

## 基于苯四甲酸和双(咪唑基甲基)苯配体的三维 Cd-MOF的合成、结构及荧光性质

杨 华\* 吴雨泽 崔华莉 刘 琳 王记江 陈小莉  
(延安大学化学与化工学院,陕西省化学反应工程重点实验室,  
延安市新能源新材料重点实验室,延安 716000)

**摘要:** 选择刚性的1,2,4,5-均苯四甲酸( $H_4L$ )为主配体,以1,3-双(1*H*-咪唑-1-基甲基)苯(1,3-bib)为辅助配体,在水热条件下,与过渡金属离子  $Cd^{2+}$  配位合成了配合物  $[Cd(L)_{0.5}(1,3-bib)(H_2O)] \cdot H_2O$  (**1**)。利用元素分析、红外光谱、X射线单晶衍射、热重和X射线粉末衍射对其结构进行了表征,并研究了化合物的荧光性质。结果表明:配合物**1**属正交晶系,空间群  $Pbca$ ,  $a=0.857\ 08(4)$  nm,  $b=1.912\ 23(10)$  nm,  $c=2.451\ 60(12)$  nm。配合物**1**中  $Cd^{2+}$  与  $L^{4-}$  配体的羧基通过双齿螯合配位,通过1,3-bib连接形成三维网状结构。配合物**1**具有较强的荧光,其对丙酮溶剂、 $MnO_4^-$ 、 $Hg^{2+}$  离子有一定的荧光猝灭。

**关键词:** 1,2,4,5-均苯四甲酸; 水热法; 配合物; 荧光识别

中图分类号: O614.24<sup>+</sup>2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2021)03-0465-08

DOI: 10.11862/CJIC.2021.051

## Three-Dimensional Cd-MOF Based on Benzenetetracarboxylic Acid and Bis(imidazolylmethyl)benzene Ligands: Synthesis, Structure and Fluorescence Property

YANG Hua\* WU Yu-Ze CUI Hua-Li LIU Lin WANG Ji-Jiang CHEN Xiao-Li  
(Yan'an Laboratory of New Energy & New Function Materials, Shannxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering,  
College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an, Shaanxi 716000, China)

**Abstract:** One new 3D metal-organic framework with formula  $[Cd(L)_{0.5}(1,3-bib)(H_2O)] \cdot H_2O$  (**1**) was prepared under hydrothermal conditions by employing the rigid 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid ( $H_4L$ ) as the primary ligand and 1,3-bis(1*H*-imidazole-1-ylmethyl)benzene(1,3-bib) as the ancillary ligand. Complex **1** was characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, X-ray single crystal diffractometer, thermogravimetric analysis and X-ray powder diffractometer. The results show that complex **1** belongs to orthorhombic system,  $Pbca$  space group with cell parameters:  $a=0.857\ 08(4)$  nm,  $b=1.912\ 23(10)$  nm,  $c=2.451\ 60(12)$  nm. In complex **1**, the carboxyl ligand  $L^{4-}$  chelates the metal centers via bidentate mode. The metal centers are coordinated by  $L^{4-}$  and 1,3-bib to form a three-dimensional structure. The fluorescent properties of **1** were studied. Complex **1** shows strong luminescent peak at 454 nm. The luminescence of complex **1** can be quenched by acetone,  $MnO_4^-$  and  $Hg^{2+}$  ions, indicating that complex **1** was a good sensor for them. CCDC: 1966559.

**Keywords:** 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid; hydrothermal method; complex; fluorescence recognition

收稿日期:2020-09-23。收修改稿日期:2020-11-02。

国家大学生创新创业训练项目(No.S202010719031)、延安大学引导项目(No.YDY2017-08)、榆林市自然科学基金(No.CXY-2020-065)、国家自然科学基金(No.21763028)和陕西省教育厅重点科学研究计划项目(No.20JS154)资助。

\*通信联系人。E-mail: yanghua\_08@163.com

金属有机框架(MOFs)材料是由金属离子或簇(cluster)为次级结构单元(SBUs),以有机分子为支柱(struts)构成的三维超分子结构<sup>[1-8]</sup>。由于其超高的比表面积、较大孔径、较高的热稳定性和化学稳定性,新颖而丰富的结构等特点,以及在气体分离<sup>[9-11]</sup>、催化<sup>[12-15]</sup>、荧光<sup>[16-17]</sup>、分子磁性<sup>[18-22]</sup>和离子识别<sup>[23-28]</sup>等领域的应用,MOFs引起国内外科学家浓厚的研究兴趣。

芳香羧酸类化合物由于含有多个羧基,使得其配位点丰富,配位方式灵活多变,被广泛地应用于金属配合物的合成。1,2,4,5-均苯四甲酸(H<sub>4</sub>L)是一个具有刚性的芳香四羧酸类配体,该配体的4个羧基可以提供潜在的8个配位点,可以通过单齿、双齿、桥联等多种模式与金属配位;同时,羧基可采取部分脱质子,以给体和受体的方式与其它化合物形成氢键,进而以自组装的方式形成超分子。虽然该配体与镉离子合成的几个配合物已有报道<sup>[29-36]</sup>,但是该配体与1,3-双(1*H*-咪唑-1-基甲基)苯(1,3-bib)共同作为配体与镉形成的配合物未见报道。在1,3-bib结构中,2个咪唑环之间通过C—C键可以自由旋转,这就为构筑结构新颖的功能性配合物提供了可能。

基于此,我们利用水热法,以1,2,4,5-均苯四甲酸为主配体、1,3-双(1*H*-咪唑-1-基甲基)苯为辅助配体,与过渡金属Cd<sup>2+</sup>配位,合成了配合物[Cd(L)<sub>0.5</sub>(1,3-bib)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (**1**),并利用元素分析、红外光谱、X射线单晶衍射、热重分析(TGA)和粉末X射线衍射(PXRD)对其结构进行了表征,研究了Cd-MOF分散体系在不同有机溶剂、无机的阴离子及阳离子水溶液中的荧光性质,结果表明:配合物**1**对丙酮溶剂、MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>、Hg<sup>2+</sup>离子具有一定的荧光猝灭,为其后续的应用奠定了基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

实验所用试剂有:1,2,4,5-均苯四甲酸(AR,阿拉丁试剂有限公司)、1,3-双(1*H*-咪唑-1-基甲基)苯(AR,阿拉丁试剂有限公司)、*N,N*-二甲基甲酰胺、Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

实验所用仪器有:德国BRUKER SMART APEX II CCD单晶衍射仪、德国BRUKER EQUINOX-55红外光谱仪(KBr压片)、美国ElementarVario EL III元素分析仪、ZRY-2P综合热分析仪器(升温速率:10℃·

min<sup>-1</sup>),荧光分析仪(HITACHI F-7000)、Bruker D8 advance X射线衍射仪(辐射源:Cu K $\alpha$ ,波长:0.154 06 nm,电压:40 kV,电流:40 mA,扫描角度范围:5°~90°)。

### 1.2 配合物**1**的合成

准确称取30.8 mg的Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(0.1 mmol),25.4 mg的H<sub>4</sub>L(0.1 mmol)和23.8 mg的1,3-bib(0.1 mmol),加入到4 mL DMF和10 mL水的混合溶液中,搅拌溶解后置于20 mL的小玻璃瓶中,在90℃下反应72 h,得到白色块状晶体,产率为85%(基于Cd计算)。元素分析理论值按C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>CdN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>计算(%):C 44.58, H 3.74, N 10.95;实测值(%):C 44.60, H 3.76, N 10.97。

### 1.3 配合物**1**的荧光测试

称取4 mg配合物**1**,分别加入到含有4 mL甲醇(MeOH)、乙醇(EtOH)、丙醇(NPA)、异丙醇(IPA)、己烷(Hex)、乙腈(CH<sub>3</sub>CN)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮(CP)、二甲亚砜(DMSO)、苯(PhH)、氯仿(CH<sub>3</sub>Cl)、二氯甲烷(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)、乙酸乙酯(EAC)、水等溶剂的小玻璃瓶中,搅拌并超声30 min,老化1 d,在室温条件下进行荧光测试。结果表明,配合物**1**在DMF有机溶剂中的荧光响应强度最高,在丙酮中荧光猝灭。

选取荧光响应强度较高的水作为分散介质,分别配制一系列不同浓度比的丙酮-水溶液,准确称取4 mg配合物**1**分散于4 mL的事先配制好的丙酮-水溶液中,在室温条件下进行荧光测试,探讨了配合物**1**对不同浓度的丙酮溶液的荧光响应。

称取4 mg配合物**1**均匀地加入到4 mL事先配制好的0.01 mol·L<sup>-1</sup> K<sub>n</sub>X水溶液(X=SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>、I<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>),搅拌并超声30 min,老化1 d,最后在室温条件下进行荧光测试。荧光测试的结果表明MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>荧光猝灭。依照与丙酮相同的方法,探讨不同浓度的MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>与荧光强度的关系。

称取4 mg配合物**1**分别加入到4 mL事先配制好的0.01 mol·L<sup>-1</sup> M(NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>水溶液(M=Hg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>),搅拌并超声30 min,老化1 d,最后在室温条件下进行荧光测试。荧光测试的结果表明,Hg<sup>2+</sup>离子荧光猝灭。依照前述同法,探讨不同浓度的Hg<sup>2+</sup>与**1**的荧光强度的关系。

### 1.4 配合物**1**的晶体结构测定

选取尺寸约为0.20 mm×0.20 mm×0.10 mm的配

合物 **1** 的晶体,于室温下在 Bruker APEX- II 单晶衍射仪上使用经石墨单色化的 Mo  $K\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$ ),收集衍射强度数据。采用  $\omega$  扫描方式,收集衍射点,晶体结构解析和修正用 Olex2 软件包的 SHELXT 和 SHELXTL 完成<sup>[37-39]</sup>。水分子的氢原

子在傅里叶图上找到。其它氢原子坐标均用理论方法加入,并采用各向同性温度因子。热因子  $U_{\text{iso}}$  为 1.2 倍的 C(H), 1.5 倍的 O(H, H)。配合物 **1** 的晶体参数见表 1,主要的键长键角见表 2。

CCDC: 1966559。

表 1 配合物 **1** 的晶体学和结构数据

Table 1 Crystallography and structure parameters of complex **1**

Empirical formula	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{CdN}_4\text{O}_6$	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.692
Formula weight	511.78	$\mu / \text{mm}^{-1}$	1.132
Temperature / K	296.15	$\theta$ range / ( $^\circ$ )	2.702~28.353
Crystal system	Orthorhombic	Reflection collected	23 267
Space group	<i>Pbca</i>	Independent reflection	4 959 ( $R_{\text{int}}=0.028\ 5$ )
$a / \text{nm}$	0.857 08(4)	Number of observed reflection	3 871
$b / \text{nm}$	1.912 23(10)	Data, restraint, parameter	4 959, 0, 274
$c / \text{nm}$	2.451 60(12)	Final $R$ indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1=0.030\ 9, wR_2=0.071\ 3$
$V / \text{nm}^3$	4 018.0(3)	Final $R$ indexes (all data)	$R_1=0.047\ 7, wR_2=0.078\ 3$
$Z$	8	GOF	1.12
$F(000)$	2 056	Largest diff. peak and hole / ( $\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ )	1 046 and -463

表 2 配合物 **1** 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ( $^\circ$ ) of complex **1**

Cd1—O(1)	0.261 9(2)	Cd(1)—O(2)	0.234 7(2)	Cd(1)—O(3)#1	0.236 1(2)
Cd1—O(4)#1	0.251 9(2)	Cd(1)—O(5)	0.239 3(2)	Cd(1)—N(1)	0.225 8(3)
Cd1—N(4)#2	0.229 1(3)				
O(2)—Cd(1)—O(1)	51.83(7)	O(2)—Cd(1)—O(3)#1	86.06(7)	O(2)—Cd(1)—O(4)#1	138.03(8)
O(2)—Cd(1)—O(5)	78.02(8)	O(3)#1—Cd(1)—O(1)	137.77(7)	O(3)#1—Cd(1)—O(4)#1	152.93(7)
O(3)#1—Cd(1)—O(5)	85.50(8)	O(4)#1—Cd(1)—O(1)	168.59(8)	O(5)—Cd(1)—O(1)	88.22(7)
O(5)—Cd(1)—O(4)#1	89.04(8)	N(1)—Cd(1)—O(1)	85.77(8)	N(1)—Cd(1)—O(2)	134.01(8)
N(1)—Cd(1)—O(3)#1	134.83(8)	N(1)—Cd(1)—O(4)#1	82.94(8)	N(1)—Cd(1)—O(5)	84.55(9)
N(1)—Cd(1)—N(4)#2	101.83(10)	N(4)#2—Cd(1)—O(1)	90.14(8)	N(4)#2—Cd(1)—O(2)	95.87(9)
N(4)#2—Cd(1)—O(3)#1	191.35(9)	N(4)#2—Cd(1)—O(4)#1	193.80(9)	N(4)#2—Cd(1)—O(5)	173.28(9)

Symmetry codes: #1:  $0.5-x, 0.5+y, z$ ; #2:  $1-x, -0.5+y, 1.5-z$ ; #3:  $-0.5+x, y, 1.5-z$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物 **1** 的结构

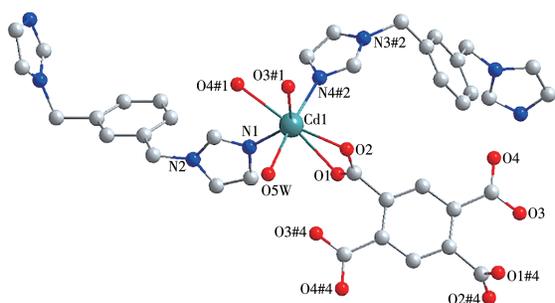
X 射线单晶衍射结构分析表明,配合物 **1** 为正交晶系,空间群 *Pbca*。如图 1 所示,**1** 的每个不对称单元中包含了一个晶体学独立的  $\text{Cd}^{2+}$ 、0.5 个完全脱质子的  $\text{L}^+$ 、一个 1,3-bib 分子、一个配位水分子和一个结晶水分子。

Cd1 与 5 个氧原子和 2 个氮原子采取七配位构型模式,5 个氧原子中,4 个(O1、O2、O3#1、O4#1)氧原子分别来自 2 个完全脱质子的均苯四羧酸中的羧基,与 Cd1 采取双齿螯合配位,另一个氧原子(O5W)

来自配位水分子中的氧原子,2 个氮原子(N1、N4#2)来自 2 个 1,3-bib 分子,与 Cd1 分别采取单齿配位。7 个配位原子与中心金属形成了扭曲的五角双锥结构,其中 O4#1、Cd1、O1 位于轴向位置,夹角  $168.59^\circ$ ,N1、O5W、O2、N4#2、O3#1 位于赤道平面(图 1)。Cd—O 的键长范围在  $0.234\ 7(2)\sim 0.261\ 9(2)\text{nm}$ , Cd—N 的键长范围在  $0.225\ 8(4)\sim 0.229\ 1(4)\text{nm}$ ,与文献报道值相近<sup>[29-36]</sup>。配体  $\text{L}^+$  通过  $\mu_4-\kappa^2:\kappa^2:\kappa^2:\kappa^2$  连接了 4 个  $\text{Cd}^{2+}$  离子。

在配位聚合物 **1** 中,每个完全脱去质子的  $\text{L}^+$  离子中,4 个羧基分别双齿螯合了 4 个  $\text{Cd}^{2+}$  离子,每个  $\text{L}^+$  配体连接 4 个  $\text{Cd}^{2+}$  离子,每个  $\text{Cd}^{2+}$  与 2 个  $\text{L}^+$  配体、2

个1,3-bib、一个水分子相连。基于这种配位模式,4个 $\text{Cd}^{2+}$ 离子从4个方向与4个 $\text{L}^+$ 配体连接形成二维结构(图2)。该二维结构又通过1,3-bib分子从2个不同的方向配位形成了三维网状结构(如图3所示)。查阅文献可知,配体 $\text{H}_4\text{L}$ 和 $\text{Cd}^{2+}$ 形成的配合物较少<sup>[29-36]</sup>,而配体1,3-bib与 $\text{Cd}^{2+}$ 离子形成的配合物更少<sup>[40-41]</sup>。文献中没有以 $\text{H}_4\text{L}$ 为配体、以1,3-bib为辅助配体的 $\text{Cd}^{2+}$ 化合物的报道,表明了配合物1结构的新颖性。



Symmetry codes: #1:  $0.5-x, 0.5+y, z$ ; #2:  $1-x, -0.5+y, 1.5-z$ ; #3:  $-0.5+x, y, 1.5-z$ ; #4:  $1-x, -y, 1-z$

图1 配合物1中 $\text{Cd}^{2+}$ 的配位环境图

Fig.1 Coordination environment of  $\text{Cd}^{2+}$  ion in complex 1

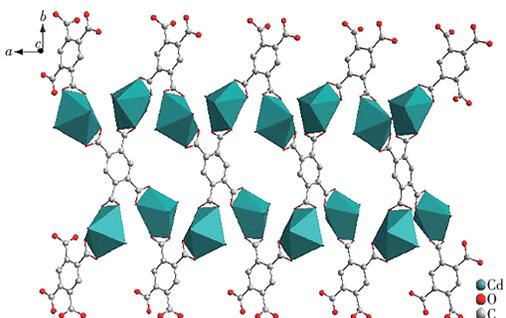


图2 配合物1的二维结构图

Fig.2 Two-dimensional structure of complex 1

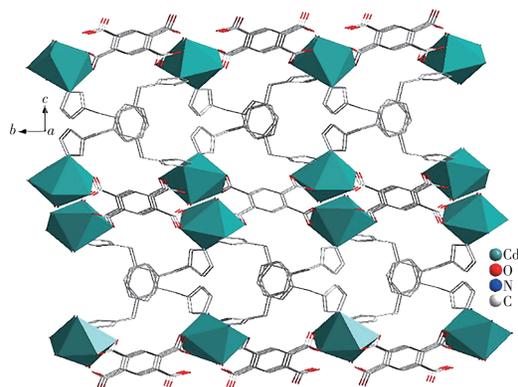


图3 配合物1的三维网状图

Fig.3 Three-dimensional network of complex 1

## 2.2 配合物1的IR、PXRD及TGA表征

### 2.2.1 配合物1的IR表征

根据有机羧酸类配合物的IR光谱可以对其羧基的配位方式进行判断,结果如图4所示。对于配合物1,在 $3372\text{ cm}^{-1}$ 有一个非常宽的吸收带,这对应配合物1中的结晶水分子。配合物1的 $-\text{COOH}$ 特征峰 $\nu_{\text{as,OCO}}, \nu_{\text{s,OCO}}$ 分别出现在 $1574, 1394\text{ cm}^{-1}$ 处,其中 $\Delta\nu < 200\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as,OCO}} - \nu_{\text{s,OCO}} = 180\text{ cm}^{-1}$ ),说明配合物1中的羧基存在双齿配位的方式<sup>[42]</sup>,与晶体解析的结果一致。

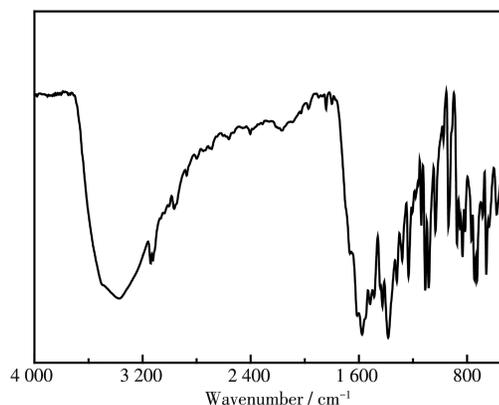


图4 配合物1的IR图

Fig.4 IR spectrum of complex 1

### 2.2.2 配合物1的PXRD及TGA表征

配合物1晶体结构模拟所得的PXRD图与实验测试所得的PXRD如图5所示,图中的晶面衍射峰位置大体吻合,证明合成的配合物1晶体结构完整,是纯相。

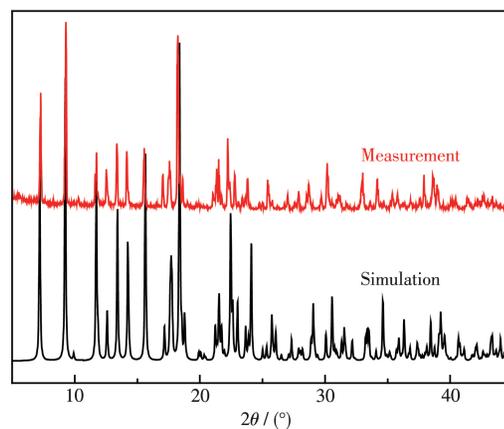


图5 配合物1的PXRD图

Fig.5 PXRD pattern of complex 1

配合物1的热重分析如图6所示,配合物1存在3个阶段的质量损失:第1阶段为 $113\sim 145\text{ °C}$ ,可归

由于**1**的配位水分子、客体分子水的损失;第2阶段为285~380 °C,是**1**中配体1,3-bib的分解导致;第3个阶段为380~495 °C,归因于**1**中配体L<sup>4</sup>的分解及整个结构的坍塌。从热重分析结果可以看出,配合物**1**在温度低于145 °C时骨架不会坍塌,能够满足常温荧光检测应用的需要。

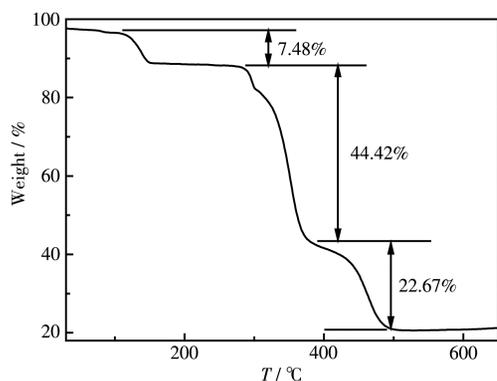


图6 配合物**1**的热重曲线

Fig.6 Thermogravimetric curve of complex **1**

## 2.3 配合物**1**的荧光性能

### 2.3.1 配合物**1**的固体荧光性能

在室温下,测试了配合物**1**( $\lambda_{ex}=347.8$  nm)以及配体H<sub>4</sub>L的固体荧光( $\lambda_{ex}=311.6$  nm)性能,其最强发射峰分别在454、341 nm(图7)。配合物**1**相比配体H<sub>4</sub>L,其发射峰发生了明显的红移,这可能是由于配体与中心金属离子配位使其共轭程度增强而导致的。

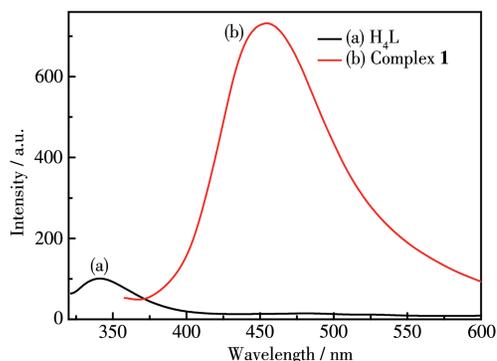


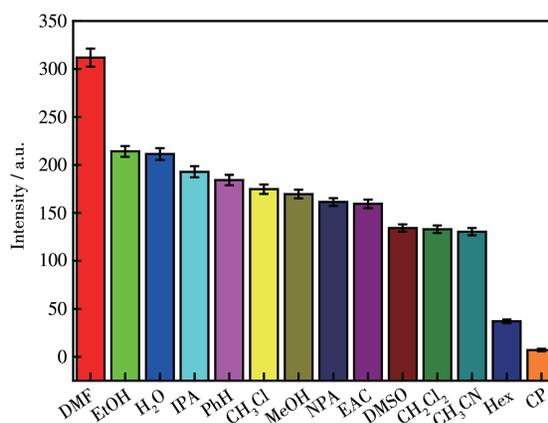
图7 配合物**1**和H<sub>4</sub>L的荧光发射光谱

Fig.7 Fluorescence emission spectra of complex **1** and H<sub>4</sub>L

### 2.3.2 配合物**1**对不同有机溶剂的荧光检测

基于配合物**1**良好的固体荧光性能,我们探讨了配合物**1**的溶液荧光性能。将其加入到不同有机溶剂中进行测试,结果表明配合物**1**在DMF中的荧光响应强度远大于其它溶剂,而在丙酮溶剂中其荧

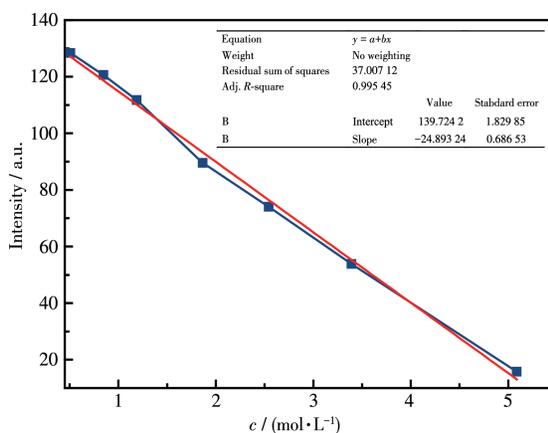
光基本猝灭(图8)。



$\lambda_{ex}=309$  nm,  $\lambda_{em}=430\sim460$  nm, slits: 5 nm/5 nm,  $c=1$  mg·mL<sup>-1</sup>

图8 配合物**1**分散在不同有机溶剂中的荧光强度  
Fig.8 Fluorescence intensity of complex **1** dispersed in different organic solvents

基于配合物**1**在丙酮溶剂中荧光猝灭,探讨了不同浓度的丙酮-水溶液(0.1~7.0 mol·L<sup>-1</sup>)的荧光性能。结果表明:随着丙酮浓度增大,配合物**1**的荧光强度在不断地减少,当浓度达到6.0 mol·L<sup>-1</sup>时,其荧光基本上完全猝灭(图S1, Supporting information);并且浓度在0.5~5.0 mol·L<sup>-1</sup>范围内,其荧光强度与浓度呈线性关系: $y=-24\ 893.239\ 2x+139.724\ 3$ ( $R^2=0.995\ 5$ )(图9)。配合物**1**对丙酮的荧光猝灭作用,和文献报道结果相当<sup>[43]</sup>。



$\lambda_{ex}=309$  nm,  $\lambda_{em}=450$  nm, slits: 5 nm/5 nm

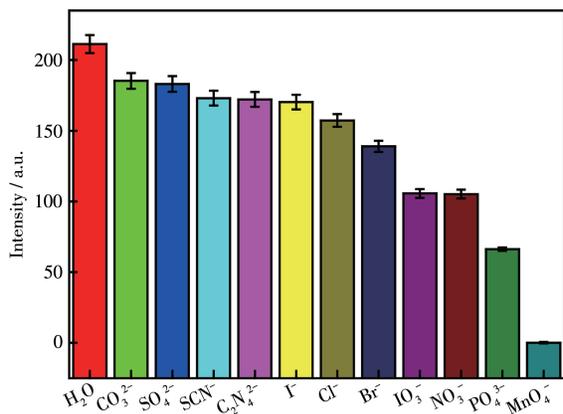
图9 配合物**1**的荧光强度与丙酮水溶液浓度的线性关系

Fig.9 Linear relationship between fluorescence intensity of complex **1** and concentration of acetone aqueous solution

### 2.3.3 配合物**1**对不同无机阴离子的荧光检测

为进一步探讨配合物**1**的荧光性能,我们以水

为对照,测试配合物 **1** 在浓度为  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的不同阴离子水溶液的荧光性能,结果表明: $\text{MnO}_4^-$  与其它阴离子相比,使配合物 **1** 的荧光基本猝灭(如图 10 示)。

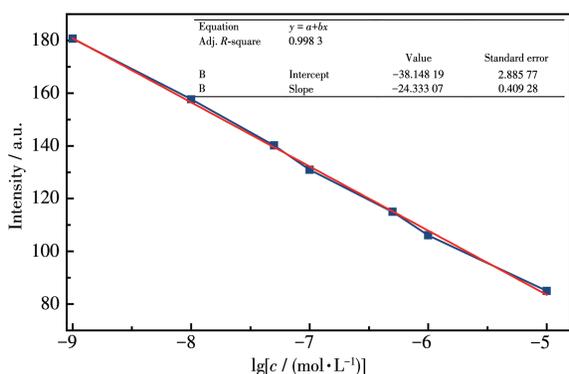


$\lambda_{\text{ex}}=309 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}=445\text{--}460 \text{ nm}$ , slits:  $5 \text{ nm}/5 \text{ nm}$ ,  $c_{\text{X}}=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 10 配合物 **1** 在不同阴离子水悬浊液中的荧光强度

Fig.10 Fluorescence intensity of complex **1** in water suspensions containing different anions

基于配合物 **1** 对  $\text{MnO}_4^-$  离子的荧光猝灭,探讨了不同浓度( $10^{-9}\sim 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )的  $\text{MnO}_4^-$  离子存在时 **1** 的荧光性能。结果表明:随着  $\text{MnO}_4^-$  离子度增大,配合物 **1** 的荧光强度在不断地减少,当浓度达到  $5.0\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,其荧光基本上完全猝灭(图 S2);并且  $\text{MnO}_4^-$  浓度在  $10^{-5}\sim 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,其荧光强度与浓度的对数呈线性关系: $y=-24.333 0-38.148 2x$  ( $R^2=0.998 3$ )(图 11)。



$\lambda_{\text{ex}}=309 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}=457 \text{ nm}$ , slits:  $5 \text{ nm}/5 \text{ nm}$

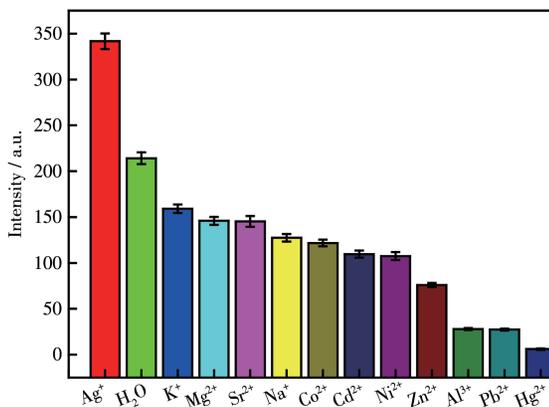
图 11 配合物 **1** 的荧光强度与  $\text{MnO}_4^-$  浓度的线性关系

Fig.11 Linear relationship between fluorescence intensity of complex **1** and  $\text{MnO}_4^-$  concentration

目前,对  $\text{MnO}_4^-$  离子荧光检测的研究较为活跃<sup>[44-49]</sup>,和文献报道结果相比,配合物 **1** 对  $\text{MnO}_4^-$  离子的检测表现出较高的灵敏度。

### 2.3.4 配合物 **1** 对不同无机阳离子的荧光检测

为探讨配合物 **1** 对不同阳离子的荧光性能,同样以水为对照,测试配合物 **1** 在离子浓度为  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的不同阳离子水溶液中的荧光性能,结果表明: $\text{Hg}^{2+}$  与其它阳离子相比,使配合物 **1** 的荧光基本猝灭(图 12)。



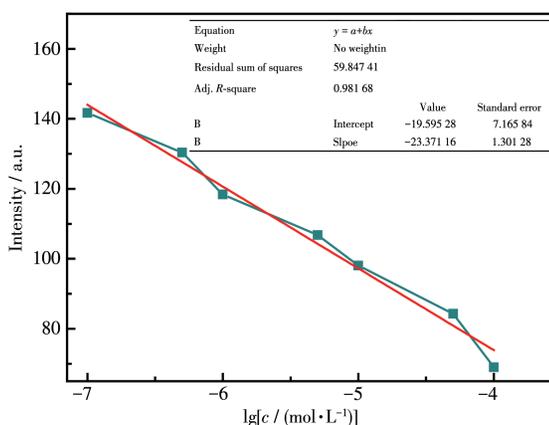
$\lambda_{\text{ex}}=309 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}=457 \text{ nm}$ , slits:  $5 \text{ nm}/5 \text{ nm}$ ,  $c_{\text{M}}=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 12 配合物 **1** 在不同阳离子水悬浊液中的荧光强度

Fig.12 Fluorescence intensity of complex **1** in water suspensions containing different cations

基于配合物 **1** 对  $\text{Hg}^{2+}$  离子的荧光猝灭,探讨了不同浓度( $10^{-10}\sim 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )的  $\text{Hg}^{2+}$  离子存在时 **1** 的荧光性能。结果表明:随着  $\text{Hg}^{2+}$  离子度增大,**1** 的荧光强度在不断地减少,当浓度达到  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,其荧光基本上完全猝灭(图 S3);并且浓度在  $10^{-4}\sim 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,其荧光强度与浓度对数呈线性关系: $y=-23.371 2x-19.595 3$  ( $R^2=0.981 7$ )(图 13)。

由于汞的毒性及可作为药物的特性,近年来对



$\lambda_{\text{ex}}=309 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}=457 \text{ nm}$ , slits:  $5 \text{ nm}/5 \text{ nm}$

图 13 配合物 **1** 的荧光强度与  $\text{Hg}^{2+}$  浓度的线性关系

Fig.13 Linear relationship between fluorescence intensity of complex **1** and  $\text{Hg}^{2+}$  concentration

汞的荧光检测的研究受到了人们的关注<sup>[50-53]</sup>。配合物 **1** 对汞的良好的荧光响应,为进一步合成具有良好的荧光响应材料提供了思路。

### 3 结 论

以刚性的1,2,4,5-均苯四甲酸作为主配体,柔性的1,3-双(1*H*-咪唑-1-基甲基)苯(1,3-bib)为辅助配体,在水热条件下,合成了配合物[Cd(L)<sub>0.5</sub>(1,3-bib)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (**1**)。通过元素分析、红外光谱、X射线单晶衍射、荧光、热重分析和粉末X射线衍射对其结构进行了表征。配合物 **1** 中配体L<sup>4-</sup>通过 $\mu_4-\kappa^2:\kappa^2:\kappa^2:\kappa^2$ 连接了4个Cd<sup>2+</sup>离子,每个Cd<sup>2+</sup>与2个L<sup>4-</sup>配体、2个1,3-bib、一个水分子相连,构成了三维网格结构。该配合物的荧光性质测定表明:配合物 **1** 对有机溶剂丙酮、无机阴离子MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>、无机阳离子Hg<sup>2+</sup>均表现出了一定的荧光猝灭,有望成为荧光识别材料。

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

### 参考文献:

- [1] Cook T R, Zheng Y R, Stang P J. *Chem. Rev.*, **2013**,**113**(1):734-777
- [2] Gropp C, Canossa S, Wuttke S, Gándara F, Li Q, Gagliardi L, Yaghi O M. *ACS Central Sci.*, **2020**,**6**(8):1255-1273
- [3] Kumar S, Jain S, Nehra M, Dilbaghi N, Marrazza G, Kim K H. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**,**420**:213407-213433
- [4] Griffin S L, Champness N R. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**,**414**:213295-213314
- [5] Ha J, Lee J H, Moon H R. *Inorg. Chem. Front.*, **2020**,**7**:12-27
- [6] Razavi S A A, Morsali A. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**,**399**:213023-213079
- [7] Chen Z J, Hanna S L, Redfern L R, Alezi D, Islamoglu T, Farha O K. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**,**386**:32-49
- [8] Morris R E, Brammer L. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,**46**(17):5444-5462
- [9] Lin R B, Xiang S C, Zhou W, Chen B L. *Chem.*, **2020**,**6**(2):337-363
- [10] Islamoglu T, Chen Z J, Wasson M C, Buru C T, Kirlikovali K O, Afrin U, Mian M R, Farha O K. *Chem. Rev.*, **2020**,**120**(16):8130-8160
- [11] Trickett C A, Helal A, Al-Maythalyon B A, Yamani Z H, Cordova K E, Yaghi O M. *Nat. Rev. Mater.*, **2017**,**2**(8):17045-17060
- [12] Konnerth H, Matsagar B M, Chen S S, Precht M H G, Shieh F K, Wu K C W. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**,**416**:213319-213338
- [13] Li D D, Kassymova M, Cai X C, Zang S Q, Jiang H L. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**,**412**:213262-213277
- [14] Lu L L, Wu B Y, Shi W, Cheng P. *Inorg. Chem. Front.*, **2019**,**6**(12):3456-3467
- [15] Cui W G, Zhang G Y, Hu T L, Bu X H. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**,**387**:79-120
- [16] Hu Z C, Deibert B J, Li J. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**(16):5815-5840
- [17] Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K, Houk R J T. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**(5):1330-1352
- [18] Aulakh D, Pysler J B, Zhang X, Yakovenko A A, Dunbar K R, Wriedt M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(29):9254-9257
- [19] She S X, Gu X Y, Yang Y. *Inorg. Chem. Commun.*, **2019**,**110**:107584-107588
- [20] Li J M, Huo R, Li X, Sun H L. *Inorg. Chem.*, **2019**,**58**(15):9855-9865
- [21] Wang M M, Meng X X, Song F, He Y F, Shi W, Gao H L, Tang J K, Peng C. *Chem. Commun.*, **2018**,**54**(72):10183-10186
- [22] Vallejo J, Fortea-Perez F R, Pardo E, Benmansour S, Castro I, Krzys-tek J, Armentano D, Cano J. *Chem. Sci.*, **2016**,**7**(3):2286-2293
- [23] Karmakar A, Samanta P, Desai A V, Ghosh S K. *Acc Chem. Res.*, **2017**,**50**(10):2457-2469
- [24] Kreno L E, Leong K, Farha O K, Allendorf M, Van Deyne R P, Hupp J T. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**(2):1105-1125
- [25] Zhang Y X, Lin H, Wen Y H, Zhu Q L. *Cryst. Growth Des.*, **2019**,**19**(2):1057-1063
- [26] Liu Z Q, Chen K, Zhao Y, Kang Y S, Liu X H, Lu Q Y, Azam M, Ai-Resayes S I, Sun W Y. *Cryst. Growth Des.*, **2018**,**18**(2):1136-1146
- [27] Pal T K, Chatterjee N, Bharadwaj P K. *Inorg. Chem.*, **2016**,**55**(4):1741-1747
- [28] Liu Q, Wan F, Qiu L X, Sun Y Q, Chen Y P. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(51):27013-27021
- [29] Han X, Wang X X, Jin G H, Meng A G. *J. Coord. Chem.*, **2013**,**66**(5):800-812
- [30] Sun Y Q, Zhang J, Yang G Y. *J. Coord. Chem.*, **2004**,**57**:1299-1308
- [31] Shi Q, Cao R, Sun D F, Hong M C, Liang Y C. *Polyhedron*, **2001**,**20**(28):3287-3293
- [32] Shi X, Zhu G S, Wang X H, Li G H, Fang Q R, Wu G, Tian G, Xue M, Zhao X J, Wang R W, Qiu S L. *Cryst. Growth Des.*, **2005**,**5**(1):207-213
- [33] Niu S Y, Chi Y X, Jin J, Yang G D, Ye L. *Struct. Chem.*, **2006**,**17**:209-216
- [34] Tao B, Xia H, Huang C X, Li X W. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2011**,**637**(6):703-707
- [35] Zhao L, Liu B, Jin G, Meng X. *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2012**,**E68**:m139-m140
- [36] Jin J, Han X, Meng Q, Li D, Chi Y X, Niu S Y. *J. Solid State Chem.*, **2013**,**197**:92-102
- [37] Zhu S R, Zhang H, Zhao Y M, Shao M, Wang Z X, Li M X. *J. Mol. Struct.*, **2008**,**892**:420-426
- [38] 李国峰, 李秀梅, 纪建业, 牛艳玲, 王庆伟. *无机化学学报*, **2014**,**30**(8):1947-1953  
LI G F, LI X M, JI J Y, NIU Y L, WANG Q W. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2014**,**30**(8):1947-1953
- [39] 中本一雄. *无机和配位化合物的红外和拉曼光谱*. 黄德如, 汪仁庆, 译. 北京: 化学工业出版社, **1986**:235  
Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Translated by HUANG D R, WANG R Q. Beijing: Chemical Industry Press, **1986**:235
- [40] Wang H N, Jiang S Q, Lu Q Y, Zhou A Y, Zhuo S P, Shan G G, Su Z

- M. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(6):48881-48884
- [41]Li B, Yan Q Q, Yong G P. *J. Mater. Chem. C*, **2020**,**8**(34):11786-11795
- [42]Huang Y W, Chuang P M, Wu J Y. *Inorg. Chem.*, **2020**,**59**(13):9095-9107
- [43]Sun Z, Sun J, Xi L, Xie J, Wang X F, Ma Y, Li L C. *Cryst. Growth Des.*, **2020**,**20**(8):5225-5234
- [44]Desai A V, Sharma S, Roy A, Ghosh S K. *Cryst. Growth Des.*, **2019**, **19**(12):7046-7054
- [45]Ding B, Liu S X, Cheng Y, Guo C, Wu X X, Guo J H, Liu Y Y, Li Y. *Inorg. Chem.*, **2016**,**55**(9):4391-4402
- [46]Ma J J, Liu W S. *Dalton Trans.*, **2019**,**48**(32):12287-12295
- [47]Wu P Y, Liu Y H, Liu Y, Wang J R, Li Y, Liu W, Wang J. *Inorg. Chem.*, **2015**,**54**(23):11046-11048
- [48]Yang Y J, Liu D, Li Y H, Dong G Y. *Polyhedron*, **2019**,**159**:32-42
- [49]Huang N H, Li R T, Fan C, Wu K Y, Zhang Z, Chen J X. *J. Inorg. Biochem.*, **2019**,**197**:110690-110697
- [50]Xu W Q, Shan H, Lin C C, Liu X J, Jiang L C, Jiang J J. *Chin. J. Struc. Chem.*, **2020**,**39**(8):1522-1530