高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

面向污染物识别的荧光噻吩基MOFs的构筑与性能

周海刚[1]，程　孟[2]，张　月[3]，魏徐兵[2]，李晓伟[2]，胡松青[3]
（1. 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司技术检测中心，东营 257000；
2. 中国矿业大学材料与物理学院，徐州 221116；
3. 中国石油大学（华东）材料科学与工程学院，青岛 266580）

摘要　金属有机框架材料（MOFs）在污染物的识别和检测中应用广泛，尤其在重金属离子与硝基化合物的荧光识别方面显示出巨大潜力，但其稳定性和荧光性能常因配位键特性而受限. 本文通过Stille偶联与*N*-溴代丁二酰亚胺（NBS）选择性溴化策略，合成了平面共轭扩展与链长可控的新型噻吩桥联配体，进而构建了结构稳定且荧光增强的高价噻吩基MOFs材料（TPD-1和TPP-1）；系统研究了其在金属离子与硝基化合物荧光识别中的应用. 结果表明，两种晶体均通过六核八连接次级单元$Zr_6(\mu_3\text{-}O)_8(COO)_8(H_2O)_8$与有机配体连接形成，TPD-1属四方晶系$I4_1/amd$空间群，TPP-1属立方晶系*Fmmm*空间群. 其中，TPP-1的扩展共轭芳香骨架有效增强了水溶液及酸碱稳定性，并促进了其与目标分析物的相互作用，使其对Fe^{3+}和芳香硝基化合物均表现出优异的荧光传感性能，猝灭率超过93%，K_{sv}常数达到10^4 L/mol量级.

关键词　噻吩桥联配体；金属有机框架；荧光识别；铁离子；芳香硝基化合物
中图分类号　O614　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250274

Construction and Performance of Fluorescent Thiophene-based MOFs for Pollutant Recognition

ZHOU Haigang[1], CHENG Meng[2*], ZHANG Yue[3], WEI Xubing[2], LI Xiaowei[2], HU Songqing[3]
(*1. Technology Inspection Center, Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying* 257000, *China*;
2. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, *China*;
3. School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, *China*)

Abstract　Metal-organic frameworks (MOFs) are widely used in the identification and detection of pollutants, showing great potential particularly in the fluorescent detection of heavy metal ions and nitro compounds. However, their stability and fluorescence performance are often limited by the nature of the coordination bonds. In this study, novel thiophene-bridged ligands with planar conjugated extension and controllable chain length were synthesized *via* Stille coupling and *N*-Bromosuccinimide (NBS) selective bromination strategies. These ligands were successfully used to construct highly stable and fluorescence-enhanced thiophene-based MOFs (TPD-1 and TPP-1). The application of these materials in the fluorescent recognition of metal ions and nitro compounds was systematically investigated. The results indicate that both crystals are formed by connecting hexanuclear eight-connected secondary building units, $Zr_6(\mu_3\text{-}O)_8(COO)_8(H_2O)_8$, with organic ligands. TPD-1 belongs to the tetragonal crystal system with the $I4_1/amd$ space group, while TPP-1 belongs to the cubic crystal system with the *Fmmm* space group. Among them, the extended conjugated aromatic framework of TPP-1 effectively enhances its stability in aqueous solutions and under

收稿日期：2025-09-25. 网络首发日期：2025-12-01.
联系人简介：程　孟，男，博士，副教授，主要从事功能多孔材料及水质处理方面的研究. E-mail：chco@cumt.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金（批准号：52304072）资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.52304072).

acidic or basic conditions, while promoting interactions with target analytes. This enables TPP-1 to exhibit excellent fluorescence sensing performance for both Fe^{3+} and aromatic nitro compounds, with a quenching efficiency exceeding 93% and a K_{sv} constant reaching the order of 10^4 L/mol.

Keywords Thiophene-bridged ligand; Metal-organic framework; Fluorescence recognition; Fe^{3+}; Aromatic nitro compound

金属-有机框架(MOFs)是一类新兴的杂化晶体材料，其多维有序结构源于金属节点(离子/簇)与有机连接体之间的配位自组装，兼具无机材料的规整孔道和有机材料的功能可调性，因此在识别[1,2]、分离[3,4]及主客体化学等诸多方向显示出巨大潜力. 特别是荧光MOFs材料，凭借其显著的发光性能，被广泛用于污染物的识别与吸附，如重金属离子[5~7]、硝基芳香化合物[8~10]、有机染料[11]及挥发性有机物[12,13]等，为应对日益严峻的环境与健康安全问题提供了新的可能途径. MOFs的骨架源自金属次级结构单元(SBU)与有机连接体的配位自组装，因此金属物种与配体的组合直接主导了材料的结构与性能. 目前，用于构建荧光MOFs的配体多以含氧、氮杂原子为主，而含硫的配体，尤其是噻吩类衍生物，报道相对较少. 尽管已有研究显示噻吩类MOFs具备优异的光学特性[14~16]，但由于配位键本身的动态性，大多数MOFs的稳定性仍显不足，因此，如何在保持功能性的同时提高其稳定性已成为该领域面临的重要挑战.

共轭噻吩化合物不但具有良好的发光性能[17,18]，而且噻吩环中的硫原子具有孤对电子，能够促进分子间的π-π堆积，并增强其与某些小分子之间的氢键相互作用，从而有助于提升材料的结构稳定性. 此外，该类化合物还能借助偶极-偶极作用与二氧化碳及氢气等气体分子发生相互作用，增强材料对这类气体的吸附能力. 更重要的是，硫原子相较于碳和氮原子表现出更强的极化能力，可赋予材料对Pb^{2+}和Hg^{2+}等重金属离子的高选择性识别与吸附能力. 然而，目前以共轭噻吩类化合物作为桥连配体构建MOFs的研究仍鲜有报道. 因此，设计新型共轭噻吩类配体，并以其为结构单元开发兼具高稳定性和新颖功能的多孔材料，将有助于拓展MOFs在荧光识别领域的应用，并为材料稳定性的提升提供新思路.

本研究利用Stille偶联反应与NBS选择性溴化策略合成出关键中间体1,2,4,5-四(5-溴噻吩)苯. 以此中间体为起点，发展双路径配体构建策略：(1) 通过与丙烯酸甲酯进行取代反应，成功引入末端含双键并兼具多羧基官能团结构的共轭配体TPD；(2) 采用交叉偶联反应策略，与4-甲氧羰基苯硼酸实现高效偶联，实现共轭骨架的平面扩展与分子链长的调控，从而合成另一羧酸配体TPP. 为增强MOFs的结构稳定性与功能性，选用高价态Zr^{4+}离子作为金属节点，并采用配位驱动自组装策略，分别在TPD与TPP配体与Zr^{4+}离子之间形成三维网络结构. 此外，本研究进一步考察了该类MOF材料在金属离子识别与硝基芳香化合物荧光检测方面的应用性能.

1 实验部分

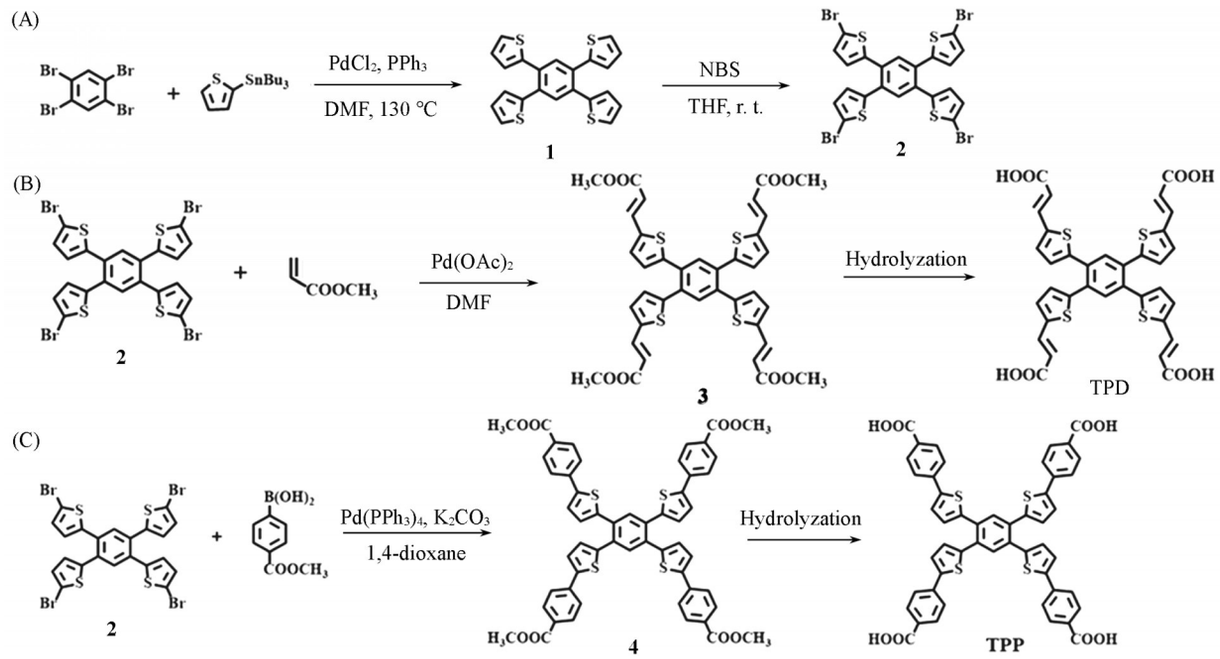
1.1 试剂与仪器

1,2,4,5-四溴苯、$PdCl_2$、三苯基膦(PPh_3)、三丁基(2-噻吩基)锡、*N*,*N*二甲基甲酰胺(DMF)、*N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)、四氢呋喃(THF)、乙酸钯[$Pd(OAc)_2$]、丙烯酸甲酯、二氯甲烷[CH_2Cl_2]、丙酮、4-甲氧羰基苯硼酸、四三苯基膦钯[$Pd(PPh_3)_4$]、碳酸钾和1,4-二氧六环，分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司.

DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器，青岛蓝特恩仪器设备公司；SZ61型光学显微镜，奥林巴斯(中国)有限公司；ASAP 2020型气体吸附分析仪，麦克默瑞提克仪器有限公司；AM 400MHz型核磁共振光谱仪(NMR)，德国Bruker科技公司；Super Nova型X射线单晶衍射仪，美国Agilent公司；Tensor 37型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)，德国Bruker科技公司；X-Pert PRO MPD型X射线粉末衍射仪，荷兰帕纳科公司；F-7000型荧光分光光度计，日本高新技术公司；TGA/DSC-1型热重(TG)分析仪，瑞士METTLER TOLEDO.

1.2 中间体与配体的合成

中间体与配体的合成路线见Scheme 1.



Scheme 1 Synthetic routes of compounds 1 and 2(A), compound 3 and TPD(B) and compound 4 and TPP(C)

将10.00 g 1,2,4,5-四溴苯、0.32 g $PdCl_2$与0.95 g PPh_3置于100 mL圆底烧瓶中，抽真空后，加入41 mL三丁基(2-噻吩基)锡和5 mL DMF作为反应介质，在130 ℃下搅拌反应16 h. 待反应体系自然冷却至室温后，通过减压抽滤分离固体产物，所得固体经正己烷充分洗涤，得到灰黑色固体粗品. 粗品经硅胶柱色谱纯化，以CH_2Cl_2作为流动相进行洗脱，最终获得白色固体1,2,4,5-四(2-噻吩基)苯(化合物**1**)，其^{1}H NMR数据见表1.

Table 1 ^{1}H NMR and yield of compounds 1—4, TPD and TPP

Compound	^{1}H NMR$(CDCl)_3$, δ	Yield(%)
1	7.66(2H, s), 7.30(4H), 6.98(8H, m)	90
2	7.50(2H, s), 6.97(4H, d), 6.73(4H, d)	92
3	3.70(s, 12H), 6.23(d, 4H), 7.20(d, 4H), 7.54(d, 4H), 7.76(m, 6H)	70
4	3.92(s, 12H), 7.03(d, 4H), 7.33(t, 4H), 7.64(d, 8H), 7.76(s, 2H), 8.03(d, 8H)	96
TPD	6.12(d, 4H), 7.18(d, 4H), 7.48(d, 4H), 7.70(m, 6H), 12.37(s, 4H)	50
TPP	3.92(s, 12H), 7.03(d, 4H), 7.33(t, 4H), 7.64(d, 8H), 7.76(s, 2H), 8.03(d, 8H)	95

将1.00 g化合物**1**与2.70 g NBS加入圆底烧瓶中，加入45 mL THF作为溶剂，该混合物在室温下搅拌24 h. 反应完成后，旋转蒸发除去溶剂，所得残留固体依次用去离子水和丙酮洗涤，得到淡黄色粉末状固体1,2,4,5-四(5-溴噻吩)苯(化合物**2**)，其^{1}H NMR数据见表1.

在100 mL圆底烧瓶中依次加入3.610 g化合物**2**、0.056 g $Pd(OAc)_2$、0.065 g PPh_3和3.500 g碳酸钾，经3次抽真空-充氮气循环除氧后，向反应体系中加入30 mL DMF与2.25 mL丙烯酸甲酯. 在氮气保护下于120 ℃反应16 h后，减压蒸除DMF. 剩余物用等体积二氯甲烷与去离子水反复萃取，合并有机相，经旋转蒸发除去溶剂，得到粗产物. 将该粗产物以二氯甲烷为洗脱剂，通过硅胶柱层析进行分离纯化，获得亮黄色固体产物1,2,4,5-四[2-(5-丙烯酸甲酯)噻吩基]苯(化合物**3**).

取1.00 g化合物**3**置于250 mL圆底烧瓶中，加入40 mL CH_3OH/THF混合溶剂(体积比1∶1)，再缓慢加入30 mL 2 mol/L KOH溶液，于60 ℃下搅拌至反应液澄清. 旋转蒸发除去溶剂，向反应体系中缓慢滴加稀盐酸溶液(0.1 mol/L). 待沉淀完全析出后，采用布氏漏斗进行减压过滤，所得固体用去离子水反复洗涤至滤液呈中性. 将湿滤饼转移至恒温干燥箱中，于80 ℃下真空干燥24 h，最终获得纯净的

1,2,4,5-四[2-(5-丙烯酸)噻吩基]苯，即配体TPD，其^{1}H NMR数据见表1.

向100 mL圆底烧瓶中依次加入0.36 g化合物**2**、0.45 g 4-甲氧羰基苯硼酸、0.05 g四(三苯基膦)钯及2.50 g碳酸钾，经3次抽真空-充氮气循环脱气处理后，加入100 mL无水1,4-二氧六环作为反应溶剂，在氮气保护下于95 ℃恒温搅拌反应48 h. 反应结束后，自然冷却至室温，减压去除溶剂，残留物采用等体积的二氯甲烷和去离子水重复萃取，纯化后获得亮黄色固体产物1,2,4,5-四[2-(5-(4-苯甲酸甲酯))噻吩基]苯(化合物**4**).

参照化合物**3**的水解实验条件，将化合物**4**水解得到目标配体1,2,4,5-四[2-(5-(4-羧基苯基))噻吩基]苯(TPP)，其^{1}H NMR数据见表1. 通过对比分析化合物**1**~**4**及配体TPD、TPP的^{1}H NMR数据，确认了目标有机配体的结构.

1.3 金属有机框架材料的合成

1.3.1 配合物TPD-1的合成 将10 mg TPD配体与20 mg无水$ZrCl_4$置于4 mL玻璃样品瓶中，加入3 mL无水DMF作为溶剂，并添加100 μL三氟乙酸作为调节剂. 反应瓶密封后，于120 ℃烘箱中静置反应72 h，得到黄色长方体状晶体，产率为75%.

1.3.2 配合物TPP-1的合成 称取10 mg TPP配体及20 mg无水$ZrCl_4$，置于4 mL玻璃样品瓶内，加入3 mL无水DMF与275 μL三氟乙酸. 密封后于120 ℃烘箱中反应72 h，得到目标晶体，产率约为60%. 从中选取完整、无裂痕且尺寸约0.1 mm×0.1 mm×0.1 mm的单晶，经单晶衍射实验采集数据后，使用Olex2软件进行结构解析.

1.4 荧光识别性能测试

金属离子识别实验选取12种金属离子(Ag^+, Li^+, Zn^{2+}, Pd^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Ba^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}和Al^{3+})作为检测对象. 将各金属盐溶于DMF，配制成浓度为10 mmol/L的储备液. 取2 mg MOFs材料分散于2 mL DMF中，经10 min超声处理形成分散均匀的悬浊液后，分别向体系中逐步加入金属离子溶液并测定其荧光发射光谱.

硝基化合物检测实验选取12种硝基化合物[2-硝基-1,4苯二胺、4-硝基邻苯二胺、硝基苯胺(2-、3-、4-三种异构体)、硝基苯酚(2-、3-、4-三种异构体)、2,4-二硝基苯肼、1,3-二硝基苯、2,4-二硝基甲苯和4-硝基甲苯]作为检测对象. 同样地，将各化合物分别配制成10 mmol/L的DMF溶液，取2 mg MOFs材料分散于2 mL DMF中并经超声处理后，分别逐步加入硝基化合物溶液，监测MOFs悬浊液荧光光谱的变化.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

晶体学数据表明，配合物TPD-1的分子式为$C_{34}H_{26}O_{16}S_4Zr_3$，其晶体结构归属为四方晶系，空间群为$I4_1/amd$(表2). 在该晶体框架中，锆离子呈典型的八面体配位构型. 具体配位环境可细分为两类：其中4组锆离子通过双齿配位模式与TPD配体中的2个羧基氧原子、2个配位水分子氧原子及4个μ_3-O桥氧原子(形成Zr-O-Zr键桥)相连；剩余两组锆离子则与4个不同TPD配体的羧基氧原子及4个桥联氧原子完成配位. 这种配位模式最终构筑了六核八连接的次级结构单元(SBU)，其化学组成为$Zr_6(\mu_3\text{-}O)_8(COO)_8(H_2O)_8$. 该SBU通过羧酸配体与金属节点的强配位作用形成三维网络，不仅增强了框架的稳定性，还为荧光性能的优化提供了分子层面的结构支撑. 晶体结构分析显示，沿a、b及c 3个晶轴方向均呈现出孔道结构特征，且不同方向的孔道尺寸存在显著差异[图1(A)]，这种各向异性的孔道分布为客体分子选择性吸附与荧光性能调控提供了结构基础. 配合物TPP-1的分子式为$C_{132}H_{52}O_{32}S_8Zr_6$，其晶体结构归属立方晶系，空间群为$Fmmm$(表2). 同样由$Zr_6(\mu_3\text{-}O)_8(COO)_8(H_2O)_8$型六核八连接SBU通过TPP配体的共轭扩展实现了三维有序框架的构筑. 特别地，沿c轴方向可观察到显著增大的孔道尺寸[图1(B)]，这种各向异性的孔道结构为客体分子传输与荧光性能调控提供了更优的空间环境. 粉末X射线衍射(PXRD)分析表明，TPD-1样品的衍射图谱呈尖锐衍射峰[图1(C)]，且实测

Table 2　Crystal data for TPD-1 and TPP-1

Complex	TPD-1	TPP-1
Empirical formula	$C_{34}H_{26}O_{16}S_4Zr_3$	$C_{132}H_{52}O_{32}S_8Zr_6$
Formula weight	546.22	2569.21
Temperature/K	150	293(2)
Crystal system	Tetragonal	Orthorhmbic
Space group	$I4_1/amd$	$Fmmm$
a/nm	1.60383(4)	3.81015(14)
b/nm	1.60383(4)	3.39856(16)
c/nm	7.5556(3)	1.61219(6)
α/(°)	90	90
β/(°)	90	90
γ/(°)	90	90
Volume/nm^3	19.4353(12)	20.8764(15)
Z	16	4
ρ_{calc}/(g·cm^{-3})	0.747	0.817
μ/mm^{-1}	3.652	0.408
F(000)	4336.0	5104.0
Reflections collected	16607	37151
Independent reflections	4729(R_{int}=0.0421, R_{sigma}=0.0375)	5332(R_{int}=0.1092, R_{sigma}=0.0659)
Data/restraints/parmeters	4729/138	4945/386/156
Goodness-of-fit on F^2	1.038	1.344
Final R indexes[$I\geqslant2\sigma(I)$]	R_1=0.0794, wR_2=0.2176	R_1=0.1477, wR_2=0.3937
Final R indexes[all data]	R_1=0.1214, wR_2=0.2779	R_1=0.1968, wR_2=0.4377
Largest diff. peak/hole/(e·nm^{-3})	1310/−860	2010/−900

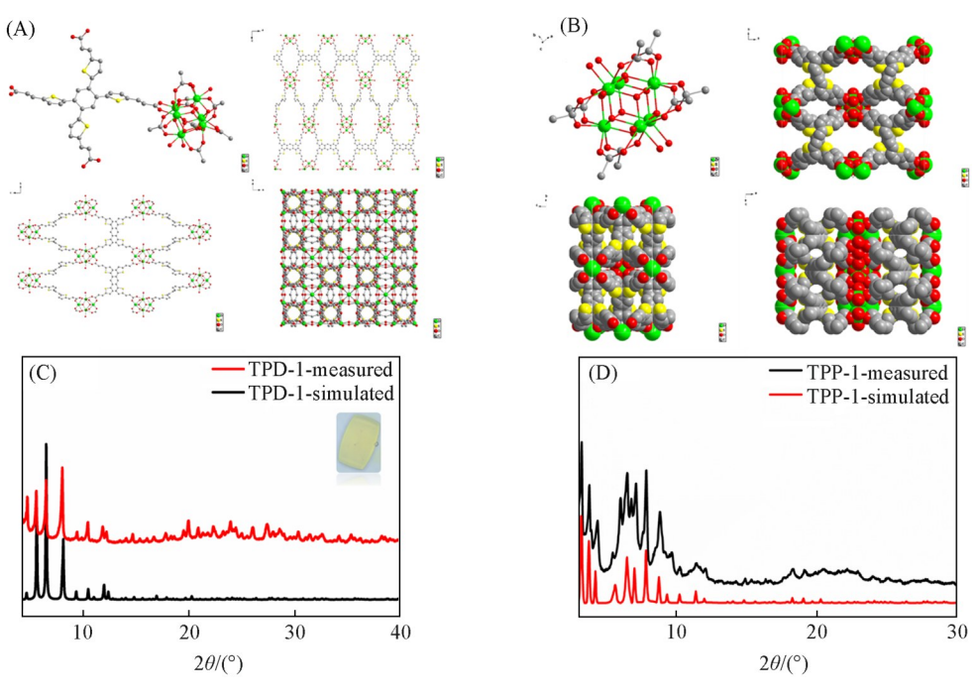


Fig. 1　SBU structures(A, B) and PXRD patterns(C, D) of TPD-1(A, C) and TPP-1(B, D)

图谱与根据单晶数据模拟的谱图高度吻合，证实其纯相晶态特性；TPP-1的PXRD谱图[图1(D)]同样展现出明确的结晶特征峰，验证了三维框架结构的有序性及材料的相纯度. 上述结果从晶体学与粉末衍射双重维度证实了两种MOFs材料的高结晶性与结构设计的合理性，为后续荧光性能研究奠定了基础.

2.2　结构表征

红外光谱分析表明，配体TPD和TPP在与金属配位形成MOFs后，其主要特征吸收峰仍得以保留，

仅部分峰出现强度降低或发生红移. TPD及TPD-1的红外特征吸收出现在660~800，966，1140~1280，1411，1610与1620，1674与1685，2000~3400及3000 cm^{-1}附近，分别归属于噻吩环振动、反式烯烃C—H键伸缩振动、羧基C—O振动、苯环及噻吩环中C═C振动、烯烃和芳环C—H振动、羧基C═O伸缩振动、羟基O—H伸缩振动及芳环C—H振动[图2(A)]. TPP与TPP-1的红外吸收峰位于660~800，966，1100~1200，1411，1540~1600，1655与1680，2000~3600以及3000 cm^{-1}附近，依次归属为噻吩骨架振动、反式烯烃C—H振动、羧基C—O伸缩、苯环C═C振动、芳环C—H弯曲振动、羧基C═O伸缩、羟基O—H伸缩及芳环C—H伸缩振动[图2(B)]. 热重分析显示，TPD-1在40~100 ℃区间质量损失为12.08%，对应于失去材料中吸附的自由水分子；在100~300 ℃范围内质量损失为19.5%，可归因于配位水分子及孔道中残留的DMF溶剂的脱除；温度升高至300 ℃以上时，TPD-1骨架开始分解，至900 ℃时累计质量损失为55.85%[图2(C)]. 相比之下，TPP-1在40~400 ℃之间质量损失为38.83%，对应于游离和配位的水分子及DMF分子的失去；在400~540 ℃之间质量基本保持稳定；从540 ℃起骨架发生明显坍塌，质量损失为19.5%，最终在900 ℃时总质量损失达66.5%[图2(D)].

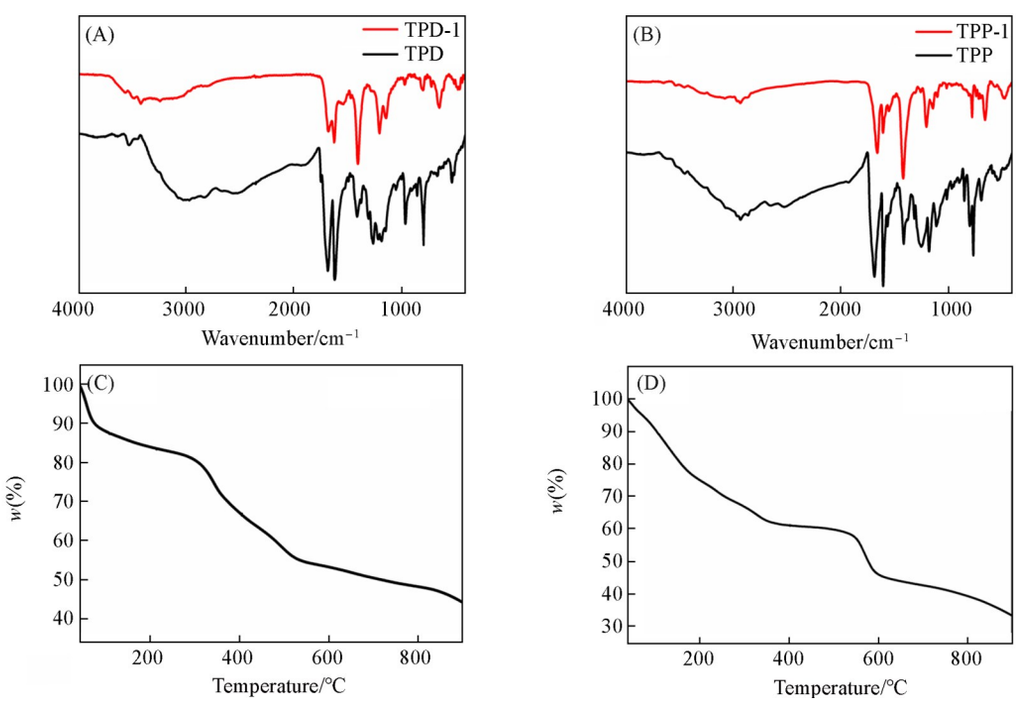


Fig. 2　IR spectra of TPD-1 and TPD(A), TPP-1 and TPP(B) and TG curves of TPD-1(C) and TPP-1(D)

鉴于TPP-1比TPD-1表现出更优异的热稳定性，进一步系统评估了其在多种化学介质中的稳定性. 将适量TPP-1样品分别于水、不同pH值的酸碱溶液中进行浸泡与加热，并于指定时间后取样，通过PXRD仪对其结构稳定性进行表征. TPP-1经过14 h水处理后，衍射峰位置基本保持不变[图3(A)]，说明样品在晶体结构完整性方面未受到显著影响，仍保持较高的结晶度与有序框架特征，进一步证实了其优异的水稳定性及抗溶蚀性能. 此特性对于拓展该材料在水相环境中的应用场景，如水相催化及传感等具有重要现实意义，体现了结构设计与功能适配的协同优势. 在强酸性条件(pH=0)下，4.4°，3.3°，6.0°和6.5°等处的衍射峰消失，表明材料骨架发生部分坍塌. 而在pH值为1和2的酸性环境中，上述衍射峰向低角度偏移(如4.4°→4.2°，3.8°→3.6°，3.3°→3.2°)，同时出现了宽化的衍射峰，材料的主体结构大体上仍得以保持，但也伴随有一定程度的结构坍塌. 此外，在8.3°附近出现的微弱衍射峰可能与配体质子化所引起的晶格参数变化有关. 相比之下，TPP-1在碱性环境中表现出更为突出的稳定性，即使于pH=9~11的强碱液中处理14 h后，其PXRD谱图中仍可清晰观察到主要衍射峰，主体骨架未发生明显破坏[图3(B)]. 进一步地，将样品在140 ℃下加热12 h后，位于4.4°，7.8°和8.8°等处的衍射峰几乎消失，同时出现明显的宽化的衍射峰[图3(C)]，这表明晶体结构发生了部分

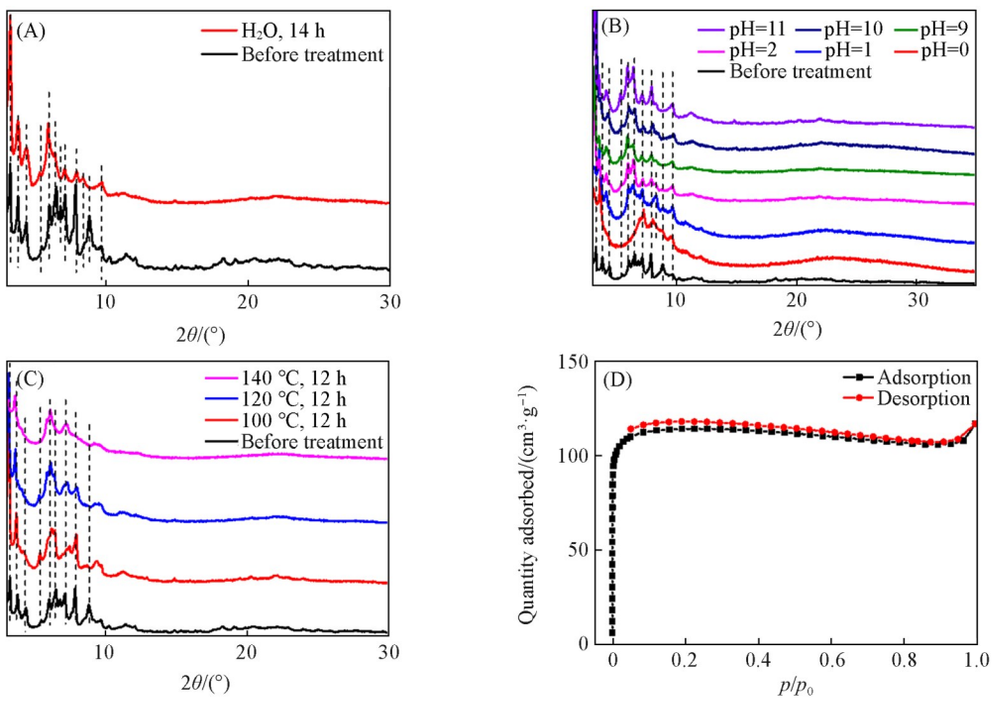


Fig. 3 PXRD patterns of TPP-1 before and after treatment in water(A) and solutions of different pH values(B), at different temperatures(C) and N_2 adsorption-desorption isotherm of TPP-1(D)

坍塌. 然而, 由于其余关键衍射特征依然存在, 证明材料的整体框架结构仍得以基本维持. TPP-1 在 77 K下的N_2吸附-脱附等温线[图3(D)]呈典型的I型曲线, 表明材料以微孔结构为主, 其氮气饱和吸附量为 118 cm^3/g. 基于吸附数据计算得到其 BET 比表面积为 222. 57 m^2/g. 孔径分布分析进一步表明, TPP-1 的孔径集中分布于0. 6 nm附近, 确认其为典型的微孔 MOF 材料.

2.3 TPP-1的荧光性质

2.3.1 TPP-1在固态和溶剂中的荧光光谱 在固态荧光光谱测试中, TPP-1 及其配体TPP均表现出相似的光致发光特性, 最大发射波长均集中在518 nm左右(激发波长λ_{ex}=350 nm)[图4(A)]. 值得注意的是, 在相同实验条件下, TPP-1 的荧光强度较游离配体TPP显著增强, 这种增强效应主要归因于金属-有机框架的形成限制了配体的分子振动和转动, 减少了非辐射跃迁过程. 同时, 电荷转移效率的提升及共轭体系的扩展进一步增强了发光效率. TPP-1 在不同溶剂中也表现出明显的荧光差异[图4(B)]. 其最大发射波长均在500 nm左右(λ_{ex}=350 nm), 在不同溶剂中的荧光强度顺序为: 水(H_2O)>乙醇(EtOH)>乙腈(CH_3CN)>DMF>丙酮>甲苯>DMA>THF>二氯甲烷>氯仿(TCM)>二甲基亚砜(DMSO). 这一现象可归因于TPP-1骨架中富含硫原子, 可与含N和O等原子的溶剂分子发生氢键相互作用, 从而

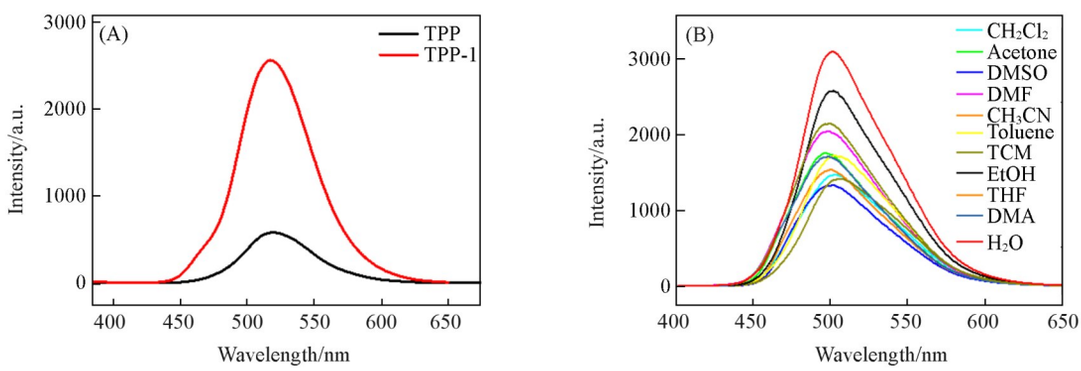


Fig. 4 Comparison of solid-state photoluminescence spectra between TPP-1 and TPP(A) and the effect of solvents on the photoluminescence emission spectra of TPP-1(B)

影响材料在溶剂中的分散状态及发光行为. 其中, 乙醇因具有较强的氢键形成能力, 可有效增强材料的骨架刚性, 抑制非辐射衰减过程, 因此在该溶剂中荧光强度最高.

2.3.2 TPP-1对金属离子荧光传感性能的构效关系 为系统评估TPP-1对金属离子的荧光传感性能, 在λ_{ex}=350 nm激发条件下, 记录了TPP-1在逐渐加入金属离子溶液过程中荧光发射光谱的变化. 结果表明, TPP-1对Fe^{3+}的检测灵敏度较其它离子更高[图5(A)]. 基于Stern-Volmer方程[$I_0/I=1+K_{sv}[A]$, 式中I_0和I分别为加入分析物前后的荧光强度、[A](mmol·L^{-1})为分析物浓度、K_{sv}为猝灭常数]的定量分析显示, Fe^{3+}的K_{sv}值高达9.77×10^4 L·mol^{-1}, 且$I_0/I-1$与浓度呈现优异的线性相关性[R^2>0.99, 图5(B)], 验证了其高灵敏识别特性. 具体而言, 随着Fe^{3+}溶液加入量从100 μL增至200 μL, 荧光猝灭效率由84%升高至94%, 显示出高灵敏的识别性能. TPP-1的K_{sv}和荧光猝灭效率与其它已报道的MOF材料相当甚至更优(表S1, 见本文支持信息). 同时, TPP-1对Pd^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}和Hg^{2+}也展现出显著的荧光响应特性, 而针对其它8种被测金属离子, 则未检测到任何明显的荧光信号变化[图5(C)]. 为了评估TPP-1对Fe^{3+}识别的抗干扰性能, 进行了竞争实验: 将TPP-1加入含有Fe^{3+}与其它共存金属离子的混合溶液中. 通过检测500 nm处的荧光强度, 发现共存离子未产生显著干扰[图5(D)], 表明TPP-1对Fe^{3+}具有高选择性识别能力. 该选择性识别机制主要源于光诱导电子转移(PET)效应: Fe^{3+}的$3d^5$4s^0价电子构型赋予其高电荷密度与强吸电子特性. 在MOFs骨架中, 富电子的共轭噻吩配体作为电子给体, 与Fe^{3+}的空d轨道发生有效的电子转移, 导致激发态能量耗散, 进而引发显著的荧光猝灭现象. 这种基于电子转移的猝灭机制不仅解释了TPP-1对Fe^{3+}的高灵敏度响应, 还揭示了配体电子结构与金属离子特性之间的协同作用规律. 该机理分析为理解MOFs材料在离子传感中的构效关系提供了分子层面的理论支撑, 同时验证了共轭配体设计策略对增强荧光传感性能的有效性, 对后续开发高性能离子识别材料具有参考价值.

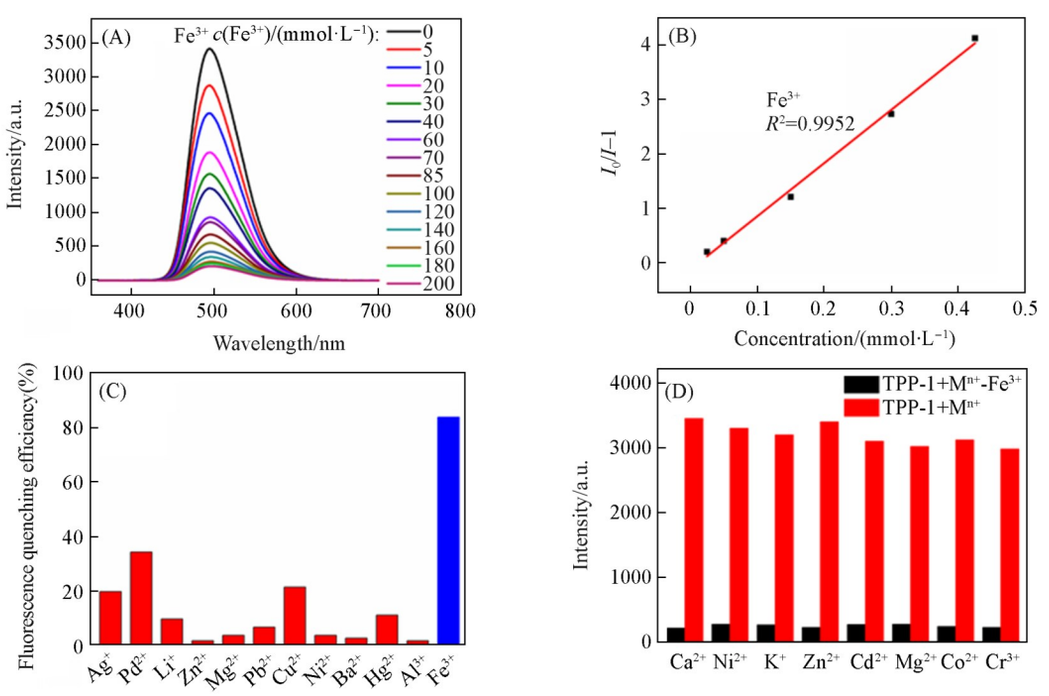


Fig. 5 Effect of Fe^{3+} concentration on the photoluminescence spectra(A), fitting of the Stern-Volmer equation (B), comparison of fluorescence quenching efficiency of different metal ions(C), and interference of different metal ions with the fluorescent recognition of Fe^{3+} by TPP-1(D)

2.3.3 TPP-1对硝基化合物荧光传感性能的构效关系与分子识别机制 荧光光谱分析表明, TPP-1对硝基化合物展现出差异化的荧光传感特性: 在苯二胺类、苯肼类硝基化合物中呈高灵敏响应, 对4-硝基苯胺(苯胺类)具有优异识别能力, 对4-硝基苯酚(苯酚类)亦表现出良好的响应效果; 而硝基甲苯类化

合物则普遍显示较弱的识别活性(图6). 基于Stern-Volmer方程的定量分析表明，在2,4-二硝基苯肼、4-硝基苯胺、2-硝基-1,4-苯二胺及4-硝基邻苯二胺体系中，K_{sv}呈现由5.26×10^4 L·mol^{-1}到1.10×10^4 L·mol^{-1}的梯度递减特征. 浓度响应曲线显示，$I_0/I-1$与目标物浓度呈现显著的线性关系(相关系数R^2>0.99)，验证了体系定量检测的可靠性. 灵敏度梯度分析显示：2,4-二硝基苯肼以96%的猝灭效率位居首位，随后依次下降到93.2%，92.1%和89.12%，该递减趋势直观反映了体系对硝基芳烃类化合物的浓度依赖性识别能力，为高灵敏度定量检测提供了理论依据. MOFs骨架中扩展的大π共轭体系与缺电子硝基化合物之间的协同作用是发生荧光猝灭的主要原因，具体是通过氢键网络构建与π-π堆叠效应，促进配体最低未占分子轨道(LUMO)向硝基化合物发生电子转移，导致激发态能量耗散. 至于识别性能的差异性，则由氢键形成的数量与强度决定，其中氨基(—NH$_2$)的氢键供体能力显著强于羟基(—OH)和甲基(—CH$_3$)，因此TPP-1对含氨基的苯肼和苯二胺类硝基化合物表现出比含羟基或甲基的硝基化合物更高的传感灵敏度. 该构效关系分析不仅阐释了TPP-1在硝基化合物传感中的分子识别机制，还为基于功能导向的MOFs材料设计提供了理论依据，凸显了共轭配体修饰策略在提升荧光传感性能中的作用.

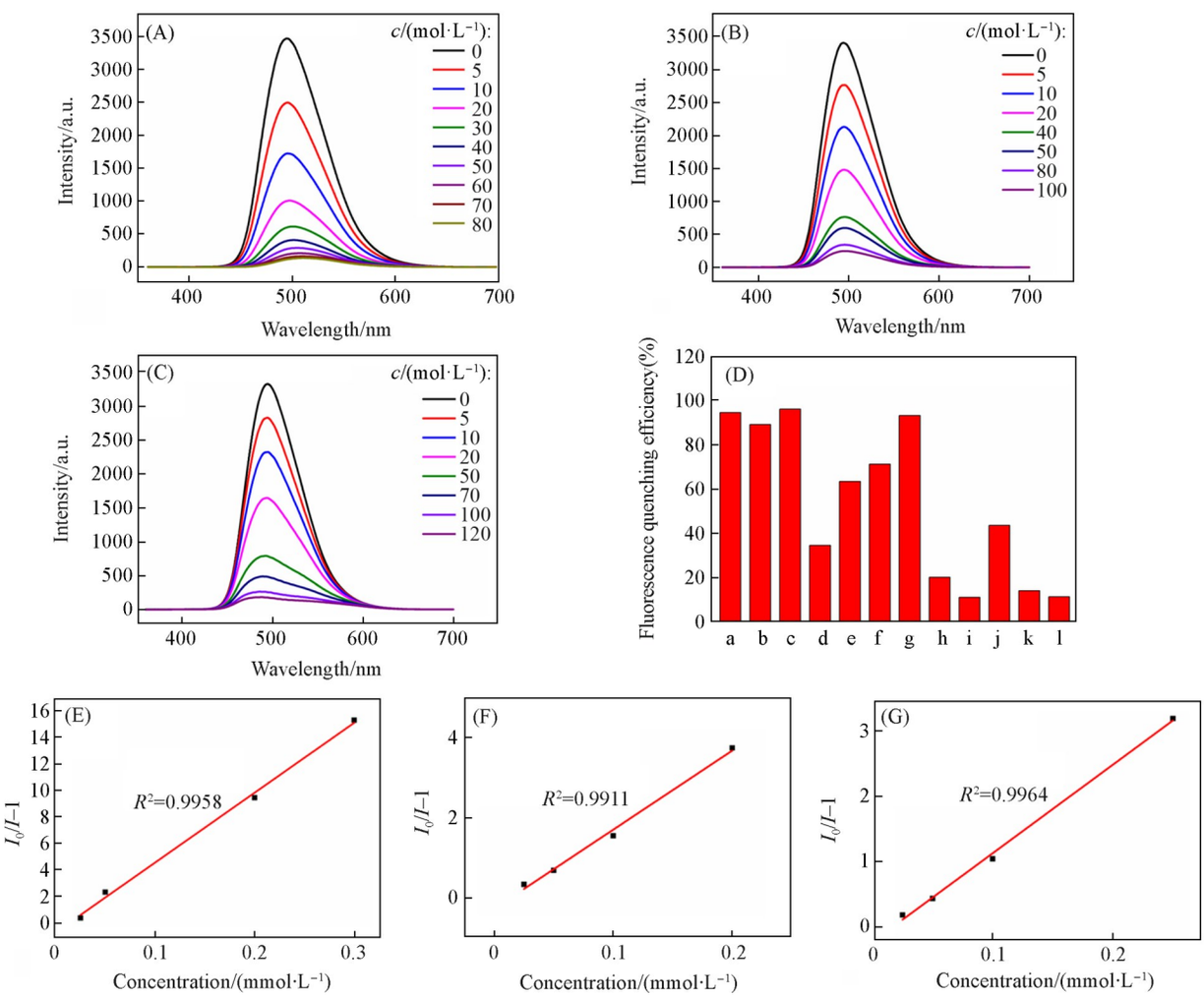


Fig. 6 Effect of nitro compounds concentration on the photoluminescence spectra(A—C), fluorescence quenching efficiency comparison of different nitro compounds(D), and fitting of the Stern-Volmer equations(E—G)

(A, E) 2,4-Dinitrophenylhydrazine; (B, F) 4-nitroaniline; (C, G) 2-nitro-1,4-phenylenediamine.

(D) a—l: 2-nitro-1,4-phenylenediamine; 4-nitro-o-phenylenediamine; 2,4-dinitrophenylhydrazine; 3-nitroaniline; 2-nitrophenol; 4-nitrophenol; 4-nitroaniline; 2,4-dinitrotoluene; 3-nitrophenol; 2-nitroaniline; 1,3-dinitrotoluene; 4-nitrotoluene.

3 结　论

以1,2,4,5-四噻吩基苯为核心骨架，通过引入双键及苯环进行共轭结构扩展，设计并合成了两种新型噻吩基羧酸配体TPD与TPP. 在溶剂热条件下，两种配体分别与Zr^{4+}发生配位自组装，成功构筑了基于六核八连接次级单元$Zr_6(\mu_3\text{-}O)_8(COO)_8(H_2O)_8$的噻吩基MOFs材料TPD-1和TPP-1. 其中，TPP-1因其扩展的大共轭芳环体系，展现出卓越的多孔性特征、优异的结构稳定性及突出的荧光性能. 该材料在Fe^{3+}与多种缺电子硝基化合物的传感应用中表现出高灵敏度的选择性识别能力及显著的荧光猝灭效应，其响应机制源于配体共轭体系与客体分子间的电子转移及氢键相互作用. 本研究不仅为构筑结构稳定、性能优异的MOFs材料开辟了新的设计路径，也为重金属离子与硝基爆炸物的高效检测提供了切实可行的方案，同时通过揭示MOFs与客体分子间的微观作用机制，为深入理解功能导向的分子识别过程提供了关键的理论支撑.

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20250274.

参　考　文　献

[1] Lin R. B., Xiang S., Xing H., Zhou W., Chen B., *Coordin. Chem. Rev.*, **2019**, *378*, 87—103
[2] Sumida K., Rogow D. L., Mason J. A., McDonald T. M., Bloch E. D., Herm Z. R., Bae T. H., Long J. R., *Chem. Rev.*, **2012**, *112*(2), 724—781
[3] Huang Y. B., Liang J., Wang X. S., Cao R., *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*(1), 126—157
[4] Dhakshinamoorthy A., Li Z., Garcia H., *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*(22), 8134—8172
[5] Wu J., Zhang H., Luo Y. H., Geng W. Y., LanY. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(1), 20210617(吴季, 张浩, 骆昱晖, 耿吴越, 兰亚乾. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(1), 20210617)
[6] Zhang C., He Z. Z., Wang W. L., Gao W. J., Zhang F. F., Wang X., Tang L., Yue E. L., Wang J. J., Hou X. Y., *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2023**, *39*(9), 1832—1840(张成, 贺珍珍, 王文莉, 高文静, 张凤凤, 王潇, 唐龙, 岳二林, 王记江, 侯向阳. 无机化学学报, **2023**, *39*(9), 1832—1840)
[7] Zhao P. R., Liu Y. Q., He C., Duan Y. C., *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2024**, *40*(4), 713—724(赵沛然, 刘屿芊, 何成, 段春迎. 无机化学学报, **2024**, *40*(4), 713—724)
[8] Nagarkar S. S., Joarder B., Chaudhari A. K., Mukherjee S., Ghosh S. K., *Angew. Chem., Int. Ed*, **2013**, *52*(10), 2881—2885
[9] Sharma I., Kumar A., Arya K., Mehra S., Kumar A., Mehta S. K., Kataria R., *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, *355*, 129538
[10] Wang G. F., Sun S. W., Yang H. Y., Wang Y., *J. Anal. Sci.*, **2024**, *40*(6), 648—654(王高峰, 孙述文, 杨海英, 王叶. 分析科学学报, **2024**, *40*(6), 648—654)
[11] Li W. T., Wang J. S., Pang M., Li Y., Ruan W. J., *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **2023**, *381*, 133375
[12] Shen Y., Tissot A., Serre C., *Chem. Sci.*, **2022**, *13*(47), 13978—14007
[13] Che H., Yan S., Xiong M., Nie Y., Tian X., Li Y., *J. Hazard. Mater.*, **2023**, *443*, 130182
[14] Wang S., Xiong S., Song L., Wang Z., *CrystEngComm*, **2009**, *11*(5), 896—901
[15] Rowsell J. L., Yaghi O. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*(4), 1304—1315
[16] Chen Q., Guo P. C., Zhao S. P., Liu J. L., Ren X. M., *CrystEngComm*, **2013**, *15*(6), 1264—1270
[17] Brusso J. L., Hirst O. D., Dadvand A., Ganesan S., Cicoira F., Robertson C. M., Oakley R. T., Rosei F., Perepichka D. F., *Chem. Mater.*, **2008**, *20*(7), 2484—2494
[18] Slusna L., Haizer L., Jane E., Bondarev D., Szocs V., Drzik M., Noskovicova E., Lorenc D., Velic D., *J. Fluoresc.*, **2018**, *28*, 1333—1340

(Ed.: H, K, M)