



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103012446 A

(43) 申请公布日 2013.04.03

(21) 申请号 201310017164.0

(22) 申请日 2013.01.17

(71) 申请人 西北大学

地址 710069 陕西省西安市太白北路 229 号

(72) 发明人 聂万丽 鲍尔佐夫马克西姆
刘敏霞

(74) 专利代理机构 西安永生专利代理有限责任
公司 61201

代理人 申忠才

(51) Int. Cl.

C07F 3/06 (2006.01)

C07F 3/08 (2006.01)

C07F 15/06 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01F 1/42 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 4 页

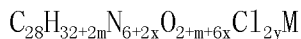
(54) 发明名称

含氮多齿过渡金属配合物及其制备方法

(57) 摘要

一种含氮多齿过渡金属配合物,用通式 $C_{28}H_{32+2m}N_{6+2x}O_{2+m+6x}Cl_{2y}M$ 表示的材料组成,式中 M 为锌或镉或钴元素, $0 \leq m \leq 0.53$, x 为 0 或 1, y 为 0 或 1; x、y 不同时为 0, x、y 不同时为 1。其制备方法由制备 2, 2'-(1, 4-二甲基苯-1', 1''-二基)双苯并咪唑配体、制备含氮多齿过渡金属配合物步骤组成。所制备的含氮多齿过渡配合物具有磁性和荧光性,可用于功能金属有机材料。

1. 一种含氮多齿过渡金属配合物,其特征在于它是由下述通式表示的材料组成:



式中 M 为锌或镉或钴元素, $0 \leq m \leq 0.53$, x 为 0 或 1, y 为 0 或 1; x、y 不同时为 0, x、y 不同时为 1。

2. 一种权利要求 1 含氮多齿过渡金属配合物的制备方法,其特征在于它是由下述步骤组成:

(1) 制备 2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体

将多聚磷酸加入到反应器中,预加热到 100℃,搅拌,依次加入对苯二乙酸和间苯二胺,对苯二乙酸与间苯二胺的摩尔比为 1:2, 200 ~ 220℃ 搅拌反应 4 ~ 5 小时,冷却至 70℃,加入反应物体积 3 倍的冰水混合,继续搅拌反应 0.5 小时,抽滤,水洗,用饱和的 Na_2CO_3 溶液调节 pH 值至 9,抽滤并水洗,得粗产物,用二甲基甲酰胺与水的体积比为 1:2 的溶液重结晶,干燥,得 2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体;

(2) 制备含氮多齿过渡金属配合物

室温,将浓度为 0.01mmol/mL 的 2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体的二甲基甲酰胺溶液加入到试管中,再缓缓加入浓度为 0.01mmol/mL 的钴或镉或锌的氯化盐或硝酸盐的四氢呋喃溶液,2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体与钴或镉或锌的氯化盐或是硝酸盐的摩尔比为 1:1,密封并静置 10 ~ 14 天,在试管壁上析出含氮多齿过渡金属配合物。

含氮多齿过渡金属配合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于合成新的含氮多齿过渡金属配合物技术领域,具体涉及到双苯并咪唑过渡金属配合物。

背景技术

[0002] 金属有机材料由于其独特的结构而表现出新颖的功能性质例如离子交换、气体储存、分离、主客体化学、光学、磁性、催化剂、荧光性等方面最近几十年因此引起了广泛的关注。在金属有机材料中,其配体的设计通常会选择芳环与氮杂环相连,其中以“吡啶-芳环-吡啶”、“吡咯-芳环-吡咯”型配体最受关注。与吡咯具有类似五元环亚胺结构的咪唑、苯并咪唑在金属有机化学的研究中是常用的配体之一。文献“J. Am. Chem. Soc., 1957, 79(2), pp427-429”很早就报道了“苯并咪唑-芳环-苯并咪唑”型的含氮多齿配体。但是“苯并咪唑-芳环-苯并咪唑”型的含氮多齿配体对应的含氮多齿过渡金属配合物目前没有报道。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的一个技术问题在于提供一种结构简单、使用范围广的含氮多齿过渡金属配合物。

[0004] 本发明所要解决的另一个技术问题在于提供一种含氮多齿过渡金属配合物的制备方法。

[0005] 解决上述技术问题所采用的技术方案它是由下述通式表示的材料组成:

[0006] $C_{28}H_{32+2m}N_{6+2x}O_{2+m+6x}Cl_{2y}M$

[0007] 式中 M 为锌或镉或钴元素, $0 \leq m \leq 0.53$, x 为 0 或 1, y 为 0 或 1; x、y 不同时为 0, x、y 不同时为 1。

[0008] 上述含氮多齿过渡金属配合物的制备方法如下:

[0009] 1、制备 2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体

[0010] 将多聚磷酸加入到反应器中,预加热到 100℃,搅拌,再依次加入对苯二乙酸和间苯二胺,对苯二乙酸与间苯二胺的摩尔比为 1:2,200~220℃搅拌反应 4~5 小时,冷却至 70℃,加入冰水混合,继续搅拌反应 0.5 小时,抽滤,水洗,用饱和的 Na_2CO_3 溶液调节 pH 值至 9,抽滤并水洗,得粗产物,用二甲基甲酰胺与水的体积比为 1:2 的溶液重结晶,干燥,得 2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体。

[0011] 2、制备含氮多齿过渡金属配合物

[0012] 室温,将浓度为 0.01mmol/mL 的 2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体的二甲基甲酰胺溶液加入到试管中,再缓缓加入浓度为 0.01mmol/mL 的钴或镉或锌的氯化盐或是硝酸盐的四氢呋喃溶液,2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体与钴或镉或锌的氯化盐或是硝酸盐的摩尔比为 1:1,密封并静置 10~14 天,在试管壁上析出含氮多齿过渡金属配合物。

[0013] 采用本发明实施例 1 制备的含氮多齿过渡金属配合物,用超导量子干涉磁测量系统进行了测试,测试结果表明,所制备的含氮多齿过渡金属配合物具有磁性,可作为磁性功能金属有机材料。采用本发明实施例 2、3 制备的含氮多齿过渡金属配合物,用荧光光度计进行了测试,测试结果表明,在 401nm、387nm 处出现一个增强的荧光发射峰,与 2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体的发射峰 403nm 相比,发射峰发生稍微的蓝移,所制备的含氮多齿过渡金属配合物可作为荧光发光材料。

附图说明

[0014] 图 1 是含氮多齿过渡金属配合物晶体的链状图。

[0015] 图 2 是含氮多齿过渡金属配合物晶体的氢键模式图。

[0016] 图 3 是实施例 1 含氮多齿过渡金属配合物的磁化曲线。

[0017] 图 4 是 2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体以及实施例 2、3 含氮多齿过渡金属配合物的固体荧光光谱图。

[0018] 图 5 是实施例 2 含氮多齿过渡金属配合物的核磁共振氢谱。

[0019] 图 6 是实施例 3 含氮多齿过渡金属配合物的核磁共振氢谱。

具体实施方式

[0020] 下面结合附图和实施例对本发明进一步详细说明,但本发明不限于这些实施例。

[0021] 实施例 1

[0022] 以通式 $C_{28}H_{32.64}N_6O_{2.32}Cl_2Co$ 表示的材料组成为例,在通式中 M 为钴元素, m 为 0.32, x 为 0, y 为 1。

[0023] 其制备方法如下:

[0024] 1、制备 2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体

[0025] 将 50mL 多聚磷酸加入到反应器中,预加热到 100℃,搅拌,依次加入 5.8g 对苯二乙酸和 7.2g 间苯二胺,对苯二乙酸与间苯二胺的摩尔比为 1:2, 200 ~ 220℃ 搅拌反应 4 ~ 5 小时,冷却至 70℃,加入反应物体积 3 倍的冰水混合,继续搅拌反应 0.5 小时,抽滤,水洗,用饱和的 Na_2CO_3 溶液调节 pH 值至 9,抽滤并水洗,得粗产物,用二甲基甲酰胺与水的体积比为 1:2 的溶液重结晶,干燥,得 2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体,收率 61.2%。

[0026] 2、制备含氮多齿过渡金属配合物

[0027] 室温,将浓度为 0.01mmol/mL 的 2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体的二甲基甲酰胺溶液 5mL 加入到试管中,再缓缓加入浓度为 0.01mmol/mL $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 的四氢呋喃溶液 5mL, 2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体与 $CoCl_2$ 的摩尔比为 1:1,密封并静置 10 ~ 14 天,在试管壁上析出含氮多齿过渡金属配合物,产率 31.0%。

[0028] 所制备的含氮多齿过渡金属配合物的单晶结构见图 1、2,属于三斜晶系, P-1 空间群,晶胞参数 a 为 11.5243Å, b 为 11.8135Å, c 为 11.8991Å, α 为 71.613°, β 为 78.178°, γ 为 87.300°。所制备的产物元素分析,理论值: C 54.20%, H 5.310%, N 13.55%;实验值: C 54.87%, H 5.756%, N 13.391%。

[0029] 所制备的产物用超导量子干涉磁测量系统进行了测试,测试结果表明,所制备的含氮多齿过渡金属配合物具有磁性,可作为磁性功能金属有机材料。磁性分析如下:

[0030] 含氮多齿过渡金属配合物的变温磁化率为 1.8–300K,10000G 下测量,结果见图 3,Co 为四配位的四面体配位构型,测量数据分析表明,在 300K 时 $\chi_M T$ 的实验值为 $2.77\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$,随着温度的降低到 80K 的过程中 $\chi_M T$ 的值缓慢下降,最后下降值到 $2.50\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$,但一直降低到 16.99K 时,较快地降到 $2.03\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$,显示出一个弱的反铁相互作用。

[0031] 实施例 2

[0032] 以通式 $\text{C}_{28}\text{H}_{32.64}\text{N}_6\text{O}_{2.32}\text{Cl}_2\text{Cd}$ 表示的材料组成为例,在通式中 M 为镉元素,m 为 0.53,x 为 0,y 为 1。

[0033] 其制备方法如下:

[0034] 制备 2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体步骤 1 与实施例 1 相同。

[0035] 在制备含氮多齿过渡金属配合物步骤 2 中,用等摩尔的 $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,该步骤的其他步骤与实施例 1 相同,制备成含氮多齿过渡金属配合物,产率 65.0%。

[0036] 所制备的含氮多齿过渡金属配合物属于三斜晶系,P-1 空间群,晶胞参数 a 为 $11.660\text{\AA}$,b 为 $11.945\text{\AA}$,c 为 $12.057\text{\AA}$, α 为 71.759° , β 为 88.915° , γ 为 77.546° 。

[0037] 所制备的产物元素分析,理论值:C 49.65%,H 4.920%,N 12.41%;实验值:C 49.73%,H 4.425%,N 11.90%。核磁氢谱见图 5,由图 5 可见, ^1H NMR(400MHz, d_6 -DMSO): δ 4.209(s, 4H),7.116–7.137(m, 4H),7.303(s, 4H),7.513(br, 4H)。

[0038] 所制备的含氮多齿过渡金属配合物用荧光光度分度计进行了测试,测试结果见图 4,由图 4 可见,在 401nm 处出现一个增强的荧光发射峰,与 2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体的发射峰 403nm 相比,发射峰发生稍微的蓝移,所制备的含氮多齿过渡金属配合物可作为荧光发光材料。

[0039] 实施例 3

[0040] 以通式 $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}$ 表示的材料组成为例,在通式中 M 为锌元素,m 为 0,x 为 1,y 为 0。

[0041] 其制备方法如下:

[0042] 制备 2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体步骤 1 与实施例 1 相同。

[0043] 在制备含氮多齿过渡金属配合物步骤 2 中,用等摩尔的 $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,该步骤的其他步骤与实施例 1 相同,制备成含氮多齿过渡金属配合物,产率 50.4%。

[0044] 所制备的含氮多齿过渡金属配合物属于三斜晶系,P1 空间群,晶胞参数 a 为 $11.3575\text{\AA}$,b 为 $11.7481\text{\AA}$,c 为 $12.6196\text{\AA}$, α 为 74.7010° , β 为 86.4200° , γ 为 73.3420° 。

[0045] 所制备的产物元素分析,理论值:C 49.90%,H 4.790%,N 16.63%实验值:C 48.38%,H 4.398%,N 15.82%。核磁氢谱见图 6,由图 6 可见, ^1H NMR(400MHz, d_6 -DMSO) δ 4.1

2.9 (s, 4H), 7.092–7.113 (m, 4H), 7.265 (s, 4H), 7.449 (br, 4H)。

[0046] 所制备的含氮多齿过渡金属配合物用荧光光度计进行了测试, 测试结果见图 4, 由图 4 可见, 在 387nm 处出现一个增强的荧光发射峰, 与 2,2'-(1,4-二甲基苯-1',1''-二基)双苯并咪唑配体的发射峰 403nm 相比, 发射峰发生稍微的蓝移, 所制备的含氮多齿过渡金属配合物可作为荧光发光材料。

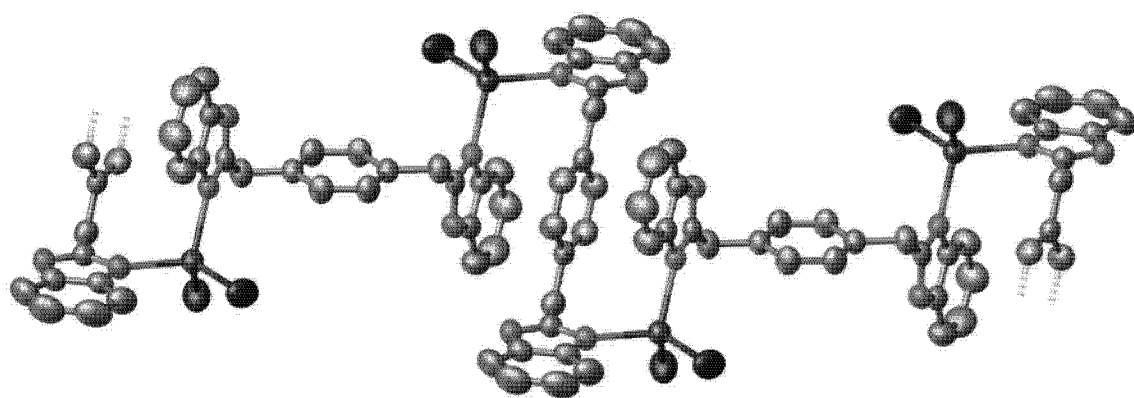


图 1

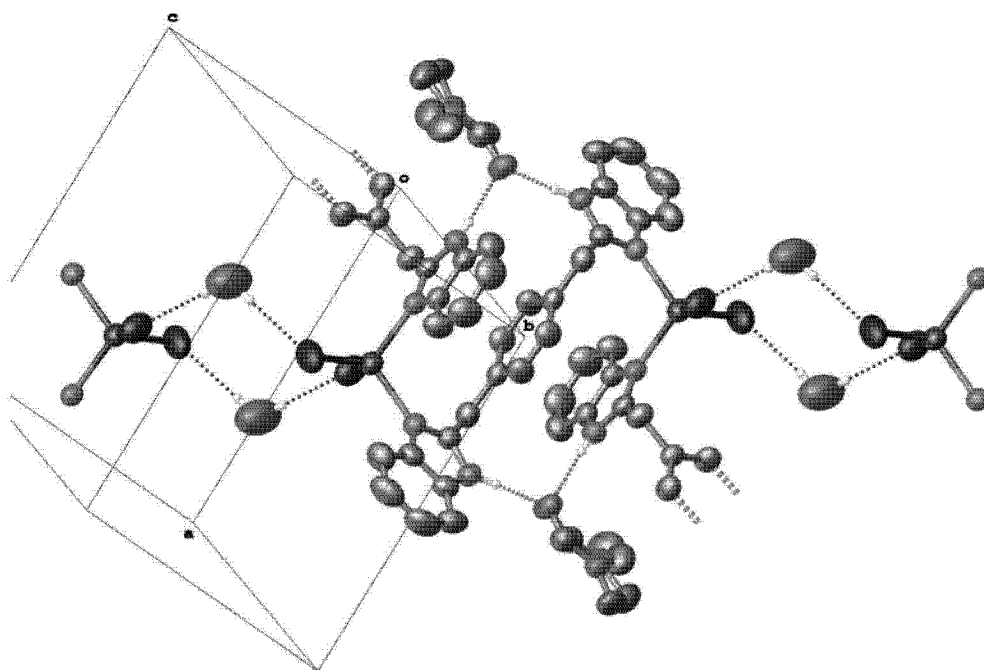


图 2

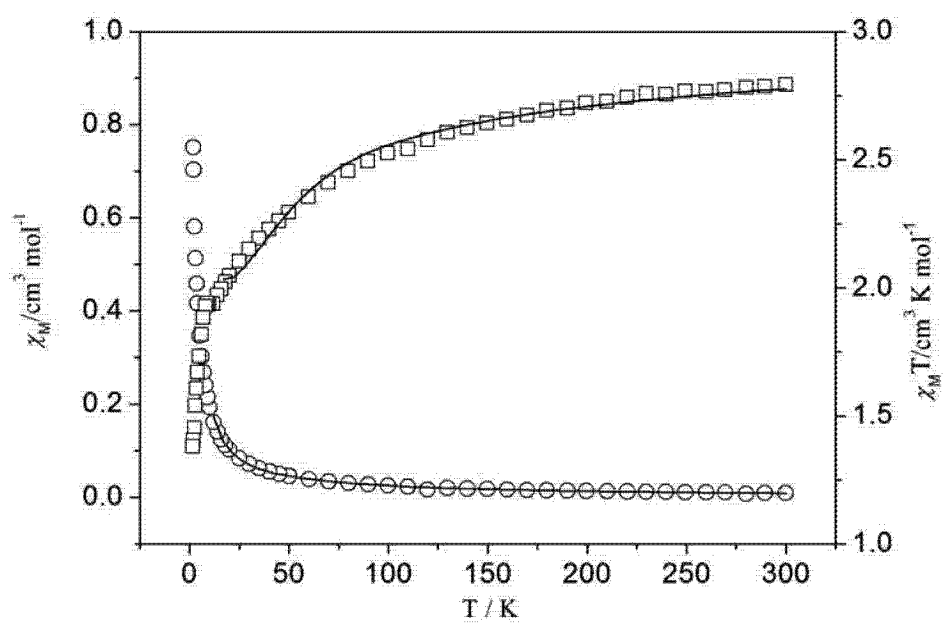


图 3

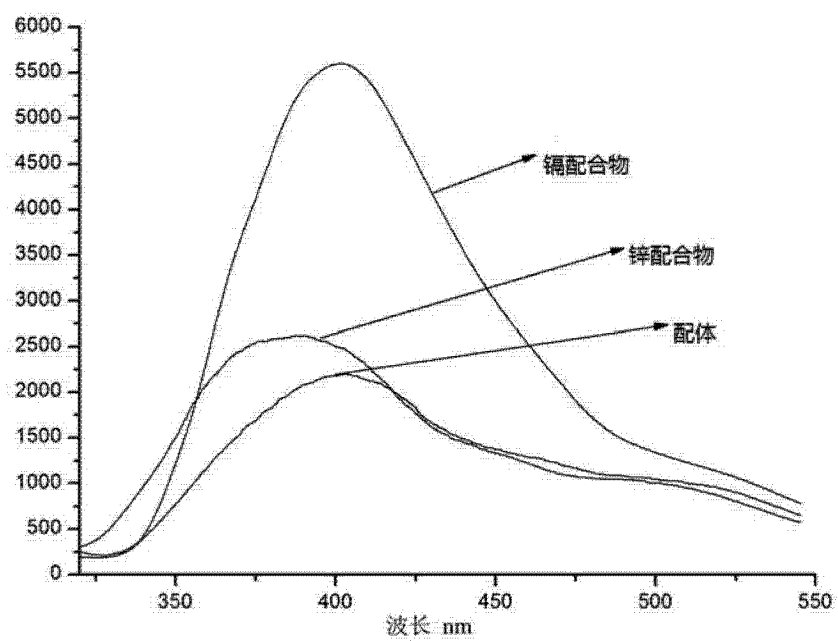


图 4

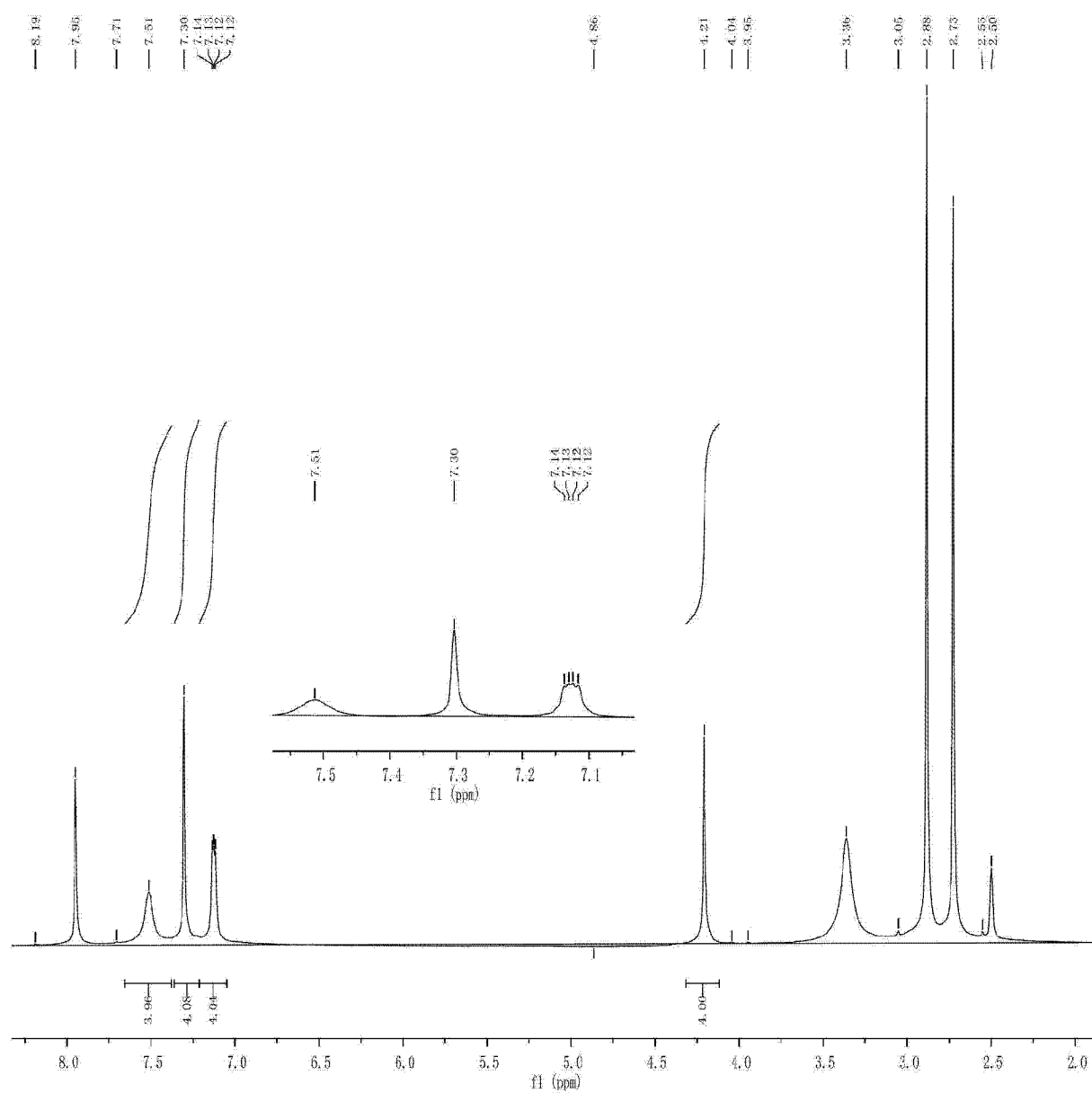


图 5

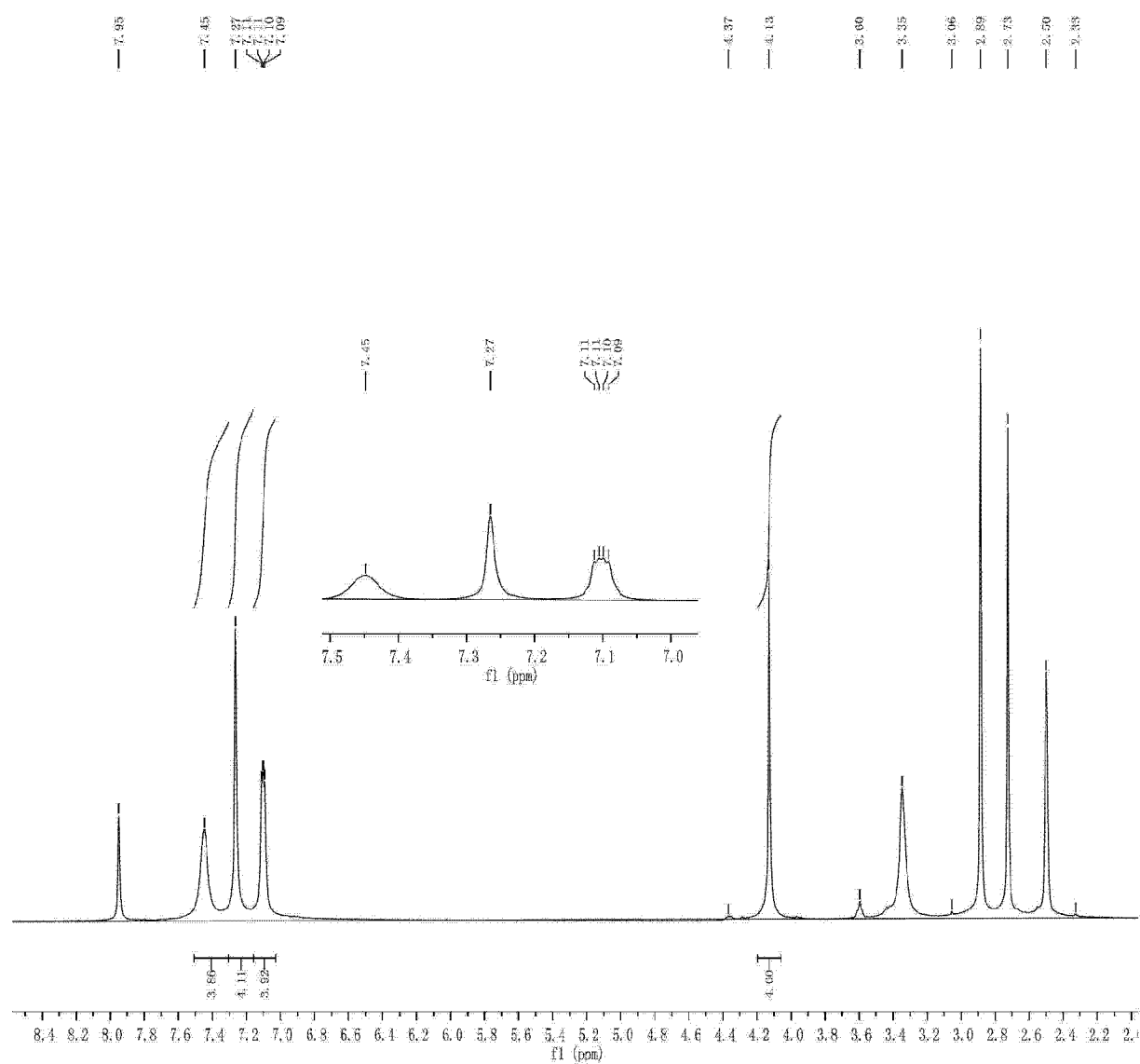


图 6