

基于四唑功能位点的 Tb^{3+} 配位聚合物的构筑及其金属离子荧光检测性能

李娜^a 常泽^{a*} 卜显和^{a,b}

(^a南开大学材料科学与工程学院; 国家新材料研究院, 金属与分子材料化学天津市重点实验室 天津 300350;

^b南开大学化学学院 天津 300071)

摘要 镧系金属配位聚合物因其独特的组成、结构和性质被广泛应用于荧光识别检测性质研究,但其功能导向构筑依然具有挑战性。本文基于双功能基团配体构筑策略构筑了一例 Tb^{3+} 配位聚合物 $[Tb(TZI)(DMF)_2(H_2O)] \cdot (H_2O)$ (**1**) ($H_3TZI = 5-(1-氢-5-四唑基)间苯二甲酸$, $DMF = N,N$ -二甲基甲酰胺), 在对其进行详细结构表征的基础上研究了其金属离子识别检测性质。结果表明,基于羧酸和四唑基团与 Tb^{3+} 离子配位能力的不同,在确保 Tb^{3+} 配位聚合物成功构筑的同时可将四唑作为识别位点引入配位聚合物框架,使得配合物 **1** 可展现出基于金属离子与四唑功能位点配位导致的荧光增强,可实现对 Zn^{2+} 和 Na^+ 离子的识别检测。本文所报道的结果可为镧系金属配位聚合物的荧光识别检测性质导向构筑提供有价值的参考。

关键词 配位聚合物; 镧系金属; 构筑; 荧光检测

中图分类号: O611

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2017)09-1046-06

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2017.09.170188

近年来,配位聚合物(coordination polymers, CPs)因其独特的无机-有机杂化组成带来的结构和性能的多样性而被人们广泛研究,已在发光^[1-3]、催化^[4-6]、气体的捕获和分离^[7-10]等领域展示出良好的应用前景。其中,基于配位聚合物多样、可调的荧光性质和易于功能化的框架可构筑性能优异的化学传感器,使其成为化学和材料科学等交叉领域研究的热点之一^[11]。

作为一类重要的荧光型配位聚合物,基于镧系金属构筑的配位聚合物(Ln-CPs)因其基于金属中心的独特发光性质和结构多样、稳定性高等特点而在荧光识别检测等方面展现出独特的优势^[12]。虽然Ln-CPs的发光主要由金属中心决定,但其会受到金属离子和配体配位环境、整体框架结构、客体分子的存在等诸多因素的影响^[13]。这些影响因素的存在为具有独特识别检测性能的Ln-CPs材料的构筑奠定了理论基础。然而,通过对配位聚合物组成和结构的合理设计实现功能导向的合理构筑依然具有挑战性。

针对这一问题,在对相关文献的调研以及相关研究成果的总结的基础上^[14-16],我们提出利用含有羧酸和唑类双功能基团的配体构筑具有识别检测性能的Ln-CPs的策略:一方面,利用镧系金属离子易于与羧酸基团配位的性质,实现配位聚合物的构筑;另一方面,将难以与镧系金属离子配位的唑类基团作为识别位点引入配位聚合物框架,通过其与待测目标物的作用改变配位聚合物的发光性质,实现材料的识别检测功能。基于该策略,我们选用带有羧酸和四唑双功能基团的5-(1-氢-5-四唑基)间苯二甲酸(H_3TZI)配体与铽离子(Tb^{3+})构筑了配位聚合物 $[Tb(TZI)(DMF)_2(H_2O)] \cdot (H_2O)$ (**1**), ($DMF = N,N$ -二甲基甲酰胺)。在此,我们对配合物**1**的构筑、结构及荧光离子识别性质进行报道。配合物**1**中, TZI^{3-} 配体中的羧酸基团与 Tb^{3+} 离子配位形成二维层状结构,并通过未配位的四唑基团与相邻层间的氢键作用扩展成为具有一维孔道的三维超分子网络。基于配位聚合物框架的“天线效应”对 Tb^{3+} 离子的敏化作用,配合物**1**展现出 Tb^{3+} 离子的特征发射,并且可基于外加金属离子与未配位四唑基团的作用增强发光强度,实现对 Zn^{2+} 和 Na^+ 离子的识别检测。

2017-06-01 收稿, 2017-07-05 修回, 2017-07-05 接受

天津市自然科学基金(15JCZDJC38800, 16JCQNJC02400)项目资助

通讯联系人: 常泽, 副教授; Tel/Fax: 022-85358282; E-mail: changze@nankai.edu.cn; 研究方向: 功能配合物

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

H₃TZI 购自于济南平价化工有限公司,六水合氯化钴,一水合氟化钾,*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和乙腈溶剂购自于阿拉丁化学试剂有限公司,所用试剂均为分析纯,在使用前未做进一步纯化。Mini-Fex600 型 X 射线衍射仪(XRD,日本理学公司);TG8121 型热分析仪(TGA,日本理学公司);F7000 荧光光谱仪(日本日立公司)。

1.2 X 射线单晶衍射

数据使用理学 SCX-mini 衍射仪测定。选取大小合适的、表面光滑无裂痕的晶体进行测试,X 射线单晶衍射利用石墨单色器单色化的 MoK 射线($\lambda = 0.071073$ nm),并以 ω - φ 方式收集单晶的衍射点,所有衍射数据通过 SADABS 程序进行半经验吸收校正^[17]。结构的解析由 SHELXTL^[18] 程序完成,并用最小二乘法进行精修。配合物中与金属铽离子配位的水分子未加氢。配合物 1 的主要晶体学数据列于表 1,部分键长和键角列于表 2。

表 1 配合物 1 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complex 1

Complex	1		
Formula	C ₁₅ H ₂₁ N ₆ O ₈ Tb	$\gamma/(^\circ)$	90
F_w	572.28	V/nm^3	2.461 9
λ/nm	0.071 073	Z	4
T/K	293	$D_c/(\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.539
Crystal system	Monoclinic	$F(000)$	1 120
Space group	$P2_1/c$	Reflections collected/unique	20 895/4 334
a/nm	1.374 7(3)	R_{int}	0.072 1
b/nm	1.482 8(3)	Data/restraints/parameters	4 334/19/278
c/nm	1.290 8(3)	$R_1/wR_2 [I > 2\sigma(I)]^a$	0.034 3/0.077 4
$\alpha/(^\circ)$	90	$R_1/wR_2 [(\text{all data})]^a$	0.045 6/0.081 2
$\beta/(^\circ)$	110.66	GOF on F^2	1.140

$$a. R_1 = \Sigma(\|F_0| - |F_c|\|) / \Sigma|F_0|, wR_2 = [\Sigma w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2 / (\Sigma w|F_0|^2)^2]^{1/2}.$$

表 2 配合物 1 的部分键长和键角

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

Tb(1)—O(5)#1	0.234 0(3)	Tb(1)—O(2)	0.234 3(4)
Tb(1)—O(7)	0.235 9(4)	Tb(1)—O(4)	0.236 0(3)
Tb(1)—O(1)	0.237 1(3)	Tb(1)—O(6)	0.238 8(3)
Tb(1)—O(3)	0.242 9(3)	Tb(1)—O(1)#1	0.262 0(3)
O(5)#1—Tb(1)—O(2)	76.22(13)	O(5)#1—Tb(1)—O(7)	83.74(15)
O(2)—Tb(1)—O(7)	78.56(14)	O(5)#1—Tb(1)—O(4)	140.92(13)
O(2)—Tb(1)—O(4)	140.92(13)	O(5)#1—Tb(1)—O(1)	77.00(12)
O(7)—Tb(1)—O(4)	116.43(14)	O(2)—Tb(1)—O(1)	146.83(13)
O(1)—Tb(1)—O(6)	124.34(11)	O(7)—Tb(1)—O(1)	79.40(12)
O(5)#1—Tb(1)—O(3)	94.45(13)	O(4)—Tb(1)—O(1)	71.75(11)
O(2)—Tb(1)—O(3)	76.01(14)	O(5)#1—Tb(1)—O(6)	147.92(12)
O(7)—Tb(1)—O(3)	154.18(12)	O(2)—Tb(1)—O(6)	74.38(13)
O(4)—Tb(1)—O(3)	81.82(12)	O(7)—Tb(1)—O(6)	78.16(15)
O(1)—Tb(1)—O(3)	125.41(11)	O(4)—Tb(1)—O(6)	74.13(12)
O(6)—Tb(1)—O(3)	90.70(12)	O(5)#1—Tb(1)—O(1)#1	70.09(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1. $-x+1, -y+2, -z+2$; #2. $x, -y+3/2, z+1/2$; #3. $x, -y+3/2, z-1/2$.

1.3 配合物 1 的合成

将 Tb(NO₃)₃·6H₂O(0.05 mmol, 226 mg) 和 H₃TZI(0.05 mmol, 117 mg) 溶解在 3 mL V(DMF):V(H₂O) = 11:1 的混合溶液中,加入 1 滴浓硝酸后转移至 10 mL 玻璃瓶中,超声 30 min 后密封放入

92 °C 恒温烘箱反应 48 h, 得到无色透明块状晶体, 产率为 50% (基于配体计算)。CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) 号: 1552736。

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 的结构

X 射线单晶衍射分析表明配合物 1 结晶于单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群。配合物 1 的不对称单元包含 1 个 Tb^{3+} 离子、1 个 TZI^{3-} 配体、2 个 DMF 分子、1 个配位水分子和 1 个游离水分子。配合物 1 中的 Tb^{3+} 离子为八配位, 与来自 TZI^{3-} 配体中羧酸基团的 5 个氧原子、2 个 DMF 的 2 个氧原子及配位水分子的 1 个氧原子进行配位(图 1A)。Tb—O 键长在 0.2340 ~ 0.2620 nm 范围内, 这些数值均在正常范围之内。 TZI^{3-} 配体中两个羧酸基团均分别采取双齿螯合-桥连模式和双齿桥连模式与 4 个 Tb^{3+} 离子配位。基于羧酸基团的桥连, 2 个相邻的 Tb^{3+} 离子连接形成 1 个双核的 Tb^{3+} 单元(图 1B)。双核 Tb^{3+} 单元通过配体连接形成二维层结构(图 1C)。另一方面, TZI^{3-} 配体中的四唑基团去质子化后所有的氮原子均未参与配位, 分布在二维层结构两侧。相邻的二维层结构间通过四唑基团中氮原子与配位水分子间的氢键连接 ($N-H \cdots O = 0.2787$ nm) 形成三维超分子网络(图 1D)。

通过对配合物 1 的结构分析可知, 基于镧系金属离子的亲氧性, 采用带有羧酸-四唑双功能基团的 TZI^{3-} 配体与 Tb^{3+} 离子反应, 可在基于羧酸配体的配位实现配位聚合物构筑的情况下保留四唑基团上的配位点。配合物 1 中未配位的四唑基团为其进一步的识别检测功能的实现提供了作用位点。

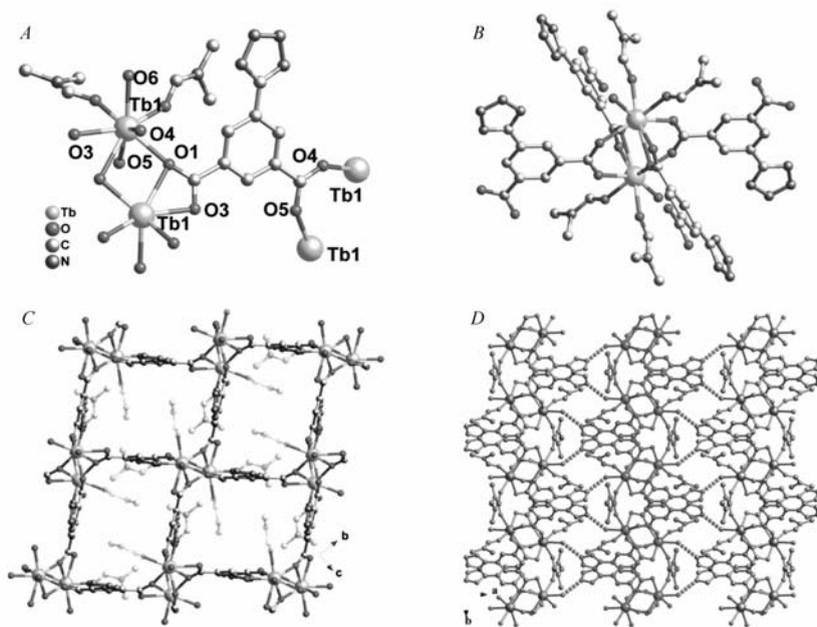


图 1 配合物 1 的结构图

Fig. 1 Structure details of complex 1

A. The coordination environments of Tb^{3+} ion and TZI^{3-} ligand (H atoms are omitted for clarity); B. the dinuclear Tb^{3+} ion unit; C. the two dimensional layer structure; D. the three dimensional supermolecule network formed based on hydrogen bonds between layers

2.2 配合物 1 的 X 射线粉末衍射和热重分析

如图 2A 所示, 配合物 1 的 X 射线粉末衍射谱图与由晶体结构数据模拟的衍射谱图能够很好的吻合, 说明实验得到的样品具有较高的相纯度。再者, 配合物 1 在 DMF 溶液、含 Zn^{2+} 的 DMF 溶液以及含 Na^+ 的 DMF 溶液中具有很好稳定性。

此外, 我们还对配合物 1 进行了热重分析。如图 2B 所示, 配合物 1 展示出两个失重阶段: 第一阶段是在 95 °C 到 130 °C 之间逐渐失去客体分子及配位的 DMF 分子; 在 130 °C 到 180 °C 之间框架保持稳定, 180 °C 之后框架开始坍塌, 在 500 °C 配合物完全分解。

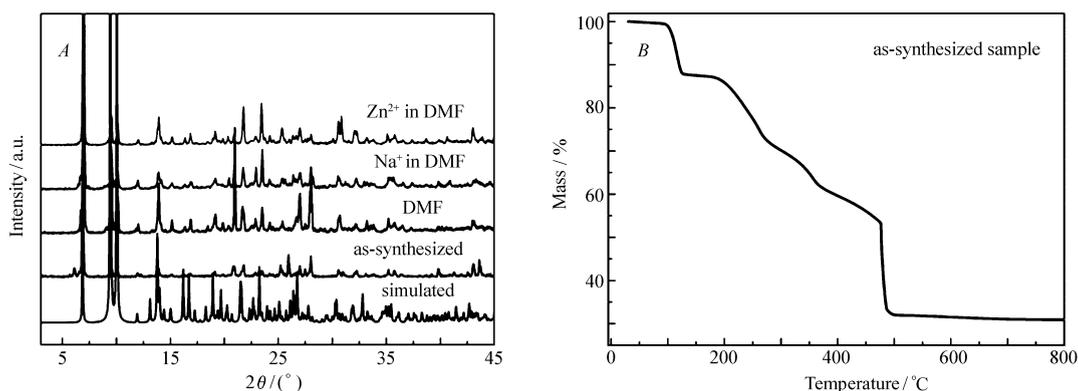


图2 配合物 **1** 浸泡在 $Zn^{2+} + DMF$ 、 $Na^{+} + DMF$ 、DMF 溶剂前后 X 射线粉末衍射图谱和拟合谱(A) 以及配合物 **1** 的热重曲线(B)

Fig.2 Powder X-ray diffraction patterns of complex **1** before and after immersing in $Zn^{2+} + DMF$, $Na^{+} + DMF$ solutions and DMF solvent for 6 h(A) and thermogravimetric profile of complex **1**(B)

2.3 配合物 **1** 的荧光识别检测性质

基于我们的设计策略及配合物 **1** 的结构特点,对其荧光识别检测性质进行了研究。

首先,对有机配体 H_3TZI 和配合物 **1** 固体样品进行了荧光测试。参考文献^[19],在335 nm的激发光下,在440 nm处可观察到配体的发射峰(图3A)。然而,当以340 nm激发光激发配合物 **1** 时,其发射光谱只显示出 Tb^{3+} 离子的特征发射峰,分为位于490、544、587和622 nm(图3A)。这一结果表明, TZI^{3-} 配体展现出“天线效应”,且配合物 **1** 的激发过程中存在配体到金属的能量转移,敏化了 Tb^{3+} 离子的发光。

在此基础上,我们进一步研究了配合物 **1** 对于金属离子的检测识别作用。首先,我们将3 mg 配合物 **1** 样品分散在3 mL不同溶剂中,用以确定适合的配合物分散体系。结果表明,在常用有机溶剂 DMF、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)、甲醇(MeOH)、乙醇(EtOH)、乙腈(CH_3CN)中,配合物 **1** 在 DMF 溶液中展现出最大的发射强度(图3B)。因此,后续测试均采用 DMF 分散样品进行测试。

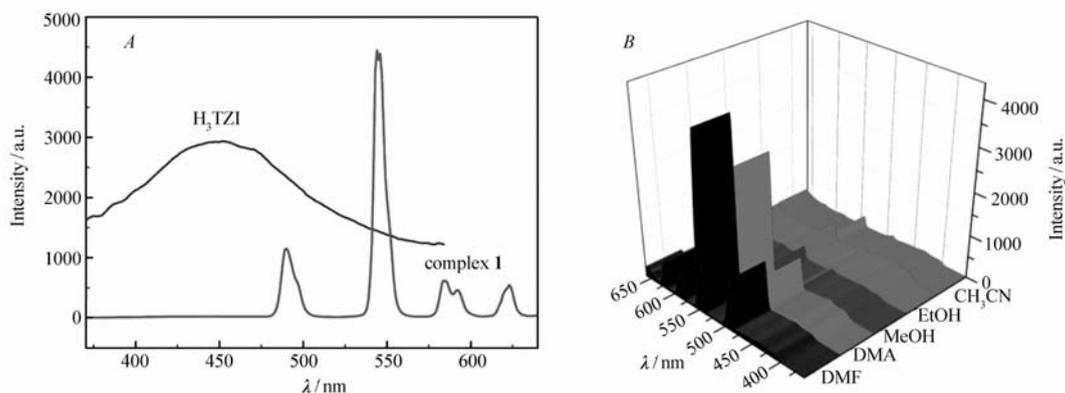


图3 配体 H_3TZI 和配合物 **1** 的固体发射光谱(A) 及配合物 **1** 分散在不同溶液中的发射光谱(B)

Fig.3 The emission spectra of H_3TZI and complex **1** in solid state(A) and complex **1** dispersed in different solvents(B)

根据文献报道^[20],配合物中未配位的路易斯氮位点的存在有助于对金属离子的识别,因此,我们推测配合物 **1** 中的四唑基团可能有助于金属离子识别,这主要是由于四唑基团与金属离子具有较高的配位活性,而配体配位环境的改变可对配位发光产生直接的影响。为研究配合物 **1** 的离子识别检测性能,我们将配合物 **1** 充分研磨,分别取3 mg 配合物 **1** 分散于浓度为 10^{-3} mol/L 的不同金属离子溶液中,包括硝酸钴、硝酸铝、硝酸铬、硝酸钾、硝酸锌和硝酸钠溶液。结果表明,配合物 **1** 在硝酸钴、硝酸铝、硝酸铬、硝酸钾中的荧光发射强度基本保持不变,而在硝酸锌和硝酸钠的溶液中荧光明显增强(图4)。这一现象可归因于金属离子的引入与四唑的配位作用导致配体骨架和配位聚合物框架整体刚性增强,从而使得配体到金属离子的能量转移增强,同时减少了非辐射弛豫过程导致的荧光猝灭。另一方面,配合

物 **1** 在 DMF 溶液以及硝酸锌和硝酸钠的 DMF 溶液中浸泡后均保持良好的晶态,但其 Bragg 衍射峰发生微小改变(图 2A),表明配合物结构在 Zn^{2+} 及 Na^+ 存在下发生变化,与检测机理推测一致。以上结果表明,配合物 **1** 对 Zn^{2+} 和 Na^+ 离子有选择性荧光增强响应,可用于其识别检测。

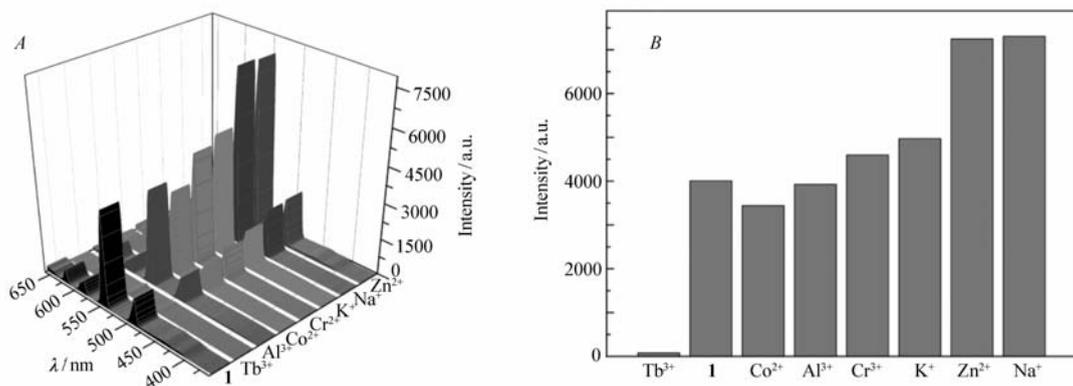


图 4 配合物 **1** 在不同金属离子 DMF 溶液中的发射光谱(A); $Tb(NO_3)_3$ 在 DMF 溶液中以及配合物 **1** 在 DMF 溶液中在 544 nm 波长下不同离子溶液中的荧光强度变化(B)

Fig. 4 The emission spectra of complex **1** dispersed in DMF solutions of different metal ions(A); the comparison of the emission intensities at 544 nm of DMF solution of $Tb(NO_3)_3$ and that of complex **1** dispersed in DMF containing different metal ions(B)

3 结论

综上所述,本文中,我们基于双功能基团配体构筑策略成功构筑一例具有金属离子识别检测性能的 Tb^{3+} 配位聚合物。基于所使用的 5-(1-氢-5-四唑基)间苯二甲酸(H_3 TZI)配体带有羧酸-四唑双功能基团的特性及 Tb^{3+} 的配位选择性,我们在实现配位聚合物构筑的基础上成功将四唑基团作为识别检测功能位点引入配位聚合物,获得了配位聚合物 $[Tb(TZI)(DMF)_2(H_2O)] \cdot (H_2O)$ (**1**) (DMF = *N,N*-二甲基甲酰胺)。配合物 **1** 中配位聚合物框架的“天线效应”及配体到金属中心的能量转移使得配合物 **1** 展现出 Tb^{3+} 的特征荧光发射。荧光识别检测性质研究表明,配合物 **1** 的荧光发射强度可在外加金属离子的作用下增强。基于这一性质,可利用配合物 **1** 实现对 Zn^{2+} 和 Na^+ 离子的荧光识别检测。本文所报道的结果可为镧系金属配位聚合物的荧光识别检测性质导向构筑提供有价值的参考。

参 考 文 献

- [1] Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K, *et al.* Luminescent Metal-Organic Frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**(5): 1330-1352.
- [2] Zhao B, Li N, Wang X, *et al.* Host-Guest Engineering of Coordination Polymers for Highly Tunable Luminophores Based on Charge Transfer Emissions[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9**(3): 2662-2668.
- [3] Zhao M, Yao Z Q, Xu Y. L, *et al.* Guest Dependent Structure and Acetone Sensing Properties of a 2D Eu^{3+} Coordination Polymer[J]. *RSC Adv*, 2017, **7**(4): 2258-2263.
- [4] Dhakshinamoorthy A, Asiric A M, Garcia H. Metal-Organic Frameworks Catalyzed C—C and C-Heteroatom Coupling Reactions[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, **44**(7): 1922-1947.
- [5] Lee J Y, Farha O K, Roberts J, *et al.* Metal-Organic Framework Materials as Catalysts[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**(5): 1450-1459.
- [6] Zhao M, Deng K, He L, *et al.* Core-Shell Palladium Nanoparticle@Metal-Organic Frameworks as Multifunctional Catalysts for Cascade Reactions[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(5): 1738-1741.
- [7] Sumida K, Rogow D L, Mason J A, *et al.* Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks[J]. *Chem Rev*, 2012, **112**(2): 724-781.
- [8] He Y, Zhou W, Qian G, *et al.* Methane Storage in Metal-Organic Frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(16): 5657-5678.
- [9] DeCoste J B, Weston M H, Fuller P E, *et al.* Metal-Organic Frameworks for Oxygen Storage[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **53**(1): 1-5.

- [10] Barea E, Montoro C, Navarro J A R. Toxic Gas Removal-Metal-Organic Frameworks for the Capture and Degradation of Toxic Gases and Vapours[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(16):5419-5430.
- [11] Kreno L E, Leong K, Farha O K, *et al.* Metal Organic Framework Materials as Chemical Sensors[J]. *Chem Rev*, 2012, **112**(2):1105-1125.
- [12] He Y P, Tan Y X, Zhang J. Guest Inducing Fluorescence Switching in Lanthanide-Tris((4-carboxyl) phenylduryl) amine Frameworks Integrating Porosity and Flexibility[J]. *J Mater Chem C*, 2014, **2**(22):4436-4441.
- [13] Cui Y, Yue Y F, Qian G D, *et al.* Luminescent Functional Metal Organic Frameworks[J]. *Chem Rev*, 2012, **112**(2):1126-1162.
- [14] Nouar F, Zaworotko M J, Eddaoudi M, *et al.* Supramolecular Building Blocks(SBBs) for the Design and Synthesis of Highly Porous Metal-Organic Frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**(6):1833-1835.
- [15] Liu S J, Cao C, Xie C C, *et al.* Tricarboxylate-Based Gd^{III} Coordination Polymers Exhibiting Large Magnetocaloric Effect[J]. *Dalton Trans*, 2016, **45**(22):9209-9215.
- [16] Zhao X L, Tian D, Gao Q, *et al.* A Chiral Lanthanide Metal Organic Framework for Selective Sensing of Fe(III) Ions[J]. *Dalton Trans*, 2016, **45**(3):1040-1046.
- [17] Sheldrick G M. SADABS. Program for Empirical Absorption Correction[CP]. University of Göttingen, Germany, 2008.
- [18] Sheldrick G M. SHELXTL NT Version 5.1. Program for Solution and Refinement of Crystal Structures[CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [19] Gao W, Li P, Liu F, *et al.* Four Metal Organic Frameworks Based on the 5-(1H-tetrazol-5-yl) isophthalic Acid Ligand; Luminescence and Magnetic Properties[J]. *Cryst Eng Comm*, 2016, **18**(9):1523-1531.
- [20] Chen B, Wang L, Xiao Y, *et al.* A Luminescent Metal Organic Framework with Lewis Basic Pyridyl Sites for the Sensing of Metal Ions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**(3):500-503.

A Tb³⁺ Coordination Polymer with Tetrazol Functional Sites: Construction and Fluorescent Sensing Property Toward Metal Ions

LI Na^a, CHANG Ze^{a*}, BU Xianhe^{a,b}

^aSchool of Materials Science and Engineering, National Institute for Advanced Materials, and Tianjin Key Laboratory of Metal and Molecule-Based Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300350, China; ^bCollege of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract Lanthanide coordination polymers have been widely investigated in fluorescent sensing owing to their characters in component, structure, and properties. However, the functional targeted construction of lanthanide coordination polymers is still a challenge. Herein, we report the construction, characterization, and properties investigation of a new Tb³⁺ coordination polymer, namely [Tb(TZI)(DMF)₂(H₂O)]·(H₂O) (**1**) (H₃TZI = 5-(1H-tetrazol-5-yl)isophthalic acid and DMF = N,N-dimethylmethanamide). Utilizing the distinct affinities between Tb³⁺ ion and carboxylate/tetrazole groups, the construction of coordination polymer is well achieved, while the tetrazole group has been introduced into the framework of coordination polymer as sensing sites. As a result, complex **1** reveals ions dependent emissions enhancement owing to the coordination between the ions and the tetrazole sites, which could be utilized for the sensing of Zn²⁺ and Na⁺ ions. These results could be instructive for the fluorescent sensing function targeted construction of lanthanide coordination polymers.

Keywords coordination polymer; lanthanide metals; construction; fluorescent sensing

Received 2017-06-01; Revised 2017-07-05; Accepted 2017-07-05

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 15JCZDJC38800, No. 16JCQNJC02400)

Corresponding author: CHANG Ze, associate professor; Tel/Fax: 022-85358282; E-mail: changze@nankai.edu.cn; Research interests: functional complexes