



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106397787 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(21)申请号 201610855866.X

(22)申请日 2016.09.28

(71)申请人 齐鲁工业大学

地址 250353 山东省济南市西部新城大学科技园大学路3501号齐鲁工业大学

(72)发明人 汪永涛 王翠翠 汤桂梅 万文珠

(51)Int.Cl.

C08G 83/00(2006.01)

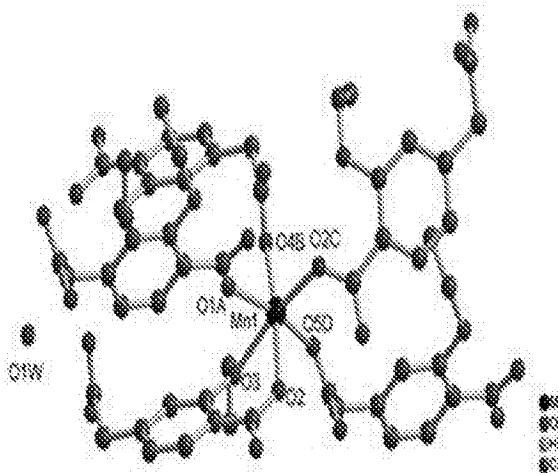
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种含双羧酸配体的三维锰配位聚合物结构及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种含双羧酸配体的三维锰配位聚合物及其制备方法,其分子式为: $C_{11.667}H_{13.667}MnO_{6.167}$ 。所述的配位聚合物为三方晶系, $R\bar{3}$ 空间群。晶胞参数 $a=16.2533(4)\text{\AA}$, $b=16.2533\text{\AA}$, $c=24.3689(7)\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $V=5575.1(3)\text{\AA}^3$ 。本发明的具有双羧酸配体的三维锰配位聚合物是在溶剂热条件下得到,易于制备,方法简单,结晶度高。该双羧酸配体的三维锰配位聚合物在分子磁体领域有非常好的潜在的应用前景。



1. 一种含双羧酸配体的三维锰配位聚合物配位聚合物,其特征在于:化学分子式 $C_{11.667}H_{13.667}MnO_{6.167}$ 。

2. 根据权利要求书1所述的锰配位聚合物,其特征在于:所述的配位聚合物为三方晶系, $R\bar{3}$ 空间群,晶胞参数 $a=16.2533(4) \text{ \AA}$, $b=16.2533 \text{ \AA}$, $c=24.3689(7) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $V=5575.1(3) \text{ \AA}^3$ 。

3. 根据权利要求书2所述的锰配位聚合物,其特征在于:所述配位聚合物Mn(II)离子是六配位的稍微倾斜八面体的构型六个O原子配位,六个氧离子来自于五个独立4-羧甲基-2-乙氧基苯甲酸(RGAA)配体羧酸氧原子,Mn-O 的键长距离的范围是 $2.107(3) - 2.306(3) \text{ \AA}$ 。

4. 根据权利要求书1所述的金属钴配位聚合物的制备方法,其特征在于:将4-羧甲基-2-乙氧基苯甲酸(RGAA)和金属锰盐以一定比例的物质混和溶于水和醇类溶剂中,加入一定量的氢氧化钠,置于聚四氟乙烯管中密封,置不锈钢反应釜中,将反应釜放入GZX-9030MBE电热鼓风机中,在160摄氏度下晶化3天,自然冷却至室温,析出白色块状晶体。

5. 根据权利要求书1所述的金属锰配位聚合物的制备方法,其特征在于:所述的锰配位聚合物具有良好的磁学性质。

一种含双羧酸配体的三维锰配位聚合物结构及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于金属有机配位聚合物领域,涉及到一种含双羧酸配体的三维锰配位聚合物结构及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,由于配位聚合物在材料领域潜在应用价值和其迷人的骨架结构和拓扑美学特点,所以设计和合成新颖的配位聚合物成为无机化学和材料化学研究领域的一个热点方向之一,合成配合物骨架最容易也最为有效的一种方法就是选择精心设计的多功能有机配体和过渡金属在水热或者溶剂热条件下进行自主装反应。

[0003] 目前,在合成配位聚合物时运用的有机配体多选用多齿配体。常用的多齿配体为多齿羧酸配体,利用多齿羧酸配体的配位聚合物具有很好的稳定性,制备方法工艺简单且具有潜在的广泛的应用前景。多齿羧酸类配体所具有的特点和优势:(1)不同pH 值下可部分或全部去质子化,具有丰富的配位方式,包括单齿配位,双齿螯合配位等配位方式同时可以作为氢键受体和供体。(2)配位能力强,可以和多种金属配位,从而构筑结构更加新颖,性质更加独特的拓扑网络结构,羧酸配体的优越性更加促进了羧酸配位聚合物的发展(X. H. Chang, Y. Zhao, M. L. Han, L. F. Ma, L. Y. Wang, [J]. *CrystEngComm*2014, 16, 6417-6424; S. L. James, [J]. *Chem. Soc. Rev.*2003, 32, 276; A. Y. Robin, K. M. Fromm, [J]. *Coord. Chem. Rev.*2006, 250, 2127-2157; J. H. Wang, G. M. Tang, Y. T. Wang, T. X. Qin, S. W. Ng, [J]. *CrystEngComm*2014, 16, 2660-2683)。

发明内容

[0004] 本发明提供了一种含双羧酸配体的三维锰配位聚合物结构及其制备方法。

[0005] 本发明所要解决的技术问题通过以下技术方案予以实现:一种含双羧酸配体的三维锰配位聚合物,其分子式为: $C_{11.667}H_{13.667}MnO_{6.167}$ 。所述的配位聚合物三方晶系, $R\bar{3}$ 空间群。晶胞参数 $a=16.2533(4) \text{ \AA}$, $b=16.2533 \text{ \AA}$, $c=24.3689(7) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $V=5575.1(3) \text{ \AA}^3$ 。

[0006] 一种含双羧酸配体的三维锰配位聚合物的制备方法为:将4-羧甲基-2-乙氧基苯甲酸(RGAA)和金属锰盐以一定比例的物质混合溶于水和醇类溶剂中,加入一定量的氢氧化钠,置于聚四氟乙烯管中密封,置不锈钢反应釜中,将反应釜放入GZX-9030MBE电热鼓风机中。在160摄氏度下晶化3天,自然冷却至室温,析出白色块状晶体。

[0007] 在合成出来的金属锰配位聚合物的过程中,发现4-羧甲基-2-乙氧基苯甲酸(RGAA)羧酸完全去质子,采用的单齿和螯合配位模式。构建具有三维网状结构良好稳定性的配位聚合物。

[0008] 本发明的有益效果:本发明的金属锰配位聚合物是在溶剂热合成条件下得到有利于生长极少缺陷,取向好,得到完美的晶体,且制备方法简单,无污染。该羧酸配体的聚合物在分子磁体领域有非常好的潜在的应用前景。

附图说明

[0009] 图1、本发明的一种含双羧酸配体的三维锰配位聚合物 $C_{11.667}H_{13.667}MnO_{6.167}$ ，以金属中心Mn的配位环境图。

[0010] 图2、本发明的一种含双羧酸配体的三维锰配位聚合物 $C_{11.667}H_{13.667}MnO_{6.167}$ ，以金属中心Mn的配位的三维网络图。

[0011] 图3、本发明的一种含双羧酸配体的三维锰配位聚合物 $C_{11.667}H_{13.667}MnO_{6.167}$ ，以金属中心Mn的配位拓扑图。

[0012] 图4、本发明的一种含双羧酸配体的三维锰配位聚合物的红外图谱。

[0013] 图5、本发明的一种含双羧酸配体的三维锰配位聚合物的变温磁化率曲线。

具体实施方式

[0014] 下面结合实施例对本发明进行详细的说明，实施例仅是本发明的优选实施方式，不是对本发明的限定。

[0015] 实施例1 ($C_{11.667}H_{13.667}MnO_{6.167}$)

将4-羧甲基-2-氧基苯甲酸(0.3mmol)，氢氧化钠(0.3mmol)和 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.3mmol)溶解于3mL蒸馏水和3mL正丁醇放入聚四氟乙烯反应釜，将反应釜放入GZX—9030MBE电热鼓风机中。设置温度范围为160度，加热3天。之后以5℃/小时降至室温过滤得到三维锰配位聚合物(配合物1)。

[0016] 然后将上述双羧酸配体的配位聚合物进行结构表征

该双羧酸配体的配位聚合物通过单晶结构衍射并在PC机上用SHELXTL程序包完成，配合物1的晶体学参数见表1。

Compound reference ^o	1 ^o
Chemical formula ^o	C _{11.667} H _{13.667} MnO _{6.167} ^o
Formula Mass ^o	307.50 ^o
Crystal system ^o	trigonal ^o
a/Å ^o	16.2533(4) ^o
b/Å ^o	16.2533 ^o
c/Å ^o	24.3689(7) ^o
α ^o	90 ^o
β ^o	90 ^o
γ ^o	120 ^o
Unit cell volume/Å ³ ^o	5575.1(3) ^o
Temperature/K ^o	293(2) ^o
Space group ^o	R-3 ^o
No. of formula units per unit cell, Z ^o	18 ^o
Radiation type ^o	MoKα ^o
Absorption coefficient, μ/mm ² ^o	1.086 ^o
No. of reflections measured ^o	13564 ^o
No. of independent reflections ^o	2827 ^o
R _{int} ^o	0.0862 ^o
Final R _i values (I > 2σ(I)) ^o	0.0557 ^o
Final wR(F ²) values (I > 2σ(I)) ^o	0.1316 ^o
Final R _i values (all data) ^o	0.0995 ^o
Final wR(F ²) values (all data) ^o	0.1520 ^o
Goodness of fit on F ² ^o	1.002 ^o
CCDC number ^o	15000823 ^o
$R_1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$ $wR_2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)]} \right]^{1/2}$	

[0017] 图1是由单晶衍射方法得到结构C_{11.667}H_{13.667}MnO_{6.167}配位环境图。从图中可以看到，其不对称单元中含有一个Mn(II)离子，一个RGAA配体，一个自由水分子，0.167个正丁醇，因为正丁醇所含的占有率极低，在图1中对于0.167个正丁醇并没有显示出来。Mn(II)离子是六配位的稍微倾斜八面体的构型六个O原子配位。六个氧离子来自于五个独立RGAA配体羧酸氧原子。Mn-O 的键长距离的范围是2.107(3)-2.306(3) Å。

[0018] 图2以金属中心Mn的配位的三维网状图。如图所示每一个RGAA配体采用μ₅-η¹:η²:η¹:η¹:η¹配位模式连接相邻的五个金属锰离子并形成三维网状结构。

[0019] 图3以金属中心Mn的配位的三维拓扑图。如图所示，每一个RGAA配体连接5个金属锰离子，每一个金属锰离子连接5个配体，故其金属镍的配位聚合物的拓扑符号为(5,5)连接(4⁴4.6³8³)(4⁴7.6³)。

[0020] 图4为一种含双羧酸配体的三维锰配位聚合物的红外图谱。锰配位聚合物的红外图谱红外光谱:(KBr, cm⁻¹): 3435(br), 2976(w), 2922(w), 1600(vs), 1433(s), 1402(m), 1361(s), 1220(s), 1172(m), 1084(m), 1026(s), 974(m), 879(m), 842(m), 791(m), 727(m), 702(m), 657(w), 570(w), 490(w)。其特征峰为ν_{as}(CO₂⁻)为1600 cm⁻¹, ν_s(CO₂⁻)为1433和1361cm⁻¹, ν(-OH)为3437 cm⁻¹。

[0021] 图5为含双羧酸配体的三维锰配位聚合物的变温磁化率曲线。在2-300K温度时，外

加20000e的磁场下测量得到实验结果。如图5所示,通过局里-外斯定律对配位聚合物 x_m^{-1} 与T曲线进行线性拟合。另外,在300K时,配合物的摩尔磁化率与温度的乘积($x_m T$)为 $4.79 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$,与文献所报道的Mn($S = 5/2, g = 2.0$)摩尔磁化率与温度的乘积的值偏低。从300K-2K的范围内,随着温度的降低。该配位聚合物在2K时, $x_m T$ 值也达到最小值为 $0.56 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 。配合物的摩尔磁化率与温度的乘积与温度的变化关系表明,在该化合物中,金属锰之间存在反铁磁性耦合。在55-300K温度区间内,通过局里-外斯定律对配位聚合物 x_m^{-1} 与T曲线进行线性拟合,得到局里常数C为 $1.826 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$,外斯温度 θ 为 -52.160 K 。 θ 值为负值进一步说明了锰离子之间为强的反铁磁性耦合。由该配合物的变温磁化率曲线可知,现有的化合物具有较好的磁学性质。

[0022] 以上所述实施例仅表达了本发明的实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为本发明专利范围的限制,但凡采用等同替换或等效变换的形式所获得的技术方案,均应落在本发明的保护范围之内。

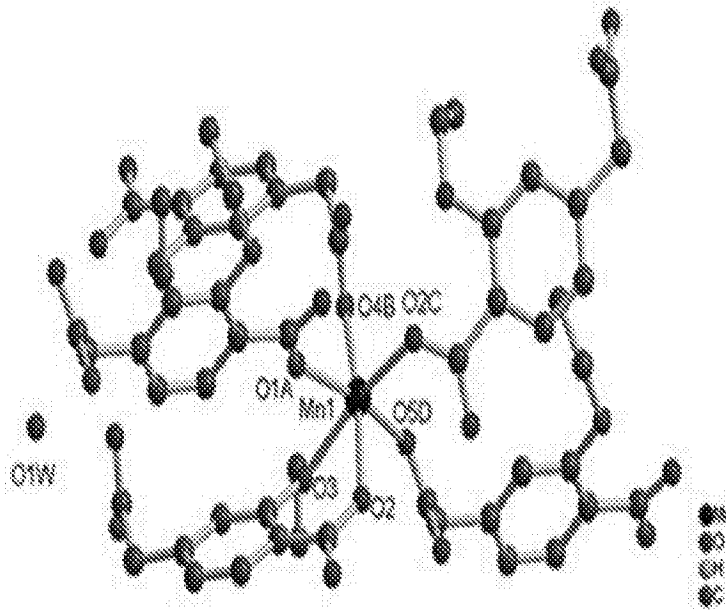


图1

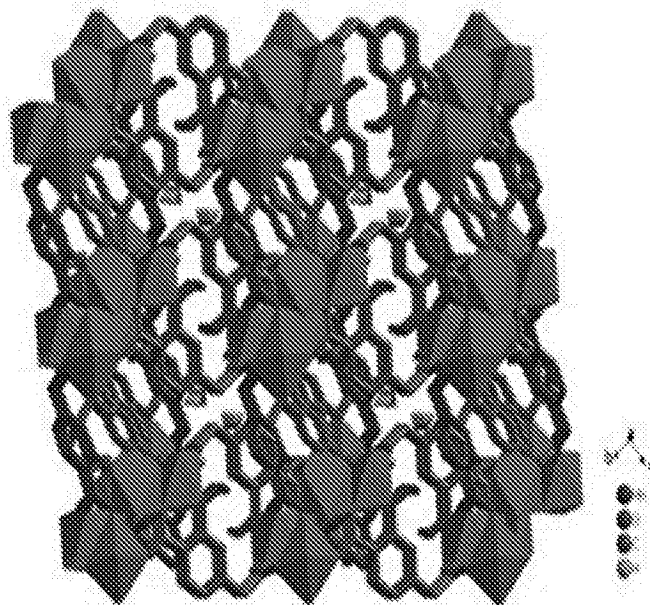


图2

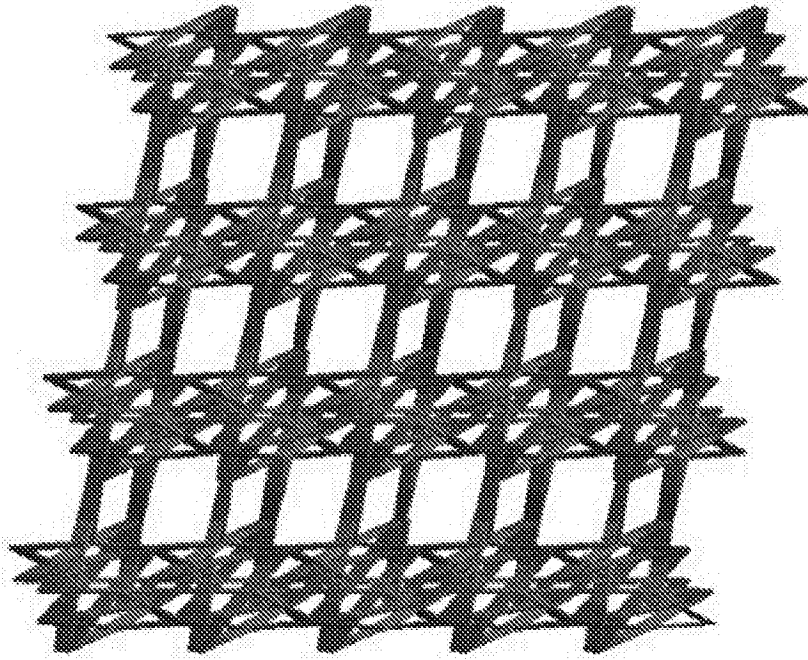


图3

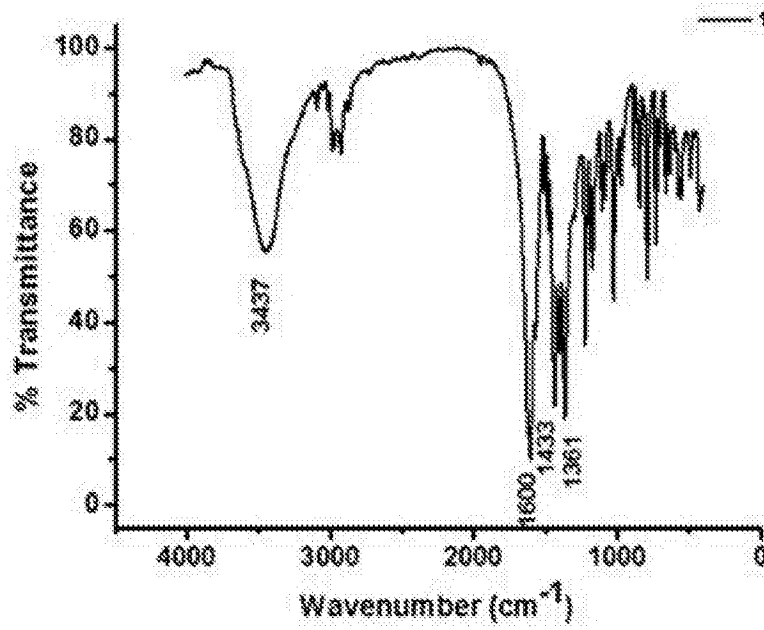


图4

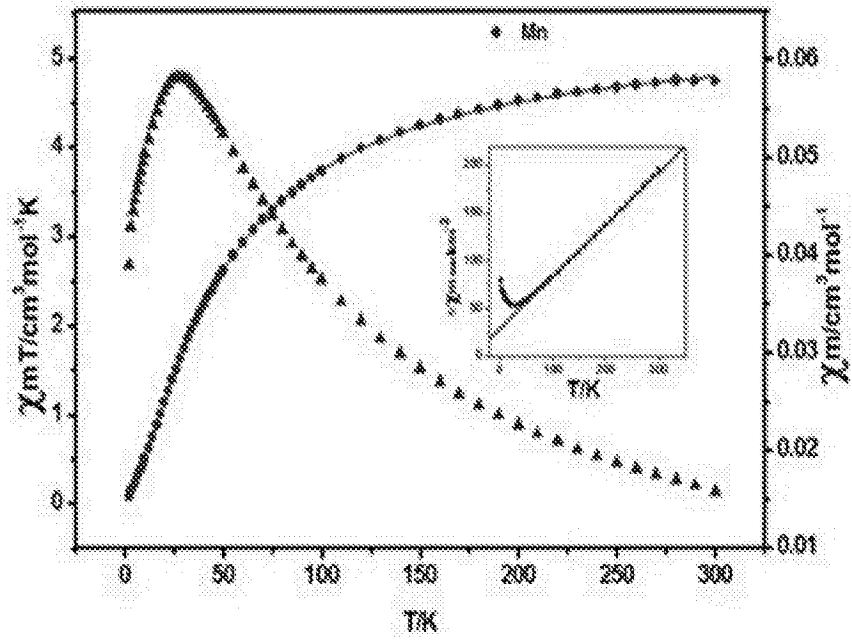


图5