



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104818015 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201510185586. 8

C07F 19/00(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 04. 19

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15 号

(72) 发明人 张丽丹 董兆龙 韩春英 孙然

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203

代理人 刘萍

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

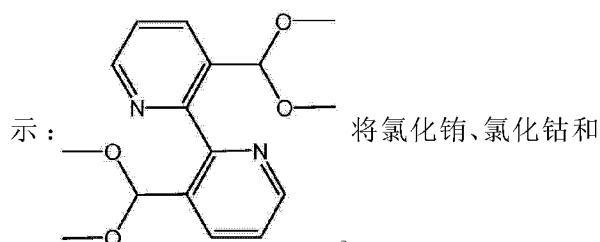
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

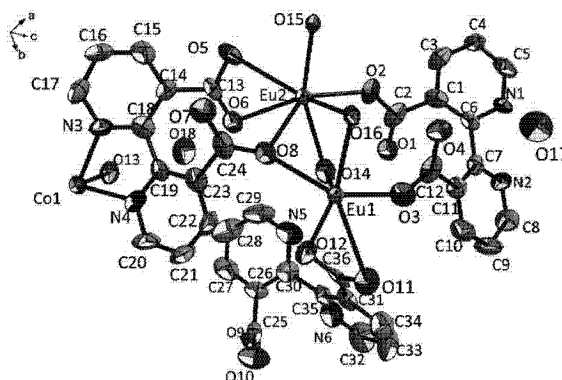
一种吡啶羧酸类异金属有机框架发光材料及其合成方法

(57) 摘要

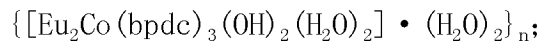
本发明涉及一种吡啶羧酸类异金属有机框架发光材料及其合成方法,该化合物具有荧光特性。一种吡啶羧酸类异金属有机框架发光材料,其化学通式为: $[\text{Eu}_2\text{Co}(\text{bpdc})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$;其中, n 表示正无穷, bpdc 表示 2, 2'-联吡啶-3, 3'-二羧酸, 其结构式如下所



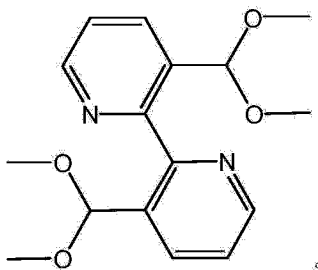
2, 2'-联吡啶-3, 3'-二羧酸以物质的量摩尔比 (1-2):1:(1-2) 混合, 加入去离子水混合并搅拌, 用氢氧化钠溶液调节 pH 至 5-6, 加入装有特氟龙内衬的不锈钢反应釜中, 在 150℃ 下恒温反应 72h, 以 2-3℃ /h 匀速降温至室温。



1. 一种吡啶羧酸类异金属有机框架发光材料,其化学通式为:



其中, n 表示正无穷, bpdc 表示 2, 2' - 联吡啶 -3, 3' - 二羧酸, 其结构式如下所示:



2. 根据权利要求 1 所述材料的合成方法,其特征在于:

将氯化铈、氯化钴和 2, 2' - 联吡啶 -3, 3' - 二羧酸以物质的量摩尔比 (1-2):1:(1-2) 混合,按照每 0.1mmol 氯化钴加入 4-5mL 去离子水的量加入去离子水混合并搅拌 30min,用氢氧化钠溶液调节 pH 至 5-6,加入装有特氟龙内衬的不锈钢反应釜中,在 150℃ 下恒温反应 72h,以 2-3℃ /h 匀速降温至室温。

一种吡啶羧酸类异金属有机框架发光材料及其合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种以 2, 2'-联吡啶 -3, 3'-二羧酸为配体、以稀土金属铕和过渡金属钴形成的金属有机框架材料及其制备方法, 以及该化合物的荧光特性的应用。

背景技术

[0002] 金属有机框架是一种金属有机配位化合物, 它以其超大的比表面积和丰富的拓扑结构备受科学家的关注。金属有机框架以金属离子或金属离子簇为节点, 以有机配体为桥联, 以配位键为作用力进行连接, 形成长程有序的晶体空间结构。有机配体分为三类, 即羧酸类、杂环类和杂环羧酸类, 吡啶羧酸配体属于杂环羧酸配体的一种, 其优势在于兼具羧酸 O 原子和杂环 N 原子的活性位点, 在配位反应中容易形成丰富的空间结构。其中 2, 2'-联吡啶 -3, 3'-二羧酸是一种刚性的吡啶羧酸类有机配体, 每分子配体存在 2 个 N 原子和 4 个 O 原子拥有与金属离子配位的能力。过渡金属钴常见的氧化态为 +2 价, Co^{2+} 最外层有 7 个 3d 电子, 容易发生 6 配位生成配位化合物; 稀土金属铕常见的氧化态为 +3 价, Eu^{3+} 最外层有 6 个 4f 电子, 容易形成 8 或 9 配位, 形成复杂的空间网络结构。 Co^{2+} 和 Eu^{3+} 通常在磁性、催化、荧光方面具有优良的化学特性, 并且在这些领域有着广泛的应用。

[0003] 迄今为止, 以 2, 2'-联吡啶 -3, 3'-二羧酸 (H_2bpdc) 为有机配体, 以过渡、稀土双金属为金属节点的金属有机框架晶体材料的合成是这一领域工作难点, 具有良好荧光特性的异金属有机框架相关工作报道较少。

发明内容

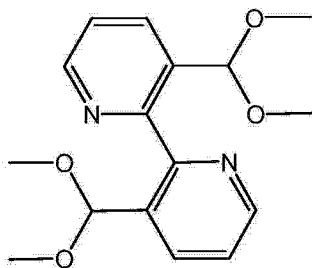
[0004] 本发明提供了一种以 2, 2'-联吡啶 -3, 3'-二羧酸作为配体与金属钴和金属铕形成的异金属有机框架晶体材料的方法。

[0005] 一种吡啶羧酸类异金属有机框架发光材料及其合成方法, 其化学通式为:

[0006] $\{[\text{Eu}_2\text{Co}(\text{bpdc})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$;

[0007] 其中, n 表示正无穷, bpdc 表示 2, 2'-联吡啶 -3, 3'-二羧酸, 其结构式如下所示:

[0008]



[0009] 所述一种基于吡啶羧酸配体的异金属有机框架发光材料, 其特征的合成方法在于:

[0010] 将氯化铕、氯化钴和 2, 2'-联吡啶 -3, 3'-二羧酸以物质的量摩尔比 (1-2):1:(1-2) 混合, 按照每 0.1mmol 氯化钴加入 4-5mL 去离子水的量加入去离子水混合并搅拌

30min,用氢氧化钠溶液调节 pH 至 5-6,加入装有特氟龙内衬的不锈钢反应釜中,在 150℃ 下恒温反应 72h,以 2-3℃ /h 匀速降温至室温,得到红色透明棒状晶体。

[0011] 其中本发明所涉及的室温均指常压下的环境温度即可。

[0012] 本发明涉及金属有机框架的晶体培养方法,测试方法以及数据研究。

[0013] 本发明涉及金属有机框架红外和热重数据的测试和研究。

[0014] 本发明涉及金属有机框架荧光测试分析数据研究。

[0015] 本发明涉及金属有机框架 X-射线单晶衍射仪测试和数据研究。

[0016] 本发明开发了一种基于 2, 2' - 联吡啶 -3, 3' 二羧酸的异金属有机框架材料,实验证明,该材料具有良好的荧光特性和热稳定性,可应用于荧光材料领域。

[0017] 本发明进一步公开了此种金属有机框架晶体的生长方法,是通过水热法培养得到的。使用德国 Bruker 公司的 Smart Apex 型单晶 X-射线衍射仪对晶体进行结构测定,利用石墨单色器,波长 $\lambda = 0.071073\text{nm}$ 的 Mo K α 射线,97.8K 下测得衍射强度与晶胞参数等数据,并用 ω - ϕ 扫描技术,对所收集的数据进行经验吸收校正,所得结果采用 Shelxtl-97 程序以直接法解析,用全矩阵最小二乘法修正。得到晶体学数据如下所示:

[0018]

Compound	$\{[\text{Eu}_2\text{Co}(\text{bpdc})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$
Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{CoN}_6\text{Eu}_2\text{O}_{18}$
Formula weight	1196.43
Temperature/K	97.8
Crystal system	monoclinic
Space group	$\text{P}2_1/\text{n}$
a/Å	18.8663(7)
b/Å	7.6235(2)
c/Å	25.4879(3)
$\alpha/^\circ$	90.00
$\beta/^\circ$	90.478(6)
$\gamma/^\circ$	90.00
Volume/Å ³	3702.63(63)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{mg}/\text{mm}^3$	2.121
μ/mm^{-1}	3.303
F(000)	2312.0
Crystal size/mm ³	$0.2 \times 0.12 \times 0.02$
2 θ range for data collection	5.92 to 52°
Index ranges	$-22 \leq h \leq 23, -9 \leq k \leq 8, -31 \leq l \leq 31$
Reflections collected	18040
Independent reflections	7269[R(int) = 0.0359]
Goodness-of-fit on F ²	1.068
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0333, wR_2 = 0.0693$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0444, wR_2 = 0.0752$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.72/-0.92

[0019] 本发明公开的 $\{[\text{Eu}_2\text{Co}(\text{bpdc})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ 金属有机框架及其晶体的合

成的优点在于：

[0020] (1) 合成方法简单,重现性好,产率高且对温度要求较低,易于控制反应体系的温度；

[0021] (2) 有目的地合成具备良好荧光性能的功能性材料。

[0022] 本发明红外光谱测定的方法如下：将配体或金属有机框架与 KBr 混合研磨压薄片测定红外光谱。

[0023] 本发明对晶体样品进行热重分析方法如下：以 10℃ /min 升温速率扫描样品的 TG 曲线,扫描范围温度范围 25 ~ 600℃。

[0024] 本发明测定荧光数据的测定方法如下：将金属有机框架晶体室温条件下测定 390nm 激发波长条件下的固体荧光性能。

附图说明

[0025] 图 1 为 $\{[\text{Eu}_2\text{Co}(\text{bpdc})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ 晶体结构不对称单元

[0026] 图 2 为配体与 $\{[\text{Eu}_2\text{Co}(\text{bpdc})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ 晶体的红外对比图

[0027] 图 3 为 $\{[\text{Eu}_2\text{Co}(\text{bpdc})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ 晶体的热重分析图

[0028] 图 4 为 $\{[\text{Eu}_2\text{Co}(\text{bpdc})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ 晶体荧光光谱图

[0029] 图 5 为 $\{[\text{Eu}_2\text{Co}(\text{bpdc})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ 晶体的沿 b 轴方向的堆积图,其中结晶水以氢键方式与配体结合。

具体实施方式

[0030] 为了简单和清楚的目的,下文恰当的省略了公知技术的描述,以及那些不必要的细节影响对本技术方案的描述。下述的实施例是说明性的,不是限定性的,不能以下述实施例来限定本发明的保护范围。本发明的所述原料均有市售。

[0031] 实施例中的所用原料均可从市场获得。六水合氯化铈,分析纯,湖南稀土金属材料研究院；氢氧化钠,分析纯,北京市化学试剂厂；六水合氯化钴,分析纯,北京双环化学试剂厂；1, 10- 邻菲罗啉,分析纯,北京市化学试剂厂；盐酸,分析纯,北京化工厂；高锰酸钾,分析纯,北京益利精细化学品有限公司。

[0032] 实施例 1

[0033] 取氯化钴 0.1mmol,将氯化铈、氯化钴、2, 2'- 联吡啶 -3, 3'- 二羧酸以物质的量摩尔比 1:1:1.5 混合,加入 5mL 去离子水混合并充分搅拌 30min,用氢氧化钠溶液调节 pH 至 5.2,加入装有特氟龙内衬的不锈钢反应釜中,在 150℃ 下恒温反应 72h,以 2℃ /h 匀速降温至室温,得到红色透明棒状晶体。

[0034] 最后,取出反应后的溶液过滤后得到化学式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{CoN}_6\text{Eu}_2\text{O}_{18}$ 的晶体。

[0035] 实施例 2

[0036] 取氯化钴 0.1mmol,将氯化铈、氯化钴、2, 2'- 联吡啶 -3, 3'- 二羧酸以物质的量摩尔比 2:1:1.5 混合,加入 5mL 去离子水混合并充分搅拌 30min,用氢氧化钠溶液调节 pH 至 5.5,加入装有特氟龙内衬的不锈钢反应釜中,在 150℃ 下恒温反应 72h,以 2℃ /h 匀速降温至室温,得到红色透明棒状晶体。

[0037] 最后,取出反应后的溶液过滤后得到化学式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{CoN}_6\text{Eu}_2\text{O}_{18}$ 的晶体。

[0038] 实施例 3

[0039] 取氯化钴 0.1mmol, 将氯化铈、氯化钴、2, 2'-联吡啶-3, 3'-二羧酸以物质的量摩尔比 1:1:2 混合, 加入 4mL 去离子水混合并充分搅拌 30min, 用氢氧化钠溶液调节 pH 至 5.8, 加入装有特氟龙内衬的不锈钢反应釜中, 在 150℃ 下恒温反应 72h, 以 2℃/h 匀速降温至室温, 得到红色透明棒状晶体。

[0040] 最后, 取出反应后的溶液过滤后得到化学式为 $C_{36}H_{28}CoN_6Eu_2O_{18}$ 的晶体。

[0041] 实施例 4

[0042] 取氯化钴 0.1mmol, 将氯化铈、氯化钴、2, 2'-联吡啶-3, 3'-二羧酸以物质的量摩尔比 1:1:1 混合, 加入 5mL 去离子水混合并充分搅拌 30min, 用氢氧化钠溶液调节 pH 至 5.3, 加入装有特氟龙内衬的不锈钢反应釜中, 在 150℃ 下恒温反应 72h, 以 3℃/h 匀速降温至室温, 得到红色透明棒状晶体。

[0043] 最后, 取出反应后的溶液过滤后得到化学式为 $C_{36}H_{28}CoN_6Eu_2O_{18}$ 的晶体。

[0044] 实施例 5

[0045] 取氯化钴 0.1mmol, 将氯化铈、氯化钴、2, 2'-联吡啶-3, 3'-二羧酸以物质的量摩尔比 1:1:2 混合, 加入 5mL 去离子水混合并充分搅拌 30min, 用氢氧化钠溶液调节 pH 至 5.5, 加入装有特氟龙内衬的不锈钢反应釜中, 在 150℃ 下恒温反应 72h, 以 3℃/h 匀速降温至室温, 得到红色透明棒状晶体。

[0046] 最后, 取出反应后的溶液过滤后得到化学式为 $C_{36}H_{28}CoN_6Eu_2O_{18}$ 的晶体。

[0047] 试验例: 本发明的 $\{[Eu_2Co(bpdca)_3(OH)_2(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_2\}_n$ 材料通过 F-4500FL 型荧光光谱仪对其进行荧光性能测试。

[0048] 荧光光谱仪主要技术指标为波长范围 200 ~ 750nm, 扫描速度 1200nm/min, 波长精度 ± 2 nm, 分辨率 1.0nm。

[0049] 本发明的金属有机框架材料在室温条件下 390nm 紫外光激发, 配合物的特征峰是来自 Eu^{3+} 离子的系列辐射跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, 这是配体向 Eu^{3+} 离子的有效能量转移; 594、617、650 和 700nm 处出现 4 个荧光光谱特征峰, 分别对应上述四个 Eu^{3+} 离子的辐射跃迁。其中 617nm 处和 700nm 处的强度明显高于 594nm 处强度, 证明了 Eu^{3+} 离子在配位结构中不处于对称中心, 这和单晶衍射结果一致; $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 处跃迁峰较强, 证明本材料在紫外光激发下发出红色荧光。

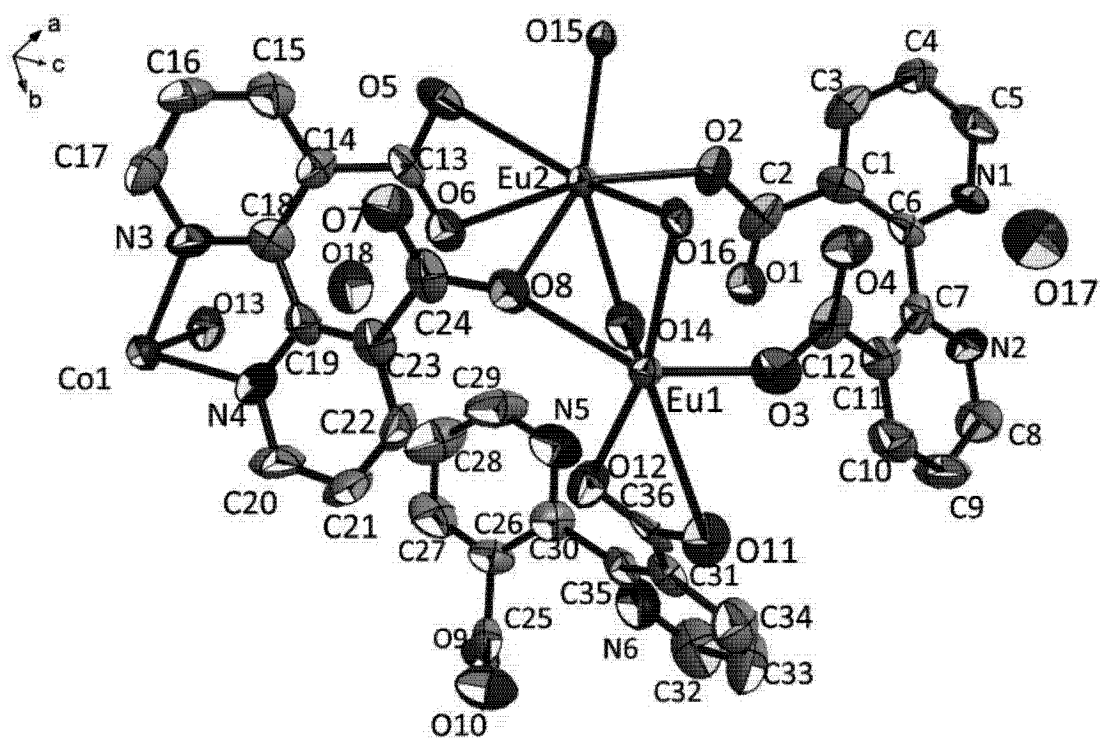


图 1

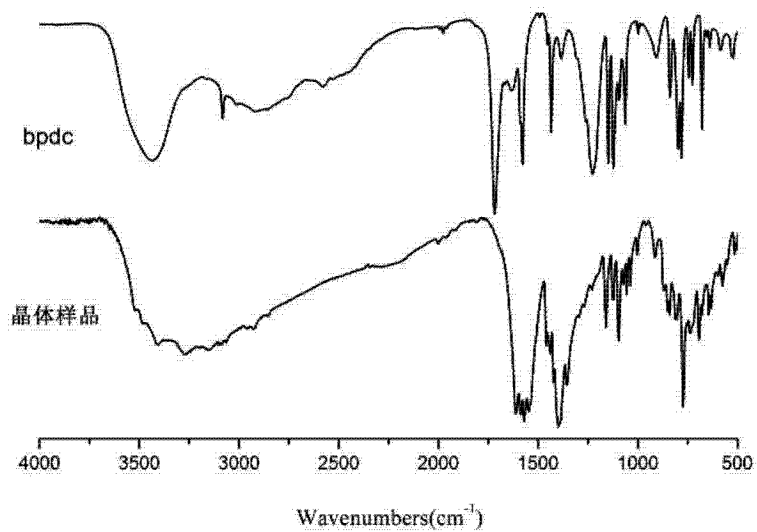


图 2

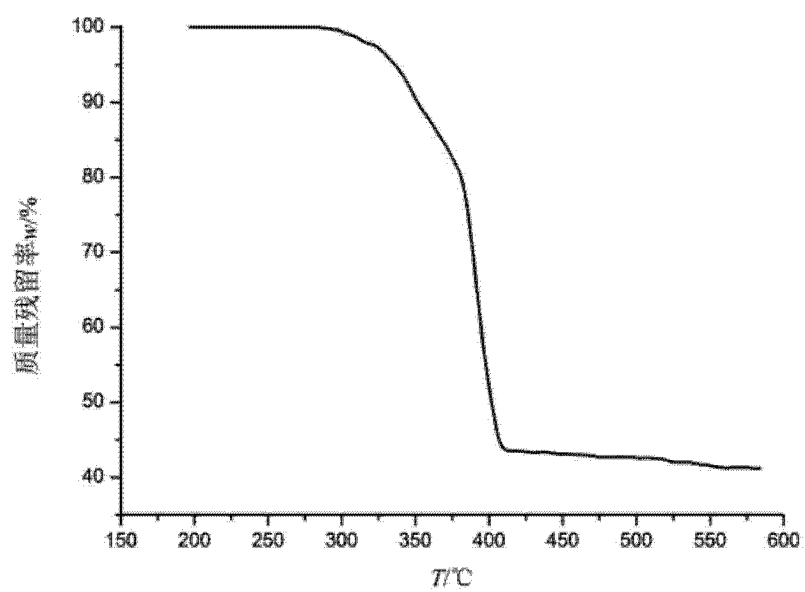


图 3

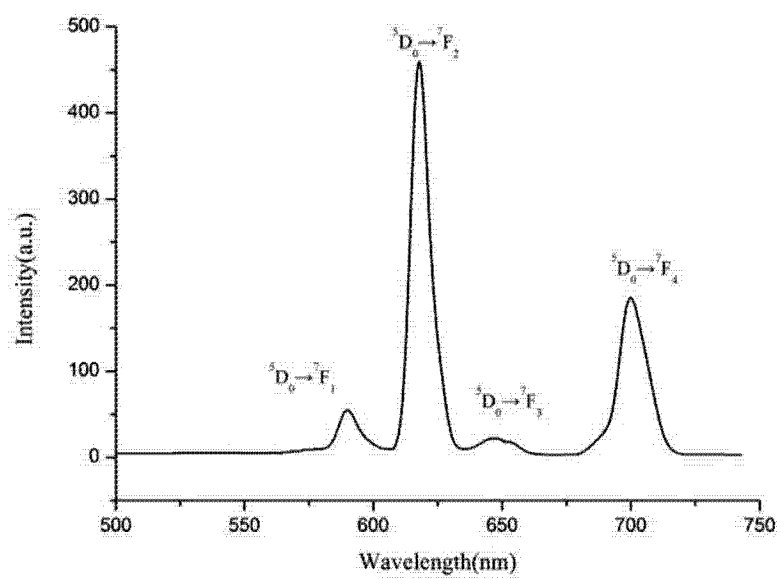


图 4

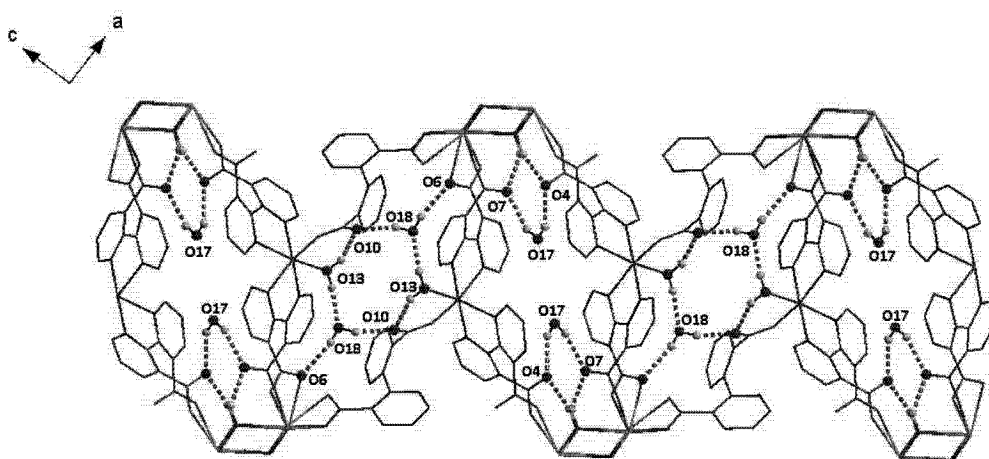


图 5

专利名称(译)	一种吡啶羧酸类异金属有机框架发光材料及其合成方法		
公开(公告)号	CN104818015A	公开(公告)日	2015-08-05
申请号	CN201510185586.8	申请日	2015-04-19
[标]申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
当前申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
[标]发明人	张丽丹 董兆龙 韩春英 孙然		
发明人	张丽丹 董兆龙 韩春英 孙然		
IPC分类号	C09K11/06 C07F19/00		
代理人(译)	刘萍		
其他公开文献	CN104818015B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种吡啶羧酸类异金属有机框架发光材料及其合成方法，该化合物具有荧光特性。一种吡啶羧酸类异金属有机框架发光材料，其化学通式为： $\{[Eu_2Co(bpdca)_3(OH)_2(H_2O)_2] \cdot (H_2O)_2\}_n$ ；其中，n表示正无穷，bpdca表示2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸，其结构式如下所示：将氯化铈、氯化钴和2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸以物质的量摩尔比(1-2):1:(1-2)混合，加入去离子水混合并搅拌，用氢氧化钠溶液调节pH至5-6，加入装有特氟龙内衬的不锈钢反应釜中，在150℃下恒温反应72h，以2-3℃/h匀速降温至室温。

