

文章编号: 1000-5862(2021)04-0403-05

# 多功能钷基配位聚合物超微球的制备、 上转换发光和磁性能研究

李梦梦<sup>1</sup>, 徐华兰<sup>2</sup>, 王雷<sup>1\*</sup>, 钟声亮<sup>1\*</sup>

(1. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022; 2. 江西师范大学分析测试中心, 江西 南昌 330022)

**摘要:** 将上转换发光与磁共振成像相结合构建多模态的生物成像材料是目前在肿瘤治疗领域中的一种新趋势。该文通过简单的溶剂热法, 以 2-溴对苯二甲酸为配体, 以  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  和  $Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  为原料制备了兼具上转换发光与磁性的多功能钷基配位聚合物超微球。研究结果表明: 所制备的球形貌均一且具有较好的分散性。在激发波长 980 nm 的近红外光激发下, 该配合物呈现出较强的红光发射和稍弱的绿光发射带, 它们分别对应于  $Er^{3+}$  的  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  的能级跃迁。最后考察了不同实验条件对产物形貌及其发光性能的影响。

**关键词:** 稀土; 配位聚合物; 发光; 磁性

中图分类号: O 65 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2021.04.13

## 0 引言

开发与设计多模态生物医学成像<sup>[1]</sup>以及在成像指导下的治疗已成为肿瘤治疗领域中的一种新趋势,也是目前在生物医学、材料学、配位化学等学科交叉领域中研究的热点之一。传统的单一模态成像技术如 X-射线成像、磁共振成像(magnetic resonance, MR)<sup>[2]</sup>、计算机断层扫描成像(computed tomography, CT)、光学成像等在临床应用中发挥着极其重要的作用。然而,每种技术都有其优缺点。如磁共振成像具有深层次的组织穿透能力,但其在体内成像的灵敏度不高、分辨率低、单色成像、价格昂贵等<sup>[3]</sup>,这限制了它的进一步应用,而这些不足可以通过分辨率高、灵敏度高、价格低、无放射性物质污染等的光学成像<sup>[4]</sup>进行弥补。因此,近年来构建一种集光、磁于一体的多模态成像材料引起了广大科研人员的极大关注。这种材料有助于提供更为全面、精准的组织、分子、生理、染色体等有效信息,提高疾病的早期诊断和治疗效果。

上转换发光是一种能将低能量光子转换成高能

量光子的新型发光,与传统的“下转换”发光相比,上转换发光具有众多的优势,如化学稳定性高、发光性能优良、细胞毒性低,尤其是在近红外光激发下具有很强的组织穿透能力,对生物组织无损伤且在成像过程中无背景干扰等,因而上转换发光在生物标记<sup>[5]</sup>、细胞成像、生物传感、疾病检测、DNA 检测等方面具有潜在的应用价值。上转换发光是一种反斯托克斯现象,目前其发光效率还比较低,而优异、高效的发光性能又是满足实际应用的前提之一<sup>[6-9]</sup>,因此有效调控上转换发光、提高其发光效率是目前亟待解决的问题。

配位聚合物<sup>[10-11]</sup>是一类由金属离子与有机配体配位形成的复合材料。由于结合了有机和无机材料各自的特性,配位聚合物具有许多特殊的物理、化学性质,特别是其结构的多样性、多孔性,以及结构的相对不稳定性使其在生物医学领域中具有显著的优势:(i)易于设计和合成具有不同组成、形貌和尺寸的多功能材料;(ii)多孔结构适合于各种成像技术和药物的高效负载;(iii)具有天然生物可降解功能,容易从体内排出,避免长期毒性,大大提高了材料的生物安全性。因此,近年来配位聚合物在肿瘤成像和治疗中显示出巨大的应用前景。

收稿日期: 2020-10-05

基金项目: 国家自然科学基金(22061020, 22065016)、江西省重点研发计划课题(20192BBEL50017)和江西省自然科学基金(20202ACBL203002)资助项目。

通信作者: 钟声亮(1977—)男,江西赣州人,教授,博士,博士生导师,主要从事稀土功能材料研究。E-mail: slzhong@jxnu.edu.cn

王雷(1984—)男,安徽淮北人,副教授,博士,主要从事稀土功能材料研究。E-mail: leiwang@jxnu.edu.cn

本文选用 2-溴对苯二甲酸为有机配体,以  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为金属离子源,通过简单的溶剂热法合成了具有优异上转换发光性能的钆基配位聚合物( $\text{Gd-CP}$ :  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) 微米球. 探讨了其在不同溶剂比、配体比例等条件下产物的形貌以及发光变化情况,同时研究了其磁学性能<sup>[12-13]</sup>.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

硝酸钆( $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸镱( $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸铒( $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、2-溴对苯二甲酸( $\text{C}_8\text{H}_5\text{BrO}_4$ ) 均为分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司产品;无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )、 $N,N$ -二甲基甲酰胺( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ) 均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品. 使用具有  $\text{Cu-K}\alpha$  辐射( $\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$ ) 的 Rigaku X-射线衍射仪进行 X-射线粉末衍射(XRD)测定;扫描电子显微镜与能量色散 X-射线光谱用 SEM-EDX(日本日立 S-3400)测定;用 Diamond TG/DTA 热分析仪在  $25 \sim 800\ ^\circ\text{C}$  的空气中以  $10\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的恒定加热速率进行热重分析(TGA).

### 1.2 实验方法

本实验所用的化学试剂均为分析纯,未经进一步提纯纯化. 实验过程如下:

在室温下,用分析天平按配比称取一定量的硝酸钆、硝酸镱、硝酸铒依次倒入不锈钢反应釜中(其中  $\text{Gd}^{3+}$  60%,  $\text{Yb}^{3+}$  30%,  $\text{Er}^{3+}$  10%),再加入 8 mL  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  溶液,在室温下放在磁力搅拌器中搅拌 10 min 至溶解. 称取 0.2 mmol 2-溴对苯二甲酸置于另一不锈钢反应釜中,加入 16 mL DMF 溶液,在室温下放在磁力搅拌器中搅拌 10 min 至溶解. 将上述 2 种溶液混合,并在室温下放在磁力搅拌器中搅拌 10 min,再置于  $160\ ^\circ\text{C}$  烘箱中反应 6 h. 待反应完成后,自然冷却至室温,得沉淀(样品 1),将沉淀物用去离子水和无水乙醇交替洗涤各 3 次,将得到的产物放入  $80\ ^\circ\text{C}$  的真空干燥箱中干燥 8 h,待用. 在相同反应温度和反应时间下,以不同溶剂比例及不同反应物比例进行实验,共制备了 9 个样品(见表 1).

## 2 结果与讨论

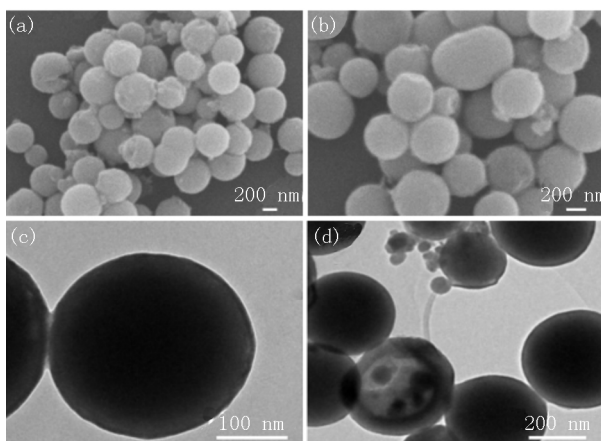
### 2.1 扫描电子显微镜(SEM)与透射电镜(TEM)分析

为观察样品的形貌特征,用扫描电镜对制备的

钆基配位聚合物( $\text{Gd-CPs}$ ) 进行表征. 图 1(a) 和图 1(b) 是在无水乙醇和  $N,N$ -二甲基甲酰胺溶剂分别为 8 mL 和 16 mL、反应温度为  $160\ ^\circ\text{C}$ 、反应时间为 6 h 条件下合成的样品形貌图(样品 1). 从图 1(a) 和图 1(b) 可见,样品为形貌均一、分散性好、粒径在  $200 \sim 400\ \text{nm}$  之间的超微球. 大部分球体表面光滑,同时少部分出现粘连、表面粗糙,甚至破裂,这可能是由于反应不足导致结晶度不高所致. 图 1(c) 和图 1(d) 为样品的透射电镜图,从图 1(c) 和图 1(d) 可看出,这些微米球的内部为实心结构.

表 1 样品及相应的实验参数

样品	反应时间/h	$n(\text{乙醇}) : n(N,N\text{-二甲基甲酰胺})$	$n(\text{RE}^{3+}) : n(2\text{-溴对苯二甲酸})$
1	6	1:2	1:1
2	6	2:3	1:1
3	6	2:3	1:2
4	6	2:3	1:3
5	6	1:1	1:1
6	6	1:1	1:2
7	6	1:1	1:3
8	6	1:2	1:2
9	6	1:2	1:3



(a) 和 (b): 扫描电镜图 (c) 和 (d): 透射电镜图

图 1 样品 1 的扫描电镜图和透射电镜图

### 2.2 能谱(EDS)分析

为进一步分析样品的元素组成及其含量,对  $\text{Gd-CPs}$  的能谱进行了分析(见图 2). 从图 2 可以看出,样品中含有 Gd、Yb、Er 元素,它们所占的质量分数分别为 1.61%、1.00% 和 0.20%,这表明钆离子与配体 2-溴苯二甲酸成功发生了配位,且稀土离子 Yb、Er 已掺杂到该配位聚合物中.

### 2.3 X-射线衍射(XRD)分析

图 3 为样品 1 的 PXRD 图谱,样品 1 在  $5^\circ \sim 90^\circ$  范围内未出现明显的衍射峰,为典型的无限配位聚合物.

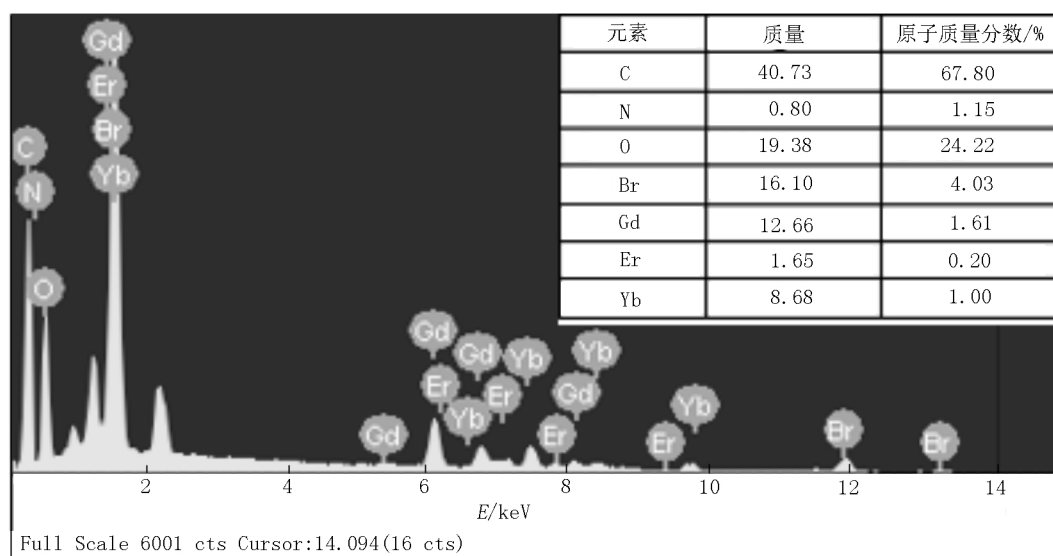


图2 样品1的能谱图

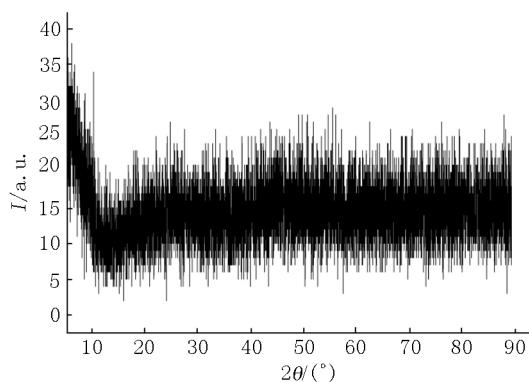
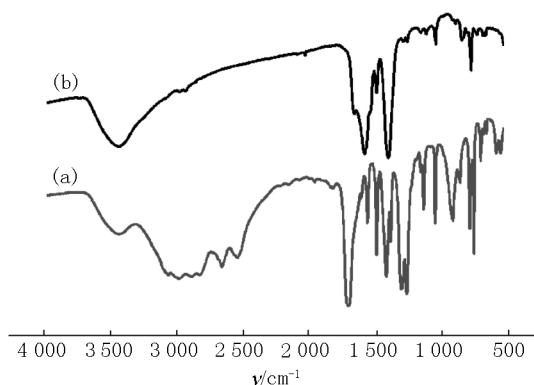


图3 样品1的X-射线衍射图

## 2.4 红外(FT-IR)分析

图4为配体2-溴对苯二甲酸和Gd-CPs的红外光谱图.通过对比发现:2条谱线基本相同.在 $3416\text{ cm}^{-1}$ 处均出现了1个宽峰,对应于 $\text{H}_2\text{O}$ 分子的O—H伸缩振动峰.在 $1579\text{ cm}^{-1}$ 处对应的是羰基的伸缩振动峰.经过仔细观察发现:Gd-CPs的羰基伸缩振动峰向低频段移动了.这表明钆离子与配体成功发生了配位.



(a) 2-溴对苯二甲酸 (b) Gd-CPs.

图4 红外光谱图

## 2.5 热重(TGA)分析

通过热重(TGA)和差热分析(DTA)(见图5)可以看出:在 $20\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,产物主要发生了2个连续的质量损失过程.第1个阶段是在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内,质量损失约为16%,这是样品表面的水分子或空气的水分子挥发所致.第2阶段是在 $350\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,产生了50%的质量损失,这主要是配体的分解所致.当温度达到 $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时发生了急剧的质量损失,同时也对应了1个明显的吸热峰.这可能是由样品发生相变产生对应的氧化物所致.

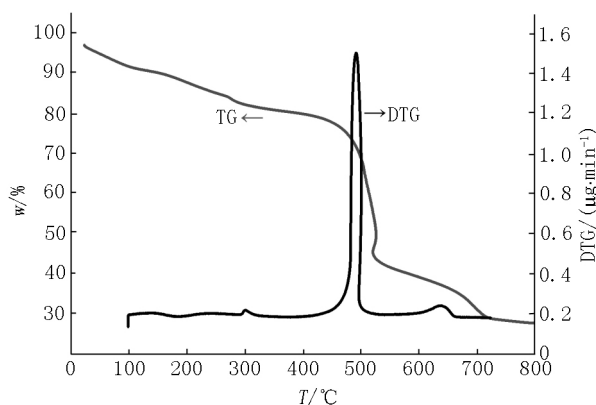


图5 样品1的热重曲线图

## 2.6 在不同条件下的扫描图谱分析

材料的组分、形貌和尺寸是决定其物理、化学性质的重要因素.合成具有特定形貌、尺寸小、结晶度高的功能材料是目前研究的重要方向.通过调控反应条件,如反应温度、反应时间、试剂比例等是控制产物形貌、提高产物性能的有效方法.因此,在保持反应温度、反应时间不变的情况下,设计合成了一系列在不同有机配体、金属盐 and 不同反应溶剂摩尔比

条件下的样品.如图6所示,当反应溶剂  $n(N,N\text{-二甲基甲酰胺}):n(\text{无水乙醇})=3:2$  时,在金属盐( $\text{Gd}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Er}$ )与有机配体2-溴对苯二甲酸的摩尔比分别为1:1和1:2时(样品2、样品3),产物呈现出表面光滑、粒径为500~600 nm的球形(见图6(a)和图6(b)).当调整金属盐与配体的摩尔比为1:3(样品4)时,球体表面变得粗糙,粒径变小,且球-球出现粘连(见图6(c)).随后,调整反应溶剂  $n(N,N\text{-二甲基甲酰胺}):n(\text{无水乙醇})=1:1$ ,进一步考察了合成产物的形貌变化,如图6(d)和图6(e)所示,当调整金属盐与配体摩尔比分别为1:1和1:2时(样品5、样品6),产物仍保持着表面光滑、分散性良好的球形,且尺寸更加均匀,平均粒径分别为600和900 nm.然而,当调整反应物摩尔比为1:3(样品7)时,得到的产物(见图6(f))表面粗糙,且周围出现了一些微小的薄片.进一步调整反应物摩尔比至1:2(样品8),则可以看出产物是由大量的团簇和少量的不规则的球形组成的,这可能是配体含量较多而空出来的配体未能配位造成的.当调整反应物摩尔比至1:3(样品9)时,此时小球周围均出现很多杂质,破损现象严重而且分散性比较差.这同样可能是配体含量较多而空出来的配体未能配位造成的.

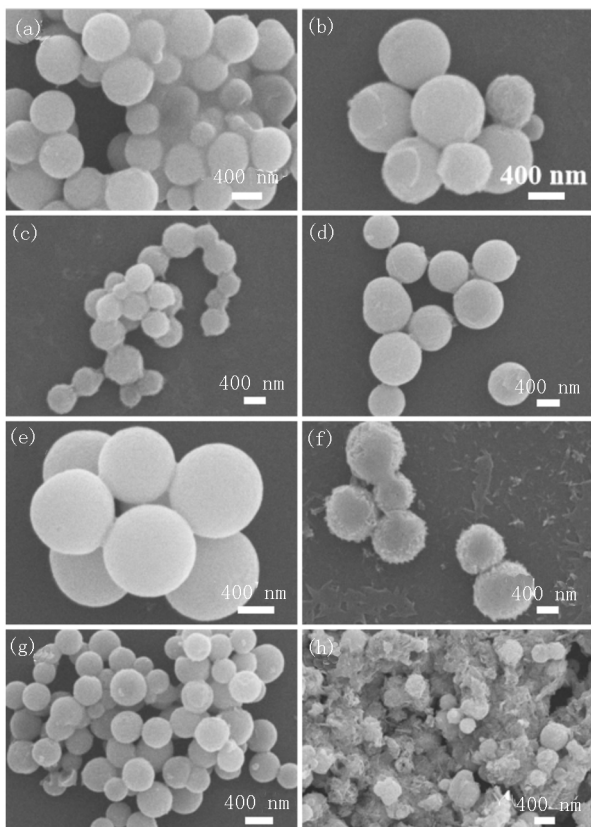


图6 Gd-CP:  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 在溶剂和物料配比不同的条件下的扫描图

综上所述,改变溶剂摩尔比和反应物摩尔比对

Gd-CPs的形貌、尺寸大小影响并不大,但若获得分散性好、形貌均一的球形,则最佳的配比是  $n(\text{金属盐}(\text{Gd}、\text{Yb}、\text{Er})):n(2\text{-溴对苯二甲酸})=1:2$ .

## 2.7 材料的上转换发光性能研究

图7为样品1~样品9在室温下的前驱体的上转换发光光谱图.在波长为980 nm的激发光下,在500~750 nm范围内,可以看出样品1、2、3、6、8的发射峰很弱,样品6几乎没有荧光发射的信号,而样品4、5、7、9在510~530 nm和535~550 nm处都有绿光发射峰,对应于  $\text{Er}^{3+}$  的  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  和  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  过渡态能级跃迁;在640~700 nm范围内有很高的红光发射峰,对应于  $\text{Er}^{3+}$  的  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  过渡态能级跃迁.且样品4的红光发射峰最为明显,有相对较强的红光发射峰.

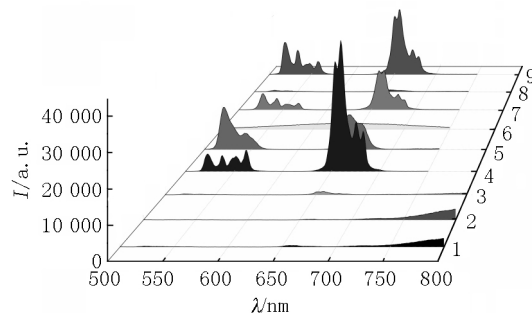


图7 样品(1~9) Gd-CP:  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 的上转换荧光光谱图

图8为在298 K的温度下、场强为-30~30 kOe范围内样品纳米粒子的M-H曲线图.从图8可以看出:样品在场强为30 kOe时的磁力强度约为  $0.025 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ,在这个区间内看不到磁滞回归线;当磁场的强度开始不断增加时,该样品表现出了较好的线性磁场.

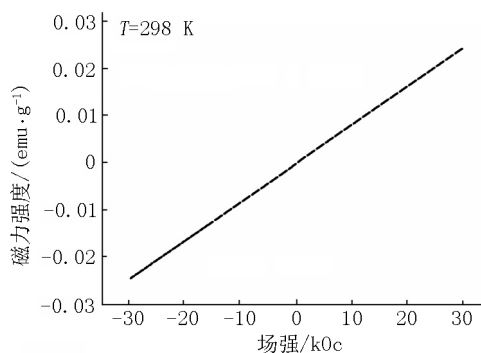


图8 样品纳米粒子在298 K时的磁化曲线图

## 3 结论

本文以2-溴对苯二甲酸为有机配体,以  $\text{Gd}^{3+}$  为中心离子,掺杂  $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ ,通过探索优化合成产物的反应溶剂比、反应时间和反应温度,采用溶剂热法合成了形貌和尺寸可控的钆基配位聚合物纳米球.

同时,在不同反应条件下制备的样品发光性能测试发现,当前驱体在溶剂比为1:1、金属配体摩尔比为1:1的实验条件下制备的样品具有较强的荧光性能。

## 4 参考文献

- [1] Li Xiangli, Cai Zheng, Jiang Liping, et al. Metal-ligand coordination nanomaterials for biomedical imaging [J]. Bioconjugate Chemistry, 2020, 31(2): 332-339.
- [2] Hermann P, Kotek J, Kubicek V, et al. Gadolinium(III) complexes as MRI contrast agents: ligand design and properties of the complexes [J]. Dalton Transactions, 2008, 23: 3027-3047.
- [3] Huy B T, Sengthong B, Do P V, et al. A bright yellow light from a  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ -co-doped  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  upconversion luminescence material [J]. RSC Advances, 2016, 6(95): 92454-92462.
- [4] Chatterjee D K, Rufalhan A J, Zhang Yong. Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals [J]. Biomaterials, 2008, 29: 937-943.
- [5] 刘波, 胡丹, 刘玉萍, 等. 上转换发光纳米材料在生物成像中应用的研究进展 [J]. 科学通报, 2013, 58(7): 517-523.
- [6] Cheng Qian, Sui Jiehe, Cai Wei. Enhanced upconversion emission in  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  codoped  $\text{NaGdF}_4$  nanocrystals by introducing  $\text{Li}^+$  ions [J]. Nanoscale, 2012, 4(3): 779-784.
- [7] 张俊文, 谭宁会, 刘应亮, 等. 沉淀法合成纳米晶上转换发光材料  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Yb}, \text{Er}$  [J]. 无机化学学报, 2010, 26(2): 229-232.
- [8] 杨艳民, 张娇, 苏献园, 等.  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共掺  $\text{BaGd}_2\text{O}_4$  荧光粉的制备及其上转换发光性质 [J]. 发光学报, 2013, 34(12): 1585-1590.
- [9] 卢利平, 张希艳, 宫克, 等.  $\text{Er}^{3+}$  掺杂氟化物  $1550\text{ nm}$  上转换发光材料的水热合成及发光性能 [J]. 发光学报, 2011, 32(3): 237-240.
- [10] Zhou Hongcai, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal-organic frameworks [J]. Chemical Reviews, 2012, 112(2): 673-674.
- [11] Zou Honghong, Wang Lei, Zeng Chenghui, et al. Rare-earth coordination polymer micro/nanomaterials: preparation, properties and applications [J]. Frontiers of Materials Science, 2018, 12(4): 327-347.
- [12] Wei Jiping, Wang Heng, Luo Tao, et al. Enrichment of serum biomarkers by magnetic metal-organic framework composites [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2017, 409(7): 1895-1904.
- [13] 乔双, 杨子煜, 徐俊杰, 等.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒修饰的  $\text{Co}$  纳米棒化学制备、结构及磁学性能研究 [J]. 中国科学: 材料科学(英文版), 2018, 61(12): 1614-1622.

## The Preparation, Upconversion Luminescence and Magnetic Properties of Multifunctional Gadolinium-Based Coordination Polymer Submicrospheres

LI Mengmeng<sup>1</sup>, XU Hualan<sup>2</sup>, WANG Lei<sup>1\*</sup>, ZHONG Shengliang<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China;

2. Analytical and Testing Center, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

**Abstract:** Combining up-conversion luminescence and magnetic resonance imaging to construct multi-modal bioimaging materials is a new trend in the field of tumor therapy. In this paper, through a simple solvothermal method, using 2-bromoterephthalic acid as the ligand,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  are prepared as raw materials. Up-conversion luminescence and magnetic multifunctional gadolinium-based coordination polymer ultramicrospheres are prepared. The results show that the prepared spheres have uniform appearance and good dispersibility. Excited by near-infrared light with an excitation wavelength of  $980\text{ nm}$ , the complex exhibits stronger red light emission and slightly weaker green light emission bands, which respectively correspond to  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  and  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  of  $\text{Er}^{3+}$ . Energy level transition of  $^4\text{I}_{15/2}$  and  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . The effects of various experimental conditions on the morphology and luminescence properties of the product are investigated in detail.

**Key words:** rare earth; coordination polymer; luminescence; magnetic property

(责任编辑: 刘显亮)