

混合配体构筑的水相高稳定 Zn(II)金属有机框架铁离子荧光探针*

王凯民¹, 石明凤¹, 李立凤¹, 樊保敏¹, 孙蔚青¹, 马钰璐²

1. 云南民族大学化学与环境学院, 云南 昆明 650504

2. 昆明医科大学药学院 / 云南省天然药物药理重点实验室, 云南 昆明 650500

摘要: 在溶剂热条件下, 用咪唑衍生物 4,4'-双(2-甲基-1*H*-咪唑-1-基)-1,1'-联苯(4,4'-BMIB)和 2,5-二甲氧基对苯二甲酸(H₂DTA)作为混合配体与 Zn(II)构建出具有荧光性质的金属有机框架, 即[Zn(DTA)(4,4'-BMIB)]_n (MOF 1)。通过 X 射线单晶衍射、X 射线粉末衍射、红外光谱和热重分析对其进行表征, 结果表明 MOF 1 是一个拓扑符号为(6³·10³)的四连接框架结构。此外, MOF 1 具有良好的荧光性, 能够对水溶液中的铁离子实现高灵敏及高选择的荧光猝灭检测。

关键词: 金属有机框架; 荧光传感器; Fe³⁺离子; 咪唑衍生物; 2,5-二甲氧基对苯二甲酸

中图分类号: O614.81² **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137 (2023) 01-0142-07

Construction of water stable Zn (II) metal-organic framework iron ion fluorescence probe with mixed ligand

WANG Kaimin¹, SHI Mingfeng¹, LI Lifeng¹, FAN Baomin¹, SUN Weiqing¹, MA Yulu²

1. School of Chemistry & Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650504, China

2. School of Pharmaceutical Sciences, Kunming Medical University / Yunnan Province Key Laboratory of Pharmacology for Natural Products, Kunming 650500, China

Abstract: Under solvothermal conditions, an imidazole derivative 4,4'-bis(2-methyl-1*H*-imidazol-1-yl)-1,1'-biphenyl (4,4'-BMIB), 2,5-dimethoxyterephthalic acid (H₂DTA) and Zn(II) ion were used to construct a metal-organic framework (MOF) with fluorescent properties, namely [Zn(DTA)(4,4'-BMIB)]_n (MOF 1). It was characterized by X-Ray single crystal diffraction, X-Ray powder diffraction, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. The results showed that MOF 1 was a four connected frame structure with topological symbol (6³·10³). In addition, MOF 1 has good fluorescence and can realize highly sensitive and selective fluorescence quenching detection of iron ions in aqueous solution.

Key words: metal-organic frameworks (MOFs); fluorescence sensor; Fe³⁺ ions; imidazole derivatives; 2,5-dimethoxyterephthalic acid

* 收稿日期: 2022-04-20 录用日期: 2022-05-20 网络首发日期: 2022-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(21572198); 云南省科技厅基础研究项目(202001AU070111); 云南省教育厅科学研究基金(2020J0140)

作者简介: 王凯民(1984年生), 男; 研究方向: 功能配位聚合物; E-mail: 041684@ymu.edu.cn

通信作者: 马钰璐(1989年生), 女; 研究方向: 功能配位聚合物; E-mail: mayulu@kmmu.edu.cn

樊保敏(1979年生), 男; 研究方向: 不对称催化合成; E-mail: FanBM@ynni.edu.cn
(马钰璐、樊保敏为共同通信作者)

Fe^{3+} 是包括人类在内的所有生物体中不可或缺的元素之一, 它在维持人体器官的正常功能和代谢中发挥重要作用。人体内 Fe^{3+} 含量的不足或者过量都可导致严重的疾病^[1]。过量摄入 Fe^{3+} 会导致帕金森病、糖尿病、心血管衰竭和肝脏损害等一些威胁人类健康的疾病^[2]。因此, 检测食品、药品和环境中的 Fe^{3+} 是非常有必要的。目前, 已经发展了许多 Fe^{3+} 检测方法, 包括气相色谱、电感耦合等离子体质谱、原子吸收光谱和分光光度法等^[3]。但是这些方法具有需要昂贵的精密仪器、复杂的样品预处理过程、测试成本高且耗时长、需特定专业的实验人员处理等缺点, 限制了它们的广泛应用^[4]。所以寻找操作简单、响应速度快、灵敏度高、能够识别和检测水中 Fe^{3+} 离子的方法非常有必要。

金属有机框架 (MOFs, metal-organic frameworks) 是由有机配体和金属离子或团簇组成的晶态多孔材料, 具有较高的孔隙率、稳定的结构和巨大的表面积, 已广泛应用于催化、吸附和分离、药物储存和传感等领域^[5]。由于金属离子和有机配体的不同, 许多 MOFs 具有独特的发光特性, 能够作为传感器检测金属离子、有机小分子和硝基爆炸物等^[6]。迄今为止, MOFs 作为检测 Fe^{3+} 离子的荧光传感器虽然已经被报道。然而, 大多数 MOFs 稳定性差, 只能在有机溶剂体系中使用, 只有少数基于 MOFs 的传感器可以在水中或潮湿的环境中保持其稳定性^[7]。因此, 设计和合成在水中能够灵敏和选择性地传感 Fe^{3+} 离子的 MOFs, 在人类健康和环境保护方面是一个重大的突破^[8]。

为了设计合成在水中稳定性较好的 MOFs, 我们选择咪唑衍生物 4,4'-双(2-甲基-1*H*-咪唑-1-基)-1,1'-联苯(4,4'-BMIB) 来帮助 2,5-二甲氧基对苯二甲酸(H_2DTA) 与 d^{10} 类金属 Zn(II) 构建出具有荧光性质的 MOF 即 $[\text{Zn}(\text{DTA})(4,4'\text{-BMIB})]_n$ 。一方面, H_2DTA 作为有机配体, 它的两个刚性羧酸基表现出丰富的配位位点, 而且两个甲氧基作为供电子基团可以增加配体的亲核性, 使其更容易配位; 另一方面, 咪唑衍生物的 π 共轭结构不仅能够提高 MOFs 的发光性能, 还能增强结构的稳定性, 这些为检测水中的 Fe^{3+} 离子提供了很大的优势。本文报道 $[\text{Zn}(\text{DTA})(4,4'\text{-BMIB})]_n$ 的合成以及其对水中 Fe^{3+} 离子的检测结果。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

实验中所用的 H_2DTA 、4,4'-BMIB (图 1) 和 $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均为市售分析纯。配合物的单晶数据是在 Rigaku 003 型 X-射线单晶衍射仪上测试得到, 粉末 X 射线衍射和热稳定性数据分别是在理学 Ultima IV 型粉末衍射仪和 Netzsch Sta 449F5 热重分析仪上测得; C、H 和 N 的元素分析用 Elementar Vario EL III 元素分析仪测得; 红外光谱 Agilent Cary660 FTIER 红外光谱仪上获得; 紫外可见吸收光谱通过北京普析 TU-1901 紫外可见分光光度计测得; 荧光数据通过日立 F-7000 型荧光仪得到。

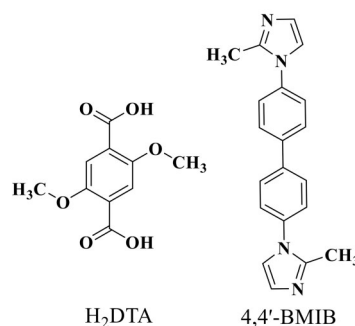


图1 H_2DTA 、4,4'-BMIB 的结构

Fig. 1 Structure of H_2DTA and 4,4'-BMIB

1.2 配合物 $[\text{Zn}(\text{DTA})(4,4'\text{-BMIB})]_n$ (MOF 1) 的合成

将 H_2DTA (22.0 mg, 0.1 mmol), 4,4'-BMIB (31.0 mg, 0.1 mmol) 和 $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (36.0 mg, 0.15 mmol) 溶解于 DMA/ H_2O / CH_3OH (4 mL, 体积比 2:1:1) 混合液中, 室温下搅拌 20 min 后转移至 25 mL 的反应釜中, 在 100 °C 下恒温反应 72 h, 自然冷却至室温后过滤得到无色块状晶体 (产率 42%, 基于配体 H_2DTA), 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6\text{Zn}$ 。元素分析理论计算值 (w%): C 59.66, H 4.34, N 9.28; 实验值 (w%): C 58.35, H 4.47, N 9.13。FTIR 主要数据 (KBr 压片, cm^{-1}): 3 405(m), 1 587(s), 1 506(s), 1 458(m), 1 398(s), 1 340(m), 1 027(m), 758(s)。

1.3 配合物的晶体结构解析

MOF 1 的单晶 X 衍射数据在 Rigaku 003 型 X-射线单晶衍射仪上以 Mo-K α 射线 ($T=295.2$ K, $\lambda=0.071\ 073$ nm) 为辐射源, 石墨单色器和 ω 变换扫描方式获得。晶体数据吸收校正后, 在 Olex2 软件中用 SHELXT-2014 和 SHELXL-2017 程序对配合物做结构解析^[9-10]。采用全矩阵最小二乘法对非氢

原子的坐标和各向异性热参数进行了精修, 配合物的晶体学数据及部分键长、键角见表 1 和表 2。MOF 1 的 CCDC 号为 2166791。

表 1 MOF 1 参数
Table 1 Parameters of MOF 1

指标	配合物
分子式	$C_{30}H_{26}N_4O_6Zn$
相对分子质量	603.92
晶系	monoclinic
空间群	$C2/c$
a/nm	2.605 7(6)
b/nm	1.345 0(3)
c/nm	1.793 1(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	115.794(4)
$\gamma/^\circ$	90
体积 V/nm^3	5.658(2)
晶胞包含的分子数 Z	8
单晶测量密度/ $(g \cdot cm^{-3})$	1.418
吸光系数 μ/mm^{-1}	0.918
衍射实验中收集的总衍射点数	14 151
独立衍射点数	4 975 [$R_{int} = 0.041 0$]
基于 F^2 的全矩阵最小二乘法 S 值	1.112
衍射点 R 值 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.071 8, wR_2 = 0.209 8$
全部衍射点的 R 值	$R_1 = 0.099 2, wR_2 = 0.227 6$

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

单晶 X 射线衍射结果表明该配合物属于单斜晶系的 $C2/c$ 空间群, 其不对称单元包含了一个 Zn^{2+} 离子, 一个去质子化的 DTA^{2-} 配体, 一个 4, 4'-BMIB 辅助配体。如图 2 所示, Zn^{2+} 以四配位的模式与两个 DTA^{2-} 配体上的羧基 O 原子(O1 和 O5)和

两个 4, 4'-BMIB 配体上的 N 原子(N2 和 N3)配位, 形成一个变形四面体构型(图 2a)。在该配合物中, $Zn-O$ 的键长在 0.195 7(4) ~ 0.198 9(4) nm 之间, $Zn-N$ 的键长在 0.200 4(4) ~ 0.203 8(5) nm 之间。

在配合物中, 咪唑类配体 4, 4'-BMIB 连接 2 个相邻的 $Zn(II)$ 离子形成一维链结构, 同时羧酸配体 DTA^{2-} 以 $\mu_2-\eta^1:\eta^1$ 的配位模式也与 2 个 $Zn(II)$ 离子连接在不同方向上形成了另一个一维链状结构(图 2b)。两种一维链穿插连接最终形成配合物的三维结构(图 2c)。从拓扑的角度来看, 配合物的三维框架可以简化为一个四连接的 hjm 网络, 其拓扑符号为 $(6^3 \cdot 10^3)$ (图 2d)。

2.2 PXRD、稳定性和固体荧光分析

为了检测配合物的相纯度, 将此配合物在室温下进行了粉末衍射(PXRD)测试。结果显示配合物的粉末衍射峰位置与它的单晶衍射数据模拟的 XRD 谱图的衍射峰基本吻合, 也未出现其他的衍射峰, 表明该配合物比较纯(图 3a)。

为探究 MOF 1 的热稳定性, 利用 Netzsch Sta 449F5 热重分析仪在 N_2 保护下, 在 25 ~ 800 $^\circ C$ 范围内以 10 $^\circ C/min$ 的加热速率收集其热稳定性(TGA)数据, 最终得到图 3b 所示的热重曲线。MOF 1 从 25 $^\circ C$ 开始, 至 367 $^\circ C$ 时均未出现明显质量损失, 367 $^\circ C$ 开始, 则出现了急剧质量损失, 其对应于 MOF 1 骨架结构的逐步坍塌, 800 $^\circ C$ 时失质量仍在持续。以上结果显示 MOF 1 具有较好的热稳定性。

为研究配合物 1 在水及不同 pH 水溶液中的稳定性, 分别将 MOF 1 粉末加入至去离子水、pH=3 和 pH=5 的 HCl 水溶液、pH=9 和 pH=11 的 NaOH 水溶液中, 超声混匀后在室温下浸泡 3 d 后抽滤, 自然晾干, 测试在浸泡不同水溶液后样品的 PXRD 数据。通过对比, 在水及不同 pH 水溶液中浸泡后的 MOF 1 样品 PXRD 衍射峰与原始实测峰基本吻合(图 3a), 说明 MOF 1 在不同酸碱性水溶液中均能保持结构的稳定。

表 2 MOF 1 的部分键长和键角
Table 2 Selected bond lengths and angles of MOF 1

化学键	键长/nm	化学键	键角/ $^\circ$
$Zn(1)-O(5)$	0.198 9(4)	$O(5)-Zn(1)-N(3)$	115.58(17)
$Zn(1)-O(1)$	0.195 7(4)	$O(5)-Zn(1)-N(2)$	100.69(18)
$Zn(1)-N(3)$	0.200 4(4)	$O(1)-Zn(1)-O(5)$	105.00(16)
$Zn(1)-N(2)$	0.203 8(5)	$O(1)-Zn(1)-N(3)$	124.65(17)

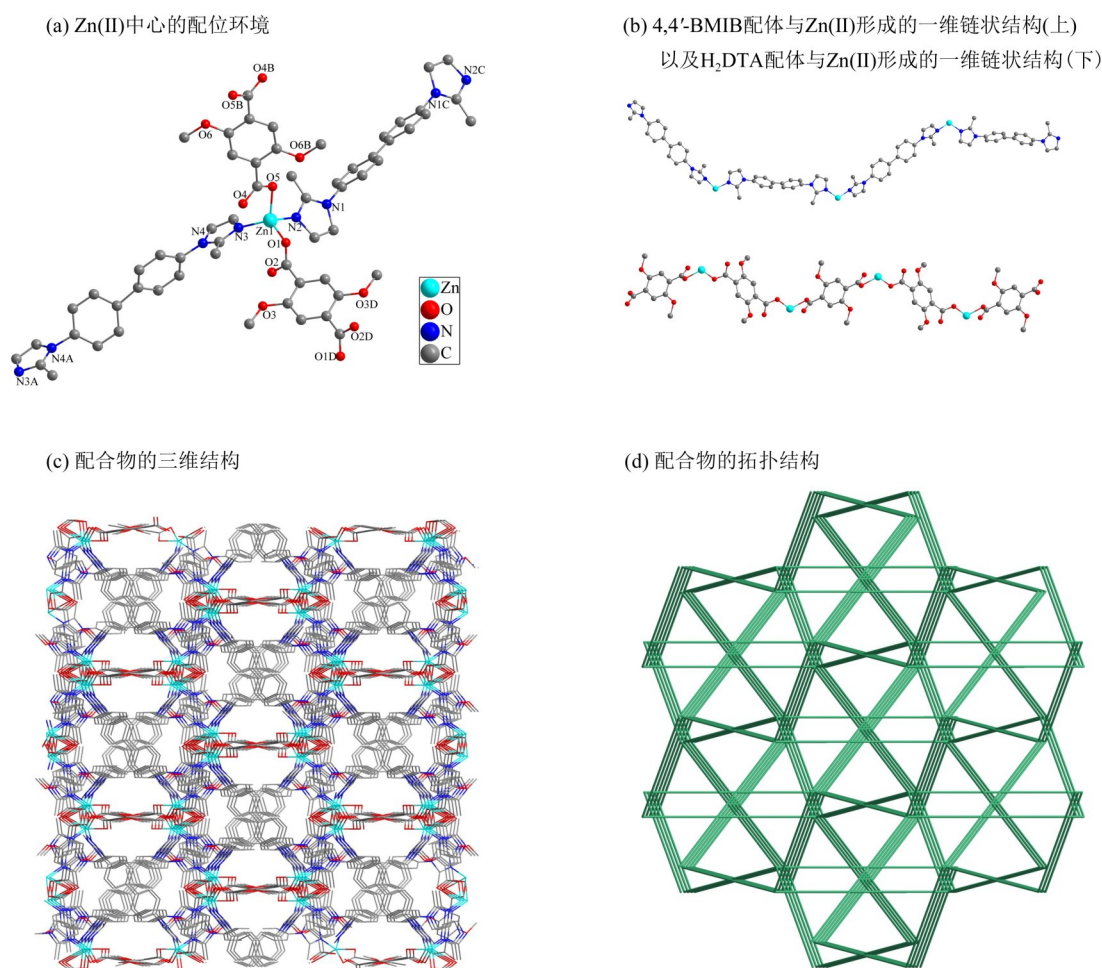


图2 MOF 1的结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the structure of MOF 1

考虑到 d^{10} 类金属 Zn(II) 离子和共轭有机配体所构建的配合物具有很好的荧光特性, 是一种潜在的发光材料。本文在室温下研究了该配合物的固态发光性质, 如图 3c 所示。在 275 nm 的激发处, H₂DTA 配体在 410 nm 处有一个最大的发射峰。而配合物的最大发射峰出现在 390 nm ($\lambda_{\text{ex}}=322$ nm) 处。与 H₂DTA 配体相比, 配合物的荧光增强不少且发射峰位置蓝移了 20 nm。其中 d^{10} 电子构型的 Zn(II) 离子较为稳定, 难以氧化或还原。因此, 这些发射不可能是金属-配体间的电荷转移, 应归因于配体间的 ($n-\pi^*$ 或 $\pi-\pi^*$) 相互作用引起的^[11]。

2.3 MOF 1 的传感特性

为了探究该配合物能否在水中检测金属离子, 我们用其对不同的金属离子进行了发光传感实验。分别将 2 mg 充分磨细的 MOF 1 分别浸泡在 5 mL 含有 0.01 mol/L 的不同硝酸盐 (Zn²⁺、Na⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Hg⁺、Sr²⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、Mn²⁺、Ba²⁺、Cr³⁺、Ca²⁺、Fe²⁺

和 Fe³⁺) 去离子水中, 超声处理 0.5 h, 形成稳定的混浊悬浮液。然后分别做荧光检测, 检测结果如图 4 所示, 大多数金属离子对化合物的发光强度没有明显的影响, 而加入 Fe³⁺ 后, 配合物的荧光几乎完全猝灭, 说明该配合物能够在水相中检测 Fe³⁺ 离子。

为了进一步评估配合物对 Fe³⁺ 的检测能力, 我们进行了荧光滴定实验, 发现随着 Fe³⁺ 的滴入, 悬浊液的荧光强度逐渐下降(图 5a)。当 Fe³⁺ 浓度达到 5.51×10^{-3} mol/L 时, 荧光猝灭率达到了 98.3%。通过 Stern-Volmer 方程 ($I_0/I = 1 + K_{\text{sv}}[M]$) 进行曲线拟合, 其中 I_0 是原始荧光强度, I 为加入离子后的荧光强度, K_{sv} 为荧光猝灭常数, $[M]$ 是离子的浓度^[12], 发现在低浓度范围, Fe³⁺ 的浓度与荧光强度有较好的线性关系 ($R^2=0.9970$), 经过计算可知 K_{sv} 为 1.153×10^4 L/mol (图 5b)。由此可知, 该配合物在水溶液中对 Fe³⁺ 有较好的选择识别作用。另外,

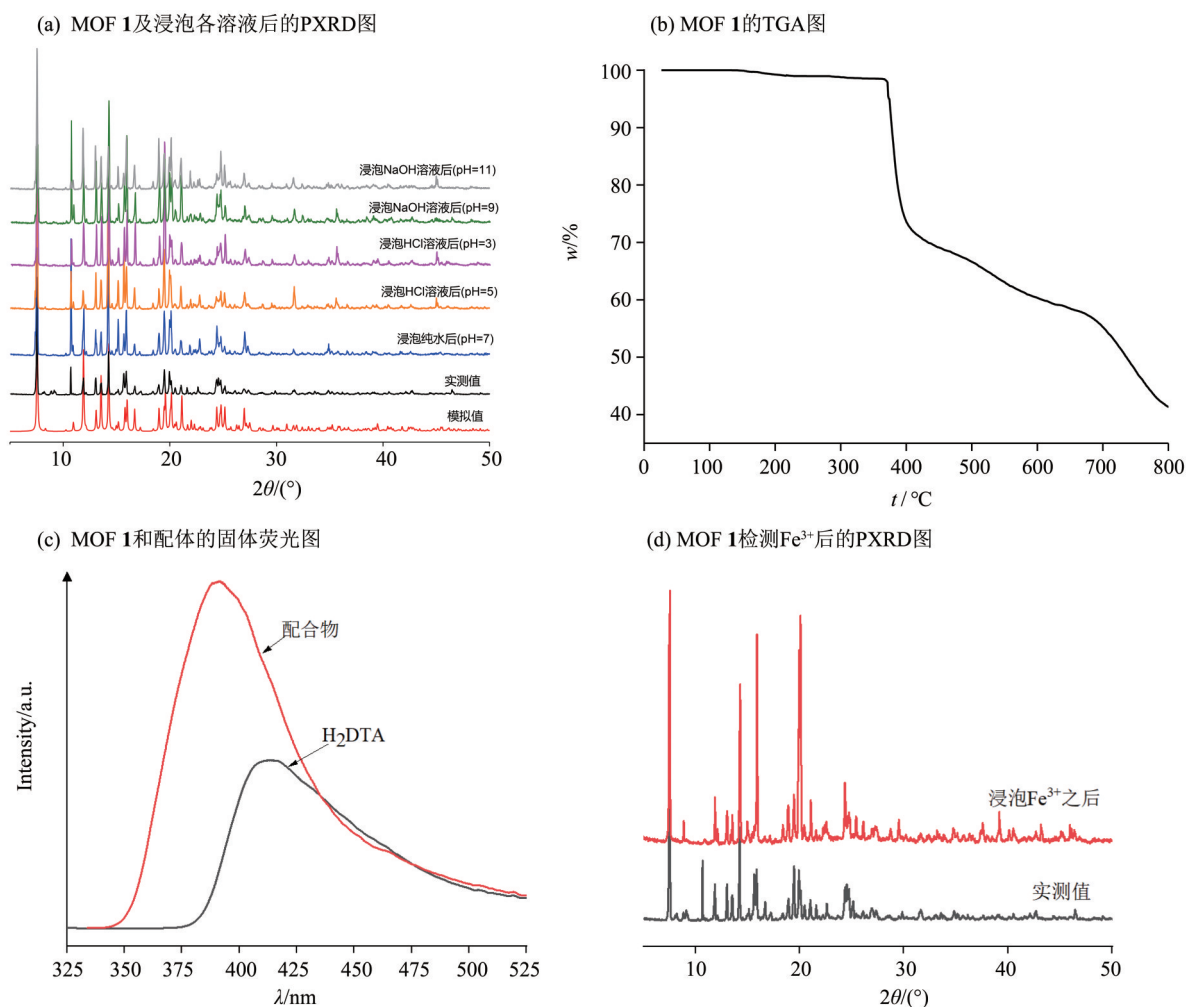


图3 MOF 1材料基本性质表征

Fig. 3 Characterization of basic properties of MOF 1 materials

基于10组空白样品测量值,利用公式 $LOD = 3\sigma/K_{sv}$ 可计算出配合物检测Fe³⁺的检测限(LOD)为 1.6×10^{-5} mol/L,式中 K_{sv} 为Stern-Volmer线性拟合后直线的斜率,即荧光猝灭常数; σ 为测试标准偏差。以上实验结果与已有检测Fe³⁺的报道值相比均较好^[13-15],证明MOF 1具有较好检测Fe³⁺的能力,检测灵敏度高。

考虑到其他离子存在下可能会对Fe³⁺的检测造成影响,我们进行了抗干扰实验,分别将2 mg充分磨细的MOF 1分别浸泡在5 mL同时含有0.01 mol/L的Fe(NO₃)₃和其他不同0.01 mol/L的硝酸盐(Zn²⁺、Na⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Hg⁺、Sr²⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、Mn²⁺、Ba²⁺、Cr³⁺、Ca²⁺和Fe²⁺)去离子水中,超声处理0.5 h,形成稳定的混浊悬浮液。然后分别做荧光检测表明在其他离子存在下对检测Fe³⁺没有影响(图6)。这说明该配合物对Fe³⁺具有良好的选择性和专一性。

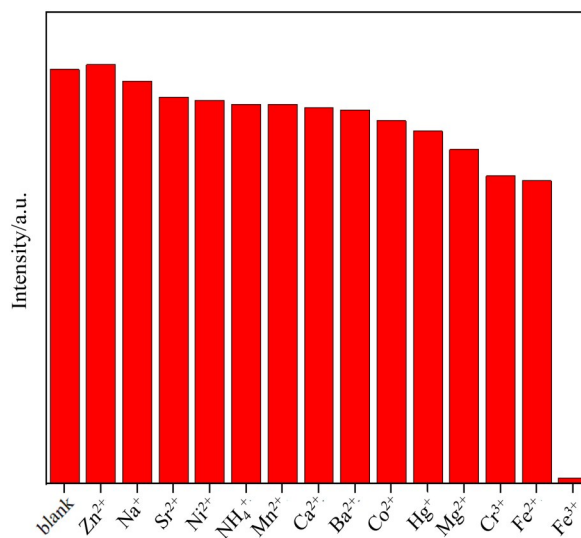


图4 MOF 1的悬浊液中加入不同金属离子的荧光强度

Fig. 4 Fluorescence intensities of different metal ions added to the suspension of MOF 1

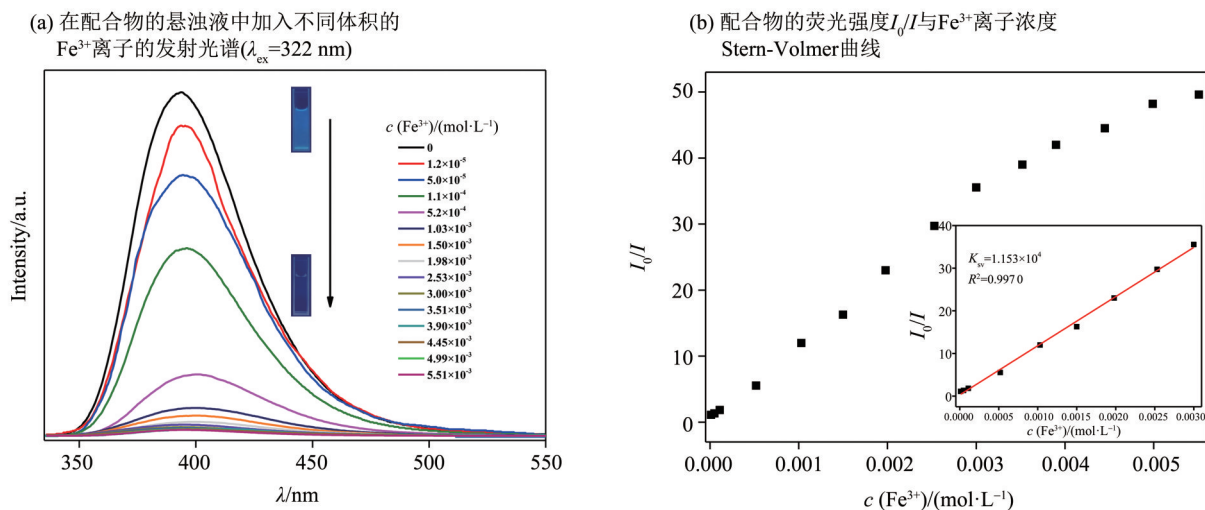
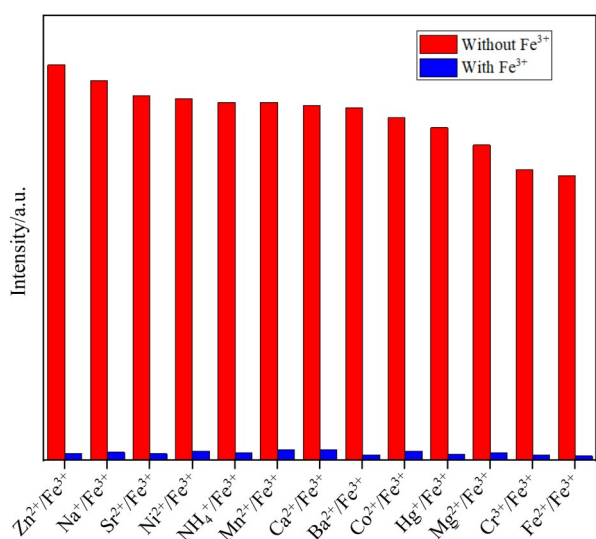


图 5 MOF 1 材料的荧光滴定实验

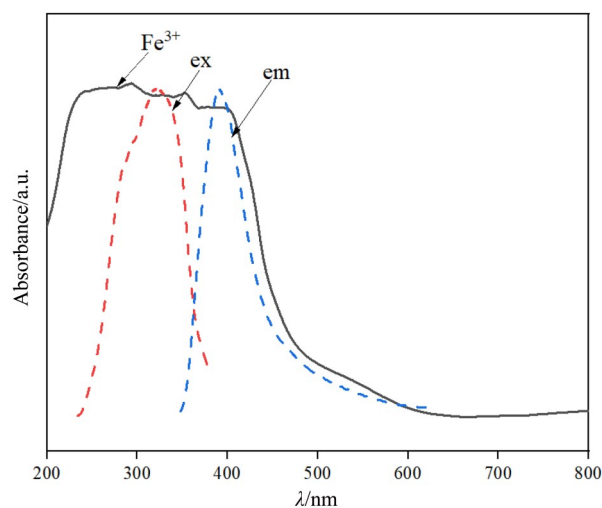
Fig. 5 Fluorescence titration experiment of MOF 1 material

图 6 MOF 1 的悬浊液中加入 Fe³⁺ 离子和其他离子时的荧光强度Fig. 6 Fluorescence intensity when Fe³⁺ ions and other ions are added to the suspension of the complex

2.4 MOF 1 的荧光传感机理

在以往的研究中, 金属离子使配合物发光猝灭主要是: (1) 由于配合物框架的坍塌; (2) 金属离子与配合物之间的竞争吸收^[7,16]。为了证实 Fe³⁺ 猝灭发光的可能原因, 我们进一步探究它的机理实验。将配合物浸泡在 0.01 mol/L 的 Fe³⁺ 中 24 h 之后做粉末衍射, 结果表明配合物的粉末衍射峰与模拟的衍射峰一致 (图 3d), 说明配合物的晶体结构依旧保持完整, 所以这种猝灭现象不是由框架的坍塌引起的。此外, 将 Fe³⁺ 的紫外-可见吸收光谱与配合物的激发光谱 (322 nm) 进行比较, 发

现配合物的激发峰被 Fe³⁺ 的紫外吸收带完全覆盖 (图 7)。因此, 该配合物检测 Fe³⁺ 的荧光传感机理应属于金属离子与配合物之间的竞争吸收导致的荧光猝灭。

图 7 Fe³⁺ 离子的紫外吸收光谱以及配合物的激发和发射光谱
Fig. 7 UV absorption spectra of Fe³⁺ ions and excitation and emission spectra of the complex

3 结 论

综上所述, 咪唑衍生物 4,4'-BMIB 和对苯二甲酸衍生物 H₂DTA 与 Zn(II) 金属共同构建出具有荧光性质的三维 MOF 1, 荧光识别和滴定实验表明, 该材料具有高选择性和高灵敏度地识别水中的 Fe³⁺ 离子, 猝灭常数为 1.153 × 10⁴ L/mol。上述研究证明了 MOF 1 是一种非常有潜力的铁离子的传感器候选者, 未来有望运用于水环境中铁离子检测。

参考文献:

- [1] TIAN X M, YAO S L, QIU C Q, et al. Turn-on luminescent sensor toward Fe^{3+} , Cr^{3+} , and Al^{3+} based on a Co(II) metal-organic framework with open functional sites [J]. *Inorg Chem*, 2020, 59(5): 2803-2810.
- [2] XU H, GAO J K, QIAN X F, et al. Metal-organic framework nanosheets for fast response and highly sensitive luminescent sensing of Fe^{3+} [J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(28): 10900-10905.
- [3] WU Y, LI Y L, WU X R, et al. An uncommon 3D (3,8)-connected metal-organic framework: Luminescence sensing and photocatalytic properties [J]. *J Solid State Chem*, 2018, 362: 256-263.
- [4] LUSTIG W P, MUKHERJEE S, RUDD N D. Metal-organic frameworks: Functional luminescent and photonic materials for sensing applications [J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(11): 3242-3285.
- [5] 潘梅, 韦张文, 徐耀维, 等. 配位超分子自组装 [J]. *化学进展*, 2017, 29(1): 47-74.
- [6] CUI Y J, ZHANG J, HE H, et al. Photonic functional metal-organic frameworks [J]. *Chem Soc Rev*, 2018, 47(15): 5740-5785.
- [7] 王晓晴, 马学慧, 冯豆豆, 等. 一种水稳性的 Zn 基金属-有机框架的合成及其对铁离子及 2,6-二氯-4-硝基苯胺的荧光识别 [J]. *无机化学学报*, 2022, 38(1): 137-144.
- [8] CHEN L N, ZHANG X B, CHENG X Q, et al. The function of metal-organic frameworks in the application of MOF-based composites [J]. *Nanoscale Adv*, 2020, 2(7): 2628-2647.
- [9] XU Z X, OU C Y, ZHANG C X. 3D semiconducting Co-MOFs based on 5-(hydroxymethyl)isophthalic acid and imidazole derivatives: Syntheses and crystal structures [J]. *Acta Cryst*, 2020, C76(5): 398-404.
- [10] DOLOMANOV O V, BOURHIS L J, GILDER R J, et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program [J]. *J Appl Cryst*, 2009, 42: 339-341.
- [11] 高楼军, 米竟, 柴红梅, 等. 两种 3D 微孔 Zn-MOF 对水溶液中 Fe^{3+} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和丙酮分子的荧光传感 [J]. *无机化学学报*, 2022, 38(4): 725-734.
- [12] HU Q L, XU T, GU J M, et al. A series of isostructural lanthanide metal-organic frameworks: Effective fluorescence sensing for Fe^{3+} , 2,4-DNP and 4-NP [J]. *CrystEngComm*, 2022, 24(15): 2759-2766.
- [13] WANG J H, LI M N, YAN S, et al. Modulator-induced Zr-MOFs diversification and investigation of their properties in gas sorption and Fe^{3+} ion sensing [J]. *Inorg Chem*, 2020, 59(5): 2961-2968.
- [14] YAN Y T, LIU J, YANG G P, et al. Highly selective luminescence sensing for the detection of nitrobenzene and Fe^{3+} by new Cd(II)-based MOFs [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(4): 477-486.
- [15] MING F, HOU J, HUO D, et al. Copper-based metal-organic framework nanoparticles for sensitive fluorescence detection of ferric ions [J]. *Anal Methods*, 2019, 11(34): 4382-4389.
- [16] 陈小莉, 刘露, 商璐, 等. 一种高灵敏、多响应的 Zn-MOF 荧光传感器对 Fe^{3+} 、2,4,6-三硝基苯酚和奥硝唑的检测 [J]. *无机化学学报*, 2022, 38(4): 735-744.

(责任编辑 张冰)