

一种含有 Cu_6S_6 簇和 Zn^{2+} 的杂金属配合物合成及其荧光传感性质

皇甫慧娟¹, 周瑞莎¹, 彭雪晴¹, 巩思敏¹, 王洁茹¹, 宋江锋^{1,2}

(1. 中北大学 化学与化工学院, 太原 030051; 2. 山西省煤矿矿井水处理技术创新中心, 太原 030051)

摘要: 以 2-巯基异烟酸 (H_2mna)、 Cu^+ 和 Zn^{2+} 为原料, 采用一锅法进行溶剂热合成, 制备一种新型的杂金属配合物 $\{[\text{Cu}_6\text{Zn}_3(\text{mna})_6(\text{en})_3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{solvent}\}_n$ (**1**), 利用单晶 X 射线衍射、红外光谱和热重分析对其结构和热稳定性进行表征. 实验结果表明: 化合物 **1** 中的 Cu^+ 与 $(\text{mna})_6^{2-}$ 通过配位键形成 2 种阴离子型 $[\text{Cu}_6(\text{mna})_6]^{6-}$ 金属配体, 均含有拟六方柱状的 Cu_6S_6 簇, Cu_6S_6 簇与 Zn^{2+} 连接形成三维网络结构; 化合物 **1** 在固态时有明显的红光发射, 最大发射波长为 664 nm; 化合物 **1** 对 2-硝基甲苯表现出灵敏的荧光猝灭响应, 猝灭常数 (K_{SV}) 和检测限分别为 $2.33 \times 10^3 (\text{mol/L})^{-1}$ 和 $1.20 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; 2-硝基甲苯的猝灭效应主要归因于光诱导电子转移.

关键词: Cu_6S_6 簇; 一锅法; 杂金属配合物; 荧光传感

中图分类号: O614 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2026)03-0714-07

Synthesis and Fluorescence Sensing Properties of a Heterometallic Complex with Cu_6S_6 Clusters and Zn^{2+}

HUANGFU Huijuan¹, ZHOU Ruisha¹, PENG Xueqing¹,

GONG Simin¹, WANG Jieru¹, SONG Jiangfeng^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Shanxi Center of Technology Innovation for Coal Mine Wastewater Treatment, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Using 2-mercaptoisonicotinic acid (H_2mna), Cu^+ and Zn^{2+} as raw materials, a novel heterometallic complex $\{[\text{Cu}_6\text{Zn}_3(\text{mna})_6(\text{en})_3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{solvent}\}_n$ (**1**) was prepared by solvothermal synthesis using a one-pot method. Its structure and thermal stability were characterized by single crystal X-ray diffraction, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. The experimental results show that the interactions of Cu^+ and $(\text{mna})_6^{2-}$ in compound **1** form two anionic $[\text{Cu}_6(\text{mna})_6]^{6-}$ metal ligands through coordination bonds, both containing pseudo-hexagonal prismatic Cu_6S_6 clusters, and Cu_6S_6 clusters are connected to Zn^{2+} to form a three-dimensional network structure. Compound **1** exhibits distinct red light emission in the solid state with a maximum emission wavelength of 664 nm. Compound **1** shows a sensitive fluorescence quenching response to 2-nitrotoluene, with quenching constant (K_{SV}) and detection limit of $2.33 \times 10^3 (\text{mol/L})^{-1}$ and $1.20 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, respectively. The quenching effect of 2-nitrotoluene is primarily due to

收稿日期: 2025-03-20.

第一作者简介: 皇甫慧娟(2000—), 女, 汉族, 硕士研究生, 从事无机金属配合物性质和制备的研究, E-mail: h199870690@

163.com. **通信作者简介:** 宋江锋(1978—), 男, 汉族, 博士, 教授, 从事发光配合物设计和组装的研究, E-mail: jfsong0129@nuc.edu.cn.

基金项目: 山西省自然科学基金(批准号: 2021030212304)和山西省煤矿矿井水处理技术创新中心 2024 年开放基金.

photoinduced electron transfer.

Keywords: Cu_6S_6 cluster; one-pot method; heterometallic complex; fluorescence sensing

硝基化合物在医药、香料和炸药等工业领域应用广泛^[1-2], 但这类化合物因其高爆炸性、毒性、流动性和潜在致癌性, 已成为威胁环境和人类安全的危险品^[3-4]. 因此, 有效监测硝基化合物已成为环境监测领域的研究热点. 目前已有的检测方法如高效液相色谱法^[5-6]、电化学法^[7-8]和 Laman 光谱法^[9]等存在操作成本高和时间效率低等缺点, 而荧光检测法具有快速响应、操作简便以及可重复使用等优点^[10-11].

杂金属配位聚合物因其高比表面积、可调控的骨架结构在荧光检测领域具有广阔的应用前景. 其中, 基于 d^{10} 电子构型的过渡金属 $\text{Cu}(\text{I})$ 基配位聚合物因其较短的 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 作用已引起人们广泛关注^[12-16]; Xu 等^[14]合成了 2 种基于 2-巯基异烟酸的 $\text{Cu}-\text{Ca}/\text{Ba}$ 杂金属配位聚合物; Shimada 等^[16]研究了发光性的四核 $\text{Cu}(\text{I})/\text{Au}(\text{I})$ 杂金属配位聚合物, 为设计制备杂金属配合物提供了参考.

2-巯基异烟酸(H_2mna)作为有机连接体有以下优势: 1) H_2mna 分子结构中同时含有 S, N 和 O 多个配位点, 且巯基($-\text{SH}$)易发生原位反应和偶联反应, 为构建新型杂金属配位聚合物提供了有利条件; 2) 根据软硬酸碱理论, 软碱性的 S 和 N 易与软酸性的 Cu^+ 配位, 硬碱性的羧基倾向于与硬酸性的 Zn^{2+} 配位, 从而实现杂金属配位聚合物的定向组装.

基于此, 本文以 H_2mna 为配体, Cu^+ 和 Zn^{2+} 为金属节点, 构建一种具有 Cu_6S_6 结构的新型杂金属配位聚合物($\{\text{Cu}_6\text{Zn}_3(\text{mna})_6(\text{en})_3\text{H}_2\text{O}\} \cdot \text{solvent}\}_n$, 化合物 **1**). 荧光传感结果表明, 化合物 **1** 对 2-硝基甲苯(2-NT)表现出优异的检测灵敏度和可循环使用性能, 是一种具有良好应用前景的 2-硝基甲苯荧光探针.

1 实 验

1.1 试剂和仪器

H_2mna 配体购于济南恒化科技有限公司; CuCl , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和乙二胺(en)购于上海国药集团化学试剂有限公司.

Perkin Elmer Spectrum One 型 Fourier 变换红外光谱仪(美国 PerkinElmer 公司); Bruker SMART CCD 型单晶 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司); DMAX2500 型 X 射线衍射仪(日本 RIGAKU 公司); TG-7000 型热重分析仪(美国 PerkinElmer 公司); UV-2600 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司); F-2700 型荧光分光光度计(日本日立公司).

1.2 化合物 1 的合成

称量 0.05 mmol CuCl (4.9 mg)、0.1 mmol H_2mna (15.5 mg)和 0.05 mmol $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11.0 mg), 将其完全溶解在 3 mL 甲醇和 2 mL 乙腈混合溶液中. 室温超声 20 min, 加入 4 mL 乙二胺(0.05 mol/L), 将混合液转移到 20 mL 反应釜中并密封, 80 °C 反应 72 h 后, 冷却至室温, 得到浅黄色棒状晶体. 用母液洗涤 2~3 次并干燥.

1.3 化合物 1 悬浮液制备

将 1 mg 化合物 **1** 研磨成粉末加入 3 mL H_2O 中, 超声 10 min 后形成稳定的悬浮液.

2 结果与讨论

2.1 化合物 1 的晶体结构

化合物 **1** 的晶体数据和结构细化信息列于表 1. 由表 1 可见, 化合物 **1** 属于三斜晶系, $P-1$ 空间群, 其结构如图 1 所示. 化合物 **1** 的不对称单元包括 6 个晶体学独立的 Cu^+ 、6 个配体阴离子(mna^{2-})、3 个 Zn^{2+} 、3 个乙二胺分子和 1 个配位水分子. 由图 1(A)可见, 化合物 **1** 的不对称单元中包含 Cu_6S_6 簇 1 和 Cu_6S_6 簇 2, 对称码为: a. $-x, 1-y, 1-z$; b. $2-x, 3-y, 2-z$. 由图 1(B), (C) 可见, mna^{2-} 有 2 种不同的配位模式, 其中 N 原子和巯基 S 原子的配位模式相同, 羧基分别为单齿(配位模式 I)和螯合双齿配位(配位模式 II). Cu^+ 均为三配位, 即 2 个 S 原子和 1 个 N 原子. 其中 2 个 S 原子分别来自 1 个 mna^{2-} (配位模式 I)和 1 个 mna^{2-} (配位模式 II), 1 个 N 原子来自 mna^{2-} .

键长范围为 Cu—N=0.201 3(5)~0.202 7(4) nm, Cu—S=0.222 1(15)~0.225 8(15) nm. Zn1,Zn2 和 Zn3 均为六配位,形成八面体配位几何构型. Zn1 与 1 个乙二胺分子上的 2 个 N 原子、 mna^{2-} 配位模式 I 中的 1 个 O 原子、 mna^{2-} 配位模式 II 中的 2 个 O 原子和 1 个配位水分子上的 O 原子配位. Zn2 和 Zn3 的配位模式相同,均与 1 个乙二胺分子上的 2 个 N 原子,2 个 mna^{2-} 配位模式 II 的 4 个 O 原子配位. Cu1,Cu2,Cu3 及其对称原子以及 Cu4,Cu5,Cu6 及其对称原子均与 6 个 $(\text{mna})_6^{2-}$ 通过配位键形成阴离子型 $[\text{Cu}_6(\text{mna})_6]^{6-}$ 金属配体,在 2 种金属配体中均含有拟六方柱状的 Cu_6S_6 簇(Cu_6S_6 簇 1 和 Cu_6S_6 簇 2(图 1(A)). Cu_6S_6 簇 1 通过 mna^{2-} 配位模式 II 与 Zn3 相连,形成 1D 链状结构 I(图 1(E)). Cu_6S_6 簇 2 通过 mna^{2-} 配位模式 II 与 Zn2 相连,形成 1D 链状结构 II(图 1(F)). 2 种 1D 链与 Zn1 通过 mna^{2-} 配位模式 I 连接形成 3D 结构(图 1(G)). 每个 Cu_6S_6 结构单元中的 $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 距离为 0.272 1~0.305 0 nm,接近 2 个 Cu 原子的范德华半径之和(0.28 nm)^[16],表明化合物中存在明显的 $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 相互作用.

表 1 化合物 1 的晶体数据和结构细化信息

Table 1 Crystal data and structural refinement information of compound 1			
分子式	$\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Cu}_6\text{N}_{12}\text{O}_{13}\text{S}_6\text{Zn}_3$	$\gamma/(\circ)$	101.878(2)
相对分子质量	1 696.28	V/nm^3	3.540 7(4)
晶系	三斜	Z	2
空间群	$P-1$	$\theta/(\circ)$	2.504~27.575
a/nm	1.333 33(10)	独立衍射点	16 348 [$R_{\text{int}}=0.077\ 4$]
b/nm	1.446 80(10)	Goof 值	0.992
c/nm	1.880 75(13)	$R_{I>2\sigma(I)}^*$	$R_1=0.059\ 3, wR_2=0.144\ 3$
$\alpha/(\circ)$	99.286(3)	$R_{\text{全数据}}^*$	$R_1=0.087\ 7, wR_2=0.157\ 3$
$\beta/(\circ)$	96.561(3)		

注: * 为 $R_1=\sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$; $wR=[\sum w(F_o^2-F_c^2)_2/\sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

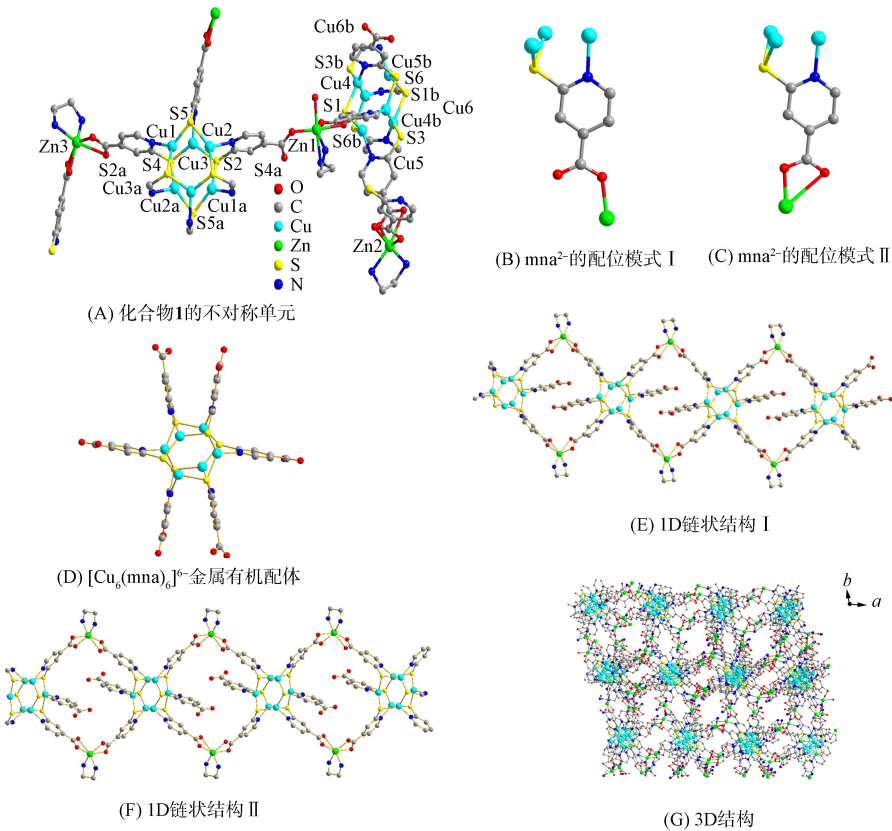


图 1 化合物 1 的结构

Fig.1 Structure of compound 1

2.2 化合物 1 的表征和热稳定性

在室温下对化合物 1 进行粉末 X 射线衍射(PXRD)测试, 结果如图 2 所示. 由图 2 可见, 化合物 1 和模拟的 PXRD 谱相符, 表明化合物 1 具有较高的相纯度.

化合物 1 和 H_2mna 的 Fourier 变换红外光谱(FT-IR)如图 3 所示. 由图 3 可见, $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰归属为配位水 O—H 键的不对称伸缩振动; $2\,663\sim 2\,407\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰归属为 H_2mna 配体上 S—H 的伸缩振动, 化合物 1 中该峰消失表明 S—H 键被去质子化并与 Cu^+ 配位; $1\,690\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰归属为 H_2mna 配体上 C=O 键的伸缩振动, 化合物 1 中该特征峰消失, 表明羧基与金属配位形成羧酸根 COO^- ($1\,585\text{ cm}^{-1}$).

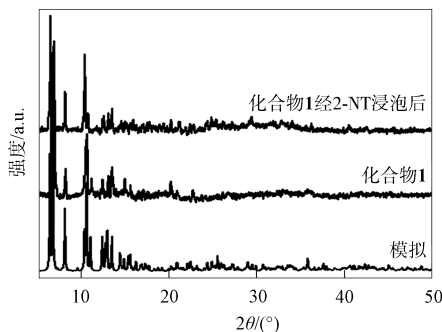


图 2 化合物 1 的 PXRD 谱

Fig. 2 PXRD patterns of compound 1

在 N_2 气氛下测试化合物 1 的热稳定性, 结果如图 4 所示. 由图 4 可见, 化合物 1 在 $30\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 内的失质量过程大致可分为 2 个阶段: $30\sim 105\text{ }^\circ\text{C}$ 内的失质量归因于晶体中结晶水和溶剂的损失; $130\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 内的失质量归因于乙二胺分子和 mna^{2-} 的分解.

2.3 化合物 1 的固体荧光性能

室温下化合物 1 的固态激发(ex)光谱和发射(em)光谱如图 5 所示. 由图 5 可见, 当激发波长为 438 nm 时, 化合物 1 有最大波长为 664 nm 的红光发射, 主要归因于 Cu_6S_6 结构单元中短的 Cu—Cu 相互作用及 $d-s$ 轨道电子迁移^[17-18].

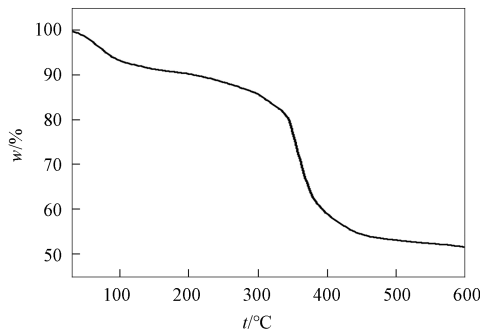


图 4 化合物 1 的热重曲线

Fig. 4 Thermogravimetric curve of compound 1

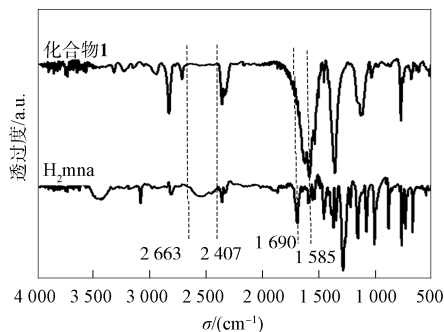


图 3 H_2mna 和化合物 1 的 FT-IR 谱

Fig. 3 FT-IR spectra of H_2mna and compound 1

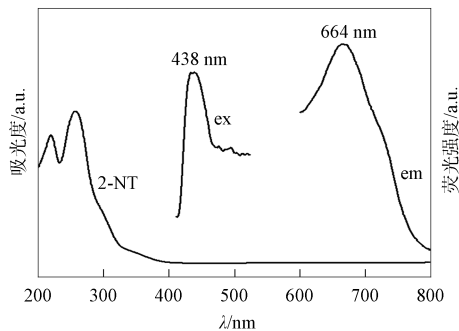


图 5 化合物 1 的激发光谱、发射光谱和 2-NT 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 5 Excitation and emission spectra of compound 1 and UV-Vis absorption spectra of 2-NT

2.4 化合物 1 对 2-NT 的传感作用

由于固态化合物 1 具有明显的红光发射, 因此研究其在小分子溶剂中的荧光行为, 结果如图 6 所示. 由图 6 可见, 当化合物 1 分散在 2 mL 不同小分子溶剂体系中时, 分散液的荧光强度依次为 $\text{CH}_3\text{CN} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} > \text{DMF} > \text{DMA} > 2\text{-NT}$. 与水的分散液荧光强度相比, 2-NT 荧光强度出现超过 90% 的猝灭效果.

为进一步研究化合物 1 对 2-NT 的猝灭行为, 将化合物 1 制成稳定的水悬浮液, 并通过连续加入 $0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.14, 0.18, 0.22, 0.28, 0.36, 0.42, 0.54\text{ mmol/L}$ 的 2-NT 溶液进行荧光

滴定实验, 通过荧光光谱记录传感结果, 结果如图 7 所示. 由图 7 可见, 2-NT 为有效的荧光猝灭剂, 当 2-NT 浓度为 0.54 mmol/L 时, 化合物 **1** 悬浮液的荧光强度明显下降.

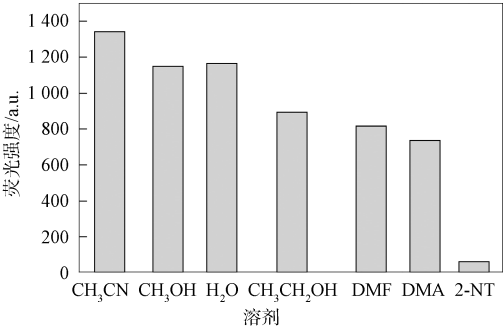


图 6 化合物 1 在不同溶剂中的荧光强度

Fig. 6 Fluorescence intensity of compound 1 in different solvents

通过 Stern-Volmer(S-V)方程

$$\frac{I_0}{I} = K_{sv}c + 1 \tag{1}$$

对化合物 **1** 悬浮液的猝灭效率进行定量分析, 其中 I_0 和 I 分别表示不含和含有 2-NT 时化合物 **1** 悬浮液的荧光强度, c 为 2-NT 的浓度, K_{sv} 为猝灭常数. 计算得到 2-NT 的 $K_{sv} = 2.33 \times 10^3 \text{ (mol/L)}^{-1}$, 根据检测限 (LOD) = $3\delta/K$, 计算得到检测限为 $1.20 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 与文献 [19-21] 的结果相符, 如图 8 所示.

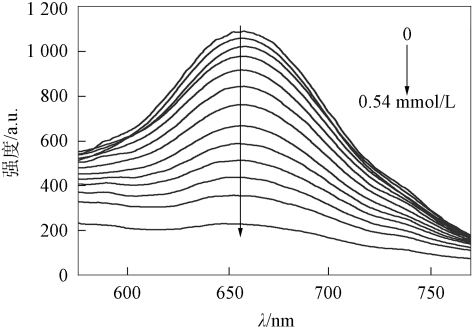


图 7 加入不同浓度 2-NT 后化合物 1 悬浮液的光致发光光谱

Fig. 7 Photoluminescence spectra of compound 1 suspension after adding different concentrations of 2-NT

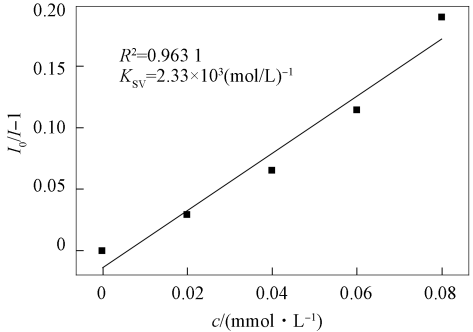
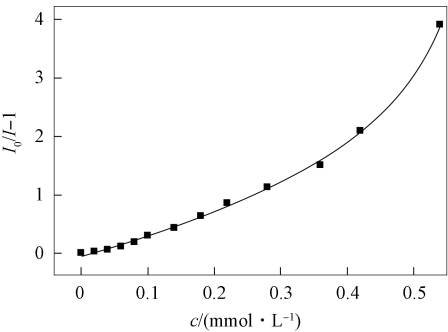


图 8 加入不同浓度 2-NT 后化合物 1 悬浮液荧光强度的 Stern-Volmer 图

Fig. 8 Stern-Volmer diagram of fluorescence intensity of compound 1 suspension after adding different concentrations of 2-NT

对化合物 **1** 进行循环稳定性研究, 结果如图 9 所示. 由图 9 可见, 经 4 次循环后, 化合物 **1** 仍保持较高的相对荧光强度.

2.5 化合物 1 对 2-NT 的传感机制

将 30 mg 化合物 **1** 浸泡在 2-NT 溶液中 12 h, 其 PXRD 谱与模拟谱基本一致(图 2), 表明化合物 **1** 并未因出现结构坍塌而引起荧光猝灭. Förster 共振能量转移理论^[22-23]表明, 荧光猝灭与供体的发射光谱和猝灭剂的吸收光谱之间的重叠程度密切相关. 化合物 **1** 的发射光谱(>600 nm)与 2-NT 的吸收光谱(200~400 nm)相差较远(图 5), 表明 Förster 共振能量转移不是导致 2-NT 荧光猝灭的因素. 2-NT 的吸收光谱与化合物 **1** 的激发光谱也并未发生重叠现象, 排除了能量竞争吸收的作用^[24].

由于硝基(—NO₂)作为典型的缺电子基团可视为电子受体^[25-26], 而具有红光发射的化合物 **1** 可视为富电子供体. 因此, 化合物 **1** 与 2-NT 之间的光诱导电子转移(PET)在猝灭行为中起关键作用. 通过密度泛函理论(DFT)方法(B3LYP/6-31+G(d)/LANL2DZ)计算得到化合物 **1** 荧光部分及 2-NT 的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO), 结果如图 10 所示. 由图 10 可见, 2-NT 低于化合物 **1** 荧光部分的 LUMO 能级, 具有接受电子的倾向. 因此, 当化合物 **1** 被激发光照射

时, 电子将从 HOMO 转移到 LUMO; 若没有外部影响因素, 则 LUMO 中的电子将返回化合物 **1** 的 HOMO 发射荧光. 但由于 2-NT 的缺电子特性, 因此化合物 **1** LUMO 中的电子可能会转移到能级较低 2-NT 的 LUMO 中, 而不是返回原始的 HOMO 能级, 从而导致化合物 **1** 的荧光猝灭.

可见, 2-NT 对于化合物 **1** 的猝灭可能主要是由于光诱导电子转移机制所致.

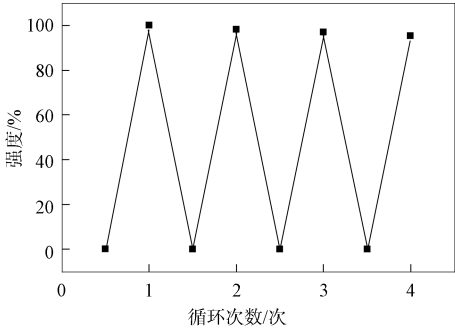


图 9 循环稳定性测试结果
Fig. 9 Cyclic stability test results

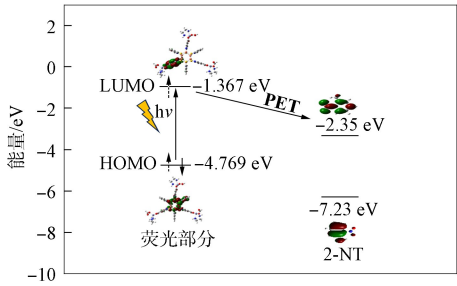


图 10 化合物 **1** 的 PET 传感机制
Fig. 10 PET sensing mechanism of compound **1**

综上所述, 本文以 2-巯基异烟酸(H₂mna)为配体, Cu⁺ 和 Zn²⁺ 为金属节点构建了一种具有 Cu₆S₆ 结构的新型杂金属配合物, 可作为检测 2-NT 的荧光探针, 猝灭常数 (K_{SV}) 和检测限分别为 $2.33 \times 10^3 \text{ (mol/L)}^{-1}$ 和 $1.20 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. 荧光猝灭机理分析表明, 2-NT 对于化合物 **1** 荧光猝灭主要是光诱导电子转移所致. 该杂金属配合物不仅为 2-NT 的检测提供了新型荧光探针材料, 同时也为 Cu₆S₆ 基的杂金属配合物定向构筑及其在荧光传感领域的应用提供了新思路.

参 考 文 献

[1] 郭华东, 刘建国, 苏娅男. 具有 AIE 效应的 UiO-67 金属有机骨架合成及其对呋喃类抗生素的荧光检测 [J]. 吉林大学学报(理学版), 2025, 63(5): 1516-1522. (GUO H D, LIU J G, SU Y N. Synthesis of UiO-67 Type MOF of AIE Effect and Fluorescent Detection of Nitrofuran Antibiotics [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2025, 63(5): 1516-1522.)

[2] HU J S, DONG S J, WU K, et al. An Ultrastable Magnesium-Organic Framework as Multi-responsive Luminescent Sensor for Detecting Trinitrotoluene and Metal Ions with High Selectivity and Sensitivity [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 283: 255-261.

[3] CHEN B N, MO X J, QU X L, et al. Multiple-Emitting Luminescent Metal-Organic Framework as an Array-on-a-MOF for Rapid Screening and Discrimination of Nitroaromatics [J]. Analytical Chemistry, 2024, 96(16): 6228-6235.

[4] QIAO Y, SUN C, JIAN J, et al. Metal-Induced Assembly of Two Novel MOFs: Sensitive Fluorescence Sensing Properties and Insights into Mechanisms [J]. Journal of Molecular Structure, 2024, 1317: 139153-1-139153-10.

[5] LUO X L, ZHENG H, ZHANG Z H, et al. Cloud Point Extraction for Simultaneous Determination of 12 Phenolic Compounds by High Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection [J]. Microchemical Journal, 2018, 137: 148-154.

[6] LAN F, LI Q Y, LAN M L, et al. Determination of the Dissipative Behavior and Final Residue of Sodium Nitrophenol in Jujube by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry [J]. Biomedical Chromatography, 2022, 36(10): e5444-1-e5444-8.

[7] HAO X J, LI C M, GUO C X. Fast-Response Electrochemical Detection of Trinitrotoluene at Sub-ppb Levels on Nitrogenized Porous Carbon Spheres [J]. Electroanalysis, 2019, 31(7): 1291-1295.

[8] WANG L, ZHANG M J, LI Y Y, et al. Construction of Porphyrinic Manganese-Organic Frameworks Based on Structural Regulation for Electrochemical Determination of Nitrobenzene in Water and Vegetable Samples [J]. Frontiers in Chemistry, 2024, 12: 1380551-1-1380551-12.

[9] YANG Z W, YU Z, ZHENG J F, et al. Rapid Detection of Trace Nitrobenzene in Water via SERS Using a Portable Raman Spectrometer [J]. Analytical Methods, 2024, 16(10): 1531-1537.

- [10] CHONGDAR S, MONDAL U, CHAKRABORTY T, et al. A Ni-MOF as Fluorescent/Electrochemical Dual Probe for Ultrasensitive Detection of Picric Acid from Aqueous Media [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(11): 14575-14586.
- [11] LI W T, LI D C, YANG Y F, et al. Identification of S-Phenylmercapturic Acid Using Heterometallic Zn-Eu MOF as a Fluorescence Sensor [J]. Journal of Molecular Structure, 2025, 1321: 139974-1-139974-8.
- [12] PINTO A, SPIGOLON G, GAVARA R, et al. Tripodal Gold (I) Polypyridyl Complexes and Their Cu^+ and Zn^{2+} Heterometallic Derivatives. Effects on Luminescence [J]. Dalton Transactions, 2020, 49(41): 14613-14625.
- [13] WU Z, CUI S, ZHAO Z Q, et al. Photophysical Properties of Homobimetallic Cu (I)-Cu (I) and Heterobimetallic Cu (I)-Ag (I) Complexes of 2-(6-Bromo-2-pyridyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10] Phenanthroline [J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(18): 8881-8891.
- [14] XU Y, GONG H, WEI Y Q, et al. Heterometallic Cu-Ca/Ba MOFs of 2-Mercaptopyridonic Acid for Fast Sensing of Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ / CrO_4^{2-} in Water [J]. ChemistrySelect, 2023, 8(46): e202302575-1-e202302575-9.
- [15] SHUBHAM, NAINA V R, ROESKY P W. Luminescent Tetranuclear Copper (I) and Gold (I) Heterobimetallic Complexes: A Phosphine Acetylide Amidinate Orthogonal Ligand Framework for Selective Complexation [J]. Chemistry: A European Journal, 2024, 30(42): e202401696-1-e202401696-8.
- [16] SHIMADA K, KOBAYASHI A, ONO Y, et al. Core-Structure-Dependent Luminescence of Thiolate-Bridged Copper (I) Cluster Complexes [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(29): 16002-16011.
- [17] OZAWA Y, MORI M, KIYOOKA H, et al. Tetra- and Hexanuclear Copper (I) Iminothiolate Complexes: Synthesis, Structures, and Solid-State Thermochromic Dual Emission in Visible and Near-Infrared Regions [J]. Chemical Papers, 2020, 74: 3717-3725.
- [18] HASSANEIN K, CAPPUCCINO C, MARCHINI M, et al. Novel Cu (I)-5-nitropyridine-2-thiol Cluster with NIR Emission: Structural and Photophysical Characterization [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(24): 10190-10198.
- [19] LI H Z, CHEN Q M, ZHANG Z X, et al. Functionalized Fluorescent Zr-MOF Based on Photoinduced Electron Transfer for Highly Sensitive Detection of Nitroaromatic Explosives [J]. Dyes and Pigments, 2023, 210: 111035-1-111035-8.
- [20] LEI X J, HOU X Y, LI S N, et al. Design of High-Symmetrical Magnesium-Organic Frameworks with Acetate as Modulator and Their Fluorescence Sensing Performance [J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(22): 14280-14289.
- [21] SONG J F, LI S Z, ZHOU R S, et al. Three Novel Cu_6S_6 Cluster-Based Coordination Compounds: Synthesis, Framework Modulation and the Sensing of Small Molecules and Fe^{3+} Ions [J]. Dalton Transactions, 2016, 45(29): 11883-11891.
- [22] ZHANG X, LUO X, ZHANG N X, et al. A Highly Selective and Sensitive Zn (II) Coordination Polymer Luminescent Sensor for Al^{3+} and NACs in the Aqueous Phase [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2017, 4(11): 1888-1894.
- [23] ZHANG F Y, ZHANG X, ZHENG C Q, et al. A Fluorescent Titanium-Based Metal-Organic Framework Sensor for Nitroaromatics and Nanomolar Fe^{3+} Detection [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2020, 288: 121391-1-121391-7.
- [24] WU T T, GAO X J, GE F Y, et al. Metal-Organic Frameworks (MOFs) Fluorescence Sensors: Principles, Development and Prospects [J]. CrystEngComm, 2022, 24(45): 7881-7901.
- [25] 吴季, 张浩, 骆显晖, 等. 一种具有荧光性质的阳离子 Ga-MOF 用于 Fe^{3+} 和硝基化合物识别 [J]. 高等学校化学学报, 2022, 43(1): 139-147. (WU J, ZHANG H, LUO Y H, et al. A Microporous Cationic Ga (III)-MOF with Fluorescence Properties for Selective Sensing Fe^{3+} Ion and Nitroaromatic Compounds [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2022, 43(1): 139-147.)
- [26] 巩思敏. 2-巯基异烟酸基配位聚合物的构筑及光电性能研究 [D]. 太原: 中北大学, 2023. (GONG S M. Construction and Photo-Electric Properties of Coordination Polymer Based on 2-Mercaptoisonicotinic Acid [D]. Taiyuan: North University of China, 2023.)