



Search...

网站首页 学院概况 师资队伍 学术科研 人才培养
党群工作 学生园地 安全工作 信息公开

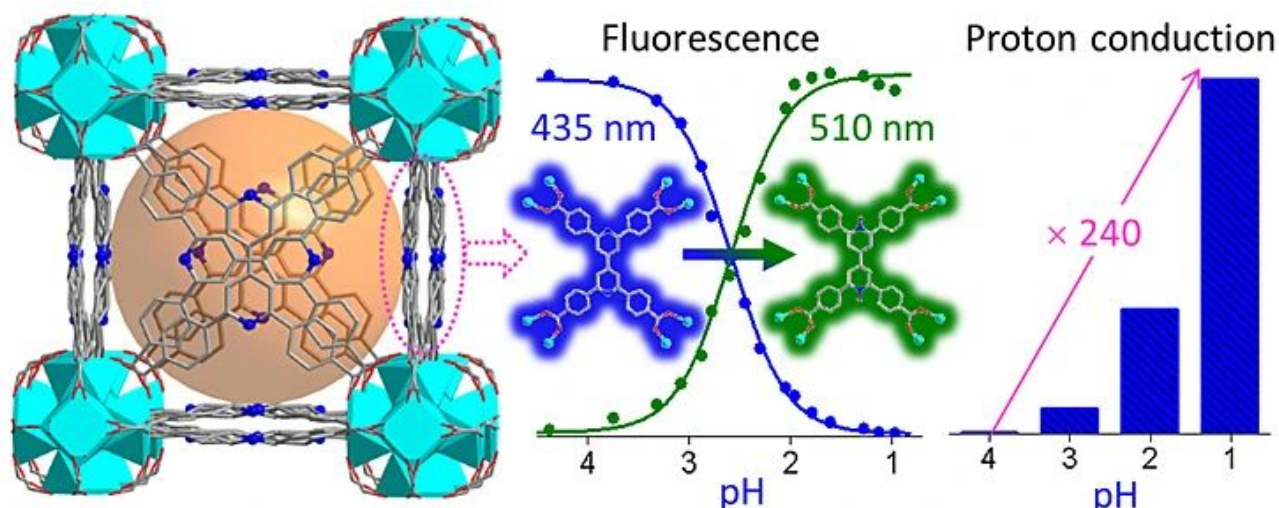
【X-MOL】【材料】华东师大高恩庆课题组JACS: MOF中的正协同质子化现象——质子诱导的双波长荧光突变、质子传导

发布日期: 2021-06-16 发布者: 曹美萍 浏览次数: 532

协同键合是指含多结合位点的受体结合一个底物后促进（正协同）或抑制（负协同）后续底物的结合。这一现象普遍存在于生物过程（如血红蛋白的变构氧合）并发挥着极其重要的作用。正协同键合与底物响应机制耦合的一个重要效应是超灵敏响应，即微小的底物剂量变化导致响应信号的很大变化。MOF材料具有可设计的有序分布的底物结合位点，已有人关注到一些MOF材料对气体分子的协同键合及其对气体吸附分离的重要意义。但在其他方面，MOF材料的协同键合现象和效应未见报道或被忽视。

华东师范大学化学与分子工程学院、上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室高恩庆课题组近年来致力于刺激响应性MOF和COF材料研究。该课题组博士研究生

杨帅亮等在MOF的pH响应性研究中首次发现了MOF中的协同质子化现象及荧光和质子传导效应。



为获得特性质子响应，作者设计了具有受阻碱性位点的联吡啶基四羧酸配体 H_4TCPBP ，合成了 $Zr-TCPBP$ (图1)。该MOF具有稳定的耐强酸的微孔结构 (BET比表面 $2270\text{ m}^2/\text{g}$)。由于位阻，其吡啶位点不能结合金属但可结合质子，并伴随独特的pH-荧光响应 (图2)：材料在pH 3.3-1.8范围内呈现双波长同步但反向的荧光突变：降低pH导致435 nm蓝光淬灭，同时开启510 nm处的绿光发射。荧光突变大大提高了响应敏感性，可用来检测微小pH波动，而双波长反向变化则可用来实现基于荧光颜色变化的可视化检测和基于荧光比率的自校准检测。

基于剂量-响应Henderson-Hasselbalch 方程和Hill方程的分析，作者将荧光突变归因于吡啶位点的正协同质子化 (Hill系数1.6)，协同性来自初步质子化后孔性质的变化。双波长荧光开/关响应可归因于质子化前后配体内 (n, π^*) 和 (π, π^*) 电荷转移发光之间的切换。有别于通常的双发光组分体系，这种独特的基于单一发光组分的双波长发光可提高自校准检测的可靠性。

MOF的多孔框架为质子载体形成连续氢键网络提供了可调变的扩展空间，因此是开发质子导体的优良平台。对于含酸碱位点的MOF，质子传导应与质子化密切相关，但其pH依赖性罕有报道。作者发现经不同pH盐酸溶液处理后 $Zr-TCPBP$ 的质子传导率呈现独特的变化趋势：pH 3以下开始迅速提高，pH为1时提高两个数量级以上，更低pH时又迅速降低 (图3)。传导率的迅速提高得益于协同质子化： $N-H^+$ 位点的协同性生成和阴离子的引入有助于在孔内形成连续的水分子氢键网络。另一方面，高浓度酸处理后过多强酸阴离子的参与不利于水分子连续氢键网络 (图3e)。

该项研究揭示了Zr-TCPBP独特的pH响应性质及其酸碱化学本质。协同质子化现象及其发光、质子传导效应的发现为调控MOF材料的发光/质子传导性能、发展高灵敏酸/碱响应性材料提供了开创性的研究思路。

这一成果近日在线发表于**Journal of the American Chemical Society**，文章的第一作者为华东师范大学化学与分子工程学院、上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室博士研究生**杨帅亮**。

分享:

© Copyright 华东师范大学化学与分子工程学院版权所有
技术支持：华东师范大学信息化办公室