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

基于偶氮苯衍生物构筑的Y-MOF的合成、表征及对硝基化合物的荧光检测性能

师　凯，刘子荐，张　潇，赵立彦，姚同杰
（哈尔滨工业大学化工与化学学院，哈尔滨 150080）

摘要　以8-羟基喹啉和5-氨基间苯二甲酸为原料，通过偶氮反应合成了偶氮苯衍生物(*E*)-5-[(8-羟基喹啉-5-基)二氮烯基]间苯二甲酸(H_3L)，并采用溶剂热合成方法将其与稀土离子Y^{3+}配位，制备了金属有机框架(MOF)：$\{[Y(L)(H_2O)_2]\cdot 2.25H_2O\}_n$；通过单晶X射线衍射、热重分析、红外光谱及粉末X射线衍射分析对其进行了表征. 单晶X射线衍射分析表明，该MOF的三维网络结构中具有一维孔道；粉末X射线衍射分析表明，该MOF在多种有机溶剂及pH = 2~12的水溶液中均具有良好的稳定性. 该MOF可以作为荧光传感器，通过荧光猝灭效应准确检测多种硝基化合物. 实验和理论计算表明，发光猝灭可归因于MOF与分析物之间的电子转移和共振能量转移两种机制.

关键词　金属有机框架；晶体结构；荧光探针；硝基化合物
中图分类号　O614.3；O641.4　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250365

Synthesis and Characterization of Y-MOF Constructed from Azobenzene Derivatives and Its Fluorescence Detection Performance for Nitro Compounds

SHI Kai, LIU Zijian, ZHANG Xiao*, ZHAO Liyan*, YAO Tongjie
(*School of Chemistry and Chemical Engineering*, *Harbin Institute of Technology*, *Harbin* 150080, *China*)

Abstract　Using 8-hydroxyquinoline and 5-aminoisophthalic acid as raw materials, an azobenzene derivative, (*E*)−5-[(8-hydroxyquinolin-5-yl)diazenyl]isophthalic acid(H_3L), was synthesized through an azo reaction. A metal-organic framework(MOF), $\{[Y(L)(H_2O)_2]\cdot 2.25H_2O\}_n$, was prepared by coordinating H_3L with the rare earth ion Y^{3+} *via* a solvothermal synthesis method. The MOF was characterized using single-crystal X-ray diffraction analysis, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, and powder X-ray diffraction analysis. Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that the MOF possesses a three-dimensional network structure with one-dimensional channels. Powder X-ray diffraction analysis demonstrated that the MOF exhibits excellent stability in various organic solvents and aqueous solutions with pH values ranging from 2 to 12. This MOF can serve as an excellent fluorescent sensor for accurately detecting various nitro compounds through fluorescence quenching. Experimental and theoretical calculations indicate that the luminescence quenching can be attributed to electron and resonance energy transfer between the MOF and the analytes. This study contributes to advancing research on MOF materials for their applications as fluorescent sensors.

Keywords　Metal-organic framework; Crystal structure; Fluorescence probe; Nitro compound

收稿日期：2025-12-02. 网络首发日期：2025-12-16.
联系人简介：张　潇，男，博士，副教授，主要从事金属有机框架材料设计与合成方面的研究. E-mail：zhangx@hit.edu.cn
赵立彦，女，博士，副教授，主要从事荧光探针检测水中污染物方面的研究. E-mail：lyzhao@hit.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：22575069)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22575069).

近年来，各种爆炸物由于易于生产和部署，已成为最为常见的恐怖武器[1,2]. 另外，各种爆炸物也容易造成环境污染，带来严重的公共健康威胁，例如，微量的吸入或接触硝基芳香类爆炸物即可引起贫血、肝功能异常及白内障等多种疾病[3~5]. 为了提供安全健康的生活环境，对爆炸物进行快速、灵敏的检测十分重要.

硝基芳香类化合物(Nitroaromatics，NACs，如三硝基甲苯和三硝基苯酚等)是恐怖活动中最常使用的炸药，但是目前对NACs的检测仍面临困难[2,4,6]，主要原因如下：(1) NACs对冲击、摩擦和温度非常敏感，极易引发爆炸，因此对检测仪器和检测方法要求十分苛刻；(2) 日常化学品的干扰常导致错误报警，因此需要检测仪器对NACs具有高的选择性；(3) NACs常被隐藏或包装，阻碍其挥发和扩散，极大降低了NACs爆炸物在检测分析时的浓度，因此需要检测仪器对NACs具有超高的灵敏度；(4) NACs被滥用的环境复杂多样，需要检测仪器具有灵活的便携性. 目前，对NACs的检测通常使用经过特殊训练的警犬及金属检测器和离子迁移光谱(IMS)等大型仪器[3,7]. 但是在使用过程中，这些仪器均存在检测费用高昂、操作繁琐及移动性差等问题. 因此，开发一种便携、低价、高灵敏度、高选择性且操作简单的检测工具是实现对NACs检测亟待解决的难题.

近年来，发光的金属-有机框架化合物(Metal-organic frameworks，MOFs)作为新兴的有机-无机荧光探针材料，因具有毒性小、合成工艺简单、热稳定性好及结构易于调控等优点，被认为是一种具有优异应用前景的爆炸物检测探针材料[8~10]. 基于MOFs的荧光传感器因取样少、成本低、选择性好、检测限低，并且易于嵌入到其他它设备中，在爆炸物检测领域已成为研究热点[11~13]. 例如在2009年，Lan等[14]就报道了微孔MOF[$Zn_2(bpdc)_2(bpee)$](bpdc=4,4′-biphenyldicarboxylate；bpee=1,2-bipyridylethene)可以快速准确检测爆炸物2,4-二硝基甲苯和2,3-二甲基-2,3-二硝基丁烷；2016年，Li等[15]报道了2个Zn基MOFs：($[Zn_3(TPT)_2(DMF)_2]\cdot 0.5HNMe_2$和$NH_2Me_2\cdot[Zn(TPT)]\cdot DMF$($H_3TPT$=*p*-terphenyl-3,4″,5-tricarboxylic acid)高效检测硝基爆炸物的研究工作. 根据上述文献可知，一个有效的设计策略就是设计、合成具有高荧光性能的MOFs材料. 因此，bpdc、bpee和TPT等配体因具有较大的共轭体系所赋予的优异发光性能而成为构建发光MOFs的最佳候选配体，同时具有d^0和d^{10}等电子结构的金属中心也可提高MOFs的发光性能[16,17].

为了获得具有优异发光性能的MOFs，本工作选择(*E*)-5-[(8-羟基喹啉-5-基，二氮烯基]间苯二甲酸[(*E*)-5-((8-hydroxyquinolin-5-yl)diazenyl)isophthalic acid，H_3L]作为有机配体和稀土金属钇作为配位中心，主要原因如下：(1) 将具有优异发光性能的喹啉环与苯环通过偶氮基团相连，进一步扩大配体的共轭体系，提高发光性能；(2) 配位后的稀土中心不但可以通过其固定作用减小配体间电子的非辐射跃迁，而且通过桥连作用还可以提高电子迁移效率，进而提高MOFs的荧光性能；(3) 配体H_3L具有良好的刚性结构，不但可以提高MOFs的稳定性，还可以通过$\pi\cdots\pi$相互作用与被分析物作用，提高选择性. 在此策略指导下，我们通过溶剂热方法合成了三维MOF：$\{[Y(L)(H_2O)_2]\cdot 2.25H_2O\}_n$(Y-MOF)，Y-MOF不但具有良好的热稳定性和化学稳定性，还可以高效灵敏地检测NACs.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

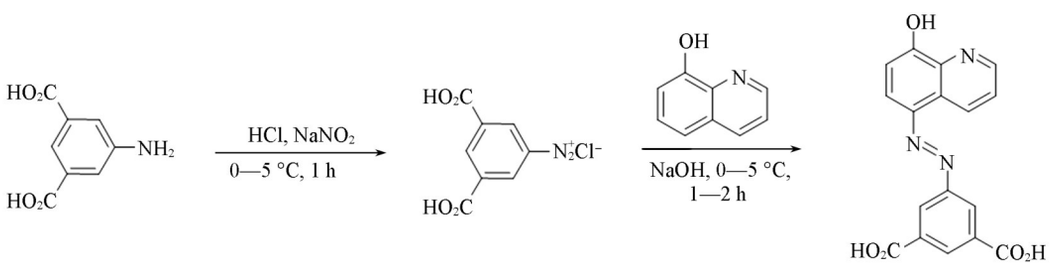
5-氨基间苯二甲酸、8-羟基喹啉(8-QH)、对硝基苯酚(4-NP)、邻硝基苯酚(2-NP)、硝基苯(NB)、对硝基甲苯(*p*-NT)、邻硝基甲苯(*o*-NT)、间硝基甲苯(*m*-NT)、间二硝基苯(*m*-DNB)、2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)、2,4,6-三硝基苯酚(PA)、六水合硝酸钇[$Y(NO_3)_3\cdot 6H_2O$]和二甲基亚砜(DMSO)，分析纯，上海阿拉丁生化科技有限公司；氢氧化钠(NaOH)、亚硝酸钠($NaNO_2$)、碳酸钠(Na_2CO_3)、*N*,*N*′-二甲基甲酰胺(DMF)、*N*,*N*′-二甲基乙酰胺(DMA)和异丙醇(Isopropanol)，分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；甲醇(MeOH)、乙醇(EtOH)、乙腈(CH_3CN)和丙酮(Acetone)，分析纯，天津市富宇精化工有限公司；环己烷(Cyclohexane)，分析纯，上海阿达玛斯试剂有限公司；正丙醇(*n*-Propanol)，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；正己烷(*n*-Hexane)，分析纯，天津市大茂化学试剂厂；硝酸(HNO_3)，分析纯，

汕头西陇科学股份有限公司.

PerkinElmer 2400型元素分析仪、PerkinElmer Lambda 750型紫外-可见吸收光谱仪、PerkinElmer LS 55型荧光光谱仪和PerkinElmer Spectrum 100型傅里叶变换红外光谱仪，美国PerkinElmer公司；Netzsch STA449-F3型同步热分析仪，德国耐驰公司；D8 QUEST型单晶X射线衍射仪(SC-XRD)和D8-Advance型粉末X射线衍射仪(PXRD)，德国Bruker公司.

1.2 实验过程

1.2.1 H_3L的合成 配体H_3L的合成路线如Scheme 1所示，具体步骤如下：将6.0 g(0.035 mol)5-氨基间苯二甲酸溶于100 mL水中，转移至500 mL圆底烧瓶中，控温0~5 ℃，逐滴加入7.0 mL 6 mol/L盐酸和50 mL 50g/L的$NaNO_2$溶液，持续搅拌1 h后，滴入8-羟基喹啉溶液[5.0 g(0.035 mol)溶于80 mL 0.5 mol/L的NaOH溶液中]，立刻生成血红色沉淀，在0~5 ℃下搅拌1~2 h后，缓慢升至室温并继续搅拌24 h，用Na_2CO_3溶液调节反应液的pH值至7.5~8.0，将析出的大量沉淀用去离子水洗涤3次后重结晶，抽滤、干燥后即得到H_3L，产率约为63.8%.



Scheme 1 Synthesis route of ligand H_3L

1.2.2 Y-MOF的合成 将0.0675 g(0.15 mmol)$Y(NO_3)_3\cdot 6H_2O$和0.0336 g(0.10 mmol)H_3L溶解在乙腈-水(体积比4∶3)混合溶剂中. 将混合物超声处理15 min后，再磁力搅拌30 min. 随后缓慢滴加1 mol/L HNO_3溶液调节体系pH值至1~2，获得橙红色澄清溶液. 将该溶液转移至25 mL内衬聚四氟乙烯的反应釜中，在100 ℃下恒温反应72 h后冷却至室温，产物经乙醇洗涤并于烘箱中干燥，获得橙红色粒状晶体0.0338 g(产率为73.09%). 产物元素分析理论值[$C_{17}H_{17}N_3O_{9.25}Y$(M_r=500.24)]为：C 40.81%，H 3.43%，N 8.40%；测定值为：C 41.01%，H 3.97%，N 8.75%.

1.2.3 Y-MOF的晶体结构解析 在室温下用X射线单晶衍射仪以ω扫描方式收集衍射数据，光源为Cu靶(λ=0.154184 nm)，并利用SHELXTL-2015程序[18]，通过直接法确定化合物的初步结构，然后基于F^2利用全矩阵最小二乘法进行结构精修. Y-MOF的晶体学数据列于表1，键长和键角数据列于表S1(见本文支持信息)，氢键相关数据列于表S2(见本文支持信息).

Table 1 Crystal data for Y-MOF(CCDC No.2512161)

Compound	Y-MOF	D_c/(Mg·m^{-3})	1.636
Empirical formula	$C_{17}H_{17}N_3O_{9.25}Y$	μ/mm^{-1}	4.563
Formula weight	500.24	Z	8
Wavelength/nm	0.154184	F(000)	2024.0
Crystal system	Monoclinic	Range for data collection/(°)	5.0190–70.5452
Space group	*I*2/*a*	Reflections collected	7116
a/nm	1.10579(2)	T/K	298
b/nm	1.49217(2)	Data/restraints/parameters	3821/12/276
c/nm	2.49275(4)	Final R indices[$I>2\sigma(I)$]*	R_1=0.0372, wR_2=0.1019
V/nm^3	4.06208(12)	R indices(all data)	R_1=0.0482, wR_2=0.1086

* $R_1=\sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$. $wR_2=\sum[w(|F_o|^2-|F_c|^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

2 结果与讨论

2.1 Y-MOF的晶体结构分析

单晶X射线衍射研究表明，Y-MOF属于单斜晶系*I*2/*a*空间群. 如图1(A)所示，Y-MOF的不对称结

构单元包含1个Y^{3+}离子、1个去质子化的L^{3-}配体分子、2个配位水分子(O1W和O2W)和2.25个结晶水(O3W，O4W和O5W)．Y^{3+}离子处于由4个羧基氧($O2^{i}$，$O3^{ii}$，$O4^{iii}$和$O5^{iii}$)、1个羟基氧(O1)、2个配位水中氧(O1W和O2W)和1个喹啉环上的氮原子(N1)所形成的变形四方反棱柱中(对称码：(i) 1−x，1−y，1−z；(ii) 1.5−x，y，1−z；(iii) x−0.5，y+0.5，z−0.5)，其中Y—O键键长范围为0.2279(2)~0.2431(2) nm，Y—N键键长为0.2528(3) nm，均与所报道的Y化合物中键长一致[19~21]．如图1(B)所示，配体H_3L失去了3个H^+，形成L^{3-}离子，其中喹啉环与间苯二甲酸上的苯环间的二面角约为21.224°，L^{3-}配体上去质子化的羧基分别采用η^1：η^1：μ_1和η^1：η^1：μ_2的配位方式与3个Y^{3+}中心配位，而喹啉环上的氮原子(N1)和羟基氧(O1)与第四个Y^{3+}中心采取螯合方式配位，这样每个L^{3-}配体以桥连的方式与4个Y^{3+}中心配位，每个Y^{3+}中心与4个L^{3-}配体相连，将Y-MOF构建成具有一维孔道的三维网络结构[图1(C)]，孔道直径约为0.9366 nm，游离水分子通过氢键作用被固定在孔道中．

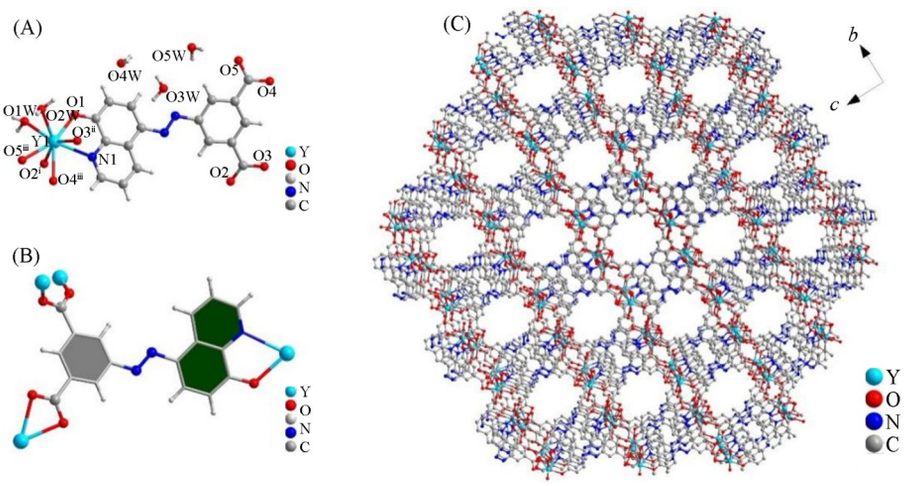


Fig. 1　The asymmetry unit of Y-MOF[symmetry code: (i) 1−x, 1−y, 1−z; (ii) 1.5−x, y, 1−z; (iii) x−0.5, y+0.5, z−0.5] (A), coordination mode of L^{3-} ligand(B) and 3D network structure of Y-MOF along the a axis(C)

2.2　Y-MOF的热重、PXRD、酸碱稳定性和红外光谱分析

研究了Y-MOF的热稳定性，TG测试在空气气氛、40~800 ℃温度区间、10 ℃/min升温速率下进行．TG曲线[图2(A)]表明，Y-MOF在379.5 ℃之前表现出良好的热稳定性．在40.0~379.5 ℃区间的质量损失为11.6%，归因于水分子的释放(理论值为15.30%)．在379.5~800.0 ℃的温度区间内，质量急剧下降，说明MOF骨架分解，最终残渣(Y_2O_3)质量分数为20.70%，理论值为22.58%．TG分析表明，Y-MOF在379 ℃之前骨架完整，说明其具有良好的热稳定性．

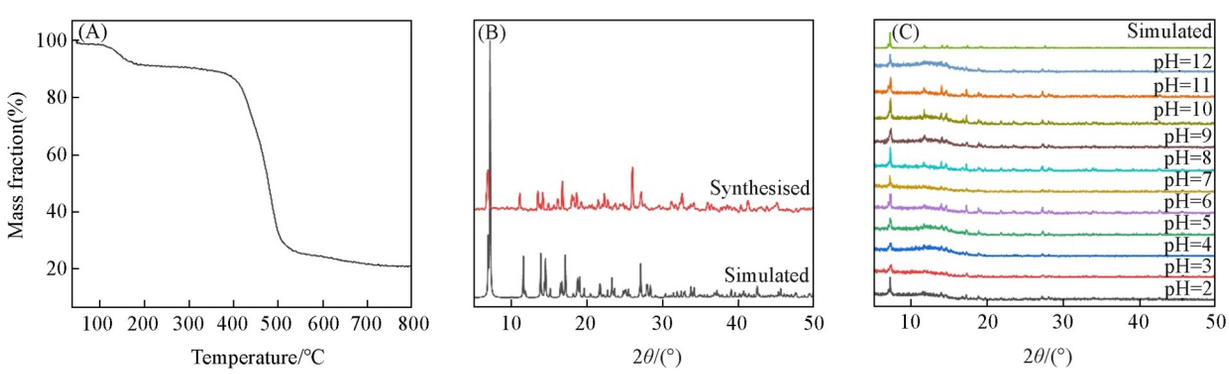


Fig. 2　Thermogravimetric curve of Y-MOF(A), XRD patterns simulated from the single-crystal data of Y-MOF and of synthesized Y-MOF(B) and patterns of Y-MOF in aqueous solutions at different pH values

Y-MOF的PXRD谱与根据单晶数据拟合PXRD谱如图2(B)所示．实验测得的PXRD谱与拟合的PXRD谱衍射峰位置基本一致，表明合成的配合物纯度较好．此外，实测的PXRD谱在8.5°，16.3°和

22.7°处出现弥散峰，主峰半高宽略增大，这表明大批量制备的Y-MOF的结晶度稍差.

为了探究Y-MOF在不同酸碱环境中的稳定性，将Y-MOF在pH值为2~12的水溶液中浸泡超过24 h后过滤、干燥，并对其进行PXRD测试[图2(C)]. 结果表明，Y-MOF的PXRD谱图与未浸泡时的谱图高度一致，表明其在较宽pH值范围内具有良好的水稳定性和酸碱稳定性.

在Y-MOF的红外光谱中，羧酸根的振动双峰出现在1595和1392 cm^{-1}处，表明羧酸根和Y^{3+}以双齿螯合模式配位；1415 cm^{-1}处的吸收峰归属于N═N伸缩振动，并分裂为双峰，归因于Y^{3+}的强配位效应导致偶氮基团呈现不对称配位构型；C═N伸缩振动峰位移至1575 cm^{-1}处，并在1540 cm^{-1}处出现肩峰，进一步证实了Y^{3+}与亚胺氮原子之间的多核配位模式；在580 cm^{-1}处出现的宽峰归属于Y—O键的振动，而在460 cm^{-1}附近的弱峰则对应于Y—N键的弯曲振动(图S1，见本文支持信息).

2.3 Y-MOF的光致发光性质和溶剂稳定性

考虑到配体H_3L属于含有大π-共轭结构的富电子芳烃，其扩展π电子离域体系赋予了分子显著的电荷分离特性，通常在荧光发光领域被广泛应用[22,23]. 因此，对H_3L配体与Y-MOF的发光特性开展了研究. 如图3所示，在激发波长为222 nm时，Y-MOF与配体H_3L都有2个荧光发射峰，最强峰分别位于288和386 nm处，Y-MOF的荧光发射峰位置及形状与H_3L高度一致，表明Y-MOF的荧光发射主要来自配体内部的电子跃迁. 值得注意的是，Y-MOF的发射强度显著增强，达到了游离H_3L配体的3倍. 其在水溶液中发光强度的增强可归因于以下2个原因：(1) 配位诱导的共轭体系刚性化与平面性增强. 金属离子Y^{3+}锁定配体构象，提升了π-共轭骨架的平面性，抑制了非辐射跃迁. (2) 配位作用抑制光诱导电子转移(PET). 杂原子N、O与金属配位后，其孤对电子参与成键，阻断配体→溶剂的PET路径，从而“解锁”本征发光潜力[17].

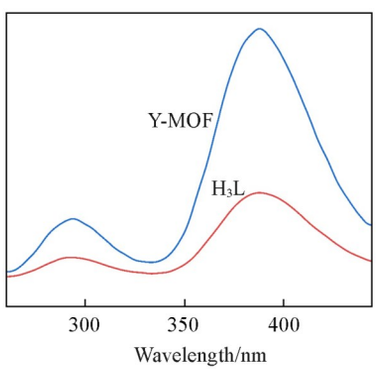


Fig. 3 Emission spectra of Y-MOF and free H_3L ligand dispersed in water when excited at 222 nm

进一步探究了Y-MOF在各种常见溶剂中的发光行为. 选取极性溶剂(甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、二甲基亚砜、*N*,*N*′-二甲基甲酰胺、*N*,*N*′-二甲基乙酰胺、乙腈、硝基苯和丙酮)及非极性(环己烷和正己烷)2大类别的12种有机介质及水作为溶剂，将Y-MOF充分研磨后，称取1 mg分散于3 mL的各溶剂中，超声搅拌30 min得到悬浊液，荧光发射谱图见图S2(见本文支持信息). 不同悬浊液中Y-MOF的发光强度在很大程度上取决于溶剂的性质. Y-MOF分散在异丙醇中时发光强度最大，当分散在硝基苯中时，发生了完全的猝灭反应. 实验发现，Y-MOF在水中时荧光强度较弱，但在乙醇中能保持良好的荧光特性. 因此，实验选择乙醇作为溶剂体系，以评估其性能. 此外，Y-MOF被以上13种溶剂浸泡后的PXRD衍射峰的出峰位置和强度与根据单晶数据拟合得到的PXRD谱高度吻合，说明Y-MOF在这些溶剂中具有良好的化学稳定性(图S3，见本文支持信息).

2.4 Y-MOF对NACs的荧光检测性能

Y-MOF在NB溶液中展现出显著的荧光猝灭现象，这鼓励我们研究其它NACs对Y-MOF荧光性能的影响，为此，挑选了2,4,6-三硝基苯酚、2,4-二硝基甲苯、硝基苯、对硝基甲苯、邻硝基甲苯、间硝基甲苯、对硝基苯酚、邻硝基苯酚及间二硝基苯共9种NACs化合物，分别配制成浓度为5 mmol/L的乙醇溶液，持续按梯度将其加入到分散有Y-MOF的乙醇分散液中，检测结果如图S4(A)—S12(A)(见本文支持信息)所示. 所有NACs都使Y-MOF发生不同程度的荧光猝灭，其猝灭效率按如下的Stern-Volmer(S-V)方程式进行评估[15~17]：

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[M] \quad (1)$$

式中：I_0为Y-MOF的初始荧光强度；I为加入猝灭剂后Y-MOF的荧光强度；K_{sv}(L·mol^{-1})为荧光猝灭常

数；[M]（mol·L^{-1}）为加入的猝灭剂的摩尔浓度.

S-V方程的拟合结果如图S4(A)—S12(A)和图S4(B)—S12(B)(见本文支持信息)所示. 当NACs浓度较低时，S-V曲线具有良好的线性；随着NACs浓度的增加，曲线开始逐渐向上弯曲，并慢慢偏离线性关系. 将S-V拟合曲线整合，构建成立体的三维可视化模型，如图4所示. 低浓度下，所选取的NACs的K_{SV}计算值和猝灭效率的顺序为：PA>*m*-DNB>4-NP>2，4-DNT>2-NP>*o*-NT>NB>*m*NT>*p*-NT，加入52 μL PA(5 mmol/L)后，猝灭率可达92.8%. 通过绘制K_{SV}点线图(图5)可以看出，PA的猝灭效果最好，其猝灭常数为8.014×10^4 L·mol^{-1}，其次是*m*-DNB，其猝灭常数为7.202×10^4 L·mol^{-1}. 本工作通过偶氮基团扩展共轭体系与稀土金属增强电子传递的协同策略，实现了对PA和*m*-DNB的检测灵敏度优于多数已报道体系，猝灭常数大于之前报道的NACs的[24,25].

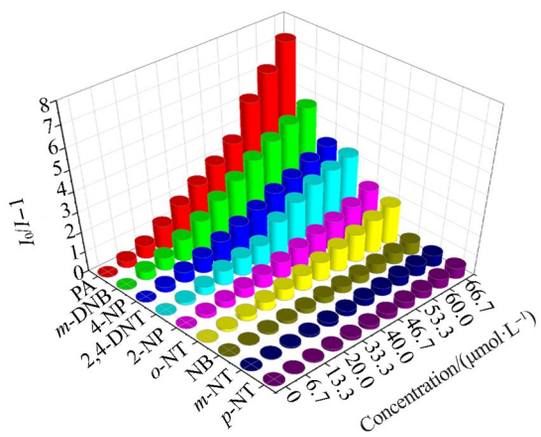


Fig. 4　S-V 3D plots of the analytes in the high concentration range of the analytes

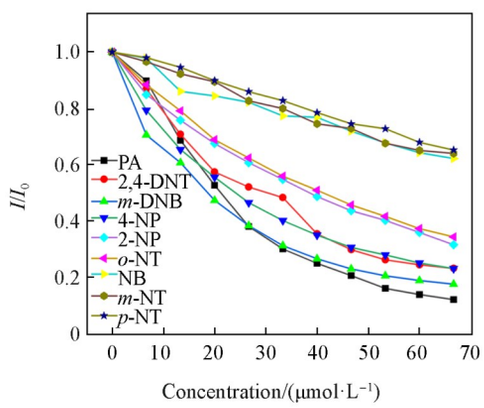


Fig. 5　Plots of the fraction of the luminescence intensity of Y-MOF *vs*. the concentrations of the analytes

检测限(Limit of detection，LOD)是衡量传感器最低检测能力的一个重要指标，根据公式LOD=3σ/S[26]计算了Y-MOF对NACs的LOD，式中σ为对空白样品的荧光强度多次测量的标准偏差，表征仪器背景噪声；S为晶体的荧光信号与加入NACs浓度的线性拟合曲线的斜率，S值如图S12—S21(见本文支持信息)所示，S的绝对值越大，意味着Y-MOF的荧光强度对相应的分析物的浓度变化越敏感，可以评估对分析物的检测性能. 由表S3(见本文支持信息)数据可知，Y-MOF对大多数NACs猝灭常数较大，且检测限较低，表明Y-MOF可以用于检测痕量的NACs. 其中检测限最低和最高值分别是$LOD_{m\text{-}DNB}$=2.199×10^{-6} mol/L和LOD_{NB}=1.060×10^{-5} mol/L，充分说明Y-MOF对所选择的NACs检测灵敏度较高，对微量NACs的精准检测有很大的潜力.

将本文结果与近年来报道的高性能MOF检测体系进行了横向对比(表S4，本文支持信息)，发现在所有对比的金属有机框架中，Y-MOF展现出最高的K_{sv}值(8.014×10^4 L·mol^{-1})，表明其对PA具有更强的亲和力和猝灭能力. 尤为重要的是，Y-MOF既能在pH值为2~12的宽酸碱范围内保持骨架完整，又能在13种常见有机溶剂中维持荧光性能，克服了多数MOF传感器仅在单一介质中稳定、难以适配复杂实际样品的局限性. 此外，Y-MOF对9种常见NACs均表现出高效猝灭(猝灭率33.3%~92.8%)，且对PA的灵敏度最优，实现了选择性与广谱性的良好平衡[27~31].

2.5　Y-MOF对NACs的荧光检测机理

根据文献报道，导致化合物荧光猝灭的原因通常有3种，分别是化合物的骨架坍塌、化合物与被分析物间存在光诱导电子转移现象(Photo induced electron transfer，PET)以及Förster共振能量转移(Förster resonance energy transfer，FRET)[15~17,32]. 为此，采用如下实验验证了Y-MOF在NACs中的稳定性：把Y-MOF研磨成粉末后在NACs的乙醇溶液(5 mL，5 mmol/L)中浸泡24 h以上，再进行PXRD测试. 由图6可见，浸泡后样品的衍射峰位置与根据单晶数据模拟的谱线位置基本吻合，证明Y-MOF框架完整存在，并没有发生结构变化，由此可排除MOF骨架坍塌这一机制.

由于Y-MOF的荧光主要来自配体H_3L间的电子转移，为了验证Y-MOF与NACs间是否存在光诱导

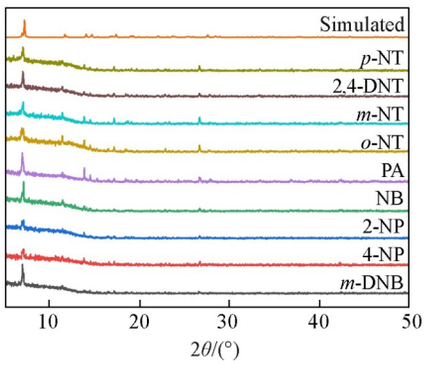


Fig. 6 PXRD patterns of Y-MOF after soaking in different NACs for 24 h

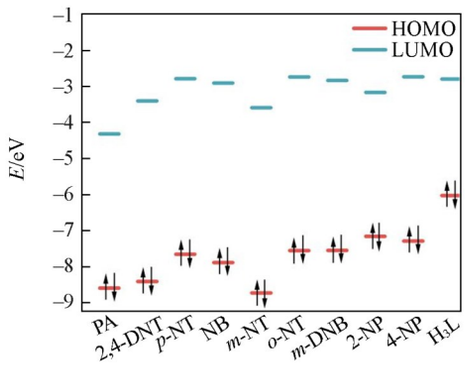


Fig. 7 Orbital energy level diagrams of ligand H_3L and NACs

电子转移现象，使用密度泛函理论，在B3LYP/6-31+G*水平上对H_3L与9种NACs的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)能级进行了理论计算[33]，结果如图7和表S5(见本文支持信息)所示．富电子配体H_3L的LUMO能级显著高于大部分NACs的LUMO能级，当体系处于激发态时，电子具有从高能级向低能级跃迁的自然趋势，在二者能级差(ΔE)的驱动下，激发态的电子会从Y-MOF的导带迁移至分析物的LUMO，这一电子迁移过程引发了光诱导电子转移(PET)过程，最终致使荧光猝灭．其中，LUMO轨道能级最小的是PA，其极低的LUMO能级与配体的LUMO能级形成显著能级差，这种显著的能极差为配体激发态电子向PA的LUMO轨道转移赋予了强大的驱动力，当向体系中添加PA后，电子转移过程明显加快，这使得Y-MOF的荧光强度最大程度地降低，说明PET是引发荧光猝灭的一个重要机理．然而，所有NACs的K_{SV}顺序与相应的LUMO能级并不完全一致．这表明PET不是导致荧光猝灭的唯一因素．

FRET机制也可能是引发荧光猝灭的因素[23,27]．当NACs的紫外吸收带与MOFs的荧光发射光谱发生重叠时，共振能量便会从MOFs转移至NACs，而且重叠面积越大，共振能量转移量就越多，荧光猝灭效率越高，相应的检测灵敏度也会随之提升．基于这一理论，对所有的NACs进行了UV-Vis分析，如图8所示，所有NACs的UV-Vis吸收光谱都与Y-MOF的发射光谱存在部分重叠现象，其中PA、4-NP和*m*-NT的UV-Vis吸收光谱与Y-MOF的发射光谱重叠面积最大，表明在FRET机制下，这 3种NACs具有最好的荧光猝灭效应．

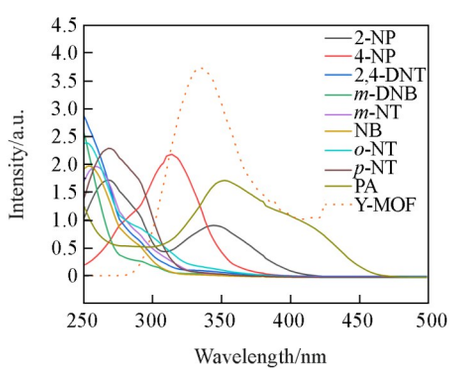


Fig. 8 UV-Vis absorption spectra of nine NACs and the fluorescence emission spectra of Y-MOF

综上，NACs是通过PET机制与FRET机制的协同作用来使Y-MOF的荧光发射猝灭的．

3 结　　论

首先利用偶氮基团将8-羟基喹啉与间苯二甲酸连接，合成了全新的有机配体(*E*)-5-[(8-羟基喹啉-5-基)二氮烯基]间苯二甲酸；再采用溶剂热合成方法，将其与稀土金属钇构筑成具有三维网络结构的MOF材料．该MOF具有出色的热稳定性、化学稳定性和酸碱稳定性；荧光滴定实验表明，该MOF作为荧光探针材料，可以通过荧光猝灭效应对硝基化合物展示出优良的检测性能，并通过理论计算与实验探究了荧光猝灭机理．

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250365.

参 考 文 献

[1] Germain M. E., Knapp M. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*(3), 2543—2555
[2] Salinas Y., Ramon M., Marco M. D., Sancenon F., Costero A. M., Parra M., Gil S., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*(9), 1261—1296
[3] Lease N., Kay L., Chavez D. E., Robbins D., Manner V. W., *J. Hazard. Mater.*, **2019**, *367*, 546—549
[4] Sun X., Wang Y., Lei Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*(22), 8019—8061
[5] Nagarkar S. S., Joarder B., Chaudhari A. K., Mukherjee S., Ghosh S. K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*(10), 2881—2885
[6] Kreno L. E., Leong K., Farha O. K., Allendorf M., Duyne R. P. V., Hupp J. T., *Chem. Rev.*, **2012**, *112*(2), 1105—1125
[7] Lemaire A., Hapiot P., Geneste F., *Anal. Chem.*, **2019**, *91*(4), 2797—2804
[8] Zhan Z., Liang X., Zhang X., Jia Y., Hu M., *Dalton Trans.*, **2019**, *48*(5), 1786—1794
[9] Senthilkumar S., Goswami R., Smith V. J., Bajaj H. C., Neogi S., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, *6*(8), 10295—10306
[10] Gong W., Zhou L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(7), 20250062(龚文鹏, 周林楠. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(7), 20250062)
[11] Thomas S. W., Joly G. D., Swager T. M., *Chem. Rev.*, **2007**, *107*(4), 1339—1386
[12] Huang X., Chen C., Xu C., Ma J., Yang L., Wang W., Dou W., Liu W., *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*(4), 1090—1097
[13] Mukherjee P. S., Acharyya K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*(17), 5623—5628
[14] Lan A., Li K., Wu H., Olson D. H., Emge T. J., Ki W., Hong M., Li J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*(13), 2334—2338
[15] Zhang C., Yan Y., Sun L., Liang Z., Li J., *CrystEngComm*, **2016**, *18*(22), 4102—4108
[16] Zhang X., Luo X., Zhang N., Wu J., Huang Y. Q., *Inorg. Chem. Front.*, **2017**, *4*(11), 1888—1894
[17] Luo X., Zhang X., Duan Y., Wang X., Zhao J., *Dalton Trans.*, **2017**, *46*(19), 6303—6311
[18] Sheldrick G. M., *Acta Cryst.*, **2015**, *C71*, 3—8
[19] Zhao S., Yao J., Fan Q., Yuan Y., Tu S., Wu Y., Xia Q., Sep. *Purif. Technol.*, **2024**, *330*, 125256
[20] Echenique-Errandonea E., Pérez J. M., Rojas S., Cepeda J., Seco J. M., Fernández I., Rodríguez-Diéguez A., *Dalton Trans.*, **2021**, *50*(34), 11720—11724
[21] Welty C., Gormley E. L., Oppenheim J. J., Dinca M., Hendon C. H., Stadie N. P., *ACS Mater. Lett.*, **2024**, *6*(8), 3909—3914
[22] Wu M., Zhang H., Ge C., Wu J., Ma S., Yuan Y., Zhao L., Yao T., Zhang X., Yang Q., *Spectrochim. Acta A*, **2022**, *264*, 120276
[23] Zhuang X., Zhang X., Zhang N., Wang Y., Zhao L., Qang Q., *Cryst. Growth Des.*, **2019**, *19*(10), 5729—5736
[24] Cao L. H., Shi F., Zhang W. M., Zang S. Q., Mak T. C..W., *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*(44), 15705-15712
[25] Wang X. S., Li L., Yuan D. Q., Huang Y. B., Cao R., *J. Hazard. Mater.*, **2018**, *344*, 283—290
[26] Meng Y., Zhang N., Li J., Xu Y., Yang Q., Yuan Y., Zhang X., Wu J., Zhao L., *Spectrochim. Acta A*, **2022**, *266*, 120419
[27] Guo X. Z., Zhang J., Lin B., Xiong G. Z., Zhang X. X., Li Z. C., Gui L., Si Y., Chen S. S., Qiu Z., *J. Mol. Struct.*, **2024**, *1304*, 137569
[28] Yang L., Tian M., Qin J., Lu Y., Yu Q., Han J. M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2023**, *26*, e202300089
[29] Xin X., Jing Y., Li P., Zhang X., Li J., Li L., Zhang L., *Cryst. Growth Des.*, **2023**, *23*(6), 3988—3995
[30] Huang J. J., Zhao D., Yin G. J., *Chinese J. Struct. Chem.*, **2022**, *41*, 2203030(黄晶晶, 赵丹, 尹国杰. 中国结构化学杂志, **2022**, *41*, 2203030)
[31] Pathak C., Seth S., *Polyhedron*, **2026**, *283*, 117857
[32] Zhuang X., Zhang N., Zhang X., Wang Y., Zhao L., Yang Q., *Microchem. J.*, **2020**, *153*, 104498
[33] Joarder B., Desai A. V., Samanta P., Mukherjee S., Ghosh S. K., *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*(3), 965—969

(Ed.: H, K, M)