

溶剂控制的铜基金属-有机框架物的合成与荧光性能

王雨桐^a 范卫东^a 肖振宇^a 黄招娣^a 徐 林^a

张亮亮^a 邢立学^b 戴昉纳^{a*} 孙道峰^{a*}

(^a中国石油大学(华东) 山东 青岛 266580; ^b黄岛出入境检验检疫局 山东 青岛 266555)

摘 要 金属-有机框架物在荧光识别领域表现出良好的应用前景,为探究合成更为精确识别的物质,本文利用二羧酸配体($\text{H}_2\text{PAIA} = 5\text{-丙酰胺基间苯二甲酸}$)和硝酸铜通过溶剂调控合成了两例结构不同的铜基金属-有机框架物(MOFs) $\{[\text{Cu}(\text{PAIA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ (**1**)和 $\{[\text{Cu}_3(\text{PAIA})_2(\text{DMSO})(\text{Pyridine})_{1.5}]\}$ (DMSO :二甲亚砜;Pyridine:吡啶) (**2**)。尽管由相同的金属离子和有机配体构筑而成,但显示出具有显著溶剂导向特征的不同框架结构:配合物**1**为三维NbO型拓扑结构,而配合物**2**为二维sql型拓扑结构。正是由于这些结构上的差异,导致两个配合物的荧光识别性能和疏水性能展现出显著的不同。配合物**1**能够同时识别 Pb^{2+} 和 Ag^+ 离子,而配合物**2**只能识别 Pb^{2+} ,对 Ag^+ 没有明显的信号响应。配合物**1**的疏水角 85.06° 比配合物**2**的 52.71° 有显著的增加。

关键词 溶剂调控;金属有机框架物;拓扑分析;荧光性能;疏水性能

中图分类号:O614

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)09-1035-11

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.09.170180

近年来,我国水土环境的污染越来越严重,其中以铅、铬、汞、镉等生物毒性明显的重金属离子对水体造成的污染危害更为深远。重金属离子不能被生物降解,相反却能在食物链的生物放大作用下,成百上千倍地富集,最后进入人体,可能在人体的某些器官中累积,造成慢性中毒。因此,对其进行有效地监测对于人类健康和环境保护均具有重要意义。众多的检测手段中,荧光识别法凭借其反应速度快、灵敏度高、简便易操作等优点成为重金属识别的重要手段之一。要准确高效地识别重金属离子,迫切地需要一种良好的、具有选择性识别的基物,科学家们将目光投向能有效捕获分析物的多孔金属-有机框架物(Metal Organic Frameworks,简称MOFs)。2004年,Liu等^[1]用合成的铜系MOFs识别 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 等金属阳离子,为MOF在荧光识别方面的应用开辟了新的研究方向。2011年,Kitagawa课题组^[2]制备了基于MOFs材料的芳香类衍生物小分子传感器,使识别的领域扩大到有机物。2012年,Lin课题组^[3]合成高灵敏识别手性氨基醇的MOFs,在敏感度和识别性能方面取得重大进展。2013年,Li课题组^[4]成功制备了动态监测乙腈蒸汽的MOFs材料传感器,更是为实际应用奠定了基础。我们课题组^[5]也成功制备了Eu-MOFs荧光pH传感器,进而扩大了MOFs材料荧光识别的领域。这些均为应用MOFs材料识别重金属离子提供了参考。

MOFs是由金属离子或金属簇单元通过配位作用与有机配体自组装而成的一类具有多维周期性网状结构的晶态材料,因此,也被称为多孔配位聚合物。多维网状结构的存在使其形成了各式各样的孔道,通过控制配体的大小及种类,可以对孔道的大小进行调控与修饰,形成多级的孔道。由于结合了金属离子和配体各自的优点,及其可控的孔道和种类各异的拓扑结构使其在分子磁性、药物分子的传递、温室气体的吸附与分离、能源气体的储存、荧光探针、空间限域内的不对称催化等领域具有巨大的应用潜力和前景^[6-13]。目前,MOFs的合成已经不再是技术难题,但是MOFs组装的过程高度依赖于金属离子

2017-05-26 收稿,2017-06-23 修回,2017-06-23 接受

国家自然科学基金资助项目(21571187)

通讯联系人:孙道峰,教授;Tel/Fax:0532-86983208;E-mail:dfsun@upc.edu.cn;研究方向:金属-有机框架物

共同通讯联系人:戴昉纳,副教授;Tel/Fax:0532-86983208;E-mail:fndai@upc.edu.cn;研究方向:金属-有机超分子配合物

的配位模式、配体主链的柔韧性、金属与配体摩尔比率、生长体系酸碱度和不同的溶剂^[14-18],因此,预测和控制框架的自组装过程仍然是科学家们面临的巨大挑战。

在这些因素中,溶剂对自组装过程具有较大影响,这一现象在沸石和分子筛的合成过程中也被观察到^[19-21]。当使用相同的金属和有机配位以相同的比例组装 MOFs 时只要溶剂有稍微的变化,就可能会导致形成不同的框架结构。因此,研究相同材料的溶剂定向组装对于设计合成多功能性金属-有机框架物是非常重要的^[22]。

本文主要通过溶剂调控的方法,应用5-丙酰胺基间苯二甲酸(H_2PAIA)配体与三水合硝酸铜合成出两种结构及性质不同的金属-有机框架结构:配合物 **1** 的分子式为 $\{[\text{Cu}(\text{PAIA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$;配合物 **2** 的分子式为 $\{[\text{Cu}_3(\text{PAIA})_2(\text{DMSO})(\text{Pyridine})_{1.5}]\}$ (DMSO :二甲基亚砜;Pyridine:吡啶)。有趣的是,配合物 **1** 和 **2** 均可以作为荧光探针,实现对重金属离子的选择性识别,但由于其结构上的差异,配合物 **1** 能够同时识别 Pb^{2+} 和 Ag^+ 离子,而配合物 **2** 只能识别 Pb^{2+} ,对 Ag^+ 无明显的信号响应。本研究工作为设计新型高敏荧光探针提供了实验参考。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

VERTEX-70 型傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克公司),采取 KBr 压片法;Vario EL III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司);F-7000 型荧光分光光度计(日本 HITACHI);TGA/DSC-1 型同步热分析仪(瑞士梅特勒-托利多公司),在 N_2 气氛(100 mL/min)中以 10 K/min 的加热速率从 40 $^{\circ}\text{C}$ 升至 900 $^{\circ}\text{C}$;ASAP2020 型吸附仪(美国麦克公司);SuperNova 型 X 射线单晶衍射仪(美国安捷伦);D8 ADVANCE 型粉末 X 射线单晶衍射仪(PXRD,德国布鲁克公司)。

硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、二甲亚砜(DMSO)、吡啶(Pyridine)及咪唑(Imidazole)均为分析纯试剂,购于萨恩化学技术(上海)有限公司,没有经过进一步纯化;实验用水均为去离子水。

1.2 晶体的合成

1.2.1 配合物 $\{[\text{Cu}(\text{PAIA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ (**1**) 的制备 用电子天平准确称取 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10.0 mg, 0.041 mmol)、 H_2PAIA (10.0 mg, 0.042 mmol) 和咪唑 (3.0 mg, 0.042 mmol) 放入 10 mL 的玻璃瓶中,用滴管滴加 2 mL 去离子水,将装有溶液的密封玻璃瓶放入恒温干燥箱中,设置反应时间和温度。第 1 阶段:用 60 min 升温至 75 $^{\circ}\text{C}$;第 2 阶段:在 75 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温保持 2000 min;第 3 阶段:从 75 $^{\circ}\text{C}$ 经过 100 min 降温至 30 $^{\circ}\text{C}$ 。取出得到蓝色透明块状晶体,产率为 80%。元素分析测试值(理论值)/%:C 38.1(37.4),H 3.8(4.3),N 3.9(4.0)。

1.2.2 配合物 $\{[\text{Cu}_3(\text{PAIA})_2(\text{DMSO})(\text{Pyridine})_{1.5}]\}$ (**2**) 的制备 配合物 **2** 的制备反应温度和时间与配合物 **1** 的一样,只是调整了溶剂。在 10 mL 的小玻璃瓶中加入准确称量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5.0 mg, 0.021 mmol) 和 H_2PAIA (60.0 mg, 0.253 mmol),滴加 2 mL DMSO 和 H_2O (体积比 1:1) 混合溶剂,之后加入 20 μL 的吡啶,放入恒温干燥箱中生长,取出得到蓝色透明块状晶体,产率为 85%。元素分析测试值(理论值)/%:C 46.8(46.1),H 4.1(3.7),N 5.5(5.6),S 4.4(4.2)。

2 结果与讨论

2.1 配合物晶体数据

两种配合物的单晶数据在 X 射线单晶衍射系统上收集。挑选合适大小的晶体粘在 Loop 环上,室温条件下用石墨单色化的钼靶 $K\alpha$ ($\lambda = 0.07107\text{ nm}$) 和铜靶 $K\alpha$ ($\lambda = 0.154184\text{ nm}$) 射线,以 ω - 2θ 扫描方式收集晶体衍射数据,使用 multiscan program SADABS 进行吸收校正。晶体结构数据利用 Olex2 程序,通过使用 Superflip 程序解得,并用 Shelxs 程序以全矩阵经最小二乘法对 F^2 进行不断修正后得到全部非氢原子坐标以及其各向异性参数。有机配体的 H 原子通过几何加氢法处理。通过 PLATON/SQUEEZE 程序去除无序溶剂分子,并计算得到孔隙率。配合物 **1** 和 **2** 的数据已存入剑桥晶体学数据中心(CCDC

Number:1541107 和 1550251), 晶体学数据见表 1。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学参数表
Table 1 Crytal data and structure refinement of complexes 1 and 2

Compound	1	2
Formula	C ₁₁ H ₁₅ CuNO ₈	C ₂₉ H ₂₈ Cu ₂ N ₃ O ₁₁ S
Mr	352.78	754.69
Crystal system	trigonal	orthorhombic
Space group	R-3	Pbcm
<i>a</i> /nm	1.883 85(8)	0.978 64(2)
<i>b</i> /nm	1.883 85(8)	2.823 81(5)
<i>c</i> /nm	2.242 61(8)	2.476 27(5)
α /(°)	90	90
β /(°)	90	90
γ /(°)	120	90
<i>V</i> /nm ³	6.892 5(6)	6.843 2(2)
<i>Z</i>	18	8
<i>D_c</i> /(g·cm ⁻³)	1.530	1.465
μ /mm ⁻¹	1.461	1.363
<i>F</i> (000)	3 258.0	3 088.0
θ range for data collection/(°)	6.176 to 49.984	3.286 to 50.19
Reflections collected	6 148	23 486
Temperature/K	293(2)	150
Data/restraints/parameters	2694/0/198	6271/17/434
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.058 0, <i>wR</i> ₂ =0.173 8	<i>R</i> ₁ =0.119 9, <i>wR</i> ₂ =0.354 9
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ =0.077 9, <i>wR</i> ₂ =0.192 5	<i>R</i> ₁ =0.143 4, <i>wR</i> ₂ =0.378 7
Largest diff. peak/hole/(e ⁻ ·nm ⁻³)	1.51×10 ⁻³ /-0.43	4.06×10 ⁻³ /-2.40

$a. R_1 = \Sigma (\parallel F_0 \parallel - \mid F_c \parallel) / \Sigma \mid F_0 \parallel ; b. wR_2 = [\Sigma w (\mid F_0 \mid^2 - \mid F_c \mid^2)^2 / \Sigma (F_0^2)^2]^{1/2} .$

2.2 配合物结构分析

X 射线单晶衍射分析表明,配合物 1 属于单斜晶系 R-3 空间群。如图 1A 所示,其不对称单元包含

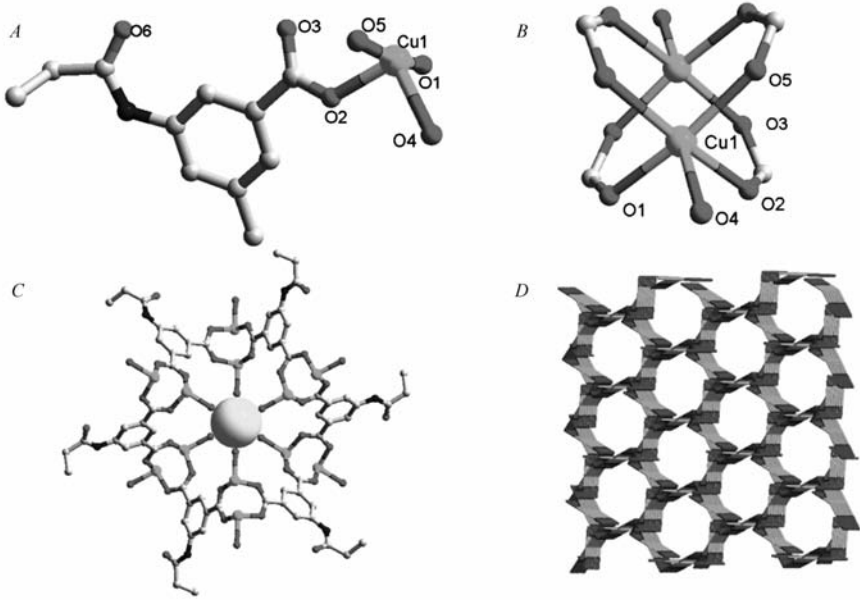


图 1 配合物 1 的不对称单元(A)、次级结构单元(B)、三维堆积图(c 轴)(C)和拓扑结构(D)

Fig.1 The asymmetric unit(A), secondary structure(B), stacking structure view from *c* axis(C) and topological structure(D) of complex 1

一个 Cu^{2+} 离子, 一个 PAIA^{2-} 配体, 1 个配位的 H_2O 分子和 2 个游离的 H_2O 分子。 Cu^{2+} 离子采用五角锥体配位构型与来自 4 个不同 PAIA^{2-} 配体的 4 个 O 原子和 1 个来自 H_2O 分子的氧原子配位。两个相邻的 Cu 原子通过 4 个羧基连接起来形成典型的轮桨状次级结构单元(SBU), 如图 1B 所示, 两个 Cu 原子之间的距离为 0.2615 nm, $\text{Cu}-\text{O}_{\text{carboxylate}}$ 平均键长为 0.1964 nm, $\text{Cu}-\text{O}_{\text{water}}$ 键长为 0.2139 nm。相邻的 SBU 通过 PAIA^{2-} 配体彼此连接, 形成了如图 1C 所示的拥有一维孔道的复杂三维网络, 其中孔道内切圆直径约为 0.37 nm。为了方便了解其网络结构, 我们通过拓扑的方法来简化配合物结构。这里我们将二连接配体抽象成一条连接线, 而四联接的轮桨状 SBU 则可以抽象为一个四连接的节点。那么, 配合物 1 就是一个 4-c 的三维 NbO 拓扑(图 1D), 点符号为 $\{6^4 \cdot 8^2\}$ 。通过 PLATON 软件计算了配合物 1 的孔隙率, 约为 32.6% (计算晶胞孔隙率时, 框架中所有的溶剂分子包括配位的水全部被移除)。

X 射线单晶衍射分析表明, 配合物 2 属于单斜晶系 Pbcm 空间群, 如图 2A 所示, 其不对称单元包含 1 个 Cu^{2+} 离子(Cu1)、2 个一半的 Cu^{2+} 离子(Cu2 和 Cu3)、2 个 PAIA^{2-} 配体、1 个配位的 DMSO 分子和 2 个二分之一吡啶分子。如图 2B 所示, 配合物 2 中相邻的 Cu^{2+} 中心, 通过羧酸的桥连, 形成了和配合物 1 中相同的轮桨状 SBU, 但是不同于配合物 1, 在配合物 2 中存在两种不同的 SBU: 一种是两个相邻的 Cu1 被桥连(SBU-1), 轴向由 DMSO 配位, 其中 Cu1—Cu1 之间的距离为 0.2651 nm, $\text{Cu}-\text{O}$ 平均键长为 0.1967 nm, $\text{Cu}-\text{O}_{\text{DMSO}}$ 键长为 0.2196 nm; 另一种是有相邻的 Cu2 和 Cu3 被桥连(SBU-2), 轴向由吡啶分子配位, 其中 Cu2—Cu3 之间的距离为 0.2642 nm, $\text{Cu}-\text{O}$ 平均键长为 0.1960 nm, $\text{Cu}-\text{N}$ 平均键长为 0.217 nm。每个 SBU-1 通过 4 个 PAIA^{2-} 配体连接了 4 个相同的 SBU-2, 同时, 每个 SBU-2 通过 4 个 PAIA^{2-} 配体连接了 4 个相同的 SBU-1, 最终形成了如图 2C 所示的二维层状结构。同样, 为了方便地理解这个层状结构, 我们利用拓扑的观点, 将有机配体抽象成一条线, 轮桨状的 SBU 抽象成四联接的节点, 那么最终这个层状网络可以简化成 sql 拓扑, 如图 2D 所示, 点符号为 $\{4^4 \cdot 6^2\}$ 。同时, 通过 PLATON 软件计算配合物 2 每个晶胞的孔隙率为 49.8% (计算晶胞孔隙率时, 框架中所有的溶剂分子包括配位的水全部被移除)。

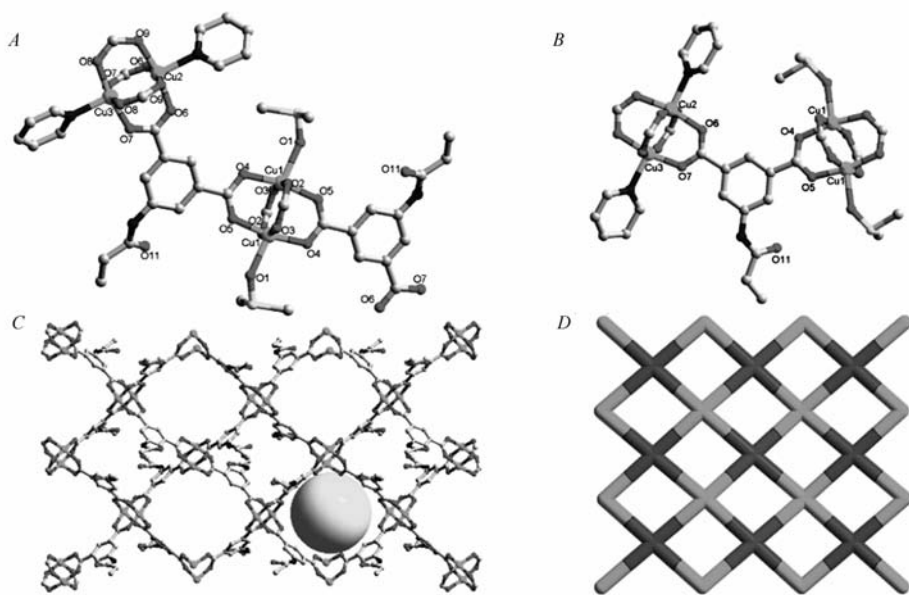


图 2 配合物 2 金属的配位模式(A)、配体的配位模式(B)、堆积图(C)及拓扑结构(D)

Fig. 2 The coordination modes of metal(A) and ligand(B), stacking(C) and topological structure(D) of complex 2

2.3 配合物 1 和 2 的基本性能表征

在室温条件下, 对配合物 1 和 2 进行粉末 X 射线衍射表征, 得到的 PXRD 谱图如图 3A 所示。从图中可以看出, 实测得到配合物 1 和 2 的粉末 X 射线衍射峰和由单晶数据模拟得到的粉末衍射峰完全一致, 这表明由实验得到的配合物 1 和 2 晶体具有很高的相纯度。

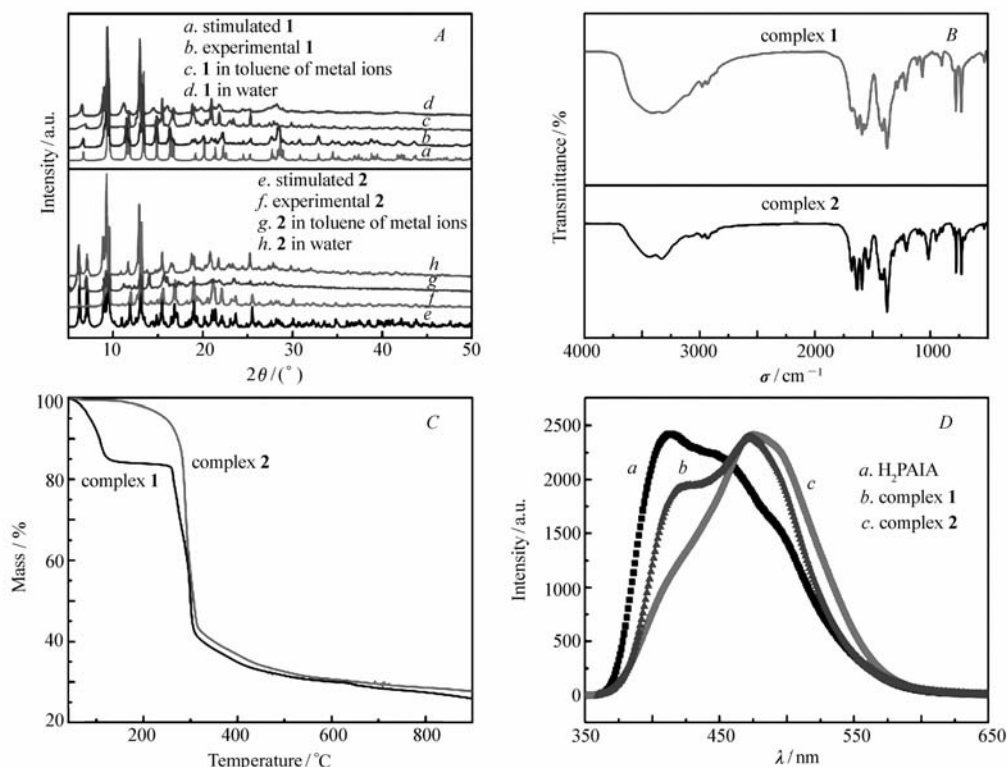


图3 配合物 **1** 和 **2** 的 XRD 对比图(金属离子包含 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ag^{+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+})(A)、红外谱图(B)、热重分析图(C)及配合物与配体的固态荧光谱图(D)

Fig.3 XRD patterns(Metal ions include Pb^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ag^{+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+})(A), infrared spectra (B), TGA curves (C) of complexes **1** and **2**, and the solid-state fluorescence spectra of two complexes and ligands(D)

配合物 **1** 的红外光谱数据波数范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。如图 3B 所示,主要红外吸收峰(σ/cm^{-1})为: $3410(\text{s})$, $2980(\text{m})$, $1635(\text{s})$, $1592(\text{s})$, $1423(\text{s})$, $1374(\text{s})$, $1218(\text{m})$, $1069(\text{m})$, $900(\text{m})$, $775(\text{s})$, $732(\text{s})$, $533(\text{m})$ 。配合物 **2** 的红外光谱数与配合物 **1** 用的同一台仪器在相同的波数范围下采用相同方法测试得到,如图 3B 所示,主要红外吸收峰(σ/cm^{-1})为: $3435(\text{w})$, $2937(\text{m})$, $1685(\text{w})$, $1635(\text{s})$, $1592(\text{s})$, $1529(\text{w})$, $1423(\text{s})$, $1374(\text{s})$, $1205(\text{m})$, $1012(\text{w})$, $944(\text{m})$, $782(\text{s})$, $732(\text{s})$, $533(\text{m})$ 。

配位化合物 **1** 和 **2** 的热重分析数据如图 3C 所示:化合物 **1** 在 120°C 发生第 1 次失重,这主要对应配合物中游离水组分的丢失,第 2 次失重发生在 300°C ,对应配合物的分解;而化合物 **2** 由于不存在游离水分子,只有配位的 DMSO 和吡啶分子,因此只表现出 1 次失重,对应配合物的分解,同时伴随着配位溶剂分子的挥发。

室温下测试配合物 **1**、配合物 **2** 和配体 H_2PAIA 的固体荧光性能如图 3D 所示。配体 H_2PAIA 的主要发射峰出现在 413 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$)。配合物 **1** 和 **2** 分别在 473 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$) 和 475 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$) 出现最大发射峰。与 H_2PAIA 的最大发射峰相比,配合物 **1** 和 **2** 显示红移(分别为 $\Delta = 60 \text{ nm}$ 和 62 nm)。

2.4 配合物 **1** 和 **2** 的荧光识别性能

为了进一步探究配合物 **1** 和 **2** 的荧光识别性能。我们将两种晶体研磨称取 2.0 mg 分别分散到 3 mL 共 6 种有机溶剂中(二甲基乙酰胺 DMA、DMSO、乙醇、乙腈、甲苯、硝基苯),超声 15 min 后进行荧光测试。如图 4A 所示,配合物 **1** 的荧光性能与溶剂的选择有很大关系。当配合物 **1** 分散在甲苯溶剂中时,荧光强度有明显的提高,相反,分散在硝基苯中有最弱发射峰。因此,接下来的测试我们选择在甲苯中进行。

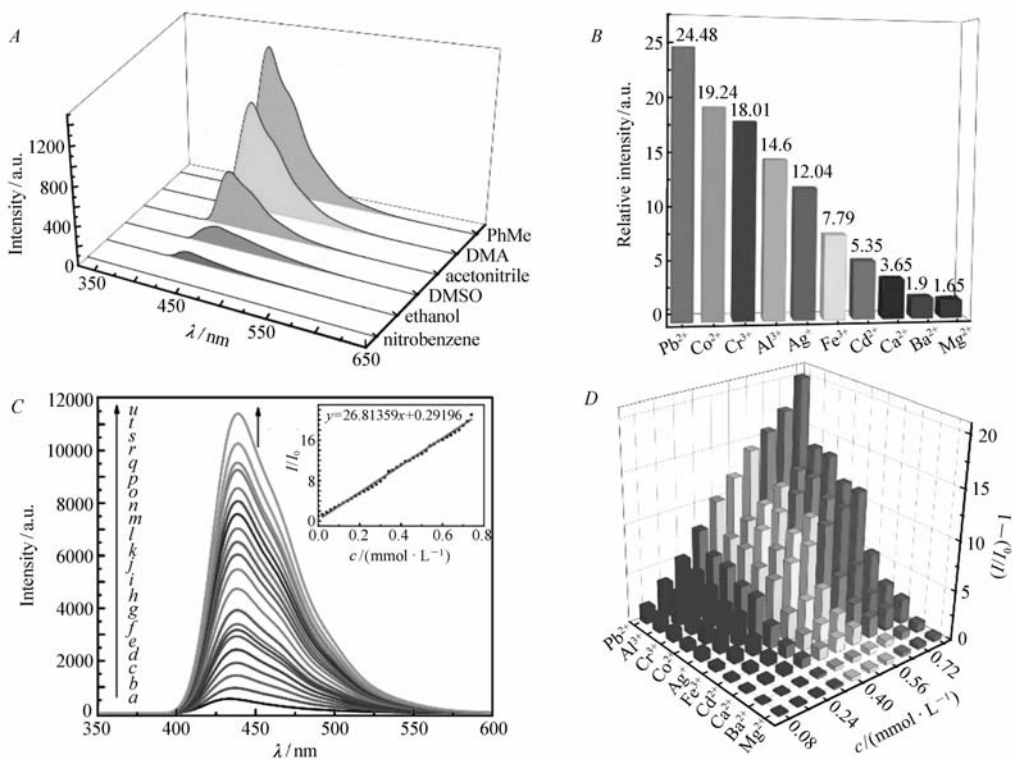


图 4 分散在不同溶剂中的配合物 **1** 的荧光光谱(A);不同离子对配合物 **1** 荧光增强倍数(B);加入 Pb²⁺ 离子 (0~0.8 mmol/L) 后的荧光光谱变化及 I/I₀ 值与 Pb²⁺ 浓度关系图(C);分析物的 Stern-Volmer 曲线(D)

Fig.4 The fluorescence spectra of complex **1** dispersed in different solvents(A); fluorescence enhancement ratio of complex ion pair complex **1**(B); the change of fluorescence spectrum and the relationship between I/I₀ and Pb²⁺ concentration after adding Pb²⁺ ions(0~0.8 mmol/L) (C); corresponding Stern-Volmer plots of analytes(D)

Volume of metal ion solution in C/ μ L: a.0; b.10; c.20; d.30; e.40; f.50; g.60; h.70; i.80; j.90; k.100; l.110; m.120; n.130; o.140; p.150; q.160; r.170; s.180; t.190; u.200

为了检测配合物 **1** 对金属离子的识别能力,将含有不同金属离子(Pb²⁺、Co²⁺、Cr³⁺、Al³⁺、Ag⁺、Fe³⁺、Cd²⁺、Ca²⁺、Ba²⁺、Mg²⁺) 的甲苯溶液(1.0 mmol/L)中逐渐加入到含有配合物 **1** 的甲苯悬浊液中。如图 4B 所示,大多数金属离子对配合物 **1** 均有一定的荧光增强效果,当 Pb²⁺ 加到 0.8 mmol/L 时荧光增强达到 24.48 倍。而且其增强效果成线性增长(图 4C)。我们通过 Stern-Volmer(SV)式:(I/I₀) = K_{SV}[A] + 1 计算其增强率,如图 4D 所示。其它 9 种金属离子的增强效果及 SV 式在图 5 中展现,从图中可以看出,所有的增强效果均能很好地拟合为一次函数。

配合物 **2** 的测试方法与配合物 **1** 相同,在不同溶剂中分散的荧光光谱如图 6A 所示,可见在 6 种溶剂中硝基苯对配合物的荧光具有强烈的淬灭效果,而在甲苯中具有较高的荧光特性,因此我们将配合物 **2** 分散到甲苯溶液中进行测试。研究表明,10 种金属离子对配合物 **2** 均有荧光增强效果,不同离子对荧光增强倍数如图 6B 所示,Pb²⁺ 离子的增强效果最为明显,当浓度达到 0.8 mmol/L 时荧光增强达到 17.05 倍,其增强效果呈线性增长(图 6C)。我们通过 SV 式计算其增强率,如图 6D 所示。其它 9 种金属离子的增强效果及 SV 式在图 7 中展现,从图中可以看出,所有的增强效果都能很好地拟合为一次函数。

将配合物 **1** 和 **2** 进行对比可以看出,它们对 Pb²⁺ 离子均有明显的识别能力,但配合物 **1** 的识别能力更强一些。对 Ag⁺ 离子识别上,配合物 **1** 具有明显的识别能信号,而配合物 **2** 的识别能力却相对较弱。可能是金属离子与配合物的某种键合作用使得其荧光性能呈线性增长。

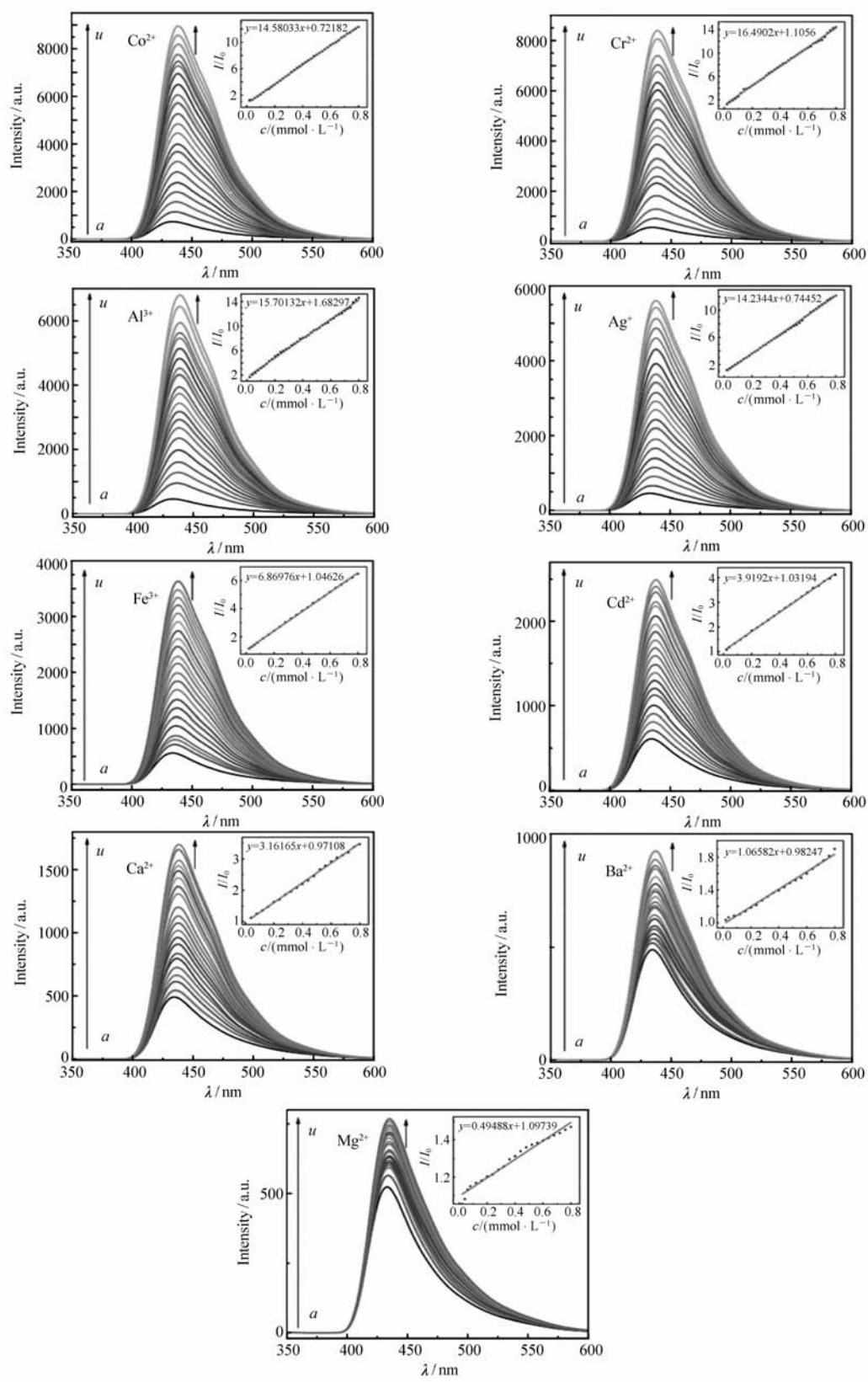


图 5 加入各种离子后的荧光光谱变化及 I/I_0 值与离子浓度关系图

Fig. 5 The change of fluorescence spectrum and the relationship between I/I_0 and various metal ions concentration
Volume of metal ion solution/ μL : a. 0; b. 10; c. 20; d. 30; e. 40; f. 50; g. 60; h. 70; i. 80; j. 90; k. 100; l. 110; m. 120; n. 130; o. 140; p. 150; q. 160; r. 170; s. 180; t. 190; u. 200

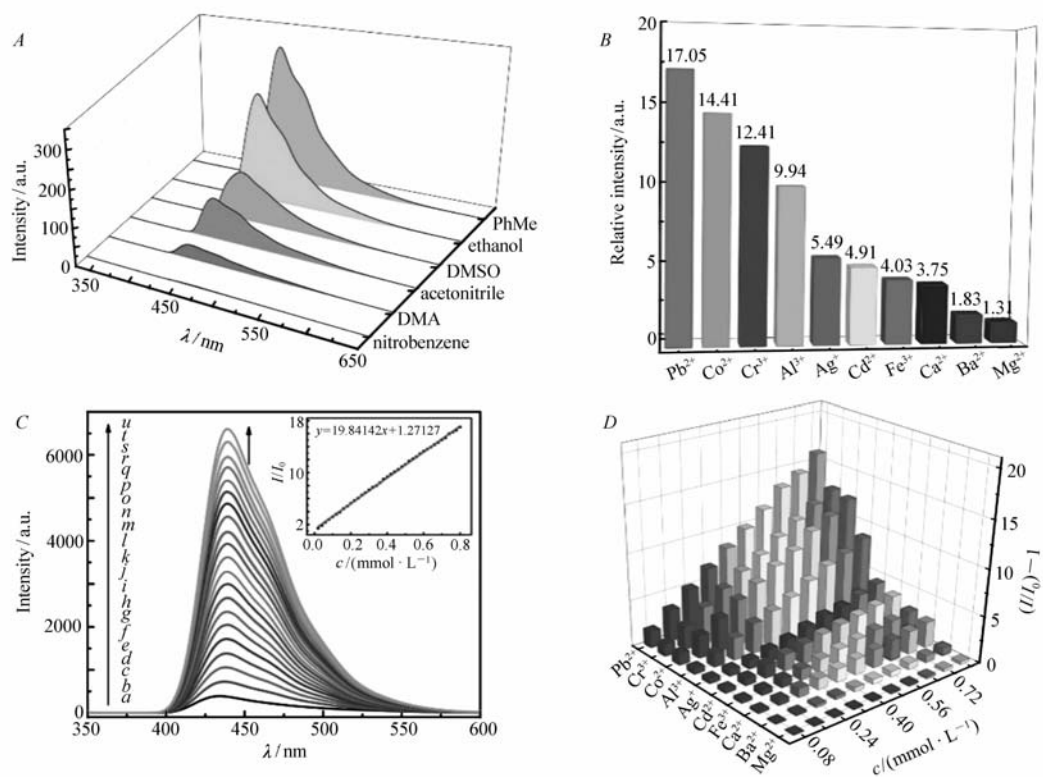


图 6 分散在不同溶剂中的配合物 **2** 的荧光光谱(A);不同离子对配合物 **2** 荧光增强倍数(B);加入 Pb^{2+} 离子 ($0 \sim 0.8 \text{ mmol/L}$) 后的荧光光谱变化及 I/I_0 值与 Pb^{2+} 浓度关系图(C);分析物的 Stern-Volmer 曲线(D)

Fig.6 The fluorescence spectra of complex **2** dispersed in different solvents(A); fluorescence enhancement ratio of complex ion pair complex **2**(B); the change of fluorescence spectrum and the relationship between I/I_0 and Pb^{2+} concentration after adding Pb^{2+} ions($0 \sim 0.8 \text{ mmol/L}$) (C); corresponding Stern-Volmer plots of analytes(D)

Volume of metal ion solution in $\text{C}/\mu\text{L}$: a. 0; b. 10; c. 20; d. 30; e. 40; f. 50; g. 60; h. 70; i. 80; j. 90; k. 100; l. 110; m. 120; n. 130; o. 140; p. 150; q. 160; r. 170; s. 180; t. 190; u. 200

为了证明配合物 **1** 和 **2** 在含有各种金属离子浸泡的甲苯溶液中能维持结构的稳定,我们将测试完荧光识别后的晶体收集起来通过 PXRD 对比,发现晶体保持了很好的晶态和纯度(见图 3A)。

2.5 配合物疏水性能

由图 3A 的 PXRD 结果可以看出,水浸泡过后的配合物 **1** 和 **2** 均能维持结构的稳定,为了探究配合物 **1** 和 **2** 是否会因为结构的不同而导致其疏水性能的改变,在室温下我们测试了两种配合物的疏水能力,将配合物分别平铺到玻璃片上,在配合物上滴一滴去离子水,测量其疏水角,如图 8A 和 8B 所示,配合物 **1** 的疏水角 85.06° 比配合物 **2** 的 52.71° 有显著的增加。实验证明配合物 **1** 有一定的疏水性能,而配合物 **2** 则是亲水的。结构的不同导致了其性质的差异,据此可为合成具有一定疏水性能的 MOFs 材料提供合成条件的参考,也为绿色合成水稳 MOFs 提供了新的思路。

3 结 论

本文使用相同的原料,通过溶剂热反应在不同溶剂中合成了两例新型不同 Cu-Paddlewheel 结构的多孔金属有机框架物。对这些 MOFs 的合成和结构研究表明,溶剂的定向组装可以导致具有不同拓扑结构的多孔骨架材料,在荧光识别和疏水性能等方面有显著的多样性,尤其是在铅离子的识别上有着重要意义。不同于大部分 MOFs 材料的荧光淬灭现象,本文合成的两种配合物对重金属离子均产生荧光增强效果,为设计新型高敏荧光探针提供了新的优良材料。又基于溶剂定向组装的策略,可以通过在合

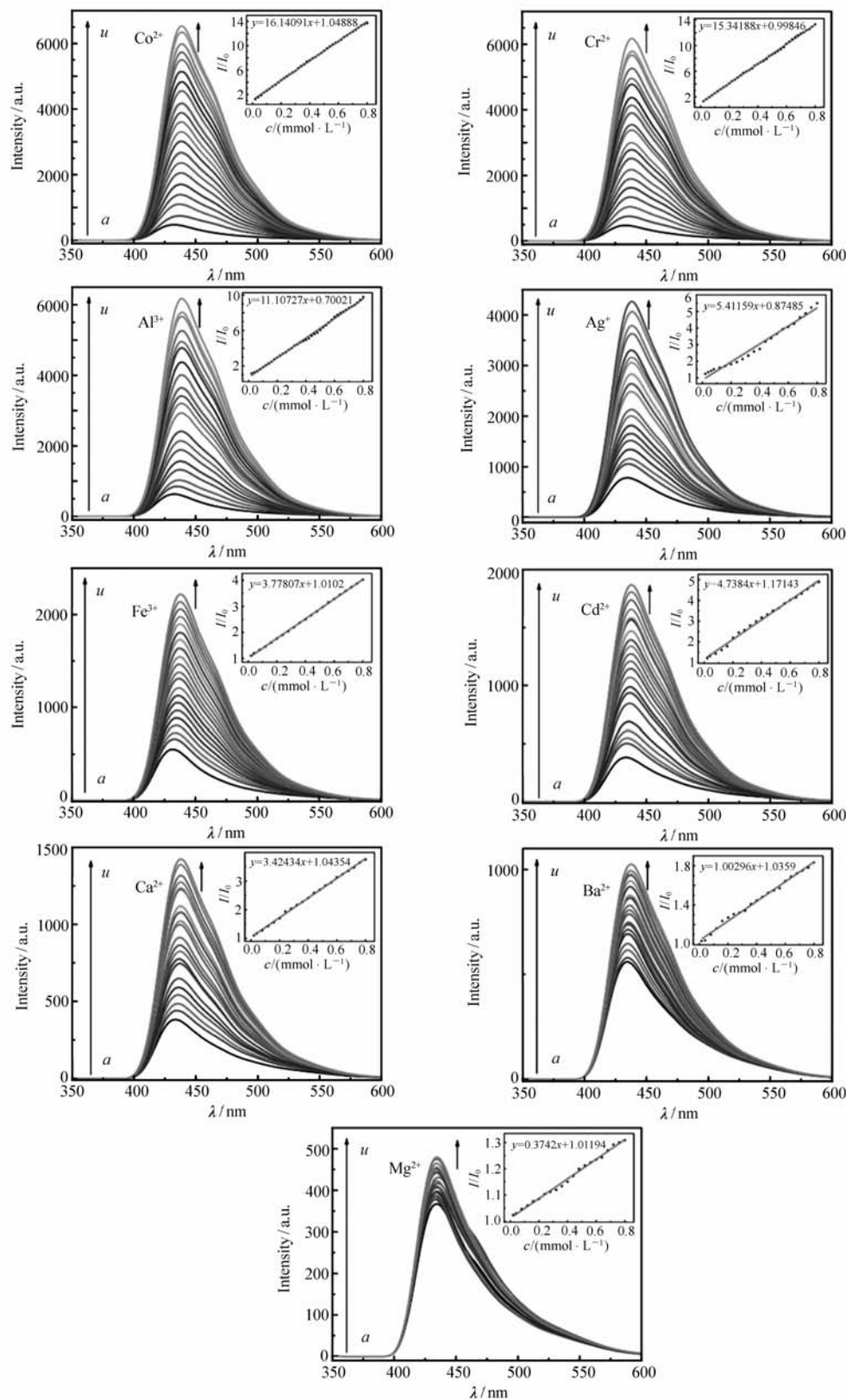


图 7 加入各种离子后的荧光光谱变化及 I/I_0 值与离子浓度关系图

Fig. 7 The change of fluorescence spectrum and the relationship between I/I_0 and various metal ions concentration
Volume of metal ion solution/ μ L: a. 0; b. 10; c. 20; d. 30; e. 40; f. 50; g. 60; h. 70; i. 80; j. 90; k. 100; l. 110; m. 120; n. 130; o. 140; p. 150; q. 160; r. 170; s. 180; t. 190; u. 200

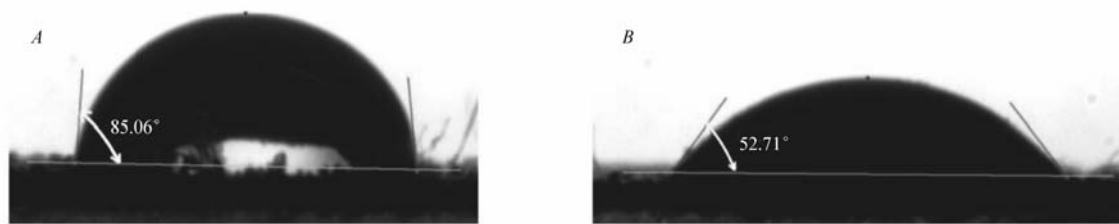


图8 配合物1(A)和2(B)的疏水角

Fig. 8 The contact angle images of complexes 1(A) and 2(B)

成过程中改变反应溶剂来预期设计合成各种新型 MOFs,调控结构的同时可以筛选出识别特定金属离子的优良金属-有机框架材料。

参 考 文 献

- [1] Liu W S, Jiao T Q, Li Y Z, *et al.* Lanthanide Coordination Polymers and Their Ag^+ -Modulated Fluorescence[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(8): 2280-2281.
- [2] Takashima Y, Martínez V M, Furukawa S, *et al.* Molecular Decoding Using Luminescence from an Entangled Porous Framework[J]. *Nat Commun*, 2011, **2**(168): 1-8.
- [3] Wanderley M M, Wang C, Wu C D, *et al.* A Chiral Porous Metal-Organic Framework for Highly Sensitive and Enantioselective Fluorescence Sensing of Amino Alcohols[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(22): 9050-9053.
- [4] Wang J H, Li M, Li D. A Dynamic, Luminescent and Entangled MOF as a Qualitative Sensor for Volatile Organic Solvents and a Quantitative Monitor for Acetonitrile Vapour[J]. *Chem Sci*, 2013, **4**(4): 1793-1801.
- [5] Meng Q G, Xin X L, Zhang L L, *et al.* A Multifunctional Eu MOF as a Fluorescent pH Sensor and Exhibiting Highly Solvent-Dependent Adsorption and Degradation of Rhodamine B[J]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**(47): 24016-24021.
- [6] Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, *et al.* The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks[J]. *Science*, 2013, **44**(45): 1230444.
- [7] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, *et al.* Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage[J]. *Science*, 2002, **295**(5554): 469-72.
- [8] Yang J, Wang X Q, Wang R M, *et al.* Syntheses, Crystal Structures, and Properties of Two 2-Fold Interpenetrating Metal-Organic Frameworks Based on a Trigonal Rigid Ligand[J]. *Cryst Growth Des*, 2014, **14**(12): 6521-6527.
- [9] Zhao B, Chen X Y, Cheng P, *et al.* Coordination Polymers Containing 1D Channels as Selective Luminescent Probes[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(47): 15394-15395.
- [10] Zhang M H, Xin X L, Xiao Z Y, *et al.* A Multi-Aromatic Hydrocarbon Unit Induced Hydrophobic Metal Organic Framework for Efficient C2/C1 Hydrocarbon and Oil/Water Separation[J]. *J Mater Chem A*, 2017, **5**(3): 1168-1175.
- [11] Xiao B, Wheatley P S, Zhao X B. High-Capacity Hydrogen and Nitric Oxide Adsorption and Storage in a Metal-Organic Framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(5): 1203-1209.
- [12] Rowsell J L C, Yaghi O M. Angew Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Framework[J]. *Chem Int Ed*, 2005, **44**(30): 4670-4679.
- [13] Lan Y Q, Jiang H L, Li S L, *et al.* Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Size-tunable Cages: Selective CO_2 Uptake, Encapsulation of Ln^{3+} Cations for Luminescence, and Column-Chromatographic Dye Separation[J]. *Adv Mater*, 2011, **23**(43): 5015-5020.
- [14] Lu X M, Li P Z, Wang X T, *et al.* pH-Directed Assembly and Magnetic Properties of Two Polynuclear Mn^{II} Complexes: $(\Delta, \Lambda)-[\text{Mn}_3(\text{phen})_2(\text{OOCCH}_3)_6]$ and 1-D $[\text{Mn}(\text{phen})\text{Cl}_2]_n$ [J]. *Polyhedron*, 2008, **27**(18): 3669-3673.
- [15] Tzeng B C, Yeh H T, Chang T Y, *et al.* Novel Coordinated-Solvent Induced Assembly of $\text{Cd}(\text{II})$ Coordination Polymers Containing 4,4'-Dipyridylsulfide[J]. *Cryst Growth Des*, 2009, **9**(6): 2552-2555.
- [16] Zou R Q, Amr I A F, Xu H W, *et al.* Porous Metal-Organic Frameworks Containing Alkali-Bridged Two-Fold Interpenetration; Synthesis, Gas Adsorption, and Fluorescence Properties[J]. *Cryst Growth Des*, 2010, **10**(3): 1301-1306.
- [17] Li C P, Du M. Role of Solvents in Coordination Supramolecular Systems[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(21): 5958-5972.
- [18] Yin P X, Zhang J, Qin Y Y, *et al.* Role of Molar-Ratio, Temperature and Solvent on the Zn/Cd 1,2,4-Triazolate System with Novel Topological Architectures[J]. *CrystEngComm*, 2011, **13**(10): 3536-3544.
- [19] Beck J S, Vartuli J C, Kennedy G J, *et al.* Molecular or Supramolecular Templating: Defining the Role of Surfactant Chemistry in the Formation of Microporous and Mesoporous Molecular Sieves[J]. *Chem Mater*, 1994, **6**(10): 1816-1821.
- [20] Egeblad K, Christensen C H, Kustova M, *et al.* Templating Mesoporous Zeolites[J]. *Chem Mater*, 2008, **20**(3): 946-960.

- [21] Yang X Y, Léonard A, Lemaire A, *et al.* Self-formation Phenomenon to Hierarchically Structured Porous Materials: Design, Synthesis, Formation Mechanism and Applications[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(10):2763-2786.
- [22] Li P Z, Wang X J, Li Y X, *et al.* Co(II)-Tricarboxylate Metal-Organic Frameworks Constructed from Solvent-Directed Assembly for CO₂ Adsorption[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2013, **176**(10):194-198.

Solvent-Dependent Synthesis and Fluorescent Properties of Cu(II) Metal-Organic Frameworks

WANG Yutong^a, FAN Weidong^a, XIAO Zhenyu^a, HUANG Zhaodi^a, XU Lin^a,

ZHANG Liangliang^a, XING Lixue^b, DAI Fangna^{a*}, SUN Daofeng^{a*}

(^aChina University of Petroleum(East China), Qingdao, Shandong 266580, China;

^bHuangdao Entry -Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao, Shandong 266555, China)

Abstract Metal-organic frameworks have promising potentials of for applications in the areas of fluorescence recognition. To explore more accurate identification of synthetic substances, we synthesized two copper metal-organic frameworks(MOFs), $\{[\text{Cu}(\text{PAIA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ (**1**) and $\{[\text{Cu}_3(\text{PAIA})_2(\text{DMSO})(\text{Pyridine})_{1.5}]\}$ (**2**) ($\text{H}_2\text{PAIA} = 5\text{-(propionyl-}\lambda^2\text{-azanyl)isophthalic acid}$; $\text{DMSO} = \text{dimethyl sulphoxide}$), by the solvothermal reaction in the presence of H_2PAIA under different solvents(H_2O and $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$). Synthetic investigations and structural analyses reveal that both MOFs show distinct frameworks with remarkable solvent-directed feature, although they are assembled from the same starting materials, *i. e.*, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ with H_2PAIA for complexes **1** and **2**. The topological structures and fluorescent properties of the two coordination compounds show a significant difference. Complex **1** is a three-dimensional NbO-type topology, while the complex **2** is a two-dimensional sql-type topology. Complex **1** exhibits fluorescent recognition to both Pb^{2+} and Ag^+ ions, while complex **2** exhibits fluorescent recognition of Pb^{2+} ion. The water contact angle for complex **1** is 85.06° , while the water contact angle for complex **2** is 52.71° .

Keywords solvent control; metal-organic frameworks; topology analysis; fluorescence properties; hydrophobic properties

Received 2017-05-26; Revised 2017-06-23; Accepted 2017-06-23

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21571187)

Corresponding author; SUN Daofeng, professor; Tel/Fax: 0532-86983208; E-mail: dfsun@upc.edu.cn; Research interests: metal-organic frameworks

Co-corresponding author; DAI Fangna, associate professor; Tel/Fax: 0532-86983208; E-mail: fndai@upc.edu.cn; Research interests: metal-organic supramolecular frameworks