



金属有机框架化合物对溶剂分子和有机小分子 荧光识别与传感研究进展

刘志强^{1,2} 黄永清³ 孙为银^{*1}

(¹ 南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210023)

(² 安庆师范大学化学化工学院, 光电磁功能材料安徽省重点实验室,
光电磁功能配合物和纳米配合物安徽省重点实验室, 安庆 246011)

(³ 山东科技大学化学与环境工程学院, 矿山灾害预防控制省部
共建国家重点实验室培育基地, 青岛 266590)

摘要: 金属-有机框架(MOFs)化合物由于其特定的孔道/孔洞结构以及在气体吸附/存储与分离、化学传感、光学、磁学以及荧光检测等方面的良好性能及潜在应用而成为当前人们关心和研究的热点。本文聚焦 MOFs 在溶剂分子和有机小分子荧光识别及传感方面的研究工作, 着重介绍该领域近期的研究进展, 并对该领域今后的发展进行了展望。

关键词: 金属-有机框架化合物; 荧光识别; 荧光传感; 溶剂分子; 有机小分子

中图分类号: O641.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)11-1959-11

DOI: 10.11862/CJIC.2017.244

Progress in Fluorescent Recognition and Sensing of Solvent and Small Organic Molecules Based on Metal-Organic Frameworks

LIU Zhi-Qiang^{1,2} HUANG Yong-Qing³ SUN Wei-Yin^{*1}

(¹State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical
Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui Province Key Laboratory of Functional Optical, Electrical and
Magnetic Materials, Key Laboratory of Functional Coordination Compounds and Nano Materials of Anhui Higher Education
Institutes, Anqing Normal University, Anqing, Anhui 246011, China)

(³State Key Laboratory of Mining Disaster Prevention and Control Co-founded by Shandong Province and the
Ministry of Science and Technology, College of Chemical and Environmental Engineering,
Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) have attracted remarkable attention of scientists because of their varied framework structures with definite channels/voids and potential applications in gas adsorption/storage and separation, chemical sensing, optics, magnetism, fluorescent probe and so on. In this review, we focus our attention on fluorescent recognition and sensing of solvent and small organic molecules based on MOFs. Recent research works in this field are summarized and the perspective of this area will be discussed.

Keywords: metal-organic frameworks; luminescent recognition; luminescent sensing; solvent molecules; small organic molecules

0 引 言

金属-有机框架(MOFs)化合物具有多样的结构以及丰富的电、光、磁等物理化学性质和性能,在气

体吸附/存储与分离、识别与传感等方面具有潜在应用,因而引起了广大科学工作者们的广泛关注。该研究领域涉及无机化学、有机化学、固态化学以及材料化学等诸多学科,已成为人们关注和研究的热点。

收稿日期: 2017-07-29。收修改稿日期: 2017-09-17。

国家自然科学基金(No.21331002, 21573106)资助项目。

*通信联系人。E-mail: sunwy@nju.edu.cn; 会员登记号: S060015599P。

点。其中,MOFs 在分子/离子识别与传感方面表现出优异的性能,使其可以作为各类传感器应用于温度、pH 值、离子、气体分子、溶剂分子、有机小分子、染料分子、爆炸物分子等的检测^[1-8]。其中,研究报道最多的是荧光识别与传感,并呈现出迅速发展的良好势头。这主要是由于:一方面,MOFs 具有可设计、可修饰和可调控的孔道/孔洞结构以及可功能化的孔道/孔洞表面,从而可以实现对特定离子或分子的识别;另一方面,MOFs 的荧光识别与传感具有样品用量少、分析速度快、灵敏度高、选择性好、操作简单、可实时检测等特点^[9-14]。近年来,关于 MOFs 荧光识别与传感的研究报道很多,本综述中我们将聚焦 MOFs 在溶剂分子和有机小分子荧光识别及传感方面的研究工作,着重介绍该领域近期的研究进展,最后对该领域的发展进行了展望。

1 MOFs 荧光识别与传感机理

MOFs 的荧光识别与传感主要是基于被检测/识别物种与 MOFs 之间的相互作用而引起的发光强度的增强或减弱甚至猝灭、发光峰位置的移动、发光寿命的变化或者量子产率的增减等。也就是说,MOFs 的荧光识别与传感是通过其发光行为的变化来检测或识别某种物种。通常 MOFs 的发光包括:有机配体发光;金属中心发光;客体分子诱导发光;金属到配体的电荷转移(MLCT)发光;配体到金属的电荷转移(LMCT)发光;有机配体之间的电荷转移(LLCT)发光等。MOFs 与被检测或识别物种之间的相互作用包括表面作用、吸附作用、主客体作用以及与配体不饱和金属中心之间的配位作用等。由于这些相互作用的存在,当用一定波长的激发光激

发时,可导致 MOFs 与被检测或识别物种之间电子或电荷或者是能量的转移,使得 MOFs 的发光行为发生明显的变化,从而实现 MOFs 的荧光识别与传感^[15-18]。

2 MOFs 对溶剂分子的荧光识别与传感

一般情况下,分离得到的 MOFs 不溶于水和常用的有机溶剂,但是,溶剂分子对 MOFs 的形成、结构以及性能都有重要的影响。例如,Zheng 课题组利用具有溶致变色效应的 3,6-二(4-吡啶基)-1,2,4,5-四嗪(dptz)配体与 $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ 和 CuI 反应得到了一个具有管状结构的 MOF: $\{[(\text{WS}_4\text{Cu}_4)\text{I}_2(\text{dptz})_3] \cdot \text{DMF}\}_n$, 研究结果显示该化合物包含乙腈、水、甲醇、DMF、丙酮、乙醇、氯仿等不同溶剂分子时,显示出不同的颜色,表明该 MOF 可以作为有效探测这些溶剂分子的传感材料^[19]。下面介绍近期 MOFs 对溶剂分子的荧光识别及传感方面的研究工作。

2013 年 Li 等合成了一种由稀土盐 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 和含有取代基的三联苯二羧酸配体 $\text{H}_2\text{L}(\text{H}_2\text{L}=2',5'-\text{二}(\text{甲氧基甲基})-(1,1':4',1''-\text{三联苯})-4,4''-\text{二羧酸})$ 形成的 MOF $[\text{Eu}_2\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{DMF}$ (**1**), 将该 MOF 浸泡在水中,得到交换出 DMF 后的 MOF **1'**, 研究了其对不同溶剂分子的荧光传感性能, 结果发现 DMF 对 MOF **1'** 的荧光具有显著的增强效果, 而在同样条件下,其它溶剂分子的荧光增强效果要小得多(图 1)。表明 MOF **1'** 可作为 DMF 的传感材料。而且,该 MOF 可以重复使用,将吸收了 DMF 的 MOF 样品在水中浸泡之后即可恢复对 DMF 的传感作用^[20]。

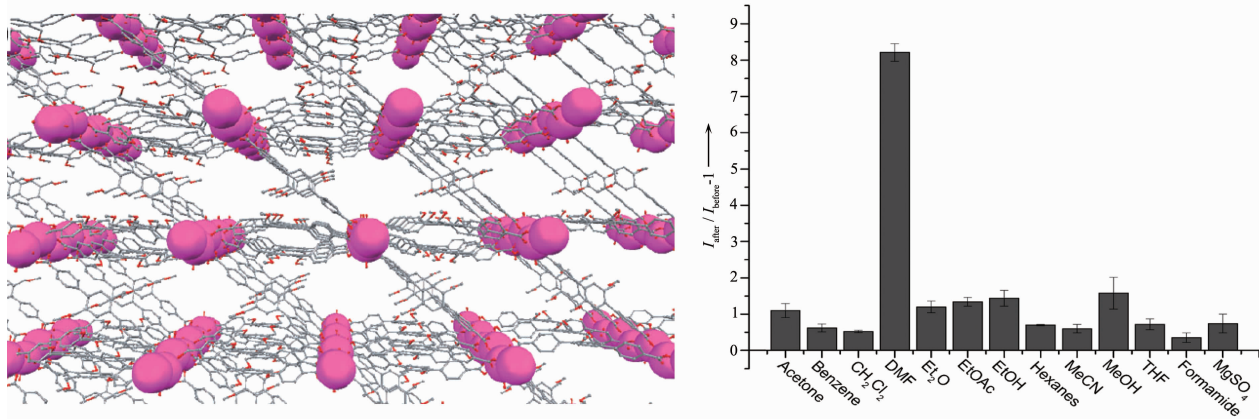


图 1 Eu-MOF **1'** 选择性识别 DMF 蒸气^[20]

Fig.1 Eu-MOF **1'** for selectively luminescent sensing DMF vapor^[20]

2013 年 Zhang 课题组利用 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与含氟取代基的联苯三羧酸配体 H_3FBPT ($\text{H}_3\text{FBPT}=2'$ -氟-3,4',5-联苯三羧酸) 反应, 构筑了具有三维框架结构的 MOFs $\text{Ln}(\text{FBPT})(\text{H}_2\text{O})$ (DMF) ($\text{Ln}=\text{Eu}$ 和 Tb), 研究了不同溶剂分子对 Eu 配合物荧光强度的影响, 结果发现丙酮对配合物的荧光具有猝灭作用, 且荧光强度随着丙酮量的增加逐渐降低直至猝灭。而且, 苯乙酮和苯甲醛分子同样可以猝灭荧光, 推测 MOF 荧光强度的减弱或猝灭是由于有机配体吸收能量之后转移到丙酮/苯乙酮/苯甲醛分子所造成的^[21]。

2016 年 Wang 等通过 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与四羧酸配体二苯醚-2,2',3,3'-四甲酸(H_4ODA)反应, 合成出具有螺旋孔道结构的 MOF (Eu-HODA) (**2**), 且该 MOF 在各种溶剂中骨架结构保持不变。研究了各种有机溶剂对 MOF **2** 发光性能的影响, 发现甲醇对 MOF **2** 的荧光具有明显的增强作用, 而丙酮则具有猝灭

荧光的效果(图 2)。另外, 乙醇对 MOF **2** 的发光影响较甲醇要小得多, 而正丙醇对其发光基本没有影响。由此推测甲醇分子由于尺寸较小得以进入 MOF 的螺旋孔道内, 并与配位水分子之间存在氢键等相互作用, 从而导致荧光增强。而乙醇和正丙醇由于分子尺寸逐渐增大, 不能有效地进入螺旋孔道, 因此, 对 MOF **2** 的发光影响就越来小^[22]。丙酮对 MOF **2** 荧光的猝灭作用同样是由丙酮分子与有机配体之间的能量转移所致。

2016 年 Weng 和 Yan 利用含有 Me_2NH_2^+ 抗衡阳离子的具有阴离子骨架的 Cd-MOF [$(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2 \cdot [\text{Cd}_3(5\text{-tbp})_4] \cdot 2\text{DMF}$ ($5\text{-H}_2\text{tbp}=5\text{-叔丁基间苯二甲酸}$), 通过阳离子交换得到 Tb(III)@Cd-MOF (**3**), 研究了各种有机溶剂对该 MOF 荧光性能的影响。结果表明吡啶和丙酮分子对 Tb(III)@Cd-MOF **3** 的荧光具有猝灭作用(图 3)。其中, 丙酮分子对 MOF 荧光的猝灭作用机理如上所述, 而吡啶导致 **3** 荧光猝灭的原因是由于

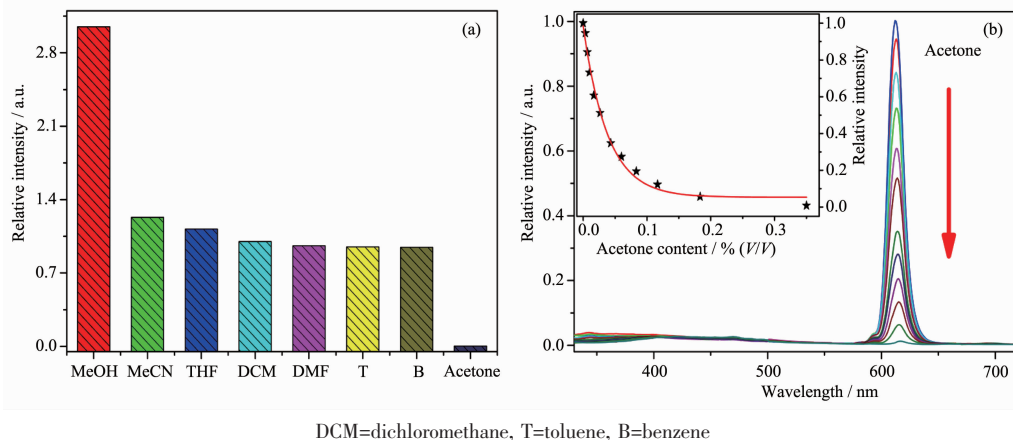


图 2 (a) MOF **2** 对甲醇和丙酮分子的识别; (b) MOF **2** 的荧光强度随丙酮含量的变化^[22]

Fig.2 (a) MOF **2** for sensing methanol and acetone molecules; (b) Luminescent intensity of MOF **2** vs the content of acetone^[22]

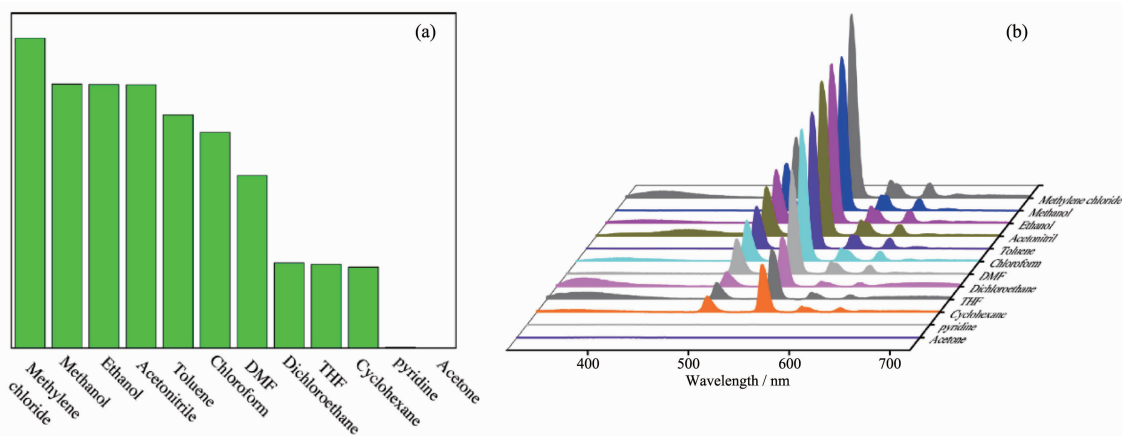


图 3 Tb(III)@Cd-MOF **3** 在不同溶剂中的荧光强度 (a) 和荧光谱图 (b)^[23]

Fig.3 Luminescent intensity (a) and spectra (b) of Tb(III)@Cd-MOF **3** immersed in different solvents^[23]

吡啶中氮原子与 Cd(II)配位导致其结构发生变化^[23]。

2017 年 Ma 等报道了含有 2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸(H₂BPDC)和草酸(H₂OX)混合配体的 4d-4f 混合金属-有机框架(HMOF)化合物 $[\text{Ln}_3\text{Ag}_3(\text{BPDC})_5(\text{OX})(\text{H}_2\text{O})_7] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Tb (**4**), Gd (**5**)), 研究结果显示丙酮和 3-戊醇的存在可显著降低 HMOF **4** 中稀土金属 Tb(III)离子的发光强度(图 4), 表明 HMOF **4** 可以用于识别丙酮和 3-戊醇分子^[24]。

2017 年 Yang 等报道了配体 H₄L (H₄L=2,6-(2',5'-二羧基苯基)吡啶)与 Eu(NO₃)₃·6H₂O 在 DMF 中反应构筑的 Eu-MOF [Me₂NH₂][EuL(H₂O)]·1.5H₂O (**6**)。通过加热除去水分子得到活化样品 Eu-MOF **6'**, 并研究了各种有机溶剂对 Eu-MOF **6'** 荧光性能的影响, 结果表明甲醇对 Eu-MOF **6'** 具有明显的荧光增强作用, 而乙醚则具有猝灭效果(图 5)。而且, 通过在 150 °C 加热 2 h 可以再生该 Eu-MOF **6'** 传感材料, 对乙醚的传感至少可以循环 6 次^[25]。

上面介绍的几个例子是含 Eu(III)、Tb(III)等稀土

金属 MOFs 对溶剂分子的识别与传感, 其荧光是稀土金属中心的特征发光。对于过渡金属尤其是含 *d*¹⁰ 过渡金属中心的 MOFs, 同样可用于溶剂分子的识别与传感。2016 年 Bu 课题组利用 1,3,5-三(1-咪唑基)苯(tib)和 2,2'-联苯二羧酸(H₂bda)与 Cd(NO₃)₂·4H₂O 反应, 构筑了具有三维框架结构的 Cd-MOF [Cd₂(tib)₂(bda)₂]·*n*(solvent) (**7**), 并探讨了不同溶剂分子对 Cd-MOF **7** 荧光性能的影响, 结果表明丙酮、环己酮以及甲基异丁基酮对 Cd-MOF **7** 荧光具有明显的猝灭作用(图 6), 荧光猝灭的原因同样是由于酮类分子和 MOF 之间能量转移造成的^[26]。

近年来, 本课题组构筑了一系列可识别丙酮等溶剂分子的 MOFs^[27-31]。例如, 利用 1,3-二(4-咪唑基)苯(L)和 1,3,5-三(4-羧基苯基)苯(H₃BTB)与 Cd(NO₃)₂·4H₂O 反应, 构筑了一个具有三维框架结构的 Cd-MOF [Cd₃(L)₂(BTB)₂(μ₂-H₂O)]·7.4H₂O (**8**), 研究了不同溶剂分子对配合物荧光强度的影响, 结果表明丙酮对 Cd-MOF **8** 的荧光具有猝灭效应。为了探索丙酮

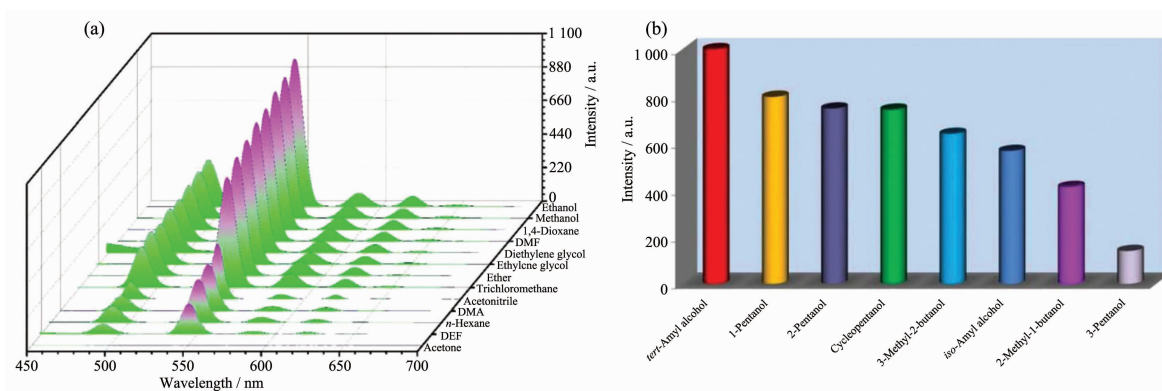


图 4 HMOF **4** 在不同溶剂中的荧光谱图(a)和荧光强度(b)^[24]

Fig.4 Luminescent spectra (a) and intensity (b) of HMOF **4** immersed in different solvents^[24]

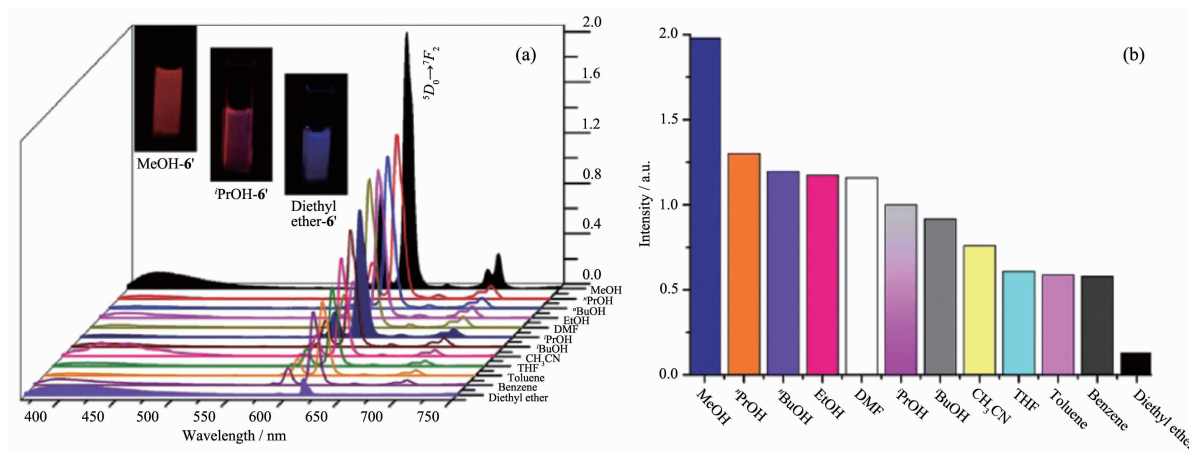


图 5 (a) Eu-MOF **6'** 在不同溶剂中的荧光谱图 (a) 和荧光强度 (b)^[25]

Fig.5 Luminescent spectra (a) and intensity (b) of Eu-MOF **6'** immersed in different solvents^[25]

分子是进入 **8** 的孔道内还是在表面与之相互作用引起的荧光猝灭,进一步研究了环己酮、苯乙酮和二苯甲酮等对 Cd-MOF **8** 荧光强度的影响,结果显示不同尺寸大小的酮类分子都能使 Cd-MOF **8** 的荧光猝灭(图 7)。表明荧光猝灭是由于酮类分子与 Cd-MOF 表面作用引起的^[31]。

上述 MOFs 对溶剂分子的荧光识别与传感一般是用溶剂的蒸汽,或者是将 MOFs 浸泡在被检测的溶剂中,看 MOFs 发光行为的变化。还可采用滴定的方法,将 MOFs 悬浮于某种对其发光影响不大的溶剂中,然后逐渐添加诸如丙酮等被检测的溶剂,观测 MOFs 荧光光谱的变化,如图 2b 所示。

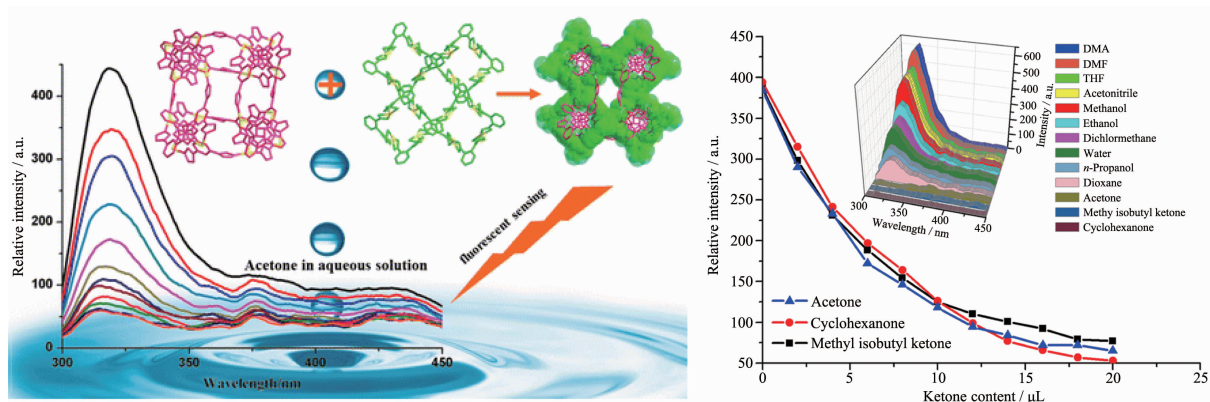


图 6 Cd-MOF **7** 结构及其对丙酮、环己酮和甲基异丁基酮的识别^[26]

Fig.6 Structure of Cd-MOF **7** and sensing of Cd-MOF **7** to acetone, cyclohexanone and methyl isobutyl ketone^[26]

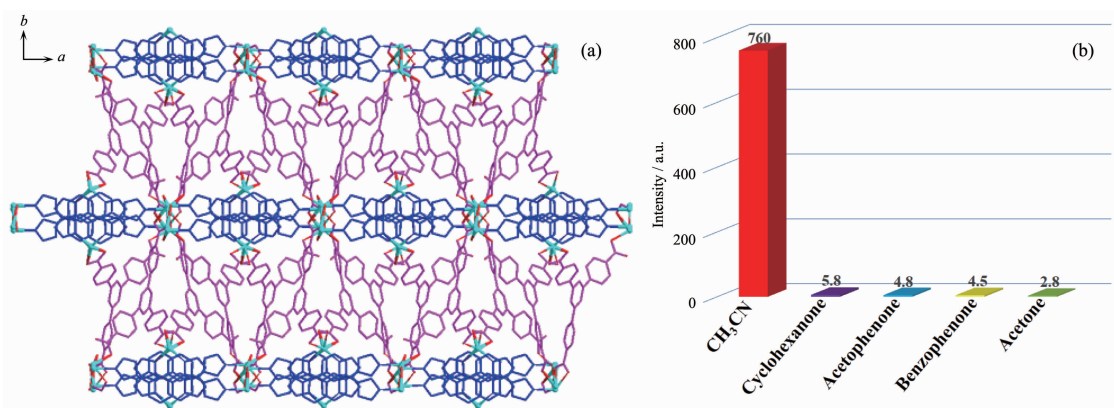


图 7 Cd-MOF **8** 的结构 (a) 及其对丙酮、环己酮、苯乙酮和二苯甲酮的识别 (b)^[31]

Fig.7 Structure of Cd-MOF **8** (a) and sensing of Cd-MOF **8** to acetone, cyclohexanone, acetophenone and benzophenone (b)^[31]

3 MOFs 对有机小分子的荧光识别与传感

2014 年 Ghosh 课题组利用 2-苯基-5,4'-吡啶二羧酸(H_2L)构筑了一个 Zr-MOF $Zr_6O_4(OH)_4(L)_6$ (**9**), 研究结果显示除去客体分子的 Zr-MOF **9'** 在水介质中甚至在有其它硝基化合物存在条件下能够高选择性和灵敏地检测出 2,4,6-三硝基苯酚 (TNP)(图 8)。TNP 对 Zr-MOF **9'** 的荧光猝灭作用可归结于 TNP 与 Zr-MOF 之间的相互作用以及由此引起的电子和能量转移。该工作第一次展示出 MOF 在实时检测水体系中爆炸物分子的潜力^[32]。

2014 年 Mukherjee 课题组在间苯二甲酸的 5-位上引入苯、萘、苊等富含 π 电子取代基得到配体 5-(苊氧基)间苯二甲酸(H_2L^1)、5-(萘-1-基甲氧基)间苯二甲酸(H_2L^2)和 5-(苊-1-基甲氧基)间苯二甲酸(H_2L^3), 将其与 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 反应, 构筑了 3 个富电子的荧光 Zn-MOFs。引入芳香族取代基的主要作用是增加荧光 MOFs 的 π 电子密度, 从而有利于检测缺电子的硝基芳香化合物。研究结果表明 3 个 Zn-MOFs 可用于检测 2,4-二硝基甲苯、2,4,6-三硝基甲苯和 1,3,5-三硝基苯等。该研究为设计合成新型富电子的荧光 MOFs, 从而进一步提高检测硝基芳香化合物性能提供了新的思路^[33]。Banerjee 课题组

在 2015 年报道了一种基于含萘二酰亚胺发色团的四羧酸有机配体 N,N' -二(5-间苯二甲酸)萘二酰亚胺(H_4 BINDI), 其与 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 反应构筑了新型 Mg-MOF Mg-NDI (**10**)。研究表明, Mg-MOF **10** 在不同极性的溶剂分子中显示出快速、可逆的溶致变色行为。另外, 由于 Mg-MOF **10** 中存在缺电子的萘二酰亚胺基团, 使其可以有效地识别和检测富电子的有机胺分子, 苯胺等有机胺分子可以有效地猝灭 Mg-MOF **10** 的发光(图 9), 表明该 Mg-MOF 在固体状态下对有机胺分子能够有效地实现荧光识别与传感^[34]。

2016 年 Yan 课题组利用含氨基官能团的 2-氨基对苯二甲酸配体, 成功地合成了一个具有发光多孔结构的 Zr-MOF ($Uio-66-NH_2$), 其氨基位于其孔道内。研究了阿司匹林(乙酰水杨酸)对 $Uio-66-NH_2$ 荧光强度的影响, 结果发现在水介质中阿司匹林能够显著增强 $Uio-66-NH_2$ 的发光, 表明 $Uio-66-NH_2$ 能够高效快速地检测阿司匹林, 检测限为 $0.02 \mu mol \cdot$

L^{-1} , 而且在 $0.02 \sim 200 \mu mol \cdot L^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系。这种高选择性的荧光增强机制是由于 MOF 孔道内的 NH_2 官能团与阿司匹林分子之间存在氢键作用导致的。该工作为研究药物分子检测和控制释放提供了基础^[35]。

2016 年 Zhang 等利用 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 与 1,3,5-苯三甲酸(H_3 BTC)反应, 构筑了双金属 Tb/Eu-MOFs [Tb/Eu(BTC)], 成功地实现了对炭疽杆菌的生物标记物吡啶二甲酸(DPA)的灵敏检测。该双金属 MOF 具有 Tb(III)和 Eu(III)两个发光中心, 当加入一定浓度的 DPA 后, MOF 的发光从橙红色变为黄绿色, 这种颜色变化可以通过肉眼观察到 (图 10)。DPA 进入 MOF 后取代配位水分子结合到 Tb(III)上, 从而改变了 Tb(III)到 Eu(III)的能量转移过程, 由此导致 Tb/Eu-MOF 发光颜色的变化。该研究结果表明 Tb/Eu-MOF 可以高效快速地检测 DPA, 使得 Tb/Eu-MOF 成为可以应用于快速检测炭疽杆菌的潜在荧光传感材料^[36]。

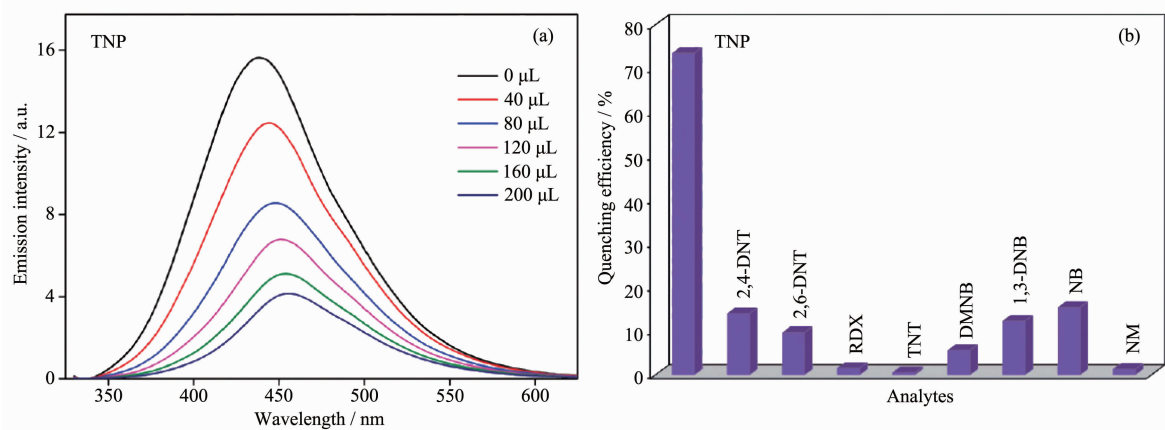


图 8 (a) Zr-MOF **9'** 荧光强度随 TNP 含量的变化; (b) 不同分析物对 Zr-MOF **9'** 的荧光猝灭效率^[32]

Fig.8 (a) Fluorescence intensity of Zr-MOF **9'** vs the content of TNP; (b) Fluorescence quenching efficiency for different analytes^[32]

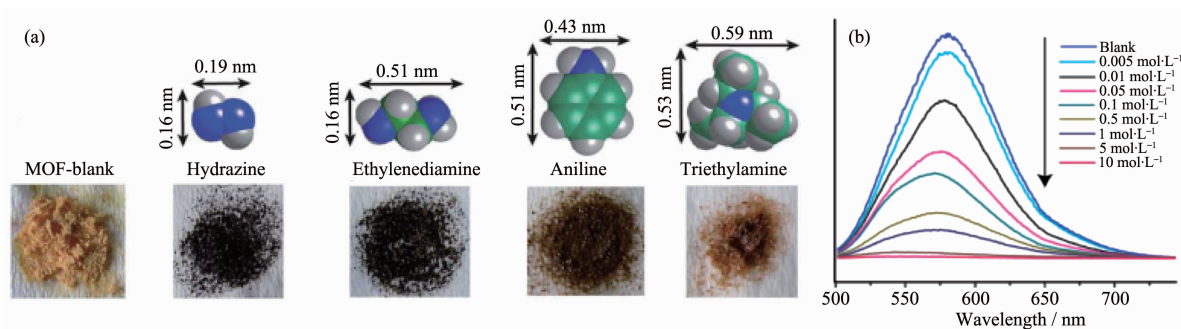


图 9 Mg-MOF **10** 在不同胺存在下的颜色变化 (a) 及其荧光强度随苯胺含量的变化 (b)^[34]

Fig.9 (a) Photograph showing the color change of Mg-MOF **10** in presence of different amines;

(b) Luminescent intensities of Mg-MOF **10** vs the concentration of aniline^[34]

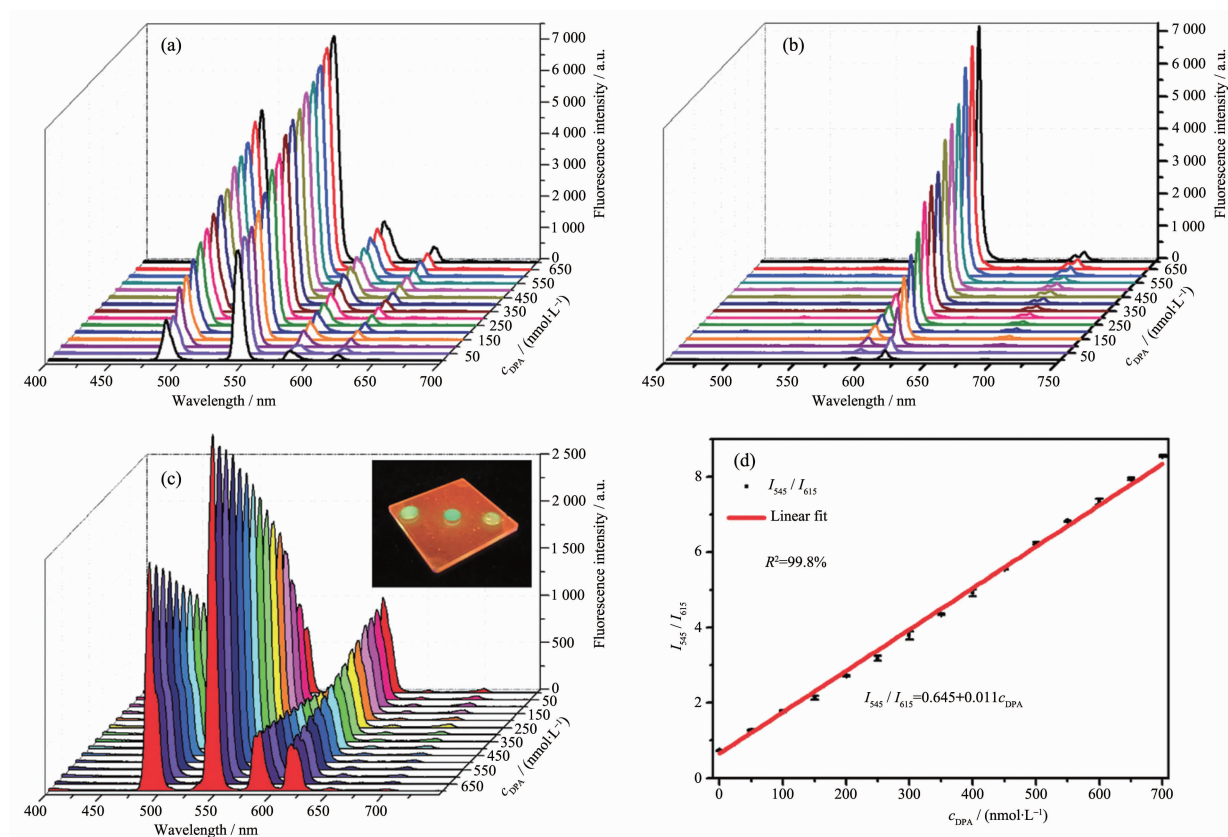


图 10 Tb-MOF (a)、Eu-MOF (b)和 Tb/Eu-MOF (c)对吡啶二甲酸的识别; (d) Tb/Eu-MOF 的荧光响应 I_{545}/I_{615} 与吡啶二甲酸浓度之间的关系图^[36]

Fig.10 Tb-MOF (a), Eu-MOF (b) and Tb/Eu-MOF (c) for sensing DPA; (d) Relationship between the fluorescence response I_{545}/I_{615} of Tb/Eu-MOF and DPA concentration^[36]

2016 年 Chen 等利用混合配体策略构筑出一个具有三维多孔结构的 Zn-MOF $\{(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{Zn}_2(\text{bpydb})_2(\text{ATZ})](\text{DMA})(\text{NMF})_2\}_n$ (**11**) ($\text{H}_2\text{bpydb}=2,6\text{-二(4-羧基苯基)-4,4'-联吡啶}$, $\text{HATZ}=5\text{-氨基四氮唑}$, $\text{DMA}=N,N\text{-二甲基乙酰胺}$, $\text{NMF}=N\text{-甲基甲酰胺}$), 研究了不同有机小分子对 Zn-MOF **11** 荧光强度的影响, 结果表明 Zn-MOF **11** 可以在溶剂体系和蒸汽体系中高效地检测出硝基苯(NB)(图 11), 为探测硝基苯等有毒有机小分子污染物提供了新的途径^[37]。

Wang 等设计合成了 2 个稳定性高的多孔 Zr-MOFs $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CTTA})_{8/3}(\text{BUT-12})$ ($\text{H}_3\text{CTTA}=1,3,5\text{-三(4-羧基苯基)-2,4,6-三甲基苯}$)和 $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{TTNA})_{8/3}(\text{BUT-13})$ ($\text{H}_3\text{TTNA}=1,3,5\text{-三(6-羧基-2-萘基)-2,4,6-三甲基苯}$), 研究了抗生素等有机小分子对 2 种 Zr-MOFs 荧光性能的影响, 结果发现在水体系中微量的呋喃西林、呋喃妥因等抗生素分子以及苦味酸、对硝基苯酚等爆炸物分子即可有效地猝灭 Zr-MOFs 的发光。且对呋喃西林和对硝基苯酚

的响应很灵敏。此外, 研究证实对被检测物的吸附作用可进一步提高 Zr-MOFs 荧光猝灭效率^[38]。本课题组利用含三氮唑的多胺配体 $N\text{-1-(4-(1-1,2,4-三氮唑)苄基)-N-1-(2-氨基乙基)乙二胺}(\text{L})$, 以及不同的二羧酸配体对苯二甲酸 (H_2BDC)、2,6-萘二酸 ($2,6\text{-H}_2\text{NDC}$)、4,4'-联苯二甲酸 (H_2BPDC) 与 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应构筑了 3 个 Cd-MOFs $[\text{Cd}_2\text{Na}(\text{L})(\text{BDC})_{2.5}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**12**)、 $[\text{Cd}_2(\text{L})(2,6\text{-NDC})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**13**)和 $[\text{Cd}_2(\text{L})(\text{BPDC})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**14**), 较为详细地研究了 Cd-MOFs 对 Fe(III) 和含呋喃基团的抗生素分子的识别与传感性能, 结果发现 Fe(III) 和含呋喃基团的抗生素分子可以有效地猝灭 Cd-MOFs **12~14** 的荧光(图 12), 并探讨了识别与传感机理^[39]。

2017 年 Zheng 课题组利用 2,5-二(4-吡啶基)对苯二甲酸(H_2L)和 H_2BPDC 与 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应, 合成了 2 种新颖的 Ln-MOFs $(\text{H}_3\text{O})[\text{Eu}(\text{L})(\text{BPDC})_{1/2}(\text{NO}_3)]$ (**15**)和 $(\text{H}_3\text{O})[\text{Tb}(\text{L})(\text{BPDC})_{1/2}(\text{NO}_3)]$ (**16**), 探讨了不同有机小分子和金属离子对

MOFs **15** 和 **16** 荧光强度的影响, 结果表明 2 种 MOFs 可以作为荧光传感材料有效地识别 Fe(III) 和硝基甲烷分子(NM)(图 13), 并探讨了荧光猝灭的原理^[40]。

2017 年 Zhao 等利用含氮配体 1,4-二 (1-咪唑基) 丁烷(BBI)、四(4-吡啶氧基-亚甲基)甲烷(TPOM) 和含噻吩基团的羧酸配体苯并[1,2;4,5]二噻吩-2,6-二甲酸(H₂L), 与 Zn(NO₃)₂·6H₂O、Cd(NO₃)₂·4H₂O 反应合成出 2 种 MOFs [Zn(L)(BBI)(H₂O)₂] (**17**) 和 [Cd(L)(TPOM)_{0.75}]·xS (**18**) (S=未配位的溶剂分子), 研究不同金属离子和有机小分子对 MOFs 荧光性能的影响(图 14), 结果显示 2 个 MOFs 对水杨醛具有高效的识别性能, 且水杨醛的识别不受其它共存有机小

分子的影响^[41]。

Wu 课题组利用 (*E*)-4-(2-羧基乙烯基) 苯甲酸 (H₂L) 与 Cd(NO₃)₂·4H₂O 反应, 合成了一个具有纳米孔道结构的荧光 MOF [CdL(H₂O)]·4DMF·2H₂O (**19**), 然后通过吸附作用将染料分子组装到 MOF 孔道中作为荧光发射参比中心, 得到 dye@MOF。通过有机小分子与 MOF 骨架以及染料分子间的弱相互作用, 并进一步影响 MOF 向染料分子的能量转移, 实现了对不同有机小分子的荧光识别和传感作用, 甚至可以区分结构相似的挥发性有机物小分子(图 15), 从而实现了 MOFs 作为主体, 通过客体有机小分子与 MOFs 的弱相互作用来调控 MOFs 的发光性能, 达到检测不同有机小分子的目的^[42]。

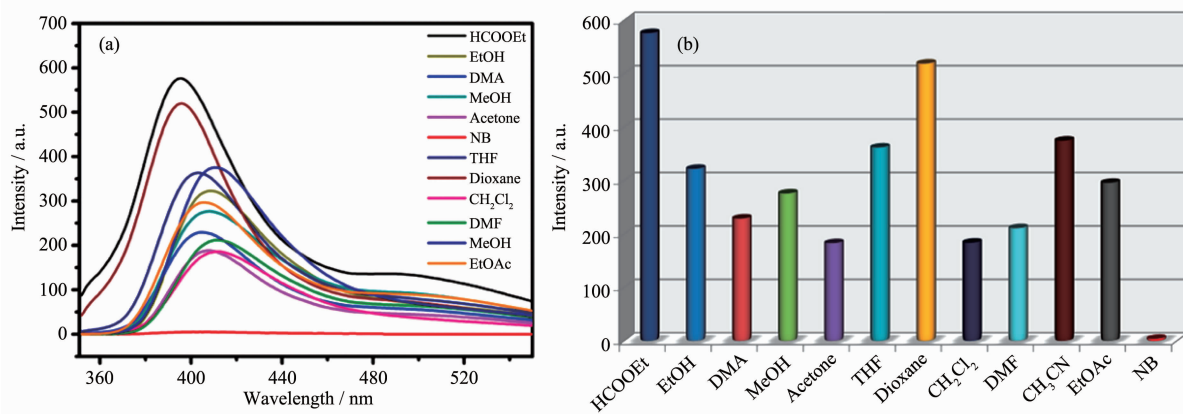


图 11 Zn-MOF **11** 在不同溶剂中的荧光谱图(a)和荧光强度(b)^[37]

Fig.11 Emission spectra (a) and luminescent intensity (b) of Zn-MOF **11** immersed in different solvents^[37]

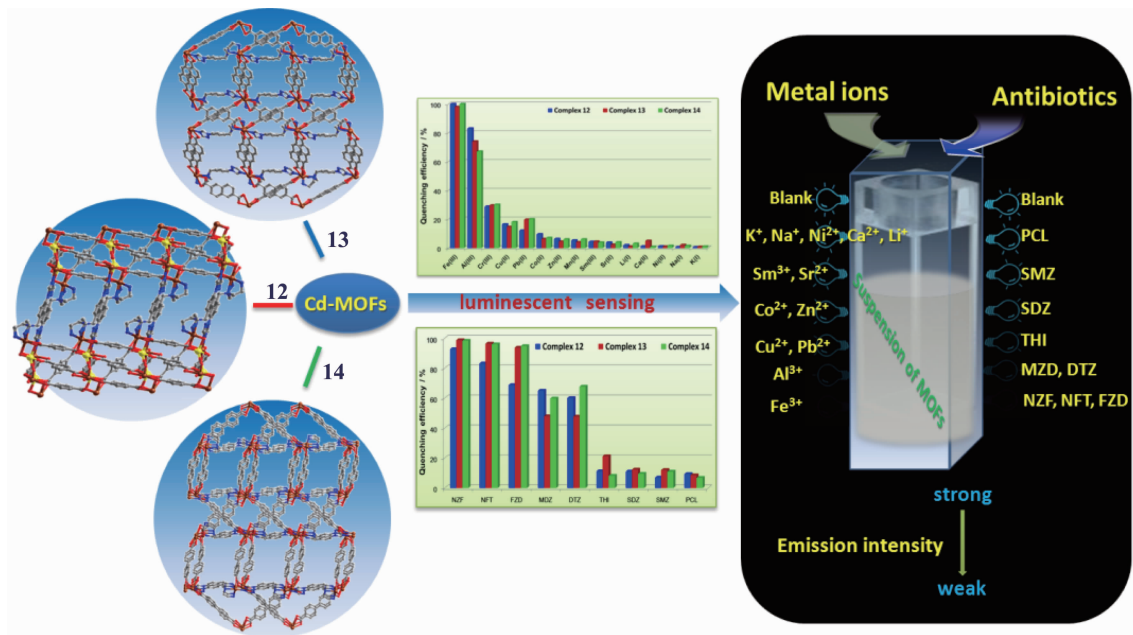
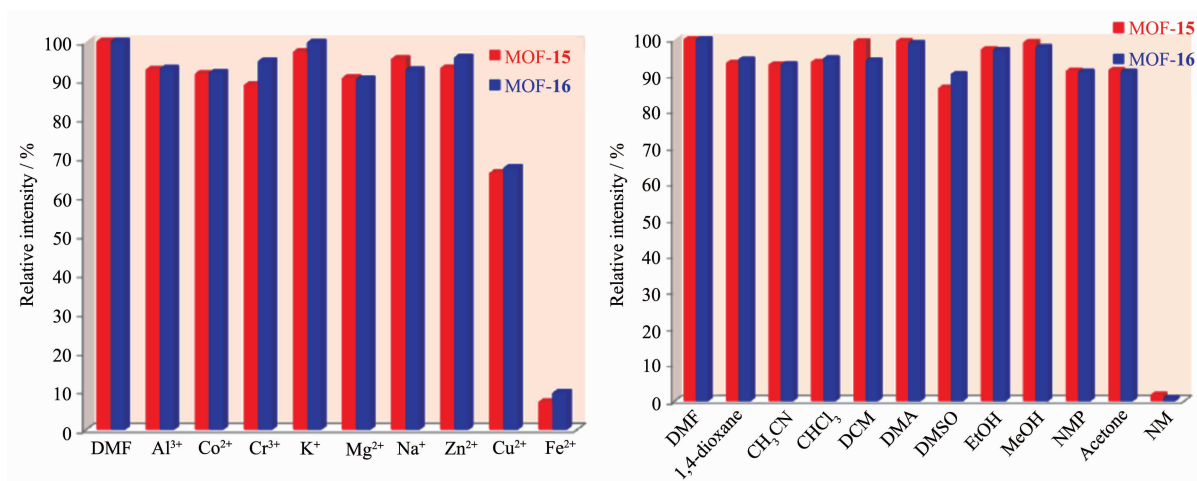
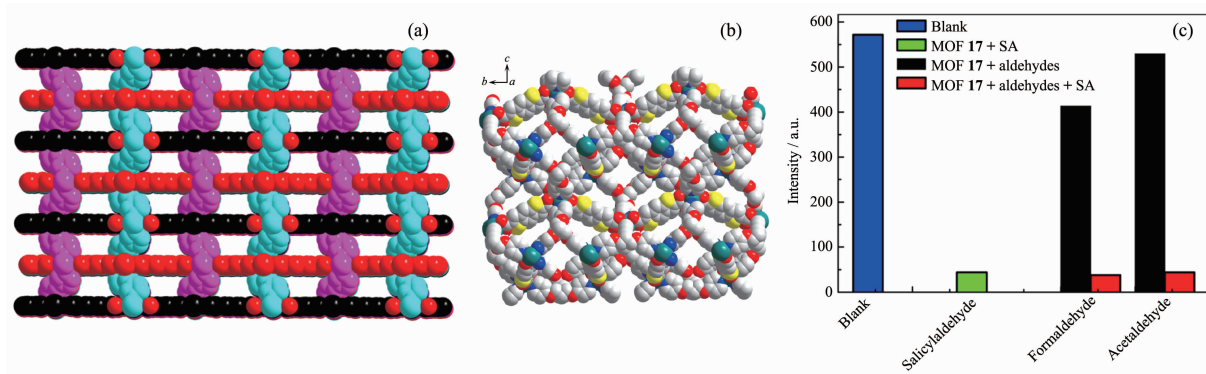
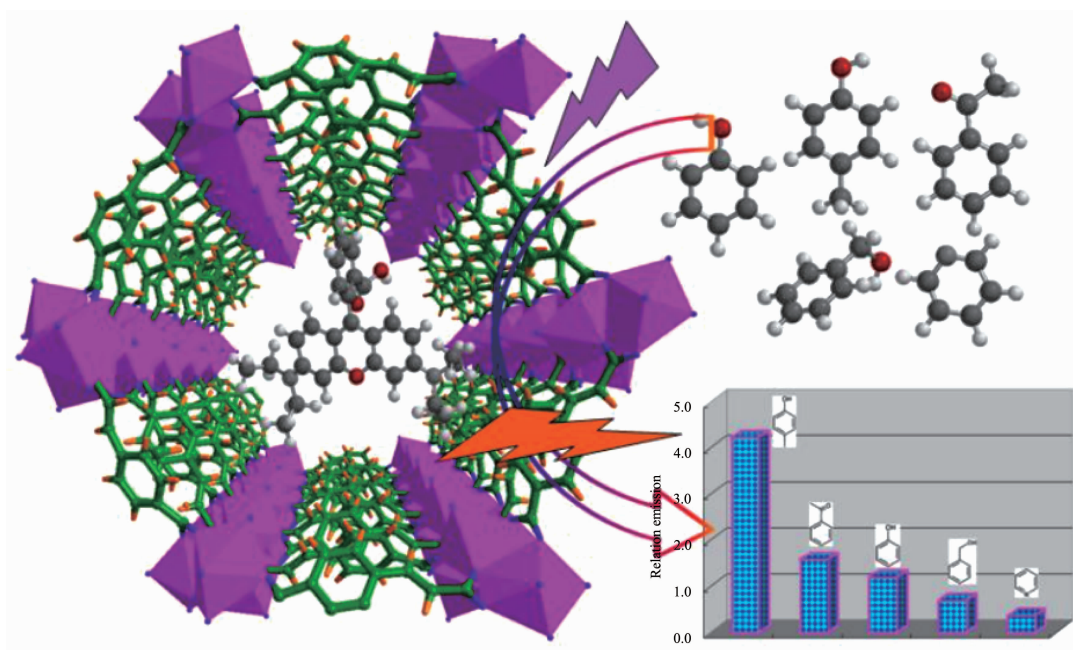


图 12 Cd-MOFs **12~14** 对 Fe(III) 和抗生素分子的识别^[39]

Fig.12 Cd-MOFs **12~14** for sensing Fe(III) and antibiotics^[39]

图 13 Ln-MOFs 15 和 16 对 Fe(III)和硝基甲烷的识别^[40]Fig.13 Ln-MOFs 15 and 16 for sensing Fe(III) and nitromethane (NM)^[40]图 14 MOFs 17 (a)和 18 (b)的结构及 MOF 17 对水杨醛的识别 (c)^[41]Fig.14 Structures of MOFs 17 (a) and 18 (b), and MOF 17 for sensing salicylaldehyde (c)^[41]图 15 dye@MOF 对挥发性有机物小分子的识别^[42]Fig.15 dye@MOF for sensing volatile organic molecules^[42]

Yang 等利用含有蒽环的二羧酸有机配体(2*E*, 2'*E*)-3,3'-二(丙烯酸基)-9,10-蒽(H₂L)与 Cd(NO₃)₂·4H₂O 反应, 构筑了一个具有三维多孔结构的 MOF [Cd₂L₂(DMF)₂·3H₂O (**20**)。三维骨架的形成限制了蒽环的自由振动, 有效降低了非辐射型能量转移, 从而提升 MOF 的发光性能。研究结果显示 MOF **20** 表现出有趣的对有机小分子的识别与传感性能。利用其中蒽环母体的发光, 该 MOF 对硝基芳香化合物表现出灵敏的定量识别能力, 而且通过在 200 和 368 nm 不同激发波长下激发, 该 MOF 对于富电子

的芳香化合物表现出荧光增强和荧光猝灭行为, 有别于其它传感材料对硝基芳香化合物的单纯荧光猝灭响应, 能够有效地区分富电子、缺电子芳香化合物。例如, 对于富电子的芳香化合物甲苯, 通过改变激发波长实现荧光猝灭和荧光增强双重效应, 这是由于激发波长不同(200 和 368 nm)使得甲苯分子与 MOF 之间的能量转移方向不同造成的。而对缺电子的硝基芳香化合物则表现出荧光猝灭效应(图 16)^[43]。

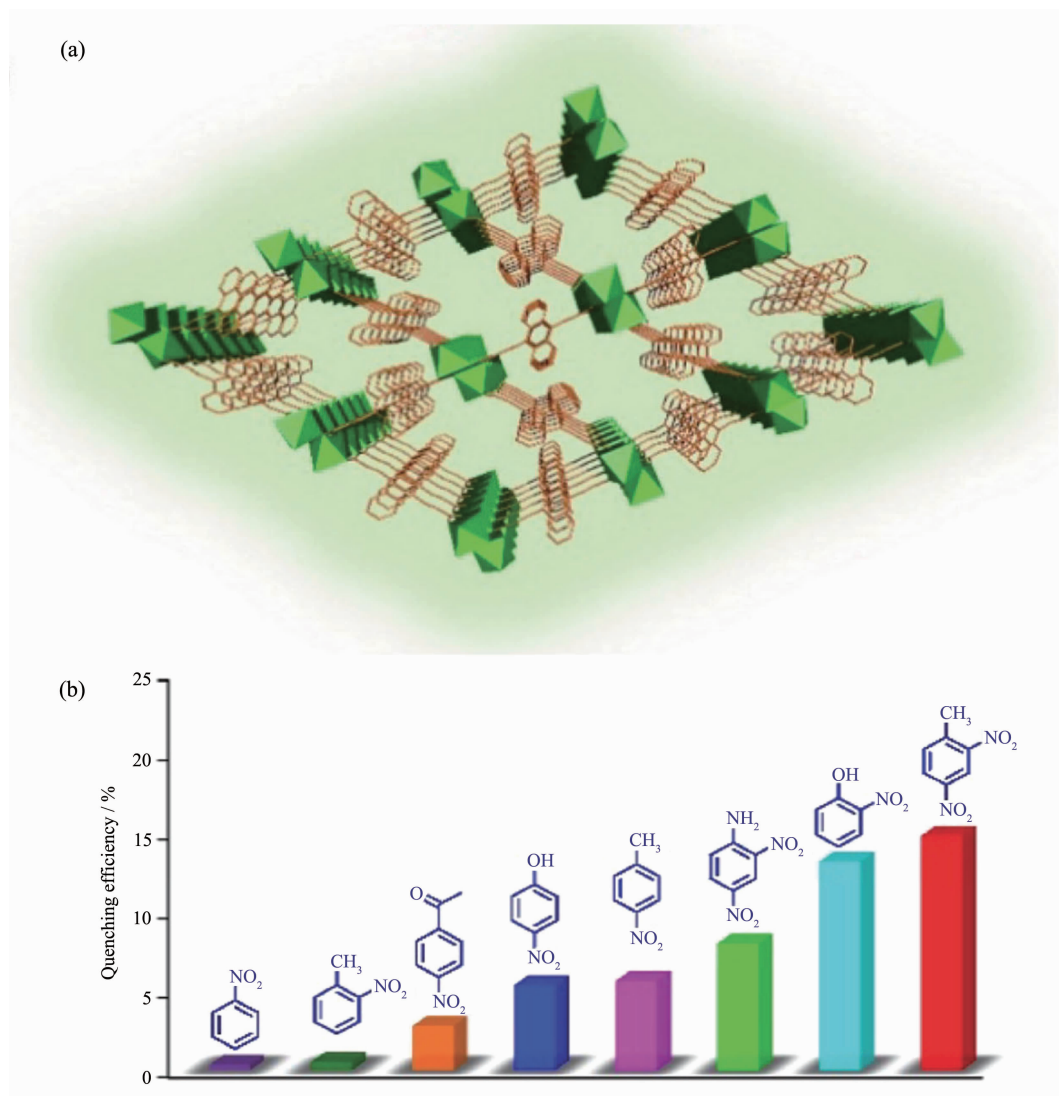


图 16 MOF **20** 的结构 (a)及其对不同硝基芳香化合物的识别 (b)^[43]

Fig.16 Structure of MOF **20** (a) and sensing of MOF **20** to different nitroaromatic molecules^[43]

4 总结与展望

从以上介绍可以看出, MOFs 在溶剂分子和有机小分子荧光识别及传感方面表现出良好的性能

和潜在的应用。更为可喜的是, 国内的相关研究表现出色, 近年来取得了长足的发展。同时, 该领域的发展还有许多工作需要进一步研究和探讨。一方面, MOFs 本身目前还难以做到可控合成, 且因为是

荧光识别与传感,所以用于该领域研究的 MOFs 多数集中在含稀土金属中心和 d^{10} 过渡金属中心的荧光 MOFs 上。另一方面,在涉及到能量转移的荧光识别及传感体系中,被检测/识别分子与 MOFs 之间的能级大小和匹配关系至关重要。目前,一般是先观察到识别及传感现象,然后通过谱学测试或者理论计算研究能级匹配关系,从而解释观察到的识别及传感结果。而逆向的过程,即先预测、再设计合成,然后实现对特定分子的识别及传感,目前这方面研究还难以见到。相信这些难点和挑战会激发广大科学工作者们开展更加深入系统的研究工作,该领域的研究将会得到更大的发展。

参考文献:

- [1] Timmons A J, Symes M D. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**,**44**:6708-6722
- [2] Li M, Li D, O'Keeffe M, et al. *Chem. Rev.*, **2014**,**114**:1343-1370
- [3] Zhou H C, Long J R, Yaghi O M. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**:673-674
- [4] Hu Z C, Deibert B J, Li J. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**:5815-5840
- [5] Deng H X, Doonan C J, Furukawa H, et al. *Science*, **2010**, **327**:846-850
- [6] He C B, Liu D M, Lin W B. *Chem. Rev.*, **2015**,**115**:11079-11108
- [7] O'Keeffe M, Yaghi O M. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**:675-702
- [8] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**:1477-1504
- [9] Wang C, Zhang T, Lin W. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**:1084-1104
- [10] Jiang H L, Xu Q. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**:3351-3370
- [11] Wang C H, Liu X L, Demir N K, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**,**45**:5107-5134
- [12] Li W, Qi X, Zhao C Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**:236-243
- [13] Cui Y J, Yue Y F, Qian G D, et al. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**:1126-1162
- [14] Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**:1330-1352
- [15] He Y B, Li B, Keffe M, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**:5618-5656
- [16] He L W, Dong B L, Liu Y, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**,**45**:6449-6461
- [17] Wales D J, Grand J, Ting V P, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**,**44**:4290-4321
- [18] Kreno L E, Leong K, Farha O K, et al. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**:1105-1125
- [19] Lu Z Z, Zhang R, Li Y Z, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**:4172-4174
- [20] Li Y, Zhang S S, Song D T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, **52**:710-713
- [21] Hao Z M, Song X Z, Zhu M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**:11043-11050
- [22] Wang J, Jiang M, Yan L, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**,**55**:12660-12668
- [23] Weng H, Yan B. *Sens. Actuators, B*, **2016**,**228**:702-708
- [24] Ma H L, Wang L, Chen J H, et al. *Dalton Trans.*, **2017**,**46**:3526-3534
- [25] Yang Y, Chen L, Jiang F L, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, **5**:4511-4519
- [26] Liu X J, Zhang Y H, Chang Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**,**55**:7326-7328
- [27] Hua J A, Zhao Y, Kang Y S, et al. *Dalton Trans.*, **2015**,**44**:11524-11532
- [28] Li Y L, Zhao Y, Wang P, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**,**55**:11821-11830
- [29] Deng Y, Yao Z Y, Wang P, et al. *Sens. Actuators, B*, **2017**, **224**:114-123
- [30] Liu Z Q, Zhao Y, Deng Y, et al. *Sens. Actuators, B*, **2017**, **250**:179-188
- [31] Liu Z Q, Zhao Y, Wang P, et al. *Dalton Trans.*, **2017**,**46**:9022-9029
- [32] Nagarkar S S, Desai A V, Ghosh S K. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**:8915-8918
- [33] Gole B, Bar A K, Mukherjee P S. *Chem. Eur. J.*, **2014**,**20**:2276-2291
- [34] Mallick A, Garai B, Addicoat A M, et al. *Chem. Sci.*, **2015**, **6**:1420-1425
- [35] Xu X Y, Yan B. *Sens. Actuators, B*, **2016**,**230**:463-469
- [36] Zhang Y H, Li B, Ma H P, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2016**,**4**:7294-7301
- [37] Chen D M, Tian J Y, Chen M, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:18043-18050
- [38] Wang B, Lü X L, Feng D W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, **138**:6204-6216
- [39] Zhao D, Liu X H, Zhao Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**,**5**:15797-15807
- [40] Yan W, Zhang C L, Chen S G, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**:1629-1634
- [41] Zhao Y, Xu X Y, Qiu L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**:15164-15175
- [42] Dong M J, Zhao M, Ou S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, **53**:1575-1579
- [43] Yang X L, Chen X H, Hou G H, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**,**26**:393-398