

2,5-噻吩二甲酸与菲咯啉构筑的稀土配合物:晶体结构,荧光性质和对 Cu^{2+} 离子的荧光传感

樊婷婷 屈相龙 李佳佳 董高云 李 睿 巩佳利 李 夏*

(首都师范大学化学系,北京 100048)

摘要: 稀土硝酸盐和 2,5-噻吩二甲酸与菲咯啉在水热反应条件下合成了 3 个新的配合物, $[\text{Ln}(2,5\text{-tdc})_{1.5}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\text{Ln}=\text{Gd}$ (**1**), Tb (**2**), Dy (**3**); 2,5-tdc=2,5-噻吩二甲酸根, phen=菲咯啉)。通过 X 射线单晶衍射确定了它们的晶体结构。配合物 **1~3** 为同构的 2D 网络结构。配合物 **1** 在 340 nm 激发下出现最大发射中心位于 366 和 387 nm 的宽峰,可归属于配体的 $\pi^*-\pi$ 跃迁发射。配合物 **2** 在 365 nm 紫外灯照射下发绿光,其荧光发射光谱中出现了 4 个尖峰,位于 491、545、588 和 620 nm 处,对应于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=6\sim3$) 跃迁。配合物 **2** 的荧光寿命显示为单指数衰减,其值为 (0.123 ± 0.005) ms。配合物 **3** 的发射光谱中出现了 2 个尖峰,位于 482 和 575 nm 处,分别对应于 Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁。另外,研究了配合物 **2** 的荧光传感能力,该配合物可作为荧光探针检测水溶液中的 Cu^{2+} 离子。

关键词: 稀土配合物; 荧光; Cu^{2+} 离子

中图分类号: O614.33*9; O614.341; O614.342

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)11-1911-08

DOI: 10.11862/CJIC.2016.221

Lanthanide Complexes with 2, 5-Thiophenedicarboxylate and 1,10-Phenanthroline: Crystal Structures, Fluorescence Properties and Luminescence Sensing for Cu^{2+} Ion

FAN Ting-Ting QU Xiang-Long LI Jia-Jia DONG Gao-Yun LI Rui GONG Jia-Li LI Xia*

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: Three lanthanide-organic frameworks $[\text{Ln}(2,5\text{-tdc})_{1.5}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\text{Ln}=\text{Gd}$ (**1**), Tb (**2**), Dy (**3**); 2,5-tdc=2,5-thiophenedicarboxylate and phen=1,10-phenanthroline) have been synthesized and characterized by X-ray single-crystal diffraction. Complexes **1~3** feature isostructural 2D structures. The luminescence properties of **1~3** were investigated. Under the excitation of 340 nm, the emission spectrum of complex **1** shows a broad band centre at 366 and 387 nm, which plausibly arises from ligand-centered $\pi^*-\pi$ transition within the ligands. Complex **2** displays green emission and shows four emission peaks at 491, 545, 588 and 620 nm, corresponding to $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=6\sim3$) transitions of Tb^{3+} under the excitation of 310 nm. The $^5\text{D}_4$ emission decay curve reveals a monoexponential behavior with the lifetime value of (0.123 ± 0.005) ms. The emission spectrum of complex **3** records two peaks of 482 and 575 nm, corresponding to the $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ and $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ transition of Dy^{3+} , respectively, under the excitation of 330 nm. Moreover, the fluorescence sensing ability of complex **2** was investigated, revealing that it can be used as a fluorescence probe to detect Cu^{2+} in aqueous solution. CCDC: 1036885, **1**; 1036884, **2**; 1036886, **3**.

Keywords: lanthanide complex; fluorescence; Cu^{2+} ion

收稿日期: 2016-06-22。收修改稿日期: 2016-08-08。

国家自然科学基金(No.21471104)和首都师范大学实验室开放基金资助项目。

*通信联系人。E-mail: xiali@mail.cnu.edu.cn

金属有机配合物(MOFs)由于其丰富多样的结构及其在磁性、气体吸附、催化、发光等领域的潜在应用而受到人们的广泛关注^[1-6]。对于稀土金属有机配合物而言,部分稀土金属离子具有自己的特征荧光发射峰^[7-9],如 Eu^{3+} (红)、 Tb^{3+} (绿)、 Sm^{3+} (橙)、 Dy^{3+} (黄)配合物表现出强的线状发射、较高的量子产率和长的发光寿命;而 Gd^{3+} 、 La^{3+} 等并没有自己的特征荧光发射峰。这主要是由于稀土离子激发态与基态能级之间的能量差及其光谱选率所决定的。配合物的结构和性质由所选桥联配体和中心金属离子所决定,故合理地选择有机桥联配体有助于构筑结构新颖、性质独特的金属配合物。2,5-噻吩二甲酸(2,5- H_2tdc)是一种较好的桥联配体^[10-12],脱去质子后 2 个羧基可以采用不同的配位模式连接不同的稀土离子,形成结构丰富多样的配合物,并且该配体对稀土离子的发光具有一定的敏化作用。另外,为了丰富配合物的结构,敏化配合物的发光性能,在构筑金属有机配合物时往往会引入辅助配体,从而构筑具有优异性能、新颖结构的拓扑网络。菲咯啉是一种刚性含氮配体,可以较好地与金属离子螯合配位^[13-14],并且可以有效增强稀土配合物的发光性能和稳定性。由于稀土金属离子为基础的 MOFs 具有良好的光物理性质、较大的 Stokes 位移、较长的荧光寿命,使其被广泛应用于各个领域,例如作为荧光探针应用于生物测试和化学物质的荧光传感等^[15-16]。我们合成了 3 个同构的配合物 $[\text{Ln}(2,5\text{-tdc})_{1.5}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\text{Ln}=\text{Gd}$ (**1**), Tb (**2**), Dy (**3**)),在此报道其晶体结构和荧光性质,主要探讨了 Tb^{3+} -配合物对金属阳离子的荧光传感能力。

1 实验部分

1.1 实验试剂及所用仪器

$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2,5-噻吩二甲酸和菲咯啉均为分析纯试剂,直接购买且使用时未经进一步纯化。德国 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪,德国 EQUINOX55 型红

外光谱仪(采用 KBr 压片),Bruker Smart Apex II CCD X 射线单晶衍射仪,日立 F-4500 荧光分光光度计,HCT-2 差热-热重分析仪。

1.2 配合物的制备

将 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol)、2,5-噻吩二甲酸 (0.3 mmol) 和菲咯啉 (0.2 mmol), 10 mL 蒸馏水及 0.3 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液置于 25 mL 聚四氟乙烯反应釜中,于 180°C 下反应 3 d,即得到配合物晶体。配合物 **1**, $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{Gd}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_3$,元素分析理论值(%):C 40.97, H 2.13, N 4.55;实测值(%):C 41.13, H 2.51, N 4.26。红外光谱(KBr, cm^{-1}): 3 436(vs), 1 629(m), 1 579(m), 1 529(m), 1 385(vs), 1 103(w), 846(w), 770(m), 731(w), 684(w), 669(w), 466(w)。配合物 **2**, $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{Tb}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_3$,元素分析理论值(%):C 41.19, H 2.14, N 4.57;实测值(%):C 41.54, H 2.32, N 4.96。红外光谱(KBr, cm^{-1}): 3 436(vs), 1 629(s), 1 580(m), 1 529(m), 1384(vs), 1 103(w), 846(w), 770(m), 731(w), 684(w), 466(w), 419(w)。配合物 **3**, $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{Dy}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_3$,元素分析理论值(%):C 40.95, H 2.13, N 4.55;实际值(%):C 40.83, H 2.56, N 4.76。红外光谱(KBr, cm^{-1}): 3 436(vs), 1 629(m), 1 581(m), 1 529(m), 1 398(vs), 1 385(vs), 1 103(w), 846(w), 770(m), 731(w), 684(w), 669(w), 466(w)。

1.3 晶体结构测定

挑选大小适合、透明、无裂缝的单晶配合物 **1** (0.33 mm×0.26 mm×0.21 mm), 配合物 **2** (0.31 mm×0.28 mm×0.21 mm) 和配合物 **3** (0.28 mm×0.25 mm×0.21 mm) 置于单晶衍射仪上,选择经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 辐射光源($\lambda=0.071\ 073 \text{ nm}$)扫描衍射点并收集数据。所得数据采用 SHELX-97 程序直接解析^[17-18],所有非氢原子坐标及各向异性温度因子的精修方法为全矩阵最小二乘法。除配位水分子上的氢原子在差值傅立叶图上找到外,其余所有氢原子均为理论加氢方式。配合物 **1~3** 的晶体学数据和主要键长、键角分别列于表 1 和表 2 中。

CCDC: 1036885, **1**; 1036884, **2**; 1036886, **3**。

表 1 配合物 1~3 的晶体学数据
Table 1 Crystallographic data of complexes 1~3

	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{Gd}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_3$	$\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{Tb}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_3$	$\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{Dy}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_3$
Formula weight	1 221.38	1 224.74	1 231.85
Temperature / K	296(2)	296(2)	296(2)
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic

Continued Table 1

Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	1.053 10(2)	1.051 96(2)	1.052 38(5)
b / nm	1.116 34(2)	1.115 59(2)	1.116 05(6)
c / nm	1.858 84(4)	1.857 12(3)	1.856 83(10)
α / (°)	106.918 0(10)	107.103 0(10)	107.226 0(10)
β / (°)	91.242 0(10)	91.224 0(10)	91.23 70(10)
γ / (°)	94.369 0(10)	94.273 0(10)	94.121 0(10)
Volume / nm ³	2.082 43(7)	2.075 12(6)	2.075 55(19)
Z	2	2	2
D_c / (g·cm ⁻³)	1.948	1.96	1.971
Absorption coefficient / mm ⁻¹	3.383	3.607	3.799
$F(000)$	1 188	1 192	1 196
θ range for data collection / (°)	1.91~27.94	2.61~28.04	1.92~27.52
Limiting indices	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-24 \leq l \leq 24$	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-24 \leq l \leq 24$	$-13 \leq h \leq 13$ $-11 \leq k \leq 14$ $-24 \leq l \leq 12$
Reflections collected, unique	33 310, 10 005 ($R_{int}=0.043$ 1)	32 890, 10 052 ($R_{int}=0.032$ 6)	14 198, 9 490 ($R_{int}=0.023$ 2)
Data, restraints, parameters	9 914, 1, 594	9 973, 1, 594	9 490, 2, 594
Goodness-of-fit on F^2	0.804	0.755	0.727
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.031$ 8, $wR_2=0.095$ 9	$R_1=0.026$ 5, $wR_2=0.087$ 0	$R_1=0.032$ 2, $wR_2=0.090$ 6
R indices(all data)	$R_1=0.043$ 7, $wR_2=0.113$ 5	$R_1=0.033$ 4, $wR_2=0.099$ 2	$R_1=0.043$ 4, $wR_2=0.103$ 8
Largest difference of peak and hole / (e·nm ⁻³)	1 266 and -1 281	772 and -107 4	953 and -859

表 2 配合物 1~3 的主要键长(nm)和键角(°)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles(°) for complexes 1~3

1					
Gd(1)-O(1)	0.332 8(3)	Gd(1)-O(2)	0.247 3(3)	Gd(1)-O(3)	0.243 0(3)
Gd(1)-O(10)A	0.238 6(3)	Gd(1)-O(11)B	0.233 3(3)	Gd(1)-O(13)C	0.238 2(3)
Gd(1)-N(1)	0.266 7(4)	Gd(1)-N(2)	0.261 7(4)	Gd(2)-O(5)	0.231 7(3)
Gd(2)-O(7)	0.233 2(3)	Gd(2)-O(8)	0.233 7(3)	Gd(2)-O(9)D	0.234 4(4)
Gd(2)-O(6)	0.254 9(4)	Gd(2)-O(12)	0.237 6(3)	Gd(2)-N(3)	0.261 6(4)
Gd(2)-N(4)	0.255 1(4)				
O(1)-Gd(1)-O(11)B	72.09(11)	O(1)-Gd(1)-O(13)C	83.26(10)	O(11)B-Gd(1)-O(13)C	82.69(12)
O(1)-Gd(1)-O(10)A	78.88(11)	O(11)B-Gd(1)-O(10)A	123.33(11)	O(13)C-Gd(1)-O(10)A	140.72(11)
O(1)-Gd(1)-O(3)	125.19(10)	O(11)B-Gd(1)-O(3)	82.38(11)	O(13)C-Gd(1)-O(3)	141.03(11)
O(10)A-Gd(1)-O(3)	76.21(11)	O(1)-Gd(1)-O(2)	143.74(12)	O(11)B-Gd(1)-O(2)	79.18(12)
O(13)C-Gd(1)-O(2)	71.38(11)	O(10)A-Gd(1)-O(2)	136.63(12)	O(3)-Gd(1)-O(2)	70.55(11)
O(1)-Gd(1)-N(2)	135.53(12)	O(11)B-Gd(1)-N(2)	151.72(12)	O(13)C-Gd(1)-N(2)	93.58(12)
O(10)A-Gd(1)-N(2)	76.07(12)	O(3)-Gd(1)-N(2)	83.20(11)	O(2)-Gd(1)-N(2)	73.11(13)
O(1)-Gd(1)-N(1)	76.24(11)	O(11)B-Gd(1)-N(1)	139.41(11)	O(13)C-Gd(1)-N(1)	68.83(12)
O(10)A-Gd(1)-N(1)	73.04(11)	O(3)-Gd(1)-N(1)	137.57(11)	O(2)-Gd(1)-N(1)	115.75(12)
N(2)-Gd(1)-N(1)	61.59(12)	O(5)-Gd(2)-O(7)	136.33(13)	O(5)-Gd(2)-O(8)	86.17(13)

Continued Table 2

O(7)-Gd(2)-O(8)	81.23(13)	O(5)-Gd(2)-O(9)D	142.52(14)	O(7)-Gd(2)-O(9)D	76.65(14)
O(8)-Gd(2)-O(9)D	122.19(14)	O(5)-Gd(2)-O(12)	90.81(11)	O(7)-Gd(2)-O(12)	123.59(12)
O(8)-Gd(2)-O(12)	71.73(13)	O(9)D-Gd(2)-O(12)	77.67(13)	O(5)-Gd(2)-N(4)	86.13(12)
O(7)-Gd(2)-N(4)	83.95(12)	O(8)-Gd(2)-N(4)	149.17(13)	O(9)D-Gd(2)-N(4)	79.80(13)
O(12)-Gd(2)-N(4)	138.17(12)	O(5)-Gd(2)-O(6)	65.64(12)	O(7)-Gd(2)-O(6)	70.70(13)
O(8)-Gd(2)-O(6)	73.94(14)	O(9)D-Gd(2)-O(6)	140.72(13)	O(12)-Gd(2)-O(6)	139.33(13)
N(4)-Gd(2)-O(6)	75.69(13)	O(5)-Gd(2)-N(3)	70.34(13)	O(7)-Gd(2)-N(3)	138.08(14)
O(8)-Gd(2)-N(3)	139.63(13)	O(9)D-Gd(2)-N(3)	72.28(14)	O(12)-Gd(2)-N(3)	76.13(12)
N(4)-Gd(2)-N(3)	63.57(13)	O(6)-Gd(2)-N(3)	120.78(14)		
2					
Tb(1)-O(1)	0.231 4(2)	Tb(1)-O(2)	0.246 1(3)	Tb(1)-O(3)	0.241 2(2)
Tb(1)-O(10)A	0.236 7(3)	Tb(1)-O(11)B	0.231 9(3)	Tb(1)-O(13)C	0.236 2(2)
Tb(1)-N(1)	0.264 9(3)	Tb(1)-N(2)	0.260 2(3)	Tb(2)-O(5)	0.229 7(3)
Tb(2)-O(7)	0.231 8(2)	Tb(2)-O(8)	0.232 6(3)	Tb(2)-O(9)D	0.232 7(3)
Tb(2)-O(12)	0.236 7(2)	Tb(2)-N(4)	0.253 4(3)	Tb(2)-O(6)	0.254 7(3)
Tb(2)-N(3)	0.260 1(3)				
O(1)-Tb(1)-O(2)	143.78(10)	O(1)-Tb(1)-O(3)	124.54(8)	O(1)-Tb(1)-O(10)A	78.37(9)
O(1)-Tb(1)-O(11)B	72.59(9)	O(1)-Tb(1)-O(13)C	83.27(9)	O(3)-Tb(1)-O(2)	70.78(9)
O(10)A-Tb(1)-O(2)	136.90(10)	O(10)A-Tb(1)-O(3)	75.75(9)	O(11)B-Tb(1)-O(2)	78.36(10)
O(11)B-Tb(1)-O(3)	82.17(9)	O(11)B-Tb(1)-O(10)A	123.19(10)	O(11)B-Tb(1)-O(13)C	82.31(10)
O(13)C-Tb(1)-O(2)	71.68(9)	O(13)C-Tb(1)-O(3)	141.51(9)	O(13)C-Tb(1)-O(10)A	141.01(9)
O(1)-Tb(1)-N(2)	135.87(9)	O(11)B-Tb(1)-N(2)	150.89(10)	O(13)C-Tb(1)-N(2)	93.85(10)
O(10)A-Tb(1)-N(2)	76.79(10)	O(3)-Tb(1)-N(2)	83.24(9)	O(2)-Tb(1)-N(2)	73.08(10)
O(1)-Tb(1)-N(1)	76.24(9)	O(11)B-Tb(1)-N(1)	139.50(9)	O(13)C-Tb(1)-N(1)	68.82(10)
O(10)A-Tb(1)-N(1)	73.51(10)	O(3)-Tb(1)-N(1)	137.70(9)	O(2)-Tb(1)-N(1)	116.10(10)
N(2)-Tb(1)-N(1)	62.00(10)	O(5)-Tb(2)-O(7)	136.46(11)	O(5)-Tb(2)-O(8)	85.85(11)
O(7)-Tb(2)-O(8)	81.30(11)	O(5)-Tb(2)-O(9)D	142.81(11)	O(7)-Tb(2)-O(9)D	76.31(12)
O(8)-Tb(2)-O(9)D	122.31(11)	O(5)-Tb(2)-O(12)	90.66(9)	O(7)-Tb(2)-O(12)	123.57(10)
O(8)-Tb(2)-O(12)	71.91(11)	O(9)D-Tb(2)-O(12)	77.81(11)	O(5)-Tb(2)-N(4)	86.21(10)
O(7)-Tb(2)-N(4)	83.70(10)	O(8)-Tb(2)-N(4)	148.50(11)	O(9)D-Tb(2)-N(4)	80.15(11)
O(12)-Tb(2)-N(4)	138.62(10)	O(5)-Tb(2)-O(6)	65.94(10)	O(7)-Tb(2)-O(6)	70.53(11)
O(8)-Tb(2)-O(6)	73.42(11)	O(9)D-Tb(2)-O(6)	140.49(11)	O(12)-Tb(2)-O(6)	139.20(11)
N(4)-Tb(2)-O(6)	75.50(11)	O(5)-Tb(2)-N(3)	70.07(11)	O(7)-Tb(2)-N(3)	138.29(11)
O(8)-Tb(2)-N(3)	139.45(11)	O(9)D-Tb(2)-N(3)	72.85(12)	O(12)-Tb(2)-N(3)	76.13(10)
N(4)-Tb(2)-N(3)	64.03(10)	O(6)-Tb(2)-N(3)	120.93(11)		
3					
Dy(1)-O(1)	0.230 5(3)	Dy(1)-O(2)	0.245 8(4)	Dy(1)-O(3)	0.240 3(3)
Dy(1)-O(10)A	0.235 6(3)	Dy(1)-O(11)B	0.230 3(3)	Dy(1)-O(13)C	0.235 6(3)
Dy(1)-N(1)	0.264 3(4)	Dy(1)-N(2)	0.259 0(4)	Dy(2)-O(5)	0.228 1(3)
Dy(2)-O(7)	0.230 2(3)	Dy(2)-O(8)	0.232 3(3)	Dy(2)-O(9)D	0.231 8(4)
Dy(2)-O(12)	0.235 4(3)	Dy(2)-N(4)	0.252 0(4)	Dy(2)-O(6)	0.255 0(4)
Dy(2)-N(3)	0.258 8(4)				
O(1)-Dy(1)-O(11)B	72.52(12)	O(1)-Dy(1)-O(13)C	83.18(11)	O(11)B-Dy(1)-O(13)C	82.05(12)
O(1)-Dy(1)-O(10)A	78.20(12)	O(11)B-Dy(1)-O(10)A	122.98(12)	O(13)C-Dy(1)-O(10)A	141.21(12)

Continued Table 2

O(1)-Dy(1)-O(3)	124.29(11)	O(11)B-Dy(1)-O(3)	82.43(12)	O(13)C-Dy(1)-O(3)	141.87(12)
O(10)A-Dy(1)-O(3)	75.33(12)	O(1)-Dy(1)-O(2)	143.99(12)	O(11)B-Dy(1)-O(2)	78.42(13)
O(13)C-Dy(1)-O(2)	72.00(12)	O(10)A-Dy(1)-O(2)	136.77(12)	O(3)-Dy(1)-O(2)	70.86(12)
O(1)-Dy(1)-N(2)	135.99(12)	O(11)B-Dy(1)-N(2)	150.84(13)	O(13)C-Dy(1)-N(2)	94.11(12)
O(10)A-Dy(1)-N(2)	77.04(12)	O(3)-Dy(1)-N(2)	83.12(12)	O(2)-Dy(1)-N(2)	72.95(13)
O(1)-Dy(1)-N(1)	76.31(12)	O(11)B-Dy(1)-N(1)	139.28(13)	O(13)C-Dy(1)-N(1)	68.71(13)
O(10)A-Dy(1)-N(1)	73.92(12)	O(3)-Dy(1)-N(1)	137.65(13)	O(2)-Dy(1)-N(1)	116.08(13)
N(2)-Dy(1)-N(1)	62.14(13)	O(5)-Dy(2)-O(7)	136.31(14)	O(5)-Dy(2)-O(8)	85.89(13)
O(7)-Dy(2)-O(8)	81.09(13)	O(5)-Dy(2)-O(9)D	142.78(14)	O(7)-Dy(2)-O(9)D	76.45(14)
O(8)-Dy(2)-O(9)D	122.45(14)	O(5)-Dy(2)-O(12)	90.93(12)	O(7)-Dy(2)-O(12)	123.32(12)
O(8)-Dy(2)-O(12)	71.89(14)	O(9)D-Dy(2)-O(12)	77.81(13)	O(5)-Dy(2)-N(4)	85.88(13)
O(7)-Dy(2)-N(4)	83.94(13)	O(8)-Dy(2)-N(4)	148.27(14)	O(9)D-Dy(2)-N(4)	80.30(14)
O(12)-Dy(2)-N(4)	138.83(13)	O(5)-Dy(2)-O(6)	65.71(13)	O(7)-Dy(2)-O(6)	70.60(13)
O(8)-Dy(2)-O(6)	73.30(14)	O(9)D-Dy(2)-O(6)	140.59(13)	O(12)-Dy(2)-O(6)	139.10(13)
N(4)-Dy(2)-O(6)	75.38(13)	O(5)-Dy(2)-N(3)	70.16(15)	O(7)-Dy(2)-N(3)	138.57(15)
O(8)-Dy(2)-N(3)	139.32(14)	O(9)D-Dy(2)-N(3)	72.70(15)	O(12)-Dy(2)-N(3)	76.01(13)
N(4)-Dy(2)-N(3)	64.30(14)	O(6)-Dy(2)-N(3)	121.11(14)		

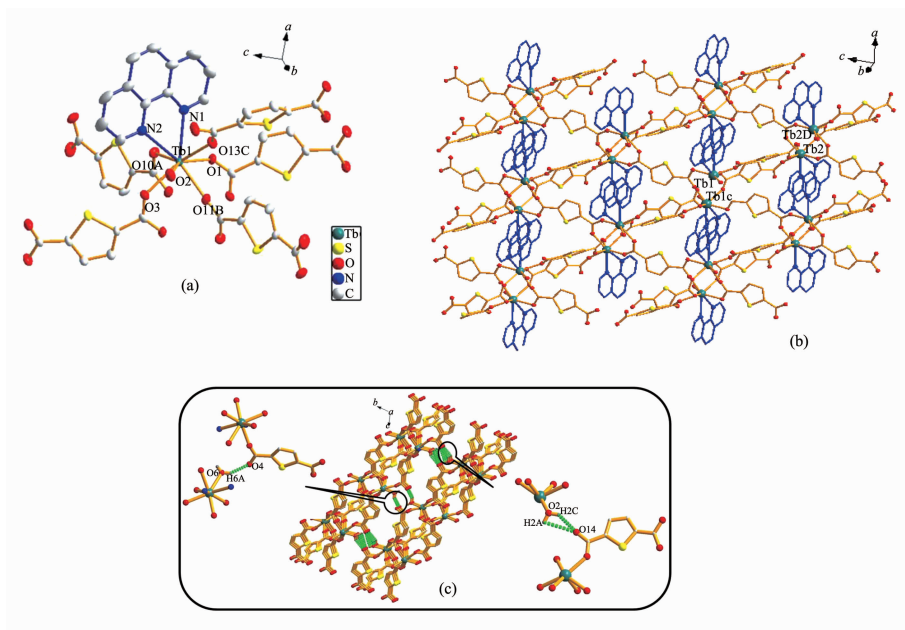
Symmetry codes: A: $x+1, y, z$; B: $-x-1, -y+1, -z$; C: $-x, -y+1, -z$; D: $-1-x, 2-y, 1-z$ for **1, 2, 3**

2 结果和讨论

2.1 晶体结构

配合物 **1~3** 具有相似的空间结构,属于三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群,以配合物 **2** 为例对它们的晶体结构

进行描述。在配合物 **2** 的不对称单元中存在 2 种 Tb^{3+} 离子(Tb1 和 Tb2),2 种 Tb^{3+} 离子具有相似的配位环境。 Tb^{3+} 的配位数是 8,每个 Tb^{3+} 离子分别与来自 5 个 2,5-噻吩二甲酸根中的 5 个氧原子,1 个双齿整合配位的非咯啉中的 2 个氮原子以及 1 个配位水分



All hydrogen atoms has been omitted for clarity; Symmetry codes: A: $1+x, y, z$; B: $-1-x, 1-y, -z$; C: $-x, 1-y, -z$; D: $-1-x, 2-y, 1-z$

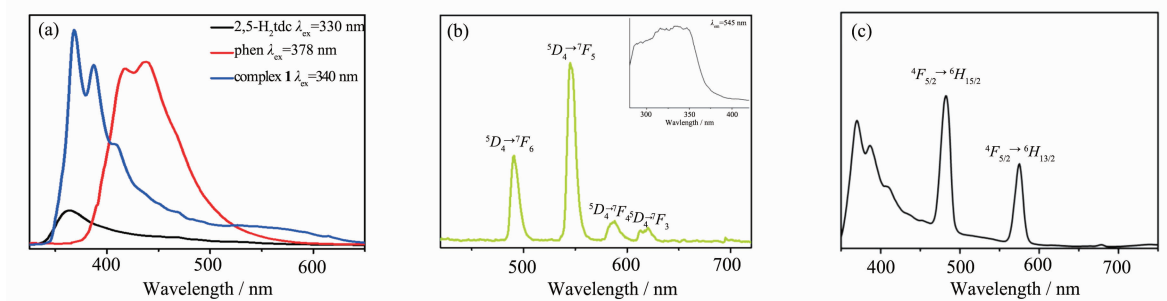
图 1 配合物 **2** 的结构:(a) Tb^{3+} 配位环境图(椭球几率 50%);(b) 二维结构图;(c) 由氢键构筑的 3D 超分子结构
Fig.1 (a) Coordination environment of Tb^{3+} in **2**(Thermal ellipsoids 50% probability); (b) 2D structure; (c) 3D structure constructed by hydrogen bonds

子中的氧原子配位(图 1(a))。Tb-O(羧基)键长范围为 0.231 3(1)~0.241 1(3) nm, Tb-O(水分子)键长为 0.246 0(4) nm, Tb-N 键长分别为 0.264 8(3) 和 0.260 2(6) nm。O-Tb-O 键角范围为 71°~143°, N-Tb-N 键角为 62°。4 个 2,5-噻吩二甲酸根中的 4 个羧基同时桥连 2 个不同的 Tb³⁺ 离子形成双核结构单元, 2 个 Tb³⁺ 间的距离为 0.426 2(1) nm。该双核结构单元作为建筑块, 2,5-噻吩二甲酸根进一步将其连接成 2D 结构(图 1(b))。2D 层按照 AB 堆积方式堆积, 通过层之间的氢键构筑成 3D 超分子网状结构(图 1(c))。氢键由 2,5-噻吩二甲酸根配体中氧原子与配位水分子形成(O4...H6A-O6, O14...H2C-O2, O14...H2A-O2), O...O 间距分别为 0.272 1(4)、0.283 3(8) 和 0.281 7(8) nm; O-H...O 键角分别为 145°、146° 和 80°。

2.2 荧光性质

在室温下, 测定了配体和配合物 1~3 的固体荧光光谱, 如图 2 所示。2, 5-噻吩二甲酸($\lambda_{\text{ex}}=330$ nm) 和非咯啉($\lambda_{\text{ex}}=378$ nm) 的最大发射波长分别位于 363 和 438 nm。配合物 1 在 340 nm 激发下出现中心位于 366 和 387 nm 的宽峰, 与配体峰相似。中心金属

Gd³⁺ 的最低激发态能级很高, 电子要想从基态跃迁到激发态需要很高的能量, 很难达到, 所以配合物 1 的发光来自于配体的发射(图 2(a))。配合物 2 的激发光谱中存在一个较强的以 310 nm 为中心的宽峰, 可归属于配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 这表明通过激发配体能敏化稀土离子发光。因此, 在 310 nm 的激发波长下测定配合物 2 的发射光谱(图 2(b)), 在 491、545、588 和 620 nm 处出现了 4 个发射峰, 对应于 Tb³⁺ 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J (J=6\sim3)$ 跃迁。其中 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5 (545$ nm) 处的发射峰强于其它发射峰, 所以配合物 2 发出绿色荧光。另外, 在该配合物的发射光谱中未出现来源于配体的发射峰, 说明配体吸收能量能有效的敏化 Tb³⁺ 的发光。在 310 nm 激发, 以 545 nm 为监测波长, 测得 Tb³⁺ 的 5D_4 荧光衰减, 显示为单指数, 寿命值为 (0.123±0.005) ms(图 3)。在 330 nm 激发下, 配合物 3 的荧光发射光谱(图 2(c)) 中存在 2 个位于 482 和 575 nm 处的较强尖峰, 是由 Dy³⁺ 的 $^4F_{5/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 和 $^4F_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 跃迁产生的。另外, 位于 370 nm 处的较强宽峰来源于配体的 $\pi^*-\pi$ 跃迁, 说明配体对 Dy³⁺ 的发光敏化不完全。



λ_{ex} : 330 nm for 2, 5-H₂tdc, 378 nm for phen, 340 nm for 1, 310 nm for 2, 330 nm for 3

图 2 发射光谱: (a)配体 2, 5-H₂tdc phen 和配合物 1; (b) 配合物 2; (c) 配合物 3

Fig.2 Emission spectra: (a)Ligands 2, 5-H₂tdc and phen and complex 1; (b)Complex 2; (c)Complex 3

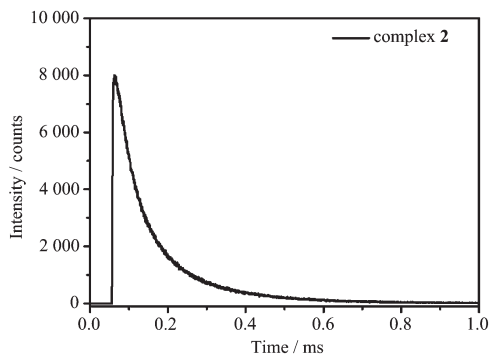


图 3 配合物 2 的荧光寿命衰减曲线

Fig.3 Decay profile of Tb³⁺ in complex 2

Tb³⁺-配合物具有良好的发光性能, 我们探究了不同的金属阳离子对其发光性质的影响。将配合物 2(2.5 mg)分散于 10⁻² mol·L⁻¹ 金属硝酸盐(KNO₃, Pb(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂, NaNO₃, LiNO₃, Ca(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, AgNO₃, Zn(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂)水溶液中, 形成稳定的 2@Mⁿ⁺悬浮液。在 310 nm 激发波长测得它们的荧光发射光谱, 如图 4 所示。结果显示, 在不同离子作用下 2@Mⁿ⁺悬浮液中 Tb³⁺ 特征发射峰并没有表现出明显地红移或蓝移, 但发射峰强度有明显的改变。Tb³⁺ 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁发射峰强度在很大程度上依赖于金属离子的种类: K⁺、Pb²⁺对 Tb³⁺ 的

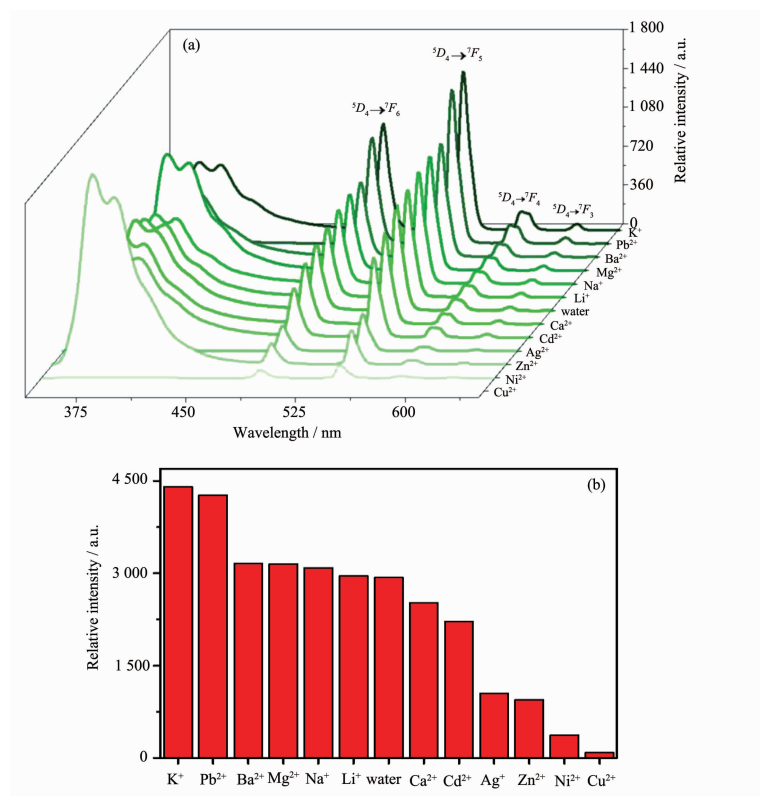


图 4 在含有不同金属离子的水溶液中,配合物 **2** 的荧光发射光谱(a)和 545 nm 处的特征荧光发射强度(b)

Fig.4 Luminescent spectra (a) and intensities at 545 nm (b) of **2** upon the addition of different metal cations ($10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) aqueous solutions

光有一定的增强, Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Ca^{2+} 对 Tb^{3+} 的发光基本没有影响,而其他金属离子 Cd^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 对 Tb^{3+} 的发光有不同程度的猝灭。结果还表明,在水溶液中,配合物 **2** 的荧光强度(545 nm, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$)受过渡金属离子(Cd^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+})的影响强于主族金属离子(K^+ 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Ca^{2+})。有趣的是,从 **2**@ Cu^{2+} 的荧光发射图中,我们基本观察不到 Tb^{3+} 的特征荧光发射峰, Cu^{2+} 对配合物 **2** 有较好的荧光猝灭作用。这说明了配合物 **2** 可以作为一种荧光探针,选择性地检测 Cu^{2+} 离子。其荧光猝灭机理可推测为 Cu^{2+} 最外层电子构型为 d^9 , 对 2,5-噻吩二甲酸根离子中的氧原子有更强的亲和力,这降低了由配体向 Tb^{3+} 进行能量转移的效率,从而导致了配合物的荧光猝灭^[19]。为了进一步探究 Cu^{2+} 对配合物 **2** 发光的选择性猝灭作用,我们制备了一系列不同浓度的 **2**@ Cu^{2+} 悬浊液 ($C_{\text{Cu}^{2+}}=10^{-4}$ 、 5×10^{-4} 、 10^{-3} 、 5×10^{-3} 和 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。同样在 310 nm 激发波长下分别测得它们的荧光光谱,如图 5 所示。很明显地可以看出,随着 Cu^{2+} 浓度的逐渐增大, Tb^{3+} 的特征荧光发射峰逐渐减弱。当加入 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

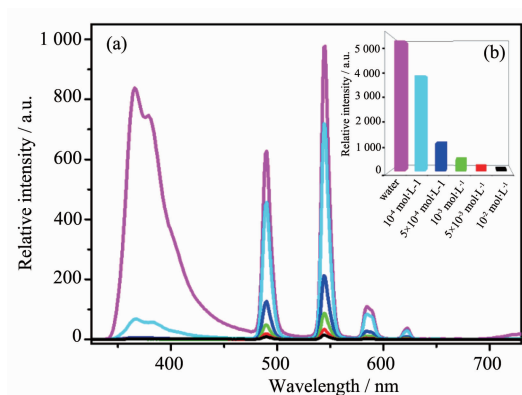


图 5 在不同浓度的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中,配合物 **2** 的荧光发射光谱(a)和 545 nm 处的特征荧光发射强度(b)

Fig.5 Luminescent spectra(a) and intensities at 545 nm (b) of **2** with different concentrations of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solutions

时,配合物 **2** 的荧光发射峰(545 nm, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$)强度与水悬浊液空白相比,大约降低了 80%; 当 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度增至 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,配合物 **2** 发射强度(545 nm, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$)减弱了近 99 %,几乎完全猝灭。这些实

验结果证实了通过荧光猝灭现象, Tb^{3+} -配合物可用作荧光探针检测水中 Cu^{2+} 离子。

2.3 差热-热重分析

配合物 **1~3** 的由室温至 800 °C 的热分析曲线, 如图 6 所示。配合物 **1~3** 均发生两步失重, 首次失重分别发生在 203、194、185 °C 时, 失重百分率分别为 2.84%、2.98% 和 2.96%, 失去配位水分子理论值分别为 2.95%、2.93% 和 2.94%, 两者基本一致, 可推测为第一步失去了配位水分子。继续加热大约到 400 °C 之前, TG 曲线是平滑的, 说明配合物骨架没有发生任何分解, 是稳定的。在 400~600 °C, TG 曲线有较大的失重, 总失重分别为 64.65%、64.27% 和 62.65%, 可推测为配合物中有机配体发生分解, 最终剩余产物可为相应的氧化物: Gd_2O_3 、 Tb_4O_7 和 Dy_2O_3 , 与理论值 70.32%、69.72% 和 69.47% 基本一致。热分析结果说明这 3 个配合物具有较高的热稳定性。

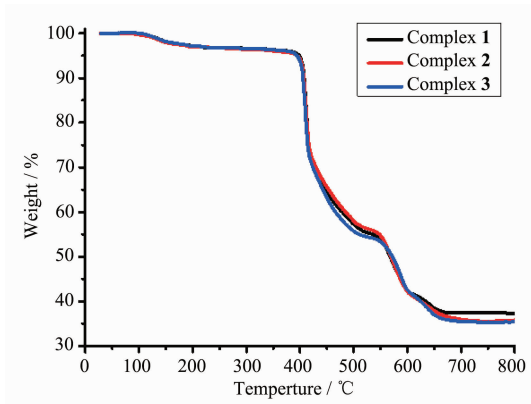


图 6 配合物 **1~3** 的热重分析曲线

Fig.6 TGA curves of complexes **1~3**

3 结 论

以 2,5-噻吩二甲酸根为桥连配体, 菲咯啉为端基配体与 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Gd^{3+} 构筑了 3 个同构的层状结构配合物。 Tb^{3+} -配合物表现出来源于 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J (J=6\sim3)$ 跃迁的强的特征荧光, 荧光寿命为 $(0.123 \pm 0.005)\text{ms}$ 。探讨了 Tb^{3+} -配合物在金属离子存在下的荧光性质, 水溶液中 Cu^{2+} 离子表现出对 Tb^{3+} 的荧光猝灭作用, 因此 Tb^{3+} -配合物可用作荧光探针

检测水溶液中 Cu^{2+} 离子。

参考文献:

- [1] MasPOCH D, Ruiz-Molina D, Veciana J. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*(5):770-818
- [2] Aulakh D, Pyser J B, Zhang X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*(29):9254-9257
- [3] Bloch E D, Queen W L, Krishna R, et al. *Science*, **2012**, *335*(6076):1606-1610
- [4] Deng H X, Grunder S, Cordova K E, et al. *Science*, **2012**, *336*(6084):1018-1023
- [5] Beyzavi M H, Vermeulen N A, Howarth A J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*(42):13624-13631
- [6] Hu Z C, Deibert B J, Li J. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*(16):5815-5840
- [7] LI Jia-Jia(李佳佳), SONG Shuang(宋爽), MA Dou(马豆), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, *31*(4):717-724
- [8] Wang S J, Tian Y W, You L X, et al. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*(9):3462-3470
- [9] MAO Pan-Dong(毛盼东), CHEN Liang(陈亮), WU Wei-Na(吴伟娜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, *31*(2):336-342
- [10] Sun Y G, Jiang B, Cui T F, et al. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*(43):11581-11590
- [11] Xu J, Cheng J W, Su W P, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*(6):2294-2301
- [12] Zhou L, Wang C G, Zheng X F, et al. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*(46):16375-16386
- [13] Ma D, Li X, Huo R. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*(43):9073-9076
- [14] Huo R, Li X, Ma D. *CrystEngComm*, **2015**, *17*(20):3838-3844
- [15] Hao J N, Yan B. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*(77):14509-14512
- [16] Hao J N, Yan B. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*(9):4788-4792
- [17] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [18] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [19] Liu B, Hou L, Wu W P, et al. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*(10):4423-4427