金属锰(II)配合物的合成及高选择性检测硝基化合物的性质

陈敏敏, 严文艳, 李红喜*, 郎建平*

苏州大学材料与化学化工学部, 苏州 215123

* 联系人, E-mail: lihx@suda.edu.cn; jplang@suda.edu.cn

2015-12-21 收稿, 2016-01-25 修回, 2016-01-26 接受, 2016-03-14 网络版发表

国家自然科学基金(21373142, 21531006)资助

摘要 在室温扩散或溶剂热条件下, $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 N,N' -二氧-4,4'-联吡啶(BPNO)分别与1,4-萘二酸(1,4- H_2NDC)或5-氨基间苯二甲酸($\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$)反应, 分离得到3个配位聚合物 $[\text{Mn}_2(1,4\text{-NDC})_2(\text{BPNO})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{BPNO})_3]_n$ (**1**), $[\text{Mn}_2(\text{BPNO})(1,4\text{-NDC})_2 \cdot \text{MeOH}]_n$ (**2**)和 $[\text{Mn}_2(\text{NH}_2\text{-BDC})_2(\text{BPNO})(\text{DMF})_2]_n$ (**3**). 对这些化合物进行了红外、元素分析、热重、粉末X射线衍射、单晶X射线衍射等表征. 其中, 化合物**3**在乙腈溶液中有着较好的稳定性和良好的荧光性质, 可用来检测硝基类芳香化合物, 它对检测2,4-DNP有着很高的选择性, 并可循环使用.

关键词 锰化合物, 配位聚合物, 晶体结构, 合成, 硝基化合物的检测

硝基类化合物作为环境污染物和潜在的爆炸物而备受人们关注^[1~3]. 目前, 检测硝基类化合物的主要方法依赖于受过训练的防爆犬或精密的仪器设备如气质联用色谱仪、表面增强拉曼光谱仪等^[4,5]. 这些检测费用昂贵、操作繁琐. 而基于荧光淬灭的探针法具有快速、高效、灵敏、操作简单等特点^[6]. 近年来, 结构新颖多样的配位聚合物可通过调节金属离子、有机配体、分子骨架进而调控其荧光性质, 配位聚合物已开始应用于高效检测痕量硝基类化合物^[7,8]. 因此, 设计合成一种性质稳定、对检测硝基类化合物选择性高的配位聚合物材料尤为重要. 本文选取 N,N' -二氧-4,4'-联吡啶(BPNO)配体和1,4-萘二酸或5-氨基间苯二甲酸($\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$)与 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在室温扩散或溶剂热反应条件下得到了3个配位聚合物 $[\text{Mn}_2(1,4\text{-NDC})_2(\text{BPNO})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{BPNO})_3]_n$ (**1**), $[\text{Mn}_2(\text{BPNO})(1,4\text{-NDC})_2 \cdot \text{MeOH}]_n$ (**2**)和 $[\text{Mn}_2(\text{NH}_2\text{-BDC})_2(\text{BPNO})(\text{DMF})_2]_n$ (**3**). 其中化合物**3**在乙腈中有着较好的稳定

性和良好的荧光性质, 可高效地检测乙腈中痕量硝基类化合物.

1 实验

(i) 仪器与试剂. 配体BPNO按文献[9]方法合成, 其他试剂均为分析纯试剂, 未经进一步纯化. 元素分析数据在EA1110-CHNO-S型Carlo-Erba元素分析仪测定; 红外光谱在Varian 1000型FT-IR光谱仪($400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$), KBr压片获得; PXRD是利用PANalytical X'Pert PRO MPD(PW3040/60) X射线多晶衍射仪分析测试后得到; 热稳定性由Perkin-Elmer TGA-7热重分析仪在升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气流量为 $100\text{ cm}^3/\text{min}$ 的情况下测得; 荧光光谱在Perkin-Elmer LS55荧光分光光度计上或者是在Varian Cary Eclipse荧光分光光度计上测得.

(ii) 配合物的合成. 配合物**1**的合成: 将BPNO (28 mg, 0.15 mmol)和1,4-萘二酸(32 mg, 0.15 mmol)

引用格式: 陈敏敏, 严文艳, 李红喜, 等. 金属锰(II)配合物的合成及高选择性检测硝基化合物的性质. 科学通报, 2016, 61: 1790~1796

Chen M M, Yan W Y, Li H X, et al. Coordination polymers based on Mn(II) and BPNO with selective and recyclable sensing of nitroaromatics (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 1790~1796, doi: 10.1360/N972015-01410

溶于1 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和0.1 mL稀HNO₃(0.1mol/L),并置于试管底部,缓冲层用0.5 mL DMF;然后再缓慢滴加Mn(OAc)₂·4H₂O(50 mg, 0.2 mmol)的DMF溶液,上层用10 mL的无水乙醚覆盖,密封静置一周,得到粉红色的块状晶体**1**,过滤收集晶体,用乙醚洗涤,空气中干燥.产率:28 mg, 60%(由BPNO计算得到);元素分析(C₃₇H₃₂N₅O₁₂Mn),理论值(%):C, 56.00;H, 4.06;N, 8.82;实测值(%):C, 55.12;H, 4.03;N, 8.77. IR(KBr压片, cm⁻¹): 1562(s), 1472(s), 1405(m), 1384(w), 1364(m), 1244(s), 1175(m), 1026(m), 839(m), 800(m), 755(w), 549(m), 537(m), 511(m).

配合物**2**的合成:将BPNO(28 mg, 0.15 mmol)、1,4-H₂NDC(32 mg, 0.15 mmol)和Mn(OAc)₂·4H₂O(50 mg, 0.2 mmol)、2 mL MeOH和稀HNO₃(0.1mol/L, 0.1 mL)加入耐热的玻璃管中,密封后放入烘箱中,在120℃下反应16 h后以每5℃/h的速度缓慢降温至室温.得到橙色针状晶体**2**,过滤收集晶体,用乙醚洗涤,空气中干燥.产率:48 mg, 85%(由1,4-H₂NDC计算得到);元素分析(C₃₅H₂₄N₂O₁₁Mn₂):理论值(%):C, 55.43;H, 3.19;N, 3.69;实测值(%):C, 55.32;H, 3.13;N, 3.75. IR(KBr压片, cm⁻¹): 3398(m), 1561(s), 1509(w), 1474(m), 1460(s), 1408(m), 1385(w), 1367(s), 1260(w), 1215(m), 1182(m), 836(m), 792(m), 591(w), 570(w), 565(w).

配合物**3**的合成:**3**的合成方法与**2**类似,只是把1,4-H₂NDC换成NH₂-H₂BDC(36 mg, 0.2 mmol)并在稀NaOH(0.1 mol/L, 0.1 mL)和2 mL DMF条件下反应.产率:26 mg, 32%(由BPNO计算得到);元素分析(C₁₆H₁₅N₃O₆Mn):理论值(%):C, 48.01;H, 3.78;N, 10.50;实测值(%):C, 48.12;H, 3.63;N, 10.45. IR(KBr压片, cm⁻¹): 3433(s), 3345(s), 1674(s), 1572(m), 1540(m), 1472(m), 1429(m), 1384(s), 1325(w), 1220(m), 1177(m), 1108(m), 1033(w), 833(m), 789(m), 725(m), 672(m), 550(m).

(iii) 晶体结构的测定.衍射使用的晶体直接从上面合成的晶体中挑选.选用大小合适的晶体在Bruker APEX-II CC(**1**), Agilent Xcalibur(**2**)或Rigaku Mercury CCD X-ray(**3**)衍射仪上收集数据,采用经石墨单色器单色化的Mo K α 辐射($\lambda=0.71070\text{\AA}$),液氮冷却到223 K(**1**和**3**)或262 K(**2**), ω 扫描模式.用CrysAlisPro(Agilent Technologies, Ver. 1.171.35.21, 2012)和Bruker SAINT对基于可观测点获得的晶胞参

数进行精修,用Crystalstructure(Rigaku and MSC, version 3.60, 2004)程序还原,衍射数据经 L_p 因子和吸收校正,均用直接法(SHELXS-97)解出^[10,11],随后用数轮差值Fourier合成法确定了全部非氢原子的坐标,继而基于 F^2 用全矩阵最小二乘法对所有非氢原子进行各向异性温度因子修正.

氢原子坐标均通过理论方法加入,并采用各向同性温度因子进行修正.其键长为C-H=0.98 Å(亚甲基), C-H=0.97 Å(甲基), C-H=0.94 Å(芳环),热因子为 $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ (亚甲基), $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ (甲基), $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ (芳环).所有计算均采用SHELXTL-97程序包在PC机上进行.**1**中的水O9原子和**2**中甲醇O11原子没有加氢.**1~3**相关的结晶学数据和精修结果列于表S1中.部分键长键角数据列于表S2中.其晶体学信息文件可以从剑桥晶体学数据库(www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)获得,号码为CCDC 1441931-1441933.

2 结果与讨论

2.1 合成讨论

在稀HNO₃存在的条件下,Mn(OAc)₂·4H₂O与BPNO和1,4-H₂NDC在DMF中室温扩散反应,分离得到粉红色晶体**1**,产率为60%.而Mn(OAc)₂·4H₂O与BPNO和1,4-H₂NDC在甲醇中溶剂热反应,高产率(85%)地得到橙色晶体**2**.由此可见,反应温度对于**1**和**2**的形成和结构起着决定性作用.与**2**同样的反应条件下,将1,4-H₂NDC改为NH₂-H₂BDC,与Mn(OAc)₂·4H₂O和BPNO在DMF中溶剂热反应,得到红色晶体**3**,产率只有32%.尝试了更高的温度(如170℃)以及不同的pH,都不能提高**3**的产率.

化合物**1~3**均对空气稳定,不溶于常见的有机溶剂如乙腈、甲醇、四氢呋喃、甲苯和二氯甲烷.其元素分析与化学式相符.在**1~3**的红外光谱中,1385或1384 cm⁻¹处中等强度的峰为BPNO分子上的N-O的伸缩振动.在**3**中的3433 cm⁻¹处的峰是配位NH₂-BDC上的N-H的伸缩振动.**1~3**的结构进一步通过X射线单晶衍射得到证实.**1~3**的X射线粉末衍射图谱分别与由单晶衍射数据模拟出的图谱一致,说明**1~3**的宏量样品中没有其他杂质(图S1),样品是纯相.热重分析显示,**1**和**2**在20~120℃之间分别失重7.5%和3.8%,相当于失去晶格中配位的水分子或甲醇溶剂分子(理

论值分别为6.8%和4.49%)(图S2). 随着温度的升高继续分解, 最后**1~3**的剩余率分别为11.1%, 17.8%和21.3%, 经计算, 最终残渣分别为 MnO_2 (**1**, 理论值10.9%; **3**, 理论值21.4%) 和 MnO (**2**, 理论值18.7%). **1~3**分别在250°C (**1**)、350°C (**2**)和290°C (**3**)温度内保持晶体结构不变, 表明**1~3**的热稳定性较高.

2.2 晶体结构

(i) 化合物**1**的晶体结构. 化合物**1**属于三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群, 其不对称单元包含半个 $\text{Mn}_2(\text{1,4-NDC})_2(\text{BPNO})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{BPNO})_3$ 分子. 每个Mn原子同时与2个1,4-NDC中的2个O原子、3个水分子和1个BPNO中的1个O原子配位, 形成了一个扭曲的八面体配位构型(图1). 1,4-NDC两端的羧酸分别连接2个相邻的 $[\text{Mn}(\text{BPNO})(\text{H}_2\text{O})_3]$ 单元, 形成一维链 $[\text{Mn}(\text{1,4-NDC})(\text{BPNO})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (图1). 1,4-NDC配体采用 $\mu\text{-}\eta^1, \eta^1$ 配位

方式. 链与链之间又通过BPNO上苯环的 $\pi\text{-}\pi$ 作用将游离的BPNO连接在一起, 形成三维结构(图S3).

(ii) 化合物**2**的晶体结构. 化合物**2**属于单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群, 中心Mn原子同时与2个BPNO上的2个氧原子和4个1,4-萘二酸上的4个氧原子配位, 形成扭曲的八面体配位环境(图2(a)). 1,4-NDC配体采用 $\mu\text{-}\eta^1, \eta^1$ 配位方式. Mn(II)原子通过BPNO和1,4-萘二酸配体桥连形成一维结构(图S4(a)), 链与链之间通过BPNO连接, 形成平面二维结构(图S4(b)), 平面二维结构又通过1,4-萘二酸配体桥连形成三维网络结构(图2(b)).

(iii) 化合物**3**的晶体结构. 化合物**3**属于三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群. 在**3**中, $\text{NH}_2\text{-BDC}$ 配体采用 $\mu_3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1, \eta^1$ 配位方式. 六配位的Mn(II)分别与3个来自 $\text{NH}_2\text{-BDC}$ 中的4个氧原子、1个BPNO上的1个氧原子和一个来自DMF上的氧原子配位(图3(a)). $[\text{Mn}(\text{DMF})]$ 单元通过

图1 化合物**1**一维链结构. 氢原子和游离的BPNO配体未标示. 对称操作码: (A) $x+1, y, z$

Figure 1 View of a section of the chain of **1**. All H atoms and BPNO ligands are omitted for clarity. Symmetry codes: (A) $x+1, y, z$

图2 (a) 化合物**2**中Mn(II)配位环境; (b) 化合物**2**的三维示意图. 氢原子和游离的MeOH分子未标示. 对称操作码: (A) $x, -y+1/2, z-1/2$; (B) $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; (C) $x, -y+3/2, z+1/2$

Figure 2 (a) View of the coordination environment of the Mn(II) atom in **2**; (b) view of the 3D network of **2**. All H atoms and MeOH molecules are omitted for clarity. Symmetry codes: (A) $x, -y+1/2, z-1/2$; (B) $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; (C) $x, -y+3/2, z+1/2$

图3 (a) 化合物3中Mn(II)配位环境; (b) 化合物3的二维示意图。氢原子未标示。对称操作码: (A) $-x+1, -y+1, -z+1$; (B) $x, y+1, z$; (C) $2-x, 1-y, 1-z$

Figure 3 (a) View of the coordination environment of the Mn(II) atom in **3**; (b) view of the 2D network of **3**. All H atoms are omitted for clarity. Symmetry codes: (A) $-x+1, -y+1, -z+1$; (B) $x, y+1, z$; (C) $2-x, 1-y, 1-z$

NH₂-BDC的羧酸桥连, 形成一维链, 链与链通过BPNO连接, 形成二维网状结构(图3(b)).

2.3 化合物的固体荧光性质及化合物3的荧光检测硝基类芳香化合物

如图4所示, 用波长为398 nm光激发配体BPNO, 在472 nm处发射荧光, 源于 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁^[12]. **1**和**3**分别被波长为327和370 nm的光激发, 它们均有很强的荧光发射, 其最大发射波长分别为467和507 nm, 而**2**并没有荧光. **1**和**3**的最强发射峰与BPNO接近, 说明它们的荧光来源于BPNO配体. 与BPNO相比, **1**的最强发射峰发生了略微的蓝移, 而**3**的最大发射波长发生了红移, 这可能是源自于配体到金属间的电子跃迁(LMCT)产生的影响^[13]. 本文选择**3**作为荧光探针来检测硝基类芳香化合物, 分别称取2 mg的**3**分散在不同的有机溶剂(2 mL乙腈、甲醇、四氢呋喃、甲苯、二氯甲烷或硝基苯)中, 超声30 min使其均匀分散. **3**的荧光强度($\lambda_{ex}=350$ nm)取决于溶剂的种类, 在乙腈溶液中, **3**的荧光强度相对较强. 有趣的是, 在硝基苯中, 发生了荧光淬灭现象(图S5), 这是由于电子从聚合物的激发态转移到带有吸电子基团的硝基苯上^[14]. 该现象和文献^[15]中已报道的聚合物性质很相似, 其淬灭现象与带有吸电子的硝基基团有关. 因此, 尝试了**3**在乙腈溶液中检测硝基苯及其他硝基类芳香化合物. 为了探究**3**对不同硝基类芳香化合物的痕量检测, 对4种常见的硝基类化合物(2,4-二硝基苯酚(2,4-DNP)、对硝基苯胺、对硝基苯酚以及硝基苯)进行了滴定实验. 如图S6所示, 将**3**分散在乙腈溶液中定量加入150 ppm (1 ppm=1 mg/L) 的硝基化合物, 2,4-DNP的淬灭效率是81%, 明显高于其他硝基化合

图4 化合物**1**, **2**, **3**和BPNO在室温下的固体荧光光谱. 荧光强度数据都已进行归一化处理

Figure 4 Emission spectra of **1**, **2**, **3** and BPNO in the solid-state at ambient temperature. The intensity of the fluorescence is normalized

物的淬灭效率(33%(对硝基苯胺)、13%(对硝基苯酚)和6%(硝基苯)). 硝基化合物的紫外吸收光谱和**3**的发射峰光谱的重复面积决定着能量转移的强弱^[16,17]. 由图S7可知, 2,4-DNP的紫外吸收在400~475 nm处都能和**3**的荧光发射峰重叠, 即重复的面积多于对硝基苯胺、对硝基苯酚以及硝基苯的面积. 因此根据实验结果, 可知荧光淬灭效率的顺序和其覆盖面积一致.

为了进一步研究其荧光淬灭的过程, 将2 mg的**3**均匀分散在2 mL的MeCN溶剂中, 利用4种 5×10^{-3} mmol L⁻¹的硝基类化合物对其进行滴定, 得到了溶液荧光强度与硝基类化合物浓度的关系图(图S8), 以 $\lambda_{em}=428$ nm处荧光强度与硝基化合物的浓度关系, 得到的Stern-Volmer(SV)点图(图5(a)). 通过SV方程($I_0/I=K_{sv}[A]+1$ (其中 I_0 和 I 分别是加入分析物之前和之后的荧光强度, K_{sv} 是淬灭常数(L mmol⁻¹), 而 $[A]$ 则是分析物的摩尔浓度), 可以算出淬灭常数, 进而可以

图5 (a) 化合物3分散在乙腈中加入不同硝基化合物的Stern-Volmer点图; (b) 化合物3分散在乙腈中加入150 ppm的2,4-二硝基苯酚后的荧光淬灭循环图

Figure 5 (a) Stern-Volmer (SV) plots of **3** for various nitro derivatives in MeCN; (b) recyclability of **3** dispersed in MeCN in the presence of 150 ppm 2,4-DNP

分析其淬灭效率. 由图5(a)可知, 2,4-二硝基苯酚、对硝基苯胺、对硝基苯酚以及硝基苯的淬灭常数分别是9.72, 0.399, 0.137和0.0644 L/mmol. 2,4-DNP的淬灭常数明显高于其他3个硝基化合物, 其荧光淬灭效率也是最高的. 由此可见, **3**对2,4-DNP有着很高的选择性. 从SV点图可知, 在低浓度时, 2,4-DNP的点图基本呈现线性关系, 而随着加入2,4-DNP的浓度增加则偏离线性关系. 2,4-DNP的非线性SV点图, 可能是由化合物间自我吸收或者是能量转移造成的. 以上这些结果表明荧光淬灭同时包含动态和静态的过程^[16,17].

本文也研究了2,4-DNP浓度和荧光淬灭效率的关系. 在**3**的MeCN溶液中, 定量地加入2,4-DNP(0~83 ppm). 如图S9所示, 在低浓度的2,4-DNP中, **3**具有很高的淬灭速率, 其中2,4-DNP的浓度在1~6 ppm, 呈现较好的线性关系($y=0.0579x+0.3469$, $R^2=0.941$). 随着2,4-DNP浓度的继续增大, 淬灭速率明显减慢; 最后当加入150 ppm的2,4-DNP时, 淬灭效率达到81%. 因此, **3**的荧光淬灭过程是通过能量转移和电子转移的方式来实现的. **3**对2,4-DNP检测的选择性高、检测限低. **3**在乙腈、2,4-二硝基苯酚(2,4-DNP)、对硝基苯胺、对硝基苯酚以及硝基苯中浸泡24 h后, 经PXRD测试表明(见图S1和S10), X射线粉末衍射图谱与原图

谱一致, 说明化合物原来的骨架还能保持, 说明**3**在以上几种溶液中有良好的稳定性. 另外, 当把检测过后**3**的乙腈溶液离心分离后, 可以重复使用数次, 还能保持很强的荧光强度和对2,4-DNP的荧光淬灭效率(图5(b)).

3 结论

本文通过室温扩散和溶剂热的方法合成了3个配位聚合物 $[\text{Mn}_2(1,4\text{-NDC})_2(\text{BPNO})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{BPNO})_3]_n$ (**1**), $[\text{Mn}_2(\text{BPNO})(1,4\text{-NDC})_2 \cdot \text{MeOH}]_n$ (**2**)和 $[\text{Mn}_2(\text{NH}_2\text{-BDC})_2(\text{BPNO})(\text{DMF})_2]_n$ (**3**). 在化合物**1**中, $[\text{Mn}(\text{BPNO})(\text{H}_2\text{O})_3]$ 单元通过1,4-NDC桥连, 形成一维聚合链. 在化合物**2**中, Mn原子通过一对BPNO和4个1,4-萘二酸桥连, 形成三维结构. 在化合物**3**中, $\text{NH}_2\text{-BDC}$ 和BPNO连接 $[\text{Mn}(\text{DMF})]$ 单元形成了一个二维网状结构. 化合物**3**在乙腈溶液中有较好的稳定性和良好的荧光性质. 在乙腈溶液中, 化合物**3**利用荧光淬灭检测4种常见硝基类芳香化合物: 2,4-二硝基苯酚(2,4-DNP)、对硝基苯胺、对硝基苯酚以及硝基苯. 实验结果表明, 化合物**3**作为稳定的聚合物材料对2,4-DNP有着很高的选择性并能重复利用, 因此可以很好地被用于硝基类芳香化合物的检测.

参考文献

- McQuade D T, Pullen A E, Swager T M. Conjugated polymer-based chemical sensors. *Chem Rev*, 2000, 100: 2537–2574
- Toal S J, Trogler W C. Polymer sensors for nitroaromatic explosives detection. *J Mater Chem*, 2006, 16: 2871–2883
- Germain M E, Knapp M J. Optical explosives detection: From color changes to fluorescence turn-on. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 2543–2555

- 4 Moore D S. Instrumentation for trace detection of high explosives. *Rev Sci Instrum*, 2004, 75: 2499–2512
- 5 Czarnik A W. A sense for landmines. *Nature*, 1998, 394: 417–418
- 6 Xin Y, Wang Q, Liu T, et al. A portable and autonomous multichannel fluorescence detector for on-line and *in situ* explosive detection in aqueous phase. *Lab Chip*, 2012, 12: 4821–4828
- 7 Shi Z Q, Guo Z J, Zheng H G. Two luminescent Zn(II) metal-organic frameworks for exceptionally selective detection of picric acid explosives. *Chem Commun*, 2015, 51: 8300–8303
- 8 Cui Y, Yue Y, Qian G, et al. Luminescent functional metal-organic frameworks. *Chem Rev*, 2012, 112: 1126–1162
- 9 Lu W J, Zhang L P, Song H B, et al. Novel lanthanide(III) coordination networks based on 1,2-bis (4-pyridyl) ethane-*N,N'*-dioxide and *trans*-1,2-bis(4-pyridyl) ethene-*N,N'*-dioxide. *New J Chem*, 2002, 26: 775–781
- 10 Sheldrick G M. SHELXS-97, Program for Solution of Crystal Structures. Germany: University of Göttingen, 1997
- 11 Sheldrick G M. SHELXL-97, Program for Refinement of Crystal Structures. Germany: University of Göttingen, 1997
- 12 Lee SY, Park S, Kim H J, et al. Ligand-and anion-directed assembly of exo-coordinated mercury(II) halide complexes with O₂S₂-donor macrocycles. *Inorg Chem*, 2008, 47: 1913–1915
- 13 Li S L, Lan Y Q, Ma J F, et al. Structures and luminescent properties of seven coordination polymers of zinc(II) and cadmium(II) with 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylate anion and bis(imidazole). *Cryst Growth Des*, 2008, 8: 675–684
- 14 Zheng Q, Yang F, Deng M, et al. A porous metal-organic framework constructed from carboxylate-pyrazolate shared heptanuclear zinc clusters: Synthesis, gas adsorption, and guest-dependent luminescent properties. *Inorg Chem*, 2013, 52: 10368–10374
- 15 Chen M M, Zhou X, Li H X, et al. A luminescent 2D coordination polymer for selective and recyclable sensing of nitroaromatic compounds with high sensitivity in water. *Cryst Growth Des*, 2015, 15: 2753–2760
- 16 Nagarkar S S, Joarder B, Chaudhari A K, et al. Highly selective detection of nitro explosives by a luminescent metal-organic framework. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2881–2885
- 17 Ramachandra S, Popovic Z D, Schuermann K C, et al. Förster resonance energy transfer in quantum dot-dye-loaded zeolite L nanoassemblies. *Small*, 2011, 7: 1488–1494

补充材料

- 表S1** 化合物1~3的晶体数据和结构精修参数
- 表S2** 化合物1~3的部分键长(Å)和键角(°)
- 图S1** 化合物的粉末X射线衍射图
- 图S2** 化合物1~3的热重分析图
- 图S3** 化合物1的三维示意图
- 图S4** 化合物2的一维链结构和二维示意图
- 图S5** 化合物3分散在各种溶剂中的荧光光谱
- 图S6** 化合物3(分散在乙腈)中加入150 ppm的硝基化合物的荧光淬灭效率
- 图S7** 硝基化合物(5×10^{-2} mmol L⁻¹)在乙腈中的紫外吸收光谱和2 mg化合物3分散在2 mL乙腈中的荧光发射的谱图
- 图S8** 化合物3(分散在乙腈)中加入不同浓度的硝基化合物的荧光发射光谱图
- 图S9** 化合物3(分散在乙腈)中加入不同浓度的2,4-二硝基苯酚的淬灭效率点图
- 图S10** 化合物3分别浸泡在4-硝基苯胺、4-硝基苯酚和硝基苯24 h后的粉末X射线衍射图

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Coordination polymers based on Mn(II) and BPNO with selective and recyclable sensing of nitroaromatics

CHEN MinMin, YAN WenYan, LI HongXi & LANG JianPing

College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China

Detection of nitroaromatic compounds as both potential explosives and environmental pollutants is important for national homeland security, environmental protection or military applications. Current detection methods are based on some sophisticated instruments including energy dispersive X-ray diffraction, gas chromatography coupled with mass spectrometry, nuclear quadrupole resonance, surface enhanced Raman spectroscopy, neutron activation analysis, electron capture detection, and cyclic voltammetry. These instruments are very expensive and not easily accessible in most conditions. As a simpler, quicker and less expensive method, the sensitive optical detection could potentially be widely employed. The coordination polymers (CPs) could be efficiently modulated by both analyte-metal and analyte-ligand interactions. Thus the CP-based fluorescent detection of nitro-explosives displays fast, sensitive and reversible compared with other methods. It is necessary to rationally design and synthesize appropriate ligands to prepare the stable and bifunctional CPs. In this work, three Mn(II) coordination polymers $[\text{Mn}_2(1,4\text{-NDC})_2(\text{BPNO})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{BPNO})_3]_n$ (**1**, 1,4- H_2NDC =1,4-naphthalenedicarboxylic acid, BPNO=1,2-Bis(4-pyridyl)- N,N' -dioxide), $[\text{Mn}_2(\text{BPNO})(1,4\text{-NDC})_2\cdot\text{MeOH}]_n$ (**2**) and $[\text{Mn}_2(\text{NH}_2\text{-BDC})_2(\text{BPNO})(\text{DMF})_2]_n$ (**3**, $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ =5-aminoisophthalic acid) have been synthesized by the diffusion or solvothermal reactions of Mn(II) salt with BPNO and 1,4- H_2NDC or $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$. Complexes **1-3** were characterized by IR, elemental analysis, thermogravimetric analysis (TGA), single crystal X-ray diffraction and powder X-ray diffraction (PXRD). For compound **1**, the $[\text{Mn}(\text{BPNO})(\text{H}_2\text{O})_3]$ unit is connected by 1,4-NDC ligands to yield a 1D chain. For compound **2**, a Mn(II) center is bridged by two BPNO and four 1,4-NDC ligands to generate a 3D framework. For compound **3**, the $[\text{Mn}(\text{DMF})]$ unit is connected by $\text{NH}_2\text{-BDC}$ and BPNO ligands to form a 2D network. Among them, compound **3** shows relatively strong emission at 507 nm in the solid state when excited at 370 nm at ambient temperature. A dispersed suspension of compound **3** in MeCN also exhibits relatively strong luminescent emission. This emission can be selectively quenched by nitroaromatics in MeCN with good sensitivity. We choose compound **3** to detect 2,4-DNP, 4-nitroaniline, 4-nitrophenol and nitrobenzene in MeCN. The results show that compound **3** possesses higher selective and recyclable sensing of 2,4-DNP among four nitroaromatics and could be a good candidate for the detection of nitroaromatics.

Mn(II), coordination polymers, crystal structure, synthesis, detection of nitroaromatics

doi: 10.1360/N972015-01410