文章编号 1672-6634(2018)04-0083-11 **DOI** 10.19728/j.issn1672-6634.2018.04.015

基于硫修饰芳香羧酸配体的一维 Cd 配合物：合成、结构及荧光传感性质①

陈志伟 宓秀娜 王昱皓 于玉娥 王素娜

(聊城大学 化学化工学院、山东省化学储能与新型电池技术重点实验室，山东 聊城 252059)

摘 要 利用硫修饰柔性羧酸配体在水热条件下合成了两个一维结构的 Cd 配合物：[Cd(L1)(5,5′-dmbpy)]$_n$(1)和[Cd(L2)(dibp)]$_n$(2) (H_2L1=2,2′-(1,3-亚苯基)双(亚甲基))二(硫基)苯二羧酸、H_2L2=2,2′-(1,4-亚苯基)双(亚甲基))二(硫基)苯二羧酸、dibp=1,3-双[(1H-咪唑-1-基)甲基]苯、5,5′-dmb′py=5,5-二甲基-2,2-联吡啶). 两个配合物均为一维链状结构. 荧光测试表明，两个配合物均能够在 DMF 溶剂中快速高效地选择性识别 Fe^{3+} 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 离子，配合物 1 对 Fe^{3+} 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 离子的结合常数分别为 2.72×10^4 和 3.59×10^3 M^{-1}，检测限分别为 1.34 和 4.90 μM；配合物 2 对 Fe^{3+} 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 离子的结合常数分别为 5.23×10^4 和 1.56×10^3 M^{-1}，检测限分别为 2.09 和 5.86 μM. 该论文详细讨论了荧光传感机理.

关键词 金属有机框架；荧光传感；Fe^{3+}；$Cr_2O_7^{2-}$

中图分类号 O614 **文献标识码** A

0 引言

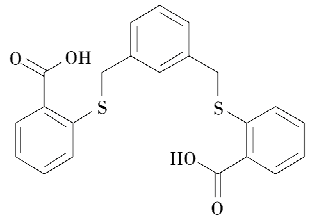
金属有机框架材料(Metal-organic Frameworks, MOFs)，在过去几十年中引起了广泛的关注. MOFs 是由金属中心(金属离子/金属簇)与有机配体通过自组装形成的一类新型的高度结晶的多孔材料[1]. 由于 MOFs 具有较大的比表面积、框架的柔性、可调节的孔表面及“可量身定制”的功能等特性，在气体储存与分离、磁性、催化、药物运输和化学传感等方面具有潜在的应用价值[2-11]. 作为化学传感器，MOFs 具有灵敏度高、响应快、方便快捷、成本低等优势，可用于金属离子、小分子、硝基芳香化合物、温度、pH 等方面的传感[12-15]. MOFs 作为传感材料的选择性和灵敏度在很大程度上取决于其结构，除了金属离子外，可以改变有机构筑单元调控其结构和传感性能，如使用混合配体策略[16-18]. 配体的大小、刚柔性以及构象差异都可能导致 MOFs 结构的变化并在某种程度上增强配合物的性质. 例如，南开大学刘欣教授小组报道了氨基修饰的功能性 MOFs，用于高选择性和定量检测 Cr^{III}，Hg^{II} 和 Cr^{VI}[19]. 此外，也可利用后合成修饰方法在 MOFs 中掺入镧系元素离子以提高光学性能及增强对检测目标的识别[20]. 同济大学闫冰课题组报道了一系列后修饰功能化的 MOFs 用于检测金属离子和芳烃等[21-23].

另一方面，由于对人体健康和环境的巨大影响，重金属离子和毒性无机阴离子的快速检测备受关注[24]. Fe^{3+} 是生物体中必需的微量元素，参与许多生物过程，如 DNA 和 RNA 合成中的电子转移、氧气运输和储存、氧化还原酶催化等，Fe^{3+} 缺乏或过量都可能会导致一些严重的疾病，例如贫血、心力衰竭和肝脏损害[25]. $Cr_2O_7^{2-}$ 阴离子是强氧化剂，广泛应用于皮革鞣制、电子产品制造和农业[26]，而其高毒性和致癌性可能对人类健康和生活环境造成严重威胁. 因此，找到快速有效的方法来检测这些有害物质迫在眉睫. 虽然目前已有文献报道了 MOFs 作为荧光传感材料检测 Fe^{3+} 和 $Cr_2O_7^{2-}$[27,28]，获得具有更高选择性和灵

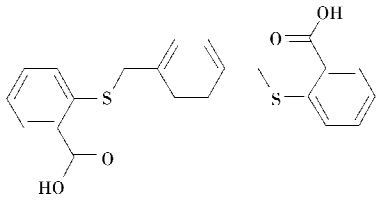
① 收稿日期：2018-07-29
基金项目：国家自然科学基金项目(21571092)资助
通讯作者：王素娜，女，汉族，博士，教授，研究方向：功能配位化学、有机无机杂化功能材料，E-mail：wangsuna@lcu.edu.cn.

敏度的 MOFs 仍是一项巨大的挑战.

最近,我们报道了一系列由含 S、O 等原子的羧酸配体构筑的 MOFs 作为荧光传感材料,用于检测 Cu^{2+}、Fe^{3+}、$Cr_2O_7^{2-}$、丙酮分子、硝基苯、pH 等[29-31]. 实验结果表明,配体中 S、O 原子可以作为结合位点,对客体分子的识别起到了非常重要的作用,为了扩展我们的工作,我们选择以下两种不同结构的硫修饰的芳香羧酸配体 2,2′-(1,3-亚苯基)双(亚甲基))二(硫基)苯二羧酸(H_2L1)和 2,2′-(1,4-亚苯基)双(亚甲基))二(硫基)苯二羧酸(H_2L2)(图 1),这类羧酸配体除具有一般羧酸配体的性质外,对 MOFs 结构和功能调控可能具有以下作用:(1) S 原子及亚甲基的引入,可以增加配体的柔性,可以构筑多变的结构;(2) 与较硬的氧和氮原子相比,硫原子的配位能力较弱;(3) S 原子中存在孤对电子,在与一些小分子形成非共价作用时,可能会对小分子进行选择性识别;(4) S 原子的变形性比较强,能与某些金属离子作用,可能对这些金属离子具有一定的选择性识别性. 在不同含氮配体的存在下,我们合成了两个一维结构的 Cd 配合物:$[Cd(L1)(5,5\text{-dmbpy})]_n$(1)和$[Cd(L2)(dibp)]_n$(2) (dibp=1,3-双[(1H-咪唑-1-基)甲基]苯、5,5′-dmbpy=5,5-二甲基-2,2-联吡啶). 荧光测试表明,两个配合物均能够在 DMF 溶液中高效、快速地选择性识别 Fe^{3+} 和 $Cr_2O_7^{2-}$.



2,2′-(1,3-亚苯基)双(亚甲基))二(硫基)苯二羧酸



2,2′-(1,4-亚苯基)双(亚甲基))二(硫基)苯二羧酸

图 1 两个羧酸配体 H_2L1 和 H_2L2 的结构.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

配体 2,2′-(1,3-亚苯基)双(亚甲基))二(硫基)苯二羧酸(H_2L1)、2,2′-(1,4-亚苯基)双(亚甲基))二(硫基)苯二羧酸(H_2L2)、1,3-双[(1H-咪唑-1-基)甲基]苯(dibp)为济南恒化科技有限公司产品,5,5′-二甲基-2,2′-联吡啶(5,5′-dmbpy)为 Sigma-Aldrich 公司产品,其他试剂均为市售试剂未经进一步处理.

BrukeSmart-1000 CCD 型衍射仪、Philips-X'Pert X 射线粉末衍射仪(Cu-Kα 射线(λ=1.5418 Å), 2θ 范围 5-50°)、Nicolet-5700 型红外光谱仪(KBr 压片, 扫描范围 400-4 000 cm^{-1})、Perkin-Elmer 2400 型元素分析仪、V5.1A Dupont2100 型热重分析仪、日立 FL-7000 型荧光光谱仪.

1.2 配合物的合成及表征

1.2.1 *配合物*$[Cd(L1)(5,5'\text{-dmbpy})]_n$*(1)的合成及表征*. 称取四水硝酸镉(0.01 g)、H_2L1 配体(0.01 g)、5,5′-dmbpy(0.01 g) 于反应釜中,加入 8 mL 混合溶剂 N,N-二甲基乙酰胺、水、乙醇(体积比 5∶2∶1),将反应釜至于烘箱中在 80℃加热 72 h,待体系缓慢降至室温,得无色透明晶体,过滤,用二次水洗涤,晾干. 产率:47% (基于配体 H_2L1). $C_{34}H_{28}N_2O_4S_2Cd$ (M_r=705.10):元素分析,计算值 C 57.86 H 3.97 N 3.97 %;实验值 C 57.74 H 3.90 N 4.01 %. 红外光谱 (KBr pellet: cm^{-1}): 3 448(s, br), 3 072(w), 2 921(w), 1 586(s), 1 567(s), 1 539(s), 1 481(m), 1 400(s), 1 257(w), 1 041(m), 857(m), 753(s), 729(m), 719(m), 655(w), 479(w).

1.2.2 *配合物*$[Cd(L2)(dibp)]_n$*(2)的合成及表征*. 合成方法与配合物(1)相似,用 H_2L2 配体替代 H_2L1 配体,dibp 代替 5,5′-dmbpy. 得无色透明晶体,过滤,用二次水洗涤,晾干. 产率约为 52% (基于配体 H_2L2). $C_{108}H_{90}Cd_3N_{12}O_{12}S_6$ (M_r=2 277.48): 元素分析,计算值 C 56.91, H 3.95, N 7.38%;实验值 C 56.85, H 4.02, N 7.42%. 红外光谱 (KBr pellet: cm^{-1}): 3 511(s,br), 3 149(w), 3 122(m), 2 914(w), 1 656(w), 1 584(m), 1 571(s), 1 531(s), 1 432(m), 1 388(s), 1 282(w), 1 256(w), 1 116(m), 1 086(m), 944(w), 849(m), 820(s), 750(m), 724(m), 656(m), 515(w).

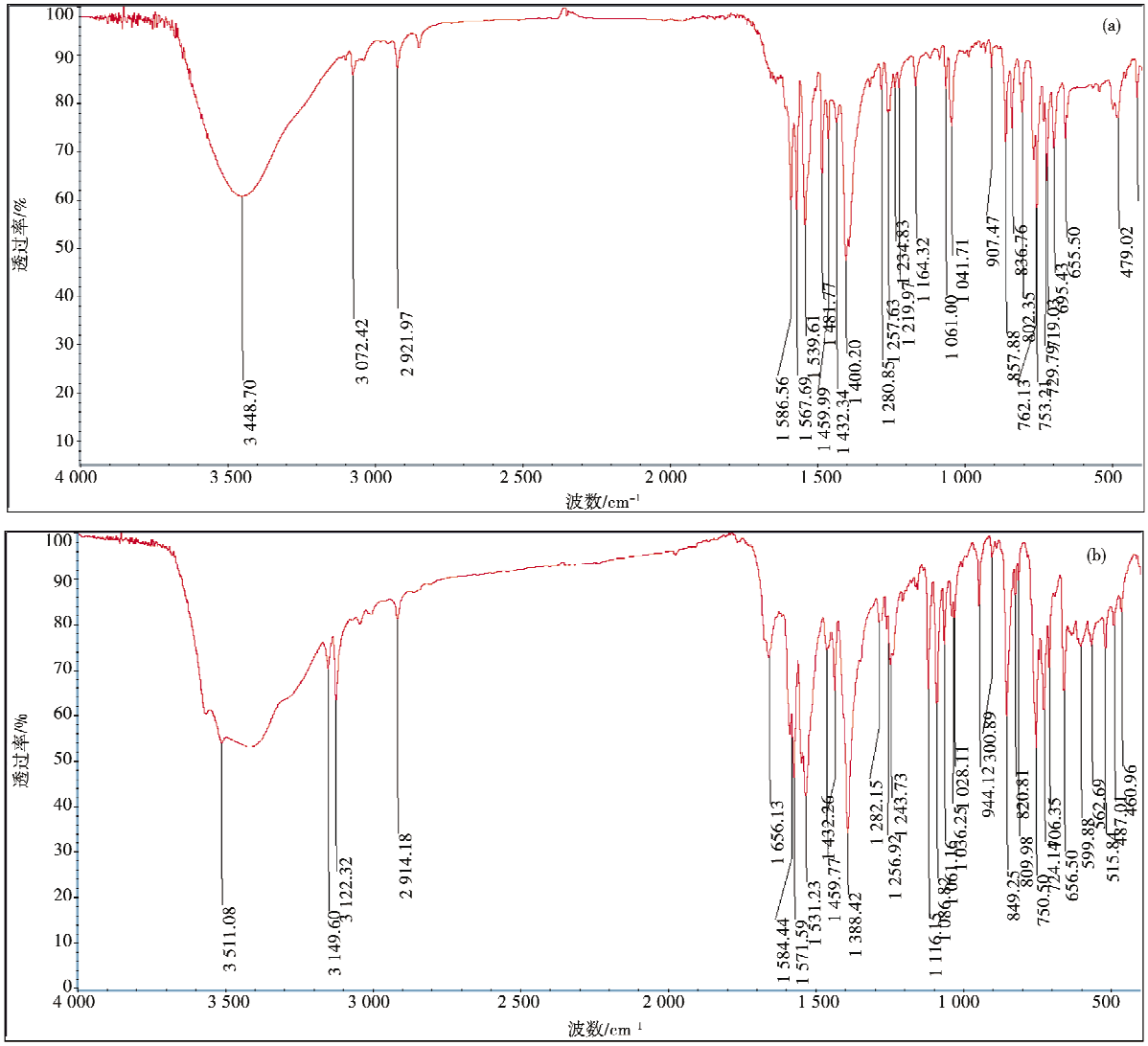


图 2　配合物 1(a)和 2(b)的红外光谱

1.2.3　配合物的晶体学数据.配合物的晶体学修正参数列于表 1,键长键角数据列于表 2.

表 1　配合物 1-2 的晶体结构数据和结构修正参数[a]

项目	配合物 1	配合物 2
Formula	$C_{34}H_{28}N_2O_4S_2Cd$	$C_{108}H_{90}N_{12}O_{12}S_6Cd_3$
Formula weight	705.10	2 277.48
T (K)	298(2)	298(2)
Crystal system	Triclinic	Monoclinic,
Space group	P_{-1}	$P_{2/c}$
a [Å]	7.705(10)	20.315 9(18)
b [Å]	12.660(18)	12.863 0(11)
c [Å]	15.47(2)	20.158 1(17)
α [°]	15.47(2)	90
β [°]	96.21(3)	99.187 0(10)
γ [°]	96.07(3)	90
V [Å³]	1 418(3)	5 263.6(8)
Z	2	2

续表 1 配合物 1-2 的晶体结构数据和结构修正参数[a]

项目	配合物 1	配合物 2
$D_{calcd.}$ [g·cm^{-3}]	1.651	1.437
μ [mm^{-1}]	0.962	0.785
θ range	2.51 to 25.02	2.15-25.02
index ranges	$-9<=h<=9$ $-15<=k<=15$ $-18<=l<=18$	$-24<=h<=23$ $-14<=k<=15$ $-22<=l<=23$
R_1; $wR_{2a}[I>2\sigma(I)]$	0.134 9, 0.349 1	0.060 5; 0.155 0
GOF	1.003	1.008

注:a CIF 格式的额外晶体学数据已在剑桥晶体数据库中登记为 CCDC 1857207-1857208.

表 2 配合物 1 和 2 的键长和键角

配合物 1 键名	键长/Å 或键角/°	配合物 1 键名	键角/°
Cd(1)-O(4)	2.175(5)	N(2)-Cd(1)-N(1)	70.3(2)
Cd(1)-O(1)	2.230(5)	O(4)-Cd(1)-O(2)	113.05(17)
Cd(1)-N(2)	2.269(6)	O(1)-Cd(1)-O(2)	56.77(16)
Cd(1)-N(1)	2.304(6)	N(2)-Cd(1)-O(2)	131.77(16)
Cd(1)-O(2)	2.346(5)	N(1)-Cd(1)-O(2)	81.4(2)
Cd(1)-O(3)	2.413(5)	O(4)-Cd(1)-O(3)	55.24(16)
O(4)-Cd(1)-O(1)	145.83(17)	O(1)-Cd(1)-O(3)	109.49(15)
O(4)-Cd(1)-N(2)	108.91(19)	N(2)-Cd(1)-O(3)	83.52(19)
O(1)-Cd(1)-N(2)	98.00(19)	N(1)-Cd(1)-O(3)	133.9(2)
O(4)-Cd(1)-N(1)	97.77(19)	O(2)-Cd(1)-O(3)	140.81(17)
O(1)-Cd(1)-N(1)	111.16(18)		
配合物 2 键名	**键长/Å 或键角/°**	**配合物 2 键名**	**键角/°**
Cd(1)-O(1)	2.438(5)	N(1)#1-Cd(1)-O(2)#1	107.0(2)
Cd(1)-O(2)	2.284(6)	O(2)-Cd(1)-O(1)#1	132.5(2)
Cd(1)-N(1)	2.202(6)	O(4)-Cd(2)-N(5)	121.7(2)
Cd(2)-O(3)	2.636(5)	O(4)-Cd(2)-N(4)	111.3(2)
Cd(2)-O(4)	2.183(5)	N(5)-Cd(2)-N(4)	105.8(2)
Cd(2)-O(5)	2.323(5)	O(4)-Cd(2)-O(5)	94.7(2)
Cd(2)-O(6)	2.465(6)	N(5)-Cd(2)-O(5)	87.2(2)
Cd(2)-N(4)	2.230(6)	N(4)-Cd(2)-O(5)	136.8(2)
Cd(2)-N(5)	2.228(6)	O(4)-Cd(2)-O(6)	103.0(2)
O(1)-Cd(1)-O(1)#1	174.2(3)	N(5)-Cd(2)-O(6)	123.1(2)
O(1)-Cd(1)-N(1)	91.2(2)	N(4)-Cd(2)-O(6)	86.4(2)
O(1)-Cd(1)-N(1)#1	85.4(2)	N(5)-Cd(2)-O(3)	87.5(2)
N(1)-Cd(1)-O(2)	107.0(2)	N(4)-Cd(2)-O(3)	86.0(2)
N(1)-Cd(1)-N(1)#1	108.1(3)	O(5)-Cd(2)-O(3)	136.4(2)
O(2)#1-Cd(1)-O(2)	84.7(3)	O(6)-Cd(2)-O(3)	149.39(19)
N(1)-Cd(1)-O(2)#1	125.1(2)		

注:对称操作码#1:$-x+1, y, -z+1/2$.

2　结果与讨论

2.1　配合物的结构描述

2.1.1　配合物[Cd(L1)(5,5′-dmbpy)]$_n$(1)的结构. X-射线单晶衍射表明配合物 1 结晶于三斜晶系,空间群为 P_{-1},每个不对称单元中含有一个 Cd^{2+} 离子,一个完全脱质子的 $L1^{2-}$ 配体和一个 5,5′-dmbpy 配体,中心 Cd^{2+} 离子采用六配位模式,分别与来自两个不同羧酸配体的 O 原子(O1, O2, O3A 和 O4A)和来自一个 5,5′-dmbpy 配体上的两个 N 原子(N1, N2)配位,几何构型为扭曲的八面体几何构型,如图 3(a). 每个配体连接两个不同的金属原子,形成一维链状结构,金属…金属键的距离为 15.47(2) Å,如图 3(b). 5,5′-dmbpy配体的两个氮原子采用螯合方式占据另外两个配位点. 整个结构为一维结构. 此外,相邻链间的 5,5′-dmbpy 配体的吡啶环之间存在较强的 π…π 相互作用,其中两个吡啶环中心之间的间距分别为3.867和 3.944 Å,相邻一维链之间通过 π…π 作用堆积成三维超分子结构,如图 3(c).

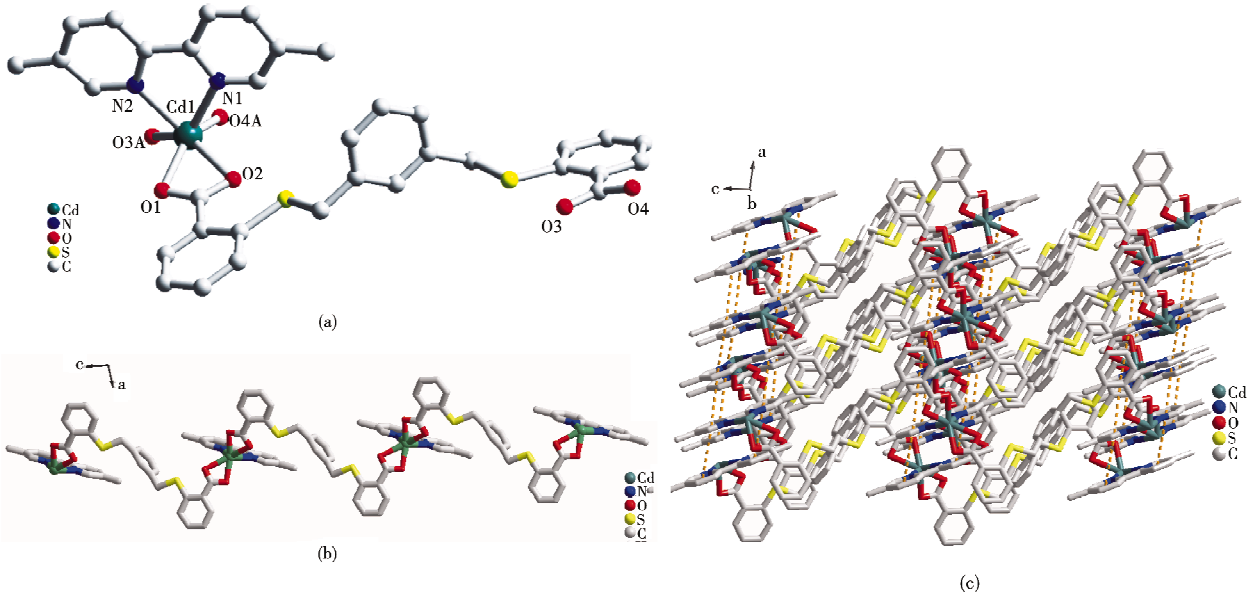


图 3　(a) 配合物 1 的不对称结构单元(对称操作码: x, y, $-1+z$);(b) 配合物 1 的一维链状结构;(c) 配合物 1 的三维超分子结构

2.1.2　配合物[Cd(L2)(dibp)]$_n$(2)的结构. 配合物 2 结晶于单斜晶系,空间群为 $P_{2/c}$. 每个不对称单元中含有一个 Cd^{2+} 离子,一个完全脱质子的 $L2^{2-}$ 配体,一个 dibp 配体. 金属 Cd 为六配位,分别与来自两个不同 L2 配体的 O 原子(O1, O2, O1A 和 O2A)和来自两个不同 dibp 配体的 N 原子(N4, N4A)配位,Cd 处于变形八面体的几何构型,如图 4(a). Cd-O 键与 Cd-N 键在 2.226-2.448 Å 之间. 结构中,羧酸配体连接金属原子在 ab 平面上形成一条扭曲的一维链状结构,其中相邻的金属间距为 14.713 Å(图 4(b)绿色线). 另一条也是由羧酸配体连接金属原子在 bc 面上延伸成扭曲的一维链状结构,两条链平行交错排列,其中相邻的金属之间的间距为 15.475 Å(图 4(b)粉色线). 此外,含氮配体 dibp 连接金属原子也形成一维螺旋链状结构,其螺距为 20.316 Å(图 4(b)蓝色线). 三条一维链在同一方向上延伸,通过共用金属离子构成了复杂的一维螺旋结构. 整个一维链状结构通过堆积成三维超分子结构,其中相邻的链间的含氮配体与金属连接的链状结构分别为左右螺旋,整个结构没有手性,如图 4(c).

2.2　配合物的热稳定性

配合物 1 和 2 的热重曲线如图 5 所示,对于配合物 1,在 20-254℃的温度范围内无重量损失,从 254℃开始迅速失重,表明该配合物开始分解,框架坍塌. 配合物 2 的失重与配合物 1 相似,其框架结构在 300℃开始坍塌.

2.3　配合物的荧光传感性质

2.3.1　配合物的固态荧光. 室温下的固态荧光测试表明,配合物 1 和 2 分别在 300、297 nm 的激发光下在 380、398 nm 处发射较强的荧光,说明配合物具有良好的荧光性质. 配体 H_2L1、H_2L2 分别在 373、358

nm 光激发下,在 408、427 nm 出发射较强的荧光(图 6). 与配体相比,配合物的荧光均出现的不同程度的蓝移. 由于配合物中 Cd^{2+} 的 d^{10} 结构,很难被氧化或者还原,所以配合物的发光既不是金属到配体间的电荷转移(MLCT)也不是配体到金属间的电荷转移(LMCT),可能是由于配体内部或配体与配体间电荷转移(LLCT)共同作用造成的[32],而不同配合物发光强度的差异和蓝移程度的不同与不同配体与金属离子的配位有关.

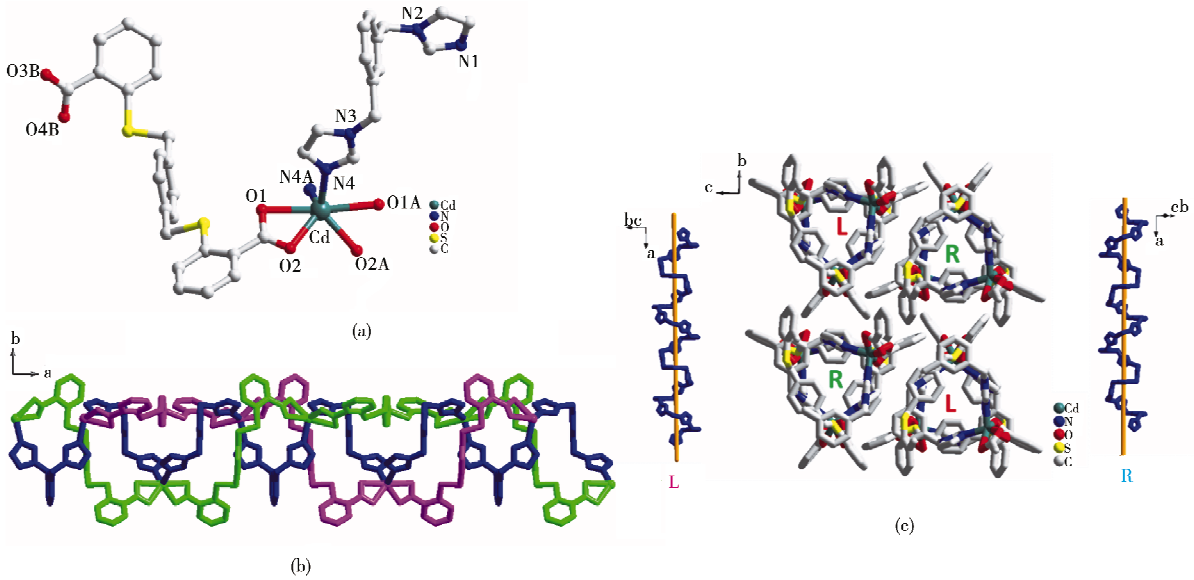


图 4 (a) 配合物 2 的不对称结构单元(对称操作码: 1−x, y, 0.5−z; 1+x, y, z.); (b) 配合物 2 沿 c 轴的一维结构;(c) 配合物 2 的堆积结构及含氮配体表示的左右螺旋结构

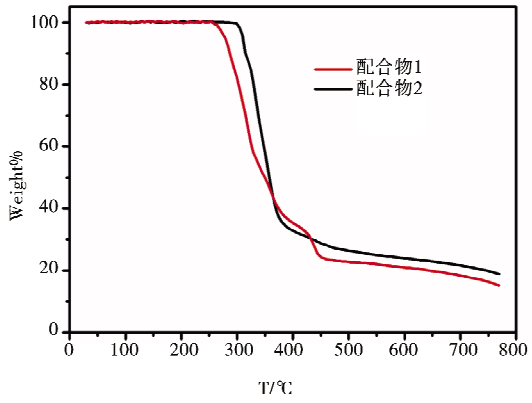


图 5 配合物 1 和 2 的热重曲线

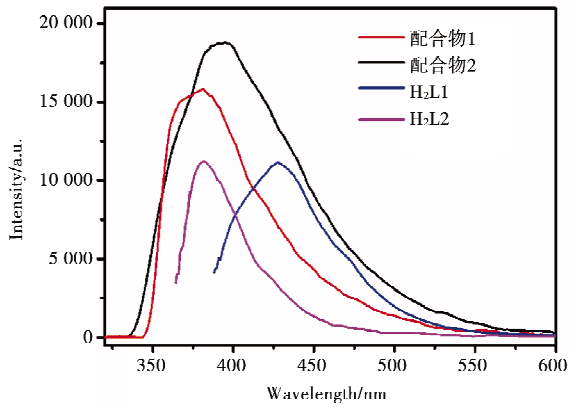


图 6 配合物及配体的固态荧光

2.3.2 配合物在不同溶剂中的荧光. 为了研究配合物的荧光传感性质,我们首先测定了配合物在不同溶剂中的发光行为. 将 2 mg 充分研磨的配合物分散于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇(MeOH)、乙醇(EtOH)、四氢呋喃(THF)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)、乙腈(CH_3CN)等不同的有机溶剂中,超声半小时后测定悬浊液的荧光光谱. 如图 7 所示,配合物在不同溶剂中的荧光强度有所不同,对于配合物 1,强度顺序为: DMF>MeOH>THF> EtOH> CH_3CN; 对于配合物 2,强度顺序为:DMF>CH_2Cl_2>THF>EtOH>MeOH>CH_3CN. 两个配合物均在 DMF 溶液中的荧光强度最强,且与固态荧光相比,发生了不同程度的蓝移,这可能是由于配体和溶剂之间的发光和物理相互作用影响了配体对能量的吸收,从而导致配合物发光的变化.

2.3.3 金属离子传感. 由于配合物在 DMF 溶剂中的荧光强度最大,选择 DMF 为溶剂对配合物的传感性质进行了详细的研究. 将 2 mg 细磨的配合物样品分散在 4 mL 浓度为 1×10^{-3} mol/L 的 $M(NO_3)_x$(M=K^{I}, Co^{2I}, Cd^{2I}, Ni^{2I}, Mn^{2I}, Zn^{2I}, Cr^{3I}, Pb^{2I}, Fe^{3I})的 DMF 溶液中. 从图 8 中可以看出,两个配合物在不同溶液中的悬浮液仍然表现出配合物在 DMF 中的特征峰,但不同离子对发光强度的影响不同,对

于配合物 1,强度顺序为:DMF>Cd^{2+}>Zn^{2+}>K^{+}>Mn^{2+}>Co^{2+}>Cr^{3+}>Pb^{2+}>Ni^{2+}>Fe^{3+};对于配合物 2,强度顺序为:DMF>Zn^{2+}>K^{+}>Mn^{2+}>Cr^{3+}>Ni^{2+}>Cd^{2+}>Co^{2+}>Pb^{2+}>Fe^{3+}.值得注意的是,两个配合物的共同点是荧光在 Fe^{3+} 溶液中几乎完全猝灭,表明两个配合物对 Fe^{3+} 离子可能具有较高的选择性.

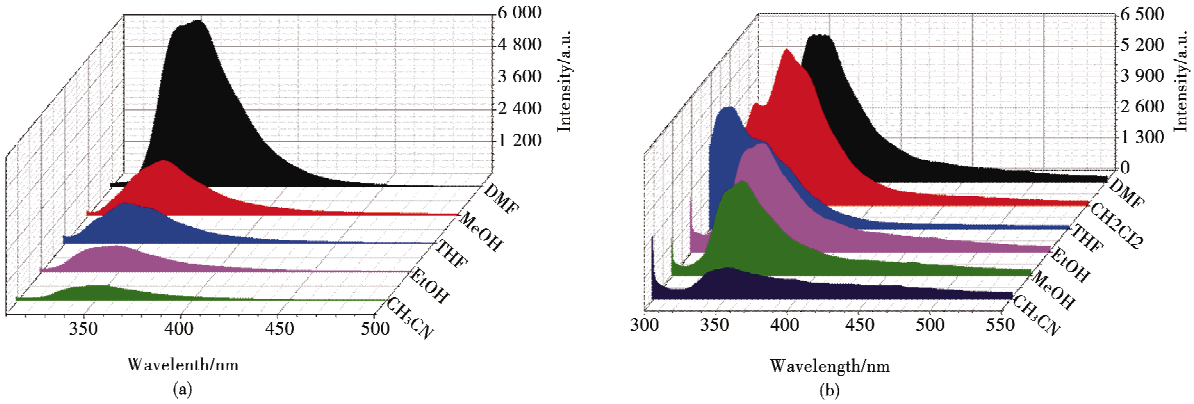


图 7　配合物 1(a)和配合物 2(b)在不同有机溶剂中的荧光性质

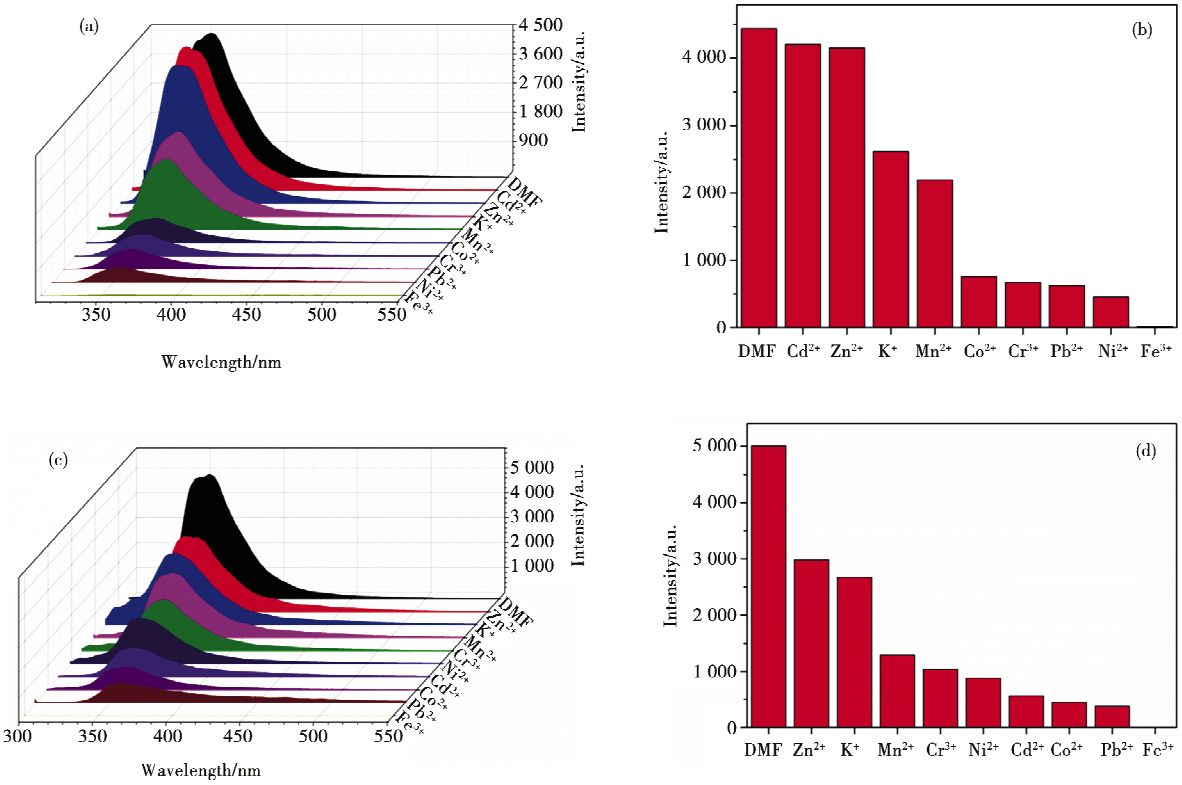


图 8　(a)、(c) 配合物 1-2 在不同金属离子溶液中的荧光光谱;
(b)、(d) 配合物 1-2 在不同金属离子溶液中的荧光强度

为了定量研究两个配合物对 Fe^{3+} 的选择性,我们改变配合物悬浮液中 Fe^{3+} 离子的浓度,进行了荧光滴定实验.将浓度为 10^{-3} mol/L 的 Fe^{3+} 的 DMF 溶液逐滴加入 4 mL 配合物的 DMF 悬浊液中.随着 Fe^{3+} 离子浓度的升高,荧光强度逐渐减弱,如图 9(a)和(c).在 0-14 μmol/L 浓度范围内,用 Stern-Volmer 公式 $I_0/I = K_{sv}[M]+1$(I_0 和 I 分别为加入分析物前后配合物的荧光强度;[M]为分析物的浓度;K_{sv} 为结合常数)计算猝灭效率,配合物 1 和 2 对 Fe^{3+} 的结合常数分别为 2.72×10^4 和 5.23×10^4 M^{-1},而利用 $3\sigma/k$ (σ 为标准偏差,k 为斜率)求得配合物对 Fe^{3+} 的检测限为 1.34 和 2.09 μM,表明配合物对 Fe^{3+} 离子具有较高的选择性.为了进一步研究两个配合物对 Fe^{3+} 的选择性,我们进行了一系列抗干扰实验,把 Fe^{3+} 逐渐滴加到含有不同阳离子的悬浊液中.如图 9(b)和(d)所示,随着 Fe^{3+} 离子浓度的升高,观察到明显的荧光猝灭行

为.因此,其他阳离子的存在对 Fe^{3+} 的猝灭几乎没有影响,以上进一步证实配合物对 Fe^{3+} 的高选择性.

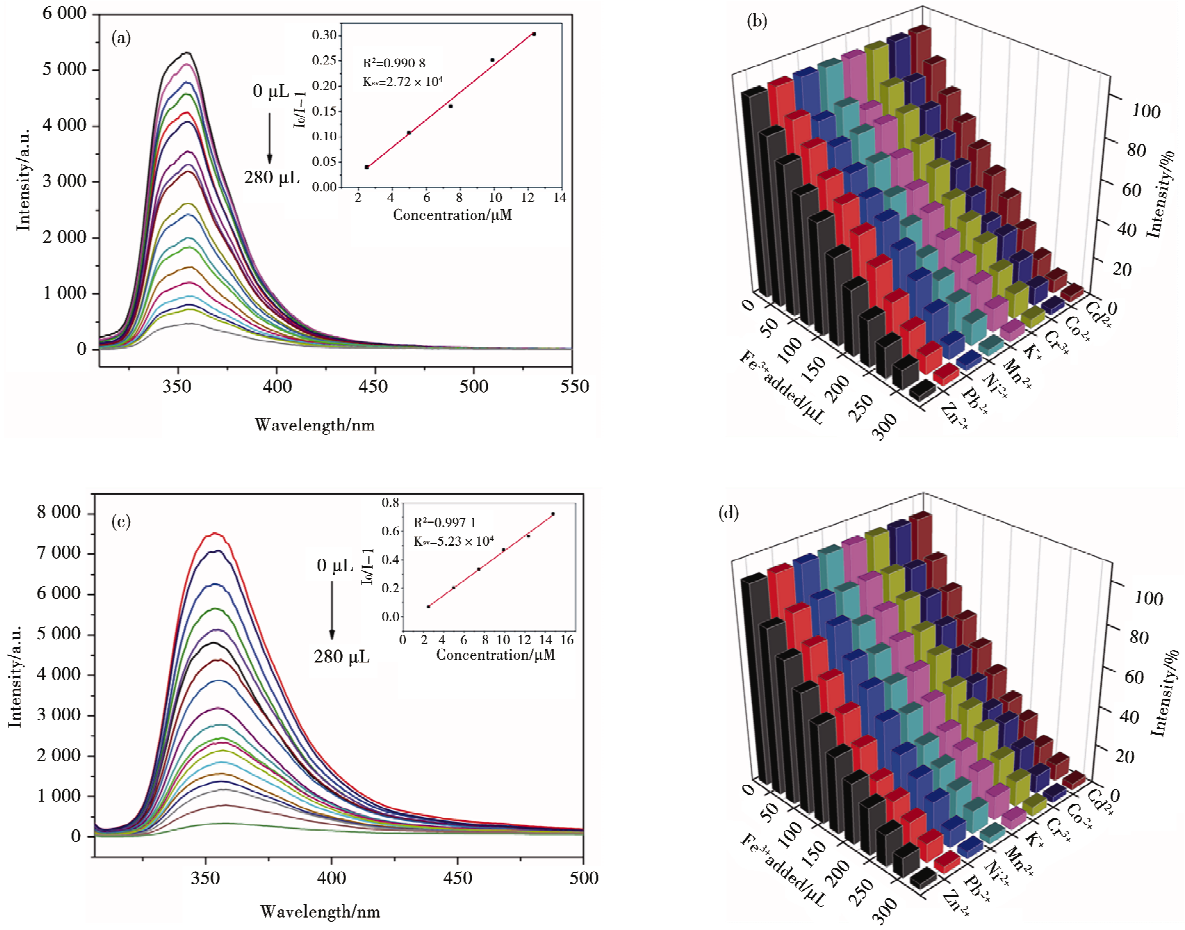


图 9 (a)、(c) 配合物 1 和 2 的荧光随 Fe^{3+} 浓度的变化(插图为 Stern-Volmer 曲线);
(b)、(d) 配合物 1 和 2 在其他离子存在时对 Fe^{3+} 的荧光效率

2.3.4 阴离子传感.为研究两个配合物对阴离子的荧光传感性质,2 mg 样品分别分散于 F^-, Cl^-, Br^-, NO_3^-, OH^-, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$ (1×10^{-2} mol/L)的 DMF 溶液中,并超声处理半小时,制得悬浊液,记录荧光光谱.如图 10 所示,对配合物 1,顺序为:$Br^- > C_2O_4^{2-} > NO_3^- >$ DMF $> CO_3^{2-} > F^- > OH^- > Cl^- > Cr_2O_7^{2-}$;对配合物 2,顺序为:$NO_3^- > OH^- > F^- > C_2O_4^{2-} > Cl^- >$ DMF $> CO_3^{2-} > Br^- > Cr_2O_7^{2-}$,两个配合物在 $Cr_2O_7^{2-}$ 溶液中都几乎完全猝灭,说明两个配合物能够选择性识别 $Cr_2O_7^{2-}$.采用与阳离子相似的研究方法,进一步研究配合物对 $Cr_2O_7^{2-}$ 的荧光响应,求得两个配合物对 $Cr_2O_7^{2-}$ 的结合常数分别为 3.59×10^3 和 1.56×10^3 M^{-1},检测限分别为 4.90 和 5.86 μM.此外,还测试了两个配合物在其他阴离子存在的情况下对 $Cr_2O_7^{2-}$ 的选择性,结果证明配合物对 $Cr_2O_7^{2-}$ 的选择性很高,几乎不受其他干扰离子的影响(图 11).

2.3.5 荧光传感机理.据文献报道的荧光传感机理主要包括以下几种:配合物结构的坍塌;配合物中心离子与待检测离子之间的离子交换;配合物中配体与待检测离子之间的相互作用、配合物与待检测离子之间存在对激发光能量的竞争吸收[33-35].我们利用一些表征手段对配合物的荧光传感机理进行了研究.XRD 测试表明,配合物在荧光测试前后的结构没有发生变化;由于电荷不平衡,Fe^{3+} 与 Cd^{2+} 之间很难进行离子交换;我们测试了不同离子在 DMF 溶液中的紫外可见吸收光谱及配合物的激发光谱,如图 12 所示,两个配合物的激发光谱均在 290 nm 左右,与 Fe^{3+} 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 的紫外可见吸收光谱在 250-350 nm 的范围内有很大的重叠带,说明配合物与待检测离子之间存在着对激发光的竞争吸收(图 13).由此,我们推测,配合物与待检测离子之间存在对激发光能量的竞争吸收是造成配合物荧光猝灭的主要原因.

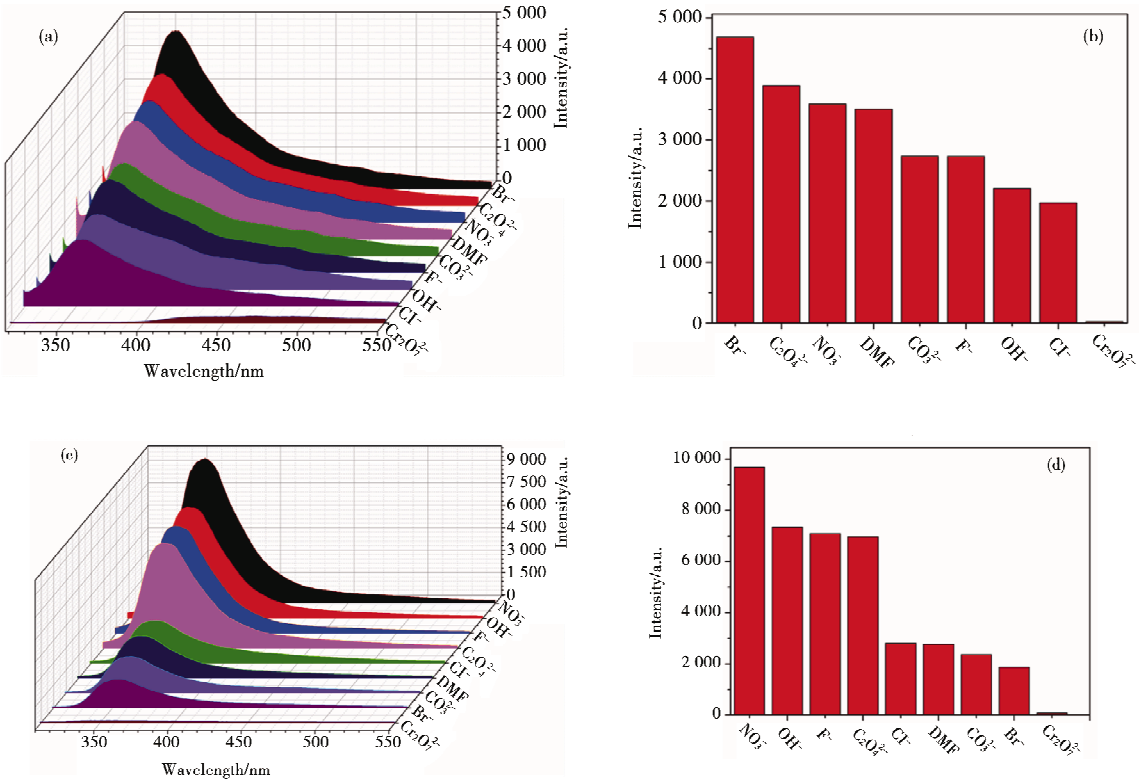


图 10　(a)(c) 配合物 1 和 2 在不同阴离子溶液中的荧光光谱;
(b)(d) 配合物 1 和 2 在不同阴离子溶液中的荧光强度

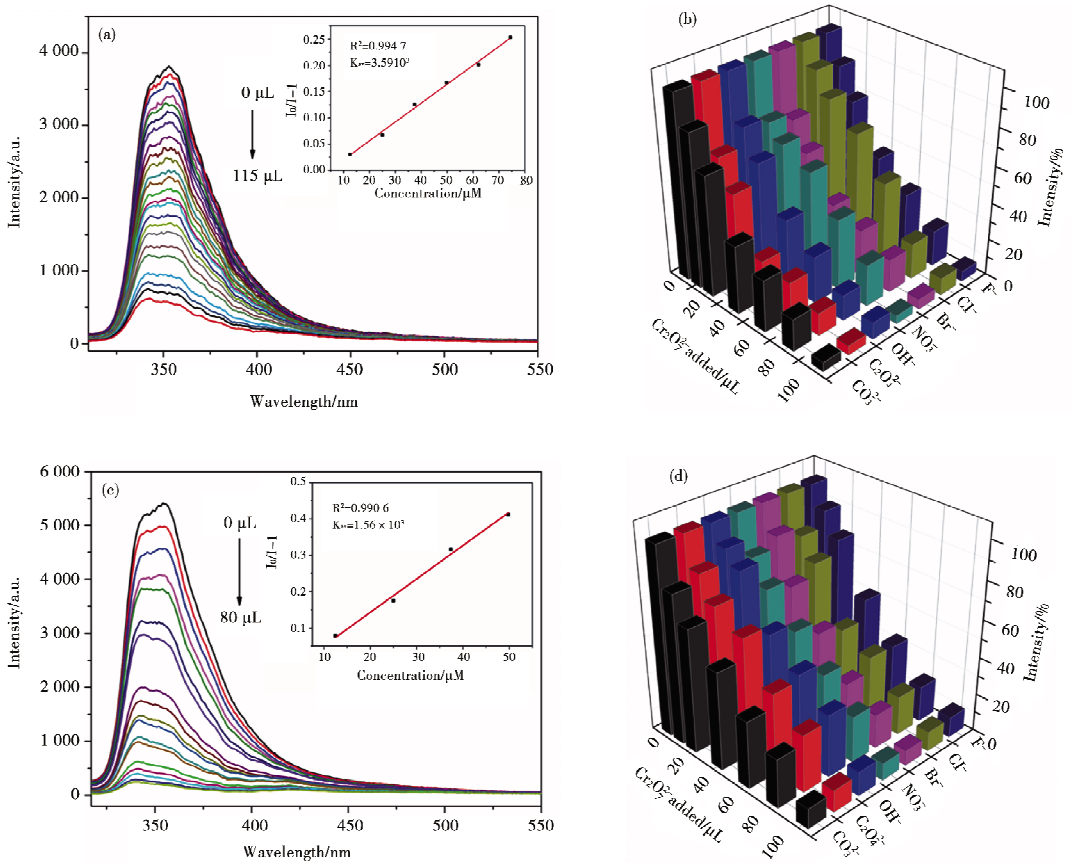


图 11　(a)、(c) 配合物 1 和 2 的荧光随 Fe^{3+} 浓度的变化 (插图为 Stern-Volmer 曲线);
(b)、(d) 配合物 1 和 2 在其他离子存在时对 Fe^{3+} 的荧光效率

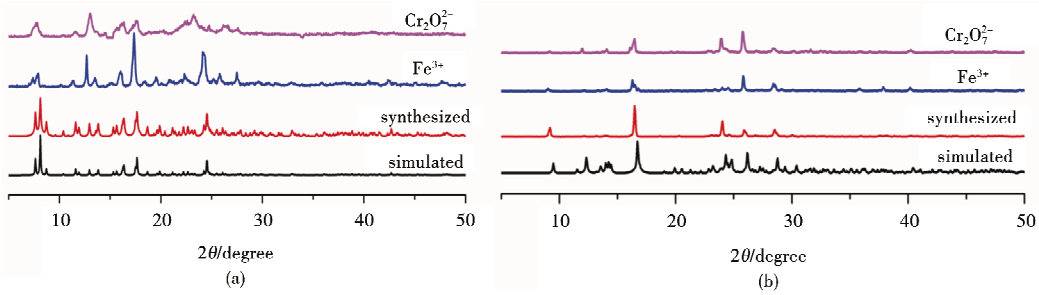


图 12 配合物 1(a)与配合物 2(b)荧光测试前后 XRD 对比

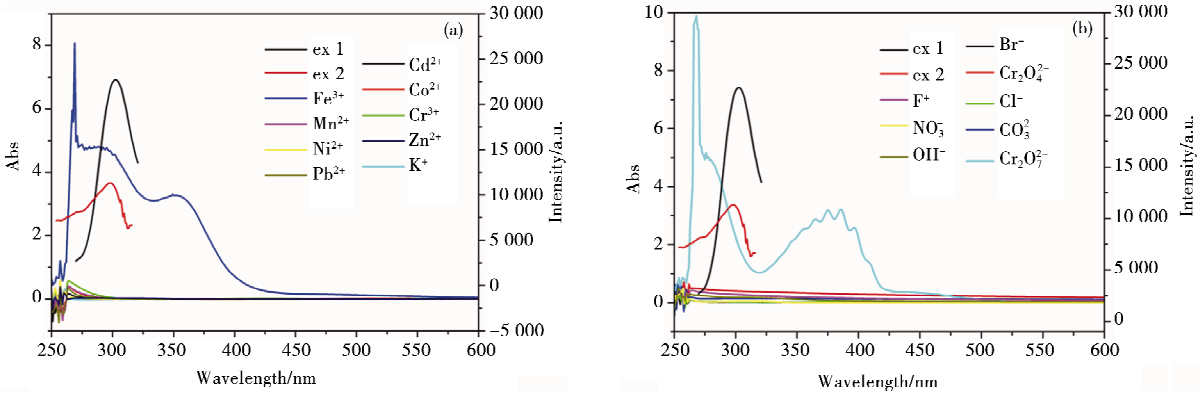


图 13 金属离子(a)与阴离子(b)在 DMF 溶液中的紫外-可见光谱与配合物的激发光谱

3 结论

在硫修饰的芳香羧酸配体与不同含氮配体存在下,利用溶剂热的方法合成了两个一维链状结构的配合物.荧光传感性质测试表明,两个配合物均能够在 DMF 溶液中快速高效地选择性识别 Fe^{3+} 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 离子.荧光传感机理研究表明,被检测离子与配合物之间存在对激发光能量的竞争吸收,是造成配合物荧光猝灭的主要原因.

参 考 文 献

[1] Colon Y J, Snurr R Q. High-throughput computational screening of metal-organic frameworks[J]. Chem Soc Rev,2014, 43:5735-5749.

[2] He Y, Zhou W, Qian G, et al. Methane storage in metal-organic frameworks[J]. Chem Soc Rev,2014,43:5657-5678.

[3] Li H, Wang K C, Sun Y J, et al. Recent advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks[J]. Materials Today, 2018, 21:108-121.

[4] Gavin A C, Mark M. 3d single-ion magnets[J]. Chem Soc Rev,2015, 44:2135-2147.

[5] Bar A K, Pichon C, Sutter J P. Magnetic anisotropy in two-to eight-coordinated transition-metal complexes: Recent developments in molecular magnetism[J]. Coord Chem Rev,2016, 308:346-380.

[6] Nguyen C V, Liao Y T, Kang T C,et al. A metal-free, high nitrogen-doped nanoporous graphitic carbon catalyst for an effective aerobic HMF-to-FDCA conversion[J]. Green Chem,2016, 18:5957-5961.

[7] Fan S, Dong W, Huang X,et al. In situ-induced synthesis of magnetic Cu-$CuFe_2O_4$@HKUST-1 heterostructures with enhanced catalytic performance for selective aerobic benzylic C-H oxidation[J]. ACS Catal,2016, 7:243-249.

[8] Du P Y, Gu W, Liu X. A three-dimensional Nd(Ⅲ)-based metal-organic framework as a smart drug carrier[J]. New J Chem,2016, 40:9017-9020.

[9] Rocca J D, Liu D M, Lin W B. Nanoscale metal-organic frameworks for biomedical imaging and drug delivery[J]. Acc Chem Res, 2011, 44:957-968.

[10] Karmakar A, Samanta P, Desai A V, et al. Guest-responsive metal-organic frameworks as scaffolds for separation and sensing applications[J]. Acc Chem Res,2017, 50:2457-2469.

[11] Hu Z C, Deibert B J, Li J. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43:5815-5840.

[12] Zhu Y M, Zeng C H, Chu T S, et al. A novel highly luminescent LnMOF film: a convenient sensor for Hg^{2+} detecting[J]. J Mater Chem A,2013, 1:11312-11319.

[13] Gong Y N, Jiang L, Lu T B. A highly stable dynamic fluorescent metal-organic framework for selective sensing of nitroaromatic explosives[J]. Chem Commun,2013, 49:11113-11115.

[14] Liu X, Fu W, Bouwman E. One-step growth of lanthanoid metal-organic framework (MOF) films under solvothermal conditions for temperature sensing[J]. Chem Commun,2016, 52:6926-69290.

[15] Zheng M, Tan H, Xie Z, et al. Fast response and high sensitivity europium metal organic framework fluorescent probe with chelating terpyridine sites for Fe^{3+}[J]. ACS Appl Mater Interfaces,2013, 5:1078-1083.

[16] Ye J W, Lin J M, Mo Z W,et al. Mixed-lanthanide porous coordination polymers showing range-tunable ratiometric luminescence for O_2 sensing[J]. Inorg Chem,2017, 56:4238-4243.

[17] Liu Q X, Zhao Z X, Zhao X J, et al. Structures of NHC Hg(II) and Ag(I) complexes and selective recognition of nitrate anion[J]. Cryst Eng Comm,2015, 17:1358-1373.

[18] Liu Z Q, Zhao Y, Wang P, et al. Fluorescent sensing and selective adsorption properties of metal-organic frameworks with mixed tricarboxylate and 1H-imidazol-4-yl-containing ligands[J]. Dalton Trans,2017, 46:9022-9029.

[19] Lv R, Wang J Y, Zhang Y P,et al. 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]. J Mater Chem A,2016 ,4:15494-15500.

[20] Huang L J, He M, Chen B B,et al. A designable magnetic MOF composite and facile coordination-based post-synthetic strategy for the enhanced removal of Hg^{2+} from water[J]. J Mater Chem A,2015, 3:11587-11595.

[21] Hao J N, Yan B. Highly sensitive and selective fluorescent probe for Ag^{+} based on a Eu^{3+} post-functionalized metal-organic framework in aqueous media[J]. J Mater Chem A,2014, 2:18018-18025.

[22] Xu X Y, Yan B. Eu(III)-functionalized ZnO@MOF heterostructures: integration of pre-concentration and efficient charge transfer for the fabrication of a ppb-level sensing platform for volatile aldehyde gases in vehicles[J]. J Mater Chem A,2017, 5:2215-2223.

[23] Hao J N, Yan B. A water-stable lanthanide-functionalized MOF as a highly selective and sensitive fluorescent probe for Cd^{2+}[J]. Chem Commun,2015, 51:7737-7740.

[24] Nagarkar S S, Joarder B, Chaudhari A K,et al. Highly selective detection of nitro explosives by a luminescent metal-organic framework[J]. Angew Chem Int Ed,2013, 52:2881-2885.

[25] Hyman L, Franz K. Probing oxidative stress: Small molecule fluorescent sensors of metal ions, reactive oxygen species, and thiols [J]. Coord Chem Rev,2012, 256:2333-2356.

[26] Chen M, Xu W M, Tian J Y,et al. A terbium(Ⅲ) lanthanide-organic framework as a platform for a recyclable multi-responsive luminescent sensor[J]. J Mater Chem C,2017, 5:2015-2021.

[27] Xu H, Hu H C, Cao C S, et al. Lanthanide organic framework as a regenerable luminescent probe for Fe^{3+}[J]. Inorg Chem,2015, 54:4585-4587.

[28] Lv R,Li H,Su J,et al. Zinc metal-organic framework for selective detection and differentiation of Fe(III) and Cr(VI) ions in aqueous solution[J]. Inorg Chem,2017, 56:12348-12356.

[29] Wang S N, Cao T T, Yan H, et al. Functionalization of microporous lanthanide-Based metal-organic frameworks by dicarboxylate ligands with methyl-substituted thieno[2,3-b]thiophene groups: sensing activities and magnetic properties[J]. Inorg Chem,2016, 55:5139-5151.

[30] Chen Z W, Mi X N, Lu J,et al. From 2D→3D interpenetration to packing: N coligand-driven structural assembly and tuning of luminescent sensing activities towards Fe^{3+} and $Cr_2O_7^{2-}$ ions[J]. Dalton Trans,2018, 47:6240-6249.

[31] Ma R R, Chen Z W, Wang S N,et al. PH-dependent fluorescence sensing activities of two water-stable 2-D zinc(II) compounds. Inorg[J]. Chem,Commun,2017, 81:59-66.

[32] Wenger O S. Vapochromism in organometallic and coordination complexes: chemical sensors for volatile organic compounds[J]. Chem Rev,2013, 113:3686-3733.

[33] Dang S, Ma E, Sun Z M,et al. A layer-structured Eu-MOF as a highly selective fluorescent probe for Fe^{3+} detection through a cation-exchange approach[J]. J Mater Chem,2012, 22:16920-16926.

[34] Chen Y Q, Li G R, Chang Z, et al. A Cu(I) metal-organic framework with 4-fold helical channels for sensing anions[J]. Chem Sci, 2013, 4:3678-3682.

[35] Yuasa J, Mukai R, Hasegawa Y, et al. Ratiometric luminescence thermometry based on crystal-field alternation at the extremely narrow $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition band of europium(Ⅲ)[J]. Chem Commun,2014, 50:7937-7940.

(下转第 98 页)