

# Cd(II)配位聚合物的合成 及其对六价铬含氧酸根离子的荧光识别\*

董艳秋<sup>1</sup>, 赵雄<sup>1</sup>, 白旭玲<sup>1</sup>, 王凯民<sup>1</sup>,  
董雪艳<sup>1</sup>, 樊瑞峰<sup>1</sup>, 孙蔚青<sup>1</sup>, 马钰璐<sup>2</sup>

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 / 天然药物药理云南省重点实验室, 云南 昆明 650500

**摘要:** 在溶剂热条件下, 用三羧酸衍生物 5-((4-羧基苄基)氨基)间苯二甲酸(H<sub>3</sub>L)和 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶(dbpy)作为混合配体与 Cd(II)构建出具有荧光性质的配位聚合物, 即 [Cd<sub>2</sub>(L)(dbpy)<sub>2</sub>(HCOO)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O (CP 1)。通过 X 射线单晶衍射、X 射线粉末衍射和热重分析对其进行表征, 结果表明 CP 1 是一个双核二维层状结构。此外, CP 1 具有良好的荧光性, 能够对水溶液中的六价铬含氧酸根离子 (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 和 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 实现选择的荧光猝灭检测。

**关键词:** 配位聚合物; 荧光传感器; 六价铬含氧酸根离子; 重铬酸根检测; 铬酸根检测

**中图分类号:** O614.81<sup>†2</sup> **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137 (2023) 05-0181-06

## Synthesis of Cd (II) coordination polymer and its fluorescence recognition for hexavalent chromium oxylate ion

DONG Yanqiu<sup>1</sup>, ZHAO Xiong<sup>1</sup>, BAI Xuling<sup>1</sup>, WANG Kaimin<sup>1</sup>,  
DONG Xueyan<sup>1</sup>, FAN Rui Feng<sup>1</sup>, SUN Weiqing<sup>1</sup>, MA Yulu<sup>2</sup>

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

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

**Abstract:** Under solvothermal conditions, a coordination polymer with fluorescence properties was constructed by using tricarboxylic acid derivative 5-((4-carboxybenzyl) amino) isophthalic acid (H<sub>3</sub>L) and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (dbpy) as mixed ligands with Cd(II), namely [Cd<sub>2</sub>(L)(dbpy)<sub>2</sub>(HCOO)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O (CP 1). Characterizing by X-ray single crystal diffraction, X-ray powder diffraction and thermogravimetric analysis, CP 1 was identified as a binuclear two-dimensional layered structure. In addition, CP 1 has good fluorescence, and can realize selective fluorescence quenching detection for hexavalent chromium oxylate ions (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> and CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) in aqueous solution.

**Key words:** coordination polymer; fluorescent sensor; chromium ion; dichromate detection; chromate detection

\* 收稿日期: 2023-01-21 录用日期: 2023-04-21 网络首发日期: 2023-06-19

基金项目: 国家自然科学基金(21762049); 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(2023J0595)

作者简介: 董艳秋(1999年生), 女; 研究方向: 功能配位聚合物; E-mail: 22215037590007@ymu.edu.cn

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

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

(王凯民、马钰璐为共同通信作者)

随着现代工业和农业的发展,一方面,人们享受着幸福的生活,另一方面,世界各地都发生了不同程度的环境污染,特别是水污染对生态系统和人类健康造成了巨大危害。工业、农业和生活中排放的大量废水,通过生态系统循环进一步污染着地表水和地下水。铬广泛应用于印刷、电镀、制革和钢铁制造等行业。但具有强氧化作用的六价铬,会对皮肤、呼吸系统和消化系统等造成损害。来自燃煤、氧化染色剂、冷却塔、填埋场及水处理缓蚀剂(Kamal et al., 2022; Wang et al., 2022)等的六价铬废物处理不当会对土壤和水造成污染,并通过消化道、呼吸道、皮肤等侵入人体,最终威胁到人类的生命健康(李茹霞等, 2021)。因此,快速、灵敏地追踪铬离子是至关重要的,因为这有利于保护环境。为了控制水污染风险和保护自然生态系统,实际上迫切需要开发有效的检测方法,以高灵敏度和高选择性准确检测水中低浓度的这些污染物。

配位聚合物(CPs, coordination polymers)是一类新型的有机-无机杂化材料,由于其大表面积、相对可控的孔和表面改性,在发光传感中具有潜在的应用(Reddy et al., 2020; 陈跃颖等, 2022; 王凯民等, 2022; 王凯民等, 2023)。构建对分析物具有高稳定性、灵敏和选择性传感的CPs仍然是一个重大挑战,因为CPs的自组装过程受到许多因素的影响,如有机连接剂的合理选择、金属离子、溶剂、pH值和合成方法等(潘梅等, 2017; 阮泽宇等, 2021; 石明凤等, 2022)。但是,大多数基于MOFs的发光传感器在水中稳定性较差,因此,想要检测出废水中的铬离子是一个巨大的挑战。

为了能够构筑水相稳定的配位聚合物,本文选择三羧酸衍生物5-((4-羧基苄基)氨基)间苯二甲酸( $H_3L$ )和4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶(dbpy)作为混合配体(图1)与 $d^{10}$ 类金属Cd(II)构建出具有荧光性质的配位聚合物即 $[Cd_2(L)(dbpy)_2(HCOO)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ 。其一,我们使用 $H_3L$ 作为有机配体,它的3个柔性羧酸基表现出多样性的配位位点,使其更容易配位,最终得到我们的晶体材料;其二,两个甲基取代的联吡啶的配体共同参与构筑CP,不仅能够增强荧光发光能力,还能增强配合物结构的稳定性,这些为检测水相中的待检物质提供了

可能。本文报道了 $[Cd_2(L)(dbpy)_2(HCOO)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ 的合成、结构解析以及其水中对六价铬含氧酸根离子( $Cr_2O_7^{2-}$ 和 $CrO_4^{2-}$ )的选择性荧光识别。

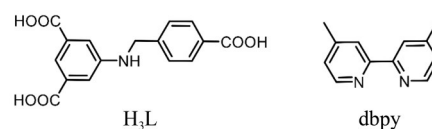


图1 配体 $H_3L$ 和dbpy的结构

Fig. 1 Structure of  $H_3L$  and dbpy

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

实验中所用的 $H_3L$ 、dbpy和 $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 等实验中所有试剂均为市售分析纯,没有经过进一步纯化直接使用。配合物的单晶数据是在Bruker APEX-II CCD型X-射线单晶衍射仪上测试得到。粉末X射线衍射在理学Ultima IV型粉末衍射仪上测得。热稳定性数据(TGA测试)是用Netzsch Sta 449F5热失重分析仪测得。荧光数据通过日立F-7000型荧光仪得到。

### 1.2 配合物 $[Cd_2(L)(dbpy)_2(HCOO)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (CP1)的合成

将 $H_3L$  (31.6 mg, 0.1 mmol)、dbpy (18.4 mg, 0.1 mmol)、 $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (42.0 mg, 0.1 mmol)和NaOH (4 mg, 0.1 mmol)溶解于DMF/ $H_2O$  (5 mL,  $V(DMF)/V(H_2O)=1:4$ )混合液中,室温下搅拌20 min,然后置于15 mL的水热反应釜,并进行10 min的超声后放入烘箱,将温度在30 min内升至150 °C,保持此温度48 h后关闭烘箱,待24 h自然冷却至室温后,取出,得到淡黄色颗粒状晶体,产率为21.3% (基于配体 $H_3L$ )。

### 1.3 配合物 $[Cd_2(L)(dbpy)_2(HCOO)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (CP1)的晶体结构解析

CP1的单晶X衍射数据在Bruker APEX-II CCD型X-射线单晶衍射仪上以Mo-K $\alpha$ 射线为辐射源测得。晶体数据吸收校正后,使用软件Olex2和SHELXL-2017程序对配合物做结构解析(Dolomanov et al., 2009)。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。CP1的CCDC号为2237310,分子式为 $C_{41}H_{41}Cd_2N_5O_{11}$ 。

表1 CP 1的晶体学参数和测定数据

Table 1 Crystallography and structure parameters of the CP 1

指标	取值
相对分子质量	1 004.59
晶系	Monoclinic
空间群	$P2_1/c$
$a/\text{nm}$	1.433 7 (2)
$b/\text{nm}$	1.884 7 (3)
$c/\text{nm}$	1.488 0 (2)
$\alpha/(\circ)$	90
$\beta/(\circ)$	97.746 (2)
$\gamma/(\circ)$	90
体积 $V/\text{nm}^3$	3.983 9 (11)
晶胞包含的分子数 $Z$	4
单晶测量密度 $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.675
吸光系数 $\mu/\text{mm}^{-1}$	1.136
衍射实验中收集的 总衍射点数	26 875
独立衍射点数	9 077 [ $R(\text{int}) = 0.036 8$ ]
基于 $F^2$ 的全矩阵 最小二乘法 $S$ 值	1.044
衍射点 $R$ 值 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.033 8, wR_2 = 0.070 2$
全部衍射点的 $R$ 值	$R_1 = 0.055 6, wR_2 = 0.079 0$

## 2 结果与讨论

### 2.1 CP 1材料的晶体结构

单晶 X 射线衍射结果表明, CP 1 结晶于单斜晶系  $P2_1/c$  空间群, 其每个不对称单元包含两个晶体学独立的  $\text{Cd}^{2+}$  阳离子、一个完全去质子化的  $\text{L}^{3-}$  阴离子、两个 dbpy 配体、一个由 DMF 分解后产生的  $\text{HCOO}^-$  阴离子、一个配位水分子以及 3 个游离水分子(图 2a)。其中 Cd1 中心采取六配位的模式,

被来自 2 个  $\text{L}^{3-}$  配体的 3 羧酸 O 原子(O2, O5A 和 O6A)、一个来自  $\text{HCOO}^-$  的 O 原子(O7)以及来自一个 dbpy 配体的 2 个 N 原子(N1 和 N2)包围。Cd2 中心则与来自  $\text{L}^{3-}$  的一个羧酸 O 原子(O3)、 $\text{HCOO}^-$  的 2 个 O 原子(O7B 和 O8B), 一个配位  $\text{H}_2\text{O}$  的 O 原子(O3)以及 dbpy 的两个 N 原子(N3 和 N4)连接, 构成六配位环境。Cd—O 以及 Cd—N 键的键长分别在 0.227 1(2) ~ 0.248 1(2) nm 以及 0.232 1(2) ~ 0.237 5(2) nm 范围内。另外, 在该配合物中  $\text{L}^{3-}$  配体的 3 个羧酸根采取两种不同的配位方式与中心金属连接, 其间苯二甲酸根基团中的一个羧酸根采取的是  $\mu_1-\eta^1\eta^1$  双齿螯合配位模式, 余下的两个羧酸根则均采用  $\mu_1-\eta^1$  单齿桥连模式参与配位。在 CP 1 中, 两个相邻的  $\text{Cd}^{2+}$  中心通过共享一个三齿桥连  $\mu_2-\eta^2\eta^1$  的  $\text{HCOO}^-$  离子, 构建得到双核二级构建单元  $[\text{Cd}_2(\text{HCOO})(\text{dbpy})_2]$ 。在该双核单元中, Cd1...Cd2D 间的非键距离为 0.426 0(7) nm, 两个 dbpy 分子平行排列(图 2b)。相邻的双核单元间首先通过  $\text{L}^{3-}$  配体中的间苯二甲酸根基团沿  $a$  轴连接, 形成一维链。同时一维链间继续通过  $\text{L}^{3-}$  配体中的 4-羧基苄基氨基团桥连以构筑得到 CP 1 的二维层状结构(图 2c)。最终, 二维层间通过  $\text{L}^{3-}$  中氨基和羧酸氧原子的 N—H...O 氢键相互作用扩展, 得到 CP 1 的三维超分子结构(图 2d)。

### 2.2 CP 1材料的PXRD和TGA分析测试

为了检测大批量合成的 CP 1 材料的纯度, 将批量合成的 CP 1 材料在室温下进行了粉末衍射(PXRD)测试。分析结果表明 CP 1 材料的粉末低角度的衍射峰与该材料的单晶 X 射线衍射数据模拟的衍射峰位置基本相似, 也没有其他杂质的衍射峰, 表明批量合成的 CP 1 材料的纯度较好, 可以用于后期性质测试(图 3a)。

为探究 CP 1 材料的热稳定性, 热重分析实验

表2 CP 1的部分键长和键角<sup>1)</sup>

Table 2 Selected bond lengths and angles of CP 1

化学键	键长/nm	化学键	键角/( $\circ$ )
Cd(1)—O(2)	0.227 5(2)	O(2)—Cd(1)—O(7)	113.55(9)
Cd(1)—O(7)	0.231 7(2)	O(2)—Cd(1)—O(6)#1	100.74(9)
Cd(1)—O(6)#1	0.232 2(2)	O(2)—Cd(1)—N(1)	96.27(9)
Cd(1)—N(1)	0.233 8(2)	N(1)—Cd(1)—N(2)	69.66(8)
Cd(2)—O(3)	0.227 1(2)	O(3)—Cd(2)—N(4)	126.01(9)

1) CP 1 的对称操作: (#1)  $-x+2, y+1/2, -z+1/2$ 。

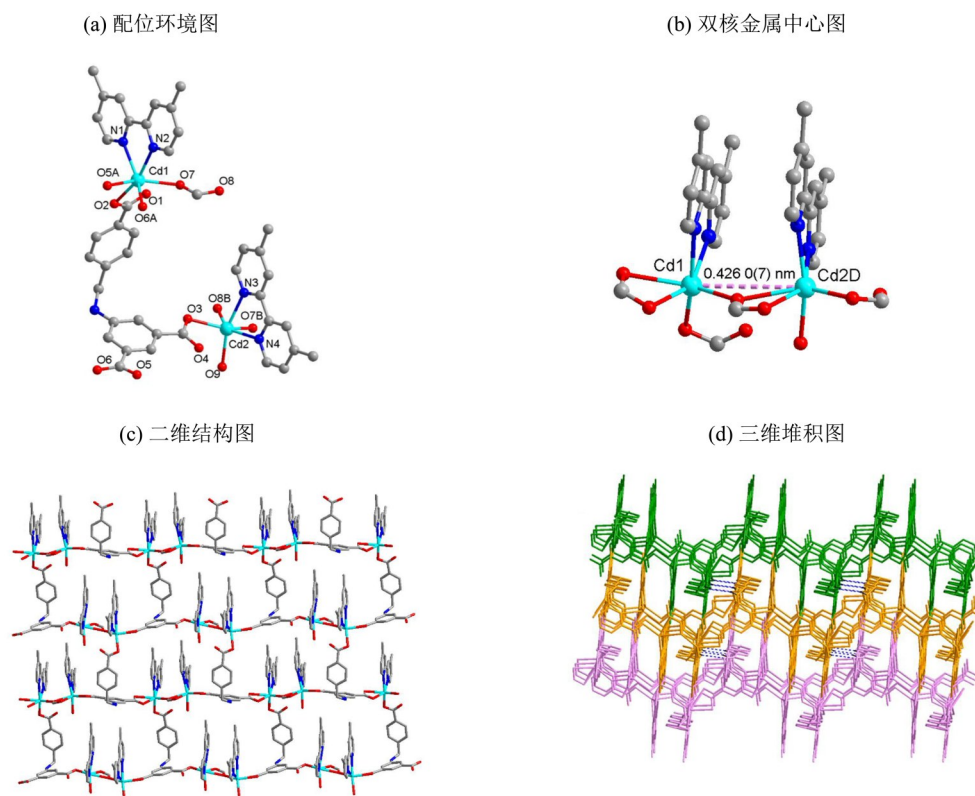


图2 CP 1的晶体结构图

Fig. 2 Crystal structure diagram of CP 1

(TGA)在室温至 800 °C之间进行了测试。如图 3b 所示, 95~166 °C之间 CP 1 材料质量损失占比 2.91% 对应于 2 个游离水的失去(理论值 3.59%), 而后在 195~298 °C之间质量损失占比 6.10%, 对应一个配位水和一个配位  $\text{HCOO}^-$  的损耗(理论值 6.27%), 直到 341 °C 开始质量才开始急剧降低, 这是由于配位聚合物的骨架坍塌造成的, 说明 CP 1 材料具有较好的热稳定性。

### 2.3 CP 1 材料的固体荧光测试

由于具有  $d^{10}$  金属离子和  $\pi$ -共轭配体的配位聚合物通常具有良好的荧光性能。为了初步探索 CP 1 的荧光性质, 我们在常温下进行了固体荧光测试表征。室温下, 主配体  $\text{H}_3\text{L}$  在  $\lambda_{\text{em}} = 456 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 276 \text{ nm}$ ) 处显示出最强荧光发射峰(图 4)。与主配体  $\text{H}_3\text{L}$  相似, CP 1 在  $\lambda_{\text{em}} = 422 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 303 \text{ nm}$ ) 处观察到一个宽的发射峰, 荧光强度增强, 最强发射峰位置稍有蓝移, 可归于金属与配体配位后, 配体-金属电荷转移发光(赵一鸣等, 2023)。固体荧光测试表明, CP 1 具有良好的荧光性质, 有望用于荧光传感实验。

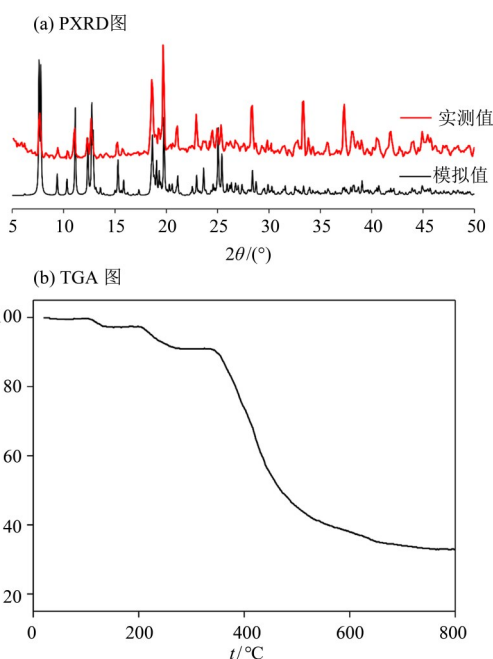


图3 CP 1 的材料基本性质表征

Fig. 3 Characterization of basic properties of CP 1 materials

### 2.4 CP 1 材料的荧光传感特性

为了探究 CP 1 材料能否在水相中识别有毒铬阴离子, 本研究用其对常见的 16 种不同阴离子进

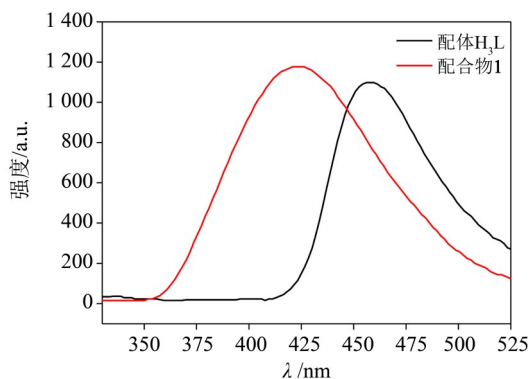


图4 CP 1的材料和主配体的固体荧光发射图

Fig. 4 Solid state fluorescence emission diagram of material and main ligand of CP 1

行了荧光发光传感性能检测。将17份充分研磨细的CP 1(5 mg)分别浸泡在5 mL含有100 μmol/L的不同阴离子的钾盐( $K_2S_2O_3$ ,  $K_2C_2O_4$ , KF, KCl, KBr,  $KH_2PO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $K_3PO_4$ ,  $K_2CO_3$ ,  $KHCO_3$ ,  $KBF_4$ ,  $KNO_2$ ,  $KNO_3$ ,  $K_2S$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $K_2CrO_4$ )水溶液中, 超声处理30 min后静置24 h, 在进行荧光测试前再次对其超声30 min, 形成稳定的荧光测试环境, 然后分别做荧光检测, 检测结果如图5所示。大多数阴离子对CP 1荧光材料的发光强度没有明显的影响, 而一旦加入 $K_2Cr_2O_7$ 或者 $K_2CrO_4$ 后, 配合物的荧光几乎完全淬灭, 说明CP 1能够在水相中选择性地检测 $Cr_2O_7^{2-}$ 和 $CrO_4^{2-}$ 离子。

### 2.5 CP 1材料的荧光传感机理探索

为了探究CP 1材料识别 $Cr_2O_7^{2-}$ 和 $CrO_4^{2-}$ 离子的可能机理, 将CP 1材料和上述所有阴离子均进行了紫外-可见光谱测试, 其中 $Cr_2O_7^{2-}$ 在约270和370 nm, 而 $CrO_4^{2-}$ 在约260和350 nm处显示出强吸收(图6)。 $Cr_2O_7^{2-}$ 和 $CrO_4^{2-}$ 离子紫外吸收光谱和CP 1材料荧光发射光谱相重叠, 因而待测物使CP 1材料产生荧光淬灭可能是由于荧光共振能量转移(Goswami et al., 2019; Xu et al., 2019; Yang et al., 2022)。

## 3 结论

综上所述, 三羧酸衍生物5-((4-羧基苄基)氨基)间苯二甲酸( $H_3L$ )和4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶(dbpy)与Cd(II)金属共同构建出具有荧光性质的二维CP 1, 选择性荧光识别实验表明, 该材料具

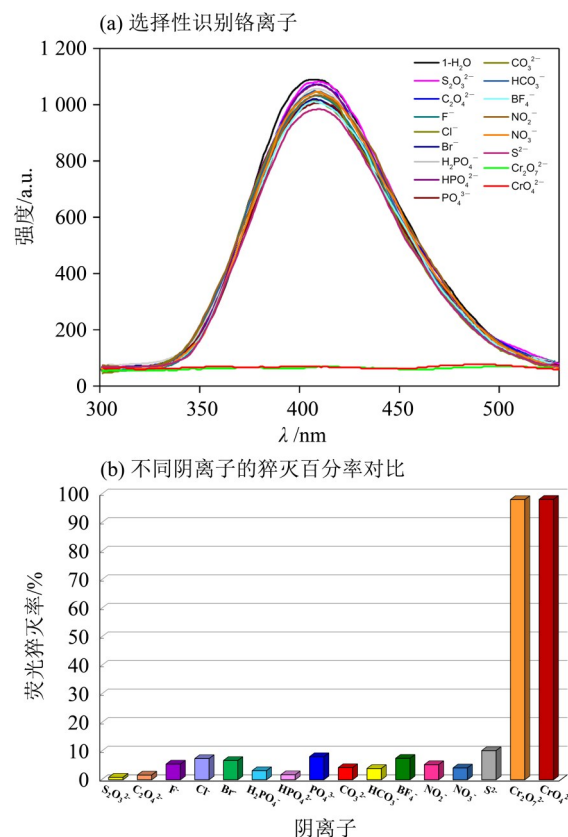


图5 CP 1选择性荧光传感铬离子研究

Fig. 5 Study on CP 1 selective fluorescence sensing of chromium ion

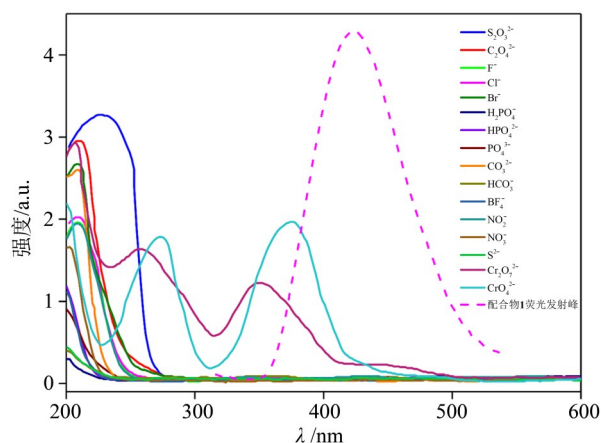


图6 不同阴离子的紫外吸收谱图和CP 1材料的荧光发射谱图

Fig. 6 UV absorption spectra of different anions and fluorescence emission spectra of CP 1 material

有高选择性地识别水中的 $Cr_2O_7^{2-}$ 和 $CrO_4^{2-}$ 离子。上述研究表明CP 1是一种非常有潜力的铬离子荧光传感器, 未来有望运用于环境中有毒六价铬含氧酸根离子的监测。

## 参考文献:

- 陈跃颖, 盘盈滢, 杜文卿, 等, 2022. 金属-有机框架在锂离子电池电极材料中的应用[J]. 材料研究与应用, 16(1):68-80.
- 李茹霞, 钟文彬, 谢林华, 等, 2021. 金属有机框架材料对 Cr(VI)离子的吸附去除研究进展[J]. 无机化学学报, 37(3): 385-400.
- 潘梅, 韦张文, 徐耀维, 等, 2017. 配位超分子自组装[J]. 化学进展, 29(1):47-74.
- 阮泽宇, 杜杉楠, 黄国璋, 等, 2021. 原位合成手性镍配合物中的阻转异构及磁性研究[J]. 高等学校化学学报, 42(3): 709-716.
- 石明凤, 李立凤, 杨良竹, 等, 2022. 两个半导体 Co(II)配位聚合物的合成和光催化[J]. 中山大学学报(自然科学版)(中英文), 61(6):74-80.
- 王凯民, 李立凤, 石明凤, 等, 2022. 基于两性离子配体构筑的 Eu(III)配位聚合物的晶体结构和对呋喃西林的检测[J]. 无机化学学报, 38(9): 1843-1852.
- 王凯民, 石明凤, 李立凤, 等, 2023. 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[J]. 中山大学学报(自然科学版)(中英文), 62(1):142-148.
- 赵一鸣, 谭伟强, 关静, 等, 2023. 发光金属有机框架材料在环境检测中的研究进展[J]. 化学试剂, 45(1): 75-84.
- DOLOMANOV O V, BOURHIS L J, GILDEA R J, et al, 2009. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program[J]. J Appl Cryst, 42(2): 339-341.
- GOSWAMI R, SEAL N, DASH S R, et al, 2019. Devising chemically robust and cationic Ni(II)-MOF with nitrogen-rich micropores for moisture-tolerant CO<sub>2</sub> capture: Highly regenerative and ultrafast colorimetric sensor for TNP and multiple oxo-anions in water with theoretical revelation [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 11(43): 40134-40150.
- KAMAL S, KHALID M, KHAN M S, et al, 2022. A zinc (II) MOF for recognition of nitroaromatic explosive and Cr(III) ion[J]. J Solid State Chem, 315: 123482.
- REDDY R C K, LIN J, CHEN Y, et al, 2020. Progress of nanostructured metal oxides derived from metal-organic frameworks as anode materials for lithium-ion batteries [J]. Coord Chem Rev, 420: 213434.
- WANG K, YANG L, LI L, et al, 2022. A water-stable zwitterionic Cd(II) coordination polymer as fluorescent sensor for the detection of oxo-anions and dimetridazole in milk[J]. Arab J Chem, 15(11): 104295.
- XU N, ZHANG Q, ZHANG G, 2019. A carbazole-functionalized metal-organic framework for efficient detection of antibiotics, pesticides and nitroaromatic compounds [J]. Dalton Trans, 48(8): 2683-2691.
- YANG Y, XU S T, GAI Y L, et al, 2022. Recent progresses in lanthanide metal-organic frameworks (Ln-MOFs) as chemical sensors for ions, antibiotics and amino acids [J]. Chin J Struct Chem, 41: 2211045-2211070.

(责任编辑 张 冰)