

3,4,5,6-四氟邻苯二甲酸与含氮配体的过渡金属配合物的合成、晶体结构及对 Fe³⁺ 的荧光传感

张美娜 郑晓丽 屈相龙 李 夏* 高 源
(首都师范大学化学系, 北京 100048)

摘要: 利用过渡金属盐与 3,4,5,6-四氟邻苯二甲酸(H₂TFPT)、1,3-二(4-吡啶基)-丙烷(DPP)和 1,4-二(1,2,4-三氮唑)-1-丁烷(BTB)经水热法合成了 3 个新的配合物: {[M(TFPT)(DPP)]·H₂O}_n (M=Cd (1), Ni (2)), {[Cd(TFPT)(BTB)_{0.5}]·2H₂O}_n (3)。通过 X 射线单晶衍射分析测定了它们的结构。配合物 1 和 2 具有相似的一维链结构。中心金属离子表现为扭曲的[MO₄N₂]八面体构型。配合物 3 具有二维结构。中心金属离子表现为扭曲的[CdO₃N]八面体构型。配合物 1 和 3 分别在 424 nm、442 nm 处出现来自于配体的荧光发射, 对应于配体的 π*-π 的跃迁, 配合物 2 在 356 nm 处有非常弱的荧光发射。不同金属阳离子对配合物 1 和 3 的荧光强度有不同程度的影响, 并且通过荧光的猝灭机理, 它们都能选择性检测 Fe³⁺ 离子。

关键词: 过渡金属配合物; 四氟邻苯二甲酸; 晶体结构; 荧光

中图分类号: O614.24*2; O614.81*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)07-1172-09

DOI: 10.11862/CJIC.2017.137

Syntheses, Crystal Structures and Fluorescence Sensing for Fe³⁺ of Transition Metal Complexes with 3,4,5,6-Tetrafluorophthalic Acid and N-Donor Ligands

ZHANG Mei-Na ZHENG Xiao-Li QU Xiang-Long LI Xia* GAO Yuan
(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: Three new complexes, {[M(TFPT)(DPP)]·H₂O}_n (M=Cd (1), Ni (2)), {[Cd(TFPT)(BTB)_{0.5}]·2H₂O}_n (3) were synthesized by using transition metal salts, 3,4,5,6-tetrafluorophthalate(TFPT), 1,3-di(4-pyridyl)-propane(DPP) and 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-yl)butane(BTB) by hydrothermal method. The crystal structures were determined by single crystal X-ray diffraction. Complexes 1 and 2 have similar one-dimensional chain structure. The configuration of center metal ion is distorted octahedral of [MO₄N₂]. Complex 3 is two-dimensional structure. The configuration of center metal ion is distorted octahedral of [CdO₃N]. Complexes 1 and 3 have ligand-based fluorescence emissions, which are corresponding to π*-π transition of the ligand at 424 nm and 442 nm, respectively. Complex 2 has very weak fluorescence emission at 356 nm. It is interesting to note that different metal cations have different effects on fluorescence of complexes 1 and 3. They would be regarded as a sensor for Fe³⁺ ions in aqueous solutions via a fluorescence quenching mechanism. CCDC: 1524087, 1; 1524088, 2; 1524089, 3.

Keywords: transition metal complexes; 3,4,5,6-tetrafluorophthalic acid; crystal structure; fluorescence

金属有机配位聚合物由于其独特的结构和性质,使它们在气体储存与分离、催化、磁性材料、生物

医药以及传感等领域有着潜在的应用价值^[1-6]。因此,设计合成具有独特结构和性能的金属有机配位聚合

收稿日期: 2016-12-27。收修改稿日期: 2017-05-09。

国家自然科学基金(No.21471104)和首都师范大学交叉科研项目资助。

*通信联系人。E-mail: xiali@mail.cnu.edu.cn

物,近年来受到了化学和材料科学领域的广泛关注,因为通过组装各种节点金属离子和精心选择的有机桥联配体能构筑结构多样、性质优异的金属有机配位聚合物^[7]。以过渡金属为基的如 Cd、Zn 等金属有机配合物主要发射基于配体的荧光,这是由于它们的 d^{10} 电子构型^[8-11]。考虑到它们可以作为一种便捷高效的、高敏感和高选择性的检测方法应用于环境以及生态系统,一些以过渡金属为基的配合物探针正在被广泛地研究^[12]。具有刚性结构的多羧酸分子,由于其多样的配位模式和较好的荧光性能而被广泛地用于构筑具有不同结构和性质的金属有机配位聚合物^[13]。四氟邻苯二甲酸(H₂TFPT)是一种很好的刚性桥联配体,它能脱去质子,以多种配位方式和中心金属离子配位,形成各种新颖的拓扑结构^[14-18]。柔性的含氮配体有着极大的空间构型自由度,可利用其作为辅助配体以一定的扭转角度连接金属离子中心,从而构筑结构新颖,性能优异的配合物^[19-26]。高度柔性的 1,3-二(4-吡啶基)-丙烷(DPP)和 1,4-二(1,2,4-三氮唑)-1-丁烷(BTB)配体由于 CH₂ 基团的相对位置不同而呈现出不同的空间几何构型,1,3-二(4-吡啶基)-丙烷(DPP)分子存在 TT, TG, GG 和 GG' 构型^[23], 1,4-二(1,2,4-三氮唑)-1-丁烷(BTB)分子存在 TTT, GTG, 和 GTT 构型^[27], 这 2 个配体不但构象富于变化,而且形成的配合物结构稳定性较好,常用来合成过渡金属配合物^[28]。因此,我们选择了 3,4,5,6-四氟邻苯二甲酸(H₂TFPT)作为第一配体,1,3-二(4-吡啶基)-丙烷(DPP)和 1,4-二(1,2,4-三氮唑)-1-丁烷(BTB)分子作为辅助配体,通过水热法合成了 3 种过渡金属配合物: {[M(TFPT)(DPP)]·H₂O}_n (M=Cd (1), Ni (2)), {[Cd(TFPT)(BTB)_{0.5}]·2H₂O}_n (3)。本文报道这 3 种配合物的合成、晶体结构和荧光性质。结果表明:基于荧光猝灭作用,配合物 1 和 3 都能够高效的选择性检测 Fe³⁺ 离子。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

NiSO₄·6H₂O, 3CdSO₄·8H₂O, 3,4,5,6-四氟邻苯二甲酸, 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。

采用 ElementarVario EL 元素分析仪测定配合物中 C、H、N 元素的含量。红外光谱仪型号为 Bruker Tensor37, 使用溴化钾压片, 在 4 000~400 cm⁻¹ 范围内扫描配合物和配体的红外光谱。用日立

F-7000 型荧光光谱仪在室温下测得固体配体及配合物的荧光图谱。

1.2 配合物的合成

配合物 {[Cd(TFPT)(DPP)]·H₂O}_n (1): 分别称取 3CdSO₄·8H₂O (0.1 mmol)、TFPT (0.1 mmol)、DPP(0.1 mmol), 与 10 mL 蒸馏水和 0.5 mL 的 1 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠溶液放入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 在 120 °C 下持续加热 3 d 后冷却到室温, 过滤得到无色块状晶体。元素分析理论值按 C₂₁H₁₆N₂O₅F₄Cd (M_r=564.76) 计算(%): C, 44.62; N, 4.96; H, 2.83; 实测值(%): C, 44.58; N, 4.92; H, 2.80。红外光谱(KBr, cm⁻¹): 3 434(vs), 1 612(vs), 1 510(w), 1 397(s), 1 068(w), 755(w), 668(w)。

配合物 {[Ni(TFPT)(DPP)]·H₂O}_n (2): 合成方法与 1 相似, 其中以 NiSO₄·6H₂O 代替 3CdSO₄·8H₂O, 得到绿色块状晶体。元素分析理论值按 C₂₁H₁₆N₂O₅F₄Ni (M_r=511.07) 计算(%): C, 49.31; N, 5.48; H, 3.13; 实测值(%): C, 49.28; N, 5.50; H, 3.16。红外光谱(KBr, cm⁻¹): 3 129(vs), 1 638(m), 1 400(vs), 1 119(m), 990(w), 850(w), 532(m)。

配合物 {[Cd(TFPT)(BTB)_{0.5}]·2H₂O}_n (3): 合成方法与 1 相似, 其中以 BTB 代替 DPP, 得到无色块状晶体。元素分析理论值按 C₁₂H₁₀N₃O₆F₄Cd (M_r=480.63) 计算(%): C, 29.96; N, 8.74; H, 2.08; 实测值(%): C, 29.93; N, 8.69; H, 2.12。红外光谱(KBr, cm⁻¹): 3 435(vs), 1 642(s), 1 585(s), 1 530(w), 1 510(w), 1 468(m), 1 400(s), 1 384(s), 1 146(w), 1 120(w), 1 069(m), 947(w), 842(w), 759(m), 699(w), 675(w), 640(w)。

1.3 配合物晶体结构的测定

挑选大小适合、透明、无裂缝的单晶配合物 1 (0.33 mm×0.26 mm×0.21 mm), 配合物 2 (0.31 mm×0.28 mm×0.21 mm) 和配合物 3 (0.28 mm×0.25 mm×0.21 mm) 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 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$) 辐射作为衍射光源来收集衍射点。晶体结构采用 SHELXS 97 和 SHELXL 97^[29-30] 程序解出。除配位水分子上的氢原子在差值傅立叶图上找到外, 其余所有氢原子均由理论加氢法确定氢原子的坐标, 并对非氢原子坐标及其各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。配合物的晶体学数据列于表 1 中, 主要键长和键角分别列于表 2 中。

CCDC: 1524087, 1; 1524088, 2; 1524089, 3。

表 1 配合物 1~3 的晶体数据
Table 1 Crystallographic data of complex 1~3

	1	2	3
Empirical formula	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₅ F ₄ Cd	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₅ F ₄ Ni	C ₁₂ H ₁₀ N ₃ O ₆ F ₄ Cd
Formula weight	564.76	511.07	480.63
Temperature / K	100(2)	100(2)	100(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / nm	1.193 7(3)	1.211 9(4)	0.615 73(17)
<i>b</i> / nm	1.373 0(3)	1.356 8(4)	0.778 4(2)
<i>c</i> / nm	1.296 4(3)	1.231 5(4)	3.177 7(9)
β / (°)	91.639(4)	90.359(5)	95.568(6)
<i>V</i> / nm ³	2.123 8(9)	2.024 9(11)	1.515 8(7)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>D_c</i> / (Mg·m ⁻³)	1.766	1.676	2.106
Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.100	1.033	1.526
<i>F</i> (000)	1 120	1 040	940
θ range for data collection / (°)	2.161~27.676	2.233~28.391	1.932~28.421
Limiting indices	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15; -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17; -13 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 15; -18 ≤ <i>k</i> ≤ 14; -10 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 8; -10 ≤ <i>k</i> ≤ 8; -33 ≤ <i>l</i> ≤ 42
Reflection collected	4 895	14 508	8 482
Independent reflection	4 895	5 082	3 728
<i>R</i> _{int}	?*	0.038 0	0.053 0
Completeness / %	99.1	99.9	97.4
Data, restraint, parameter	4 895, 3, 307	5 082, 0, 306	3 728, 18, 248
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.045	1.026	1.123
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.044 3, <i>wR</i> ₂ =0.115 3	<i>R</i> ₁ =0.032 3, <i>wR</i> ₂ =0.067 1	<i>R</i> ₁ =0.047 1, <i>wR</i> ₂ =0.080 7
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.059 9, <i>wR</i> ₂ =0.123 7	<i>R</i> ₁ =0.045 6, <i>wR</i> ₂ =0.072 3	<i>R</i> ₁ =0.057 5, <i>wR</i> ₂ =0.083 8
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	1 615 and -943	431 and -382	1 146 and -916

*Since the structure of the complex **1** is twisted in the resolution using the BASF-HKLF 5 mode, a meaningful *R*_{int} value can not be given.

表 2 配合物 1~3 的主要键长(nm)和键角(°)
Table 2 Selected bond lengths(nm) and angles (°) for complexes 1~3

1					
Cd(1)-O(4)A	0.223 7(3)	Cd(1)-O(5)	0.235 1(3)	Cd(1)-N(1)	0.229 6(4)
Cd(1)-O(2)	0.236 2(3)	Cd(1)-N(2)B	0.230 5(4)	Cd(1)-O(1)	0.247 0(3)
O(4)A-Cd(1)-N(1)	88.63(12)	N(1)-Cd(1)-O(1)	90.61(12)	O(4)A-Cd(1)-N(2)B	106.31(13)
N(2)B-Cd(1)-O(1)	90.28(12)	N(1)-Cd(1)-N(2)B	88.63(13)	O(5)-Cd(1)-O(1)	82.83(11)
O(4)A-Cd(1)-O(5)	81.02(12)	O(2)-Cd(1)-O(1)	54.71(10)	N(1)-Cd(1)-O(5)	100.98(12)
N(2)B-Cd(1)-O(2)	86.42(12)	N(2)B-Cd(1)-O(5)	168.18(12)	O(5)-Cd(1)-O(2)	81.76(11)
O(4)A-Cd(1)-O(2)	126.08(11)	O(4)A-Cd(1)-O(1)	163.38(12)	N(1)-Cd(1)-O(2)	144.87(12)
2					
Ni(1)-N(1)	0.206 00(16)	Ni(1)-O(5)	0.209 44(14)	Ni(1)-N(2)B	0.203 99(16)
Ni(1)-O(1)	0.212 94(14)	Ni(1)-O(4)A	0.202 89(14)	Ni(1)-O(2)	0.218 81(14)

续表 2

O(4)A-Ni(1)-N(2)B	90.68(6)	N(1)-Ni(1)-O(1)	91.07(6)	O(4)A-Ni(1)-N(1)	97.18(6)
O(5)-Ni(1)-O(1)	86.91(6)	N(2)B-Ni(1)-N(1)	91.00(6)	O(4)A-Ni(1)-O(2)	111.23(5)
O(4)A-Ni(1)-O(5)	84.17(6)	N(2)B-Ni(1)-O(2)	157.92(5)	N(2)B-Ni(1)-O(5)	94.45(6)
N(1)-Ni(1)-O(2)	89.01(6)	N(1)-Ni(1)-O(5)	174.37(6)	O(5)-Ni(1)-O(2)	85.42(5)
O(4)A-Ni(1)-O(1)	168.84(5)	O(1)-Ni(1)-O(2)	61.23(5)	N(2)B-Ni(1)-O(1)	96.70(6)
3					
Cd(1)-O(3)A	0.224 3(3)	Cd(1)-O(6)	0.229 0(4)	Cd(1)-O(5)	0.227 5(4)
Cd(1)-O(4)B	0.229 5(4)	Cd(1)-O(1)	0.228 9(4)	Cd(1)-N(1)	0.229 9(4)
O(3)A-Cd(1)-O(5)	100.05(15)	O(1)-Cd(1)-O(4)B	171.74(14)	O(3)A-Cd(1)-O(1)	100.68(14)
O(6)-Cd(1)-O(4)B	89.93(14)	O(5)-Cd(1)-O(1)	95.02(15)	O(3)A-Cd(1)-N(1)	169.58(16)
O(3)A-Cd(1)-O(6)	88.18(15)	O(5)-Cd(1)-N(1)	85.35(15)	O(5)-Cd(1)-O(6)	171.63(13)
O(1)-Cd(1)-N(1)	87.62(15)	O(1)-Cd(1)-O(6)	81.81(16)	O(6)-Cd(1)-N(1)	86.77(15)
O(3)A-Cd(1)-O(4)B	79.25(14)	O(4)A-Cd(1)-N(1)	91.63(16)	O(5)-Cd(1)-O(4)B	93.12(15)

Symmetry codes: A: 1-x, -y, 2-z; B: 2-x, -y, 1-z for **1**; A: -x, 1-y, 1-z; B: 1-x, 1-y, -z for **2**; A: 2-x, -0.5+y, 1.5-z; B: x, -1+y, z for **3**.

2 结果与讨论

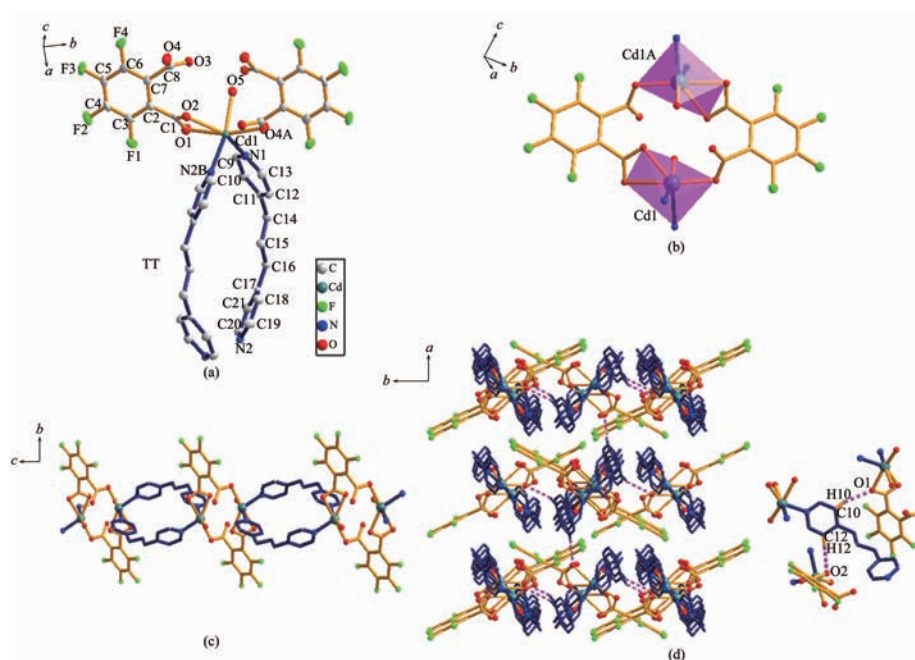
2.1 配合物的结构

配合物 **1** 和 **2** 均属于单斜晶系 $P2_1/n$ 空间群, 具有相似的一维链状结构, 仅以配合物 **1** 为例对其晶体结构进行描述。在配合物 **1** 中, 不对称单元由 1 个 Cd(II) 离子, 1 个 TFPT 配体, 1 个 DPP 分子和 1 个配位水分子构成(图 1a)。Cd(II) 离子分别和 2 个 TFPT 配体中的 3 个氧原子(O(1)、O(2)和 O(4)A)(Cd(1)-O(1) 0.247 0(3) nm, Cd(1)-O(2) 0.236 2(3) nm, Cd(1)-O(4)A 0.223 7(3) nm; Symmetry codes: A: 1-x, -y, 2-z), 2 个 DPP 分子中的 2 个氮原子(N(1)和 N(2)B)(Cd(1)-N(1) 0.229 6(4) nm, Cd(1)-N(2)B 0.230 5(4) nm; Symmetry codes: B: 2-x, -y, 1-z), 以及 1 个配位水分子的氧原子(O(5)(Cd(1)-O(5) 0.235 1(3) nm)配位。O-Cd(1)-O 键角范围为 54.71(10)°~163.38(12)°, N(1)-Cd(1)-N(2)B 键角为 88.63(13)°。[CdO₄N₂] 构成了扭曲的八面体结构。TFPT 配体的 2 个羧基分别采取单齿和双齿螯合的配位模式, 将相邻的 2 个 Cd(II) 离子连接起来形成中心对称的环状[Cd₂(TFPT)₂]二聚体单元(图 1b), 2 个 Cd(II) 离子之间的距离为 0.505 1 nm。DPP 分子为 TT 空间构型, 分子中 2 个 N 原子间的距离为 0.981 3 nm。相邻[Cd₂(TFPT)₂]二聚体单元中的 Cd(II) 离子, 被 2 个 DPP 分子中的 N 原子单齿桥联, 并沿 c 轴方向形成 {[Cd₂(TFPT)₂](DPP)₂}[Cd₂(TFPT)₂]_n 的一维链结构(图 1c), Cd...Cd 的距离为 1.308 3 nm; Cd...Cd...Cd 键角为 158.23°。另外, TFPT 作为端位配体位于

链的两侧阻碍了配合物向高维度结构的扩展。DPP 配体中吡啶环上的 H 原子与 TFPT 中的 O 原子能形成 2 种氢键, C10-H10...O1 的键长为 0.252 5(1) nm, 键角为 164.79 (25)°; C12-H12...O2 的键长为 0.254 0(1) nm, 键角为 155.03(28)°, 配合物通过这些弱作用力形成三维的超分子结构(图 1d)。

配合物 **2** 与配合物 **1** 晶体结构相似, 只是以 Ni 作为中心金属, 导致键长、键角等结构参数有一些变化。Ni(II) 与 TFPT 配体上的 O 原子键长为 Ni(1)-O(1) 0.212 9(1) nm; Ni(1)-O(2) 0.218 8(1) nm; Ni(1)-O(4)A 0.202 8(1) nm (Symmetry codes: A: -x, 1-y, 1-z), 与配位水分子上的 O 原子的键长为 Ni(1)-O(5) 0.209 4(1) nm, Ni-N 的键长是 Ni(1)-N(2)B 0.203 9(1) nm, Ni(1)-N(1) 0.206 0(1) nm (Symmetry codes: B: 1-x, 1-y, -z), O-Ni-O 键角范围为 61.23(5)°~168.84(5)°, N-Ni-N 键角为 91.00(6)°。与配合物 **1** 相比, 所有的键长都明显缩短, 键角增大, 这主要是由于 Ni(II) 离子半径小于 Cd(II) 离子引起的。

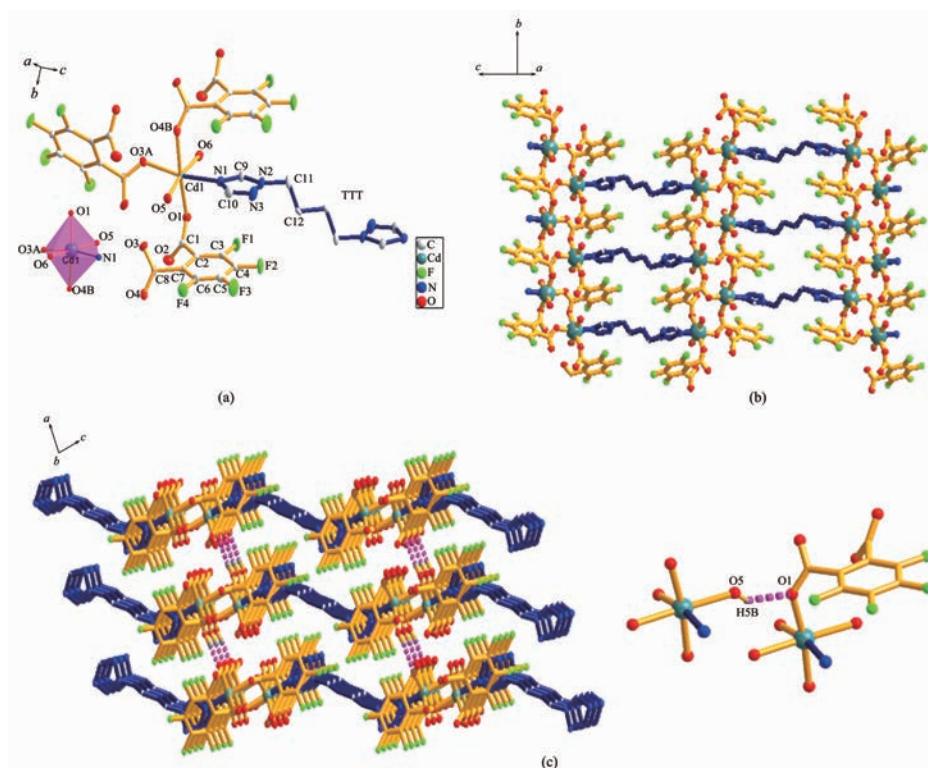
配合物 **3** 为二维层状结构, 属于单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群。其不对称单元中包括 1 个 Cd(II) 离子, 1 个 TFPT 配体, 半个 BTB 配体分子和 2 个配位水分子(图 2a)。Cd(II) 离子与下列原子配位: 3 个 TFPT 配体的 3 个氧原子 (O (1)、O (3)A、O (4)B)(Cd (1)-O(1) 0.228 9(4) nm, Cd(1)-O(3)A 0.224 3(3) nm, Cd(1)-O(4)B 0.229 5(4) nm; Symmetry codes: A: 2-x, -0.5+y, 1.5-z; B: x, -1+y, z), 1 个 BTB 配体的 1 个氮原子 (N(1)) (Cd(1)-N(1) 0.229 9(4) nm) 和 2 个配位水分子的 2 个



All hydrogen atoms are omitted; Symmetry codes: A: $1-x, -y, 2-z$; B: $2-x, -y, 1-z$

图 1 配合物 1 的结构: (a) Cd(II)离子的配位环境图(椭球几率 50%); (b) $[\text{Cd}_2(\text{TFPT})_2]$ 结构; (c) $\{[\text{Cd}_2(\text{TFPT})_2](\text{DPP})_2[\text{Cd}_2(\text{TFPT})_2]\}_n$ 一维链; (d) 由氢键构筑的三维超分子结构

Fig.1 Structure of complex 1: (a) Cd(II) coordination environment; (b) $[\text{Cd}_2(\text{TFPT})_2]$ structure; (c) $\{[\text{Cd}_2(\text{TFPT})_2](\text{DPP})_2[\text{Cd}_2(\text{TFPT})_2]\}_n$ chain structure; (d) 3D supramolecular structure by hydrogen bonds



All hydrogen atoms are omitted; Symmetry codes: A: $2-x, -0.5+y, 1.5-z$; B: $x, -1+y, z$

图 2 配合物 3 的结构: (a) Cd(II)离子的配位环境图(椭球几率 50%); (b) 二维层状结构; (c) 由氢键构筑的三维超分子结构

Fig.2 Structure of complex 3: (a) Coordination environment of Cd(II); (b) 2D structure; (c) 3D supramolecular structure by hydrogen bonds

氧原子(O(5)、O(6))(Cd(1)-O(5) 0.227 5(4) nm; Cd(1)-O(6) 0.229 0(4) nm), O-Cd-O 键角为 79.25(14)° ~ 171.74(14)°。[CdO₅N] 构成了扭曲的八面体结构。TFPT 配体的 2 个羧基分别采取单齿和双齿桥联的配位模式, 将 Cd(II) 离子连接起来形成一个重复单元为 [Cd₂(TFPT)₂]_n 的一维链, Cd...Cd 的距离为 0.507 7、1.433 2 nm; Cd...Cd...Cd 键角为 103.21° 和 100.11°。BTB 配体具有 TTT 空间构型, 分子中三氮唑环上的 1 个 N 原子单齿配位于中心金属 Cd(II) 离子, 形成 [Cd₂(TFPT)₂]_n 梯形链。2 种链平行交替形成一个二维的层状结构(图 2b)。另外, 配位水分子上的 H 原子与 TFPT 配体上的 O 原子能形成氢键, O5-H5B...O1 的键长为 0.215 2(3) nm, 键角为 144.20(28)°。二维层状结构通过氢键作用自组装成三维超分子结构(图 2c)。

2.2 配合物的荧光性质

室温下测得配体和配合物的固态发射光谱(图 3)。分别以最大激发波长 362、369 和 318 nm 测得配体 DPP、BTB 和 TFPT 在 300~700 nm 范围内的发射光谱。结果显示配体分别在 408、434 和 345 nm 处有最大发射峰。分别在 305、277 和 370 nm 的最大激发波长下记录得到配合物 1~3 的发射光谱。配合物 1 和 3 在 300~500 nm 的范围内显示出较宽的发射, 分别在 424 和 442 nm 处有最大发射峰。配合物 2 的荧光强度非常弱, 这是由于 Ni(II) 离子的最外层电子构型为 d⁸, 有 2 个自旋单电子, 存在荧光自猝灭作用。配合物 1 和 3 的荧光发射均来自于配体 π*→π 电子跃迁, 这是因为 Cd(II) 离子最外层电子构型为 d¹⁰, 金属离子不能表现出 d-d 电子跃迁。比较自由配体的荧光发射, 配合物 1 和 3 由于配位效应的作用使得它们的荧光发射强度有显著的变化。最大发射

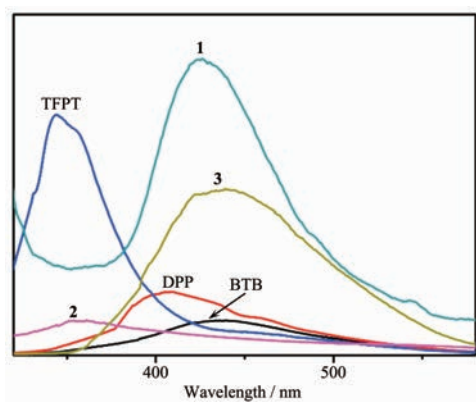


图 3 配体和配合物的发射光谱

Fig.3 Emission spectra of ligands and complexes

峰位出现了明显的移动, 配合物 1 和 3 相对于 TFPT 配体均出现明显的红移, 相对于 DPP 和 BTB 配体分别出现较小的蓝移和红移, 这可能是因为 Cd(II) 离子的 4d 轨道较为离域, 更容易受配体影响, 从而产生了金属离子微扰的配体发光。

2.3 配合物对金属阳离子的荧光传感

金属有机配位聚合物对于不同的客体分子有着较高的光学敏感性, 这成为研究 MOFs 传感器的前提条件^[3]。基于配合物 1 和 3 良好的发光性能, 我们探讨了不同的金属阳离子对这 2 个配合物的荧光影响。将研磨后的 2.5 mg 配合物 1 分散于 5 mL 0.01 mol·L⁻¹ 的金属硝酸盐水溶液中 (Co²⁺、Cr³⁺、Mg²⁺、Pb²⁺、Ag⁺、Zn²⁺、K⁺、Cd²⁺、Ni²⁺、Fe³⁺), 经超声分散 30 min, 并老化 2 d, 形成稳定的 1@Mⁿ⁺ 悬浮液。在激发波长为 305 nm 下测得它们的荧光发射光谱(图 4a)。如图所示, 1@Mⁿ⁺ 悬浮液中配合物 1 的荧光发射峰没有出现明显的移动, 只是发射峰强度存在不同程度的改变。比较配合物 1 的空白悬浮液的荧光强度, 当加入 Co²⁺、Cd²⁺、Mg²⁺、Ag⁺、Pb²⁺、Zn²⁺ 和 K⁺ 后, 1@Mⁿ⁺ 悬浮液中配合物 1 的荧光强度显著增强, 增强幅度顺序为 Co²⁺>Cd²⁺>Mg²⁺>Ag⁺>Pb²⁺>Zn²⁺>K⁺; 当加入 Cr³⁺、Ni²⁺ 后, 配合物 1 悬浮液的荧光强度有不同程度的减弱。但是当加入 Fe³⁺ 后, 配合物 1 悬浮液的荧光发射几乎全部消失(图 4b)。将配合物 3 用同样的方法处理, 形成稳定的 3@Mⁿ⁺ 悬浮液, 在固体最大激发波长 370 nm 下测得它们的荧光发射光谱(图 5a)。与配合物 3 的空白悬浮液进行对比可以得到, 当加入 Cd²⁺、K⁺、Zn²⁺、Mg²⁺、Pb²⁺、Ni²⁺ 时, 3@Mⁿ⁺ 悬浮液中配合物 3

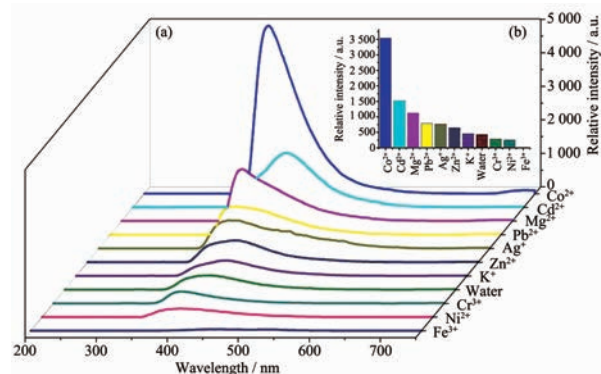


图 4 配合物 1 的发射光谱: (a) 分散在不同的金属阳离子溶液中(λ_{ex} =305 nm); (b) 404 nm 处的发射强度

Fig.4 Emission spectra of complex 1: (a) Immersing in different solvents (λ_{ex} =305 nm); (b) Emission intensity at 404 nm

的荧光强度有小幅度的增强; 当加入 Co^{2+} 、 Ag^+ 、 Cr^{3+} 离子时, 配合物 **3** 的荧光强度有着较小程度的减弱。与配合物 **1** 相似, 当加入 Fe^{3+} 离子后, 配合物 **3** 的悬浮液荧光强度有着大幅度的衰减(图 5b)。由此可见, 配合物 **1** 和 **3** 都可以选择性检测 Fe^{3+} 离子。为了进一步探究配合物 **1** 和 **3** 对 Fe^{3+} 检测的灵敏性和检测限, 我们配制了系列 $\mathbf{1@Fe}^{3+}$ 悬浮液 (Fe^{3+} 浓度为 0, 0.05, 0.12, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 和 2.50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)。在 305 nm 的激发波长下, 记录了 $\mathbf{1@Fe}^{3+}$ 的荧光发射光谱(图 6a), 结果显示, 随着 Fe^{3+} 浓度的增加, $\mathbf{1@Fe}^{3+}$ 悬浮液中配合物 **1** 的荧光强度逐渐减弱, 当 Fe^{3+} 浓度为 0.05 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 配合物 **1** 的荧光强度与水空白悬浮液相比, 显著降低了 40% (猝灭效率公式为: $\eta=(I_0-I)/I_0\times 100\%$, 其中 I_0 和 I 分别表示向配合物 **1** 悬浮液中加入 Fe^{3+} 离子前后, 配合物 **1** 的荧光强度)。当 Fe^{3+} 浓度为 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 和 2.50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 荧光猝灭效率分别为 45%, 51%, 59%, 65%, 86% 和 92%(图 6b)。对配合物 **3** 作同样的

处理, 形成稳定的 $\mathbf{3@Fe}^{3+}$ 悬浮液, 在 370 nm 的激发波长下, 得到 $\mathbf{3@Fe}^{3+}$ 的荧光发射光谱(图 7a), 结果显

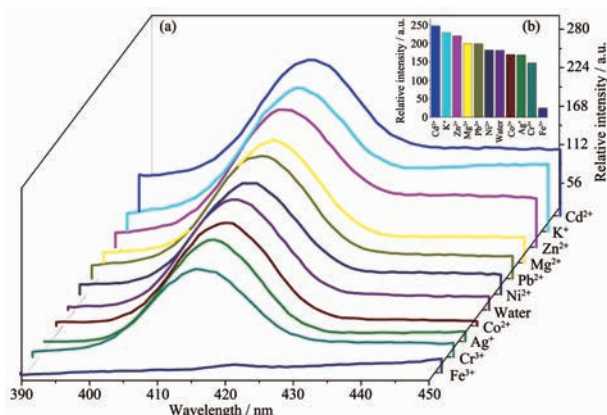


图 5 配合物 **3** 的发射光谱: (a) 分散在不同的金属阳离子溶液中 ($\lambda_{\text{ex}}=370$ nm); (b) 414 nm 处的发射强度

Fig.5 Emission spectra of the complex **3**: (a) Immersing in different solvents ($\lambda_{\text{ex}}=370$ nm); (b) Emission intensity at 414 nm

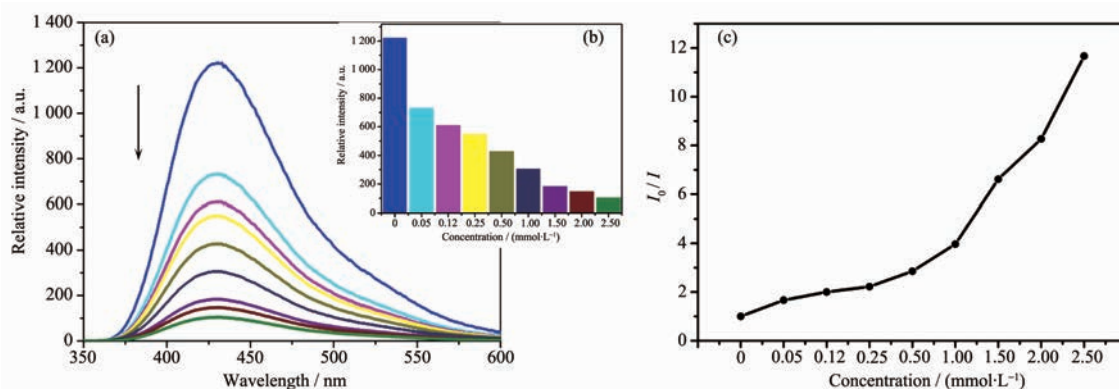


图 6 (a) 配合物 **1** 在不同浓度的 Fe^{3+} 溶液中的发射光谱; (b) 荧光强度与离子浓度的柱状图; (c) 配合物 **1** 的 Stern-Volmer 曲线
Fig.6 (a) Emission spectra of complex **1** in Fe^{3+} solution with different concentrations; (b) Histogram of fluorescence intensity and ion concentration; (c) Stern-Volmer plot of complex **1**

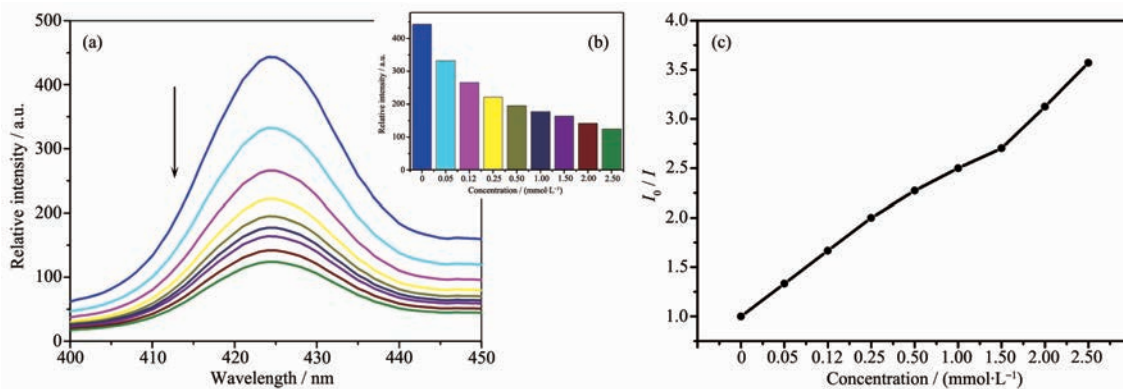


图 7 (a) 配合物 **3** 在不同浓度的 Fe^{3+} 溶液中的发射光谱; (b) 荧光强度与离子浓度的柱状图; (c) 配合物 **3** 的 Stern-Volmer 曲线
Fig.7 (a) Emission spectra of complex **3** in Fe^{3+} solution with different concentrations; (b) Histogram of fluorescence intensity and ion concentration; (c) Stern-Volmer plot of complex **3**

示随着 Fe³⁺浓度的增加, **3**@Fe³⁺悬浮液中配合物 **3** 的荧光强度与 **1**@Fe³⁺悬浮液中配合物 **1** 的荧光强度有着相似的衰减趋势, 只是当 Fe³⁺浓度为 2.50 mmol·L⁻¹ 时, 配合物 **3** 的荧光强度降低了 72%(图 7b)。由此可见, 在水环境下 Fe³⁺对配合物 **1** 的荧光猝灭作用更加明显, 这可能是由于配合物 **1** 和 **3** 的晶体结构不同引起的。荧光猝灭结果可以用 Stern-Volmer 方程来处理: $I_0/I=1+K_{sv}c_Q$ (K_{sv} 是猝灭常数, c_Q 是 Fe³⁺浓度, I_0 和 I 分别是空白样品和加入 Fe³⁺后的荧光强度)。从图 6c 中可以看出 Fe³⁺浓度与 I_0/I 呈现一种非线性的并且向上升的关系曲线, 这表明配合物 **1** 的荧光猝灭机制是静态猝灭和动态猝灭协同作用。从图 7c 中可以看出 Fe³⁺浓度与 I_0/I 呈现一种近似线性的关系, 由此可以推测配合物 **3** 的荧光猝灭机制是静态猝灭占主导作用。Fe³⁺离子对上述配合物的荧光猝灭机理可以解释为: Fe³⁺离子和配合物之间存在相互作用力, 产生配体分子到金属 Fe³⁺离子的电荷转移, 从而造成配体吸收的激发能量以非辐射的形式耗散, 最终导致配合物的荧光猝灭^[32]。上述实验结果证实, 配合物 **1** 和 **3** 都能作为荧光探针选择性的检测水中 Fe³⁺离子。

3 结 论

以 3,4,5,6-四氟邻苯二甲酸为第一配体, 1,3-二(4-吡啶基)-丙烷和 1,4-二(1,2,4-三氮唑)-1-丁烷为第二配体, 通过水热法合成了 3 个配合物 {[M(TFPT)(DPP)]·H₂O}_n (M=Cd (**1**), Ni (**2**)), {[Cd(TFPT)(BTB)_{0.5}]·2H₂O}_n (**3**)。配合物 **1** 和 **2** 具有相似的一维链状结构, 配合物 **3** 是由 2 种梯形链交替平行排列的二维层状结构。由于配合物 **1** 和 **3** 有着良好的基于配体的荧光性能, 促使我们继续探讨了不同金属阳离子对配合物 **1** 和 **3** 的荧光影响, 结果显示, 基于荧光猝灭机理, 配合物 **1** 和 **3** 都能作为荧光探针选择性地检测水中 Fe³⁺离子。

参考文献:

- [1] Long J R, Yaghi O M. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**(5):1213-1214
- [2] Bloch E D, Queen W L, Krishna R, et al. *Science*, **2012**, **335**(6076):1606-1610
- [3] Deng H X, Grunder S, Cordova K E, et al. *Science*, **2012**, **336**(6084):1018-1023
- [4] Suh M P, Park H J, Prasad T K, et al. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**(2):782-835
- [5] Zhao B, Chen X Y, Cheng P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(47):15394-15395
- [6] Kreno L E, Leong K, Farha O K, et al. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**(2):1105-1125
- [7] Janiak C. *Dalton Trans.*, **2003**(14):2781-2804
- [8] Wang Y N, Zhang P, Yu J H, et al. *Dalton Trans.*, **2015**, **44**(4):1655-1663
- [9] Wu Y, Yang G P, Zhao Y, et al. *Dalton Trans.*, **2015**, **44**(7):3271-3277
- [10] Hu X L, Liu F H, Qin C, et al. *Dalton Trans.*, **2015**, **44**(17):7822-7827
- [11] Zhang C, Sun L, Yan Y, et al. *Dalton Trans.*, **2015**, **44**(1):230-236
- [12] Harbuzaru B V, Corma A, Rey F, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, **47**(6):1080-1083
- [13] Carlos L D, Ferreira R A S, Bermudez V D Z, et al. *Adv. Mater.*, **2009**, **21**(5):509-534
- [14] Chen B L, Yang Y, Zapata F, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**(22):8882-8886
- [15] Hulvey Z, Ayala E, Furman J D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, **9**(11):4759-4765
- [16] Chen S C, Zhang Z H, Chen Q, et al. *Chem. Commun.*, **2013**, **49**(13):1270-1272
- [17] GONG Wei(巩伟), NIU Qiong(牛琼), NIU He-Lin(牛和林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**(3):642-648
- [18] TAO Zhao-Lin(陶兆林), CUI Jie-Hu(崔节虎), QIN Ling(覃玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(12):2633-2637
- [19] Singh D, Nagaraja C M. *Cryst. Growth Des.*, **2015**, **15**(7):3356-3365
- [20] Arc M, Yesilel O Z, Tas M. *Cryst. Growth Des.*, **2015**, **15**(6):3024-3031
- [21] Zhao Z X, Li Y W, Liu S J, et al. *CrystEngComm*, **2015**, **17**(23):4301-4308
- [22] Yang L, Qin C, Song B Q, et al. *CrystEngComm*, **2015**, **17**(24):4517-4524
- [23] Carlucci L, Ciani G, Proserpio D M, et al. *CrystEngComm*, **2002**, **4**:121-129
- [24] Cha Y E, Li X, Ma X, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**(16):5322-5329
- [25] Lama P, Das R K, Smith V J, et al. *Chem. Commun.*, **2014**, **50**(49):6464-6467
- [26] JIANG Yong(蒋勇), QIU Xiao(邱晓), LI Xia(李夏). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **70**(3):303-310
- [27] Li X, Gu Y K, Deng X B, et al. *CrystEngComm*, **2011**, **13**(22):6665-6673

- [28]Singh D, Nagaraja C M. *Cryst. Growth Des.*, **2015**,**15**(7):3356-3365
- [29]Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [30]Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [31]Maspoeh D, Ruiz-Molina D, Veciana J. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**,**36**(5):770-818
- [32]Singh D, Nagaraja C M. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**(48):17912-17915