

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2026.02.014

# 一种氢键多孔金属-有机框架材料的设计、 组装及其爆炸物检测性能

李影, 张珉杰, 朱成峰, 金伟, 张子蔚

(合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**爆炸性化合物识别检测关系到环境和人类的安全,是当前科学研究的热点之一。文章利用一种含有脲基和羧基的双功能有机桥联配体与金属锌离子设计并组装一种晶态材料 1,采用 X-射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)、热重分析仪(thermalgravimetric analyzer, TGA)、傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)和荧光光谱仪等对其结构和性能进行分析。研究表明,晶态材料 1 是一种结晶于单斜晶系  $P2_1/c$  空间群的金属有机框架材料,其具有 68.3% 的内部孔隙、开放的分子通道和丰富的氢键位点,因此晶态材料 1 可作为一种传感材料来检测苦味酸等爆炸性硝基化合物。

**关键词:**金属-有机框架;氢键功能位点;爆炸性化合物;荧光检测

**中图分类号:**O621.44 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2026)02-0233-04

## Design, assembly, and explosives detection performance of a hydrogen-bonded porous metal-organic framework

LI Ying, ZHANG Minjie, ZHU Chengfeng, JIN Wei, ZHANG Ziwei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** The recognition and detection of explosive compounds are related to the safety of the environment and human beings, which have become one of the hotspots of current scientific research. In this work, a crystalline material 1 was designed and assembled by using a bifunctional organic bridging ligand containing urea and carboxyl groups and metal zinc ions. The structure and properties of the crystalline compound were characterized by X-ray diffractometer(XRD), thermogravimetric analyzer (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), and fluorescence spectroscopy. It is found that crystalline material 1 is a metal-organic framework material crystallized in the monoclinic  $P2_1/c$  space group, which has 68.3% internal pores, open molecular channels, and abundant hydrogen-bonding sites. As a sensing material, it is capable of effective detection of explosive nitro compounds such as picric acid.

**Key words:** metal-organic framework; hydrogen-bonding functional site; explosive compounds; fluorescence detection

硝基化合物不仅毒性高而且极易爆炸,它们的滥用不但会造成严重的水土污染,甚至对人身和国家安全构成威胁<sup>[1]</sup>。例如,广泛用于制药、染

料和皮革工业的 2,4,6-三硝基苯酚(又称苦味酸)不仅能诱发基因突变、贫血、呼吸器官损伤、男性不育等多种疾病,而且比其他普通硝基化合物

收稿日期:2023-03-08;修回日期:2023-03-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22271072);2022 年度合肥工业大学校级教学质量与教学改革工程资助项目(JYQN2208)和合肥工业大学大学生创新创业训练计划资助项目(S202210359142)

作者简介:李影(1997—),女,安徽合肥人,合肥工业大学硕士生;

朱成峰(1983—),男,安徽合肥人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师,通信作者,E-mail:ZhuCF@hfut.edu.cn.

更具爆炸风险<sup>[2]</sup>,因此,研制具有检测爆炸性硝基化合物功能的材料成为研究的热点之一<sup>[3]</sup>。金属-有机框架材料是一类利用配位键作用将有机桥联配体与金属离子组装起来的晶态材料,因其具有孔道结构明确、功能位点可调、框架稳定耐用等优势,被广泛应用于气体存储、催化转化以及化学传感等领域<sup>[4]</sup>。合理选择或设计具有功能化导向的有机桥联配体为组装有检测硝基化合物功能的金属-有机框架材料提供了一种有效的策略<sup>[5]</sup>。

通过前期研究可知,脲类有机分子的双 NH 功能位点能够利用氢键作用活化硝基、羟基等取代的芳香化合物,从而被用作多功能均相催化剂<sup>[6]</sup>。因此,选用脲功能化的桥联配体是组装具有检测硝基化合物能力的金属-有机框架材料的一种有效方法<sup>[7]</sup>;此外,脲基的双 NH 氢键位点能够触发分子间氢键相互作用,有利于组装结构复杂而稳定的金属-有机框架材料<sup>[8]</sup>。但组装含有脲基的多孔金属-有机框架材料,并将其用于检测爆炸性硝基化合物的研究仍然比较少。从保护环境和国土安全的角度出发,开发具有检测硝基爆炸物功能的新型氢键金属-有机框架材料的意义尤为重要。

基于以上分析,本文采用课题组前期研制的固载有脲基的 V 形羧酸桥联配体(L-H<sub>2</sub>)与锌金属离子进行溶剂热反应,制备了一种结构新颖的多孔氢键金属-有机框架材料,并探索其作为荧光传感材料检测爆炸性硝基化合物的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

本实验所用仪器有:国家蛋白质科学研究(上海)设施 BL17B 同步辐射线站;X-Pert PRO MPD 型粉末 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD);TGA 8000 型热重分析仪(thermalgravimetric analyzer, TGA);Nicolet 型傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR);FL8500 型荧光光谱仪。

硝酸锌、2,4,6-三硝基苯酚、硝基苯酚、硝基甲苯、硝基苯等均购于上海九鼎化学科技有限公司;V 形配体 L-H<sub>2</sub> 由实验室自行制备;其他所用溶剂均购于国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 晶态材料 1 的制备

以 2,6-二溴-4-硝基-苯胺为初始原料,通过四步有机合成反应制备固载有脲基的 V 形羧酸桥联配体 L-H<sub>2</sub><sup>[8]</sup>。将 L-H<sub>2</sub> 配体(18.1 mg, 0.04 mmol)

和金属盐 Zn(OAc)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (17.6 mg, 0.08 mmol)溶于 10 mL 二甲基甲酰胺和乙腈的混合溶剂中(V(DMF) : V(MeCN)=1 : 1),所得混合物密封于 20 mL 的防爆玻璃瓶,60 °C 加热 48 h 后,冷却至室温得到无色块状的晶态材料 1。

### 1.3 晶体结构测试与解析

利用国家蛋白质科学研究(上海)设施 BL17B 同步辐射线站( $\lambda=0.071\ 253\ \text{nm}$ )收集晶态材料 1 的单晶衍射数据,数据经 APEX 3.0 软件还原处理后利用 SHELXS-2014 程序进行结构解析及精修。分析可知,晶态材料 1 的晶胞参数为: $a=1.991\ 1\ \text{nm}$ , $b=2.455\ 1\ \text{nm}$ , $c=2.333\ 5\ \text{nm}$ , $\alpha=90^\circ$ , $\beta=95.45^\circ$ , $\gamma=90^\circ$ , $V=4.792\ 63\ \text{nm}^3$ , $Z=4$ 。

### 1.4 荧光淬灭实验

将晶态材料 1 (1 mg)充分研磨后置于乙醇(2 mL)中超声 30 min,制备成悬浮液后采集其荧光光谱数据,作为空白样品;然后在不断搅拌状态下将不同浓度和种类的待测硝基化合物分别加入到晶态材料 1 悬浮液中,采集荧光光谱数据。利用 Stern-Volmer 方程评估不同硝基化合物对晶态材料 1 的荧光淬灭效率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

对晶态材料 1 的单晶数据解析可知,它是一个多孔的氢键金属-有机框架材料,其结构如图 1 所示。晶态材料 1 结晶于单斜晶系  $P2_1/c$  空间群,不对称单元内包括 2 个 L 配体、1 个 Zn(II) 离子和 2 个二甲基甲酰胺分子。中心金属 Zn(II) 离子分别与 4 个 L 配体的羧基以单齿螯合的方式配位,其 Zn—O 配位键长分别为 0.195、0.194、0.191、0.195 nm,而围绕 Zn(II) 中心的键角范围为 101.5°~129.2°,因而金属中心采取的是扭曲的四面体配位构型(图 1a)。

结构分析进一步显示,晶态材料 1 中每个 L 配体连接 2 个 Zn(II) 离子,而每个 Zn(II) 离子与周围 4 个 L 配体相连,因此晶态材料 1 为二维网状的金属-有机框架结构,其结构如图 1a 所示。二维框架结构中的 4 个 Zn(II) 离子和 4 个 V 形配体形成了平行四边形网格,其对边边长分别为 1.602、1.559 nm。此外,该二维网络通过层间的氢键相互作用(N—H...O 的键长为 0.281、0.279 nm)进一步形成了一种稳定的三维多孔超分子结构。PLATON 软件计算结果表明晶态材料 1 的孔隙率高达 68.3%,可用于容纳客体分

子。沿 $[001]$ 方向观察,该多孔结构拥有截面尺寸为 $1.20\text{ nm} \times 0.98\text{ nm}$ 的椭圆形开放通道(图1b),而沿 $[101]$ 方向观察则拥有截面尺寸为

$1.80\text{ nm} \times 0.83\text{ nm}$ 的四边形开放通道(图1c)。这些开放通道为电子和立体结构不同的客体分子进入多孔结构和进行物质传输提供了必要条件。

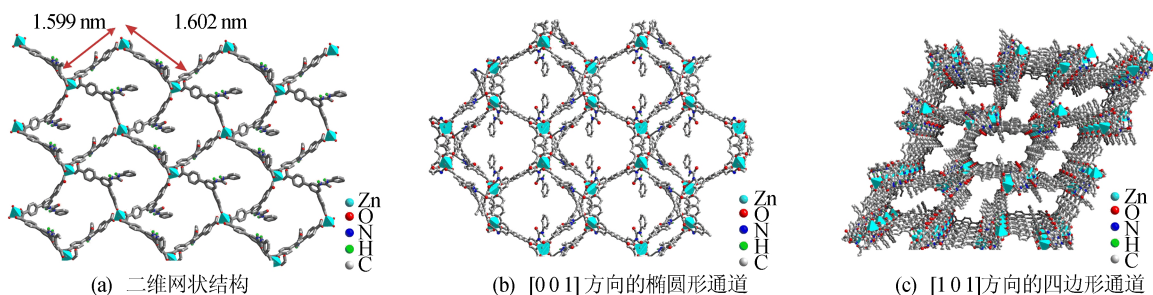


图1 晶态材料1的结构

此外,本文采用粉末XRD、TGA、FTIR、荧光光谱仪对晶态材料1进行表征和分析,结果如图2所示。

由图2a可知,晶态材料1大量样品的物相比较纯,与单晶结构能够保持一致。由图2b可知,晶态材料1孔道中的客体分子可在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 之前失去,整个结构能够稳定到 $205\text{ }^\circ\text{C}$ 。由图2c可知,

自由配体 $\text{L-H}_2$ 在 $1696\text{ cm}^{-1}$ 左右的羧基( $-\text{COOH}$ )特征峰在形成晶态材料后几乎消失,表明配体的羧基与金属 $\text{Zn}^{2+}$ 成功进行了配位,这一结果与单晶结构十分吻合。由图2d可知,晶态材料1具有较为刚性的共轭结构,在受到 $310\text{ nm}$ 波长激发时可在 $375\text{ nm}$ 处发射出较强的荧光,表明晶态材料1是一种潜在可用的荧光材料。

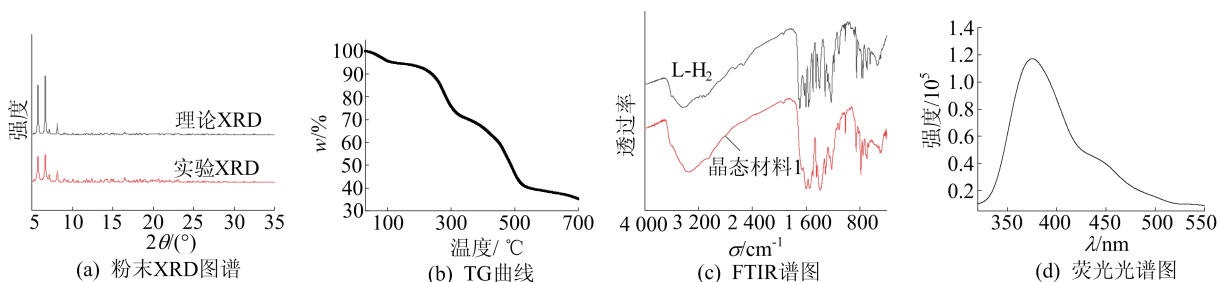


图2 晶态材料1的表征结果

## 2.2 硝基爆炸物的荧光检测

鉴于晶态材料1有较大的内部孔隙、开放的分子通道以及优良的荧光性能,本研究将其作为荧光传感材料来检测爆炸性的硝基化合物。实验结果显示晶态材料1发射的荧光可被等物质量的硝基苯(NB)、4-硝基甲苯(NT)、4-硝基苯酚(PNP)和2,4,6-三硝基苯酚(PA)等爆炸性化合物淬灭,其中PA对晶态材料1的淬灭效果显著。

为深入评估晶态材料1检测硝基化合物的效果,本文进行了一系列滴定实验,记录了标准空白样品晶态材料1及其在不同硝基化合物下的荧光光谱,如图3所示。在合适的浓度下,利用Stern-Volmer方程分别计算出4种硝基化合物对晶体材料1的淬灭效应常数 $K_{\text{SV}}$ ,方程为: $I_0/I = 1 + K_{\text{SV}}[M]$ ,其中 $I_0$ 和 $I$ 分别为标准空白样品晶态材料1在加入硝基化合物前、后的特征荧光发光强度; $[M]$ 表示硝基化合物浓度。

滴定实验显示,随着NB浓度由 $0.1\text{ mmol/L}$ 逐渐增大至 $1.0\text{ mmol/L}$ 时,晶态材料1的荧光被逐渐淬灭,而其在 $375\text{ nm}$ 处的特征发射强度之比 $I_0/I$ 在较低的NB浓度( $0\sim 0.5\text{ mmol/L}$ )下保持了良好的线性关系,经计算可知,NB对晶态材料1的淬灭效应常数 $K_{\text{SV}}$ 值约为 $2.26$ (图3a);相同条件下,NT对晶态材料1的淬灭效应常数 $K_{\text{SV}}$ 值约为 $1.47$ (图3b)。结果说明NB比NT对晶态材料1的淬灭效果稍强,这是NT芳环上引入的给电子甲基所造成的。而当NB芳环上引入羟基时,即淬灭剂为PNP时,在 $0\sim 0.05\text{ mmol/L}$ 浓度范围内其淬灭效应常数 $K_{\text{SV}}$ 值约为 $14.60$ ,表明NB芳环上引入吸电子基团有助于增强硝基化合物的淬灭能力(图3c)。当在淬灭剂PNP羟基的邻位引入2个强吸电子的硝基时,即淬灭剂为PA时,在 $0\sim 0.005\text{ mmol/L}$ 浓度范围内其对晶态材料1淬灭效应常数 $K_{\text{SV}}$ 值高达 $108.49$ (图3d)。上述结

果表明,晶态材料 1 作为荧光材料具有检测高爆炸性硝基化合物的能力,对 2,4,6-三硝基苯酚的检测能力尤为显著。

进一步分析晶态材料 1 的结构,发现其框架因采用刚性配体而使得其多孔结构的壁上镶嵌了丰富的芳环。此外晶态材料 1 框架中—NH 基团均未与金属离子发生配位,而是周期性地固载于内部孔道壁上,并朝向开放的孔道。存在的这些

芳环和—NH 基团,为晶态材料 1 通过芳环堆积作用和氢键相互作用识别硝基化合物提供了可能。这种精细微观多孔结构一方面有利于处于基态的晶态材料 1 与硝基淬灭剂形成非荧光发射的复合物,另一方面也有利于处于激发态的晶态材料 1 与硝基淬灭剂的碰撞结合从而限制电子的转移。本文认为这 2 种方式有机结合赋予了晶态材料 1 有效检测硝基爆炸物的潜力。

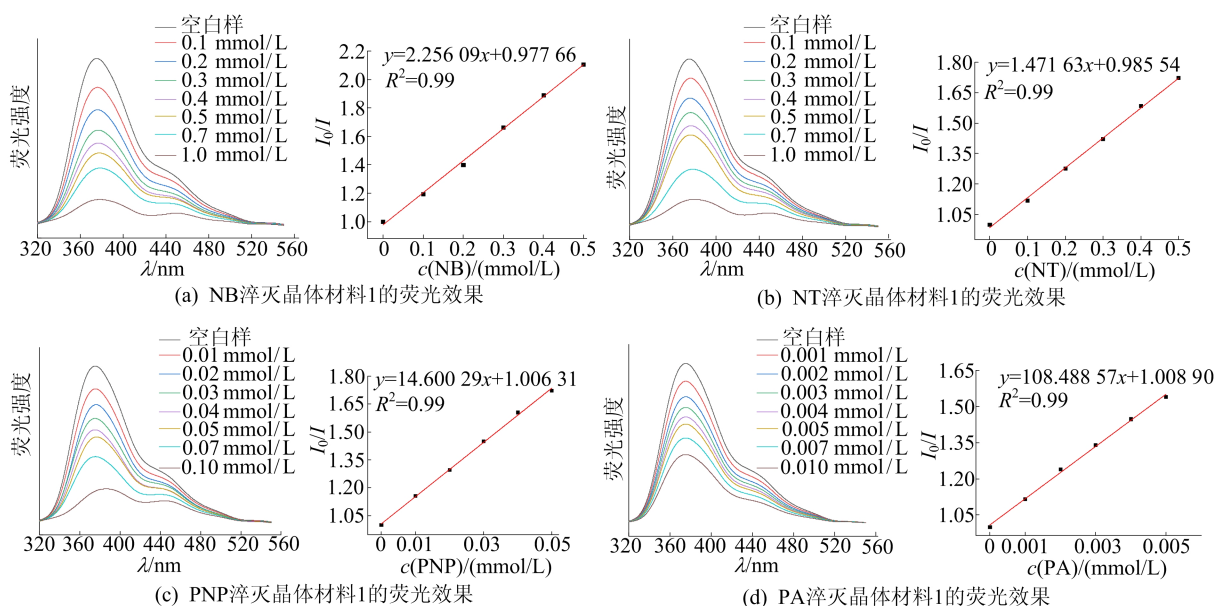


图 3 硝基化合物淬灭晶态材料 1 的荧光效果

### 3 结 论

本文利用含脲基的有机羧酸配体组装了一种具有荧光性能的氢键金属-有机框架材料,具有较高的内部孔隙、开放的分子通道和丰富的识别位点等特性,因此能够作为荧光传感材料来检测苦味酸等爆炸性硝基化合物。本工作为将来设计和开发具有应用前景的新型荧光传感材料提供了一种新思路。

### [参 考 文 献]

[1] JUHASZ A L, NAIDU R. Explosives; fate, dynamics, and ecological impact in terrestrial and marine environments [J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 191: 163-215.

[2] HAKONEN A, WANG F, ANDERSSON P O, et al. Hand-held femtogram detection of hazardous picric acid with hydrophobic ag nanopillar sers substrates and mechanism of elasto-capillarity[J]. *ACS Sens*, 2017, 2: 198-202.

[3] RASHEED T, NABEEL F, RIZWAN K, et al. Conjugated supramolecular architectures as state-of-the-art materials in detection and remedial measures of nitro based compounds: a review[J]. *Trends Anal Chem*, 2020, 129: 115958.

[4] YIN H Q, YIN X B. Metal-organic frameworks with multiple luminescence emissions; designs and applications [J]. *Acc Chem Res*, 2020, 53: 485-495.

[5] FAN W, ZHANG X, KANG Z, et al. Isoreticular chemistry within metal-organic frameworks for gas storage and separation[J]. *Coordin Chem Rev*, 2021, 443: 213968.

[6] SHEN Y, PAN T, WANG L, et al. Programmable logic in metal-organic frameworks for catalysis [J]. *Adv Mater*, 2021, 33: 2007442.

[7] LI H Y, ZHAO S N, ZANG S Q, et al. Functional metal-organic frameworks as effective sensors of gases and volatile compounds[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 6364-6401.

[8] ZHU C, MAO Q, LI D, et al. A readily available urea based MOF that act as a highly active heterogeneous catalyst for Friedel-Crafts reaction of indoles and nitrostryenes [J]. *Catal Commun*, 2018, 104: 123-127.

(责任编辑 闫杏丽)