维链状结构[Cd₂(1,3,5-HBTC)₂]_n形成的三维骨架。配合物**1**和**2**在固态时均有荧光发射现象。其中,配合物**2**遇到水溶液中 Fe^{3+} 离子会发生荧光猝灭,因此将其作为荧光探针对水溶液中 Fe^{3+} 进行了选择性荧光检测,其对 Fe^{3+} 的检测限可达到0.013 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。配合物**2**在经历3次荧光检测循环后结构没有发生明显改变,可作为水中对 Fe^{3+} 离子的高选择性荧光探针。配合物**2**的荧光猝灭机制可能是由于 Fe^{3+} 离子的吸收带与配合物**2**的激发带重叠。本工作为配位聚合物在有害金属离子污染物的荧光检测方面展示了新的应用前景。

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

参考文献:

- [1]Barba-Bon A, Costero A M, Gil S, Parra M, Soto J, Martínez-Máñez R, Sancenón F. A New Selective Fluorogenic Probe for Trivalent Cations. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*(24):3000-3002
- [2]Sorace L, Benelli C, Gatteschi D. Lanthanides in Molecular Magnetism: Old Tools in a New Field. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*(6):3092-3104
- [3]Wang H, Wang Y Y, Yang G P, Wang C J, Wen G L, Shi Q Z, Batten S R. A Series of Intriguing Metal-Organic Frameworks with 3,3',4,4'-Benzophenonetetracarboxylic Acid: Structural Adjustment and pH-Dependence. *CrystEngComm*, **2008**, *10*(11):1583-1594
- [4]Chen C, Zhang X L, Gao P, Hu M. A Water Stable Europium Coordination Polymer as Fluorescent Sensor for Detecting Fe^{3+} , CrO_4^{2-} , and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Ions. *J. Solid. State. Chem.*, **2018**, *258*:86-92
- [5]Zhao T, Hou X D, Xie Y N, Wu L, Wu P. Phosphorescent Sensing of Cr^{3+} with Protein Functionalized Mn-Doped ZnS Quantum Dots. *Analyst*, **2013**, *138*(21):6589-6594
- [6]Xue H, Tang X J, Wu L Z, Zhang L P, Tung C H. Highly Selective Colorimetric and Electrochemical Pb^{2+} Detection Based on TTF- π -Pyridine Derivatives. *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*(24):9727-9734
- [7]Demirel G B, Daglar B, Bayindir M. Extremely Fast and Highly Selective Detection of Nitroaromatic Explosive Vapours Using Fluorescent Polymer Thin Films. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*(55):6140-6142
- [8]Liu J Q, Luo Z D, Pan Y, Singh A K, Trivedi M, Kumar A. Recent Developments in Luminescent Coordination Polymers: Designing Strategies, Sensing Application and Theoretical Evidences. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, *406*:213145
- [9]Wang Y N, Yu J H, Xu J Q. Porous Cd²⁺ Supramolecular Network Constructed from 2,3,5,6-Pyridinetetracarboxylhydrazide. *J. Cluster Sci.*, **2018**, *29*(4):633-639
- [10]Wang Y N, Wang S D, Qi H, Wang W J, Hao X X. Two New Zn²⁺/Cd²⁺ Metal-Organic Frameworks (MOFs) Constructed from Asymmetric Tricarboxylic Acid Ligands. *J. Mol. Struct.*, **2020**, *1205*:127620
- [11]Wang Y N, Wang R Y, Yang Q F, Yu J H. Acylhydrazide-Based Porous Coordination Polymers and Reversible I₂ Adsorption Properties. *Arab. J. Chem.*, **2020**, *13*(1):2722-2733
- [12]Liang Z B, Qu C, Xia D G, Zou R Q, Xu Q. Atomically Dispersed Metal Sites in MOF-Based Materials for Electrocatalytic and Photocatalytic Energy Conversion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*(31):9604-9633
- [13]Xie K, Fu Q, Webley P A, Qiao G G. MOF Scaffold for a High-Performance Mixed-Matrix Membrane. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*(28):8597-8602
- [14]Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, Vodak D T, Kim J, O'Keeffe M, Yaghi O M. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Science*, **2003**, *300*(5622):1127-1129
- [15]Li X Y, Ma L N, Liu Y, Hou L, Wang Y Y, Zhu Z H. Honeycomb

- Metal-Organic Framework with Lewis Acidic and Basic Bifunctional Sites: Selective Adsorption and CO₂ Catalytic Fixation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(13):10965-10973
- [16]Wilson M, Barrientos P S N, Stevens P C, Mitchell N L, Oswald G, Nagaraja C M, Badyal J P S. Substrate-Independent Epitaxial Growth of the Metal - Organic Framework MOF - 508a. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(4):4057-4065
- [17]Chen M M, Zhou X, Li H X, Yang X X, Lang J P. Luminescent Two-Dimensional Coordination Polymer for Selective and Recyclable Sensing of Nitroaromatic Compounds with High Sensitivity in Water. *Cryst. Growth Des.*, **2015**, *15*(6):2753-2760
- [18]Niu Z, Bhagya G W D C, Sun Q, Lan P C, Perman J, Ma J G, Cheng Y C, Aguilera B, Ma S Q. Metal-Organic Framework Anchored with a Lewis Pair as a New Paradigm for Catalysis. *Chem.*, **2018**, *4*(11):2587-2599
- [19]Niu Z, Cui X L, Pham T, Lan P C, Xing H B, Forrest K A, Wojtas L, Space B, Ma S Q. A Metal-Organic Framework Based Methane Nano-Trap for the Capture of Coal-Mine Methane. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*(30):10138-10141
- [20]Zhang L, Jiang K, Yang L F, Li L B, Hu E L, Yang L, Shao K, Xing H B, Cui Y J, Yang Y, Li B, Chen B L, Qian G D. Benchmark C₂H₂/CO₂ Separation in an Ultra-Microporous Metal-Organic Framework via Copper(I)-Alkynyl Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(29):15995-16002
- [21]Dong Q B, Zhang X, Liu S, Lin R B, Guo Y, Ma Y, Yonezu A, Krishna R, Liu G P, Duan J G, Matsuda R, Jin W, Chen B L. Tuning Gate-Opening of a Flexible Metal - Organic Framework for Ternary Gas Sieving Separation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(50): 22756 - 22762
- [22]Oveisi M, Asli M A, Mahmoodi N M. MIL-Ti Metal-Organic Frameworks (MOFs) Nanomaterials as Superior Adsorbents: Synthesis and Ultrasound-Aided Dye Adsorption from Multicomponent Wastewater Systems. *J. Hazard. Mater.*, **2018**, *347*:123-140
- [23]Zhang M, Wang L W, Zeng T Y, Shang Q G, Zhou H, Pan Z Q, Cheng Q R. Two Pure MOF-Photocatalysts Readily Prepared for the Degradation of Methylene Blue Dye under Visible Light. *Dalton Trans.*, **2018**, *47*(12):4251-4258
- [24]Park J, Oh M. Construction of Flexible Metal - Organic Framework (MOF) Papers through MOF Growth on Filter Paper and Their Selective Dye Capture. *Nanoscale*, **2017**, *9*(35):12850-12854
- [25]Lin R B, Liu S Y, Ye J W, Li X Y, Zhang J P. Photoluminescent Metal - Organic Frameworks for Gas Sensing. *Adv. Sci.*, **2016**, *3*(7): 1500434
- [26]Stassen I, Burch N, Talin A, Falcaro P, Allendorf M, Ameloot R. An Updated Roadmap for the Integration of Metal-Organic Frameworks with Electronic Devices and Chemical Sensors. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*(11):3185-3241
- [27]Xia T F, Cui Y J, Yang Y, Qian G D. A Luminescent Ratiometric Thermometer Based on Thermally Coupled Levels of a Dy-MOF. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*(21):5044-5047
- [28]Horcajada P, Chalati T, Serre C, Gillet B, Sebrie C, Baati T, Eubank J F, Heurtaux D, Clayette P, Kreuz C, Chang J S, Hwang Y K, Marsaud V, Bories P N, Cynober L, Gil S, Férey G, Couvreur P, Gref R. Porous Metal-Organic-Framework Nanoscale Carriers as a Potential Platform for Drug Delivery and Imaging. *Nat. Mater.*, **2010**, *9*(2): 172-178
- [29]Kumar G, Guda R, Husain A, Bodapati R, Das S K. A Functional Zn(II) Metallacycle Formed from an N-Heterocyclic Carbene Precursor: A Molecular Sensor for Selective Recognition of Fe³⁺ and IO₄⁻ Ions. *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*(9):5017-5025
- [30]Wu S Y, Min H, Shi W, Cheng P. Multicenter Metal-Organic Framework -Based Ratiometric Fluorescent Sensors. *Adv. Mater.*, **2020**, *32*(3):1805871
- [31]Guan L L, Jiang Z W, Cui Y J, Yang Y, Yang D R, Qian G D. An MOF-Based Luminescent Sensor Array for Pattern Recognition and Quantification of Metal Ions. *Adv. Opt. Mater.*, **2021**, *9*(9):2002180
- [32]Zhou X, Shi Y X, Cao C, Ni C Y, Ren Z G, Young D J, Lang J P. Nickel(II)-Based Two-Dimensional Coordination Polymer Displaying Superior Capabilities for Selective Sensing of Cr(VI) Ions in Water. *Cryst. Growth Des.*, **2019**, *19*(6):3518-3528
- [33]Čarsky P, Hüning S, Stemmler I, Scheutzow D. Über Zweistufige Redoxsysteme, X X VII. Vinyloge Bipyridyle und Bichinolyde; Synthesen und UV/Vis-Spektren. *Liebigs Ann. Chem.*, **1980**(2):291-304
Čarsky P, Hüning S, Stemmler I, Scheutzow D. On Two-Stage Redox Systems, X X VII. Vinylogous Bipyridyls and Biquinolyls; Syntheses and UV/Vis Spectra. *Liebigs Ann. Chem.*, **1980**(2):291-304
- [34]Sheldrick G M. SADABS, *Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, **1996**.
- [35]Sheldrick G M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C*, **2015**, *C71*(1):3-8
- [36]Pahari G, Bhattacharya B, Reddy C M, Ghoshal D. A Reversible Photochemical Solid-State Transformation in an Interpenetrated 3D Metal-Organic Framework with Mechanical Softness. *Chem. Commun.*, **2019**, *55*(83):12515-12518
- [37]Lv R, Wang J Y, Zhang Y P, Li H, Yang L Y, Liao S Y, Gu W, Liu X. An Amino-Decorated Dual-Functional Metal-Organic Framework for Highly Selective Sensing of Cr(III) and Cr(VI) Ions and Detection of Nitroaromatic Explosives. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*(40): 15494 - 15500
- [38]Wen L L, Zheng X F, Lv K L, Wang C G, Xu X Y. Two Amino-Decorated Metal - Organic Frameworks for Highly Selective and Quantitatively Sensing of Hg(II) and Cr(VI) in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*(15):7133-7135
- [39]Donges D, Nagle J K, Yersin H. Intraligand Charge Transfer in Pt(qol)₂. Characterization of Electronic States by High - Resolution Shpol'skii Spectroscopy. *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*(14):3040-3048
- [40]Vogler A, Kunkely H. Ligand - to - Ligand and Intraligand Charge Transfer and Their Relation to Charge Transfer Interactions in Organic Zwitterions. *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*(3):577-583
- [41]陈慧娟, 刘春玉, 周璇, 陈敏敏, 倪春燕, 郎建平. 基于三吡啶烯烃配体的一维配位聚合物: 合成, 结构及光电性质. *无机化学学报*, **2019**, *35*(11):2038-2044

- CHEN H X, LIU C Y, ZHOU X, CHEN M M, NI C Y, LANG J P. One - Dimensional Coordination Polymers Based on a Tripyridine Olefin Ligand: Synthesis, Structures and Photoelectronic Properties. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2019**, *35*(11):2038-2044
- [42]梁楚欣, 刘铮, 梁秋群, 唐群, 李海营, 张淑芬. 含羧基的双席夫碱及其铜(II)配合物的合成, 晶体结构和性质. 无机化学学报, **2019**, *35*(7):1130-1138
- LIANG C X, LIU Z, LIANG Q Q, TANG Q, LI H Y, ZHANG S F. Syntheses, Crystal Structures and Properties of Bis-Schiff Bases Containing Carboxyl and Their Copper(II) Complexes. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2019**, *35*(7):1130-1138
- [43]Gu T Y, Dai M, Young D J, Ren Z G, Lang J P. Luminescent Zn(II) Coordination Polymers for Highly Selective Sensing of Cr(III) and Cr(VI) in Water. *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*(8):4668-4678
- [44]Wang J, Lu L, Ding Q J, Zhang S L, Wang J, Singh A, Kumar A, Ma A Q. Multi-Responsive Luminescent 2D Zn(II)-Based Coordination Polymer for Detection of Trinitrophenol and Fe³⁺. *J. Coord. Chem.*, **2020**, *73*(2):307-316
- [45]Hu F L, Shi Y X, Chen H H, Lang J P. A Zn(II) Coordination Polymer and Its Photocycloaddition Product: Syntheses, Structures, Selective Luminescence Sensing of Iron (III) Ions and Selective Absorption of Dyes. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*(43):18795-18803
- [46]Li W X, Gu J H, Li H X, Dai M, Young D J, Li H Y, Lang J P. Post-Synthetic Modification of a Two-Dimensional Metal-Organic Framework via Photodimerization Enables Highly Selective Luminescent Sensing of Aluminum(III). *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*(21):13453-13460
- [47]Das D, Biradha K. Luminescent Coordination Polymers of Naphthalene Based Diamide with Rigid and Flexible Dicarboxylates: Sensing of Nitro Explosives, Fe(III) Ion, and Dyes. *Cryst. Growth Des.*, **2018**, *18*(6):3683-3692