



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109705839 B

(45) 授权公告日 2021.08.31

(21) 申请号 201811445133.4

CN 101220266 A, 2008.07.16

(22) 申请日 2018.11.29

Ferrer Ingrid等.A Recoverable

(65) 同一申请的已公布的文献号

Ruthenium Aqua Complex Supported on

申请公布号 CN 109705839 A

Silica Particles: An Efficient

(43) 申请公布日 2019.05.03

Epoxidation Catalyst.《CHEMISTRY-A

(73) 专利权人 河北科技大学

EUROPEAN JOURNAL》.2017,第23卷(第17期),

地址 050000 河北省石家庄市裕翔街26号

Herman GG等.Copper(II) complexes of

河北科技大学教师公寓2-2-1801

pentadentate 17-membered macrocyclic

(72) 发明人 李恒 李亚娟 余旭东 庞雪蕾

diamidodiamines with N, O or S as

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

additional donors.《ACTA CRYSTALLOGRAPHICA

代理人 刘奇

SECTION C-CRYSTAL STRUCTURE

(51) Int.Cl.

COMMUNICATIONS》.2003,第59卷

C09K 11/02 (2006.01)

Chunyun Peng等.Synthesis,

C09K 11/06 (2006.01)

characterization, and luminescence

G01N 21/64 (2006.01)

properties of the ternary europium

(56) 对比文件

complex covalently bonded to mesoporous

CN 106010502 A, 2016.10.12

SBA-15.《JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B》

.2005,第109卷(第32期),

审查员 张璐

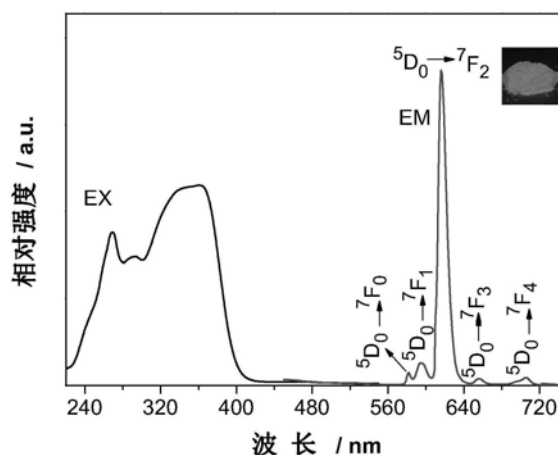
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料及其制备方法和应用,属于稀土介孔光化学传感材料技术领域。本发明通过原位合成的方法将三联吡啶衍生物共价键嫁接到介孔杂化材料中,得到三联吡啶衍生物功能化的介孔杂化材料;然后再通过配体交换反应得到三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料。本发明提供的制备方法使所得发光材料在分子的水平上实现了有机与无机基质之间的嫁接,且可操作性强,重现性好,无需催化剂等,成本低廉,且所得发光材料的机械性能和热稳定性好,特征发射强度大,对铜离子具有灵敏的选择性。



1. 一种三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 在氮气保护条件下, 将三联吡啶衍生物和氯化亚砷混合进行取代反应, 得到酰氯中间体; 所述三联吡啶衍生物为三联吡啶羧酸衍生物; 所述三联吡啶羧酸衍生物为4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶、4'-对苯甲酸-2,2':6',2'三联吡啶、4'-邻苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶或4'-邻苯甲酸-2,2':6',2'三联吡啶;

(2) 将所述酰氯中间体、有机溶剂、胺和有机硅烷偶联剂混合进行羧合反应, 得到前驱体; 所述有机硅烷偶联剂为3-氨丙基三乙氧基硅烷或3-氨丙基三甲氧基硅烷;

(3) 将所述前驱体、硅源、模板剂、水和盐酸混合后依次进行保温处理和水热反应, 将所得水热反应产物中的模板剂去除, 得到三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料; 所述模板剂为P123; 所述硅源为1,2-双(三乙氧基硅)乙烷;

(4) 将所述三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料和二元铈配合物在醇溶剂中进行配体交换反应, 得到三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(1)中三联吡啶衍生物和氯化亚砷的摩尔比为1:(100~300)。

3. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(1)中取代反应的温度为60~75℃, 时间为5~10h。

4. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(2)中的有机溶剂包括氯仿、N,N-二甲基甲酰胺和四氢呋喃中的一种或几种;

所述胺包括二乙胺、三乙胺、丁二胺和己二胺中的一种或几种;

所述酰氯中间体、胺和有机硅烷偶联剂的摩尔比为1:(1~2):(1~1.5)。

5. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述前驱体和硅源的摩尔比为0.95:0.05~0.98:0.02;

所述模板剂、水和盐酸的质量比为1:(7~8):(2~2.5);

所述前驱体和模板剂的摩尔比为1:(0.016~0.018)。

6. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(3)中保温处理的温度为35~40℃, 时间为18~30h;

所述步骤(3)中水热反应的温度为90~110℃, 时间为24~50h。

7. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(4)中二元铈配合物包括Eu(NTA)₃·2H₂O、Eu(TTA)₃·2H₂O或Eu(DBM)₃·2H₂O;

所述三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料和二元铈配合物的摩尔比为1:(0.8~1.5)。

8. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(4)中配体交换反应的温度为60~75℃, 时间为10~15h。

9. 权利要求1~8任意一项所述制备方法制备的三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料。

10. 权利要求9所述的三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料在铜离子识别中的应用。

一种三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及稀土介孔光化学传感材料技术领域,特别涉及一种三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 铜是人体必需的微量营养矿物质,与人体健康关系密切,它是机体内蛋白质和酶的重要组成部分,而且参与和活化许多重要的酶,对于维持身体健康和器官的正常运行具有非常重要的作用。人体缺乏铜会引起贫血、动脉异常、脑障碍等,铜含量过剩,会引起肝硬化、腹泻、运动障碍和知觉神经障碍等。因此,设计与合成对铜离子具有选择性识别功能的材料具有非常重要的意义。

[0003] 由于光化学传感材料具有高灵敏度、可实时识别及方便快捷等优越性,光化学传感材料在阳离子识别中得到迅速发展。其中稀土配合物特别是稀土铈配合物,具有稀土元素的发射谱带窄、色纯度高、荧光寿命长的特点。因此,新型的稀土荧光传感器越来越受到科研工作者的关注。目前国内外已经有大量相关的文献报道,并且部分结果已经实现商业应用。

[0004] 但是,目前的稀土荧光化学传感器大都是单纯的稀土配合物发光材料,存在光热稳定性较差、机械性差的缺陷。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明目的在于提供一种三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料及其制备方法和应用。本发明提供的三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料机械性好,热稳定好,且对铜离子响应非常灵敏。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0007] 一种三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0008] (1) 在氮气保护条件下,将三联吡啶衍生物和氯化亚砷混合进行取代反应,得到酰氯中间体;所述三联吡啶衍生物为三联吡啶羧酸衍生物;

[0009] (2) 将所述酰氯中间体、有机溶剂、胺和有机硅烷偶联剂混合进行羧合反应,得到前驱体;

[0010] (3) 将所述前驱体、硅源、模板剂、水和盐酸混合后依次进行保温处理和水热反应,将所得水热反应产物中的模板剂去除,得到三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料;

[0011] (4) 将所述三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料和二元铈配合物在醇溶剂中进行配体交换反应,得到三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料。

[0012] 优选的,所述步骤(1)中的三联吡啶衍生物包括4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶、4'-对苯甲酸-2,2':6',2'三联吡啶、4'-邻苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶或4'-邻苯

甲酸-2,2':6',2'三联吡啶;

[0013] 所述三联吡啶衍生物和氯化亚砷的摩尔比为1:(100~300)。

[0014] 优选的,所述步骤(1)中取代反应的温度为60~75℃,时间为5~10h。

[0015] 优选的,所述步骤(2)中的有机溶剂包括氯仿、N,N-二甲基甲酰胺和四氢呋喃中的一种或几种;

[0016] 所述有机硅烷偶联剂包括3-氨丙基三乙氧基硅烷或3-氨丙基三甲氧基硅烷;

[0017] 所述胺包括二乙胺、三乙胺、丁二胺和己二胺中的一种或几种;

[0018] 所述酰氯中间体、胺和有机硅烷偶联剂的摩尔比为1:(1~2):(1~1.5)。

[0019] 优选的,所述步骤(3)中的硅源为1,2-双(三乙氧基硅)乙烷或正硅酸乙酯;

[0020] 所述模板剂为P123;

[0021] 所述前驱体和硅源的摩尔比为0.95:0.05~0.98:0.02;

[0022] 所述模板剂、水和盐酸的质量比为1:(7~8):(2~2.5);

[0023] 所述前驱体和模板剂的摩尔比为1:(0.016~0.018)。

[0024] 优选的,所述步骤(3)中保温处理的温度为35~40℃,时间为18~30h;

[0025] 所述步骤(3)中水热反应的温度为90~110℃,时间为24~50h。

[0026] 优选的,所述步骤(4)中二元铈配合物包括 $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

[0027] 所述三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料和二元铈配合物的摩尔比为1:(0.8~1.5)。

[0028] 优选的,所述步骤(4)中配体交换反应的温度为60~75℃,时间为10~15h。

[0029] 本发明提供的上述方案所述制备方法制备的三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料。

[0030] 本发明提供了上述方案所述的三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料在铜离子识别中的应用。

[0031] 本发明提供了一种三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料的制备方法,本发明通过原位合成的方法将三联吡啶衍生物共价键嫁接到介孔杂化材料中,得到三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料;然后再通过配体交换反应使三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料交换铈二元配合物中的配位水分子,从而得到三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料。本发明提供的制备方法使所得发光材料在分子的水平上实现了有机与无机基质之间的嫁接,从而提高了发光材料的机械性能和热稳定性,且可操作性强,重现性好,无需催化剂等,成本低廉。

[0032] 本发明提供了上述方案所述制备方法制备的三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料,本发明提供的发光材料表面规整,是一种介观有序的纳米介孔发光材料,且发光性能优良,特征发射强度大,热稳定性好,克服了纯的稀土配合物发光材料机械性和稳定性不足的弱点,并且该发光材料具有优异的铜离子传感性能,对铜离子具有灵敏的选择性。实施例结果表明,本发明提供的发光材料对浓度为0.2μM的铜离子能够产生灵敏的响应,且在铜离子浓度为0.2μM~20μM范围内得到的荧光拟合曲线具有良好的线性关系。

附图说明

[0033] 图1为本发明实施例1所得4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶功能化的稀土铈介孔杂化发光材料的透射电镜图;

[0034] 图2为本发明实施例1所得4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶功能化的稀土铈介孔杂化发光材料的固体荧光发射光谱图;

[0035] 图3为本发明实施例1所得4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶功能化的稀土铈介孔杂化发光材料的热重曲线图;

[0036] 图4为本发明实施例1所得4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶功能化的稀土铈介孔杂化发光材料在加入铜离子时的荧光滴定曲线;

[0037] 图5为本发明实施例1所得4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶功能化的稀土铈介孔杂化发光材料的荧光滴定结果的拟合曲线。

具体实施方式

[0038] 本发明提供了一种三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0039] (1)在氮气保护条件下,将三联吡啶衍生物和氯化亚砷混合进行取代反应,得到酰氯中间体;所述三联吡啶衍生物为三联吡啶羧酸衍生物;

[0040] (2)将所述酰氯中间体、有机溶剂、胺和有机硅烷偶联剂混合进行羧合反应,得到前驱体;

[0041] (3)将所述前驱体、硅源、模板剂、水和盐酸混合后依次进行保温处理和水热反应,将所得水热反应产物中的模板剂去除,得到三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料;

[0042] (4)将所述三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料和二元铈配合物在醇溶剂中进行配体交换反应,得到三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料。

[0043] 本发明将三联吡啶衍生物和氯化亚砷混合,在氮气保护条件下进行取代反应,得到酰氯中间体。在本发明中,所述三联吡啶衍生物为三联吡啶羧酸衍生物(L-COOH),优选包括4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶、4'-对苯甲酸-2,2':6',2'三联吡啶、4'-邻苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶或4'-邻苯甲酸-2,2':6',2'三联吡啶;所述三联吡啶衍生物和氯化亚砷的摩尔比优选为1:(100~300),更优选为1:(150~250)。

[0044] 在本发明中,所述取代反应的温度优选为60~75℃,更优选为65~75℃,时间优选为5~10h,更优选为6~8h。本发明优选在氮气保护和回流条件下进行取代反应。

[0045] 取代反应结束后,本发明优选将所得取代反应液中的氯化亚砷去除,得到酰氯中间体(L-COCl)。本发明优选在取代反应结束后通过旋转蒸发仪蒸馏20~30min,从而将氯化亚砷去除,所得酰氯中间体(L-COCl)为粘稠状红色物质。

[0046] 得到酰氯中间体(L-COCl)后,本发明将所述酰氯中间体、有机溶剂、胺和有机硅烷偶联剂混合进行羧合反应,得到前驱体(L-COOH-NH₂)。本发明优选先将酰氯中间体溶解在有机溶剂中,再向溶液中依次加入胺和有机硅烷偶联剂。在本发明中,所述有机溶剂优选包括氯仿、N,N-二甲基甲酰胺和四氢呋喃中的一种或几种;所述有机硅烷偶联剂优选包括3-氨丙基三乙氧基硅烷或3-氨丙基三甲氧基硅烷;所述胺优选包括二乙胺、三乙胺、丁二胺和己二胺中的一种或几种;所述酰氯中间体、胺和有机硅烷偶联剂的摩尔比优选为1:(1~2):

(1~1.5),更优选为1:(1.5):(1.2~1.3);本发明对所述有机溶剂的用量没有特殊要求,使用本领域技术人员熟知的有机溶剂用量,能够使羧合反应顺利进行即可。

[0047] 在本发明中,所述羧合反应的温度优选为室温,时间优选为2h。本发明优选在搅拌条件下进行羧合反应;本发明对所述搅拌的转速没有特殊要求,能够使羧合反应顺利进行即可。在羧合反应过程中,酰氯和胺发生羧合反应生成酰胺。

[0048] 羧合反应完成后,本发明优选将得到的羧合反应液进行抽滤,再通过旋转蒸发将滤液中的有机溶剂蒸除,即得到前驱体(L-COOH-NH₂)。

[0049] 得到前驱体后,本发明将所述前驱体、硅源、模板剂、水和盐酸混合后依次进行保温处理和水热反应,将所得水热反应产物中的模板剂去除,得到三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料(L-COOH-MSNs)。在本发明中,所述模板剂优选为P123;所述硅源优选为1,2-双(三乙氧基硅)乙烷或正硅酸乙酯;在本发明中,当所述模板剂为P123、硅源为1,2-双(三乙氧基硅)乙烷时,所得三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料为周期性介孔杂化材料(L-COOH-PMO)。

[0050] 在本发明中,所述盐酸的浓度优选为2mol/L;所述盐酸可以起到调节溶液pH值、促进水解和自组装的作用。

[0051] 在本发明中,所述前驱体和硅源的摩尔比优选为0.95:0.05~0.98:0.02;所述模板剂、水和盐酸的质量比优选为1:(7~8):(2~2.5),更优选为1:(7.3~7.5):(2.2~2.3);所述前驱体和模板剂的摩尔比优选为1:(0.016~0.018),更优选为1:(0.0168~0.0173)。

[0052] 本发明优选将前驱体和硅源混合,得到第一混合液,将模板剂溶于水后加入盐酸,得到第二混合液,然后在35~40℃、搅拌条件下将第一混合液滴加到第二混合液中,滴加完毕后,本发明将混合液进行保温处理。

[0053] 在本发明中,所述保温处理的温度优选为35~40℃,更优选为36~38℃,时间优选为18~30h,更优选为20~25h;本发明优选在搅拌条件下进行保温处理。本发明通过保温处理提高所得介孔杂化材料的缩聚程度。

[0054] 保温处理完成后,本发明将所述混合液进行水热反应。在发明中,所述水热反应的温度优选为90~110℃,更优选为95~105℃,时间优选为24~50h,更优选为36~48h。本发明优选在聚四氟乙烯衬套的不锈钢反应釜中进行水热反应,本发明通过水热反应使前驱体和硅源发生自组装,得到介孔杂化材料。

[0055] 水热反应完成后,本发明优选将所述水热反应液过滤,并使用去离子水将滤饼洗涤至中性后烘干,得到水热反应产物。本发明对所述烘干的温度没有特殊要求,能够将滤饼完全干燥即可。

[0056] 得到水热反应产物后,本发明将水热反应产物中的模板剂去除。本发明优选通过索氏提取去除模板剂,所述索氏提取的提取剂优选为乙醇,提取时间优选为18~28h,更优选为20~25h。

[0057] 索氏提取完成后,本发明优选将索氏提取得到的产物干燥,得到三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料。本发明对所述干燥的温度和时间没有特殊要求,能够将索氏提取后的产物完全干燥即可。在本发明中,所得三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料为浅黄色粉末。

[0058] 得到三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料后,本发明将所述三联吡啶衍生物功能

化介孔杂化材料和二元铈配合物在醇溶剂中进行配体交换反应,得到三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料。在本发明中,所述二元铈配合物优选包括 $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (其中,NTA: β -萘甲酰三氟丙酮、TTA:2-噻吩甲酰三氟丙酮、DBM:二苯甲酰甲烷);所述三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料和二元铈配合物的摩尔比优选为1:(0.8~1.5),更优选为1:1。

[0059] 在本发明中,所述醇溶剂优选为甲醇和/或乙醇;本发明优选先将二元铈配合物溶解于醇溶剂中,再将三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料加入溶解液中。

[0060] 在本发明中,所述配体交换反应的温度优选为60~75℃,更优选为65~70℃,时间优选为10~15h,更优选为12~13h;本发明优选在搅拌和回流条件下进行配体交换反应。在配体交换反应过程中,因为三联吡啶羧酸氮原子的配位能力比水分子的配位能力强,二元铈配合物中的配位水分子被三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料代替,从而得到本发明的介孔杂化发光材料。

[0061] 配体交换反应完成后,本发明优选将配体交换反应液过滤,将过滤所得固体产物洗涤后进行真空干燥,得到三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料。在本发明中,所述洗涤用洗涤剂优选为乙醇;所述真空干燥的温度优选为55~65℃,更优选为60℃;本发明对所述真空干燥的时间没有特殊要求,能够将洗涤后的产物完全干燥即可。

[0062] 本发明提供了上述方案所述制备方法制备的三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料。本发明提供的发光材料在分子的水平上实现了有机与无机基质之间的嫁接,机械性能和热稳定性高,且具有优异的铜离子传感性能,对铜离子具有灵敏的选择性。

[0063] 本发明还提供了上述方案所述的三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料在铜离子识别中的应用。在本发明中,所述三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料具有铜离子传感性能,其特征发射强度大,具有良好的发光效果,且其荧光信号能够被铜离子淬灭,铜离子加入量越大,其荧光信号越差。实施例表明,本发明的三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料的荧光信号和铜离子浓度具有良好的线性拟合关系,本发明的发光材料在铜离子识别中具有广阔的应用前景。

[0064] 下面结合实施例对本发明提供的一种三联吡啶衍生物功能化的稀土铈介孔杂化发光材料及其制备方法和应用进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0065] 实施例1

[0066] (1) 将1mmol 4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶溶解于15mL氯化亚砷溶剂中,置于烧瓶中,控制烧瓶内溶液的反应温度为60℃,整个溶液在氮气气氛下回流反应8小时。反应结束后,蒸馏30分钟,用旋转蒸发仪除去氯化亚砷,即得到酰氯中间体(粘稠状红色物质L-COCl)。

[0067] (2) 将1mmol L-COCl溶于20mL氯仿中,然后再加入2mmol三乙胺,接着加入1.2mmol 3-氨丙基三乙氧基硅烷,在常温搅拌下反应两个小时。反应完全后,用布氏漏斗抽滤,留下滤液,用旋转蒸发仪除去有机溶剂,即得到前驱体L-COOH-NH₂。

[0068] (3) 称取2.0g Pluronic P123表面活性剂加入15g去离子水和2mol/L的盐酸60g,加热搅拌使之溶解。室温条件下,慢慢滴加1,2-双(三乙氧基硅)乙烷和前驱体L-COOH-NH₂的混合液,1,2-双(三乙氧基硅)乙烷和前驱体的摩尔比为0.94:0.06,总量为1mol,搅拌24

小时。然后放入聚四氟乙烯为衬套的不锈钢反应釜中,在100℃条件下晶化48小时。

[0069] 水热反应完成后,用去离子水洗涤产物至中性。在60℃下烘干,得到未除模板剂的浅黄色粉体。然后,将浅黄色粉末在索氏提取器中用无水乙醇提取24小时,干燥得到三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料,为浅黄色粉末。

[0070] (4) 将0.8mmol二元铈配合物 $\text{Eu}(\text{NTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在乙醇溶液中,然后加入步骤(3)制备的三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料0.8mmol,在70℃条件下搅拌回流12个小时,最终得到的固体粉末过滤收集,用乙醇洗涤,真空干燥,即得4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶功能化的稀土铈介孔杂化发光材料。

[0071] 所得4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶功能化的稀土铈介孔杂化发光材料的表征结果:

[0072] 图1为所得铈介孔杂化发光材料透射电镜图,其中(a)为沿[100]轴的透射电镜图,(b)为沿[110]轴的透射电镜图;根据图1可以看出,本发明制备的发光材料为表面规整,介观有序的纳米介孔发光材料。

[0073] 图2为所得铈介孔杂化发光材料的固体荧光发射光谱图,内附图为所得铈介孔杂化发光材料在365nm紫外灯照射下拍摄得到的图片;根据图2可以看出本发明制备的铈介孔杂化发光材料具有强大的荧光发射强度,根据内附图可以看出本发明的铈介孔杂化发光材料在365nm紫外灯照射下发出强烈的红色荧光。

[0074] 图3为所得铈介孔杂化发光材料的热重曲线分析图;根据图3可以看出,本发明制备的铈介孔杂化发光材料具有优异的热稳定性。

[0075] 所得4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶功能化的稀土铈介孔杂化发光材料的铜离子传感性能进行测试:

[0076] 将制备得到的铈介孔杂化发光材料配制成1mg/mL的溶液,进行荧光滴定实验:向铈介孔杂化发光材料溶液中加入 Cu^{2+} 溶液(Cu^{2+} 溶液的浓度范围为0~200 μM),采用荧光光谱仪进行荧光光谱分析;

[0077] 所得荧光滴定曲线如图4所示,内附图为1mg/mL的介孔杂化发光材料溶液加入200 μM 铜离子前后在365nm紫外灯照射下拍摄得到的图片。根据图4可以看出,未加入 Cu^{2+} 时铈介孔杂化发光材料溶液的荧光强度很强,随着 Cu^{2+} 浓度增加,荧光强度逐渐降低, Cu^{2+} 浓度达到200 μM 时,荧光信号被淬灭;根据内附图可以看出,加入铜离子前,本发明的铈介孔杂化发光材料在365nm紫外灯照射下显示强烈的红色荧光,加入200 μM 铜离子后,荧光信号被淬灭。

[0078] 根据荧光滴定曲线的结果进行拟合,所得拟合曲线如图5所示;根据图5可以看出,在铜离子浓度为0.2 μM ~20 μM 范围内,荧光强度和 Cu^{2+} 浓度具有良好的线性关系($R=0.99877$),说明本发明制备的介孔杂化发光材料可以有效的进行铜离子识别。

[0079] 实施例2

[0080] (1) 将1mmol 4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶溶解于15mL氯化亚砷溶剂中,置于烧瓶中,控制烧瓶内溶液的反应温度为70℃,整个溶液在氮气气氛下回流反应8小时。反应结束后,蒸馏30分钟,用旋转蒸发仪除去氯化亚砷,即得到粘稠状红色物质L-COCl。

[0081] (2) 将1mmol L-COCl溶于20mL氯仿中,然后再加入2mmol三乙胺,接着加入1.2mmol 3-氨基丙基三乙氧基硅烷,在常温搅拌下反应两个小时。反应完全后,用布氏漏斗抽滤,留下滤液,用旋转蒸发仪除去有机溶剂,即得到前驱体L-COOH-NH₂。

[0082] (3) 称取2.0g Pluronic P123表面活性剂加入15g去离子水和2mol/L的盐酸60g, 加热搅拌使之溶解。室温条件下, 慢慢滴加1,2-双(三乙氧基硅)乙烷和前驱体L-COOH-NH₂的混合液, 摩尔比为0.93:0.07, 总量为1mol, 搅拌24小时。然后放入聚四氟乙烯为衬套的不锈钢反应釜中, 在100℃条件下晶化40小时。

[0083] 水热反应完成后, 用去离子水洗涤产物至中性, 在60℃下烘干, 得到未除模板剂的浅黄色粉体。然后, 将所得浅黄色粉末在索氏提取器中用无水乙醇提取24小时, 干燥得到三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料, 为浅黄色粉末。

[0084] (4) 将0.8mmol二元铈配合物Eu(NTA)₃·2H₂O溶解在乙醇溶液中, 然后加入上述0.8mmol的浅黄色粉末, 在70℃条件下搅拌回流12个小时, 最终得到的固体粉末过滤收集, 用乙醇洗涤, 真空干燥, 即得4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶功能化的稀土铈介孔杂化发光材料。

[0085] 实施例3

[0086] (1) 将1mmol 4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶溶解于15mL氯化亚砷溶剂中, 置于烧瓶中, 控制烧瓶内溶液的反应温度为60~75℃, 整个溶液在氮气气氛下回流反应8小时。反应结束后, 蒸馏30分钟, 用旋转蒸发仪除去氯化亚砷, 即得到粘稠状红色物质L-COCl。

[0087] (2) 将1mmol L-COCl溶于20mL氯仿中, 然后再加入2mmol三乙胺, 接着加入1.2mmol 3-氨丙基三乙氧基硅烷, 在常温搅拌下反应两个小时。反应完全后, 用布氏漏斗抽滤, 留下滤液, 用旋转蒸发仪除去有机溶剂, 即得到前驱体L-COOH-NH₂。

[0088] (3) 称取2.0g Pluronic P123表面活性剂加入15g去离子水和2mol/L的盐酸60g, 加热搅拌使之溶解。室温条件下, 慢慢滴加1,2-双(三乙氧基硅)乙烷和前驱体L-COOH-NH₂的混合液, 摩尔比为0.94:0.06, 总量为1mol, 搅拌24小时。然后放入聚四氟乙烯为衬套的不锈钢反应釜中, 在100℃条件下晶化48小时。

[0089] 水热反应完成后, 用去离子水洗涤产物至中性, 在60℃下烘干, 得到未除模板剂的浅黄色粉体。然后, 将所得浅黄色粉体在索氏提取器中用无水乙醇提取24小时, 干燥得到三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料, 为浅黄色粉末。

[0090] (4) 将0.8mmol二元铈配合物Eu(TTA)₃·2H₂O溶解在乙醇溶液中, 然后加入步骤(3)制备的三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料0.8mmol, 在70℃条件下搅拌回流12个小时, 最终得到的固体粉末过滤收集, 用乙醇洗涤, 真空干燥, 即得4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶功能化的稀土铈介孔杂化发光材料。

[0091] 实施例4

[0092] (1) 将1mmol 4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶溶解于15mL氯化亚砷溶剂中, 置于烧瓶中, 控制烧瓶内溶液的反应温度为60~75℃, 整个溶液在氮气气氛下回流反应8小时。反应结束后, 蒸馏30分钟, 用旋转蒸发仪除去氯化亚砷, 即得到粘稠状红色物质L-COCl。

[0093] (2) 将1mmol L-COCl溶于20mL氯仿中, 然后再加入2mmol三乙胺, 接着加入1.2mmol 3-氨丙基三乙氧基硅烷, 在常温搅拌下反应两个小时。反应完全后, 用布氏漏斗抽滤, 留下滤液, 用旋转蒸发仪除去有机溶剂, 即得到前驱体L-COOH-NH₂。

[0094] (3) 称取2.0g Pluronic P123表面活性剂加入15g去离子水和2mol/L的盐酸60g, 加热搅拌使之溶解。室温条件下, 慢慢滴加1,2-双(三乙氧基硅)乙烷和前驱体L-COOH-NH₂的混合液, 摩尔比为0.94:0.06, 总量为1mol, 搅拌24小时。然后放入聚四氟乙烯为衬套的不

锈钢反应釜中,在100℃条件下晶化48小时。

[0095] 水热反应完成后,用去离子水洗涤产物至中性,在60℃下烘干,得到未除模板剂的浅黄色粉体。然后,将浅黄色粉体在索氏提取器中用无水乙醇提取24小时,干燥得到三联吡啶衍生物功能化介孔杂化材料,为浅黄色粉末。

[0096] (4) 将0.8mmol二元铈配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在乙醇溶液中,然后加入上述0.8mmol的浅黄色粉末,在70℃条件下搅拌回流12个小时,最终得到的固体粉末过滤收集,用乙醇洗涤,真空干燥,即得4'-对苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶功能化的稀土铈介孔杂化发光材料。

[0097] 实施例5

[0098] 其他条件和实施例1相同,仅将三联吡啶衍生物替换为4'-对苯甲酸-2,2':6',2'三联吡啶,得到4'-对苯甲酸-2,2':6',2'三联吡啶功能化的稀土铈介孔杂化发光材料。

[0099] 实施例6

[0100] 其他条件和实施例1相同,仅将三联吡啶衍生物替换为4'-邻苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶,得到4'-邻苯氧乙酸-2,2':6',2'三联吡啶功能化的稀土铈介孔杂化发光材料。

[0101] 实施例7

[0102] 其他条件和实施例1相同,仅将三联吡啶衍生物替换为4'-邻苯甲酸-2,2':6',2'三联吡啶,得到4'-邻苯甲酸-2,2':6',2'三联吡啶功能化的稀土铈介孔杂化发光材料。

[0103] 按照实施例1中的方法对实施例2~7所得产物进行表征和铜离子传感性能测试,所得结果和实施例1相似。

[0104] 由以上实施例可以看出,本发明提供的制备方法使所得发光材料在分子的水平上实现了有机与无机基质之间的嫁接,提高了发光材料的机械性能和热稳定性,且可操作性强,重现性好,无需催化剂等,成本低廉;并且制备得到的发光材料表面规整,热稳定性好,对铜离子具有灵敏的选择性。

[0105] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

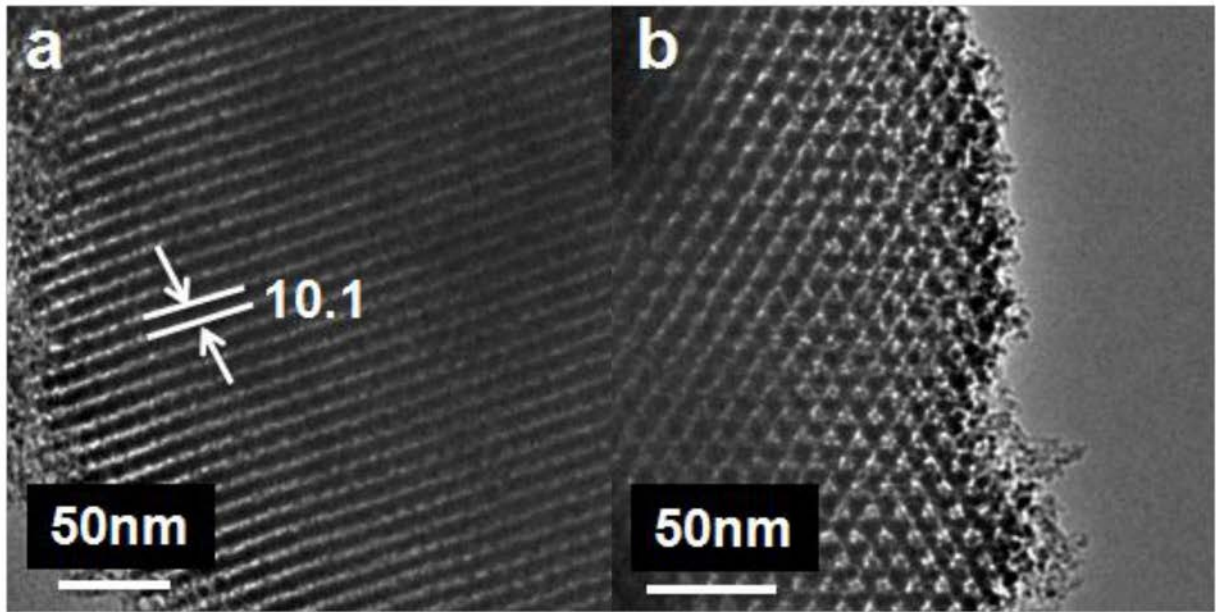


图1

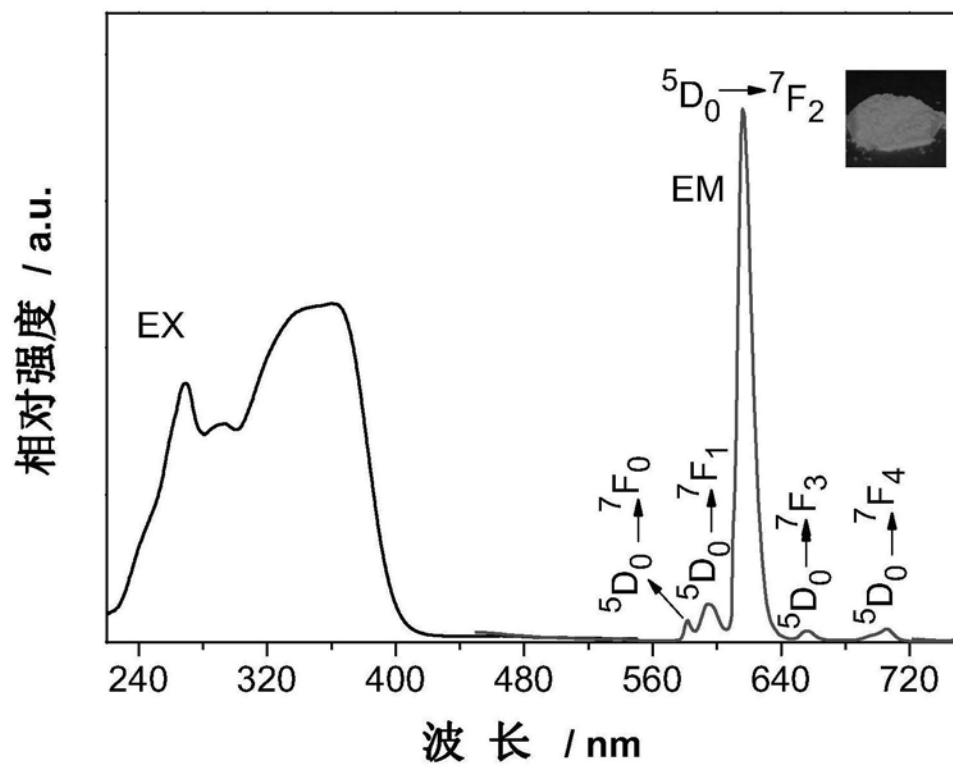


图2

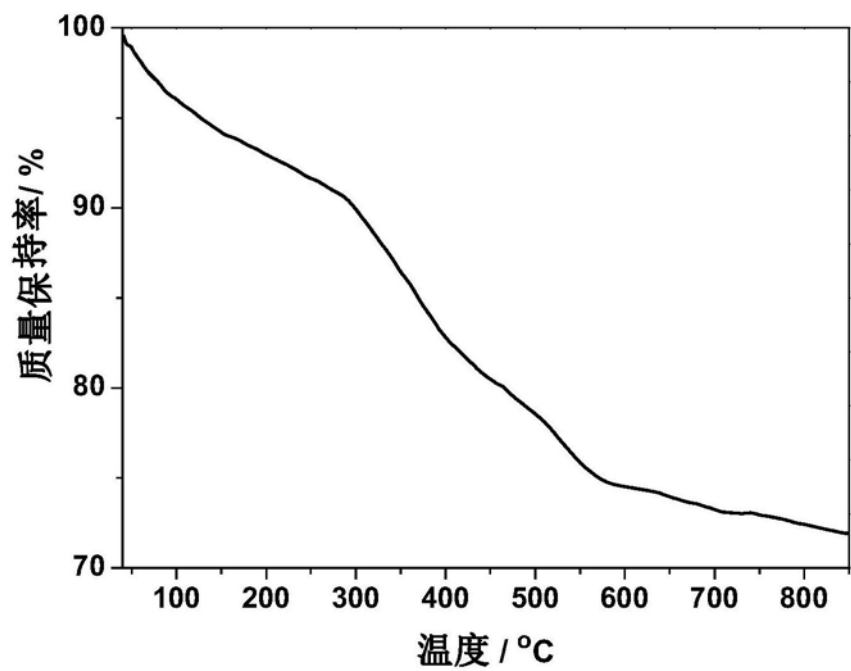


图3

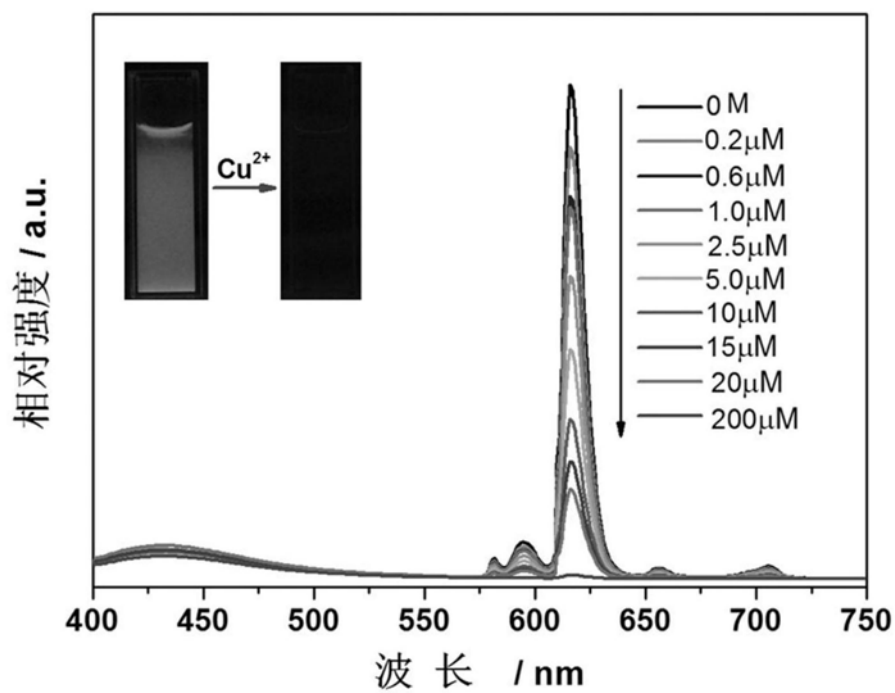


图4

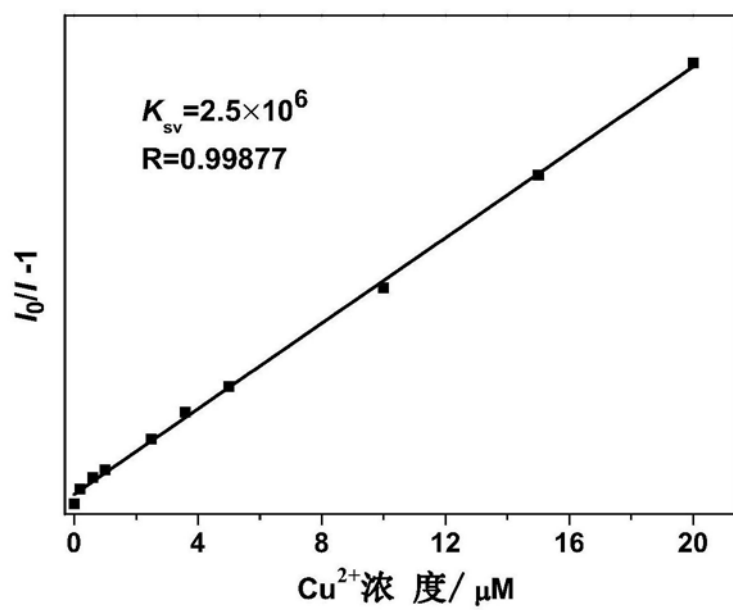


图5