

基于一个四羧酸配体的镧系金属-有机框架材料 及其对有机小分子的检测

林建军 刘 珍 吕灵芝 冯云龙*

(浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江省固体表面反应重点实验室, 金华 321004)

摘要: 以四羧酸 3,5-双间苯二甲酸-1,2,4-三氮唑(H_4L)为配体,与镧系金属 $Ln(III)$ 盐反应,自组装合成了 2 个具有三维孔洞结构的镧系金属-有机框架材料($Ln-MOFs$): $\{[Ho_3L_2(H_2O)_6]OH \cdot 2DMF\}_n$ (**1**), $\{[Tb_3L_2(H_2O)_6]OH \cdot 2DMF\}_n$ (**2**)。单晶 X 射线衍射分析表明,**1** 与 **2** 属于异质同构晶体,为单斜晶系 $C2/m$ 空间群。3 个 $Ln(III)$ 离子通过 8 个羧基桥联形成三核 $[Ln_3(COO)_8]$ 次级结构单元,晶体由 $[Ln_3(COO)_8]$ 次级结构单元相互连接形成一维无机链,链与链之间通过配体 L^+ 相连形成具有一维孔道的三维网络结构。有机小分子溶剂交换荧光研究表明,**2** 在硝基苯溶剂中表现出荧光猝灭现象,Tb-MOF 材料对硝基苯等爆炸物具有良好的荧光探测功能。

关键词: 3,5-双间苯二甲酸-1,2,4-三氮唑; 稀土; 金属-有机框架材料; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.343; O614.341 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)02-0230-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.037

Two Lanthanide Metal-Organic-Frameworks Based on a Tetra-carboxylate Ligand for Sensing of Small Organic Molecules

LIN Jian-Jun LIU Zhen LÜ Ling-Zhi FENG Yun-Long*

(Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical
Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

Abstract: 5,5'-(1*H*-1,2,4-triazole-1,4-diyl)diisophthalic acid (H_4L) was used to synthesize two microporous three-dimension metal-organic-frameworks (MOFs) with lanthanide metal salts by intermolecular self-assembly: $\{[Ho_3L_2(H_2O)_6]OH \cdot 2DMF\}_n$ (**1**), $\{[Tb_3L_2(H_2O)_6]OH \cdot 2DMF\}_n$ (**2**). Single-crystal X-ray diffraction revealed the $Ln-MOFs$ are isomorphous and belong to monoclinic $C2/m$ space group. Three $Ln(III)$ ions are connected through eight carboxylic groups to form a trinuclear $[Ln_3(COO)_8]$ SBU. The SBU polyhedrons share edges with each other generating a 1D inorganic chain, and the chains are further connected by the L^+ ligands to construct a 3D framework. The luminescence intensity of **2** can be modulated by organic small molecules, and **2** exhibited the significant quenching in nitrobenzene, which indicates that **2** is potential luminescent sensing material for nitro explosives. CCDC: 1552522, **1**; 1552027, **2**.

Keywords: 5,5'-(1*H*-1,2,4-triazole-1,4-diyl)diisophthalic acid; rare-earth metal; metal-organic framework; crystal structure; luminescent property

稀土离子能级相近且具有未充满的受到外层屏蔽的 $4f5d$ 电子组态,其特有的电子排布使其具

有独特的成键特征。因此稀土配合物表现出独特的光、电、磁性质。尤其在稀土发光材料方面,设计和

收稿日期: 2017-06-19。收修改稿日期: 2017-11-13。

国家自然科学基金(No.21173197)资助项目。

*通信联系人。E-mail: sky37@zjnu.cn; 会员登记号: S06N0984M1401。

合成含有稀土离子的功能金属-有机骨架材料(Ln-MOFs)作为发光分子器件和荧光探针,是配位化学和超分子化学等研究领域的热点课题^[1-6]。由于稀土离子亲氧的特性,以芳香羧酸为配体设计合成具有优异性能的 Ln-MOFs 一直是国内外科学家研究的重点^[7-14]。研究结果表明,当稀土离子与含有芳香羧基结构的配体形成 MOFs 时,一般具有较好的发光性能。Chen^[13],Xiao 等^[14]曾报道了稀土-均苯三甲酸 Ln-MOFs 的结构及其对有机小分子的荧光识别作用,荧光活性中心如 Eu(III)、Tb(III)在分子识别过程中起到关键作用,其荧光强度与溶剂小分子密切相关。荧光增强或猝灭机理可能是溶剂分子到配体的电荷转移引起^[13-15]。我们曾报道了以四羧酸配体 3,3',5,5'-四-(羧基苯基)联苯构筑的系列 Ln-MOFs 材料的晶体结构,及其与有机小分子溶剂交换的荧光性能^[16]。本文报道以另一个四羧酸配体 3,5-双间苯二甲酸-1,2,4-三氮唑(H₄L)构建的 2 个 Ln-MOFs 的合成、晶体结构及荧光性质: $\{[\text{Ho}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OH} \cdot 2\text{DMF}\}_n$ (**1**), $\{[\text{Tb}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OH} \cdot 2\text{DMF}\}_n$ (**2**)。值得一提的是,以 H₄L 为配体构建的 Ln-MOFs 虽然已有报道^[17-18],但它们的次级结构单元(SBU)都是单核的。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

3,5-双间苯二甲酸-1,2,4-三氮唑(H₄L)购自济南恒化科技有限公司,使用时未进行纯化。意大利 CARLO ERBA 1106 元素分析仪;美国 NICOLET 公司的 NEXUS 870 傅立叶变换红外光谱仪,样品用 KBr 压片,波数范围为 400~4 000 cm⁻¹;英国 EDINBURGH INSTRUMENTS 公司的 FS920 稳态荧光光谱仪;瑞士 METTLER TOLEDO 的 TGA/SDTA 851e 热重分析仪,采用 O₂ 气氛,温度范围 30~1 000 °C,升温速率 5 °C·min⁻¹;德国 Bruker Smart APEX II CCD 单晶衍射仪。

1.2 MOFs 的合成

将 H₄L (0.012 5 mmol),Ln(NO₃)₃·6H₂O (0.040

mmol),0.8 mL DMF,0.8 mL H₂O,30 μL 68%(w/w)的 HNO₃ 反应混合物密封在 25 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内,120 °C 下晶化 72 h,然后经过 3 d 的缓慢降温冷却到室温,将反应釜内的物质过滤、洗涤、干燥,得到 Ln-MOFs 的无色晶体。

$\{[\text{Ho}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OH} \cdot 2\text{DMF}\}_n$ (**1**): 产率 66% (基于配体 H₄L)。元素分析按 C₄₂H₄₁N₈O₂₅Ho₃ 计算理论值(%):C,32.49;H,2.66;N,7.22。实验值(%):C,31.99;H,2.61;N,7.28。IR (KBr,cm⁻¹):3 401,1 642,1 595,1 550,1 489,1 420,1 107,801,755,709。

$\{[\text{Tb}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{OH} \cdot 2\text{DMF}\}_n$ (**2**): 产率 68% (基于 H₄L)。元素分析按 C₄₂H₄₁N₈O₂₅Tb₃ 计算理论值(%):C,32.87;H,2.69;N,7.30。实验值(%):C,33.26;H,2.59;N,7.39。IR (KBr,cm⁻¹):3 401,1 642,1 589,1 542,1 481,1 413,1 382,1 107,755,717。

1.3 晶体结构分析

选取 MOFs 合适大小的单晶体,利用 Bruker Smart APEX II CCD 单晶衍射仪,经石墨单色器单色化的 Mo Kα 射线(λ=0.071 073 nm)分别收集晶体的衍射数据。晶体衍射数据经 Lp 因子校正和 ψ 扫描的吸收校正,用 SHELXTL 97^[19]程序系统进行单晶结构解析。MOFs 的结构由直接法解出,全部非氢原子的坐标及其各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行修正。在结构精修过程中,发现存在多个具有化学意义的 Δρ>4 000 e·nm⁻³ 差 Fourier 峰,但又不能确定它们属于具体的某个分子。因此认为结构中存在无序的溶剂分子。用 SQUEEZE 程序^[20]将溶剂分子滤去后再进行结构精修。SQUEEZE 程序运行后表明:**1** 每单位晶胞中溶剂分子占有的体积和电子数分别为 1.447 nm³ 和 343;**2** 分别为 1.457 nm³ 和 509。最后化合物的溶剂分子由元素分析,孔洞占有率和电子数,热重分析及制备条件确定。MOFs 晶体学数据和结构精修参数列于表 1 中。主要的键长和键角列于表 2。

CCDC:1552522,**1**;1552027,**2**。

表 1 Ln-MOFs 的晶体学和结构精修参数
Table 1 Crystal data and structure parameters

	1	2
Empirical formula	C ₄₂ H ₄₁ N ₈ O ₂₅ Ho ₃	C ₄₂ H ₄₁ N ₈ O ₂₅ Tb ₃
Formula weight	1 552.62	1 534.59
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/m	C2/m

续表 1

a / nm	1.609 53(17)	1.612 62(8)
b / nm	2.118 89(17)	2.125 56(13)
c / nm	1.707 26(17)	1.708 39(10)
$\beta / (^{\circ})$	110.494(8)	110.461(4)
V / nm^3	5.454 0(9)	5.486 4(5)
Z	4	4
$D_c / (\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.891	1.858
μ / mm^{-1}	4.399	3.914
$F(000)$	3 000	2976
Crystal size / mm	0.22×0.12×0.10	0.19×0.14×0.09
Reflection collected	75 645	49 639
Unique reflection (R_{int})	5 516 (0.139 0)	5 552 (0.103 5)
Data with $I > 2\sigma(I)$	4 006	3 805
Parameters refined	295	301
$R, wR [I > 2\sigma(I)]$	0.066 0, 0.148 1	0.058 7, 0.160 1
R, wR (all data)	0.098 9, 0.159 6	0.083 1, 0.175 1
Goodness-of-fit (on F^2)	1.000	0.835
$(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	3 486, -2 628	3 219, -5 228

表 2 Ln-MOFs 的主要键长(nm)和键角($^{\circ}$)Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$)

1					
Ho(1)-O(5)#1	0.229 8(9)	Ho(1)-O(2W)	0.234 8(13)	Ho(1)-O(1)	0.236 9(7)
Ho(1)-O(1W)	0.237 3(14)	Ho(1)-O(3W)	0.248 1(15)	Ho(2)-O(6)#1	0.226 1(7)
Ho(2)-O(4)#4	0.228 0(7)	Ho(2)-O(2)	0.228 9(7)	Ho(2)-O(4W)	0.231 8(11)
Ho(2)-O(7)#5	0.238 2(7)	Ho(2)-O(3)#6	0.238 8(7)	Ho(2)-O(8)#5	0.242 9(7)
Ho(2)-O(4)#6	0.271 4(7)				
O(5)#1-Ho(1)-O(5)#2	110.2(5)	O(5)#1-Ho(1)-O(2W)#3	142.6(4)	O(5)#1-Ho(1)-O(2W)	80.9(5)
O(5)#2-Ho(1)-O(2W)	142.6(4)	O(2W)#3-Ho(1)-O(2W)	71.0(8)	O(5)#1-Ho(1)-O(1)#3	143.8(3)
O(5)#2-Ho(1)-O(1)#3	81.8(3)	O(2W)#3-Ho(1)-O(1)#3	71.4(4)	O(2W)-Ho(1)-O(1)#3	110.6(4)
O(5)#1-Ho(1)-O(1)	81.8(3)	O(5)#2-Ho(1)-O(1)	143.8(3)	O(2W)#3-Ho(1)-O(1)	110.6(4)
O(2W)-Ho(1)-O(1)	71.4(4)	O(1)#3-Ho(1)-O(1)	70.7(4)	O(5)#1-Ho(1)-O(1W)	72.7(3)
O(2W)-Ho(1)-O(1W)	142.8(4)	O(1)-Ho(1)-O(1W)	79.2(3)	O(5)#1-Ho(1)-O(3W)	75.4(3)
O(2W)-Ho(1)-O(3W)	73.3(4)	O(1)-Ho(1)-O(3W)	140.4(3)	O(1W)-Ho(1)-O(3W)	122.5(5)
O(6)#1-Ho(2)-O(4)#4	86.0(3)	O(6)#1-Ho(2)-O(2)	84.8(3)	O(4)#4-Ho(2)-O(2)	165.3(3)
O(6)#1-Ho(2)-O(4W)	75.2(3)	O(4)#4-Ho(2)-O(4W)	96.5(4)	O(2)-Ho(2)-O(4W)	92.2(4)
O(6)#1-Ho(2)-O(7)#5	132.5(3)	O(4)#4-Ho(2)-O(7)#5	85.1(3)	O(2)-Ho(2)-O(7)#5	92.8(2)
O(4W)-Ho(2)-O(7)#5	152.2(3)	O(6)#1-Ho(2)-O(3)#6	145.8(3)	O(4)#4-Ho(2)-O(3)#6	118.2(3)
O(2)-Ho(2)-O(3)#6	75.3(3)	O(4W)-Ho(2)-O(3)#6	78.1(4)	O(7)#5-Ho(2)-O(3)#6	76.8(3)
O(6)#1-Ho(2)-O(8)#5	79.4(3)	O(4)#4-Ho(2)-O(8)#5	87.6(3)	O(2)-Ho(2)-O(8)#5	79.5(3)
O(4W)-Ho(2)-O(8)#5	153.8(3)	O(7)#5-Ho(2)-O(8)#5	53.7(2)	O(3)#6-Ho(2)-O(8)#5	122.5(3)
O(6)#1-Ho(2)-O(4)#6	136.1(2)	O(4)#4-Ho(2)-O(4)#6	69.2(3)	O(2)-Ho(2)-O(4)#6	125.0(2)
O(4W)-Ho(2)-O(4)#6	72.5(3)	O(7)#5-Ho(2)-O(4)#6	82.3(2)	O(3)#6-Ho(2)-O(4)#6	50.2(2)
O(8)#5-Ho(2)-O(4)#6	132.3(2)				

续表 2

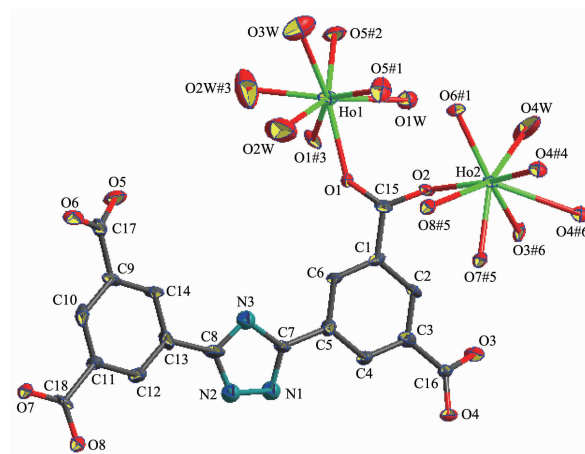
2					
Tb(1)-O(5)#1	0.229 6(8)	Tb(1)-O(1W)	0.238 2(13)	Tb(1)-O(2W)	0.238 2(7)
Tb(1)-O(1)	0.239 7(7)	Tb(1)-O(3W)	0.251 8(15)	Tb(2)-O(6)#1	0.227 6(7)
Tb(2)-O(4)#4	0.229 7(7)	Tb(2)-O(2)	0.229 9(7)	Tb(2)-O(4W)	0.233 9(12)
Tb(2)-O(3)#5	0.238 0(7)	Tb(2)-O(7)#6	0.239 4(7)	Tb(2)-O(8)#6	0.244 1(7)
Tb(2)-O(4)#5	0.271 5(8)				
O(5)#1-Tb(1)-O(5)#2	109.7(5)	O(5)#1-Tb(1)-O(1W)	72.5(3)	O(5)#1-Tb(1)-O(2W)	80.0(3)
O(5)#2-Tb(1)-O(2W)	144.0(3)	O(1W)-Tb(1)-O(2W)	141.40(19)	O(2W)#3-Tb(1)-O(2W)	73.9(4)
O(5)#1-Tb(1)-O(1)	81.8(3)	O(5)#2-Tb(1)-O(1)	143.5(3)	O(1W)-Tb(1)-O(1)	78.9(3)
O(2W)#3-Tb(1)-O(1)	111.5(2)	O(2W)-Tb(1)-O(1)	70.7(3)	O(5)#2-Tb(1)-O(1)#3	81.8(3)
O(1W)-Tb(1)-O(1)#3	78.9(3)	O(1W)-Tb(1)-O(3W)	122.7(5)	O(1)-Tb(1)-O(1)#3	70.7(4)
O(5)#1-Tb(1)-O(3W)	75.5(3)	O(6)#1-Tb(2)-O(4)#4	86.2(3)	O(2W)-Tb(1)-O(3W)	73.7(4)
O(1)-Tb(1)-O(3W)	140.4(3)	O(6)#1-Tb(2)-O(4W)	75.8(4)	O(6)#1-Tb(2)-O(2)	84.4(3)
O(4)#4-Tb(2)-O(2)	164.8(3)	O(6)#1-Tb(2)-O(3)#5	145.6(3)	O(4)#4-Tb(2)-O(4W)	96.7(4)
O(2)-Tb(2)-O(4W)	92.5(4)	O(4W)-Tb(2)-O(3)#5	77.5(4)	O(4)#4-Tb(2)-O(3)#5	118.2(3)
O(2)-Tb(2)-O(3)#5	75.5(3)	O(2)-Tb(2)-O(7)#6	92.5(3)	O(6)#1-Tb(2)-O(7)#6	132.4(3)
O(4)#4-Tb(2)-O(7)#6	85.0(3)	O(6)#1-Tb(2)-O(8)#6	79.1(3)	O(4W)-Tb(2)-O(7)#6	151.8(3)
O(3)#5-Tb(2)-O(7)#6	76.9(3)	O(4W)-Tb(2)-O(8)#6	154.2(3)	O(4)#4-Tb(2)-O(8)#6	87.2(3)
O(2)-Tb(2)-O(8)#6	79.3(3)	O(6)#1-Tb(2)-O(4)#5	136.2(2)	O(3)#5-Tb(2)-O(8)#6	122.9(3)
O(7)#6-Tb(2)-O(8)#6	53.9(2)	O(4W)-Tb(2)-O(4)#5	71.9(3)	O(4)#4-Tb(2)-O(4)#5	69.4(3)
O(2)-Tb(2)-O(4)#5	125.3(2)	O(8)#6-Tb(2)-O(4)#5	132.6(3)	O(3)#5-Tb(2)-O(4)#5	50.1(2)
O(7)#6-Tb(2)-O(4)#5	82.6(2)				

Symmetry codes: #1: 1-x, y, -z; #2: 1-x, -y, -z; #3: x, -y, z; #4: 1/2+x, 1/2-y, z; #5: 1/2-x, 1/2-y, -z; #6: 1-x, y, 1-z; #7: x-1/2, 1/2-y, z for **1**; #1: 1-x, y, -z; #2: 1-x, -y, -z; #3: x, -y, z; #4: 0.5+x, 0.5-y, z; #5: 1-x, y, 1-z; #6: 0.5-x, 0.5-y, -z; #7: -0.5+x, 0.5-y, z for **2**

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

X 射线单晶结构分析表明,**1**与**2**为异质同构晶体,属单斜晶系, $C2/m$ 空间群。现以**1**为例进行讨论。除了溶剂分子和平衡离子以外,**1**的最小不对称单元包括 1.5 个 Ho(III) 离子,1 个 L^4 配体和 3 个配位水分子。如图 1 所示,每个 Ho(III) 呈八配位的十二面体几何构型。 Ho1 与来自 4 个 L^4 配体的 4 个羧基氧原子和 4 个配位水分子配位。 Ho2 与来自 5 个 L^4 的 7 个羧基氧原子和 1 个配位水分子配位。 Ho2-Ho1-Ho2 离子通过 8 个羧基桥链形成 $[\text{Ho}_3(\text{COO})_8]$ 次级结构单元,这些 $[\text{Ho}_3(\text{COO})_8]$ 次级结构单元共用一条边相互连接形成平行于 b 轴的一维无机链(图 2a,b)。链与链之间通过配体 L^4 相连形成具有平行于 c 轴的一维孔道的三维网络结构(图 2c,d)。经 PLATON^[20]程序计算,其孔洞占有率为 26.53%,无序的 DMF 溶剂分子和 OH^- 则填充于孔洞中。



Symmetry codes: #1: 1-x, y, -z; #2: 1-x, -y, -z; #3: x, -y, z; #4: 1/2+x, 1/2-y, z; #5: 1/2-x, 1/2-y, -z; #6: 1-x, y, 1-z

图 1 **1** 的金属原子配位环境图

Fig.1 View of the coordination environment of the center Ho(III) in **1** at the 50% probability level

2.2 热稳定性

如图 3 所示, Ln-MOFs 的 TG 曲线十分相似,现

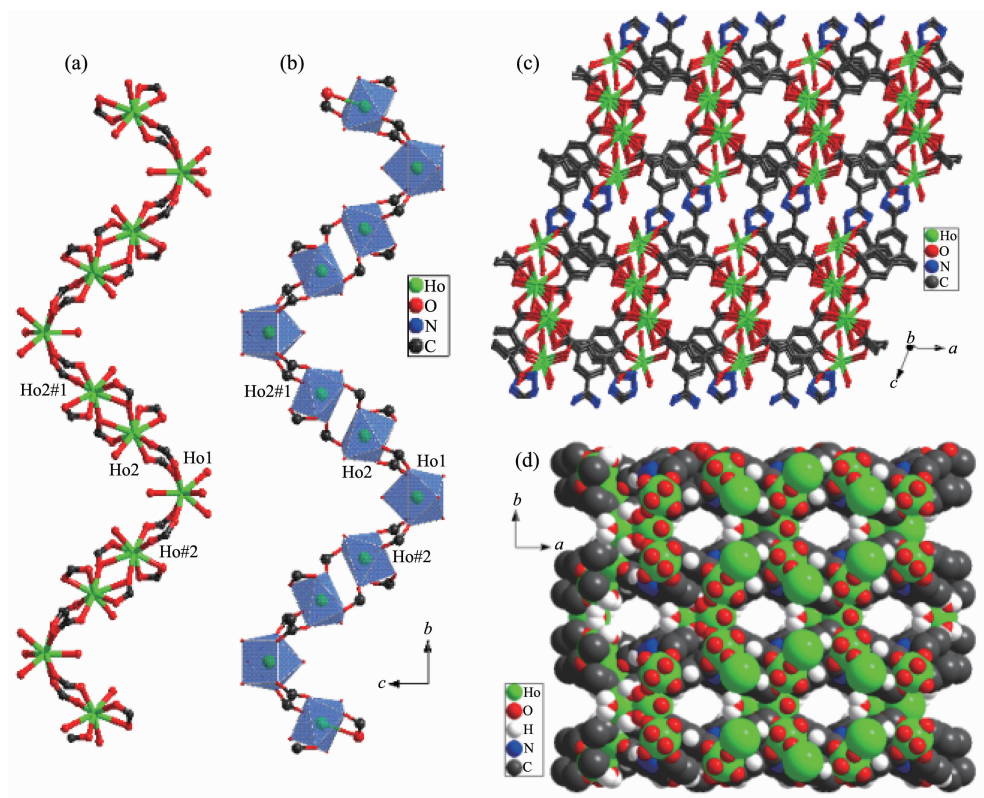


图 2 (a, b) 平行于 b 轴的一维无机链结构; (c, d) ac 平面和 ab 平面的三维堆积图

Fig.2 Drawing of the 1D inorganic chains (a, b) and 3D frameworks (c, d)

以 **1** 为例进行分析。**1** 的热重曲线表明,第一次明显失重出现在 30~354 °C 温度范围内,共失去 16.62%,对应失去 OH⁻、DMF 分子和配位水分子(理论值为 17.11%)。随着温度的升高,MOF 骨架逐渐开始出现坍塌,最后的残余物 49.08%,可能为 Ln₂O₃(理论值为 48.68%)。

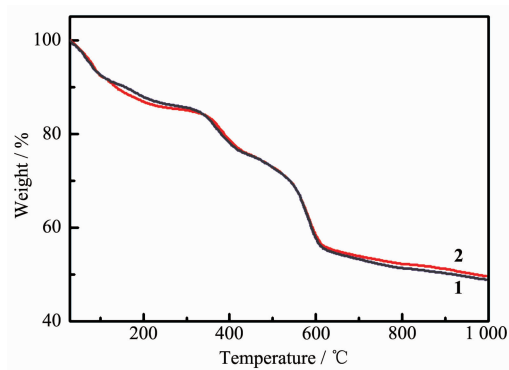


图 3 Ln-MOFs **1**, **2** 的热重曲线图

Fig.3 Thermal analysis curves of Ln-MOFs **1**, **2**

2.3 Ln-MOF **2** 的荧光性能分析及对有机溶剂小分子的探测性能

如图 4 所示,在常温下,**2** 的固体样品在 314

nm 波长下进行激发,可以观测到发射出 Tb(III) 离子特征绿色荧光。最强的发射峰在 543 nm 处,归因于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 的跃迁。一个中等强度的发射峰在 489 nm 处,归因于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 的跃迁。2 个较弱的发射峰分别在 583 和 621 nm 处,分别归因于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 的跃迁。为进一步探究 **2** 的荧光性能,对其进行了不同有机溶剂小分子交换的探测实验。将 3.0 mg 的 **2** 置于 5 mL 容量瓶中,用相应的溶剂洗涤 2~3

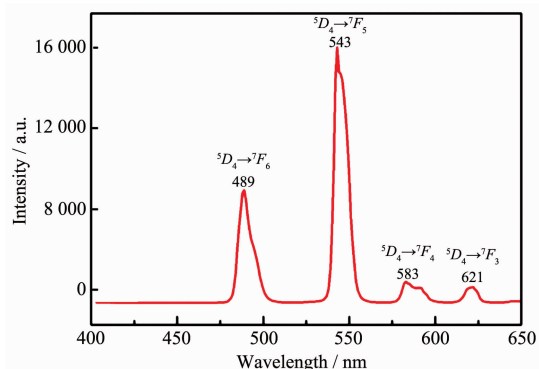


图 4 Ln-MOF **2** 的固体荧光发射谱图

Fig.4 Solid-state emission spectra for **2** at room temperature

次后分别浸泡在甲醇、乙醇、二氯甲烷、乙腈、DMF、四氢呋喃、甲苯、硝基苯中,然后用超声仪振荡 30 min 后在室温下静置 24 h,制成稳定的悬浮液进行液体荧光测试。

如图 5a 所示,2 在不同的有机溶剂中,发光强度不同:2-乙醇>2-DMF>2-四氢呋喃>2-乙腈>2-甲醇>2-甲苯>2-二氯甲烷>2-硝基苯。说明 2 在乙醇溶剂中表现出荧光增强现象;在硝基苯溶剂中表现出荧光猝灭现象。硝基芳香族化合物能使 2 的荧光发生猝灭现象,这主要归因于 2 与 H_4L 对光的吸收能力。硝基芳香族化合物能够过滤掉 H_4L 吸收的光,从而减弱了能量从 H_4L 到 Tb(III)转移的可能性,最终

使得 Tb(III)的荧光猝灭^[13]。为了更深入的研究不同浓度的硝基苯溶液对 2 的荧光猝灭强度,我们制备了不同浓度的 2-硝基苯的 DMF 悬浮液,并对其荧光性能进行了测试。图 5b 为 2 在 DMF 和不同硝基苯浓度的 DMF 悬浮液中的荧光强度变化,从图中曲线走势可以看出,2 对硝基苯的敏感度很强,仅仅 5 $mg \cdot L^{-1}$ 的硝基苯溶液就可以使 2 的荧光强度发生很明显的猝灭现象,并且随着硝基苯浓度的不断增加,猝灭现象会越来越明显,直至完全猝灭。为此,我们可以利用荧光强度变化的特性,研究 2 在硝基爆炸物检测方面的潜在应用。

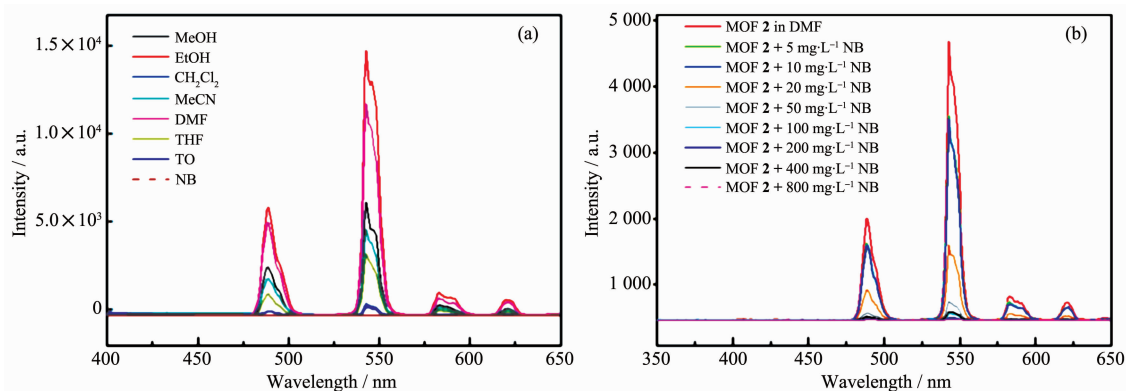


图 5 (a) 不同有机溶剂对 2 的荧光影响;(b) 不同浓度硝基苯溶液对 2 的荧光强度影响

Fig.5 Solid-state photo-luminescent emission spectra of 2 in different solvents (a) and in nitrobenzene solution with different concentrations (b)

3 结 论

以四羧酸 3,5-双间苯二甲酸-1,2,4-三氮唑为配体,与镧系金属 Ln(III)盐反应在溶剂热条件下得到了 2 个 Ln-MOFs。单晶衍射分析表明,1 与 2 属于异质同构晶体,具有一维孔道的三维网络结构。有机小分子溶剂交换荧光研究表明,2 在乙醇溶剂中表现出荧光增强现象,而在硝基苯溶剂中表现出荧光猝灭现象,并且随着硝基苯浓度的不断增加,猝灭现象会越来越明显,直至完全猝灭。因此,Tb-MOF 材料对硝基苯等爆炸物具有良好的荧光探测功能,可能具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Meyer L V, Schönfeld F, Müller-Buschbaum K. *Chem. Commun.*, **2014**,50:8093-8108
- [2] Feng X, Ling X, Liu L, et al. *Dalton Trans.*, **2013**,42:10292-10303
- [3] Wang X, Zhang L, Yang J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,3: 12777-12785
- [4] Zhao X, Wong M, Mao C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**:12572-12575
- [5] Yang Q Y, Pan M, Wei S C, et al. *Inorg. Chem.*, **2015**,54: 5707-5716
- [6] Zhang J, Zheng B, Zhao T, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2014**, **14**:2394-2400
- [7] Yan W, Zhang C, Chen S, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,9:1629-1634
- [8] Yao Q, Gómez A B, Su J, et al. *Chem. Mater.*, **2015**,27:5332-5339
- [9] Zhou L, Deng W, Wang Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**,55: 6271-6277
- [10] Xu B, Cheng Y, Hu H, et al. *CrystEngComm*, **2016**,18:4613-4626
- [11] Bag P, Wang X, Cao R. *Dalton Trans.*, **2015**,44:11954-11962
- [12] Xu H, Liu F, Cui Y, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,47:3153-3155

- [13]Xiao Y, Wang L, Cui Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**484**: 601-604
- [14]Ma D, Wang W, Li Y, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**:4372-4377
- [15]LIU Zhen(刘珍), CHEN Xiao(陈晓), FENG Yun-Long(冯云龙). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**:1413-1420
- [16]Yang Y, Jiang F, Liu C, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2016**,**16**: 2266-2276
- [17]Wang H, Qin J, Huang C, et al. *Dalton Trans.*, **2016**,**45**: 12710-12716
- [18]Sheldrick G M. *SHELXTL 97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [19]Spek A L. *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, **2009**,**D65**:148-155