



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107674671 A
(43)申请公布日 2018.02.09

(21)申请号 201710992091.5

(22)申请日 2017.10.23

(71)申请人 重庆师范大学

地址 401331 重庆市沙坪坝区大学城中路
37号重庆师范大学虎溪校区

(72)发明人 黄坤林 傅雪莲 陈新 张明星

(74)专利代理机构 重庆华科专利事务所 50123
代理人 康海燕

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C08G 83/00(2006.01)

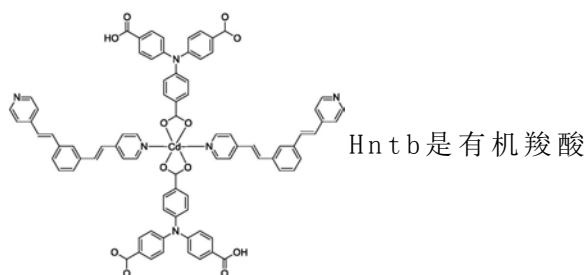
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种红棕色荧光镉-有机配位聚合物及其合成方法

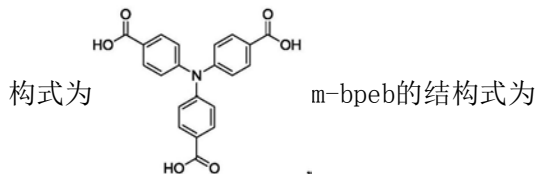
(57)摘要

本发明属于发光材料技术领域,具体涉及一种红棕色荧光镉-有机配位聚合物{[Cd(Hntb)(m-bpeb)](DMA)}_n及其合成方法。一种红棕色荧光镉-有机配位聚合物{[Cd(Hntb)(m-bpeb)](DMA)}_n,其单体结构如下:



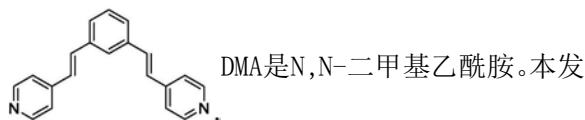
Hntb是有机羧酸

H₃ntb失去2个羧基氢原子后的组分,H₃ntb的结构式为



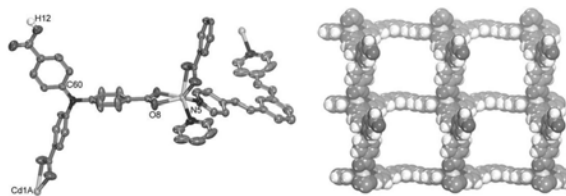
构式为

m-bpeb的结构式为



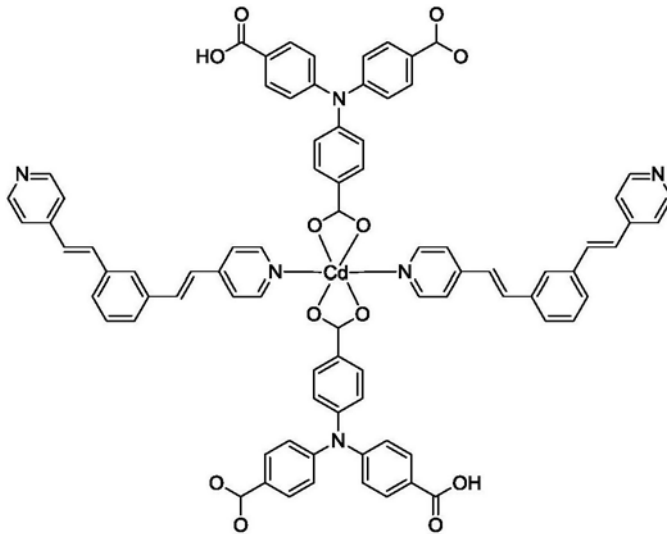
DMA是N,N-二甲基乙酰胺。本发

明提供的镉-有机配位聚合物{[Cd(Hntb)(m-bpeb)](DMA)}_n具有良好的热稳定性,可以耐330℃以下的高温,样品在紫外光照下发射红棕色荧光,进而实现光的转换,因此可作为农膜、有机玻璃等高分子材料的掺杂添加剂,获得转光复合材料;本聚合物亦是紫外长波荧光材料的优势替代物,可作为某些高成本红光稀土金属材料的替代物。

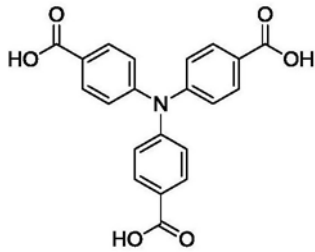


CN 107674671 A

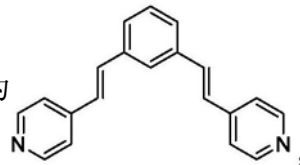
1. 一种红棕色荧光镉-有机配位聚合物,其通式为 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$,其单体结构如下:



Hntb是有机羧酸 H_3ntb 脱去2个羧基氢原子后的组分, H_3ntb 的结构式为



m-bpeb的结构式为



DMA是N,N-二甲基乙酰胺。

2. 如权利要求1所述镉-有机配位聚合物,其特征在于,每一个镉离子与两个Hntb配体上的四个羧基氧和两个m-bpeb上的两个氮原子形成六配位的二维层状结构,DMA游离于所述二维结构的孔隙中。

3. 如权利要求1或2所述镉-有机配位聚合物,其特征在于,是由 H_3ntb 、m-bpeb和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 出发制备的。

4. 权利要求1-3所述的镉-有机配位聚合物的合成方法,包括以下步骤:按摩尔比 $\text{H}_3\text{ntb}:\text{m-bpeb}:\text{Cd}(\text{NO}_3)_2:\text{DMA}:\text{H}_2\text{O}=(1\sim3):(1\sim3):(2\sim3):(15110\sim17690):(7533\sim9333)$ 取原料,将原料混合搅拌0.5~1.5h,在反应温度为50~70℃的条件下,于密闭容器中反应2~4天,自然冷却后,过滤,得到黄色晶体即为 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 。

5. 如权利要求4所述合成方法,其特征在于,按摩尔比 $\text{H}_3\text{ntb}:\text{m-bpeb}:\text{Cd}(\text{NO}_3)_2:\text{DMA}:\text{H}_2\text{O}=2:1:3:16110:8333$ 取原料。

6. 如权利要求3所述合成方法,其特征在于,过滤得到的黄色晶体用水洗涤、然后自然干燥。

7. 如权利要求4-6任一项所述合成方法,其特征在于,反应温度为60℃。

8. 如权利要求4-7任一项所述合成方法,其特征在于,反应时间为3天。

9. 如权利要求1-3所述镉-有机配位聚合物在制备发光高分子复合材料中的应用。

一种红棕色荧光镉-有机配位聚合物及其合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于发光材料技术领域,具体涉及一种红棕色荧光镉-有机配位聚合物及其合成方法。

背景技术

[0002] 太阳光是一种复合光,其包括紫外光、可见光、红外光等。在地球表面的垂直入射的太阳光中,它的能量主要集中在290-3000nm范围内。不同波段的太阳光对植物的生长和发育都起着至关重要的作用,但有些波段也会抑制植物的生长发育。290-400nm波段内的紫外光会促进植物枝干的老化,加速病菌的繁殖,对植物的生长起到了抑制作用;400-500nm波段内的蓝光和600-700nm波段内的红光,是促进植物进行光合作用的主要电磁波段,它对植物的茎、叶、花朵、果实等器官的生长起到很大的促进作用。

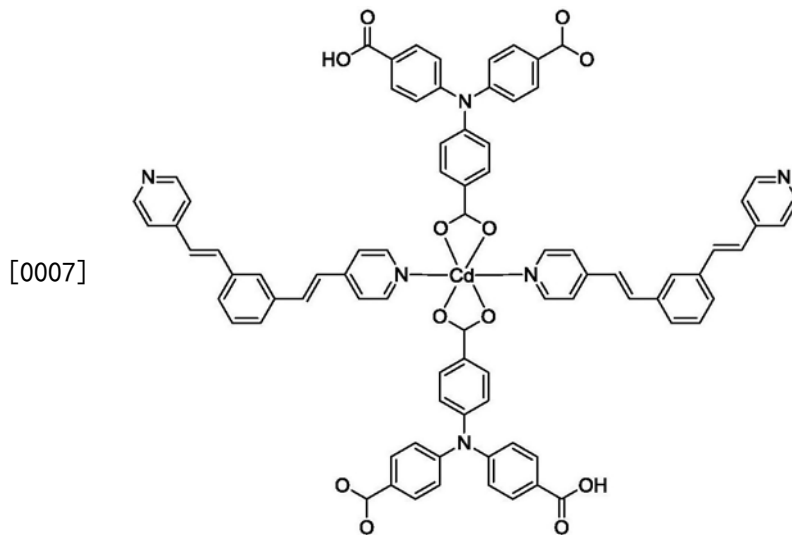
[0003] 有机玻璃、薄膜等是重要的常用高分子材料,薄膜被广泛用于电子电器、机械、印刷、农业等行业,有机玻璃则是制造玻璃镜片、模型、磨具、装饰材料等材料的原料。这些材料在制备过程中,通过掺杂转光剂,可得到具有发光性能的新型复合材料,在高科技农业、装饰复膜、有色玻璃镜片、荧光防伪、军事伪装等领域具有重要的意义和广泛的应用前景。

[0004] 镉的化合物广泛用于制造(黄色)颜料、塑料稳定剂、焰火、玻璃釉、瓷釉、和荧光材料(电视映像管),如总所周知的柠檬黄色粉末化学成分是硫化镉。在现代先进材料研发领域,利用镉离子与富电子有机配体中氧和氮的强亲合能力,科学家们广泛而深入开展了合成新型镉-有机混配体(含N,O-有机配体)发光材料的研究,截止到2017年5月英国剑桥晶体学数据库收录了大约2000多个例子,然而可能因为合成条件、配体分子结构、金属离子的配位模式、目标物电子结构等诸多因素的差异和相互制约,鲜有发射波长在600nm以上的荧光材料报道,因此获得廉价易得、可某种程度上替代稀土金属的红色荧光镉-有机混配体发光材料一直是该领域的重要挑战。

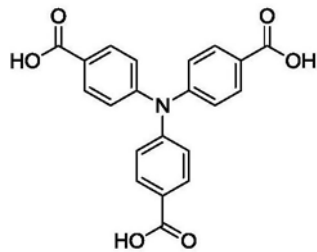
发明内容

[0005] 本发明的第一个目的是提供一种红棕色荧光镉-有机配位聚合物,其通式为 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$,该聚合物在紫外光的照射下显红棕色,且具有良好的热稳定性。

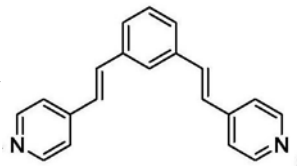
[0006] 本发明的第一个目的通过以下技术方案实现:一种红棕色荧光镉-有机配位聚合物,其通式为 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$,其单体结构如下:



[0008] Hntb是有机羧酸H₃ntb脱去2个羧基氢原子后的组分，H₃ntb的结构式为



m-bpeb的结构式为



DMA是N,N-二甲基乙酰胺。

[0009] 优选的，在所述镉-有机配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 中，每一个镉离子与两个Hntb配体上的四个羧基氧和两个m-bpeb上的两个氮原子形成六配位的二维层状结构，DMA游离于所述二维结构的孔隙中。

[0010] 优选的，所述镉-有机配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 是由H₃ntb、m-bpeb和Cd(NO₃)₂出发制备的。

[0011] 本发明的第二个目的是提供所述镉-有机配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 的合成方法，该方法操作简单，反应条件温和，产物收率高。

[0012] 本发明的第二个目的通过以下技术方案实现：一种镉-有机配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 的合成方法包括以下步骤：按摩尔比H₃ntb:m-bpeb: Cd(NO₃)₂:DMA:H₂O = (1~3):(1~3):(2~3):(15110~17690):(7533~9333)取原料，将原料混合搅拌0.5~1.5h，在反应温度为50~70℃的条件下，于密闭容器中反应2~4天，自然冷却后，过滤，得到黄色晶体即为 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 。

[0013] 优选的，过滤得到的黄色晶体用水洗涤、然后自然干燥。

[0014] 优选的，所述反应原料的摩尔比为2:1:3:16110:8333。

[0015] 优选的，所述反应温度为60℃。

[0016] 优选的，所述反应时间为3天。

[0017] 本发明所述的棕红色镉-有机配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 在制备发光高分子复合材料中的应用也属于本发明保护的范畴。

[0018] 本发明的有益效果在于：本发明提供的镉-有机配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 在365nm紫外光照下呈现红棕色，具有良好的热稳定性，可以耐330℃以下的高温，同样可作为一些有机高分子的转光添加剂进而获得掺杂的发光分子的复合材料，本聚合物

亦是紫外长波荧光材料的优势替代物,尤其适于替代高成本的红色荧光的稀土金属材料。

[0019] 本发明提供的镉-有机配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 的合成方法操作简单,制备的镉配位聚合物纯度高、收率好。

附图说明

[0020] 图1是镉-有机配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 的配位结构(左)和二维结构图(右);

[0021] 图2是镉-有机配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 的晶体在365nm紫外光照射下的照片;

[0022] 图3是镉-有机配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 的固体荧光光谱(室温下,横坐标—波长;纵坐标—相对强度);

[0023] 图4是镉-有机配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 的热重曲线(空气氛围,横坐标—温度,纵坐标—残留百分比);

[0024] 图5是镉-有机配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 的X-射线粉末衍射花样(横坐标—角度;纵坐标—相对衍射强度);

具体实施方式

[0025] 本发明的金属配位结构中,包含有部分去质子的 Hntb^{2-} 配体和 m-bpeb 配体。每一个镉离子采用六配位的方式,与两个 Hntb^{2-} 配体上的四个羧基氧以及两个 m-bpeb 上的氮原子配位。

[0026] 本发明得到的镉-有机配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 以 H_3ntb 为依据计算产率,即根据反应物中 H_3ntb 与 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 的摩尔比,算出理论上应得到的 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 的质量,再根据实际得到的 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 质量,后者占前者的比值即为产率。

[0027] 实施例1红棕色荧光镉-有机配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 的制备

[0028] 按摩尔比 $\text{H}_3\text{ntb}:\text{m-bpeb}:\text{Cd}(\text{NO}_3)_2:\text{DMA}:\text{H}_2\text{O}$ 为 $2:1:3:16110:8333$ 的比例称取原料,置于50mL玻璃烧杯中,混合搅拌1h,转移至25mL反应釜中,在 80°C 下反应三天,自然冷却至室温,观察到黄色晶体,将其从母液中过滤出来,用水洗涤,完后自然干燥,即得目标产品。将本实施例重复多次,产率为 $64.4\% \sim 74.0\%$,进一步说明合成方法具有稳定性。

[0029] 上述方法制备的荧光镉-有机配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 进行表征,结果如下:

[0030] 在紫外光照射下,呈现红棕色(参见图2);室温下,固体荧光的最大发射波长为 608nm (参见图3)。热重曲线中(图4) $200\text{--}330^\circ\text{C}$ 失去客体 DMA 分子,揭示出该固体有良好的热稳定性。

[0031] 由Perkin-Elmer2400元素分析仪对得到目标产品中的C、H、N元素进行元素分析,计算值(%):C,62.90;H,4.46;N,6.52,实际测得(%):C,62.98;H,4.45;N,6.58,表明目标产品的通式为 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 。

[0032] 对得到的镉配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 进行X-射线单晶衍射分析,结果见图1,本发明的配合物每个镉离子采用六配位方式,三个 Hntb 羧酸根上的四个氧原子

和两个m-bpeb上的两个氮原子与镉离子相连,最后形成二维层状聚合物结构。

[0033] 由Nicolet Impact 410FTIR光谱仪,以KBr为底在400-4000 cm^{-1} 范围内测得红外光谱,FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3300 (s), 2975 (w), 2912 (w), 1696 (vs), 1600 (vs), 1549 (m), 1505 (m), 1422 (vs), 1365 (vs), 1269 (vs), 1167 (vs), 855 (m), 779 (s), 671 (s)。其中,1689 cm^{-1} 处的尖峰属于未配位羧基和DMA的C=O伸缩振动吸收峰 $\sigma_{\text{C=O}}$,1543 cm^{-1} 和1371 cm^{-1} 属于DMA的特征峰。

[0034] 实施例2红棕色荧光配体聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 的制备

[0035] 按摩尔比 $\text{H}_3\text{ntb}:\text{m-bpeb}:\text{Cd}(\text{NO}_3)_2:\text{DMA}:\text{H}_2\text{O}$ 为1:1:1:12900:10000的比例称取原料,置于50mL玻璃烧杯中,混合搅拌1h,转移至25mL反应釜中,在70 $^{\circ}\text{C}$ 下反应两天,自然冷却至室温,观察到黄色晶体,即目标产品,将其从母液中过滤出来,用水洗涤,完后自然干燥。将本实施例重复多次,产率为40.2%~46.7%。

[0036] 获得的镉配位聚合物具有与实施例1一致的X-射线粉末衍射表征数据(图5),说明该条件下可得到相同物质。

[0037] 实施例3红棕色荧光配体聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Hntb})(\text{m-bpeb})](\text{DMA})\}_n$ 的制备

[0038] 按摩尔比 $\text{H}_3\text{ntb}:\text{m-bpeb}:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2:\text{DMA}:\text{H}_2\text{O}$ 为1:1:2:19200:6667的比例称取原料,置于50mL玻璃烧杯中,混合搅拌1.5h,转移至25mL反应釜中,在90 $^{\circ}\text{C}$ 下反应一天,自然冷却至室温,观察到黄色晶体,即目标产品,将其从母液中过滤出来,用水洗涤,完后自然干燥。将本实施例重复多次,产率为38.2%~45.5%。

[0039] 获得的镉配位聚合物具有与实施例1一致的X-射线粉末衍射表征数据(图5),说明该条件下可得到相同物质。

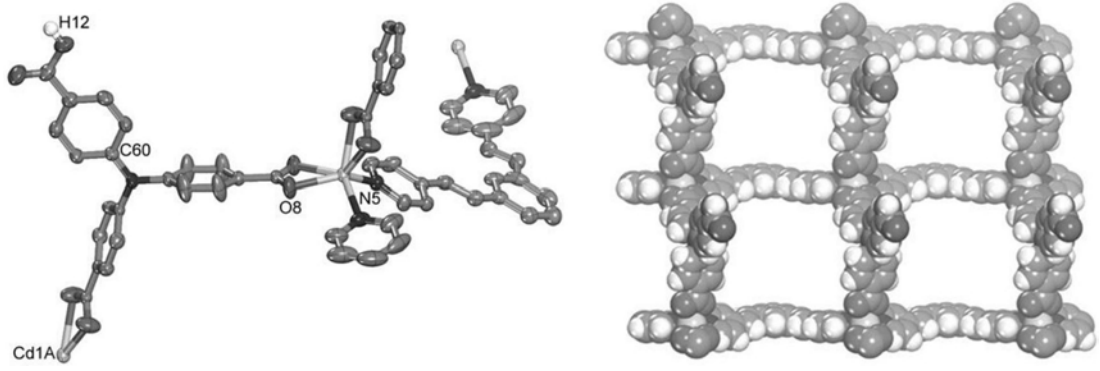


图1

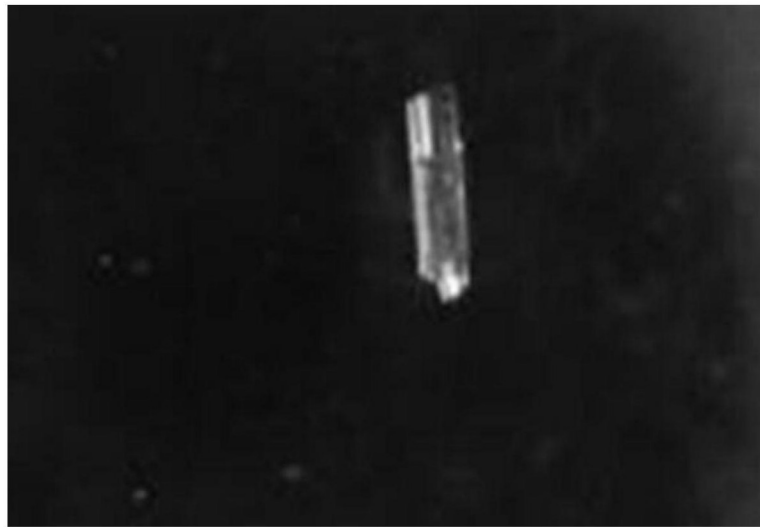


图2

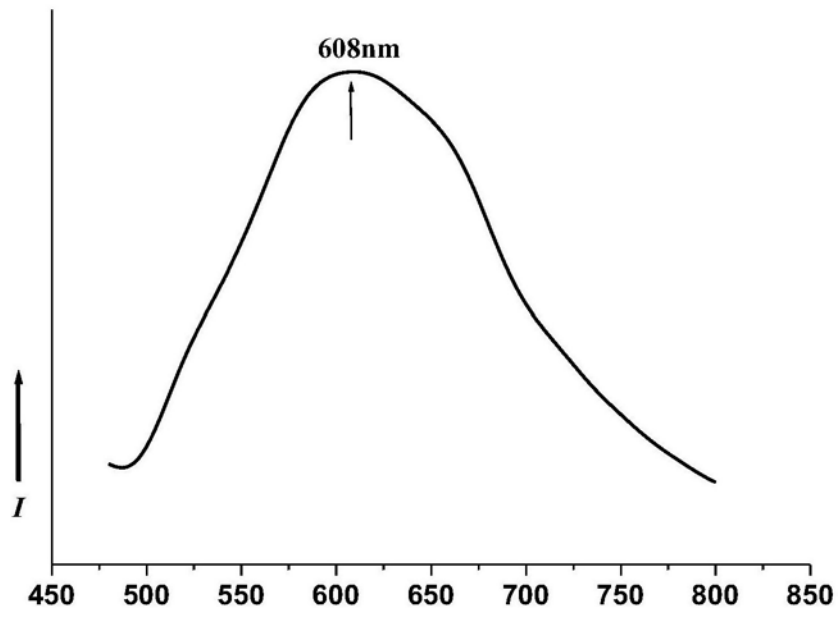


图3

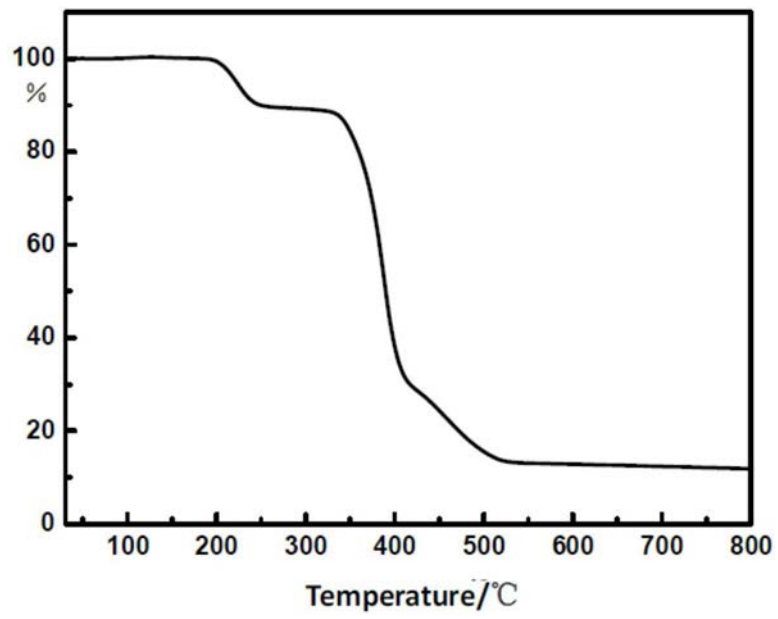


图4

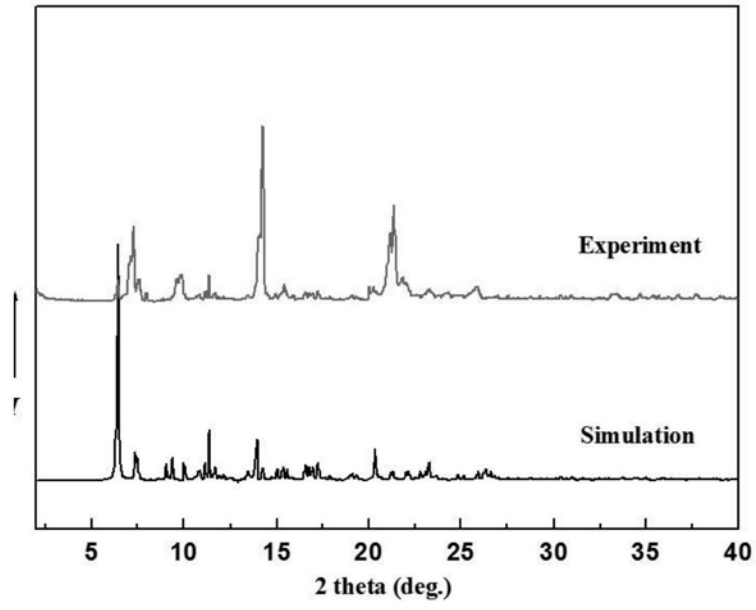


图5

| | | | |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译) | 一种红棕色荧光镉-有机配位聚合物及其合成方法 | | |
| 公开(公告)号 | CN107674671A | 公开(公告)日 | 2018-02-09 |
| 申请号 | CN2017110992091.5 | 申请日 | 2017-10-23 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 重庆师范大学 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 重庆师范大学 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 重庆师范大学 | | |
| [标]发明人 | 黄坤林 傅雪莲 陈新 张明星 | | |
| 发明人 | 黄坤林 傅雪莲 陈新 张明星 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 C08G83/00 | | |
| CPC分类号 | C09K11/06 C08G83/008 C09K2211/188 | | |
| 代理人(译) | 康海燕 | | |
| 其他公开文献 | CN107674671B | | |
| 外部链接 | Espacenet SIPO | | |

摘要(译)

本发明属于发光材料技术领域，具体涉及一种红棕色荧光镉-有机配位聚合物 $\{[Cd(Hntb)(m-bpeb)](DMA)\}_n$ 及其合成方法。一种红棕色荧光镉-有机配位聚合物 $\{[Cd(Hntb)(m-bpeb)](DMA)\}_n$ ，其单体结构如下：Hntb是有机羧酸H3ntb脱去2个羧基氢原子后的组分，H3ntb的结构式为m-bpeb的结构式为DMA是N,N-二甲基乙酰胺。本发明提供的镉-有机配位聚合物 $\{[Cd(Hntb)(m-bpeb)](DMA)\}_n$ 具有良好的热稳定性，可以耐330°C以下的高温，样品在紫外光照下发射红棕色荧光，进而实现光的转换，因此可作为农膜、有机玻璃等高分子材料的掺杂添加剂，获得转光复合材料；本聚合物亦是紫外长波荧光材料的优势替代物，可作为某些高成本红光稀土金属材料的替代物。

