

含萘二磺酸类配体单核 Cd(II) 配合物 传感器对 Fe³⁺ 的高选择性检测

宋志国, 王 鑫, 朱志慧, 徐一铭, 王 敏

(渤海大学化学学院, 锦州 121013)

摘要 在溶剂热条件下, 以四水合硝酸镉为金属源, 1,5-萘二磺酸根(1,5-NDA²⁻)和咪唑(Im)为主、辅配体, 合成了一个具有稳定荧光性质的新型镉配合物 Cd(C₃H₄N₂)₄(C₁₀H₆O₆S₂)₂ [简称为 Cd(Im)₄(1,5-NDA)₂]. 采用 X 射线单晶衍射和热重分析对其进行了表征. X 射线单晶衍射结果表明, 配合物晶体属于单斜晶系的 C1c1 空间群, 中心离子 Cd(II) 位于六配位畸变的八面体结构中; 热重分析结果表明, 配合物具有良好的热稳定性. 对 Cd(Im)₄(1,5-NDA)₂ 的荧光性能进行了考察, 固态荧光光谱显示配合物具有较好的荧光性, 其荧光发射主要来自配体的 π - π^* 跃迁. 采用含时密度泛函理论(TD-DFT)对配合物激发态下的轨道贡献进行了计算. 荧光猝灭实验结果表明, Fe³⁺ 对配合物的荧光强度具有明显的猝灭作用, 配合物对 Fe³⁺ 的检出限为 0.46 μ mol/L. 采用多技术联用的方式推测了 Fe³⁺ 对 Cd(Im)₄(1,5-NDA)₂ 可能的荧光猝灭机理. 紫外-可见吸收测试结果表明, Fe³⁺ 与 Cd(Im)₄(1,5-NDA)₂ 之间发生能量共振转移(FRET); 粉末 X 射线衍射、红外光谱、电感耦合等离子体质谱、能量色散光谱和 X 射线光电子能谱表征结果表明, Fe³⁺ 与 Cd(Im)₄(1,5-NDA)₂ 上的 N 原子之间存在相互作用. 综上所述, Fe³⁺ 对 Cd(Im)₄(1,5-NDA)₂ 的荧光猝灭机理为 Fe³⁺ 与配合物之间的 FRET 及 Fe³⁺ 与配合物上 N 原子发生相互作用的双路径协同猝灭.

关键词 镉(II)配合物; 荧光传感; Fe³⁺; 猝灭机理

中图分类号 O614.121

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20260062

Highly Selective Detection of Fe³⁺ by Mononuclear Cd(II) Complex Sensor Containing Naphthalene Disulfonic Acid Ligands

SONG Zhiguo, WANG Xin, ZHU Zhihui, XU Yiminmg, WANG Min*

(College of Chemistry, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract A new type of stable fluorescent cadmium complex, Cd(C₃H₄N₂)₄(C₁₀H₆O₆S₂)₂ [abbreviated as Cd(Im)₄(1,5-NDA)₂], was synthesized by solvothermal method using cadmium nitrate tetrahydrate as the metal source, 1,5-naphthalenedisulfonate (1,5-NDA²⁻) and imidazole (Im) as the main and auxiliary ligands. The compound was characterized by X-ray single crystal diffraction and thermogravimetric analysis. The X-ray single crystal diffraction results indicated that the compound belonged to the Monoclinic crystal system with the C1c1 space group, and the central ion Cd(II) was located in the distorted octahedral structure. The thermogravimetric analysis results proved that the compound had good thermal stability. The fluorescence properties of Cd(Im)₄(1,5-NDA)₂ were investigated. The solid-state fluorescence spectra showed that the compound had good fluorescence properties, and its fluorescence emission mainly came from the π - π^* transition of the ligands. The orbital contributions of the

收稿日期: 2026-02-02. 网络首发日期: 2026-05-25.

联系人简介: 王 敏, 女, 博士, 教授, 主要从事绿色催化方面的研究. E-mail: wangmin@qmail.bhu.edu.cn

基金项目: 教育部产学研合作协同育人项目 2024 年第一批(批准号: 230805940290824)资助.

Supported by the Ministry of Education's Industry-University Collaborative Education Project of the First Batch in 2024, China(No.230805940290824).

excited state of the complex were calculated using the time-dependent density functional theory (TD-DFT). The fluorescence quenching experiments results indicated that Fe^{3+} had a significant quenching effect on the fluorescence intensity of the complex, and the detection limit of Fe^{3+} recognition by the complex was $0.46 \mu\text{mol/L}$. By using the multi-technology combined approach, the possible fluorescence quenching mechanism of Fe^{3+} on $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ was speculated. The results of ultraviolet-visible absorption tests indicated that energy resonance transfer (FRET) occurred between Fe^{3+} and $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$. The characterization results of powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy, inductively coupled plasma mass spectrometry, energy dispersive spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy showed that there were interactions between Fe^{3+} and N atoms on $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$. In summary, the fluorescence quenching mechanism of Fe^{3+} on $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ is a dual-path cooperative quenching: FRET between Fe^{3+} and the complex and the interactions between Fe^{3+} and the N atoms on the complex.

Keywords Cadmium(II) complex; Fluorescence sensing; Fe^{3+} ; Quenching mechanism

铁是一种日常生活中常见的过渡金属,在生态系统中多以离子态存在.铁元素是人体必需的微量元素之一,但过量摄入会损害心脏、肝脏和胰腺等器官,从而导致严重的健康问题^[1-3].工业废水和农业径流都可能会导致水中铁含量过高,进而导致水污染^[4,5].目前,已发展了许多分析技术来对水中 Fe^{3+} 进行了检测,如液相色谱-质谱联用(LC-MS)、气相色谱-质谱联用(GC-MS)、原子吸收光谱和电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)等^[6-8].但这些方法仍存在成本高、耗时长、效率低、使用复杂仪器和步骤繁琐等问题.因此,开发一种更加便利且高效的 Fe^{3+} 检测手段具有重要意义.

近年来,金属配合物传感器凭借其独特的结构与化学性质受到研究者的关注^[9-14].首先,配合物常常具有独特的吸收光谱、荧光光谱或磷光特性,目标分析物在与其发生能量竞争、结合或取代配位后可能会导致配合物发生吸收峰位移、荧光猝灭或增强,响应速度快、检测灵敏度高且操作简便.其次,配合物的结构具有高度的可调节性,通过改变金属离子的种类、修饰配体的官能团及调节配位方式等多种方法,可按需设计出满足不同检测需求的功能配合物传感器.而且,多数配合物具有较高的化学稳定性和热稳定性,适合在复杂苛刻的条件下使用.因此,多种多样的配合物传感器被相继开发出来,并被用于检测金属离子、有毒阴离子和抗生素等^[15-19].

在金属配合物中,镉的配位方式丰富多变,可形成四、五、六、七及八配位的结构.镉配合物具有良好的稳定性及优异的性能,在荧光传感领域具有潜在应用价值^[20-22].磺酸基团中含有多个氧原子,这些氧原子可以从多个方向与金属离子成键,也可以与其它有机配体形成氢键,从而使得磺酸基团的配位模式灵活多变,配位结构多种多样^[23-25].此外,1,5-萘二磺酸根($1,5\text{-NDA}^{2-}$)中的刚性萘环与有机配体中的含氮杂环可以参与 π - π 堆积,不仅有利于配合物的自组装,还有利于增强配合物的荧光性能^[26,27].

本文以过渡金属镉为中心离子,引入1,5-NDA²⁻和咪唑(Im)为主、辅配体,合成了一种新型镉配合物 $\text{Cd}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6\text{S}_2)_2$ [简称为 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$],对其进行了表征,并通过固态荧光光谱和荧光发射光谱研究了配合物的荧光性能.结果表明, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 对 Fe^{3+} 具有良好的识别能力.通过多种表征手段对 Fe^{3+} 猝灭 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 可能的机理进行了研究,推测出了可能的荧光猝灭机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙醇,分析纯,天津市风船化学试剂有限公司;四水合硝酸镉 $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、1,5-萘二磺酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$)、甲醇、咪唑($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$)、氯化钠、氯化镉、氯化钾、氯化钡、氯化钴、氯化镍、氯化铜和六水合氯化铁,分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司.

Bruker D8 QUEST 型单晶 X 射线衍射仪,德国布鲁克公司;STA8000 型 TG/DTA 热分析仪,美国珀金埃尔默公司;FLS1000 型稳态瞬态荧光光谱仪,英国爱丁堡公司;LYF-300B 型分光荧光光谱仪,天

津良益科技股份有限公司; Rigaku Ultima IV 型粉末 X 射线衍射仪, 日本理学公司; Agilent Cary 5000 型紫外可见近红外分光光度计, 美国安捷伦科技有限公司; S-4800 型冷场发射扫描电镜, 日本日立公司; ICPE-9820 型等离子发射光谱仪, 日本岛津公司; IRTracer-100 型傅里叶变换红外光谱仪和 Axis Supra+ 型 X 射线光电子能谱仪, 日本岛津公司.

1.2 实验过程

1.2.1 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的合成 称取 0.123 g (0.4 mmol) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 0.133 g (0.4 mmol) $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$, 将其溶解于 10 mL 去离子水中配制成溶液 A. 再称取 0.027 g (0.4 mmol) $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ 溶于 5 mL 甲醇中, 配制成溶液 B. 将溶液 B 倒入溶液 A 中, 在室温下充分搅拌后转移至 25 mL 内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应器中, 在 80 °C 下反应 48 h. 然后将反应体系缓慢冷却至室温, 静置 3 d 后析出无色透明晶体, 产率为 74.4% (基于 Cd).

1.2.2 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的晶体结构分析 选取大小为 0.20 mm × 0.22 mm × 0.24 mm 的单晶样品置于 Bruker D8 QUEST 型单晶 X 射线衍射仪的样品座上, 在 296(2) K 下以 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071073$ nm) 为辐射源, 用 Smart 程序收集单晶样品的衍射数据, 用 Saint 程序进行数据还原, 再用 SADABS 程序对数据进行半经验吸收校正^[28]. 进一步在 Olex2 系统^[29]中调用 SHELX-97 程序^[30], 采用直接法解出初结构, 用理论加氢法确定氢原子位置. 对非氢原子坐标及其各向异性热参数进行最小二乘法精修至收敛. 对氢原子则采用跨式 (Riding model) 进行精修, 其各向同性热参数为其母原子平均热参数的 1.2~1.5 倍.

1.2.3 量化计算 量子化学计算由 Gaussian 09 程序包完成, 采用密度泛函理论 (DFT) 在 B3LYP 水平^[31,32]上对 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的几何结构进行优化. 考虑金属原子的相对论效应, 过渡金属 Cd 采用 SDD 赝势基组, 非金属元素 C, H, O, N 和 S 选用 6-31G(d) 基组. 采用含时密度泛函理论 (TD-DFT) 方法计算 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的吸收光谱. 前沿分子轨道图由 Multiwfn^[33] 软件计算数据, 并使用 VMD^[34] 软件绘制.

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

表 1 列出了 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的晶体学数据. 配合物晶体属于单斜晶系的 $C1c1$ 空间群, 其晶胞参数 $a=0.98439(9)$ nm, $b=1.70932(15)$ nm, $c=1.57981(13)$ nm, $\alpha=90^\circ$, $\beta=100.627(2)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=2.6127(4)$ nm³, $Z=4$. 由配合物部分键长和键角数据的实验值与计算值 (表 2) 可知, 部分键角的实验值与理论值接近, 而部分键长的计算值比实验值略大, 这是由于实验是对固相分子进行的测试, 而理论计算的分子结构是在 0 K 的气相中被优化, 导致柔性分子垂直伸长^[35]. 以上数据表明理论计算得到

Table 1 Crystallographic data for $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$

Formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{CdN}_8\text{O}_6\text{S}_2$	μ/mm^{-1}	1.050
Formula weight	668.98	$F(000)$	1344
Temperature/K	296.15	Crystal size	0.24 mm × 0.22 mm × 0.20 mm
λ/nm	0.071073	Theta range/ $^\circ$	2.383—25.096
Crystal system	Monoclinic	Index ranges	$-11 \leq h \leq 11$
Space group	$C1c1$		$-20 \leq k \leq 20$
a/nm	0.98439(9)		$-18 \leq l \leq 18$
b/nm	1.70932(15)	$D_c/(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.701
c/nm	1.57981(13)	Total reflections	27807
$\alpha/^\circ$	90	Unique reflections	4633
$\beta/^\circ$	100.627(2)	Goodness-of-fit R^2	1.089
$\gamma/^\circ$	90	$R_1, \omega R_2^*$	0.0212, 0.0521
V/nm^3	2.6127(4)	$R_1, \omega R_2(\text{all data})^*$	0.0216, 0.0522
Z	4	CCDC No.	2348654

$$^* R_1 = \sum \|F_o| - |F_c|\| / \sum |F_o|; \omega R_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}.$$

Table 2 Partial bond length(nm) and bond angle(°) of $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ ^a

Bond	Experimental	Simulated ^b	Bond	Experimental	Simulated ^b
Cd1—O7	0.2456(3)	0.2462	O9—Cd1—O7	81.10(11)	82.46
Cd1—O9	0.2333(3)	0.2339	O9—Cd1—N4	162.45(12)	161.22
Cd1—N1	0.2265(3)	0.2312	N1—Cd1—N3	168.76(13)	167.07
Cd1—N3	0.2295(3)	0.2358	N1—Cd1—O9	85.14(12)	84.80
Cd1—N4	0.2345(4)	0.2398	N2—Cd1—O7	177.09(12)	176.53
Cd1—N2	0.2324(3)	0.2381	N2—Cd1—O9	100.23(13)	99.23

^a. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$; #2 $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; ^b. from B3LYP/6-31G(d) level.

的配合物的优化结构与实验制备得到的晶体结构相符. 此外, 由表2中键长数据可知, Cd—O和Cd—N键长在0.2265(3)~0.2456(3)范围内, 中心金属与相邻原子之间的配位键长均不相等. 测得的轴向的O9—Cd1—N4、N1—Cd1—N3和N2—Cd1—O7键角分别为162.45(12)°, 168.76(13)°和177.09(12)°; 3个轴向之间的夹角O9—Cd1—O7、N1—Cd1—O9和N2—Cd1—O9分别为81.10(11)°, 85.14(12)°和100.23(13)°, 这些数据表明 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 为畸变的八面体结构.

$\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的分子结构如图1(A)所示. 该配合物的不对称结构单元由1个 Cd^{2+} 、2个1,5-萘二磺酸根配体和4个咪唑配体组成. 其中, Cd(II)的配位数为6, 与2个1,5-萘二磺酸根上磺酸基的O原子和4个咪唑分子的N原子直接配位. 由图1(B)可见, 1个1,5-萘二磺酸根上的2个磺酸基分别与2个相邻的 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 分子配位, 2个相邻的 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 分子通过这种方式连接起来. 多个相邻的 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 分子以相同的方式相互连接形成如图1(C)所示的一维链状结构. 在此基础上, 这些一维链状结构彼此相互堆积, 最终拓展成图1(D)所示的三维网状结构. 此结构有利于水中金属离子与 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 分子更好地接触, 从而有助于 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 对水中金属离子的识别与检测.

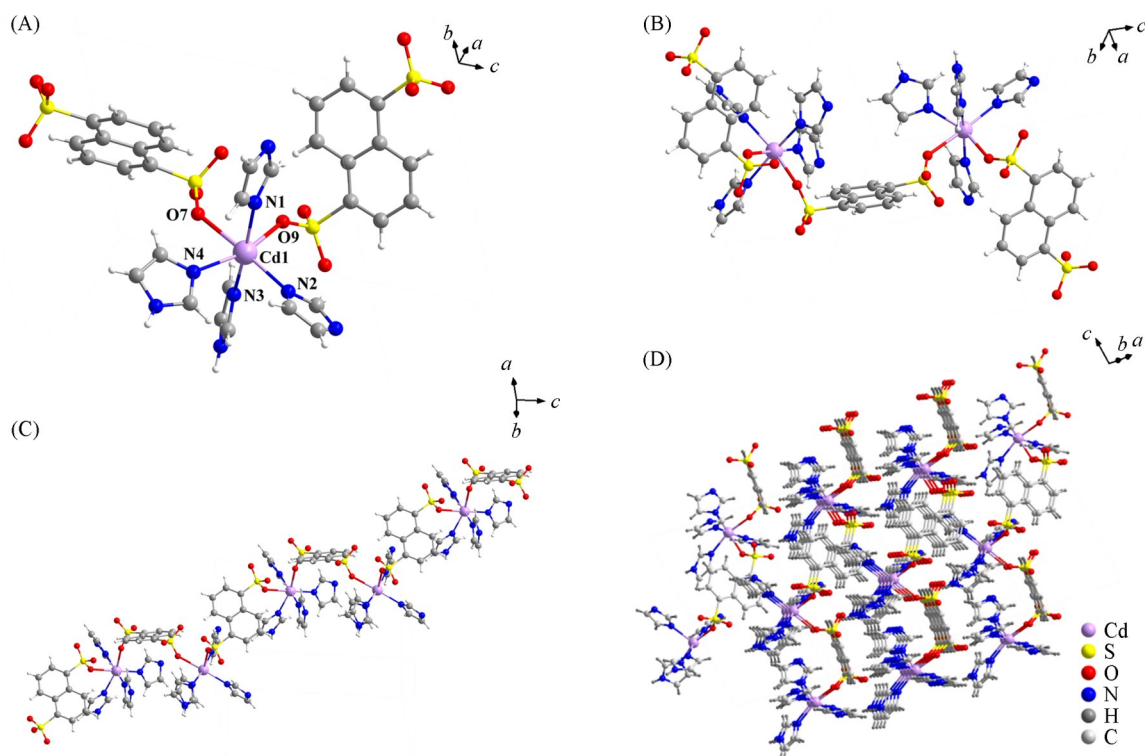


Fig. 1 Asymmetric structural unit(A), adjacent molecule coordination mode(B), one-dimensional chain-like structure(C) and three-dimensional network structure(D) of $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$

2.2 热重分析

热稳定性是衡量发光材料性能的一项重要指标. 在氮气气氛下, 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 样品从 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 得到图2所示的热重曲线. 由图2可见, 该配合物在 $197\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内结构稳定, 在 $197\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始分解, 骨架逐渐崩塌, 持续失重至 $755\text{ }^{\circ}\text{C}$, 推测在 $197\sim 755\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, 该配合物经过4个失重阶段不断失去其配体. 热分解产物的质量为配合物初始质量的 13.52% , 推测热分解后的残余物为 CdO (理论值 13.50%)^[36,37]. 热重分析结果表明, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 在 $197\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前可稳定存在, 具有良好的热稳定性.

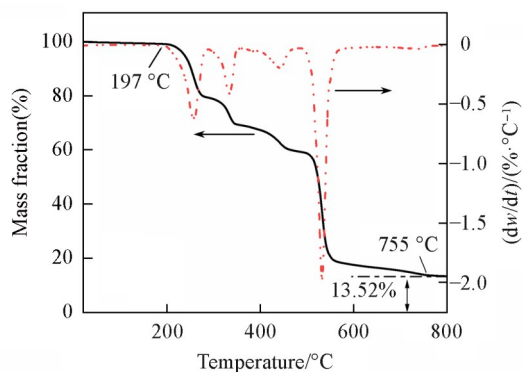


Fig. 2 TG-DTG curves of $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$

2.3 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光性能

2.3.1 固态荧光光谱分析 在室温下, 分别以 340 , 329 和 310 nm 为激发波长, 测得 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 、 $1,5$ -萘二磺酸二钠 [$\text{Na}_2(1,5\text{-NDA})$] 和 Im 的固态荧光光谱. 如图3(A)所示, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的发射谱带主要在 $350\sim 500\text{ nm}$, 发光强度较高, 最大发射峰位于 393 nm ; $\text{Na}_2(1,5\text{-NDA})$ 和 Im 的最大发射峰分别在 391 nm 和 387 nm 处. 与 $\text{Na}_2(1,5\text{-NDA})$ 和 Im 的发射峰相比, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的发射峰发生了小幅度的红移. 为了分析红移的原因, 对 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 、 $1,5\text{-NDA}$ 和 Im 进行了前线分子轨道分析, 结果如图3(B)所示. $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的能隙 $\Delta E(E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}})$ 为 4.16 eV , 小于 $1,5\text{-NDA}$ 的能隙 (4.61 eV) 和 Im 的能隙 (5.71 eV). 由此推测, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的发射峰红移是由于配体同金属离子配位后, 最高占据分子轨道(HOMO)与最低未占据分子轨道(LUMO)之间能隙减小造成的^[38,39].

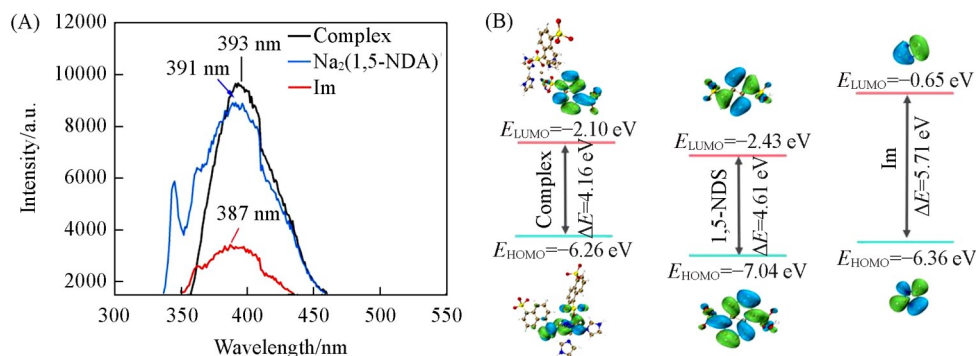


Fig. 3 Solid-state fluorescence spectra(A) and frontier molecular orbitals(B) of $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ and its ligands

由于中心离子 $\text{Cd}(\text{II})$ 的最外层电子构型为 d^{10} , d 轨道被电子填满, 不能发生 $d-d$ 跃迁, 而 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的发射光谱为宽发射峰, 因此 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光发射可能归因于配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[40]. 为验证这一结论, 采用含时密度泛函理论(TD-DFT)在 B3LYP 上对 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的吸收光谱进行计算, 其中过渡金属原子 Cd 采用 SDD 赝势基组, 非金属元素原子 C , H , O , N 和 S 选用 $6\text{-}31\text{G}(d)$ 基组. 图4为配合物主要的电子跃迁对应的分子轨道组成图. 由图4可知, 配合物在 342 nm 附近的吸收峰主要是由次最高占据轨道($\text{HOMO}-1$)和最低空轨道(LUMO)的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的(贡献值为 98%), $\text{HOMO}-1$ 主要集中在 2 个 Im 的 π 轨道和 $(1,5\text{-NDA})^{2-}$ 的 π 轨道上, LUMO 主要集中在 $(1,5\text{-NDA})^{2-}$ 的 π 轨道上, 因此, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 在 342 nm 附近的荧光发射主要来自于配体与配体之间的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[41,42].

2.3.2 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 在水中的稳定性 由于 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 具有良好的荧光性能, 进一步探究了其在检测水中金属离子方面的应用. 选择水作为溶剂, 利用荧光光谱、粉末 X 射线衍射和

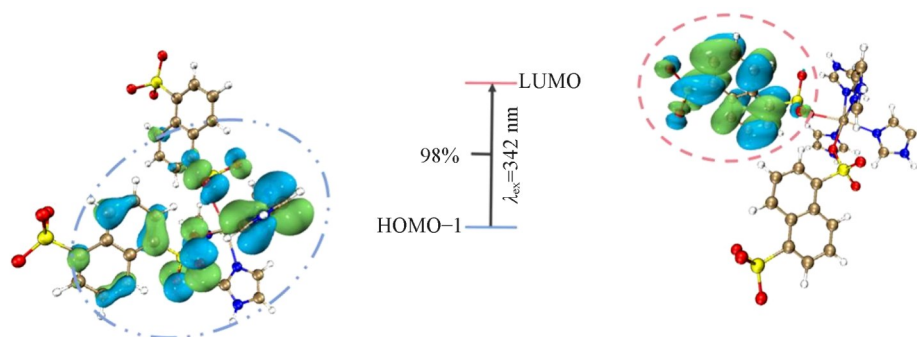


Fig. 4 Main electronic transition of $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ corresponding to the molecular orbitals ($\lambda_{\text{ex}}=342\text{ nm}$)

红外光谱对 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 在水中的稳定性进行了测试. 取未在水中浸泡以及在水中浸泡 12, 24, 36, 48, 60, 72, 84 和 96 h 后的 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 各 3 mg, 分别置于 3 mL 去离子水中, 超声处理形成稳定的悬浊液, 在 340 nm 的激发波长下测试其荧光光谱. 如图 5(A) 所示, 随着时间的延长, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光强度基本不变. 取少量未浸泡和浸泡 96 h 后的 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 进行粉末 X 射线衍射和红外光谱表征, 结果见图 5(B) 和 (C). 图 5(B) 表明, 浸泡前后配合物的衍射峰位与根据 X 射线单晶衍射数据模拟的峰位表现出较高的吻合度; 由图 5(C) 可知, 未浸泡和浸泡 96 h 后的配合物的红外特征峰基本相同. 以上测试结果表明, 在水中浸泡 96 h 后的 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的结构和纯度并未发生变化, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 在水中具有良好的稳定性.

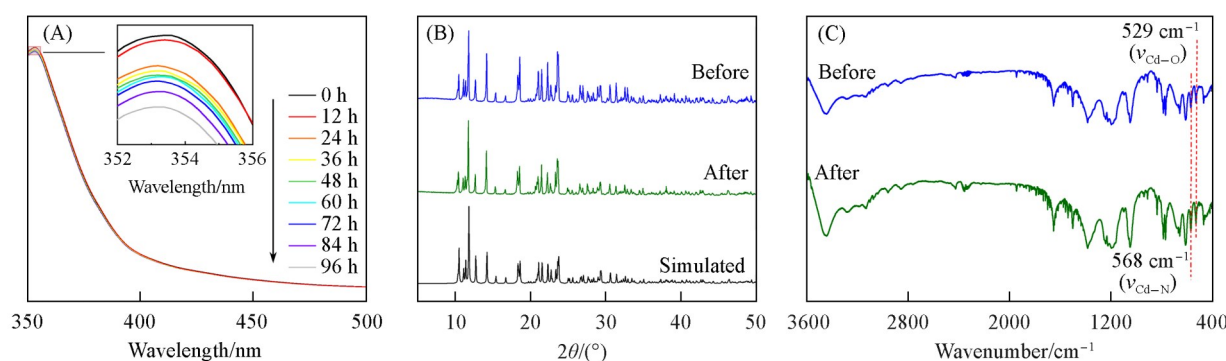


Fig. 5 Fluorescence spectra of $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ in water(A) at different soaking times, powder X-ray diffraction patterns(B) and infrared spectra(C) before and after soaking for 96 h

2.3.3 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 对 Fe^{3+} 的识别能力 首先考察了不同金属离子对 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光强度的影响(图 6). 将 25 mg $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 充分研磨后浸泡在 25 mL 去离子水中, 超声处理 30 min 形成 1 g/L 的稳定悬浊液(Blank); 取 9 份 2.5 mL 的悬浊液, 分别加入 50 μL 浓度为 1 mol/L 的金属离子(Na^+ , Cd^{2+} , K^+ , Ba^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} 和 Fe^{3+})溶液. 可以看出, 随着不同金属离子的加入, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光强度发生了变化, 其中 Fe^{3+} 的加入使得 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光强度发生显著的荧光猝灭, 而其它金属离子只是使 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光强度有所降低, 这说明 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 对 Fe^{3+} 具有良好的识别能力.

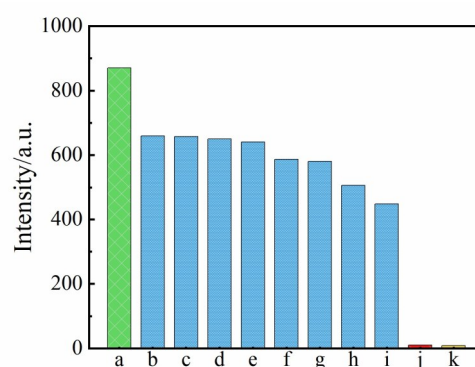


Fig. 6 Recognition and interference-resistant experiment of $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ towards Fe^{3+}

a. Blank; b. blank+ Na^+ ; c. blank+ Cd^{2+} ; d. blank+ K^+ ; e. blank+ Ba^{2+} ; f. blank+ Co^{2+} ; g. blank+ Ni^{2+} ; h. blank+ Cu^{2+} ; i. blank+ Fe^{2+} ; j. blank+ Fe^{3+} ; k. mixed.

为进一步研究其它金属离子的存在对 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 识别 Fe^{3+} 的影响,将浓度为1 mol/L的金属离子 Na^+ , Cd^{2+} , K^+ , Ba^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 溶液各50 μL 共同加入到2.5 mL的1 g/L配合物悬浊液中,配合物的荧光强度发生显著的猝灭.从以上结果可知,在其它离子的干扰下, Fe^{3+} 仍然能使 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光猝灭(图6).结果表明, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 对 Fe^{3+} 的识别具有较强的抗干扰性.

2.3.4 Fe^{3+} 对 $\text{Na}_2(1,5\text{-NDA})$ 的荧光猝灭能力 由图3可知, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 与 $\text{Na}_2(1,5\text{-NDA})$ 的固态荧光发射强度相近.为确定 Fe^{3+} 是否对 $\text{Na}_2(1,5\text{-NDA})$ 具有荧光猝灭效果,将25 mg $\text{Na}_2(1,5\text{-NDA})$ 溶解于25 mL去离子水中,超声处理30 min后取2.5 mL,向其中加入50 μL 浓度为1 mol/L的 Fe^{3+} 溶液,并记录加入 Fe^{3+} 前后 $\text{Na}_2(1,5\text{-NDA})$ 的荧光强度.由图7可见,与 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光强度相比,加入 Fe^{3+} 后 $\text{Na}_2(1,5\text{-NDA})$ 的荧光强度并未达到荧光猝灭的程度.因此, Fe^{3+} 不能使 $\text{Na}_2(1,5\text{-NDA})$ 发生荧光猝灭,进一步证明了 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 对 Fe^{3+} 的识别能力.

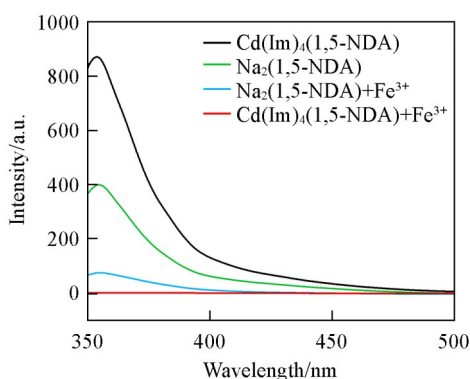


Fig. 7 Fluorescence spectra of $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ and $\text{Na}_2(1,5\text{-NDA})$ before and after the addition of Fe^{3+}

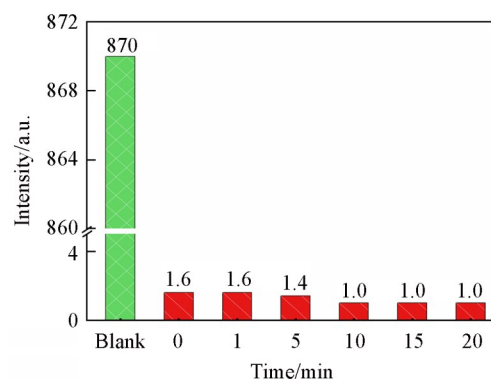


Fig. 8 Fluorescence intensity of $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ at different contact times with Fe^{3+}

2.3.5 Fe^{3+} 对 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 荧光猝灭的稳定时间 为探究加入 Fe^{3+} 后 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光猝灭达到稳定的时间,考察了与 Fe^{3+} 接触不同时间(0, 1, 5, 10, 15和20 min)的 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光强度.由图8可知,随着与 Fe^{3+} 接触时间的延长, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光强度逐渐降低,在与 Fe^{3+} 接触10 min后, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光猝灭达到稳定.

2.3.6 Fe^{3+} 荧光滴定测试 为测试 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 对 Fe^{3+} 识别的灵敏度,将0.001 mol/L的 Fe^{3+} 溶液逐步加入到1 g/L的 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 悬浊液中(经检测 $6.9 \leq \text{pH} \leq 7.2$),进行定量荧光滴定测试.如图9(A)所示,随着 Fe^{3+} 溶液的不断加入, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光强度逐渐降低,其荧光强度在加入

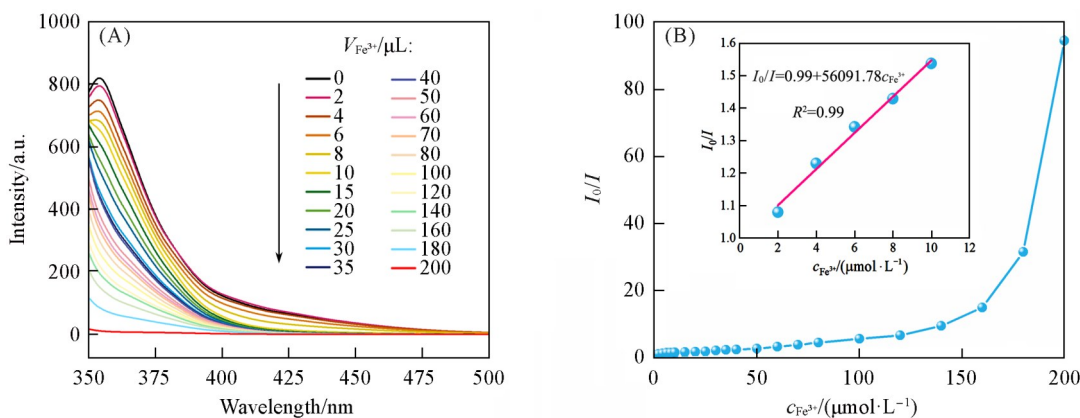


Fig. 9 Fluorescence spectra of $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ with different volumes of 0.001 mol/L Fe^{3+} solution(A) and Stem-Volmer curve($I_0/I - c_{\text{Fe}^{3+}}$ plot) in the $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ suspension(B)

The inset in (B) is the magnified view of the linear part of the Stem-Volmer curve at lower Fe^{3+} concentration.

200 μL 的 Fe^{3+} 溶液后降低到初始强度的 1% 以下. 以 $c_{\text{Fe}^{3+}}$ 为横坐标, I_0/I 为纵坐标 (其中 I_0 和 I 分别为加入 Fe^{3+} 前后的荧光强度), 绘制如图 9(B) 所示的折线图. 由图 9(B) 可知, 在较低 Fe^{3+} 浓度下, I_0/I 与 $c_{\text{Fe}^{3+}}$ 之间具有良好的线性关系^[43]. 图 9(B) 插图 9(B) 为较低 Fe^{3+} 浓度下的线性曲线放大图. 从图 9(B) 插图中可以看出, 在较低的 Fe^{3+} 浓度下, I_0/I 与 $c_{\text{Fe}^{3+}}$ 的线性关系与 Stern-Volmer 方程 ($I_0/I=0.99+56091.78c_{\text{Fe}^{3+}}$) 拟合良好 ($R^2=0.99$). 较高的猝灭常数 ($K_{\text{SV}}=5.61\times10^4 \text{ L/mol}$) 表明, 该配合物具有较高的荧光猝灭效率. 此外, 根据检出限 (LOD) 公式: $\text{LOD}=3\sigma/K$ (σ 为空白标准偏差, K 为荧光强度与 Fe^{3+} 浓度关系曲线的斜率) 计算出该配合物检测 Fe^{3+} 的检出限为 $0.46 \mu\text{mol/L}$.

将 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 与近年来报道的部分检测水中 Fe^{3+} 的荧光传感材料进行了对比, 结果如表 3 所示. 与已报道的荧光材料相比, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 具有较低的检出限, 使其成为一种具有良好应用前景的新型检测水中 Fe^{3+} 的荧光传感材料.

Table 3 Comparison of LOD for Fe^{3+} detection using different fluorescent sensing materials

Fluorescent sensing material	LOD/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Ref.	Fluorescent sensing material	LOD/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Ref.
$[\text{CdL}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$	253	[44]	$[\text{Cd}(\text{LBIX})(\text{HEA})]_n$	1.14	[10]
$[\text{Cd}(\text{HDCPN})(1,4\text{-bib})0.5(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	132	[45]	$[\text{Cd}_4(\text{L})_4(1,4\text{-bib})_4]\cdot 2\text{DMA}$	0.65	[48]
$[\text{Zn}_3\text{Eu}_2(\text{TTHA})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 6\text{HO}$	16.8	[46]	$[\text{Mn}(\text{na})_2(\text{Dmbpy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{Hna}$	0.52	[49]
$[\text{Zn}_2(\text{cptpy})(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})]_n$	9.73	[47]	$\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$	0.46	This work

2.3.7 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 在实际水样中检测 Fe^{3+} 为进一步探究 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 检测 Fe^{3+} 的实用性, 分别选取辽宁省锦州市白沙湾的海水和辽宁省锦州市渤海大学听林湖的湖水作为溶剂, 各配制出 3 份 1 g/L 的 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 悬浊液, 向其中投加不同浓度的 Fe^{3+} , 并通过检测 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光强度测定出 Fe^{3+} 浓度, 实验结果如表 4 所示. 由表 4 可知, 两种水样中 Fe^{3+} 的测定值与投加值相近, 表明 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 在检测实际水样中 Fe^{3+} 方面具有良好的应用前景.

Table 4 Determination of Fe^{3+} in water samples

Water sample	$c_{\text{Fe}^{3+}, \text{added}}/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c_{\text{Fe}^{3+}, \text{found}}/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Recovery (%)
Sea Water	2.00	2.07	103.50
	4.00	4.12	103.00
	8.00	8.15	101.88
Lake Water	2.00	2.04	102.00
	4.00	4.06	101.50
	8.00	8.11	101.38

2.4 荧光猝灭机理探讨

根据已有的研究^[50-52]可知, 荧光猝灭机制主要有以下几种: (1) 能量共振转移 (FRET) 机制; (2) 配合物晶体结构的坍塌; (3) 目标阳离子与骨架中心阳离子之间的交换; (4) 目标阳离子与配合物骨架之间的相互作用; (5) 自旋-轨道耦合效应. 为探究本文的荧光猝灭机制, 进行了以下系列测试. 其中, 荧光猝灭实验前的配合物为未参与荧光猝灭实验的配合物; 荧光猝灭实验后的配合物则是在参与荧光猝灭实验后, 经过过滤及去离子水洗涤处理后的配合物.

2.4.1 FRET 机制分析 对 0.001 mol/L 的 Fe^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , K^+ , Cd^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} 和 Ba^{2+} 进行紫外-可见吸收测试, 并将实验结果与 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的发射光谱进行对比, 结果如图 10 所示. 图 10 结果表

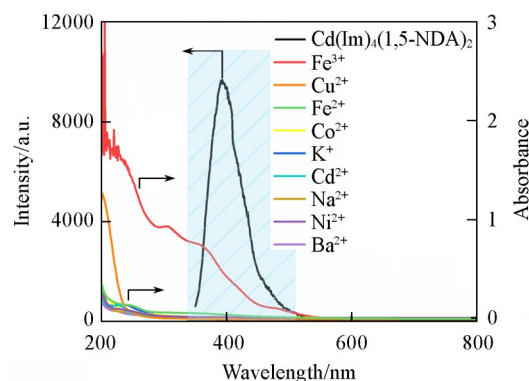


Fig. 10 UV-Vis spectra of different metal ions and fluorescence excitation spectra of $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$

明, Fe^{3+} 的紫外-可见吸收光谱与 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的发射光谱部分重叠, 而其它金属离子的紫外-可见吸收光谱与配合物的发射光谱没有明显的重叠, 这表明能量共振转移机制可能是导致配合物荧光猝灭的原因之一.

2.4.2 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 晶体结构坍塌的可能性分析 对荧光猝灭实验前后的 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 进行粉末 X 射线衍射和红外光谱测试, 测试结果如图 11(A) 和 (B) 所示. 图 11(A) 结果表明, 猝灭实验前后配合物的衍射峰位表现出较高的吻合度; 由图 11(B) 可知, 猝灭实验前后配合物的红外特征峰基本相同. 以上测试结果表明, 配合物的荧光猝灭不是由于骨架坍塌造成的.

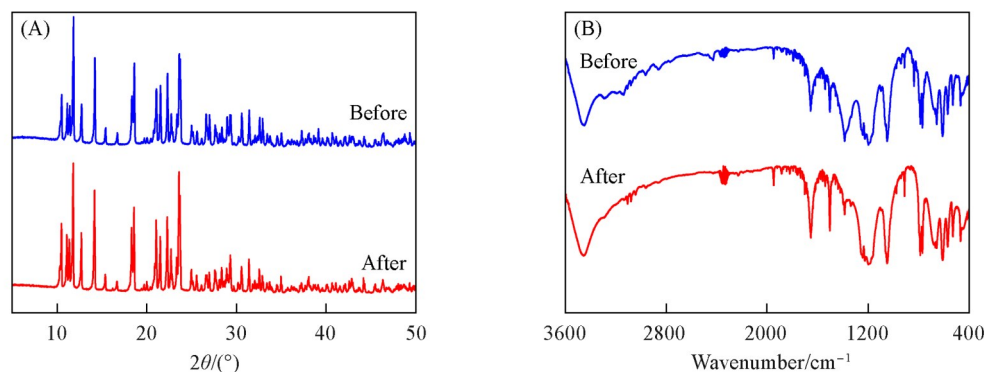


Fig. 11 Powder X-ray diffraction patterns(A) and infrared spectra(B) of $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ before and after the fluorescence quenching experiment

2.4.3 目标阳离子 Fe^{3+} 与骨架中心阳离子 Cd^{2+} 之间交换的可能性分析 将 25 mg $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 充分研磨后分散在水中, 配制成 1 g/L 的配合物悬浊液, 将其作为样品 I. 静置 12 h 后将样品 I 过滤, 取滤液进行电感耦合等离子体 (ICP) 测试, 进行 3 组平行实验, 测试结果列于表 5 中. 由表 5 中 ICP 测试得到的 Cd^{2+} 浓度可知, 配合物难溶于水.

为验证 Fe^{3+} 与 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 之间是否发生离子交换, 另配制 25 mL 与样品 I 浓度相同的配合物悬浊液, 加入 25 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+} 浓度为 0.201 g/L), 将其作为样品 II. 静置 12 h 后, 取过滤后的滤液进行 ICP 测试, 进行 3 组平行实验, 测试结果见表 5. 由表 5 中样品 I 和样品 II 的测试结果可知, Cd^{2+} 浓度并未发生明显变化, 说明 Fe^{3+} 与 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 之间并未发生离子交换; 但表 5 中数据显示 Fe^{3+} 浓度有所降低, 推测可能是 Fe^{3+} 与配合物之间发生了相互作用.

Table 5 Concentrations of Cd^{2+} and Fe^{3+} in Sample I and Sample II

Sample	Entry	ICP test value of $c(\text{Cd}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Fe^{3+} added amount/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	ICP test value of $c(\text{Fe}^{3+})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
I	1	3.92	—	0
	2	3.94	—	0
	3	3.93	—	0
II	1	3.96	0.201	0.128
	2	4.05	0.201	0.137
	3	4.01	0.201	0.132

2.4.4 目标阳离子 Fe^{3+} 与 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 骨架之间的相互作用分析 为探究 Fe^{3+} 是否与 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 发生相互作用, 采用 EDS 对荧光猝灭实验后的 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 进行了表征, 图 12 为荧光猝灭实验后 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的能量色散光谱. 由图 12 可见, Cd, C, N, O, S 和 Fe 元素在猝灭实验后的配合物表面上均匀分布, 表明配合物表面存在 Fe 元素.

为进一步探究 Fe^{3+} 与 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 之间是否发生相互作用, 对猝灭实验前后的配合物进行了 XPS 测试. 对比猝灭实验前后配合物的 XPS 总谱 [图 13(A)] 可知, 猝灭实验后配合物的总谱上 Cd, C, N, O 和 S 的特征峰基本不变, 但多出了 Fe 的特征峰, 表明猝灭实验后的配合物中含有 Fe. 通过比较猝灭实验前后配合物的 Cd, C, N, O 和 S 的精细 XPS 谱 [图 13(B)~(F)] 可以看出, 猝灭实验后配合物的

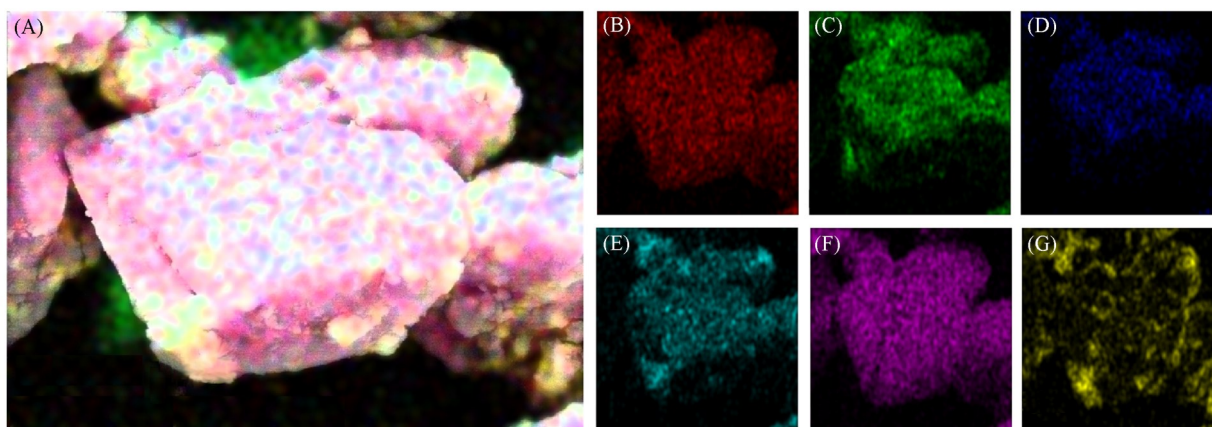


Fig. 12 Energy dispersive spectra of $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ after the fluorescence quenching experiment(A) and the element mappings of Cd(B), C(C), N(D), O(E), S(F), and Fe(G) in $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$

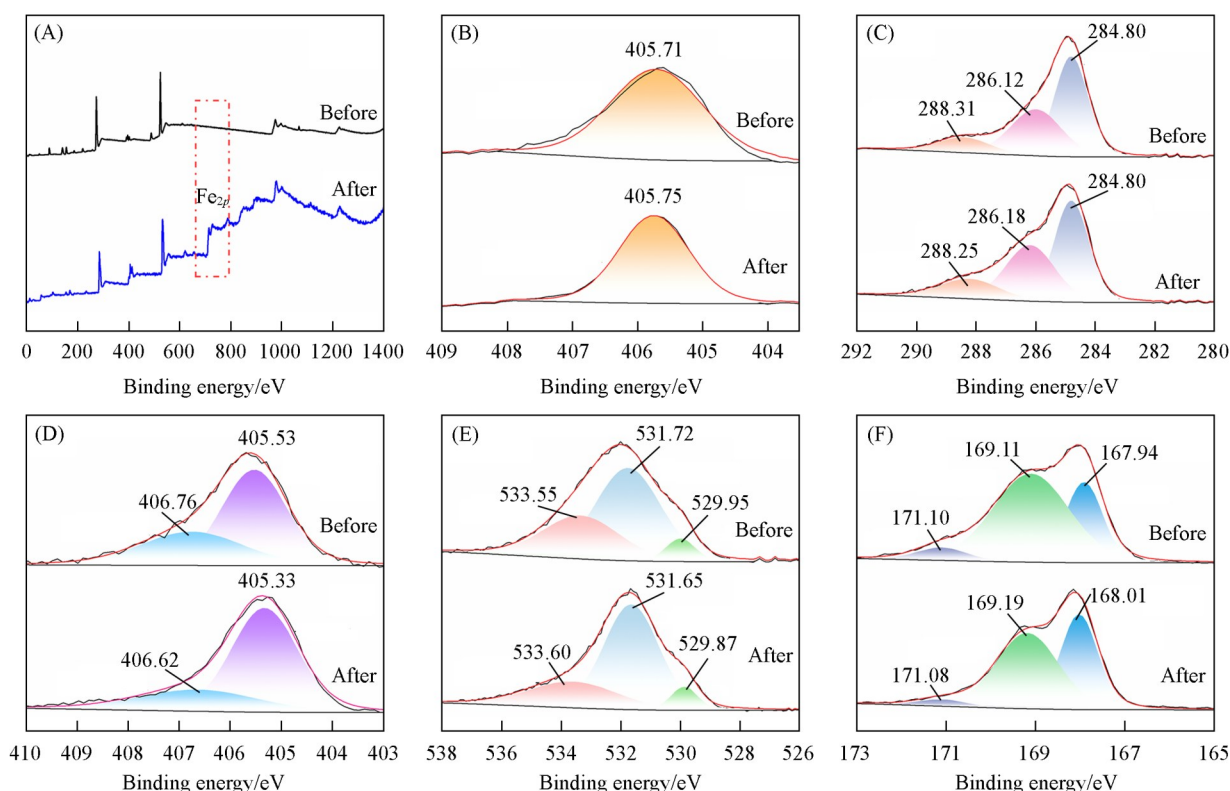


Fig. 13 Total XPS spectra(A) and $\text{Cd}_{3/2}$ (B), C_{1s} (C), N_{1s} (D), O_{1s} (E) and S_{2p} (F) XPS high resolution spectra of $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ before and after the fluorescence quenching experiment

Cd, C, O和S的结合能并未发生明显变化, 而N的结合能有所降低, 推测是由于 Fe^{3+} 与配合物上的N原子发生了相互作用. 因此, 推测 Fe^{3+} 与N原子发生相互作用是造成配合物荧光猝灭的原因之一.

2.4.5 自旋-轨道耦合效应 Fe^{3+} 作为一种高顺磁性金属离子, 其未成对d电子容易与荧光团激发态之间发生自旋相互作用, 从而导致荧光物质发生荧光猝灭^[53,54]. 为确定自旋-轨道耦合效应是否为 Fe^{3+} 对 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 荧光猝灭的主要原因之一, 将25 mg $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 充分研磨后分散在25 mL水中配制成1 g/L的配合物悬浊液. 取3份4 mL的悬浊液, 其中一份作为空白对照组(Blank), 另一份加入10 μL 浓度为0.001 mol/L的 Fe^{3+} 溶液, 最后一份加入50 μL 浓度为0.001 mol/L的 Fe^{3+} 溶液, 在激发波长315 nm, 发射波长355 nm条件下对3份溶液分别进行荧光寿命测试, 实验结果如图14所示. 由图14可知, 3份不同溶液中配合物的荧光寿命基本相同, 表明 Fe^{3+} 的加入并未使配合物的荧光寿命发

生衰减, Fe^{3+} 对 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 荧光猝灭属于静态猝灭,并非是自旋-轨道耦合效应导致的.

2.4.6 可能的荧光猝灭机理 根据已报道的荧光猝灭机理^[21,55-59],结合上述实验和表征结果,推测 Fe^{3+} 对 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的猝灭机理如Scheme 1所示.在氙灯发出的340 nm波长的光照射下, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 发射出354 nm波长的光,表现出良好的荧光效果.随着 Fe^{3+} 的加入, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 与 Fe^{3+} 之间发生了FRET, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的激发态能量被 Fe^{3+} 吸收,同时,部分 Fe^{3+} 与 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的N原子之间发生了相互作用,两种方式共同导致 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光强度有所减弱.之后,随着 Fe^{3+} 浓度继续增大, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 更多的激发态能量转移至 Fe^{3+} ,与此同时,大量 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的N原子与 Fe^{3+} 之间发生了相互作用, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 在双路径协同作用下发生了荧光猝灭.

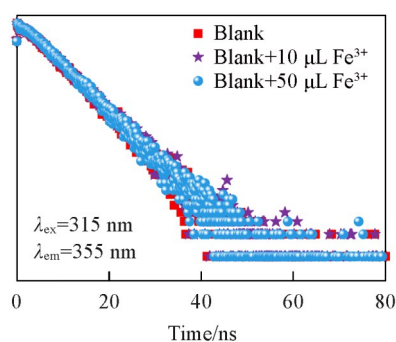
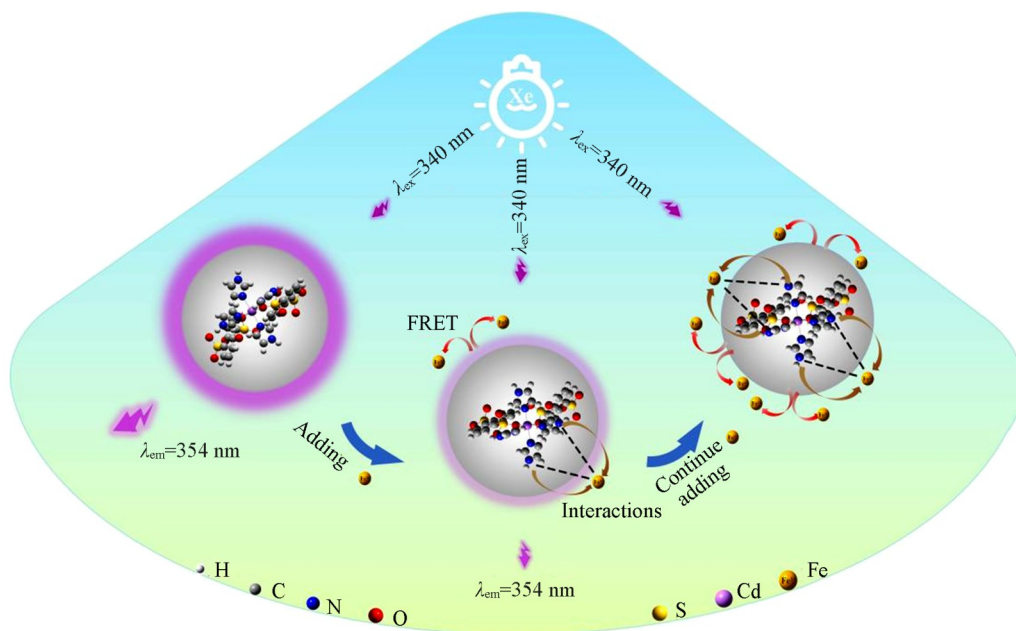


Fig. 14 Fluorescence lifetime curves of $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ suspensions with different volumes of Fe^{3+} solution



Scheme 1 Possible fluorescence quenching mechanisms of Fe^{3+} to $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$

3 结 论

通过溶剂热合成法制备了一个具有稳定荧光性能的新型镉配合物 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$,并对其进行了系列表征.由表征结果可知, $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 为三维网状结构,且具有良好的热稳定性.对 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光性能进行了考察,实验结果表明, Fe^{3+} 对 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光猝灭作用明显,猝灭常数 K_{sv} 为 $5.61 \times 10^4 \text{ L/mol}$,检出限为 $0.46 \mu\text{mol/L}$,且识别过程中 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的抗干扰能力较强.最后,通过实验和表征推测了 Fe^{3+} 对 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的荧光猝灭作用机理: Fe^{3+} 对 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 的猝灭为双路径协同猝灭,即 Fe^{3+} 与 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 之间的能量共振转移及 Fe^{3+} 与 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 上的N原子之间的相互作用. $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 对水中的 Fe^{3+} 具有高选择性和较强的识别能力,不仅可以使 $\text{Cd}(\text{Im})_4(1,5\text{-NDA})_2$ 作为一种潜在的荧光传感材料用于检测水中的 Fe^{3+} ,还为基于金属配合物的多功能荧光传感材料的研究提供了新的思路.

参 考 文 献

- [1] Carter K. P., Alexandra M. Y., Amy E. P., *Chem. Rev.*, **2014**, 114(8), 4564—4601
- [2] Wang K., Geng T. M., Guo C., Zhou X. H., Zhu F., *Anal. Chim. Acta.*, **2023**, 1279, 341747
- [3] Gao Z. H., Fu L., Dong G. Y., *Polyhedron*, **2024**, 256, 117006
- [4] Liu R., Zhang Y., Piao Y., Meng L. Y., *Carbon Lett.*, **2021**, 31, 821—829
- [5] Zhang Y., Qi H., Huang Y., Zhang F., Liu H., Wang Z. J., Li R., *J. Mater. Chem. B*, **2021**, 9, 4654—4662
- [6] Zeki O. C., Eylem C. C., Reçber T., Kır S., Nemutlu E. J., *Pharm. Biomed. Anal.*, **2020**, 190, 113509
- [7] Chen D. M., Zhang N. N., Liu C. S., Du M., *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5(9), 2311—2317
- [8] Li Y., Shi X., Min H., Li T., Yan B., *Talanta*, **2024**, 280, 126719
- [9] Li L., Gao S., Yang L., Liu Y. L., Li P., Ye F., Fu Y., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 404, 124015
- [10] Gao N. N., Ling Y. T., Wang Y., *J. Mol. Struct.*, **2024**, 1311, 138427
- [11] George N., Singh G., Singh R., Singh G., Singh H., Kaur G., Singh J., *Polyhedron*, **2023**, 242, 116496
- [12] Shen Z., Li Q. Y., Qin L. X., Fan M. T., Zhao Q., *Inorg. Chim. Acta*, **2025**, 588, 122871
- [13] Shakya S., Khan I. M., Ahmad M., *J. Photochem. Photobiol. A*, **2020**, 392, 112402
- [14] Chen J. L., Song J. F., Hao H. M., Zhou S. Y., Zhu H. Y., Zhang X. Q., *J. Mol. Struct.*, **2025**, 1340, 142485
- [15] Pei Y. Y., Gao J., Liu X., Xue H. Y., *J. Fluoresc.*, **2020**, 30(5), 1241—1250
- [16] Samanta P., Desai A. V., Sharma S., Chandra P., Ghosh S. K., *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 2360—2364
- [17] Senthilkumar S., Goswami R., Smith V. J., Bajaj H. C., Neogi S., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, 6, 10295—10306
- [18] Shahabadi N., Ghaffari L., Mardani Z., Shiri F., *Nucleosides, Nucleotides Nucleic Acids*, **2024**, 43(6), 493—516
- [19] Wang J., Zhao Y., Fan L., Zhang J., Sun C., Li W., Chang Z., *Inorg. Chim. Acta*, **2025**, 574, 122415
- [20] Zhao B., Liu H., Gu Y., Sun Q., *Inorg. Nano-Met. Chem.*, **2023**, 53(8), 769—775
- [21] Wen Q., Chen J. L., Song J. F., Zhou S. Y., Zhu H. Y., Zhang X. Q., *J. Mol. Struct.*, **2024**, 1300, 137235
- [22] An H. L., Duan Y., Chen T. T., Chai L. Q., *J. Mol. Struct.*, **2024**, 1310, 138320
- [23] Wang X., Shi Y. W., Yang R. J., Song Z. G., Wang M., *Acta Chim. Sinica*, **2025**, 83(7), 674—684(王鑫, 史巍威, 杨瑞杰, 宋志国, 王敏. 化学学报, **2025**, 83(7), 674—684)
- [24] Huang Y., Gao R. H., Liu M., Chen L. X., Ni X. L., Xiao X., Tao Z., *Angew. Chem.*, **2021**, 133(28), 15294—15319
- [25] Chen K., Zhu Z. Q., Zhang M. H., Yang X., Li J., Chen C., Redshaw C., *CrystEngComm*, **2023**, 25(6), 961—970
- [26] Song W., Wang L. Q., Zeng S. L., Wang L., Fan Y., Xu J. N., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, 39(7), 1406—1411(宋伟, 王力群, 曾双利, 王莉, 范勇, 徐家宁. 高等学校化学学报, **2018**, 39(7), 1406—1411)
- [27] Yi M. J., Xiao X., Zhang Y. Q., Xue S. F., Tao Z., Zhang J. X., *Acta Chim. Sinica*, **2014**, 72(8), 949—955(易君明, 肖欣, 张云黔, 薛赛凤, 陶朱, 张建新. 化学学报, **2014**, 72(8), 949—955)
- [28] Bruker S., *SMART(version 5.628) SAINT(version 6.45), SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. **2001**
- [29] Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H. J., *Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42, 339—341
- [30] Sheldrick G. M., *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Göttingen, **1997**
- [31] Becke A. D., *J. Chem. Phys.*, **1993**, 981, 448799
- [32] Lee C., Yang W., Parr R. G., *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785—789
- [33] Lu T., Chen F. W., *J. Comput. Chem.*, **2012**, 33, 580—592
- [34] Humphrey W., Dalke A., Schulten K., *J. Mol. Graphics* **1996**, 14, 33—38
- [35] Hema M. K., Karthik C. S., Pampa K. J., Mallu P., Lokanath N. K., *J. Mol. Struct.*, **2021**, 1243, 130774
- [36] Liang R., Wang Y. T., Guo Y. K., Xuan X. P., *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 33(8), 1465—1473(梁蕊, 王玉婷, 郭永康, 轩小朋. 无机化学学报, **2017**, 33(8), 1465—1473)
- [37] Wu G. Z., Wang P. F., Li S. Q., Fang X. L., *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 36(2), 226—232(吴国志, 汪鹏飞, 李善青, 方霄龙. 无机化学学报, **2020**, 36(2), 226—232)
- [38] Shu Q. D., Kong S. N., Wei Y. Z., Shu M. H., *Polyhedron*, **2019**, 118, 96—102
- [39] Zhang D. C., Jia J. H., Liang D., Cai X. B., Zhao Y. Q., Hu X. L., Jiang Y. B., Lu C. Z., *Acta Chim. Sinica*, **2024**, 82(8), 887—893(张登朝, 贾吉慧, 梁栋, 蔡显宝, 赵雨晴, 胡祥龙, 江钰冰, 卢灿忠. 化学学报, **2024**, 82(8), 887—893)
- [40] Li Z., Li R., Li X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, 39(11), 2363—2374(李铮, 李睿, 李夏. 高等学校化学学报, **2018**, 39(11), 2363—2374)
- [41] Zhang Y., Su Y. X., Cai Z., Tong L., Dong W. K., *J. Mol. Struct.*, **2024**, 1309, 138164
- [42] Ren Y. Y., Li X., Han Y. F., *Acta Chim. Sinica*, **2023**, 81(7), 735—740(任妍妍, 李欣, 韩英锋. 化学学报, **2023**, 81(7), 735—740)
- [43] Tang L., Chen L. Y., Hou X. Y., Wang X., Wang J. J., *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2023**, 39(1), 168—180(唐龙, 陈鲁园, 侯向阳, 王潇, 王记江. 无机化学学报, **2023**, 39(1), 168—180)
- [44] Zheng L. N., Liu S., Xue N., Du Y., Ding T., Xu L. Y., Sun Y. Z., *J. Mol. Struct.*, **2024**, 1305, 137794



- [45] Gao L. L., Li M. X., Du Y. E., Chen Y. Q., *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 36(12), 2359—2366(高玲玲, 李梦雪, 杜意恩, 陈勇强. 无机化学学报, **2020**, 36(12), 2359—2366)
- [46] Li J. L., Xiao Y., Wang L. Y., Xing Y. H., Bai F. Y., Shi Z., *Polyhedron*, **2022**, 214, 115648
- [47] Chen H., Fan P., Tu X., Min H., Yu X., Li X., Cheng P., *Chem. Asian J.*, **2019**, 14(20), 3611—3619
- [48] Dong L. L., Liu J., Ynag H., Fu Y. P., Liu H. L., Chen X. L., Cui H. L., Liu L., Wang J. J., *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2025**, 41(4), 809—820(董璐璐, 刘洁, 杨华, 符钰培, 刘红丽, 陈小莉, 崔华莉, 刘琳, 王记江. 无机化学学报, **2025**, 41(4), 809—820)
- [49] Wang C., Ji Z. Y., *Spectrosc. Spectral Anal.*, **2025**, 45(3), 658—664(王策, 姬占有. 光谱学与光谱分析, **2025**, 45(3), 658—664)
- [50] Chen C. C., Cai Y., Wang L. F., Wu Y. D., Yin H. J., Zhou J. R., Ni C. L., Liu W., *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 5463—5473
- [51] Wen L., Zheng X., Lv K., Wang C., Xu X., *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 7133—7135
- [52] Zhang X. Q., Chen F. M., Wen Q., Zhou C. C., He X., Li Y., Liu H. F., *J. Mol. Struct.*, **2022**, 1252, 132183
- [53] Zhong L. N., Chen J. L., Zhao Q. H., *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2025**, 41(4), 709—718(钟丽娜, 陈晶玲, 赵青华. 无机化学学报, **2025**, 41(4), 709—718)
- [54] Zhu X., Yan X., Kang E., Han Y., Yin C., Ye S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(5), e202417218
- [55] Ge K. M., Wang D., Xu Z. J., Chu R. Q., *J. Mol. Struct.*, **2020**, 217, 127862
- [56] Li J., Zhu Y., Xu H., Zheng T. F., Liu S. J., Wu Y., Chen J. L., Chen Y. Q., Wen H. R., *Inorg. Chem.*, **2022**, 61, 3607—3615
- [57] Mukherjee D., Pal A., Pal S. C., Saha A., Das M. C., *Inorg. Chem.*, **2022**, 61, 16852—16962
- [58] Liu J. J., Yu L. M., Han F. X., Chen F. Y., Cheng F. X., *J. Solid State Chem.*, **2018**, 270, 45—50
- [59] Zeng Y. N., Zheng H. Q., Gu J. F., Cao G. J., Zhuang W. E., Lin J. D., Cao R., Lin Z., *J. Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 13360—13369

(Ed.: H, K, M)