



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111187420 A

(43)申请公布日 2020.05.22

(21)申请号 202010026970.4

(22)申请日 2020.01.10

(71)申请人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72)发明人 崔元靖 万雅婷 钱国栋 杨雨

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务有限公司 33200

代理人 万尾甜 韩介梅

(51) Int. Cl.

C08G 83/00(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

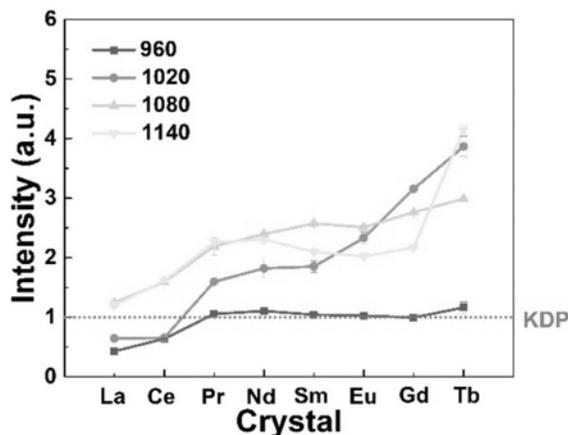
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料及其制备方法。材料的化学式为M(L)<sub>x</sub>(G)<sub>y</sub>,其中M为金属原子,L为含有六羧酸基团的柔性有机配体,G为溶剂分子。该材料采用溶剂热的方法制备获得。本发明中的镧系金属-有机框架材料因其具有非中心对称的C121空间群,有二次谐波性能,最高可以达到磷酸二氢钾晶体的4倍及以上。总的来说,La-Tb-MOFs的SHG的强度随金属原子序数的增加表现出上升的趋势,实验发现与平均配位键长呈反相关,也就是与金属原子的推拉电子能力一致;且尺寸在170-300目的MOFs在各种泵浦波长下都表现出最佳的SHG性能。



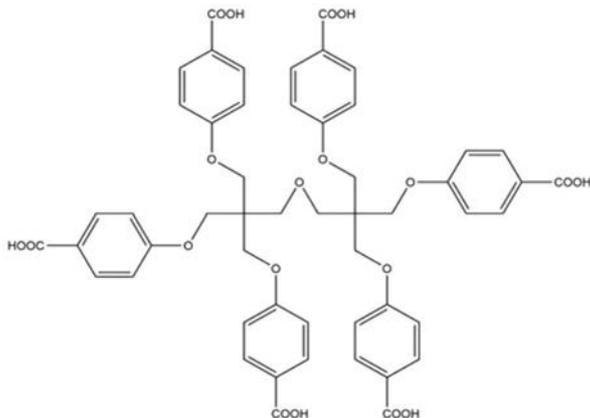
1. 一种具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料,其特征在于,该材料具有长程有序的晶体结构以及规则的孔道,其化学式为 $M(L)_x(G)_y$ ,其中M为金属原子,包括La,Ce,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb;L为含有六羧酸基团的柔性有机配体,为己基[4-(羧基苯基)羰基]-3-恶烷, $x=0.5$ ;G表示与金属原子配位或在晶体孔道内的溶剂分子,为水、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或者N,N-二乙基甲酰胺; $y=0\sim 10$ 。

2. 制备权利要求1所述的具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

将金属硝酸盐与含有六羧酸基团的柔性有机配体一起加入去离子水和有机溶剂中,得到混合溶液,再加入1~3mL酸溶液,将得到的溶液放入反应釜内胆中,在140~180℃加热反应3~5天,离心、洗涤,得到具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料。

3. 根据权利要求2所述的具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料的制备方法,其特征在于,所述的金属硝酸盐为硝酸镧、硝酸铈、硝酸镨、硝酸钕、硝酸钐、硝酸铈、硝酸钐、硝酸钐或硝酸铈。

4. 根据权利要求2所述的具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料的制备方法,其特征在于,所述的含有六羧酸基团的柔性有机配体,为己基[4-(羧基苯基)羰基]-3-恶烷;结构式如下:



5. 根据权利要求2所述的具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料的制备方法,其特征在于,所述的混合溶液中有有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或者N,N-二乙基甲酰胺中任意一种;且其中有机溶剂和去离子水的体积比为5~10:1。

6. 根据权利要求2所述的具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料的制备方法,其特征在于,所述的金属硝酸盐中的金属原子与有机配体摩尔比为1~3:1。

7. 根据权利要求2所述的具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料的制备方法,其特征在于,所述的酸溶液是硝酸、盐酸、硫酸、或乙酸,溶剂为水且浓度为0.5~2M。

8. 根据权利要求2所述的具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料,其特征在于,所述的材料的晶粒尺寸在170~300目,二次谐波强度最高可以达到磷酸二氢钾(KDP)晶体的4倍及以上。

9. 根据权利要求8所述的具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料,其特征在于,所述材料的SHG强度与配位金属的平均配位键长呈负相关。

## 一种具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于金属-有机框架材料技术领域,涉及具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料及其制备方法,尤其是一系列相同晶体构型的La-Tb-MOFs,具有非中心对称的C121空间群,表现出优异的二次谐波性能。

### 背景技术

[0002] 当激光作用于二阶非线性光学材料时,除了产生与入射频率 $\omega$ 相同的光(线性部分)外,还产生频率为 $2\omega$ 的倍频光,称为二次谐波(SHG)效应。SHG作为二阶非线性光学材料的常用表征形式,在谐波成像和传感领域得到了广泛的应用。非线性效应的强局部化降低了非聚焦光学引起的背景干扰,提高了信噪比和三维空间分辨率;同时,大大降低了非焦面上的光漂白和光毒性,从而可以在不影响其活性的情况下对样品进行长时间的成像。另外,由于二次谐波显微镜采用近红外光泵浦,所以组织对其的吸收和散射效应最小,泵浦光可以穿透组织。与激光扫描共焦显微镜等传统显微镜相比,它可以进行更深层次的成像。另外,二次谐波成像技术的发射波长和泵浦波长相距较远,易于有效分离。尽管有这些优点,SHG作为二阶非线性光学现象,其强度很大程度上取决于晶体结构,只有空间群被限制为非中心对称的才具有SHG性能,这在很大程度上限制了材料的应用。

[0003] 金属-有机框架(MOFs)是由金属原子/金属簇和有机配体通过配位键结合而成,具有结构多样、孔径可调、光学位点多、热/水稳定性好等优点。因此,采用非对称中心设计的MOFs具有良好的二次谐波性能。然而,相关理论还很匮乏,MOFs的非线性光学特性与泵浦波长、结构特征、金属原子、晶体尺寸之间的关系也亟待被系统地研究。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料及其制备方法。

[0005] 本发明的具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料,具有长程有序的晶体结构以及规则的孔道,其化学式为 $M(L)_x(G)_y$ ,其中M为金属原子,包括La,Ce,Pr,Nd,Sm, Eu,Gd,Tb;L为含有六羧酸基团的柔性有机配体,为己基[4-(羧基苯基)羧基]-3-恶烷, $x=0.5$ ;G表示与金属原子配位或在晶体孔道内的溶剂分子,为水、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或者N,N-二乙基甲酰胺; $y=0\sim 10$ 。

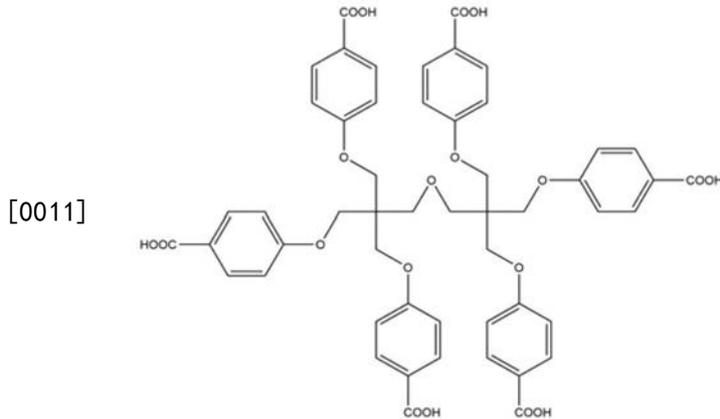
[0006] 该材料中金属选用从La到Tb中(La,Ce,Pr,Nd,Sm, Eu,Gd,Tb)的任一种(该类材料写为La-Tb-MOFs),该材料具有非对称中心的C121空间群,表现出二次谐波性能。

[0007] 本发明的镧系金属-有机框架材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 将金属硝酸盐与有机配体一起加入去离子水和有机溶剂中,得到混合溶液,再加入1~3mL酸溶液,将得到的溶液放入反应釜内胆中,在140~180℃加热反应3~5天,离心、洗涤,得到金属-有机框架材料。

[0009] 本发明中,金属硝酸盐为硝酸镧、硝酸铈、硝酸镨、硝酸钕、硝酸钐、硝酸铈、硝酸钇或硝酸铽。

[0010] 本发明中,所述的含有六羧酸基团的柔性有机配体,为己基[4-(羧基苯基)羰基]-3-恶烷,结构式如下:



[0012] 本发明中,所用的有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或者N,N-二乙基甲酰胺中任意一种。

[0013] 本发明中,金属硝酸盐中的金属原子与有机配体摩尔比为1~3:1。

[0014] 本发明中,有机溶剂和去离子水的体积比为5~10:1。

[0015] 本发明中,所用的酸溶液可以是硝酸、盐酸、硫酸、乙酸,溶剂为水且浓度为0.5~2M。

[0016] 本发明中具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料的非线性规律表现为,La-Tb-MOFs为非中心对称的C121空间群,在800-1400nm泵浦下,表现出二次谐波性能,强度最高可以达到磷酸二氢钾晶体的4倍及以上。且其强度取决于金属原子的类型、泵浦波长和晶体颗粒的大小。材料的晶粒尺寸在170-300目时表现出最优的SHG性能且SHG强度与配位金属的平均配位键长呈负相关。

[0017] 本发明具体的有益效果在于:

[0018] 1、本发明的具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料,是难得的有关镧系金属-有机框架的合成/结构及性能的系统研究。在相关镧系MOFs系统研究匮乏的前提下,本发明为丰富配位化学以及MOFs材料的资料库提供了重要的实验参考。

[0019] 2、与无机化合物、配合物或有机分子相比,金属-有机框架材料是一种具有有序微孔的晶态材料,具有长程有序的晶体结构和规则的孔道。通过单晶解析和PXRD得出,此镧系金属-有机框架材料晶体为同构。通过氮气等温吸附曲线验证了MOFs的微孔特征。

[0020] 3、本发明的具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料的特征,表现为La-Tb-MOFs为非中心对称的C121空间群,表现出优异的二次谐波性能,强度最高可以达到磷酸二氢钾晶体的4倍及以上。且其强度取决于金属原子的类型、泵浦波长和晶体颗粒的大小。具体来说,La-Tb-MOFs的SHG强度随着平均配位键长度的减小而逐渐增强,晶体尺寸在170-300目时具有最强的SHG信号(磷酸二氢钾晶体的4倍及以上)。在MOFs体系中,除了验证极化度与SHG强度的正相关外,我们首次提出了平均配位键长与SHG强度的关系。

## 附图说明

- [0021] 图1是本发明的具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料的PXRD图谱；
- [0022] 图2是本发明的具有优异二次谐波性能的镧系金属-有机框架材料的金属配位环境,配体配位环境,晶体的三维结构以及框架的拓扑模拟；
- [0023] 图3是Tb-MOFs在77k下的N<sub>2</sub>等温吸附曲线；
- [0024] 图4是不同粒径的Ln-MOFs在540nm处的SHG强度信号(在1080nm处泵浦)；
- [0025] 图5是不同粒径的Ln-MOFs在570nm处的SHG强度信号(在1140nm处泵浦)；
- [0026] 图6是170-300目的Ln-MOFs在480nm,510nm,540nm,570nm(泵浦分别为960nm,1020nm,1080nm,1140nm)处的SHG强度信号；

## 具体实施方式

[0027] 下面将结合实例进一步阐明本发明的内容,但这些实例并不限制本发明的保护范围,在本发明的技术方案的基础上,本领域技术人员不需要付出创造性劳动即可做出的各种修改或变形仍在本发明的保护范围以内。

[0028] 实施例1:

[0029] 利用硝酸铽与己基[4-(羧基苯基)羰基]-3-恶烷,通过溶剂热方法合成金属-有机框架材料,其具体的合成路线如下:

[0030] 将0.1mmol的硝酸铽和0.1mmol的己基[4-(羧基苯基)羰基]-3-恶烷溶解于7mL DMF和1mL H<sub>2</sub>O混合溶剂中,随后加入1mL HNO<sub>3</sub>水溶液(1M)。将溶液封装于20mL聚四氟乙烯反应釜中,置于160℃烘箱中反应72h。冷却至室温,用DMF洗涤3次,得到无色针状金属-有机框架材料Tb<sub>2</sub>L(DMF)<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(DMF)<sub>3</sub>。

[0031] 实施例2:

[0032] 利用硝酸镧与己基[4-(羧基苯基)羰基]-3-恶烷,通过溶剂热方法合成金属-有机框架材料,其具体的合成路线如下:

[0033] 将0.1mmol的硝酸镧和0.1mmol的己基[4-(羧基苯基)羰基]-3-恶烷溶解于7mL DMF和1mL H<sub>2</sub>O混合溶剂中,随后加入1mL HNO<sub>3</sub>水溶液(1M)。将溶液封装于20mL聚四氟乙烯反应釜中,置于160℃烘箱中反应72h。冷却至室温,用DMF洗涤3次,得到无色针状金属-有机框架材料La<sub>2</sub>L·(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(DMF)<sub>5</sub>。

[0034] 采用本发明的制备方法对8种镧系金属合成了其相对应的MOFs材料,从粉末X射线衍射(PXRD)可以清楚地看出,La-Tb-MOFs是同构的。(图1)。为了验证晶体结构的差异,对所有MOFs进行了单晶解析。以Tb-MOFs为例(图2)。Tb-MOFs为非中心对称单斜C121空间群。SBU是由来自5个相邻配体的9个O原子和Tb原子组成,每个配体通过O-Tb键与10个Tb原子成键。沿b方向观察到链状结构,Tb...Tb距离为3.84 Å。Tb-MOFs在c轴上有一维通道,大小约为4.5×4.06 Å<sup>2</sup>。此外,在b轴方向,存在更大的两个一维通道:尺寸约为5.73×5.3 Å<sup>2</sup>和6.71×5.92 Å<sup>2</sup>。

[0035] 通过77K时的N<sub>2</sub>气体吸附,用Tb-MOFs表示Ln-MOFs的永久孔隙率(图3)。Tb-MOFs的氮气等温吸附曲线显示了典型的I型吸附行为,证实了MOFs的微孔性质。Tb-MOFs的饱和N<sub>2</sub>物理吸附量为25.77cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>,BET为97.72m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。

[0036] 我们采用SpOne-8激光器和Spirit-OPA-P015F4L对La-Tb-MOFs的倍频信号进行了研究,并以磷酸二氢钾(KDP)为参考,用光纤光谱仪对信号进行了采集。所有用于测试的MOFs和KDP都被磨成相同的粒径,以排除颗粒大小对SHG强度的影响。在1080nm泵浦下,我们将不同尺寸的所有MOFs的SHG强度聚合成一个柱状图(图4)。从柱状图上可以看出,针对每一组尺寸,La-Tb-MOFs的SHG强度差异是由于不同稀土原子组成的框架具有不同的极化能力而引起的。也就是说,排除相同晶体结构的影响,SHG强度与框架的极化能力正相关。通过对配体中稀土元素和O原子配位键长度的分析,可以得出La-Tb-MOFs的SHG强度随着平均配位键长度的减小而逐渐增强,从而导致较强的极化(表1)。

[0037] 值得一提的是,这是首次对MOFs的非线性光学特性与泵浦波长、晶体结构、金属原子、晶体尺寸等进行了系统的研究和具体的实验验证。在MOFs体系中,除了验证极化度与SHG强度的正相关外,还提出了平均配位键长与SHG强度的关系。

[0038] 在1140nm泵浦下,我们将不同尺寸的所有MOFs的SHG强度聚合成一个柱状图(图5)。从柱状图上可以看出,针对每一组尺寸,La-Tb-MOFs的SHG强度差异是由于不同稀土原子组成的框架具有不同的极化能力而引起的。也就是说,排除相同晶体结构的影响,SHG强度与框架的极化能力正相关。通过对配体中稀土元素和O原子配位键长度的分析,可以得出La-Tb-MOFs的SHG强度随着平均配位键长度的减小而逐渐增强,从而导致较强的极化(表1)。

[0039] 表1 La-Tb-MOFs的金属配位键长和平均值

MOFs	Bond length									Average
[0040] La-MOFs	2.4602	2.461	2.4899	2.5069	2.5134	2.5291	2.617	2.6232	2.7105	2.545689
Ce-MOFs	2.4373	2.444	2.4781	2.4907	2.4999	2.5115	2.6087	2.6196	2.6944	2.531578
Pr-MOFs	2.417	2.4328	2.4565	2.4801	2.4811	2.49	2.5882	2.5958	2.6767	2.513133
[0041] Nd-MOFs	2.4076	2.4142	2.4419	2.4558	2.4684	2.4815	2.564	2.5735	2.6654	2.496922
Sm-MOFs	2.3486	2.4001	2.4055	2.4417	2.4455	2.45	2.5203	2.5366	2.6467	2.466111
Eu-MOFs	2.3691	2.3763	2.4176	2.4217	2.4329	2.4335	2.5139	2.5267	2.6349	2.458511
Gd-MOFs	2.3501	2.3558	2.3979	2.3985	2.4271	2.439	2.5131	2.52	2.6489	2.450044
Tb-MOFs	2.3348	2.345	2.3707	2.3835	2.4097	2.4214	2.4889	2.4988	2.6384	2.432356

[0042] 为了证实上述实验现象和结论,我们还获得了由其他波长泵浦的SHG信号,分别是960nm、1020nm,从数据来看显示了与图4,图5相同的特征。为了更清楚地解释,我们把所有MOFs的晶粒尺寸固定在170-300目,这也是对应于最强SHG信号的晶粒尺寸。结合泵浦波长和MOFs的种类,在所有泵浦光下,发现SHG强度曲线成上升趋势,表明SHG强度与框架的极化能力呈正相关,即与配位金属的平均配位键长呈负相关(图6)。

[0043] 值得一提的是,这是首次对MOFs的非线性光学特性与泵浦波长、晶体结构、金属原子、晶体尺寸等进行了系统的研究和具体的实验验证。在MOFs体系中,除了验证极化度与SHG强度的正相关外,还提出了平均配位键长与SHG强度的关系。

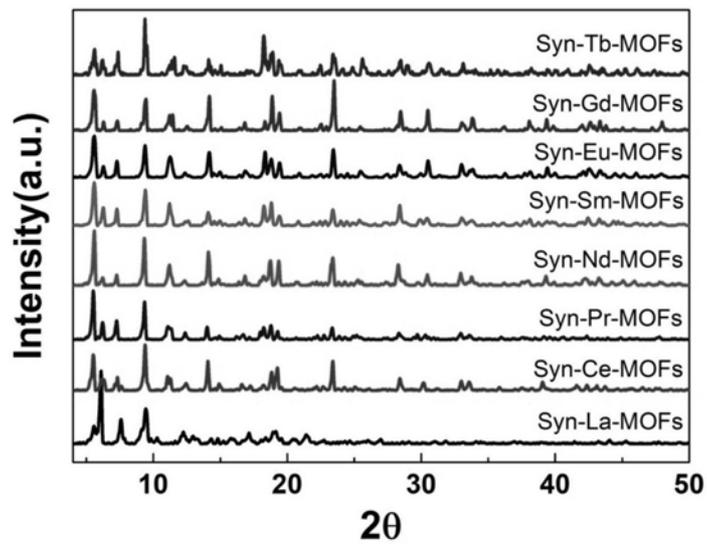


图1

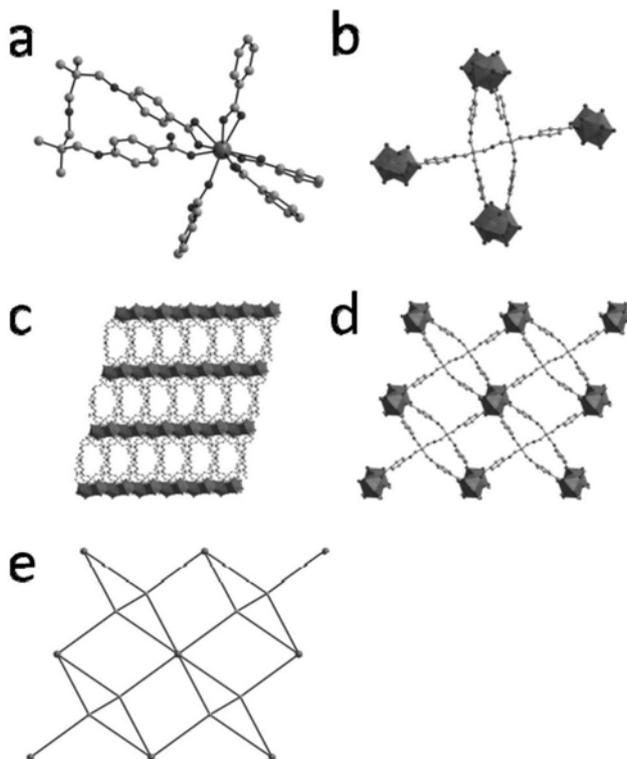


图2

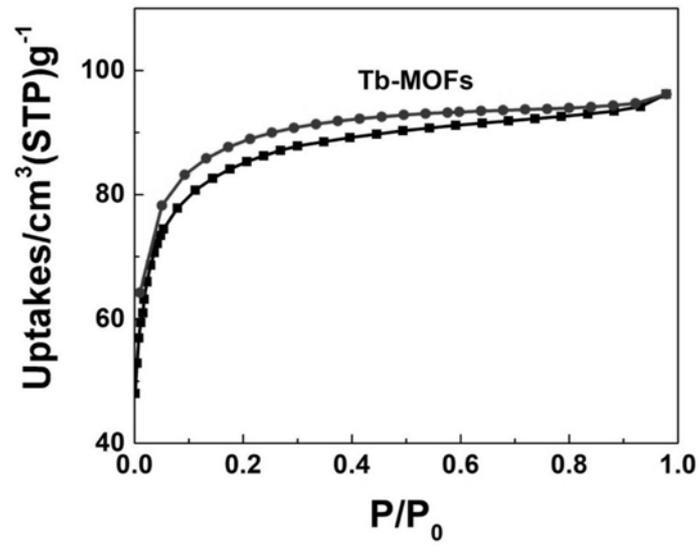


图3

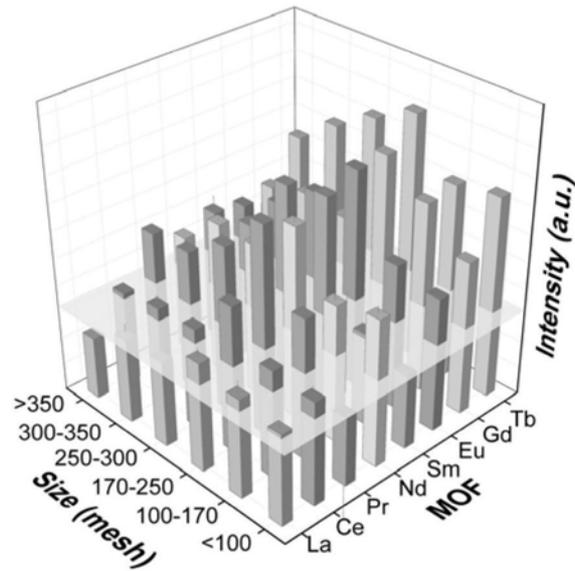


图4

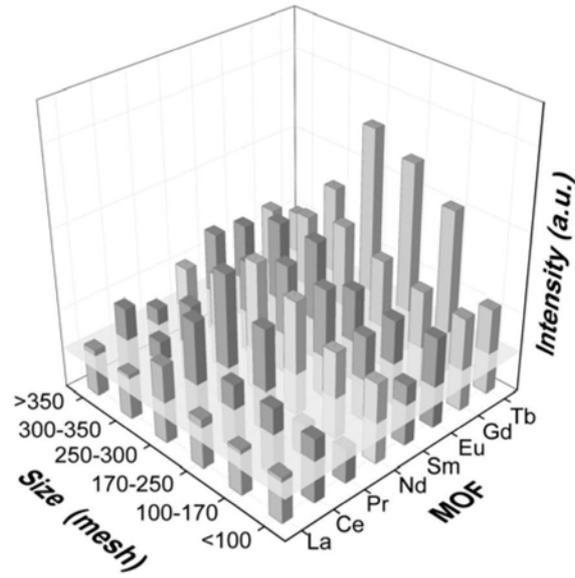


图5

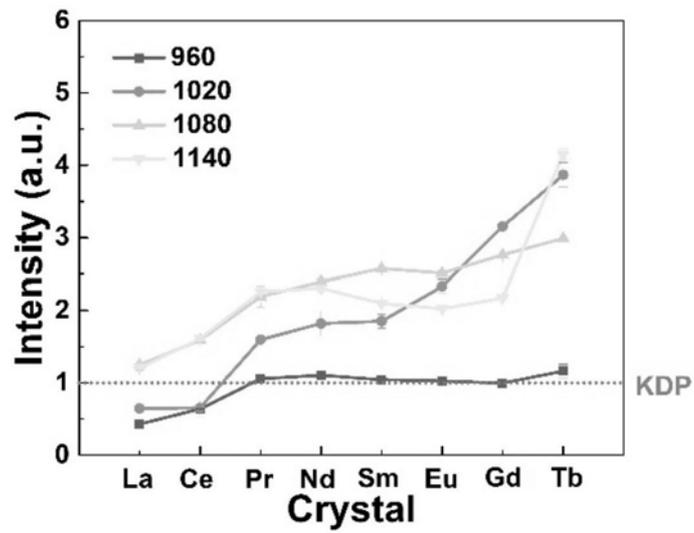


图6