

一维铀酰羧酸磷酸配位聚合物对水溶液中 Fe^{3+} 的高灵敏选择性检测

温哥华, 薛静漪

(山西电子科技学院新能源与材料工程学院, 临汾 041000)

摘要 利用邻羧基苯亚甲基磷酸(2-pmbH₃)配体与铀酰离子构筑了一维铀酰羧酸磷酸配位聚合物(UO_2)·(2-pmbH₂)₂(**1**). 其中, 磷酸基团通过2个氧原子桥联铀酰离子形成一维链, 链骨架两侧有序分布着质子化的羧酸基团和磷酸氧原子, 链与链之间通过氢键相互作用形成超分子网络. 此外, 化合物**1**展现出较高的水稳定性(在pH=1~12范围内保持稳定)和良好的发光性能(量子产率QY=14.1%). 通过荧光法分析化合物**1**在不同金属离子水溶液中发光强度的变化发现, 仅 Fe^{3+} 可使化合物**1**的最强特征发射峰($\lambda_{\text{em}}=524$ nm)发生>95%的猝灭, 表现出显著的选择性. 建立了 Fe^{3+} 浓度与化合物**1**荧光强度的定量关系, 表明该传感材料在低浓度(0~0.04 mmol/L)范围内呈现良好的线性响应($R^2=0.99$)及低的检出限(3.67×10^{-7} mol/L). 基于此, 化合物**1**凭借其独特的分子结构、良好的发光特性和较高的水环境稳定性, 以及对水溶液中 Fe^{3+} 离子表现出的高选择性和灵敏的猝灭响应特征, 在金属阳离子传感检测方面显示出优异的性能.

关键词 铀酰羧酸磷酸配位聚合物; 荧光; Fe^{3+} ; 金属离子检测

中图分类号 O641; O655

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250165

One-Dimensional Uranyl Carboxyphosphonate Coordination Polymer for Highly Sensitive and Selective Detection of Fe^{3+} ion in Aqueous Media

WEN Gehua*, XUE Jingyi

(College of New Energy and Materials Engineering, Shanxi University of Electronic Science and Technology, Linfen 041000, China)

Abstract A one-dimensional uranyl carboxyphosphonate coordination polymer, (UO_2) (2-pmbH₂)₂ (**1**), was synthesized from 2-pmbH₃ ligand and uranyl ions. In this structure, phosphonate groups bridge uranyl ions through two oxygen atoms to form one-dimensional chain, with protonated carboxyl groups and phosphonate oxygen atoms orderly distributed on both sides of the chain backbone. Interchain hydrogen-bond interactions form a supramolecular network. Furthermore, compound **1** exhibits high water stability (stable at pH=1—12) and good luminescent properties (quantum yield QY=14.1%). Fluorescence analysis of compound **1** in various metal ion aqueous solutions revealed that only Fe^{3+} can induce >95% quenching efficiency for its strongest characteristic emission peak ($\lambda_{\text{em}}=524$ nm), demonstrating remarkable selectivity. By establishing a quantitative relationship between Fe^{3+} concentration and fluorescence intensity of compound **1**, the sensing material shows a good linear response ($R^2=0.99$) in the low

收稿日期: 2025-06-11. 网络首发日期: 2025-09-16.

联系人简介: 温哥华, 男, 博士, 讲师, 主要从事功能配位聚合物方面的研究. E-mail: wengehua@sxdzjkj.edu.cn

基金项目: 山西省大学生创新创业训练计划项目(批准号: S202413537003)、山西电子科技学院科研启动经费(批准号: 2023RKJ035)和山西省高等学校科技创新项目(批准号: 2023L447)资助.

Supported by the College Student's Innovation and Entrepreneurship Training Program of Shanxi Province, China(No.S202413537003), Startup Fund of Shanxi University of Electronic Science and Technology, China(No.2023RKJ035) and the Science and Technology Innovation Project of Higher Education Institutions in Shanxi, China(No.2023L447).

concentration range (0—0.04 mmol·L⁻¹) with a low detection limit (3.67×10⁻⁷ mol/L). Therefore, due to its unique molecular structure, good luminescent properties, high water stability, as well as its high selectivity and sensitive quenching response toward Fe³⁺ ions in aqueous solutions, compound **1** demonstrates great potential as a sensing material for the detection of metal ions.

Keywords Uranyl carboxyphosphonate coordination polymer; Luminescence; Fe³⁺; Metal ions detection

配位聚合物(CPs)作为一种金属中心与有机配体通过配位键自组装形成的无机-有机杂化材料,具有高度可设计的结构与多功能性,在固体化学和材料化学领域中占据核心地位. CPs的合成策略依赖于金属-配体间的定向配位作用,不仅可以精准构筑从一维链状到三维框架的周期性网络结构,还可以实现孔道尺寸、表面活性位点及电子结构的精准调控^[1-3]. 这种特性使其在荧光传感、催化、磁性材料及气体吸附等领域展现出显著的应用潜力^[4-6]. 尤其在荧光传感方面,CPs凭借其可调控发光性能和选择性结合位点,在金属离子检测中具有高灵敏度和特异性优势^[7,8].

Fe(III)是一种常见污染物,源于各类工业及人为活动排放至生态系统,其过量存在将对人体健康造成危害. 目前,CPs的Fe³⁺离子传感检测研究主要集中于过渡金属(如Zn²⁺)和稀土金属离子(如Eu³⁺, Tb³⁺)^[9,10],并且通过优化有机配体结构(如引入螯合基团)和金属中心配位环境,实现了对金属离子的高灵敏度与选择性检测. 然而,铜系配位聚合物的相关探索仍显匮乏. 作为铜系元素代表,铀酰离子(UO₂²⁺)具有独特的线性(O=U=O)结构、开放的5f轨道及多样氧化态,使其成键行为和发光性质完全区别于3d/4f金属^[11-14]. 其独特的电子结构和发光特性有可能为高选择性离子检测提供新路径. 由铀酰离子与羧酸/磷酸配体组装形成的铀酰CPs,具有高的稳定性及良好的光致发光性质^[15-18]. 如,Wang等^[19]首次报道了水稳定的铀酰配位聚合物UO₂(C₈H₃O₆N)·DMF,用于Fe³⁺离子检测并展现出高选择性和高灵敏度. 因此,设计兼具高稳定性和强光致发光性能的铀酰CPs能够为离子传感检测提供理想平台. 令人遗憾的是,目前用于Fe³⁺检测的铀酰配位聚合物仅有4例^[19-21]. 因此,迫切需要开发新型铀酰CPs,并通过优化其孔道尺寸或表面活性位点来提升对Fe³⁺的检测性能,同时阐明铀酰CPs中能量转移路径与离子识别机制.

本课题组^[22-24]在前期工作中利用邻羧基苯亚甲基磷酸(2-pmbH₃)与铀酰离子组装,制备了一系列铀酰羧酸磷酸配位聚合物,配体中的磷酸基团(-PO₃H₂)与羧酸基团(-COOH)相比,展现出对铀酰离子(UO₂²⁺)更强的亲和力^[14,24]. 因此,利用其亲和力的差异性,构筑含有未配位羧酸基团的铀酰羧酸磷酸配位聚合物,可实现对Fe³⁺的高性能检测. 本文利用2-pmbH₃配体与铀酰离子制备了一例铀酰羧酸磷酸配位聚合物(UO₂)(2-pmbH₂)₂(**1**),该化合物通过磷酸基团的2个氧原子桥连铀酰离子形成沿一维方向延伸的链状结构,未配位的羧酸基团有序分布在铀酰磷酸链上,并与相邻链上的质子化磷酸氧原子通过氢键相互作用形成超分子网络. 化合物**1**展现出较高的水稳定性(在pH=1~12范围内稳定)和良好的光致发光性能(量子产率QY=14.1%). 通过研究水溶液中低浓度的不同金属离子对化合物**1**荧光强度的影响,发现化合物**1**具有对Fe³⁺离子检测的高灵敏度和选择性,检出限为3.67×10⁻⁷ mol/L. 其检测机理可能是由于化合物**1**中一部分未配位的羧酸基团和磷酸氧原子暴露在外表面形成活性位点,通过静电相互作用促使Fe³⁺离子吸附于样品表面,Fe³⁺与化合物**1**竞争激发光可能是导致其荧光猝灭的主要原因.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

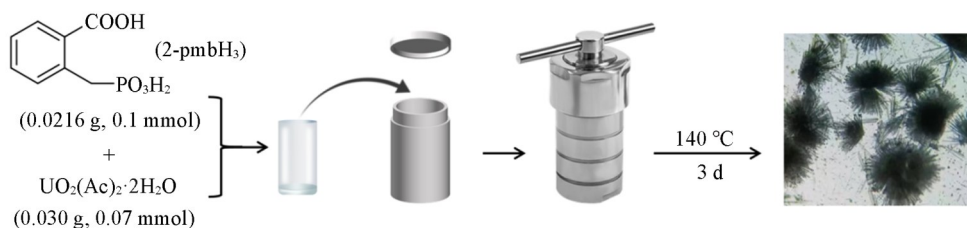
2-pmbH₃配体参照文献^[25]方法合成. 乙酸氧铀二水合物(纯度99%),华威锐科化工有限公司;无水乙醇(分析纯),天津市富宇精细化工有限公司;实验用水为自制超纯水.

粉末X射线衍射(P-XRD)数据采用Bruker D8 ADVANCE型X射线衍射仪(Cu K α 辐射, λ =0.15418 nm, 40 kV, 40 mA)收集5°~50°范围内的数据. 在赛默飞傅里叶变换红外光谱仪(Model NICOLET is10)上进行红外光谱(IR)测试,通过溴化钾压片在400~4000 cm⁻¹范围内测定. C, H元素含量使用

Perkin-Elmer 公司 240C 型元素分析仪测定. 热重(TG)分析使用 Mettler Toledo TGA/DSC 1 仪器在 30~600 °C 范围在氮气流下以 5 °C/min 的加热速率进行测试. 紫外-可见光谱在 PerkinElmer Lambda 950 型紫外-可见分光计上测试. 固体及液体荧光光谱是在荧光分光光度计(型号 F-380)上测量. 超声是在超声波清洗机(型号 JP-040S, 40 kHz, 250 W)中进行, 通过循环水保持温度. 单晶 X 射线衍射测试是在母液中选取合适单晶置于配备 Mo-K α 辐射(波长 $\lambda=0.071073$ nm)的 Bruker D8 Venture 衍射仪上进行数据收集, 测试温度 193 K. 首先使用 Olex2 软件中的 XT 模块完成晶体结构初步解析^[26], 随后采用固有相位法构建结构解析程序框架, 并通过 SHELXL 程序进行结构参数优化^[27]; 最后利用最小二乘法设计精修方案, 完成结构精修. 化合物 **1** 的晶体学参数列于表 S1 (CCDC No. 2476529). 采用蔡司 Sigma 300 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对样品进行形貌分析(电压 10 kV), 并搭配牛津 Xplore 30 能谱仪(EDS)进行表面成分分析.

1.2 实验过程

1.2.1 化合物 (UO₂)(2-pmbH₂)₂(1**) 的合成与表征** 化合物 **1** 的制备过程如 Scheme 1 所示. 将 2-pmbH₃ (0.0216 g, 0.1 mmol), UO₂(Ac)₂·2H₂O (0.030 g, 0.07 mmol) 和 0.8 mL 水加入 15 mL 敞口瓶内, 再转移至 25 mL 聚四氟乙烯内衬中, 密封至不锈钢反应釜后在烘箱中加热至 140 °C, 反应 3 d 后冷却至室温. 将粗产物用水洗和乙醇洗涤 3 次, 获得纯相的淡黄色针状晶体. 产率为 71% (基于 U). 化学式: C₁₆H₁₆O₁₂P₂U, 元素分析理论值(%): C 27.44; H 2.30; 实验值(%): C 27.60; H 2.42. IR(KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3246(m), 2985(w), 2921(w), 1670(s), 1491(m), 1401(m), 1232(m), 1178(m), 1070(s), 1026(s), 971(s), 929(s), 784(m), 736(m), 655(m), 601(m).



Scheme 1 Preparation procedure of compound **1**

在水溶液离子检测中, 大部分配位聚合物的稳定性不高, 这严重限制了其在实际检测中的应用. 而铀酰磷酸配位聚合物通常具有高稳定性, 这来稳定性来源于铀酰离子与磷酸配体形成的强配位键以及致密的骨架结构, 能够在复杂环境条件下保持结构完整, 这使其成为可靠的检测材料^[13,14]. 首先, 通过化合物 **1** 的 X 射线粉末衍射峰的位置与其单晶结构拟合衍射峰的位置一致, 表明实验合成的样品为纯相[图 1(A)]. 红外光谱数据显示, 1670 cm^{-1} 附近归属于羧酸基团上 C=O 的振动, 1200~950 cm^{-1} 应该归属于磷酸基团的 P—O 和 P=O 振动, 929 cm^{-1} 处的尖峰归属于 U=O 振动(图 S1, 见本文支持信息). 随后, 将化合物 **1** 在不同 pH 值的水溶液中浸泡 24 h 后经离心收集固体用于 PXRD 测试. 结果显示, 化合物 **1** 在 1~12 的宽范围内仍可保持良好的结晶度(图 S2, 见本文支持信息), 这表明化合物 **1** 有潜力应用于实际水体系环境中. 此外, 热重分析显示化合物 **1** 在 150 °C 之前几乎没有重量损失

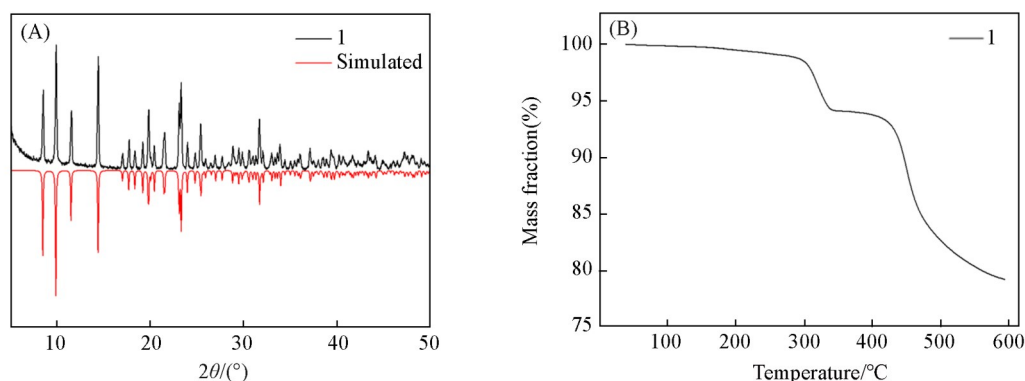


Fig. 1 PXRD patterns of simulated and synthesized sample of compound **1**(A) and TG curves of compound **1**(B)

[图1(B)], 表明其具有良好的热稳定性.

1.2.2 化合物1的荧光传感性能测试 用去离子水配制浓度为1 mmol/L的金属盐溶液 $M(Cl)_x \cdot nH_2O$ ($M=Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Sr^{2+}, V^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$)作为储备液. 将化合物1研磨后分散于去离子水中(1 mg/mL), 超声处理2 h确保均匀分散(40 kHz, 250 W), 静置1 h仍可观察到明显的丁达尔效应(图S3, 见本文支持信息). 然后测试其荧光光谱(在315 nm激发).

2 结果与讨论

2.1 化合物1的结构

化合物1以三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群结晶(表S1, 见本文支持信息), 其不对称单元包含半个铀酰离子(UO_2^{2+})和1个2-pmbH²⁻配体[图2(A)]. 中心铀原子(U1)呈现六配位八面体构型, 在其配位环境中, 轴向位置由2个氧原子(O4, O4C)占据, 为典型的O=U=O线性结构, 赤道平面由4个磷酸氧原子(O2A, O2B, O3, O3C)占据, 形成了较少见的铀酰四角双锥体. U—O键长在0.2304~0.2340 nm范围内(表S2, 见本文支持信息), 与六配位 UO_2^{2+} 结构报道的距离相当^[28]. 2-pmbH²⁻配体通过磷酸氧原子O2和O3桥联2个U1原子, 而O1未参与配位, 羧基团上的氧原子O6同样未参与配位, O5因质子化而游离. 在化合物1中, 铀酰四角双锥体与通过磷酸基团连接沿*a*轴延伸形成一维链状结构[图2(B)], 相邻链之间通过质子化的磷酸氧(O1)和羧酸氧(O5)原子产生的氢键相互作用(O1—H1···O6; 0.176 nm, O5—H5···O2; 0.208 nm)形成层(表S3, 见本文支持信息)[图2(C)], 层与层之间通过弱的C—H···O(C6—H6···O3; 0.258 nm)相互作用组装成三维超分子结构[图2(D)].

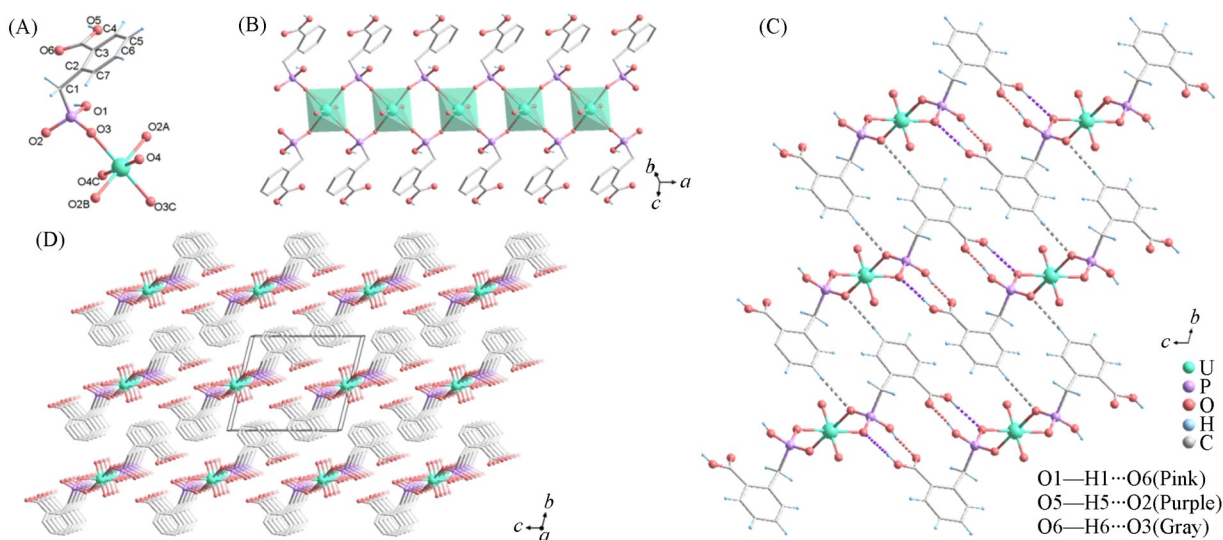


Fig. 2 Structure unit of compound 1(A), 1D chain structure of compound 1(B), hydrogen bonding interaction of compound 1(C) and 3D supermolecular structure of compound 1(D)

Symmetric codes for compound 1: A: 1+x, y, z; B: 1-x, 2-y, -z; C: 2-x, 2-y, -z.

2.2 化合物1的发光性质

从漫反射光谱通过方程式 $F(R)=(1-R)^2/2R$ 转换得到 $UO_2(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 和化合物1的紫外-可见吸收光谱(图S4, 见本文支撑信息). 化合物1显示出以大约315 nm为中心的宽带, 这归属于从赤道面上配位的供体原子到铀酰中心的配体-金属电荷转移(LMCT)跃迁, 以及以约410 nm为中心的宽带, 则归属于Laporte禁阻的 $O_{y1} \rightarrow U$ LMCT跃迁, 与铀酰配位聚合物典型的振动精细结构相关^[29]. 铀酰配位聚合物通常在绿色光谱区域呈现特征性发光, 即在450~650 nm范围内可观察到五指或六指形状的发射峰, 这源于铀酰离子最低未占据分子轨道(LUMO)与最高占据分子轨道(HOMO)间的电子跃迁, 可归属于 $S_{11}-S_{00}$ 和 $S_{10}-S_{0v}$ ($v=0-4$)的能级跃迁过程^[30]. 当然并不是所有的铀酰磷酸配位聚合物都具有典型的铀酰特征发光行为, 这与铀酰离子的配位模式和聚合方式等因素有关^[31]. 对于化合物1, 在315 nm激发下

其发光光谱表现出典型的铀酰 $O_{y1} \rightarrow U$ 发射的振动精细结构, 在 484, 501, 524, 548 和 574 nm 处有 5 个振动带 [图 3(A)], 归属于电子和振动跃迁 $S_{11} \rightarrow S_{00}$ 和 $S_{10} \rightarrow S_{0\nu}$ ($\nu=0-3$), 相应的 CIE 坐标位于 (0.200, 0.661) [图 3(B)]. 将其光谱图与 $UO_2(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 进行比较发现, 化合物 **1** 的发射峰位置均红移了 8~10 nm (图 S5, 见本文支撑信息). 值得注意的是, 化合物 **1** 在室温下能够发射明显的绿光 [图 3(C)], 其量子产率 $QY=14.1\%$, 表明该材料具有良好的光致发光性质. 这些数据为化合物 **1** 对水溶液中 Fe^{3+} 的荧光传感检测研究提供了先决条件.

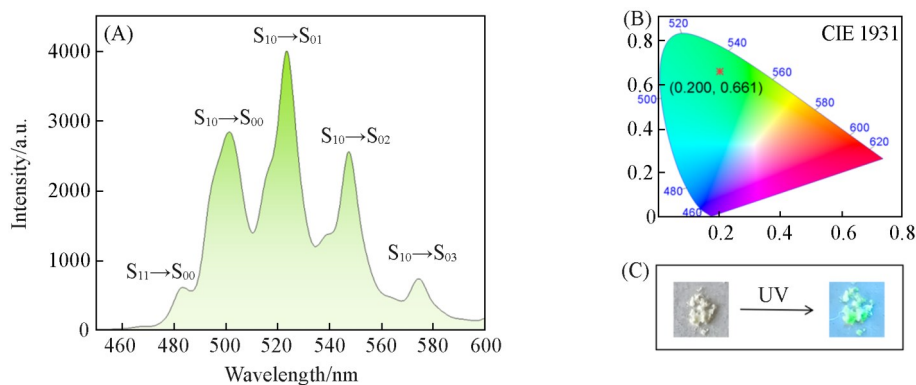


Fig. 3 Photoluminescence spectra of compound **1** at 315 nm excitation(A), the color coordinates of compound **1**(B) and the digital images of compound **1** under 365 nm irradiation(C)

2.3 化合物 **1** 对金属离子的荧光传感检测

基于化合物 **1** 优异的稳定性与荧光特性, 系统评估了其对 13 种金属离子的识别能力. 相同实验条件下, 将化合物 **1** 的粉末分散到 2 mL 含有 $M(Cl)_x \cdot nH_2O$ ($M=Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Sr^{2+}, V^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$) 的 $1 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ 金属盐溶液中, 超声处理 2 h 确保均匀分散 (40 kHz, 250 W), 以 2 mL 去离子水作为空白用于比较. 静置 1 h 后测试荧光光谱 (在 315 nm 激发). 如 [图 4(A)] 所示, 在 450~600 nm 范围内, 所有的发光光谱展现出相同的铀酰离子特征发射峰, 没有观察到明显的峰位移或形状转变. 对实验结果进一步分析发现, 将化合物 **1** 加入金属离子 ($Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, V^{3+}, Al^{3+}$) 盐溶液后的最强波长处发光强度的变化程度较小, 加入 Sr^{2+}, Mn^{2+} 离子溶液后荧光强度有一定程度的降低, 而加入 Fe^{3+} 离子溶液后化合物 **1** 的荧光强度发生急剧降低, 荧光几乎完全猝灭, 表明化合物 **1** 对 Fe^{3+} 离子的选择性远高于其它金属阳离子 [图 4(B)].

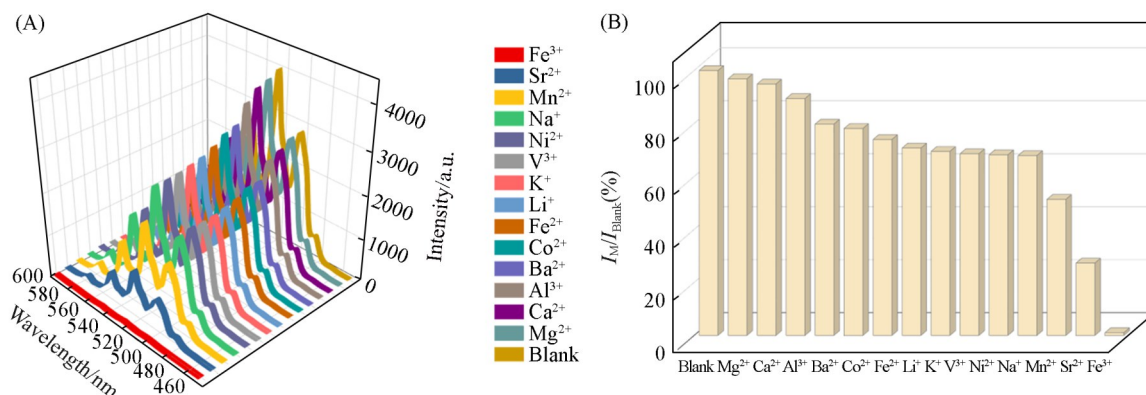


Fig. 4 Fluorescence spectra of compound **1** in different metal ion solutions(A) and the relative fluorescence intensities(524 nm) of compound **1** in aqueous solutions of different metal ions(B)

为了进一步研究 Fe^{3+} 的浓度与化合物 **1** 荧光强度的定量关系, 滴加 Fe^{3+} 溶液 (0~300 μL , 初始浓度为 1 mmol/L) 分别至 2 mL 化合物 **1** 的分散液中. 有趣的是, 如 [图 5(A)] 所示, 增加 Fe^{3+} 浓度导致化合物 **1** 发光强度急剧下降, 直到发射几乎完全猝灭. 当 Fe^{3+} 浓度为 0.05 mmol/L 时, 524 nm 处最强位置峰的发光强度下降约 71.97%; 当 Fe^{3+} 浓度为 0.15 mmol/L 时, 发光强度下降约 97.10%, 几乎完全猝灭,

猝灭效率发生率>95%，该结果表明化合物 **1** 在检测水溶液中低浓度的 Fe^{3+} 离子上具有显著的选择性。采用 Stern-Volmer 方程 $I_0/I - 1 = K_{sv}c$ 来考察 Fe^{3+} 对化合物 **1** 荧光的猝灭程度^[32,33]，其中 I_0 为化合物 **1** 在水溶液中的最大发射峰强度 ($\lambda_{em}=524 \text{ nm}$)， I 为加入 Fe^{3+} 后的实时荧光强度， c 为加入 Fe^{3+} 的浓度 (mmol/L)， K_{sv} 为根据公式所得线性关系中的斜率。如[图 5(B)]所示，在低浓度 (0~0.04 mmol/L) 区间内，化合物 **1** 的荧光猝灭效率 ($I_0/I - 1$) 与 Fe^{3+} 浓度呈现较高的线性相关性 ($R^2=0.99$)，这一现象符合 Stern-Volmer 方程在低浓度下的典型行为，即荧光猝灭主要呈现动态猝灭特征。然而，在该浓度范围内并未观察到完全猝灭现象，这表明猝灭过程可能涉及多种机制的协同作用。化合物 **1** 的 K_{sv} 值为 $4.11 \times 10^4 \text{ L/mol}$ ，检测限 (LOD) 为 $3.67 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ (计算方法见本文支撑信息)，表明对 Fe^{3+} 具有高的灵敏度。值得一提的是，化合物 **1** 在对 Fe^{3+} 检测的性能方面已超越多种过渡金属和镧系 CPs (表 S4，见本文支撑信息)。通过对不同金属离子的荧光传感检测结果表明，化合物 **1** 能够在水溶液中高选择性、高灵敏度检测低浓度的 Fe^{3+} 。经过 3 次水洗超声并离心处理后，其荧光强度仍可恢复到原始样品的 93%，证明化合物 **1** 检测 Fe^{3+} 离子具有良好的循环稳定性 (图 S9，见本文支撑信息)。

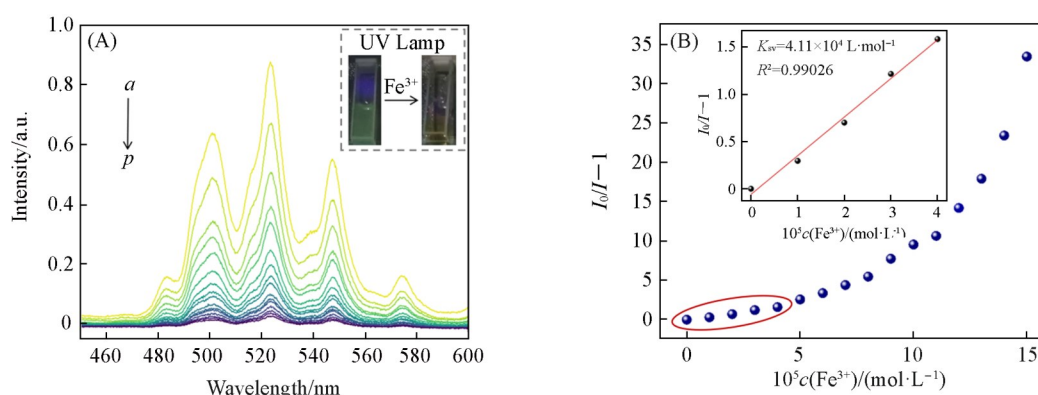


Fig. 5 Emission spectra of compound **1** with different concentrations ($a \rightarrow p$: 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300 μL) of Fe^{3+} solution (A) and fluorescence Stern-Volmer equation and the linear relationship of $I_0/I - 1$ with Fe^{3+} concentration (B)

Inset in (A): corresponding luminescence photograph of compound **1** immersed in Fe^{3+} solution; Inset of (B): partly enlarge picture.

2.4 传感机理

一般来讲，金属离子引起配位聚合物发光猝灭可能有 3 个原因，包括骨架结构的坍塌、阳离子交换、配位聚合物与吸附离子之间的竞争光子吸收^[34,35]。在这种情况下，很明显 UO_2^{2+} 发光的猝灭不是由结构的分解或阳离子交换过程引起的。由于 Fe^{3+} 的 UV/Vis 光谱吸收带与 UO_2^{2+} 的激发光谱有很大的重叠^[19-21]，铀酰配位聚合物会与 Fe^{3+} 竞争激发光，这种竞争性能量吸收通常会导致铀酰配位聚合物的发光强度减弱甚至猝灭。为了理解化合物 **1** 与 Fe^{3+} 离子之间的相互作用，进行了 EDS mapping 实验。如图 6(A) 所示，结果表明 Fe^{3+} 离子在化合物 **1** 表面上成功吸附且均匀分布 (图 S10，见本文支撑信息)。

此外，通过 PXRD 和 IR 对其相互作用进行分析。一方面，化合物 **1** 的链上悬挂了排列有序的质子化羧酸基团和磷酸氧原子，尽管之间存在氢键相互作用，但暴露到表面后有可能作为潜在的活性位点与 Fe^{3+} 作用。因此，需要对 Fe^{3+} 与化合物 **1** 之间的相互作用进行分析。与化合物 **1** 的 PXRD 图相比，用 Fe^{3+} 离子溶液超声处理后收集样品的 XRD 图中位于 9.82° 处的 (010) 晶面衍射峰变为 2 个峰，分别位于 9.43° 和 9.82° [图 6(A)]，即 (010) 晶面衍射峰向低角度移动，表明有一部分的 (010) 晶面间距轻微增大，而其它衍射峰基本没有变化，这可能是由于 Fe^{3+} 离子与超声协同作用可能选择性影响 (010) 晶面的结构。与化合物 **1** 的 IR 图相比 [图 6(B)]，羧酸的羰基振动峰没有变化，可以明确排除 Fe^{3+} 与羧酸羰基氧的直接配位。位于 3256 cm^{-1} 处吸收峰通常对应于氢键缔合的 O—H 键，而位于 3351 cm^{-1} 处吸收峰应该是对应于游离的 O—H 键，这应该是由化合物 **1** 的样品在 Fe^{3+} 离子溶液中超声，使晶体剥离破坏了部分缔合氢键所致。位于 1401 cm^{-1} 处的羧酸 O—H 的弯曲振动的单峰变为 2 个峰 (1385 和 1401 cm^{-1}) 同

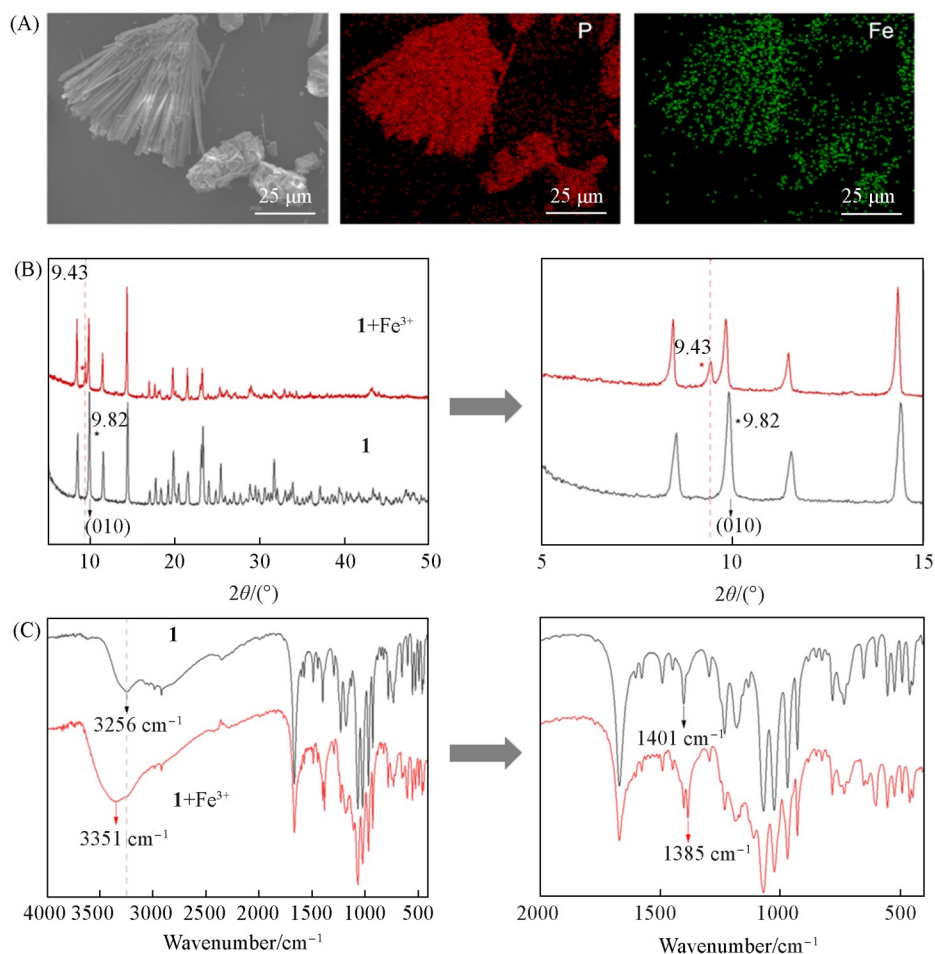
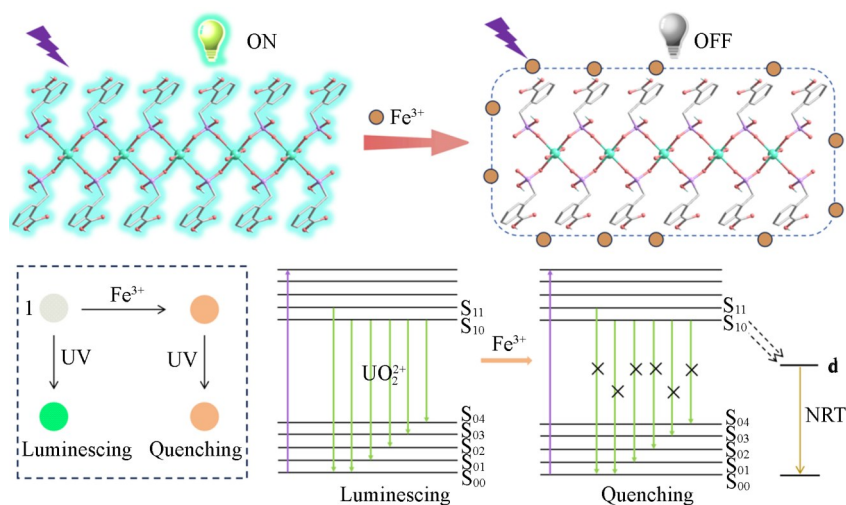


Fig. 6 SEM images and P, Fe elements EDS mapping of compound 1(A), PXRD patterns of compound 1 before and after soaked in the Fe³⁺ solutions(B) and IR spectra of compound 1 before and after soaked in the Fe³⁺ solutions(C)

样表明部分缩合羧酸氢键发生了变化. 此外, 位于 1133 cm⁻¹ 处的吸收峰移动至 1113 cm⁻¹, 即向低波数方向移动了 20 cm⁻¹ (红移), 表明部分缩合磷酸氢键发生了变化, 且相互作用是增强的. 而且样品在 Fe³⁺ 离子溶液中超声后, 其颜色由淡黄色变为深黄色且发光猝灭, 且猝灭后的样品通过多次水洗超声和离心能够恢复发光. 以上现象表明, 可能是由于化合物 1 的样品在 Fe³⁺ 离子溶液中超声过程中暴露了一部分未配位羧酸和磷酸基团缩合的氢键形成活性位点, 促使 Fe³⁺ 离子作用在样品表面, 即 Fe³⁺ 离子与化合物 1 之间通过静电相互作用表现出弱的相互作用.

由于化合物 1 的链骨架结构是电中性且不是多孔的, 所以大部分吸附的 Fe³⁺ 应该主要聚集在样品外表面上, 所以这种发光动力学应该直接与 Fe³⁺ 阳离子在化合物 1 上的吸附有关. 因此, 可以将其作为 Fe³⁺ 浓度函数的发光猝灭比 [由 $(I_0 - I)/I_0$ (%) 表示] 验证发光动力学^[19], 通过朗缪尔模型的拟合 ($R^2 = 0.998$) (图 S8, 见本文支撑信息) 进行了证明, 然后将模拟方程进行数学转化得到 Fe³⁺ 浓度与 $c/[(I_0 - I)/I_0]$ (c 为 Fe³⁺ 浓度) 的线性关系式 ($R^2 = 0.997$) (图 S8 插图, 见本文支撑信息). 显然, 发光动力学主要与 Fe³⁺ 离子和化合物 1 的表面相互作用有关. 同时, Fe³⁺ 的吸收带与化合物 1 的激发光谱有重叠, 也表明存在 Fe³⁺ 对化合物 1 激发能的竞争性吸收^[21]. 另一方面可能是铈酰离子到三价铁离子的电子转移导致铈酰离子的特征五指发射峰消失. 由于 Fe³⁺ 的 3d⁵ 外层电子构型具有 5 个半充满分子轨道, 可以接收化合物 1 中铈酰离子激发态电子的跃迁 [Scheme 2(B)], 所以电子转移理论也可能是化合物 1 选择性检测 Fe³⁺ 的原因之一. 基于以上分析, 化合物 1 的发光猝灭主要是由于 Fe³⁺ 吸附在化合物 1 表面而引起的, Fe³⁺ 竞争激发光和电子转移理论可能是化合物 1 发光猝灭的原因.



Scheme 2 Schematic diagram of the interaction between Fe³⁺ and compound 1(A) and orbital electron transfer from UO₂²⁺ to Fe³⁺, inducing non-radiative transition(NRT) and corresponding schematic diagram of luminescence quenching(B)

3 结 论

制备了一种羧酸基团修饰的一维铀酰磷酸配位聚合物(UO₂)(2-pmbH₂)₂(**1**), 其具有高水稳定性和良好的荧光性质, 能够在水溶液中对 Fe³⁺ 离子展现出良好的选择性和灵敏的猝灭特性. 本研究基于铀酰磷酸配位聚合物构建了对 Fe³⁺ 具有高灵敏度和高选择性的荧光传感平台. 此外, 所揭示的离子传感机理可以为铀酰配位聚合物的光物理行为研究提供重要模型, 对开发其它高性能离子检测材料也具有潜在的参考意义.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20250165>.

参 考 文 献

- [1] Boone M., Artizzu F., Goura J., Mara D., Deun R. V., D'hooghe M., *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, *501*, 215525
- [2] Givaja G., Amo-Ochoa P., Gómez-García C. J., Zamora F., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 115—147
- [3] Lippi M., Cametti M., *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *430*, 213661
- [4] Liu D. M., Su Y. J., Li S. S., Xu Q. W., Li X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, *41*(2), 253—261(刘东枚, 苏雅静, 李姗姗, 许奇炜, 李夏. 高等学校化学学报, **2020**, *41*(2), 253—261)
- [5] Tao H., Ji C., Zhang J., Yin Y., Jia W., Jiang X., Xu J., Yang Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(3), 499—507
- [6] Liu J. Q., Luo Z. D., Pan Y., Singh A. K., Trivedi M., Kumar A., *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, *406*, 213145
- [7] Razavi S. A. A., Morsali A., *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, *415*, 213299
- [8] Lu X., Jayakumar K., Wen Y., Hojjati-Najafabadi A., Duan X., Xu J., *Microchim Acta*, **2024**, *191*, 58
- [9] Panda S. K., Mishrat S., Singh A. K., *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 7139—7155
- [10] Lu P., Zhang S. P., Zhang P., Ni A., *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2025**, *41*(5), 959—968(路平平, 张佩佩, 张树光, 倪爱云. 无机化学学报, **2025**, *41*(5), 959—968)
- [11] Natrajan L. S., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *256*, 1583—1603
- [12] Andrews M. B., Cahill C. L., *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 1121—1136
- [13] Liu Z., Han C., Tan W., Jia J., Zheng T., *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2023**, *8*, 146—150
- [14] Zheng T., Tan W., Zheng L. M., *Acc. Chem. Res.*, **2024**, *57*, 2973—2984
- [15] Che G., Yang W., Wang C., Li M., Li X., Fu Y., Pan Q., *Anal. Chim. Acta*, **2023**, *1265*, 341327
- [16] Xiao Y., You Z. X., Guan Q. L., Sun L. X., Xing Y. H., Bai F. Y., *Chem. Commun.*, **2023**, *59*, 9501
- [17] Che G., Gu D., Yang W., Li M., Pan Q., *Cryst. Growth Des.*, **2022**, *22*, 1984—1990
- [18] Lv P., Liu N., Mao S. B., Li W. Y., Fu Y., Xu W., *Dyes Pigm.*, **2023**, *210*, 111005
- [19] Liu W., Xie J., Zhang L., Silver M. A., Wang S., *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 649—653
- [20] Liang L. L., Zhang R. L., Zhao J. S., *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 7980—7990
- [21] Wang L., Xu W., Li W. Y., Xie M., Zheng Y. Q., *Chem. Asian J.*, **2019**, *14*, 4246—4254

- [22] Wen G. H., Zou Q., Huang X. D., Zhang K., Bao S. S., Zheng L. M., *Polyhedron*, **2021**, *205*, 115327
- [23] Wen G. H., Wen D., Chen X. M., Ma X. F., Weng G. G., Wei Y. F., Bao S. S., Xie X. J., Hu S. X., Zheng L. M., *Acta Chim. Sinica*, **2023**, *81*, 1311—1317(温哥华, 温都日娜, 陈秀梅, 麻秀芳, 翁果果, 韦依凡, 鲍松松, 谢小吉, 胡淑贤, 郑丽敏. 化学学报. **2023**, *81*, 1311—1317)
- [24] Wen G. H., Chen X., Xu K., Xie X., Bao S. S., Zheng L. M., *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 17129—17139
- [25] Srivastava A., Mohana R., Dumpala R., Kumar., Kumar R., Rawat N., *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*(39), 15452—15462
- [26] Yang X. J., Ren M., Bao S. S., Hoshino N., Akutagawa T., Zheng L. M., *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 3979
- [27] Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H., *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, *42*, 339—341
- [28] Sheldrick G., *Acta Crystallogr.*, **2015**, *71*, 3—8
- [29] Wen G. H., Zou Q., Xu K., Huang X. D., Bao S. S., Chen X. T., Ouyang Z., Wang Z., Zheng L. M., *Chem. Eur. J.*, **2022**, e20220721
- [30] Ji J., Qi C., Zhao H., Yan X., Chai Z., Wang S., Zheng T., *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*, 16794—16804
- [31] Yang W., Lv P., Li J., Jin X., Yang Ke., Dai H., Xu W., *Cryst. Growth Des.*, **2024**, *24*, 9133—9145
- [32] Hou X., Tang S. Fu., *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 1869—1876
- [33] Tan W., Miao X., Li Y., Zhang M., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(6), 1227—1232
- [34] Liu L., Chen X. L., Cai M., Yan R. K., Cui H. L., Yang H., Wang J. J., *Chin. Chem. Lett.*, **2023**, *34*, 108411
- [35] Wang D., Li W., Li G., Hua J., Liu Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(1), 119—126

(Ed.: F, K)