



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104673277 B

(45)授权公告日 2017.07.14

(21)申请号 201510079825.1

C07C 15/38(2006.01)

(22)申请日 2015.02.13

C07C 1/32(2006.01)

G01N 21/64(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104673277 A

(43)申请公布日 2015.06.03

(73)专利权人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路3888号

(72)发明人 李斌 马和平

(74)专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所(普通合伙) 22210

代理人 李外

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

(56)对比文件

Nannan Sang等.Highly sensitive and selective detection of 2,4,6-trinitrophenol using covalent-organic polymer luminescent probes.《J. Mater. Chem. A》.2014,第3卷92-96.

审查员 陈雅清

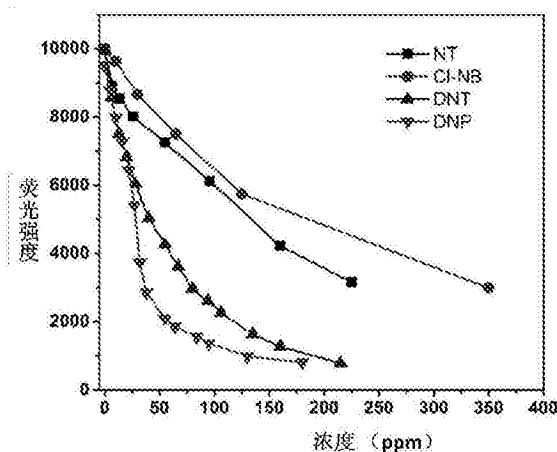
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料及其制备方法,属于发光材料领域。解决现有的用于爆炸物检测的材料对湿度比较敏感的问题。该方法以具有刚性的单体为核,与对爆炸物有响应的单体偶联,制备了对硝基爆炸物有响应的核壳结构发光有机多孔材料,该有机多孔材料根据单体比例的不同,得到的材料的发射波长可以从400纳米到535纳米调节,本发明的核壳结构发光有机多孔材料能够对环境中的爆炸物分子进行富集,提高其检测限;同时,通过对核壳厚度的调节,可以制备对不同爆炸物响应能力不同的发光核壳结构材料。



1. 一种用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料,其特征在于,

所述的用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料的制备方法,包括如下步骤:

步骤一:在反应容器中加入1,3,5(4-溴苯)基苯、对苯二硼酸、四三苯基磷钡、碳酸钾和N,N-二甲基甲酰胺,在75-150℃下反应,得到反应溶液;所述的1,3,5(4-溴苯)基苯和对苯二硼酸的摩尔比为1:(2-3);

步骤二:在步骤一的反应溶液中加入1-溴苊、四三苯基磷钡和碳酸钾反应,得到用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料;所述的对苯二硼酸和1-溴苊的摩尔比为(2-3):1。

2. 根据权利要求1所述的一种用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料,其特征在于,所述的步骤二的反应温度为120℃,反应时间为1-5天。

用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于发光材料领域,具体涉及用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料及其制备方法。

技术背景

[0002] 近年来,恐怖爆炸事件在世界各地频频发生。利用各类炸药爆炸产生巨大的破坏力和杀伤力,造成大量的人员伤亡和财产损失,是国内外恐怖分子和极端刑事犯罪分子所采用的重要手段之一。为了把恐怖爆炸活动遏制在萌芽状态,各国政府组织把目光投在依靠物理、化学等科技手段对各类高能量密度爆炸物的探测和识别上。自美国“911事件”以后,国外对这一领域进行了大量深入的研究。我国在此方面的研究起步较晚,与国外比还有很大的差距。但随着近几年来我国境内一些暴力恐怖主义势力活动的加剧,对涉及公共安全的场所和可疑区域进行安检已经成为一种趋势。因此,开发高灵敏度、高可靠性的爆炸物探测和识别技术,对保障社会安定,维护公共安全有着重要的现实意义。

[0003] 痕量探测技术是通过爆炸物的痕迹和挥发气体进行取样检测,即可知道周围环境中是否有爆炸物分子。随着恐怖活动隐蔽性的增加,广泛的利用痕量探测技术对大范围的公共场所和可疑区域进行爆炸物检测,对震慑犯罪活动,把危险遏制在萌芽状态具有十分重要的意义。因此,我们急需发展具有自主知识产权的痕量爆炸物探测技术。

[0004] 荧光传感技术利用荧光探针与被检物质发生特异性结合前后光谱性质发生的变化来选择性检测目标分子,它具有灵敏度高、选择性好、操作简单、容易小型化集成等优点。

[0005] 有机多孔材料(COFs、PAFs、CTFs和CMPs等)是一类由纯有机单元通过共价键构建的纳米孔材料。由于有机多孔材料具有高的比表面积、优良的物理化学稳定性、低的骨架密度大量可修饰的有机官能团,它已经成为纳米孔材料研究的前沿。通过选择不同的反应单体和不同的反应类型,已经可以实现共轭微孔聚合物材料的在较宽范围内的发射波长调节。有机多孔材料材料由纯的有机单元连接而成,具有优良的物理和化学稳定性,而且长期暴露在潮湿的气氛中依然保持稳定。利用发光的多孔有机材料既能够实现对环境中极微量的爆炸物分子的富集,同时也能够利用爆炸物缺电子结构对其进行检测,基于以上考虑,本发明设计合成了具有核壳结构的发光有机多孔材料用于爆炸物检测。

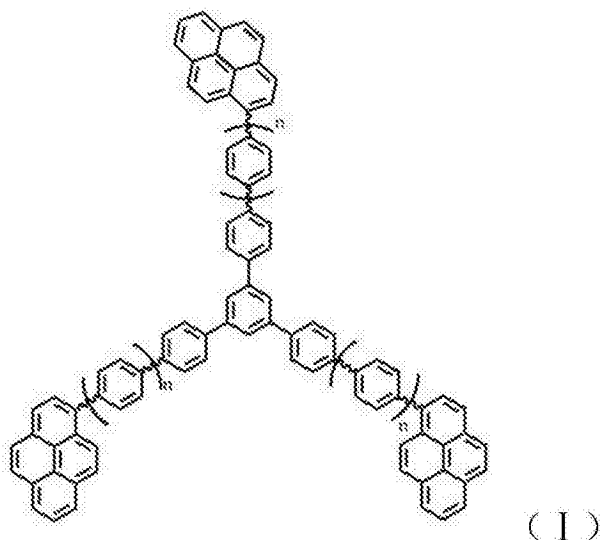
[0006] 文献(Angew.Chem., Int.Ed., 2009, 48, 2334-2338)报道了金属有机骨架多孔材料用于爆炸物的检测,但是这类材料由于是由配位键连接,对湿度比较敏感。

发明内容

[0007] 本发明的目的是为了解决现有的用于爆炸物检测的材料对湿度比较敏感的问题,而提供一种用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料及其制备方法。

[0008] 本发明首先提供一种用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料,其结构式(I)所示:

[0009]

[0010] 式(I)中, $n=0-5$ 。

[0011] 本发明还提供一种用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料的制备方法,包括如下步骤:

[0012] 步骤一:在反应容器中加入1,3,5(4-溴苯)基苯、对苯二硼酸、四三苯基磷钯、碳酸钾和N,N-二甲基甲酰胺,在75-150℃下反应,得到反应溶液;

[0013] 步骤二:在步骤一的反应溶液中加入1-溴萘、四三苯基磷钯和碳酸钾反应,得到用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料。

[0014] 优选的是,所述的1,3,5(4-溴苯)基苯和对苯二硼酸的摩尔比为1:(2-3)。

[0015] 优选的是,所述的对苯二硼酸和1-溴萘的摩尔比为(2-3):1。

[0016] 优选的是,所述的步骤二的反应温度为120℃,反应时间为1-5天。

[0017] 本发明的有益效果

[0018] 本发明提供一种用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料及其制备方法,该方法以具有刚性的单体为核,与对爆炸物有响应的单体偶联,制备了对硝基爆炸物有响应的核壳结构发光有机多孔材料,该有机多孔材料根据单体比例的不同,得到的材料的发射波长可以从400纳米到535纳米调节,本发明的核壳结构发光有机多孔材料能够对环境中的爆炸物分子进行富集,提高其检测限;同时,通过对核壳厚度的调节,可以制备对不同爆炸物响应能力不同的发光核壳结构材料。

附图说明

[0019] 图1为本发明实施例1制备的核壳有机多孔材料对不同浓度的NT、CI-NB、DNT和DNP的荧光淬灭图;

[0020] 图2为本发明实施例2制备的核壳有机多孔材料对不同含量NT、CI-NB、DNT和DNP的荧光淬灭图;

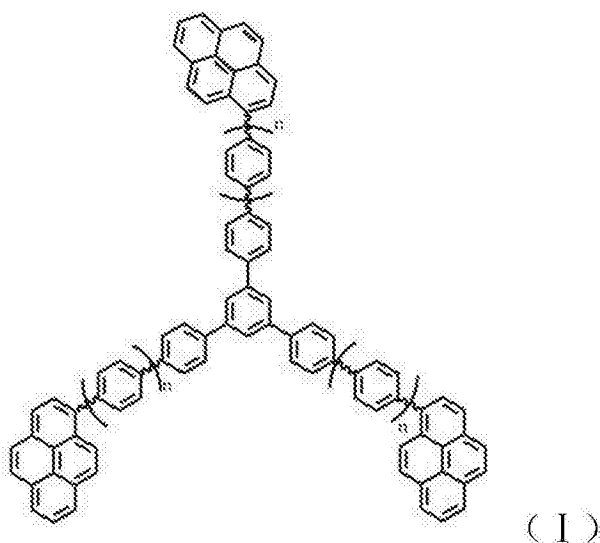
[0021] 图3为本发明实施例3制备的核壳有机多孔材料对不同含量NT、CI-NB、DNT和DNP的荧光淬灭图;

[0022] 图4为本发明实施例4制备的核壳有机多孔材料对不同含量NT、CI-NB、DNT和DNP的荧光淬灭图。

具体实施方式

[0023] 本发明首先提供一种用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料,其结构如式(I)所示:

[0024]



[0025] 式(I)中, $n=0-5$ 。

[0026] 本发明还提供一种用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料的制备方法,包括如下步骤:

[0027] 步骤一:在反应容器中加入1,3,5(4-溴苯)基苯、对苯二硼酸、四三苯基磷钯、碳酸钾和N,N-二甲基甲酰胺,在75-150℃下反应,得到反应溶液;

[0028] 步骤二:在步骤一的反应溶液中加入1-溴萘、四三苯基磷钯和碳酸钾反应,得到用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料。

[0029] 按照本发明,先对发光核进行制备,本发明选取1,3,5(4-溴苯)基苯为单体,通过suzuki偶联反应制备聚苯发光核的结构,通过单体的调节,合成发光核的表面带有能进一步反应的硼酸基团,具体为:在反应容器中加入1,3,5(4-溴苯)基苯和对苯二硼酸,再依次加入四三苯基磷钯、碳酸钾和N,N-二甲基甲酰胺,得到混合溶液,优选用液氮将溶液冻住,抽真空,在反应容器中通入 N_2 将溶液解冻,如此反复冻抽三次,然后在反应容器中通入 N_2 进行保护,将上述混合溶液在75-150℃下反应,得到反应溶液;所述的反应时间优选为12-16小时;所述的1,3,5(4-溴苯)基苯和对苯二硼酸的摩尔比优选为1:(2-3);所述的对苯二硼酸和四三苯基磷钯的质量比优选为1:(0.005-0.05);四三苯基磷钯的质量(mg):碳酸钾的体积(mL)为(0.5-20):(2-20),N,N-二甲基甲酰胺的加入量没有特殊限制,作为溶剂能溶解混合溶解即可。

[0030] 按照本发明,对发光壳进行制备,是以带有官能团的发光核为反应单元,进一步的与对爆炸物有响应的单体进行偶联反应,在发光核的表面制备一层发光壳。具体步骤如下:将上述反应溶液冷却至室温,在上述反应溶液中依次加入1-溴萘、四三苯基磷钯和碳酸钾,优选用液氮将溶液冻住,抽真空,在反应容器中通入 N_2 将溶液解冻,如此反复冻抽三次,然后在反应容器中通入 N_2 进行保护,将上述混合溶液在反应容器中反应,得到的反应物冷却至室温,经抽滤、洗涤和干燥,得到用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料。所述的

反应温度优选为120℃,反应时间为1-5天;所述的对苯二硼酸和1-溴茈的摩尔比优选为(2-3):1。所述的1-溴茈和四三苯基磷钡的质量比优选为1:(0.02-0.4);四三苯基磷钡的质量(mg):碳酸钾的体积(mL)为(0.5-10):(1-15)。

[0031] 下面结合实施例对本发明做进一步的阐述。

[0032] 实施例1

[0033] 发光核的制备:将1,3,5(4-溴苯)基苯1mmol与对苯二硼酸2mmol加入三口瓶装,依次加入四三苯基磷钡20mg,2M碳酸钾溶液2mL,N,N-二甲基甲酰胺溶剂15mL;用液氮将溶液冻住,抽真空,通N₂条件下将溶液解冻,如此反复冻抽三次,然后在反应容器中通入N₂进行保护,将上述溶液在90℃油浴中反应12小时,得到反应溶液;

[0034] 发光壳的制备:将上述反应溶液冷却至室温,N₂条件下向上述溶液中依次加入1-溴茈1mmol,四三苯基磷钡10mg和2M碳酸钾溶液1mL,用液氮将溶液冻住,抽真空,通N₂条件下将溶液解冻,如此反复冻抽三次,然后在反应容器中通入N₂进行保护,将上述混合溶液在120℃下反应3天,得到的反应物冷却至室温,抽滤,留滤饼,将滤饼分别用DMF15mL,THF15mL和甲醇15mL洗涤,如此重复三次,将产物在120度真空干燥12小时,即制得用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料。实施例1制备的有机多孔材料发射波长为455nm。

[0035] 图1为本发明实施例1制备的核壳有机多孔材料对不同浓度的NT、CI-NB、DNT和DNP的荧光淬灭图;从图中可以看出实施例1的材料对DNT和DNP具有很高的检测限,小于5ppm的量就能对其荧光具有明显的淬灭作用。

[0036] 实施例2

[0037] 发光核的制备:将1,3,5(4-溴苯)基苯1mmol与对苯二硼酸3mmol加入三口瓶装,依次加入四三苯基磷钡0.5mg,2M碳酸钾溶液10mL,N,N-二甲基甲酰胺溶剂15mL;用液氮将溶液冻住,抽真空,通N₂条件下将溶液解冻,如此反复冻抽三次,然后在反应容器中通入N₂进行保护,将上述溶液在75℃油浴中反应16小时,得到反应溶液;

[0038] 发光壳的制备:将上述反应溶液冷却至室温,N₂条件下向上述溶液中依次加入1-溴茈1mmol,四三苯基磷钡0.5mg和2M碳酸钾溶液10mL,用液氮将溶液冻住,抽真空,通N₂条件下将溶液解冻,如此反复冻抽三次,然后在反应容器中通入N₂进行保护,将上述混合溶液在120℃下反应1天,得到的反应物冷却至室温,抽滤,留滤饼,将滤饼分别用DMF15mL,THF15mL和甲醇15mL洗涤,如此重复三次,将产物在120度真空干燥12小时,即制得用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料。实施例1制备的有机多孔材料发射波长为456nm。

[0039] 图2为本发明实施例2制备的核壳有机多孔材料对不同含量NT、CI-NB、DNT和DNP的荧光淬灭图;从图中可以看出实施例2制备的材料对DNP具有很好的选择性,其检测限能够提高到3ppm。

[0040] 实施例3

[0041] 发光核的制备:将1,3,5(4-溴苯)基苯1mmol与对苯二硼酸3mmol加入三口瓶装,依次加入四三苯基磷钡0.5mg,2M碳酸钾溶液20mL,N,N-二甲基甲酰胺溶剂20mL;用液氮将溶液冻住,抽真空,通N₂条件下将溶液解冻,如此反复冻抽三次,然后在反应容器中通入N₂进行保护,将上述溶液在150℃油浴中反应14小时,得到反应溶液;

[0042] 发光壳的制备:将上述反应溶液冷却至室温,N₂条件下向上述溶液中依次加入1-溴茈1mmol,四三苯基磷钡0.5mg和2M碳酸钾溶液15mL,用液氮将溶液冻住,抽真空,通N₂条

件下将溶液解冻,如此反复冻抽三次,然后在反应容器中通入 N_2 进行保护,将上述混合溶液在 $120^\circ C$ 下反应5天,得到的反应物冷却至室温,抽滤,留滤饼,将滤饼分别用DMF 15mL, THF 15mL和甲醇15mL洗涤,如此重复三次,将产物在120度真空干燥12小时,即制得用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料。实施例1制备的有机多孔材料发射波长为458nm。

[0043] 图3为本发明实施例3制备的核壳有机多孔材料对不同含量NT、CI-NB、DNT和DNP的荧光淬灭图;从图中可以看出实施例3制备的材料对DNP的检测限为6ppm,同时能够对CI-NB和NT的检测能力较弱。

[0044] 实施例4

[0045] 发光核的制备:将1,3,5(4-溴苯)基苯1mmol与对苯二硼酸2mmol加入三口瓶装,依次加入四三苯基磷钡0.5mg, 2M碳酸钾溶液20mL, N,N-二甲基甲酰胺溶剂20mL;用液氮将溶液冻住,抽真空,通 N_2 条件下将溶液解冻,如此反复冻抽三次,然后在反应容器中通入 N_2 进行保护,将上述溶液在 $100^\circ C$ 油浴中反应12小时,得到反应溶液;

[0046] 发光壳的制备:将上述反应溶液冷却至室温, N_2 条件下向上述溶液中依次加入1-溴苣1mmol,四三苯基磷钡0.5mg和2M碳酸钾溶液15mL,用液氮将溶液冻住,抽真空,通 N_2 条件下将溶液解冻,如此反复冻抽三次,然后在反应容器中通入 N_2 进行保护,将上述混合溶液在 $120^\circ C$ 下反应2天,得到的反应物冷却至室温,抽滤,留滤饼,将滤饼分别用DMF 15mL, THF 15mL和甲醇15mL洗涤,如此重复三次,将产物在120度真空干燥12小时,即制得用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料。实施例1制备的有机多孔材料发射波长为522nm。

[0047] 图4为本发明实施例4制备的核壳有机多孔材料对不同含量NT、CI-NB、DNT和DNP的荧光淬灭图;从图中可以看出实施例4制备的材料对DNP的荧光检测效果较好。

[0048] 综上所述,本发明利用有效可行的实验方法,制备了核壳结构的有机多孔材料,并将其用于爆炸物的检测,从测试结果可以看出材料对爆炸物具有非常好的荧光淬灭响应,可用于对爆炸物分子的检测。

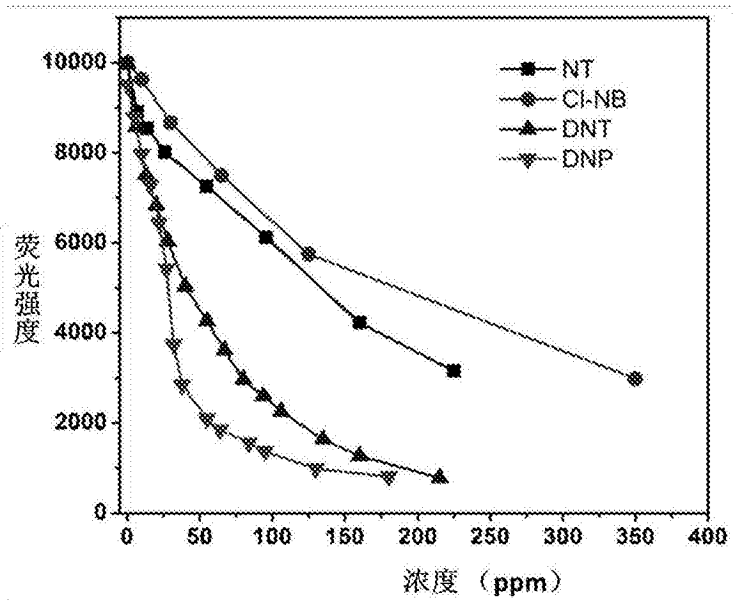


图1

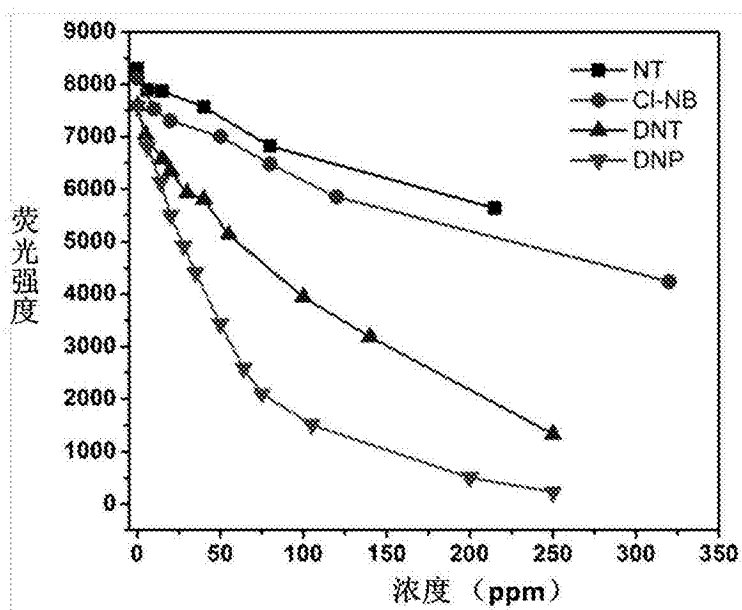


图2

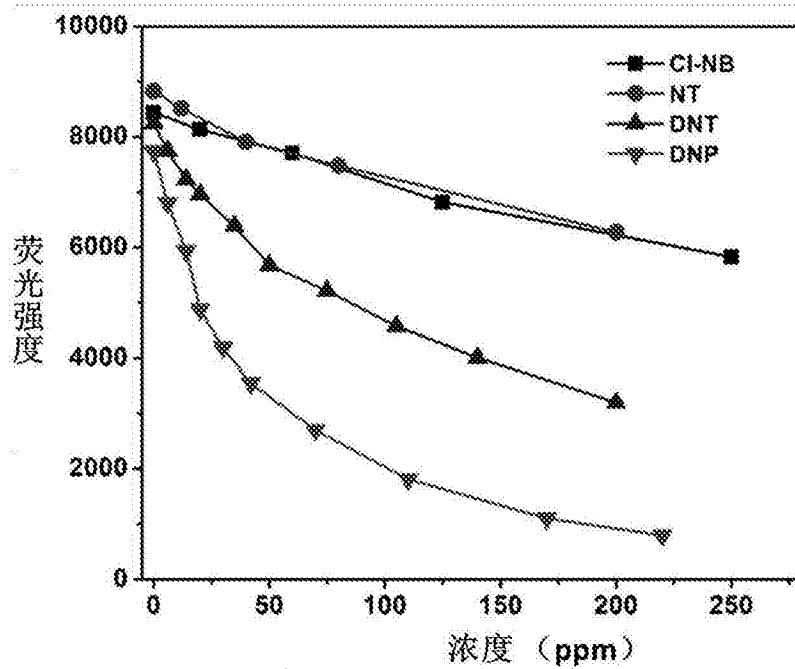


图3

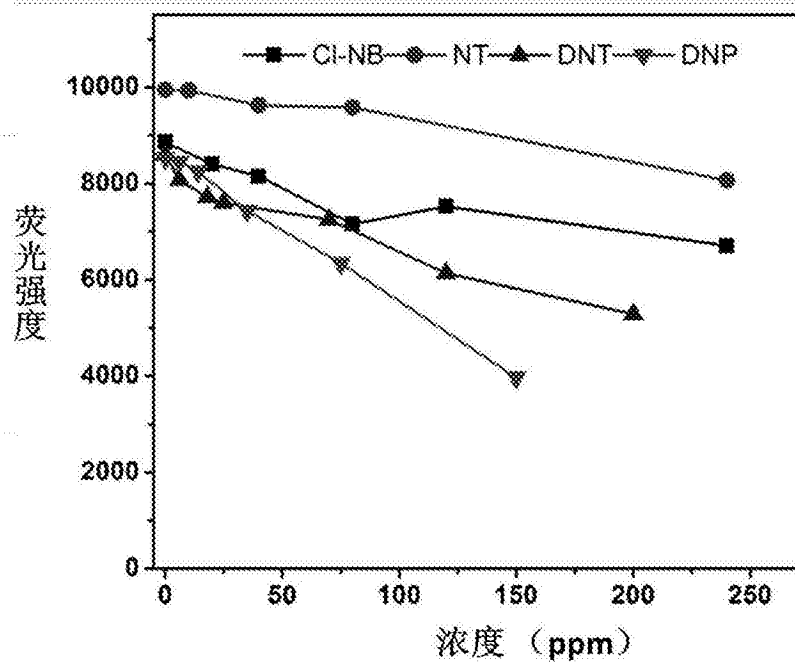


图4

专利名称(译)	用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN104673277B	公开(公告)日	2017-07-14
申请号	CN201510079825.1	申请日	2015-02-13
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院长春光学精密机械与物理研究所		
申请(专利权)人(译)	中国科学院长春光学精密机械与物理研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院长春光学精密机械与物理研究所		
[标]发明人	李斌 马和平		
发明人	李斌 马和平		
IPC分类号	C09K11/06 C07C15/38 C07C1/32 G01N21/64		
代理人(译)	李外		
其他公开文献	CN104673277A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种用于爆炸物检测的核壳结构发光有机多孔材料及其制备方法，属于发光材料领域。解决现有的用于爆炸物检测的材料对湿度比较敏感的问题。该方法以具有刚性的单体为核，与对爆炸物有响应的单体偶联，制备了对硝基爆炸物有响应的核壳结构发光有机多孔材料，该有机多孔材料根据单体比例的不同，得到的材料的发射波长可以从400纳米到535纳米调节，本发明的核壳结构发光有机多孔材料能够对环境中的爆炸物分子进行富集，提高其检测限；同时，通过对核壳厚度的调节，可以制备对不同爆炸物响应能力不同的发光核壳结构材料。

