



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108329485 A

(43)申请公布日 2018.07.27

(21)申请号 201810335348.4

(22)申请日 2018.04.16

(71)申请人 天津师范大学

地址 300387 天津市西青区宾水西道393号

(72)发明人 李妍 程月 丁斌

(74)专利代理机构 天津市杰盈专利代理有限公司 12207

代理人 朱红星

(51)Int.Cl.

C08G 83/00(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

G01N 21/64(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图4页

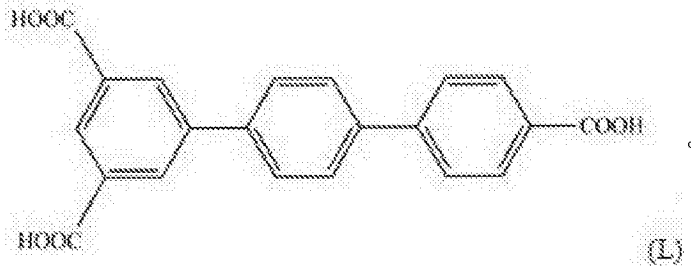
(54)发明名称

双发射镧系钨金属有机骨架材料及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明涉及一种双发射镧系钨金属有机骨架材料及其制备方法与应用。它是采用双发射镧系金属有机骨架材料的化学通式为 $[Eu_2(L)_2(H_2O)_2(DMF)_2]$,其中 Eu_2O_2 簇作为无机节点,刚性不对称三羧酸配体三联苯-3,4'',5-三羧酸(H_3L)作为有机桥联接配体,利用简便的一锅法溶剂热技术成功制备而得。本发明同时也公开了金属有机骨架材料在选择性检测磷酸阴离子方面的应用。检测过程中随着加入的磷酸根离子含量的增加,在紫外灯照射下呈现出易被肉眼观察到的从粉红色到紫色的明显的颜色变化,使得检测过程变得更加方便、实用。

1. 一种双发射镧系铈金属有机骨架材料,其化学通式为: $[\text{Eu}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})_2]$, L为三联苯-3,4'',5-三羧酸,作为配体,其结构为:



2. 权利要求1所述双发射镧系铈金属有机骨架材料结构的晶体,该晶体结构属单斜晶系,采用石墨单色器的Mo-K α 辐射 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ 作为衍射光源,用 ω - θ 扫描方式收集衍射点,晶体结构运用SHELXS-97和SHELXL-97程序用直接法解出,并使用全矩阵最小二乘法修正,详细的晶体学数据如下:

分子式 ν	$\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{Eu}_2\text{NO}_{16}$
分子量 ν	1149.66
晶系 ν	Monoclinic
空间群 ν	$\text{C}2/c$
边长 $a / \text{\AA}$	33.0877(8)
边长 $b / \text{\AA}$	13.6008(4)
边长 $c / \text{\AA}$	14.1080(3)
角度 $\alpha / ^\circ$	90
角度 $\beta / ^\circ$	102.249(2)
角度 $\gamma / ^\circ$	90
体积 $V / \text{\AA}^3$	6204.3(3)
单胞中的分子个数 ν	4
密度 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.231
吸光系数 mm^{-1}	14.779
权重因子 ν	1.043
衍射点的一致性因子 $R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0472
衍射点的一致性因子 wR_2	0.1081

3. 权利要求1所述双发射镧系铈金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于按如下的步骤进行:

(1) 将摩尔比为1:1的 $\text{Eu}(\text{Ac})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与三联苯-3,4'',5-三羧酸混合,然后在去离子水和DMF混合溶液中搅拌0.5-1小时,然后加入5 μL , 2 mol/L的 HNO_3 ;

(2) 将所得溶液转移到具有聚四氟乙烯内胆的不锈钢高压反应釜中,在 120-150 $^\circ\text{C}$ 条件下加热48-50小时,经过20-25小时的降温冷却至23-25 $^\circ\text{C}$,可以得到无色块状晶体。

4. 权利要求1所述双发射镧系铈金属有机骨架材料在选择性检测阴离子方面的应用;

所述的阴离子指的是：磷酸根离子。

5. 权利要求1所述双发射镧系钨金属有机骨架材料结构晶体在选择性检测阴离子方面的应用；所述的阴离子指的是：磷酸根离子。

双发射镧系钨金属有机骨架材料及其制备方法与应用

[0001] 本申请得到国家自然科学基金面上项目21375095的资助。

技术领域

[0002] 本发明属于金属有机骨架材料制备和荧光传感领域,具体涉及双发射镧系钨金属有机骨架材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0003] 金属有机骨架材料(Metal-organic frameworks, MOFs),作为一种以无机金属离子或金属团簇与多齿有机配体自组装而成的功能性多孔配位聚合物材料,由于具有可调的孔道结构、巨大的比表面积、可控的表面特性、良好的热稳定性和化学稳定性、丰富的不饱和位点等优良特性,引起了人们极大的研究兴趣。在众多金属有机骨架材料中,由镧系元素离子和桥联有机配体进行配位构筑而成的镧系金属有机骨架材料(Ln-MOFs)由于其独特的发光特性,如斯托克斯位移大、发光色纯度高、荧光寿命长、量子产率高、发射谱线呈现尖锐的线状光谱等,更是受到了格外关注。此外,通过在框架结构中对镧系元素离子和有机配体进行组装和调节,使得Ln-MOFs具有独特的孔道结构和功能化的基团,为生物传感和化学传感提供了理想平台。

[0004] 然而,基于Ln-MOFs的大部分研究主要集中在配体对镧系元素离子敏化的单一发射上,这就不可避免地受到由仪器或环境因素引起的强度波动的影响。一般而言,Ln-MOFs内的天线敏化作用包括有机配体吸收紫外辐射能量进而激发镧系元素离子这一能量转移过程,然后导致镧系元素离子发光。通过对Ln-MOFs的合成条件进行合理调控实现基于配体和镧系元素的双荧光发射镧系金属有机骨架材料的构筑,进一步发展成一种具有双发射荧光性能的比率型荧光探针材料。与传统具有单一发射的荧光探针相比,比率型荧光探针关注的是两个不同的具有良好分辨率波长处的荧光强度的比值变化情况,而不是一个峰的绝对强度,来实现对目标物的分析检测。比率型荧光探针可通过强度比值的变化来提高动态响应范围,从而建立内标、展现自参比特征,可有效避免来自环境因素的干扰,提高检测的灵敏度和准确度。

[0005] 无机磷酸盐作为维持体内磷酸盐平衡和体内平衡发挥重要作用的最重要的电解质之一,了解其在生物体液中的存在水平有助于一些临床疾病的诊断。随着现代农业和工业的快速发展,磷酸盐得到了大量使用,在人类活动影响下,生物所需的营养物质磷不可避免地进入到了水环境中,引起水生生态系统中藻类及其他浮游生物迅速繁殖、过度生长,到达一定阶段被分解,水体溶解氧量开始下降进而被耗竭,水质恶化,导致水体富营养化。为了预防和控制水体富营养化的发生,实施对磷酸盐的有效检测迫在眉睫。到目前为止,已有多种用于有效鉴别和测定磷酸盐方法的文献报道,但是方法通常需要昂贵的仪器设备、耗时、冗长的样品预处理以及需要具有专业知识的操作人员,这就使得这些方法对于常规的分析检测不能有效实施。相比之下,基于荧光的检测方法由于具有高效、响应速度快、成本低廉、灵敏度高以及操作简单等优点,引起了人们的极大关注。为了满足日益增长的对水和

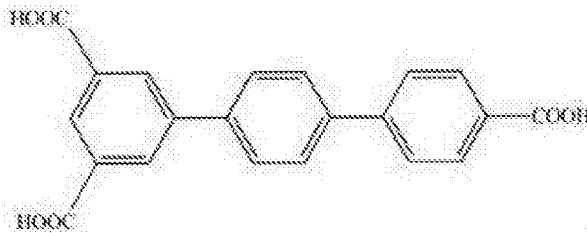
生物液体中磷酸盐的检测需求,开发一种基于自校正的比率型双发射荧光Ln-MOF探针材料,实现对磷酸盐的灵敏、简便和高效的检测方法显得尤为重要。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种基于双发射镧系铈金属有机骨架材料及其制备方法与应用。利用简单的溶剂热法合成出具有独特荧光性能的金属有机骨架材料,发展为一种自校正的比率型双发射荧光探针,用于高灵敏性、高选择性地检测磷酸根离子,并且检测过程中随着加入的磷酸根离子含量的增加,在紫外灯照射下呈现出易被肉眼观察到的从粉红色到紫色的明显的颜色变化,使得检测过程变得更加方便、实用。

[0007] 本发明的技术目的通过下述技术方案予以实现:

一种双发射镧系铈金属有机骨架材料,其化学通式为: $[Eu_2(L)_2(H_2O)_2(DMF)_2]$, L为三联苯-3,4'',5-三羧酸,作为配体,其结构为:



本发明进一步公开了双发射镧系铈金属有机骨架材料结构的晶体,该晶体结构属单斜晶系,采用石墨单色器的Mo-K α 辐射($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)作为衍射光源,用 ω - θ 扫描方式收集衍射点,晶体结构运用SHELXS-97和SHELXL-97程序用直接法解出,并使用全矩阵最小二乘法修正。详细的晶体学数据如下:

分子式 \circ	$C_{45}H_{35}Eu_2NO_{16}$
分子量 \circ	1149.66 \circ
晶系 \circ	Monoclinic \circ
空间群 \circ	$C2/c$
边长 $a / \text{\AA}$ \circ	33.0877(8) \circ
边长 $b / \text{\AA}$ \circ	13.6008(4) \circ
边长 $c / \text{\AA}$ \circ	14.1080(3) \circ
角度 $\alpha / ^\circ$ \circ	90 \circ
角度 $\beta / ^\circ$ \circ	102.249(2) \circ
角度 $\gamma / ^\circ$ \circ	90 \circ
体积 $V / \text{\AA}^3$ \circ	6204.3(3) \circ
单胞中的分子个数 \circ	4 \circ
密度 $g \cdot cm^{-3}$ \circ	1.231 \circ
吸收系数 mm^{-1} \circ	14.779 \circ
权重因子 \circ	1.043 \circ
衍射点的一致性因子 $R_1 [I > 2\sigma(I)]$ \circ	0.0472 \circ
衍射点的一致性因子 wR_2 \circ	0.1081 \circ

本发明更进一步公开了双发射镧系钨金属有机骨架材料的制备方法,其特征在于按如下的步骤进行:

(1)将摩尔比为1:1的Eu(Ac)₃·4H₂O与三联苯-3,4'',5-三羧酸混合,然后在去离子水和DMF混合溶液中搅拌0.5-1小时,然后加入5 μL,2 mol/L的HNO₃;

(2)将所得溶液转移到具有聚四氟乙烯内胆的不锈钢高压反应釜中,在120-150℃条件下加热48-50小时,经过20-25小时的降温冷却至23-25℃,可以得到无色块状晶体。

[0008] 本发明同时也公开了双发射镧系钨金属有机骨架材料以及金属有机骨架材料结构晶体在选择性检测阴离子方面的应用;所述的阴离子指的是:磷酸根离子。实验结果显示:当使用金属有机骨架材料用于检测时,只有PO₄³⁻的加入导致了体系显著的荧光变化,而其它阴离子加入后体系的荧光响应没有明显变化,表明该方法具有良好的选择性,实现了金属有机骨架材料对PO₄³⁻的特异性识别。

[0009] 本发明更加详细的描述如下:

本发明利用Eu₂O₂簇作为无机节点,刚性不对称三羧酸配体三联苯-3,4'',5-三羧酸(H₃L)作为有机桥联接配体,在一定的温度条件下,利用简便的一锅法溶剂热技术合成了一种具有三维结构的基于金属簇的纳米多孔双发射镧系发光金属有机骨架材料[Eu₂(L)₂(H₂O)₂(DMF)₂]。

[0010] 本发明基于双发射的镧系钨金属有机骨架材料的磷酸根离子的比率型检测方法,按如下步骤进行:

1)将称取的双发射镧系金属有机骨架材料均匀分散在水溶液中,作为检测体系,在250 nm激发波长激发下分别记录368 nm和614 nm处的荧光发射光谱。

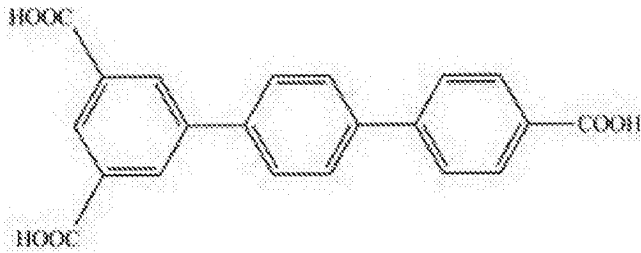
[0011] 2)向配制好的金属有机骨架材料的悬浮液中加入目标物磷酸根离子静置以确保磷酸根离子与金属有机骨架材料充分作用,同时考察368 nm和614 nm处的荧光发射强度的变化情况,通过两个不同波长下荧光强度的比值与加入的磷酸根离子的浓度进行线性拟合得到线性方程,以指导样品中磷酸根离子含量的检测。

[0012] 将不同浓度的磷酸根离子溶液加入到具有双发射的金属有机骨架材料探针悬浮液中,614 nm处的荧光强度与368 nm处的荧光强度比(I₆₁₄/I₃₆₈)与0.1-15 μmol/L浓度范围内磷酸根离子的浓度呈良好的线性关系,线性相关系数R²=0.990,线性方程为:I₆₁₄/I₃₆₈ = 0.609 - 0.026C, C 是以μmol/L表示的磷酸根离子的浓度,实现对磷酸根离子自校正的比率型荧光检测。

[0013] 在测试过程中,向金属有机骨架材料的悬浮溶液中加入待测物,利用涡旋混合器混合均匀,静置30-60 min以使其作用完全,优选40-45 min即可。

[0014] 在测试过程中,将配置的一系列的阴离子盐溶液如PO₄³⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、SCN⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻等加入到金属有机骨架材料的悬浮溶液中进行荧光测试,考察其选择性识别能力。

[0015] 本发明所采用的金属有机骨架材料是一种具有双荧光发射性能的镧系钨金属有机骨架材料,该晶体结构属单斜晶系,C2/c空间群。其化学通式为:[Eu₂(L)₂(H₂O)₂(DMF)₂], L为三联苯-3,4'',5-三羧酸,作为配体,其结构为:



其基本单元包含两个晶体学独立的 Eu^{III} 离子(Eu1 和 Eu1A)、两个完整的去质子化的 L^{3-} 配体(三个羧基均失去活泼氢)、两个末端配位的DMF分子和两个末端配位的水分子(O7 和 O7A)，去质子化的 L^{3-} 配体采用 $\mu^7-\eta^1, \eta^1, \eta^2, \eta^1, \eta^1, \eta^1$ 配位模式。所有的中心 Eu^{III} 离子采用九配位的几何结构进行配位,通过与五个 L^{3-} 配体的中羧基的七个氧原子(O1 、 O2 、 O3 、 O4 、 O4A 、 O5 、 O6)，一个末端配位的DMF中的氧原子(O8)和一个末端配位的水分子中的氧原子(O7)进行配位。

[0016] 主要晶体学数据列于下表所示:

分子式 [⊙]	$\text{C}_{45}\text{H}_{33}\text{Eu}_2\text{NO}_{15}$ [⊙]
分子量 [⊙]	1149.66 [⊙]
晶系 [⊙]	Monoclinic [⊙]
空间群 [⊙]	C2/c [⊙]
边长 $a / \text{Å}$ [⊙]	33.0877(8) [⊙]
边长 $b / \text{Å}$ [⊙]	13.6008(4) [⊙]
边长 $c / \text{Å}$ [⊙]	14.1080(3) [⊙]
角度 $\alpha / ^\circ$ [⊙]	90 [⊙]
角度 $\beta / ^\circ$ [⊙]	102.249(2) [⊙]
角度 $\gamma / ^\circ$ [⊙]	90 [⊙]
体积 $V / \text{Å}^3$ [⊙]	6204.3(3) [⊙]
单胞中的分子个数 [⊙]	4 [⊙]
密度 g cm^{-3} [⊙]	1.231 [⊙]
吸收系数 mm^{-1} [⊙]	14.779 [⊙]
权重因子 [⊙]	1.043 [⊙]
衍射点的一致性因子 $R_1 [I > 2\sigma(I)]$ [⊙]	0.0472 [⊙]
衍射点的一致性因子 wR_2 [⊙]	0.1081 [⊙]

该金属有机骨架材料中相邻的 Eu^{III} 离子通过羧基相连形成二核的 Eu_2O_2 簇,这些二核的 Eu_2O_2 簇通过三联苯基团进一步连接形成具有一维孔道结构($9.168(1) \text{ Å} \times 19.352(7) \text{ Å}$)的三维微孔框架结构,如附图2所示。经PLATON程序计算分析,结构中大约有36.2%的晶体体积可容纳客体分子(2246.3 Å^3 为潜在溶剂区)。部分键长和键角数据如下表所示:

[Eu ₂ (L) ₂ (H ₂ O) ₂ (DMF) ₂] ⁿ			
Eu(1)-O(1) ^o	2.393(3) 纳米 ^o	Eu(1)-O(3) ^o	2.447(3) 纳米 ^o
Eu(1)-O(4) ^o	2.368(3) 纳米 ^o	Eu(1)-O(7) ^o	2.461(4) 纳米 ^o
Eu(1)-O(2) ^o	2.388(3) 纳米 ^o	Eu(1)-O(5) ^o	2.531(3) 纳米 ^o
Eu(1)-O(6) ^o	2.435(3) 纳米 ^o	Eu(1)-O(7) ^o	2.461(4) 纳米 ^o
O(1)-Eu(1)	72.78(12) 角度 ^o	O(1)-Eu(1)-O(4) ^o	68.85(9) 角度 ^o
O(1)-Eu(1)	70.65(11) 角度 ^o	O(1)-Eu(1)-O(6) ^o	80.19(12) 角度 ^o
O(1)-Eu(1)	137.54(14) 角度 ^o	O(3)-Eu(1)-O(8) ^o	135.5(2) 角度 ^o
O(2)-Eu(1)	91.58(11) 角度 ^o	O(2)-Eu(1)-O(4) ^o	67.86(9) 角度 ^o
O(2)-Eu(1)	142.70(11) 角度 ^o	O(2)-Eu(1)-O(6) ^o	142.01(13) 角度 ^o
O(2)-Eu(1)	71.48(12) 角度 ^o	O(2)-Eu(1)-O(8) ^o	75.9(2) 角度 ^o
O(3)-Eu(1)	50.53(9) 角度 ^o	O(3)-Eu(1)-O(5) ^o	125.36(10) 角度 ^o
O(3)-Eu(1)	73.24(15) 角度 ^o	O(3)-Eu(1)-O(8) ^o	143.5(6) 角度 ^o
O(4)-Eu(1)	82.65(10) 角度 ^o	O(4)-Eu(1)-O(6) ^o	133.78(11) 角度 ^o
O(4)-Eu(1)	147.06(12) 角度 ^o	O(4)-Eu(1)-O(8) ^o	81.9(4) 角度 ^o
O(5)-Eu(1)	52.32(11) 角度 ^o	O(6)-Eu(1)-O(7) ^o	70.91(13) 角度 ^o
O(6)-Eu(1)	91.6(7) 角度 ^o	O(7)-Eu(1)-O(8) ^o	76.0(4) 角度 ^o

本发明的有益效果是：本发明公开的镧系钪金属有机骨架材料具有独特的双荧光发射性能，可实现对磷酸根离子的高选择性、高灵敏性的比率型检测，检测方法具有操作简单、检测过程可视、检出限低等特点，具有较好的潜在应用价值。

附图说明

[0017] 图1是本发明制备的金属有机骨架材料的基本结构单元图；

图2是本发明制备的金属有机骨架材料的三维孔道结构图，沿晶轴a轴可观察到具有 9.168(1) Å × 19.352(7) Å 的一维纳米多孔通道；

图3是本发明制备的金属有机骨架材料的紫外可见吸收光谱图和荧光发射光谱图；

图4是本发明制备的金属有机骨架材料在不同波长的激发光激发下的荧光发射图；

图5是不同的阴离子对本发明制备的金属有机骨架材料荧光强度的影响柱状图；

图6是不同的浓度的磷酸根离子加入到对本发明制备的金属有机骨架材料悬浊液中荧光发射光谱图；

图7是本发明中使用金属有机骨架材料检测磷酸根离子线性拟合图，在一定的浓度范围内反应体系中磷酸根离子的浓度与荧光响应 (I₆₁₄/I₃₆₈) 呈良好的线性关系。

具体实施方式

[0018] 下面通过具体的实施方案叙述本发明。除非特别说明，本发明中所用的技术手段均为本领域技术人员所公知的方法。另外，实施方案应理解为说明性的，而非限制本发明的范围，本发明的实质和范围仅由权利要求书所限定。对于本领域技术人员而言，在不背离本发明实质和范围的前提下，对这些实施方案中的物料成分和用量进行的各种改变或改动也属于本发明的保护范围。

[0019] 下述实施例中所使用的试剂为分析纯,高纯水购自杭州娃哈哈纯净水有限公司,四水合醋酸铈($\text{Eu}(\text{Ac})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、三联苯-3,4'',5-三羧酸(H_3L)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、硝酸、乙醚购自百灵威试剂公司,所需的阴离子盐均购于天津市光复精细化工研究所。

[0020] 实施例1

双发射的镧系铈金属有机骨架材料的合成与表征

将20.04 mg,0.05 mmol/L的 $\text{Eu}(\text{Ac})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与8.7 mg,0.05 mmol/L的三联苯-3,4'',5-三羧酸混合物在2 mL去离子水和4 mL的DMF 混合溶液中搅拌0.5小时,然后加入5 μL ,2 mol/L的 HNO_3 。随后,将所得溶液转移到具有聚四氟乙烯内胆的不锈钢高压反应釜中,在120 $^\circ\text{C}$ 条件下加热48小时,经过20小时的降温冷却至25 $^\circ\text{C}$,可以得到无色块状晶体,用去离子水和乙醚洗涤数次。基于配体 H_3L 的产率为:39%。 $\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{Eu}_2\text{NO}_{16}$ 的元素分析理论值(%)为:C 47.01,H 3.07,N 1.22;实测值(%)为:C 47.31,H 3.29,N 1.38;表明元素组成基本与理论值一致。

[0021] 将上述制备得到的金属有机骨架进行结构和性质表征:

晶体结构测定使用BRUKER SMART 1000 CCD型X-射线单晶衍射仪,采用石墨单色器的Mo-K α 辐射($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)作为衍射光源,用 ω - θ 扫描方式收集衍射点,晶体结构运用SHELXS-97和SHELXL-97程序用直接法解出,并使用全矩阵最小二乘法修正。详细的晶体学数据如表1所示。

[0022] 表1 金属有机骨架材料的晶体学数据

分子式 $^{\circ}$	$\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{Eu}_2\text{NO}_{16}$ $^{\circ}$
分子量 $^{\circ}$	1149.66 $^{\circ}$
晶系 $^{\circ}$	Monoclinic $^{\circ}$
空间群 $^{\circ}$	$\text{C}2/c$ $^{\circ}$
边长 $a / \text{\AA}$ $^{\circ}$	33.0877(8) $^{\circ}$
边长 $b / \text{\AA}$ $^{\circ}$	13.6008(4) $^{\circ}$
边长 $c / \text{\AA}$ $^{\circ}$	14.1080(3) $^{\circ}$
角度 $\alpha / ^{\circ}$ $^{\circ}$	90 $^{\circ}$
角度 $\beta / ^{\circ}$ $^{\circ}$	102.249(2) $^{\circ}$
角度 $\gamma / ^{\circ}$ $^{\circ}$	90 $^{\circ}$
体积 $V / \text{\AA}^3$ $^{\circ}$	6204.3(3) $^{\circ}$
单胞中的分子个数 $^{\circ}$	4 $^{\circ}$
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ $^{\circ}$	1.231 $^{\circ}$
吸收系数/ mm^{-1} $^{\circ}$	14.779 $^{\circ}$
权重因子 $^{\circ}$	1.043 $^{\circ}$
衍射点的一致性因子 $R_1 [I > 2\sigma(I)]$ $^{\circ}$	0.0472 $^{\circ}$
衍射点的一致性因子 wR_2 $^{\circ}$	0.1081 $^{\circ}$

如附图1所示,本发明所采用的金属有机骨架材料的晶体结构属单斜晶系, $\text{C}2/c$ 空间群。其基本单元包含两个晶体学独立的 Eu^{III} 离子($\text{Eu}1$ 和 $\text{Eu}1\text{A}$)、两个完整的去质子化的 L^3 配

体(三个羧基均失去活泼氢)、两个末端配位的DMF分子和两个末端配位的水分子(O7和O7A),去质子化的 L^{3-} 配体采用 $\mu_7-\eta_1, \eta_1, \eta_2, \eta_1, \eta_1, \eta_1$ 配位模式。所有的中心 Eu^{III} 离子采用九配位的几何结构进行配位,通过与五个 L^{3-} 配体的中羧基的七个氧原子(O1、O2、O3、O4、O4A、O5、O6),一个末端配位的DMF中的氧原子(O8)和一个末端配位的水分子中的氧原子(O7)进行配位。相邻的 Eu^{III} 离子通过羧基相连形成二核的 Eu_2O_2 簇,这些二核的 Eu_2O_2 簇通过三联苯基团进一步连接形成具有一维孔道结构($9.168(1) \text{ \AA} \times 19.352(7) \text{ \AA}$)的三维微孔框架结构,如附图2所示。经PLATON程序计算分析,结构中大约有36.2%的晶体体积可容纳客体分子(2246.3 \AA^3 为潜在溶剂区)。部分键长和键角数据如表2所示。

[0023] 表2 金属有机骨架材料的部分键长和键角

[Eu ₂ (L) ₂ (H ₂ O) ₂ (DMF) ₂] ⁿ			
Eu(1)-O(1) ^o	2.393(3) 纳米 ^o	Eu(1)-O(3) ^o	2.447(3) 纳米 ^o
Eu(1)-O(4) ^o	2.368(3) 纳米 ^o	Eu(1)-O(7) ^o	2.461(4) 纳米 ^o
Eu(1)-O(2) ^o	2.388(3) 纳米 ^o	Eu(1)-O(5) ^o	2.531(3) 纳米 ^o
Eu(1)-O(6) ^o	2.435(3) 纳米 ^o	Eu(1)-O(7) ^o	2.461(4) 纳米 ^o
O(1)-Eu(1)-O(3) ^o	72.78(12) 角度 ^o	O(1)-Eu(1)-O(4) ^o	68.85(9) 角度 ^o
O(1)-Eu(1)-O(5) ^o	70.65(11) 角度 ^o	O(1)-Eu(1)-O(6) ^o	80.19(12) 角度 ^o
O(1)-Eu(1)-O(7) ^o	137.54(14) 角度 ^o	O(3)-Eu(1)-O(8) ^o	135.5(2) 角度 ^o
O(2)-Eu(1)-O(3) ^o	91.58(11) 角度 ^o	O(2)-Eu(1)-O(4) ^o	67.86(9) 角度 ^o
O(2)-Eu(1)-O(5) ^o	142.70(11) 角度 ^o	O(2)-Eu(1)-O(6) ^o	142.01(13) 角度 ^o
O(2)-Eu(1)-O(7) ^o	71.48(12) 角度 ^o	O(2)-Eu(1)-O(8) ^o	75.9(2) 角度 ^o
O(3)-Eu(1)-O(4) ^o	50.53(9) 角度 ^o	O(3)-Eu(1)-O(5) ^o	125.36(10) 角度 ^o
O(3)-Eu(1)-O(7) ^o	73.24(15) 角度 ^o	O(3)-Eu(1)-O(8) ^o	143.5(6) 角度 ^o
O(4)-Eu(1)-O(5) ^o	82.65(10) 角度 ^o	O(4)-Eu(1)-O(6) ^o	133.78(11) 角度 ^o
O(4)-Eu(1)-O(7) ^o	147.06(12) 角度 ^o	O(4)-Eu(1)-O(8) ^o	81.9(4) 角度 ^o
O(5)-Eu(1)-O(6) ^o	52.32(11) 角度 ^o	O(6)-Eu(1)-O(7) ^o	70.91(13) 角度 ^o
O(6)-Eu(1)-O(8) ^o	91.6(7) 角度 ^o	O(7)-Eu(1)-O(8) ^o	76.0(4) 角度 ^o

实施例2

使用的金属有机骨架材料的紫外吸收光谱和荧光发射光谱的测定

将上述实施例1制备所得的金属有机骨架材料分散到水溶液中,对材料的紫外可见吸收光谱和荧光发射光谱进行测试,如附图3所示,在金属有机骨架材料的紫外可见吸收光谱中320 nm处具有较宽吸收峰,归因于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。在激发光激发下,金属有机骨架材料在368 nm和592-698 nm处呈现出基于配体和 Eu^{3+} 的尖锐特征发射。在592-698 nm范围内的光谱发射带中,最大发射位于614 nm处,归属为 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的电子跃迁,侧峰分别位于592 nm (${}^6D_0 \rightarrow {}^7F_1$)、650 nm (${}^6D_0 \rightarrow {}^7F_3$)和698 nm (${}^6D_0 \rightarrow {}^7F_4$)处。为了发展成一种具有比率型检测的探针材料,采用368 nm和614 nm处的荧光强度实现对分析物的定量分析。

[0024] 实施例3

不同激发波长下金属有机骨架材料的荧光发射情况

将实施例1制备所得的金属有机骨架材料分散到水溶液中,在不同激发波长激发下测试其荧光发射情况,如附图4所示,当激发波长在245 nm-275 nm范围内发生变化时,368 nm

波长处的荧光发射强度逐渐增加,与此同时614 nm波长处的荧光发射强度逐渐降低。可通过改变激发波长对材料的荧光发射情况进行调控以达到所需目的。考虑到在250 nm激发时368 nm波长处和614 nm波长处的双发射强度具有可比性,优选250 nm作为测试体系的激发波长用于后续实验。

[0025] 实施例4

基于金属有机骨架材料作为荧光探针选择性检测阴离子

以实施例1制备的金属有机骨架材料作为荧光探针对不同阴离子进行选择性的检测,具体方法如下:

称取实施例1制备的金属有机骨架材料,加入高纯水中配制成浓度为200 mg/L的悬液。分别移取1700 μL 探针溶液分散到不同的离心管中。随后将100 μL 浓度为0.4 mmol/L的不同阴离子盐溶液 PO_4^{3-} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等加入到金属有机骨架材料的悬浮溶液中,加入高纯水定容至4 mL,混合均匀,静置待反应体系稳定后,进行荧光测试,考察其选择性识别能力,所得结果绘制成柱状图如附图5所示,考察不同阴离子对对探针材料的荧光响应(I_{614}/I_{368})的影响。正如预期的那样,只有 PO_4^{3-} 的加入导致了体系显著的荧光变化,而其它阴离子加入后体系的荧光响应没有明显变化,表明该方法具有良好的选择性,实现了金属有机骨架材料对 PO_4^{3-} 的特异性识别。

[0026] 实施例5

基于金属有机骨架材料作为比率型荧光探针检测磷酸根离子

为了考察不同浓度的磷酸根离子溶液对体系荧光强度的影响,将不同浓度的磷酸根离子溶液加入加到上述实施例中配制的具有双发射的荧光探针悬浮液中,混合均匀后,待体系稳定后进行荧光测试,得到的结果如附图6所示。由附图6可知随着磷酸根离子溶液浓度的增加368 nm和614 nm处的荧光强度分别呈现出逐渐增加和逐渐减小的趋势。并且如附图6插图所示,检测过程中随着加入的磷酸根离子含量的增加,在紫外灯照射下呈现出易被肉眼观察到的从粉红色到紫色的明显的颜色变化,实现了肉眼可视检测,体现了材料的实用性,有利于今后推广。随后,考察614 nm处的荧光强度与368 nm处的荧光强度比(I_{614}/I_{368})与磷酸根离子浓度的关系,结果如附图7所示,在一定的浓度范围0.1-15 $\mu\text{mol/L}$ 内, I_{614}/I_{368} 与磷酸根离子的浓度呈良好的线性关系,线性相关系数 $R^2=0.990$,线性方程为: $I_{614}/I_{368} = 0.609 - 0.026C$,C是以 $\mu\text{mol/L}$ 表示的磷酸根离子的浓度,实现了对磷酸根离子自校正的比率型荧光检测。

[0027] 上述方法的分析特征量如下表3所示,说明本方法具有较宽的线性范围和较低的检出限,结果令人满意。

[0028] 表3金属有机骨架材料检测 PO_4^{3-} 的分析特征量

最低检出限 ($3s$) / $\mu\text{mol/L}$	0.052
线性范围 ($\mu\text{mol/L}$)	0.1-15
线性方程	$I_{814}/I_{368} = 0.609 - 0.026C$
线性相关系数 (R^2)	0.990

以上对本发明做了示例性的描述,应该说明的是,在不脱离本发明的核心的情况下,任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。

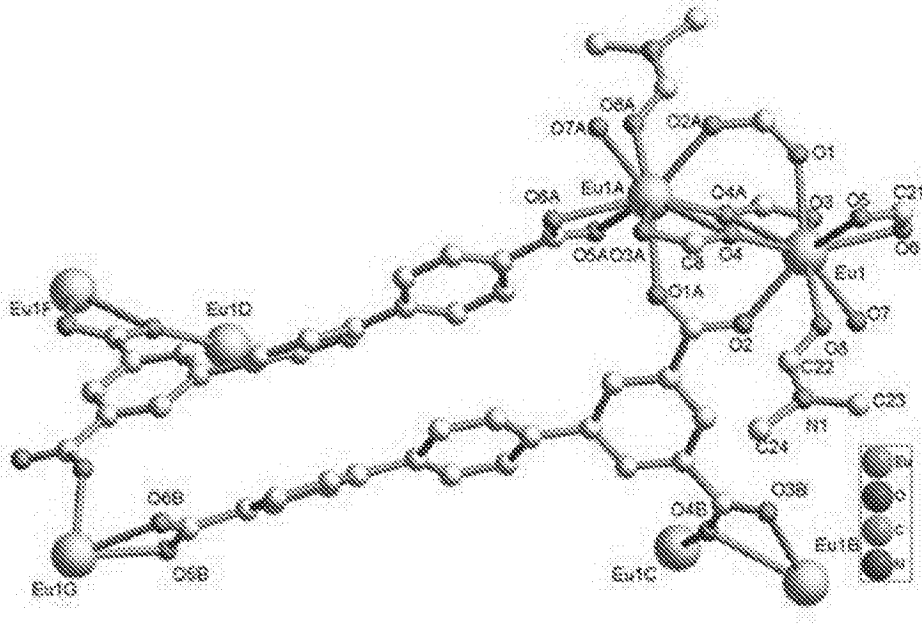


图1

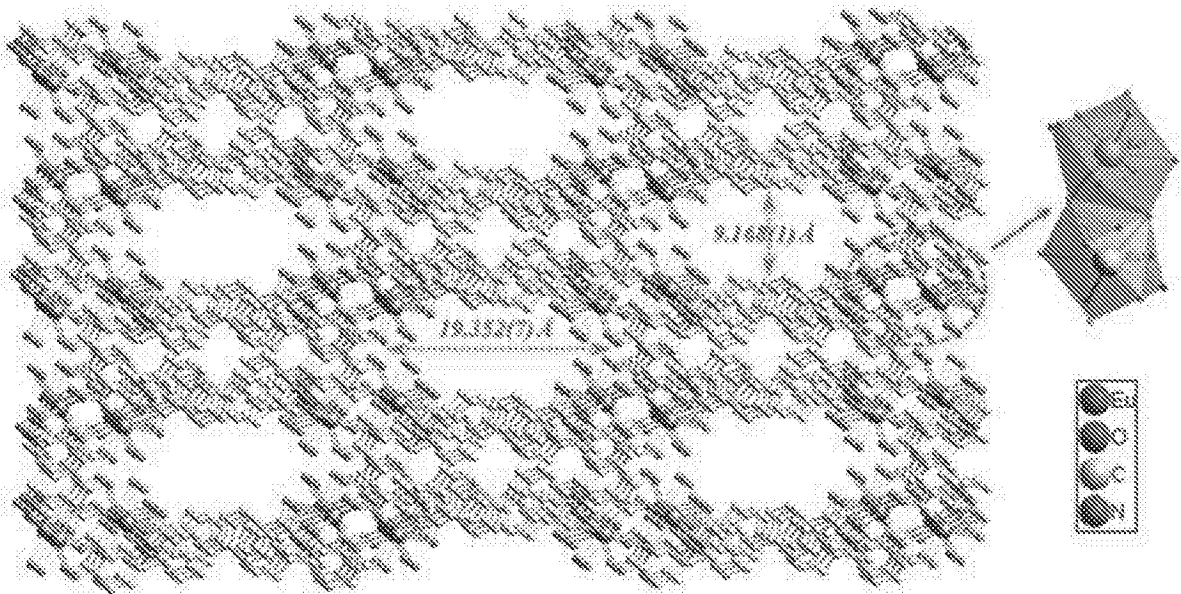


图2

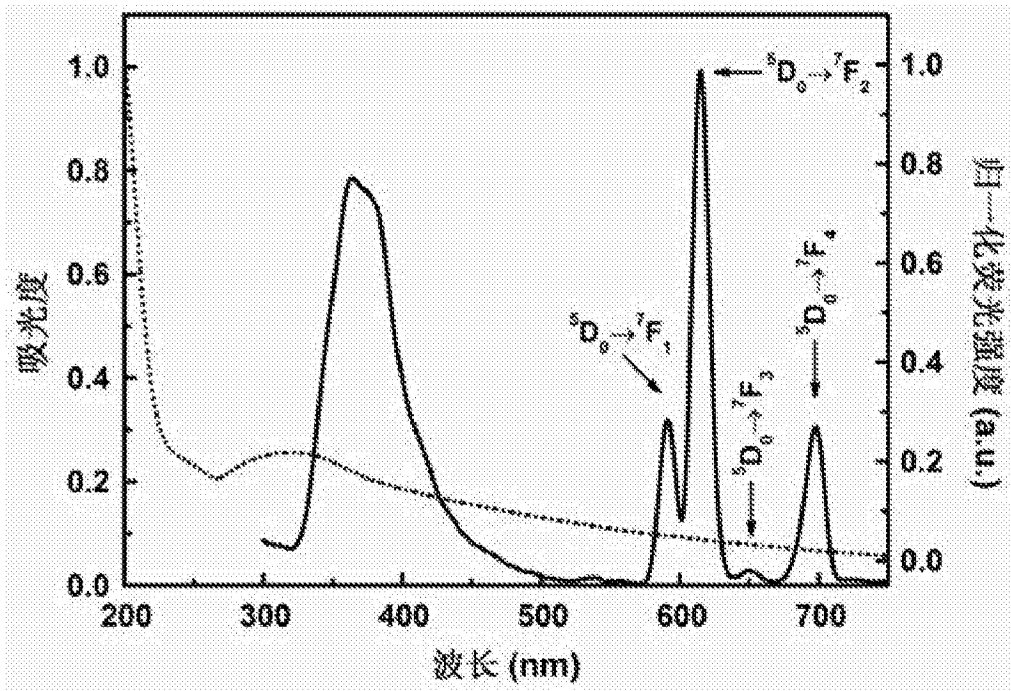


图3

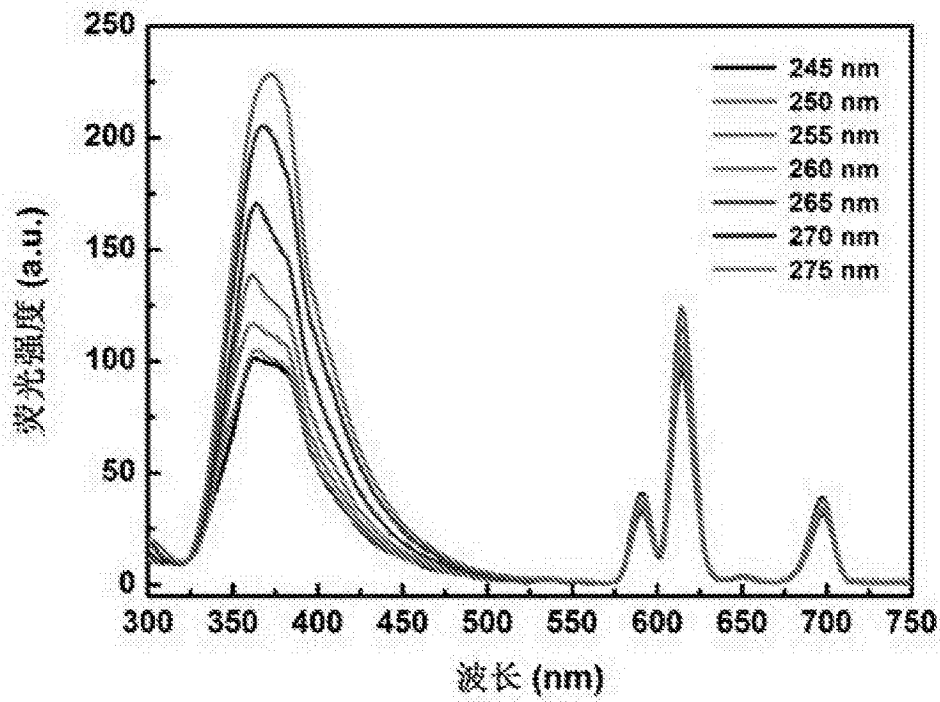


图4

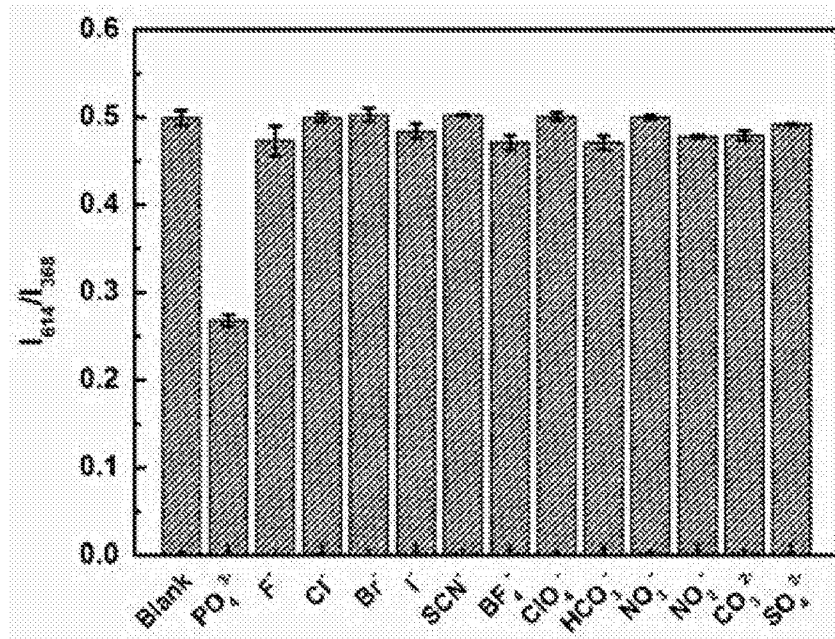


图5

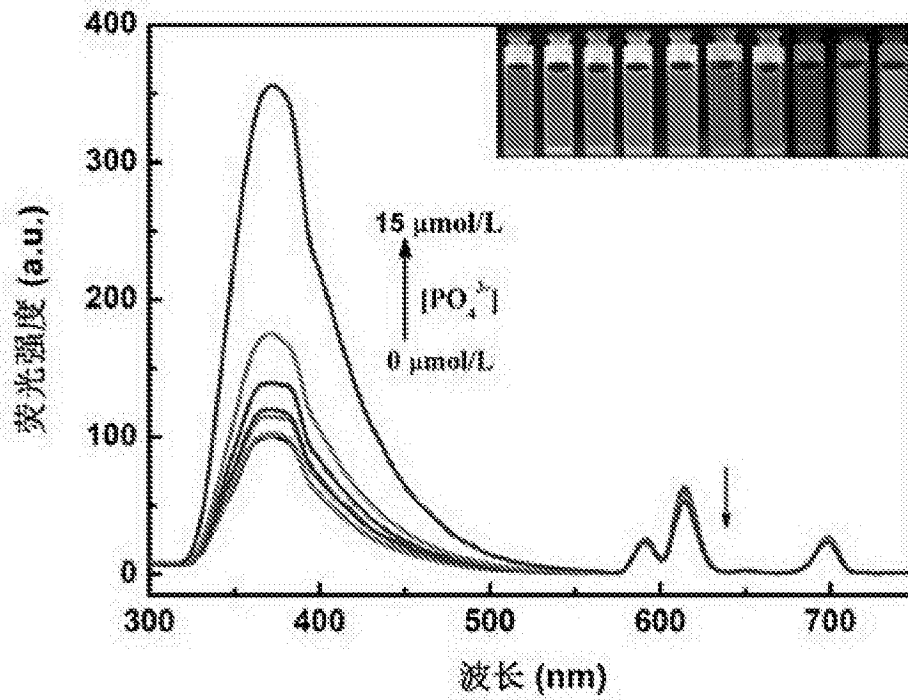


图6

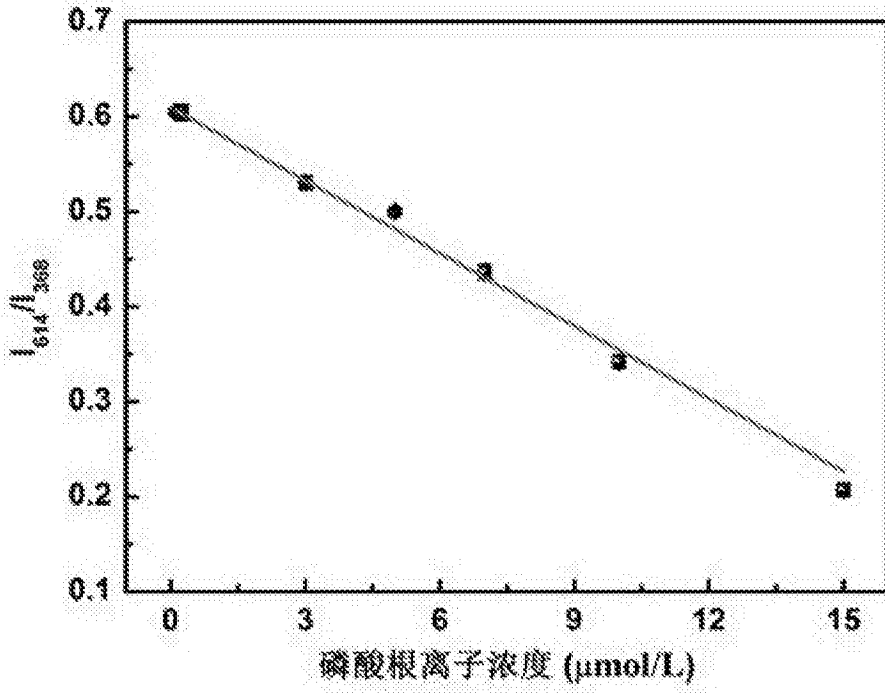


图7