



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108384027 B

(45) 授权公告日 2021.03.26

(21) 申请号 201810424036.0

C09K 11/06 (2006.01)

(22) 申请日 2018.05.07

G01N 21/64 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108384027 A

(56) 对比文件

CN 107474060 A, 2017.12.15

CN 103242827 A, 2013.08.14

(43) 申请公布日 2018.08.10

CN 102964365 A, 2013.03.13

(73) 专利权人 江西省科学院应用化学研究所

CN 105503912 A, 2016.04.20

地址 330031 江西省南昌市高新开发区昌

US 2018190959 A1, 2018.07.05

东大道7777号

WO 2016185679 A1, 2016.11.24

(72) 发明人 游胜勇 邹吉勇 李玲 谌开红

US 8123834 B2, 2012.02.28

陈衍华

CN 107603602 A, 2018.01.19

(74) 专利代理机构 南昌市平凡知识产权代理事

审查员 刘晓波

务所 36122

代理人 姚伯川

(51) Int. Cl.

C08G 83/00 (2006.01)

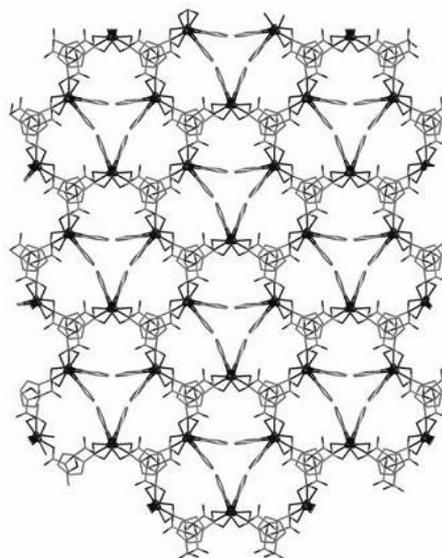
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种具有乙酰丙酮荧光响应的锌-有机框架及制备方法

(57) 摘要

一种具有乙酰丙酮荧光响应的锌-有机框架材料,所述框架材料的化学式为:  $\{[(CH_3)_2NH_2][Zn(FDA)(BTZ)_2]\}_n$ , 式中:n为1到正无穷的自然数;FDA为2,5-呋喃二羧酸( $H_2FDA$ )脱质子所得;BTZ为苯并三氮唑(HBTZ)脱质子所得;所述框架属于三方晶系,空间群为 $R\bar{3}c$ ,晶胞参数为: $a=27.0865(3)\text{Å}$ ,  $b=27.0865(3)\text{Å}$ ,  $c=11.2171(2)\text{Å}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ 。本发明制备材料的热稳定性高,变温XRD表明框架的晶形在 $280^\circ\text{C}$ 时仍保持稳定;该材料对乙酰丙酮具有很好的荧光响应,可作为乙酰丙酮荧光探针。本发明制备的材料具有合成简便易于实施、产率高等多种优势,因此其在荧光探针固态器件的制备中具有巨大的潜在应用价值。



1. 一种具有乙酰丙酮荧光响应的锌-有机框架材料,其特征在于:所述框架材料的化学式为:  $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{FDA})(\text{BTZ})_2]\}_n$ ,

式中:n为1到正无穷的自然数;FDA为2,5-呋喃二羧酸脱质子所得;BTZ为苯并三氮唑脱质子所得;所述框架属于三方晶系,空间群为R3c,晶胞参数为:

$a=27.0865(3) \text{ \AA}$ ,  $b=27.0865(3) \text{ \AA}$ ,  $c=11.2171(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ ;

所述框架材料结构的基本单元中存在一种配位环境的锌离子,一个脱氢配体 $\text{FDA}^{2-}$ ,一个脱氢配体 $\text{BTZ}^-$ 和一个二甲胺阳离子 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ ;锌离子采取变形的四面体配位模式,分别与来自两个脱氢配体 $\text{FDA}^{2-}$ 中的氧原子和两个 $\text{BTZ}^-$ 中的氮原子进行配位,从而形成三维网络结构。

2. 一种如权利要求1所述的具有乙酰丙酮荧光响应的锌-有机框架材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下合成步骤:

(1) 分别将有机配体 $\text{H}_2\text{FDA}$ 和 $\text{HBTZ}$ 溶解到N,N-二甲基甲酰胺和乙醇混合溶剂中;

(2) 将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解到N,N-二甲基甲酰胺溶剂中;

(3) 将步骤(1)和(2)中的两种溶液混合,然后放入密闭的水热反应釜中,在 $160^\circ\text{C}$ 恒温反应72h,取出产物后将固体分离;

(4) 用N,N-二甲基甲酰胺将上述固体洗涤3-5次,即可制得无色块状晶体;

所述 $\text{H}_2\text{FDA}$ 的N,N-二甲基甲酰胺和乙醇混合溶液浓度为 $0.01-1\text{mmol/L}$ ;HBTZ的N,N-二甲基甲酰胺和乙醇混合溶液浓度为 $0.01-1\text{mmol/L}$ ;  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的N,N-二甲基甲酰胺溶液浓度为 $0.01-1\text{mmol/L}$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种具有乙酰丙酮荧光响应的锌-有机框架材料,其特征在于,所述框架材料具有很好的热稳定性,适宜作为乙酰丙酮荧光探针应用。

## 一种具有乙酰丙酮荧光响应的锌-有机框架及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有乙酰丙酮荧光响应的锌-有机框架及制备方法,属多孔晶体材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 金属-有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)材料是由金属离子或簇与有机配体之间的通过配位键作用形成的一种多孔晶体材料,其不仅具有迷人的拓扑结构,而且还在传感器、磁性材料、气体吸附分离、催化、光电等多方面具有诱人的应用潜力,正迅速发展成为能源、材料和生命科学交叉领域的研究热点,参见H.-C. Zhou等, Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 5415-5418。

[0003] 基于金属-有机框架的荧光传感材料被认为是最有前途的检测方法之一,被广泛用来识别阴离子、阳离子、小分子有机物等有害物质。该方法的基本原理是通过荧光强度的变化来检测物质,参见S.-K. Ghosh等, Chem. Soc. Rev. 2017, 46, 3242-3285。相比传统的分析技术,基于金属-有机框架的荧光传感检测具有高精度、高灵敏度、微小尺寸、响应时间短、适应性好等特点。

[0004] 乙酰丙酮是一种重要的工业原料,被广泛应用于有机合成中间体、分析试剂等领域。然而,乙酰丙酮同时也是环境污染的主要来源之一,长期低浓度接触可引发一系列身体健康问题。欧洲环境保护署明确列出了其最低排放标准。

[0005] 近年来利用金属-有机框架对硝基苯、重金属离子等荧光响应的研究有很多报道,然而对乙酰丙酮荧光响应研究仍较少,仅有两例报道,特别的其中一例为阳离子框架材料,详见, B. Zhao等, Chem. Eur. J. 2017, 23, 13289-13293。另一例为中性异金属-有机框架,详见 J. Zhang等, Chem. Asian J., 2012, 7, 1069-1073。值得一提的是,阴离子框架材料对乙酰丙酮荧光响应的研究却未见报道。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是,为了获得一种热稳定性高,具有乙酰丙酮荧光响应的框架材料,本发明公开一种具有乙酰丙酮荧光响应的锌-有机框架及制备方法。

[0007] 本发明实现的技术方案如下,一种具有乙酰丙酮荧光响应的锌-有机框架材料,所述框架材料的化学式为:  $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{FDA})(\text{BTZ})_2]\}_n$ ,

[0008] 式中:n为1到正无穷的自然数;FDA为2,5-呋喃二羧酸( $\text{H}_2\text{FDA}$ )脱质子所得;BTZ为苯并三氮唑(HBTZ)脱质子所得;所述框架属于三方晶系,空间群为 $R\bar{3}c$ ,晶胞参数为: $a=27.0865(3)\text{ \AA}$ ,  $b=27.0865(3)\text{ \AA}$ ,  $c=11.2171(2)\text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ 。

[0009] 所述框架材料结构的基本单元中存在一种配位环境的锌离子,一个脱氢配体 $\text{FDA}^{2-}$ ,一个脱氢配体 $\text{BTZ}^-$ 和一个二甲胺阳离子 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ ;锌离子采取变形的四面体配位模式,分别与来自两个脱氢配体 $\text{FDA}^{2-}$ 中的氧原子和两个 $\text{BTZ}^-$ 中的氮原子进行配位,从而形成三维网络结构。

[0010] 所述H<sub>2</sub>FDA的N,N-二甲基甲酰胺和乙醇混合溶液浓度为0.01-1mmol/L;HBTZ的N,N-二甲基甲酰胺和乙醇混合溶液浓度为0.01-1mmol/L;Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O的N,N-二甲基甲酰胺溶液浓度为0.01-1mmol/L。

[0011] 所述框架材料具有很好的热稳定性,适宜作为乙酰丙酮荧光探针应用。

[0012] 一种具有乙酰丙酮荧光响应的锌-有机框架的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下合成步骤:

[0013] (1) 分别将有机配体H<sub>2</sub>FDA和HBTZ溶解到N,N-二甲基甲酰胺和乙醇混合溶剂中;

[0014] (2) 将Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O溶解到N,N-二甲基甲酰胺溶剂中;

[0015] (3) 将步骤(1)和(2)中的两种溶液混合,然后放入密闭的水热反应釜中,在160℃恒温反应72h,取出产物后将固体分离;

[0016] (4) 用N,N-二甲基甲酰胺将上述固体洗涤3-5次,即可制得无色块状晶体。

[0017] 本发明的有益效果是,本发明制备材料的热稳定性高,变温XRD表明框架的晶形在280℃时仍保持稳定;该材料对乙酰丙酮具有很好的荧光响应,可作为乙酰丙酮荧光探针。本发明制备的材料具有合成简便易于实施、产率高等多种优势,因此其在荧光探针固态器件的制备中具有巨大的潜在应用价值。

#### 附图说明

[0018] 图1是本发明金属-有机框架材料的三维晶体结构图;

[0019] 图2是本发明金属-有机框架材料的变温粉末衍射图;

[0020] 图3是本发明金属-有机框架材料对不同溶剂的荧光光谱;

[0021] 图4是本发明金属-有机框架材料对乙酰丙酮响应的荧光光谱。

#### 具体实施方式

[0022] 本实施例一种具有乙酰丙酮荧光响应的锌-有机框架材料,其化学式为: {[ (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>] [Zn (FDA) (BTZ) <sub>2</sub> ] }<sub>n</sub>,

[0023] 式中:n为1到正无穷的自然数;FDA为2,5-呋喃二羧酸(H<sub>2</sub>FDA)脱质子所得;BTZ为苯并三氮唑(HBTZ)脱质子所得;所述框架属于三方晶系,空间群为R3c,晶胞参数为:a=27.0865(3) Å,b=27.0865(3) Å,c=11.2171(2) Å,α=90°,β=90°,γ=120;所述的框架结构基本单元中存在一种配位环境的锌离子,一个脱氢配体FDA<sup>2-</sup>,一个脱氢配体BTZ<sup>-</sup>和一个二甲胺阳离子[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>;锌离子采取变形的四面体配位模式,分别与来自两个脱氢配体FDA<sup>2-</sup>中的氧原子和两个BTZ<sup>-</sup>中的氮原子进行配位,从而形成三维网络结构。

[0024] 本实施例一种具有乙酰丙酮荧光响应的锌-有机框架的制备方法,包括以下合成步骤:

[0025] (1) 分别将312mg有机配体H<sub>2</sub>FDA和238mg HBTZ溶解到3mL N,N-二甲基甲酰胺和乙醇混合溶剂中,N,N-二甲基甲酰胺和乙醇体积比为2:1;

[0026] (2) 将297mg Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O溶解到1mL N,N-二甲基甲酰胺溶剂中;

[0027] (3) 将步骤1和2中的两种溶液混合,然后放入密闭的水热反应釜中,在160℃恒温反应72h,取出产物后将固体分离;

[0028] (4) 用N,N-二甲基甲酰胺将上述固体洗涤3-5次,即可制得无色块状晶体,基于金

属锌计算得产率为68%。

[0029] 本实施例制备的锌-有机框架材料性质表征如下：

[0030] (1) 本实施例锌-有机框架材料的结构测定：

[0031] 晶体结构测定采用Supernova型X-射线单晶衍射仪，使用经过石墨单色化的Mo-K $\alpha$ 射线( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )为入射辐射源，以 $\omega - \phi$ 扫描方式收集衍射点，经过最小二乘法修正得到晶胞参数，从差值Fourier电子密度图利用SHELXL-97直接法解得晶体结构，并经Lorentz和极化效应修正。所有的H原子由差值Fourier合成并由理想位置计算确定。溶剂分子准确的数量由热重和元素分析测试确定，详细的晶体测定数据见表1。

[0032] 表1金属-有机框架的晶体学数据

分子式	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Zn
分子量	383.69
温度 / K	150(2)
晶系	三方
空间群	R3c
晶胞参数	a=27.0865(3) Å, b=27.0865(3) Å, c=11.2171(2) Å, $\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ .
体积, Å <sup>3</sup>	7127.2(2)
密度 (计算) /mgmm <sup>3</sup>	1.070
吸收系数 /mm <sup>-1</sup>	2.467
角度范围 /deg	12.726 - 131.768
基于 F <sup>2</sup> 的吻合度	1.070
最终 R 因子 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0360, w R <sub>2</sub> = 0.0914
R 因子 (所有数据)	R <sub>1</sub> = 0.0361, w R <sub>2</sub> = 0.0916

[0033] 图1是锌-有机框架材料的三维单晶衍射结构图，式中n为1到正无穷的自然数，表明该材料为聚合物。

[0034] (2) 锌-有机框架材料的热稳定性测试：

[0035] 为了验证框架材料的热稳定性，对合成的材料进行变温粉末衍射测试。如图2所示：将该框架材料从100℃开始逐渐加热至280℃。在280℃以下，该材料的粉末衍射峰与模拟的粉末衍射峰相吻合，说明框架保持稳定。随后，基本衍射峰已经消失，说明框架开始变为非晶形。

[0036] (3) 锌-有机-框架荧光性质表征：

[0037] 图3是锌-有机框架在不同溶剂中的荧光光谱，图中表明：该锌-有机框架对于乙酰丙酮具有明显的荧光响应，而对于其它溶剂，荧光强度基本保持不变。

[0038] 图4为向锌-有机框架的DMF中滴加微量不同乙酰丙酮的荧光强度变化图。从图4中可以看出：当向锌-有机框架的DMF溶液中逐渐加入乙酰丙酮时，其荧光强度随着乙酰丙酮量的增加呈现出先快后逐渐减慢的下降趋势，并且变化明显，最终发生荧光淬灭，说明了该金属-有机框架对乙酰丙酮具有很好的荧光响应，可用作乙酰丙酮荧光探针。

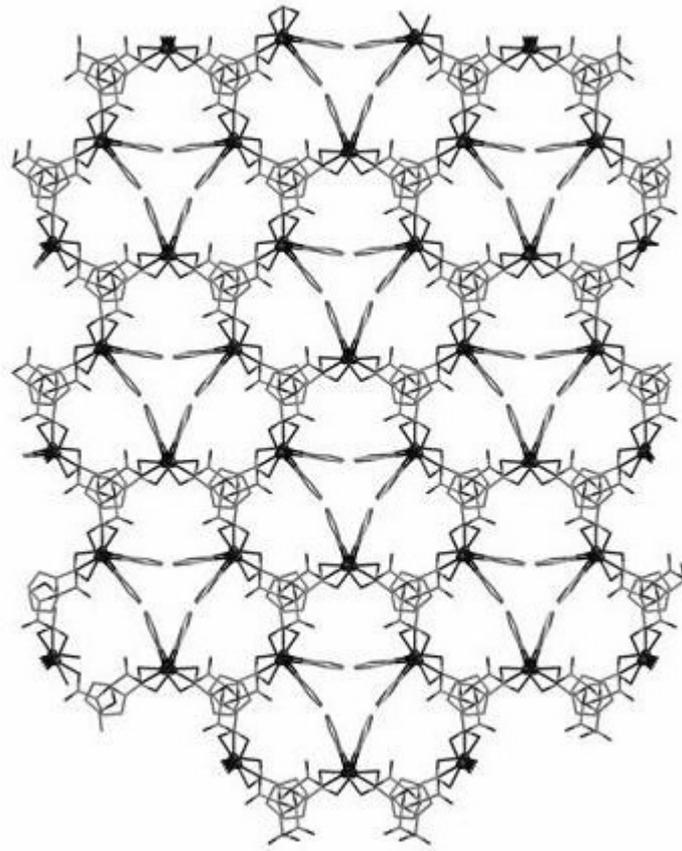


图1

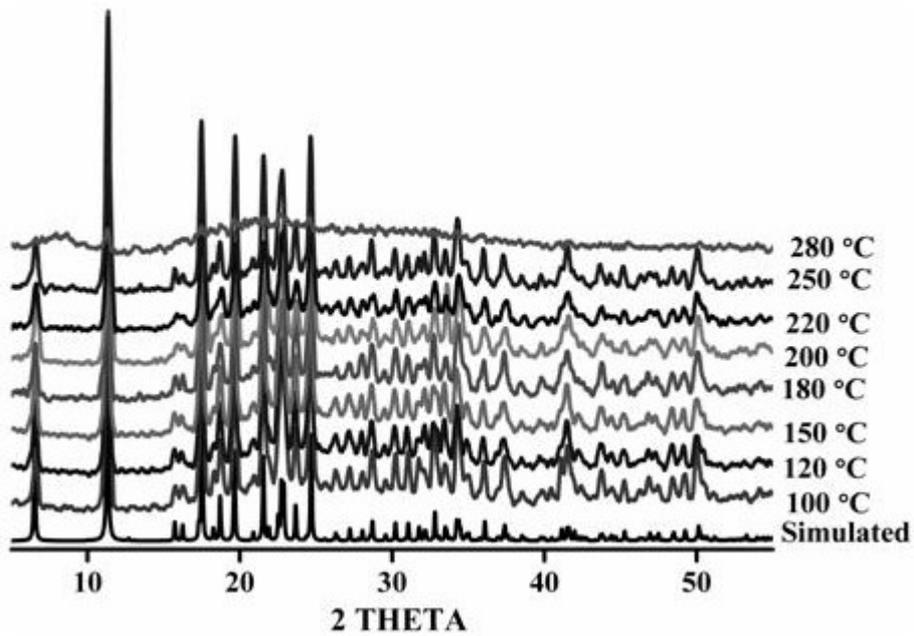


图2

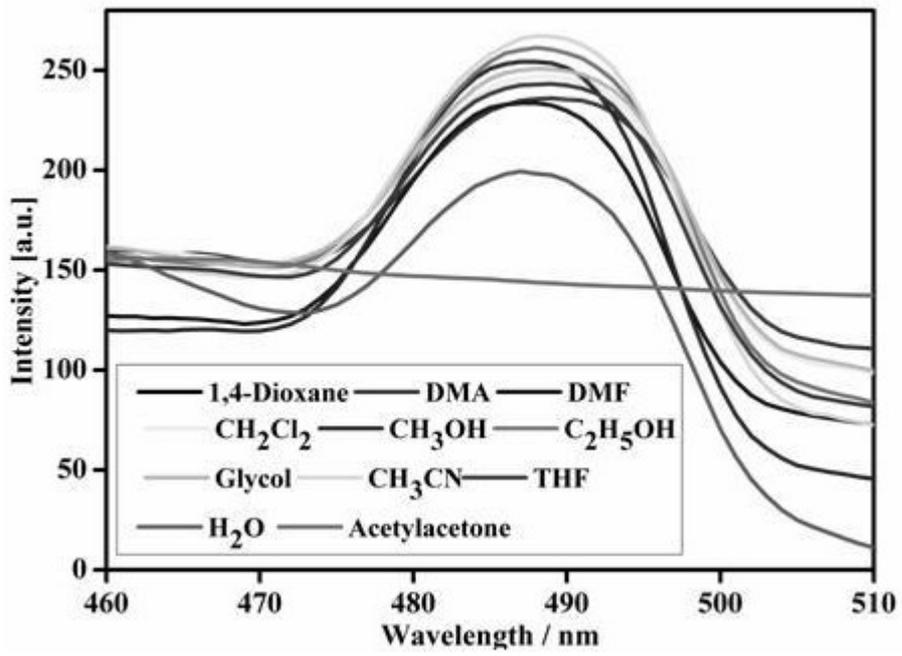


图3

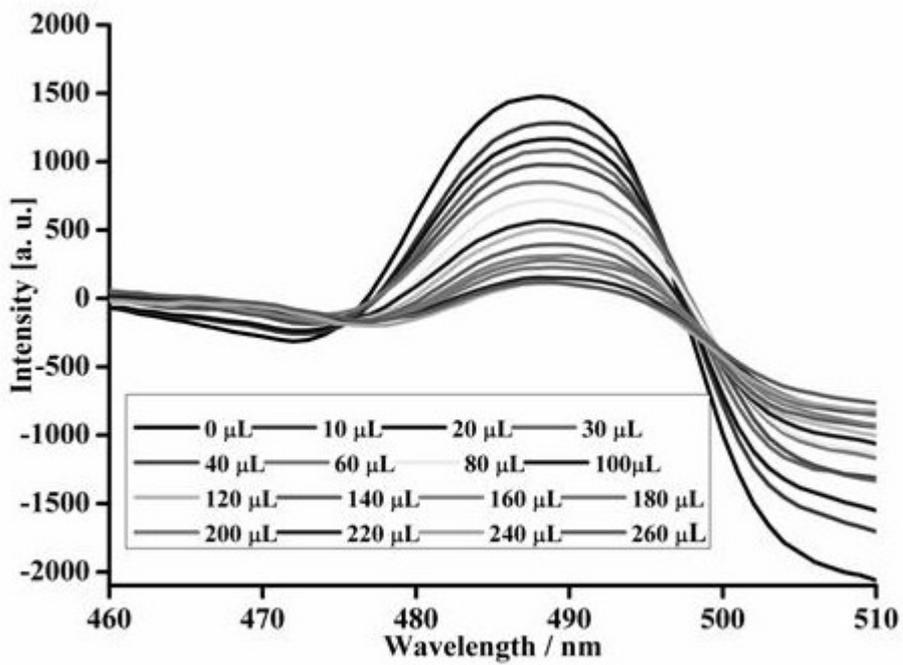


图4