



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105646899 B

(45)授权公告日 2019.01.01

(21)申请号 201610037982.0

G01N 21/64(2006.01)

(22)申请日 2016.01.20

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105646899 A

CN 104338556 A, 2015.02.11,

CN 102962036 A, 2013.03.13,

Xiu-Yan Wan 等. Rapid and

(43)申请公布日 2016.06.08

discriminative detection of nitro

(73)专利权人 辽宁大学

aromatic compounds with high sensitivity

地址 110000 辽宁省沈阳市沈北新区道义  
南大街58号

using two zinc MOFs synthesized through a

temperature-modulated method.《J. Mater.

(72)发明人 韩正波 韦忠岳 刘琳

Chem. A》.2015,第3卷第22369-22376页.

(74)专利代理机构 沈阳杰克知识产权代理有限  
公司 21207

审查员 庞明娟

代理人 金春华

(51) Int. Cl.

C08G 83/00(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书2页 附图3页

(54)发明名称

一种基于In<sup>III</sup>的金属有机阴离子骨架及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及一种基于In<sup>III</sup>的金属有机阴离子骨架及其制备方法和应用。采用的技术方案是：将In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 2', 3, 3'', 5, 5', 5'' 六羧基三联苯, 溶剂为N,N-二甲基甲酰胺和乙腈混合溶液, 再加入硝酸溶液于容器中, 于常温下, 搅拌30分钟; 将容器密封后放入烘箱中, 于温度358K下, 保持3天; 缓慢冷却到室温, 得到无色透明棒状晶体; 用N,N-二甲基甲酰胺洗涤、过滤、干燥, 得目标产物。本发明所制备的基于In<sup>III</sup>金属有机阴离子骨架显示了良好的荧光性质, 并对硝基苯具有优异的选择性。

1. 一种基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架,其特征在于:制备方法包括如下步骤:

1) 将 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ , 2',3,3'',5,5',5''六羧基三联苯,乙腈,N,N-二甲基甲酰胺,硝酸加入容器中,于常温下,搅拌;

2) 将容器密封后放入烘箱中,于353-363K下,保持3-4天;

3) 缓慢冷却到室温,静置至少1天后,得到晶体;

4) 用N,N-二甲基甲酰胺洗涤,过滤,干燥,得目标产物;

所述的基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架,分子式为: $(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{In}(\text{H}_2\text{L})]$ ,其中L为2',3,3'',5,5',5''六羧基三联苯;其晶体属于四方晶系,空间群为 $\text{P4}_2/\text{mmc}$ 。

2. 根据权利要求1所述的基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架,其特征在于:步骤1)中乙腈和N,N-二甲基甲酰胺的体积比为1:0.5。

3. 根据权利要求1所述的基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架,其特征在于:步骤2)中,将容器密封后放入烘箱中,升温速率为 $2-4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

4. 根据权利要求1所述的基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架,其特征在于:所述的缓慢冷却到室温的降温速率为 $4-6^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ ,并在室温下静置至少24小时。

5. 权利要求1所述的基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架作为荧光探针在检测硝基苯中的应用。

6. 根据权利要求5所述的应用,其特征在于方法如下:取权利要求1所述的基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架晶体,放入硝基苯溶液中,经过超声溶解,测定400nm到600nm的液体荧光光谱。

## 一种基于In<sup>III</sup>的金属有机阴离子骨架及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种基于In<sup>III</sup>的金属有机阴离子骨架的制备方法及应用,具体的说,涉及一种具有荧光活性的基于In<sup>III</sup>的金属有机阴离子骨架的制备及其应用。

### 背景技术

[0002] 金属有机骨架化合物(MOFs)是由含氧、氮等的多齿有机配体(大多是芳香多酸或多碱)与金属离子自组装而成的配位聚合物。作为新型多孔晶体材料,金属有机骨架化合物具有超高的孔隙率(高达90%)和比表面积(超过6000m<sup>2</sup>/g),丰富的拓扑结构以及其可调节性、可裁剪性,使该材料在清洁能源(主要作为气体如氢气和甲烷存储介质),吸附分离、提纯(作为高效率吸附剂)等方面具有潜在应用价值。同时该材料具有独特的光、电、磁、催化特性。作为一种新型多孔固态材料,由于其广泛的应用价值,更加应该深入了解其结构特性,从其微观的分子间作用及排布开始,深刻理解某些规则聚集所表现出来的特殊性质,具有重要的科学意义。

[0003] 传统的无机和有机荧光材料已经被各国研究人员广泛地探索,无机和有机基团能分别展现出不同特点的荧光性质。而无机和有机基团相互作用又可以产生新的荧光性质。一般地 MOFs材料是由无机金属离子和有机配体共同构筑的,因此MOFs作为荧光材料是个较好的选择。MOFs的荧光性质主要受到结构的特点、金属离子的配位环境、孔表面性质的影响。硝基苯广泛的用于生产染料、香料、炸药等有机合成工业,沸点较高,自然条件下的蒸发速度较慢,与强氧化剂反应生成对机械震动很敏感的化合物,能与空气形成爆炸性混合物。因此,定性的荧光检测硝基苯对于日常生产的安全和爆炸事故的处理具有重要意义。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是利用In作为金属节点,利用2',3,3'',5,5',5''六羧基三联苯作为有机配体,在一定的温度下,利用溶剂热的方法合成一种基于In<sup>III</sup>的金属有机阴离子骨架。

[0005] 本发明采用的技术方案是:一种基于In<sup>III</sup>的金属有机阴离子骨架,包括以下步骤:

[0006] 1) 将In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,2',3,3'',5,5',5''六羧基三联苯,乙腈,N,N-二甲基甲酰胺,硝酸加入容器中,于常温下,搅拌;

[0007] 2) 将容器密封后放入烘箱中,于353-363K下,保持3-4天;优选的,升温速率为2-4℃·min<sup>-1</sup>。

[0008] 3) 缓慢冷却到室温,静置至少1天后,得到无色透明棒状晶体;优选的,缓慢冷却到室温的降温速率为4-6℃·h<sup>-1</sup>,并在室温下静置至少24小时。

[0009] 4) 用N,N-二甲基甲酰胺洗涤,过滤,干燥,得目标产物。

[0010] 本发明的有益效果:本发明所制备的基于In<sup>III</sup>的金属有机阴离子骨架在紫外、可见区域具有较强的荧光吸收,可以在不需要光源的条件下进行化学发光成像检测,因而可作为荧光探针在生物、化学等多个领域进行应用。另外,经过实验,本发明所制备的基于In<sup>III</sup>的金属有机阴离子骨架可以定性的检测出硝基苯,对日后的爆炸物检测有着非常良好的意

义。本发明的基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架制备方法简单,荧光强度高,具有很大的应用前景。

### 附图说明

- [0011] 图1是实施例1制备的基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架基本单元的结构图  
[0012] 图2是实施例1制备的基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架a轴方向示意图。  
[0013] 图3是实施例1制备的基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架c轴方向示意图。  
[0014] 图4是实施例1制备的基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架的固体荧光光谱图。  
[0015] 图5是实施例1制备的基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架在不同溶液中的液体荧光光谱图。

### 具体实施方式

[0016] 实施例1基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架

[0017] 将0.016mmol的 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ ,0.015mmol的,2',3,3'',5,5',5''六羧基三联苯,1ml的N,N-二甲基甲酰胺(DMF),0.5ml的乙腈,0.15ml的硝酸加入体积为5ml的玻璃瓶中,并且常温条件搅拌30分钟。将玻璃瓶密封好放入烘箱中。加热使烘箱的温度从室温达到358K,升温速率为 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,并保持温度在此条件下保温72小时。以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 的降温速率缓慢冷却到室温,得到无色透明棒状晶体;用N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)溶液洗涤、过滤并在空气中干燥,即为目标产物,基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架,产率为45%。

[0018] 本发明合成的基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架的结构如图1-图4所示,该晶体结构属于四方晶系,空间群为 $P4_2/mmc$ 。分子式为: $(\text{Me}_2\text{NH}_2)[\text{In}(\text{H}_2\text{L})]$ (L为2',3,3'',5,5',5''六羧基三联苯)。该化合物是由单核的 $[\text{In}(\text{O}_2\text{CR})_4]$ 作为节点通过六羧基配体桥联而成的三维结构。每一个 $\text{In}^{\text{III}}$ 中心采用八配位的几何结构,通过四个羧基配体形成一个四节点四面体结构。每个配体结合四个独立的 $\text{In}^{\text{III}}$ 中心形成一个正方形的二维平面,并具有一个完整的PtS型的结构。沿c轴方向,方形的孔道直径大约为 $13.9\text{ \AA}$ 。这些孔道间通过由四个 $\text{In}^{\text{III}}$ 中心和四个配体组成的正方形相连,可以在a、b轴方向上观测到。孔道内的溶剂分子是高度分散的,而且空隙体积经过PLATON/SOLV估算达到63.6%。

[0019] 实施例2一种基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架的荧光检测

[0020] 1.在室温下测定了基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架的固体粉末荧光,结果如图4所示,从图4中,可以看到在波长为275nm和363nm的激发下,基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架在波长为420nm处表现出强烈的荧光发射峰。

[0021] 2.取100mg的基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架晶体,分别放入甲苯、氯苯、溴苯、邻二甲苯和硝基苯溶液中,经过超声溶解。分别测定400nm到600nm的液体荧光光谱。

[0022] 实验结果如图5,在甲苯、氯苯、溴苯和邻二甲苯中,基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架晶体都有比较强的荧光发射峰,而在硝基苯中的荧光发射峰很弱甚至几乎为0。这说明本发明的基于 $\text{In}^{\text{III}}$ 的金属有机阴离子骨架对于硝基苯有非常好的选择性,能定性的对硝基苯进行检测。

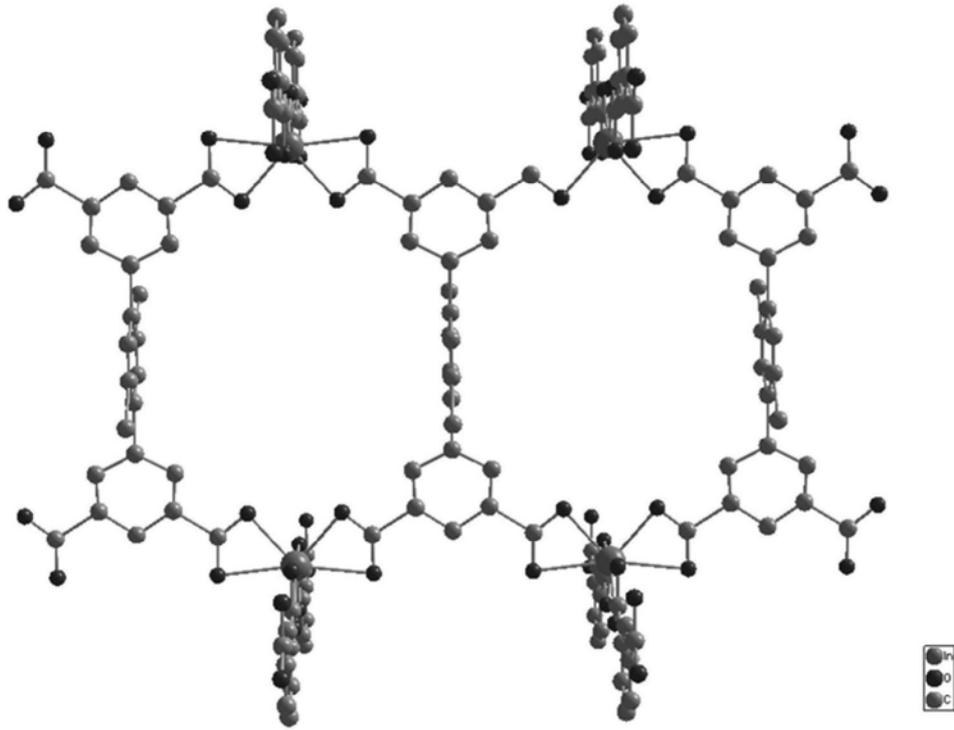


图1

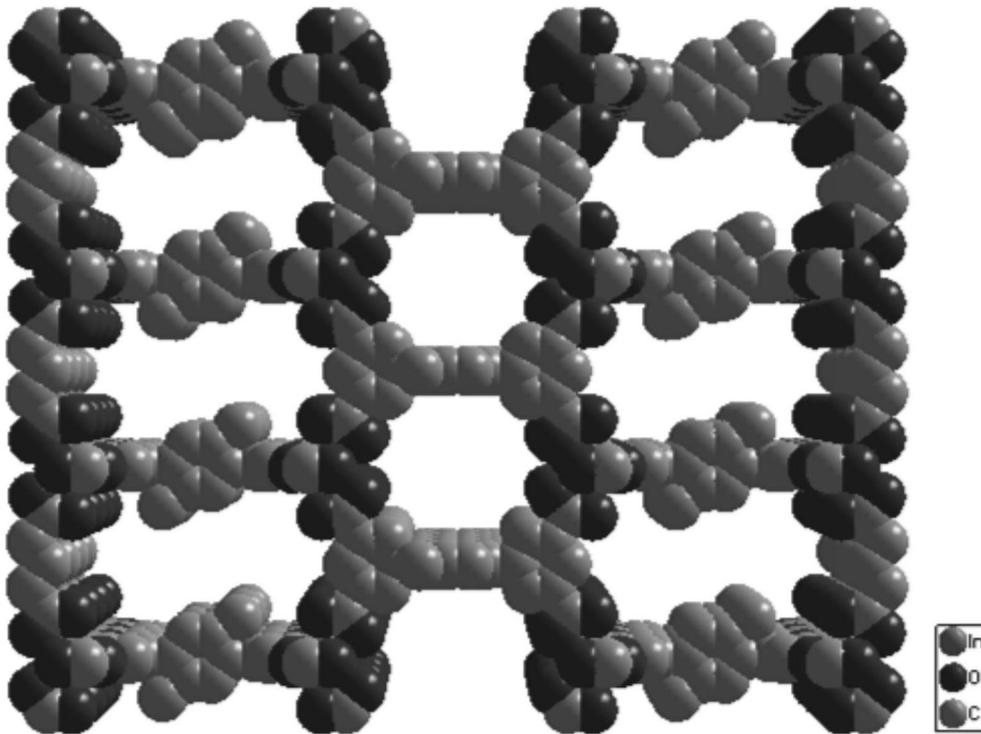


图2

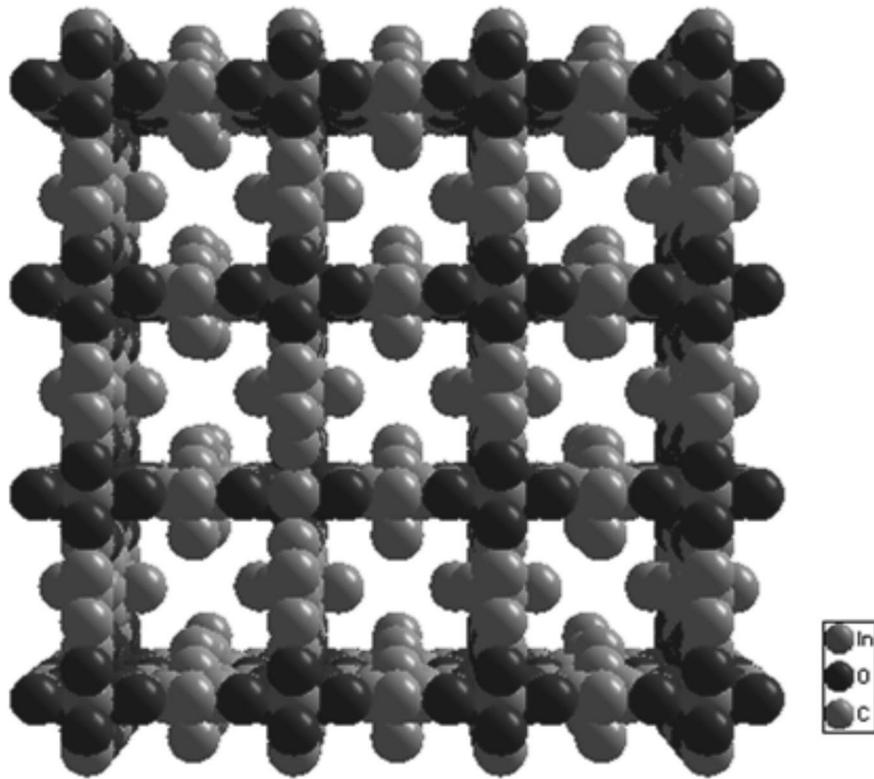


图3

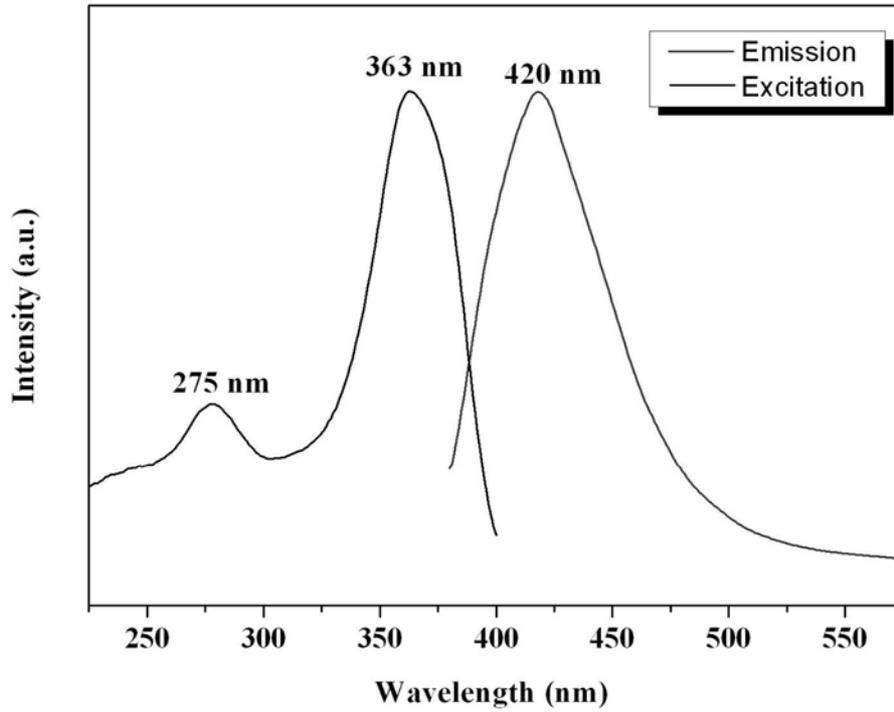


图4

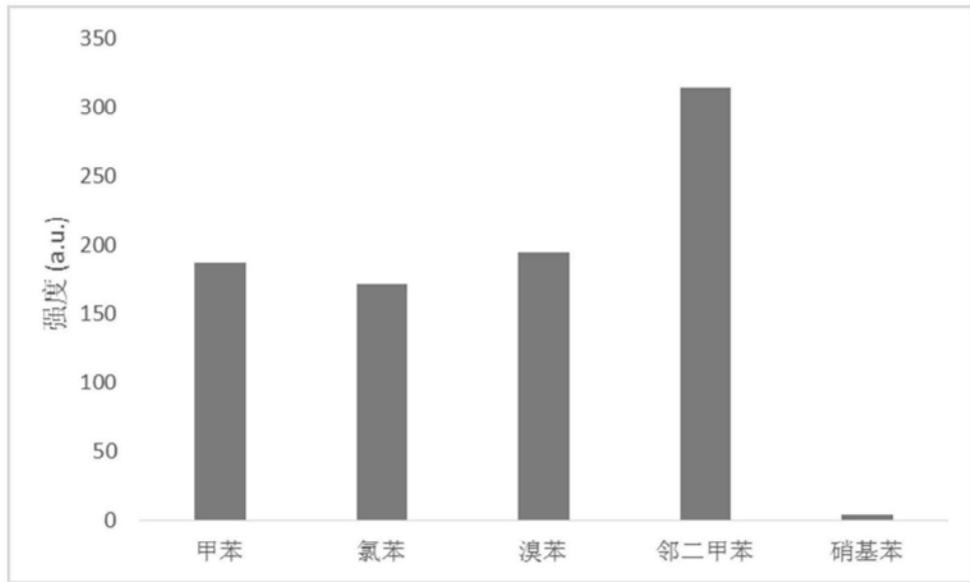


图5