



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114085248 A

(43) 申请公布日 2022.02.25

(21) 申请号 202010876343.X

(22) 申请日 2020.08.25

(71) 申请人 中国科学院福建物质结构研究所
地址 350002 福建省福州市杨桥西路155号

(72) 发明人 庄欣欣 李登鹏 许智煌 叶李旺

(74) 专利代理机构 北京知元同创知识产权代理
事务所(普通合伙) 11535

代理人 吕少楠

(51) Int. Cl.

C07F 13/00 (2006.01)

C09K 5/14 (2006.01)

H01F 1/00 (2006.01)

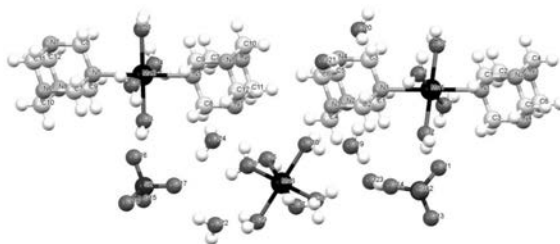
权利要求书2页 说明书5页 附图6页

(54) 发明名称

一种六次甲基四胺合锰配合物晶体材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种六次甲基四胺合锰配合物晶体材料及其制备方法和应用,所述晶体材料的化学式为 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分子量为870.64, 密度为 $1.542\text{g}/\text{cm}^3$, $F(000) = 916.0$, 属于三斜晶系, 空间群为 $P-1(2)$, 晶胞参数为 $a=9.3390(8)\text{Å}$, $b=13.3520(13)\text{Å}$, $c=16.3207(13)\text{Å}$, $\alpha = 100.716(3)^\circ$, $\beta = 90.102(1)^\circ$, $\gamma = 109.949(5)^\circ$, 晶胞体积为 $1874.9(3)\text{Å}^3$, 晶胞内分子数 $Z=2$ 。所述晶体材料可作为顺磁质应用于顺磁致冷、顺磁共振、顺磁探针和位移试剂等应用领域。



1. 一种六次甲基四胺合锰配合物晶体材料,其特征在于,所述晶体材料的化学式记为 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,所述晶体材料属于三斜晶系,空间群为P-1(2),其晶胞参数为 $a=9.3390(8)\text{\AA}$, $b=13.3520(13)\text{\AA}$, $c=16.3207(13)\text{\AA}$, $\alpha=100.716(3)^\circ$, $\beta=90.102(1)^\circ$, $\gamma=109.949(5)^\circ$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种六次甲基四胺合锰配合物晶体材料,其特征在于,所述晶体材料的晶胞体积为 $1874.9(3)\text{\AA}^3$;所述晶体材料的晶胞内分子数 $Z=2$;

优选地,所述晶体材料的分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{Mn}_2\text{O}_{24}\text{S}_2$,分子量为870.64,密度为 $1.542\text{g}/\text{cm}^3$, $F(000)=916.0$;

优选地,所述晶体材料具有如图1所示的分子结构;

优选地,所述晶体材料为透明块状材料,优选为毫米级透明块状材料;

优选地,所述晶体材料具有基本上如图6所示的X-射线晶体衍射图谱;

优选地,所述晶体材料具有基本上如图8~9所示的变温摩尔磁化率曲线;

优选地,所述晶体材料具有顺磁性,磁性质服从居里-外斯定律,居里常数 $C_m=11.57\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$,外斯常数 $\theta=-0.430\text{K}$ 。

3. 权利要求1-2任一项所述的一种六次甲基四胺合锰配合物晶体材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括将六次甲基四胺、硫酸锰和水通过水溶液蒸发反应结晶,得到六次甲基四胺合锰配合物晶体材料。

4. 根据权利要求3所述的一种六次甲基四胺合锰配合物晶体材料的制备方法,其特征在于,所述硫酸锰可以选自其无水合物和/或其一水合物,例如选自一水合硫酸锰;

优选地,所述硫酸锰和六次甲基四胺的摩尔比为1:(1-10);优选为1:2、1:4。

5. 根据权利要求3或4所述的一种六次甲基四胺合锰配合物晶体材料的制备方法,其特征在于,所述六次甲基四胺和硫酸锰在反应前均以溶液形式混合;例如,先分别配制六次亚甲基四胺的水溶液和硫酸锰的水溶液,再将两种水溶液混合,得到混合溶液;

优选地,两种水溶液混合前,还可以对两种水溶液分别进行过滤;例如,所述过滤采用 $0.05\sim 0.2\mu\text{m}$ 的滤膜过滤;

优选地,所述硫酸锰的水溶液的pH为3.5-4.5,例如3.8-4.2,示例性为4;

优选地,在混合硫酸锰水溶液和六次甲基四胺水溶液时,还包括加硫酸调整混合溶液pH值的步骤;

优选地,采用分批混合的方式,每批次混合后均加入硫酸调节混合溶液的pH;更优选地,所述混合时,将六次甲基四胺水溶液分批加入硫酸锰水溶液中;

优选地,所述混合溶液的pH值为7.5-10,例如为7.5、8.0、9.0、10.0。

6. 根据权利要求3-5任一项所述的一种六次甲基四胺合锰配合物晶体材料的制备方法,其特征在于,所述反应的温度为 $0\sim 60^\circ\text{C}$,优选为 $10\sim 50^\circ\text{C}$;

优选地,反应至得到晶体时止;例如,所述反应的时间为24-60h,优选30-50h,示例性为48h。

7. 根据权利要求3-6任一项所述的一种六次甲基四胺合锰配合物晶体材料的制备方法,其特征在于,所述六次甲基四胺合锰配合物晶体材料的制备方法包括以下步骤:将过滤后的一水合硫酸锰的水溶液和六次甲基四胺的水溶液混合,混合过程中保持混合溶液的pH

值为7.5-10,再于0-60℃下蒸发反应结晶24-60h,得到六次甲基四胺合锰配合物晶体材料,即 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体材料;

其中,一水合硫酸锰的水溶液的pH为3.5-4.5;

优选地,所述一水合硫酸锰的水溶液和六次甲基四胺的水溶液在配制时采用搅拌的方式,使原料完全溶解。

8.一种顺磁质,其特征在于,其含有权利要求1~2任一项所述六次甲基四胺合锰配合物晶体材料和/或权利要求3~7任一项所述制备方法制得的六次甲基四胺合锰配合物晶体材料。

9.权利要求1-2任一项所述六次甲基四胺合锰配合物晶体材料和/或权利要求8所述顺磁质在顺磁致冷、顺磁共振、顺磁探针和位移试剂等中的应用,例如作为顺磁致冷的工作介质,用于含金属酶、蛋白质及其活性中心构形的分析和膜结构与膜运转。

10.一种顺磁致冷的工作介质,其含有权利要求1~2所述六次甲基四胺合锰配合物晶体材料、权利要求3~7所述制备方法制得的六次甲基四胺合锰配合物晶体材料和/或权利要求8所述的顺磁质。

一种六次甲基四胺合锰配合物晶体材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于过渡金属配合物晶体材料领域,具体涉及一种六次甲基四胺合锰配合物晶体材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 金属有机配合物不仅在磁性、催化、吸附和荧光等方面表现出良好的性能,还具有新奇、迷人的结构以及广阔的应用前景,更重要的是由于其结构与性质之间可能的构效关系,吸引了越来越多的学者对该类配合物的设计、合成和性能进行研究。过渡金属、镧系金属配合物由于形成体具有未成对电子,常常具有一定的磁性质。锰系列的配合物是磁性材料研究的主要对象之一,在顺磁致冷、顺磁共振、顺磁探针和位移试剂等领域具有较高的应用价值,例如,锰与福地吡配体的螯合物可作为顺磁性磁共振造影剂用于检出肝部病灶。

[0003] 配体的合理选择是合成具有一定结构和良好性能金属配合物的关键因素之一。六次甲基四胺分子式为 $C_6H_{12}N_4$,分子中具有四个含有孤对电子的氮原子,使得其容易与过渡金属离子或碱土金属离子形成配合物。六次甲基四胺中的氮原子除可以作为配位原子与金属离子形成配位键,也可与其它含氢的化合物以氢键相结合。六次甲基四胺利用配位键、氢键将分子亚单元组装,可构筑出具有周期性排列结构的晶体材料或者是拓扑结构丰富的超分子聚合物。

[0004] 例如,有研究报道显示通过六次甲基四胺与硫酸盐的复合反应,合成了六次甲基四胺与钴、镍等过渡金属离子的配合物晶体材料。但由于 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的未成对d电子数分别为3和2,由此制得的过渡金属离子配合物晶体材料的磁矩理论估算值分别为6.93(B.M.)和4.90(B.M.),其磁性相对较弱,使得其应用受限。 Mn^{2+} 的未成对d电子数则为5,多于大部分过渡金属离子,其产生的磁矩也相对较大。进一步地,虽然已有研究报道(M.O.Agwara, et al, Bull.Chem.Soc.Ethiop.2004,18(2),143-148)以六次甲基四胺、硫酸锰为原料,乙醇为溶剂合成了六次甲基四胺合锰配合物,但其存在以下问题:①只能得到粉末样品,无法得到厘米级单晶样品,更无法对其进行切片、截断、倒角、研磨、抛光等操作,从而限制了配合物的应用场景;②合成的配合物磁矩较低。因此,如何获得具有更大磁性的顺磁质的六次甲基四胺合锰配合物晶体材料成为亟待解决的技术问题。

发明内容

[0005] 为了改善上述技术问题,本发明提供一种六次甲基四胺合锰配合物晶体材料,其化学式记为 $[Mn(C_6H_{12}N_4)_2(H_2O)_4Mn(H_2O)_6][SO_4]_2 \cdot 6H_2O$,所述晶体材料属于三斜晶系,空间群为P-1(2),其晶胞参数为 $a=9.3390(8)\text{\AA}$, $b=13.3520(13)\text{\AA}$, $c=16.3207(13)\text{\AA}$, $\alpha=100.716(3)^\circ$, $\beta=90.102(1)^\circ$, $\gamma=109.949(5)^\circ$ 。

[0006] 根据本发明的实施方案,所述晶体材料的晶胞体积为 $1874.9(3)\text{\AA}^3$ 。

[0007] 根据本发明的实施方案,所述晶体材料的晶胞内分子数 $Z=2$ 。

[0008] 根据本发明的实施方案,所述晶体材料的分子式为 $C_{12}H_{56}N_8Mn_2O_{24}S_2$,分子量为870.64,密度为 $1.542g/cm^3$, $F(000) = 916.0$ 。

[0009] 根据本发明的实施方案,所述晶体材料具有如图1所示的分子结构。

[0010] 根据本发明的实施方案,所述晶体材料为透明块状材料,优选为毫米级透明块状材料。

[0011] 根据本发明的实施方案,所述晶体材料具有基本上如图6所示的X-射线晶体衍射图谱。

[0012] 根据本发明的实施方案,所述晶体材料具有基本上如图8~9所示的变温摩尔磁化率曲线。优选地,所述晶体材料具有顺磁性,磁性质服从居里-外斯定律,居里常数 $C_m = 11.57cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$,外斯常数 $\theta = -0.430K$ 。

[0013] 本发明还提供上述六次甲基四胺合锰配合物晶体材料的制备方法,所述方法包括将六次甲基四胺、硫酸锰和水通过水溶液蒸发反应结晶,得到六次甲基四胺合锰配合物晶体材料。

[0014] 具体地,所述晶体材料的合成过程如下式: $2C_6H_{12}N_4 + 2MnSO_4 \cdot H_2O + 14H_2O \rightarrow [Mn(C_6H_{12}N_4)_2(H_2O)_4Mn(H_2O)_6][SO_4]_2 \cdot 6H_2O$ 。

[0015] 根据本发明的实施方案,所述硫酸锰可以选自其无水合物和/或其一水合物,例如选自一水合硫酸锰。

[0016] 根据本发明的实施方案,所述硫酸锰和六次甲基四胺的摩尔比为1:(1-10),例如为1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9、1:10;优选为1:2、1:4。

[0017] 根据本发明的实施方案,所述六次甲基四胺和硫酸锰在反应前均以溶液形式混合。例如,先分别配制六次亚甲基四胺的水溶液和硫酸锰的水溶液,再将两种水溶液混合,得到混合溶液。

[0018] 优选地,两种水溶液混合前,还可以对两种水溶液分别进行过滤。例如,所述过滤采用 $0.05 \sim 1\mu m$ 的滤膜过滤。

[0019] 优选地,所述硫酸锰的水溶液的pH为3.5-4.5,例如3.8-4.2,示例性为4。

[0020] 根据本发明的实施方案,在混合硫酸锰水溶液和六次甲基四胺水溶液时,还包括加硫酸调整混合溶液pH值的步骤。优选地,采用分批混合的方式,每批次混合后均加入硫酸调节混合溶液的pH。更优选地,所述混合时,将六次甲基四胺水溶液分批加入硫酸锰水溶液中;例如批次至少为2批次,优选为3批次、4批次或更多批次。

[0021] 根据本发明的实施方案,所述混合溶液的pH值为7.5-10,例如为7.5、8.0、9.0、10.0。

[0022] 根据本发明的实施方案,所述反应的温度为 $0 \sim 60^\circ C$,优选为 $10 \sim 50^\circ C$,示例性为 $10^\circ C$ 、 $20^\circ C$ 、 $30^\circ C$ 、 $40^\circ C$ 、 $50^\circ C$ 、 $60^\circ C$;更优选为 $30^\circ C$ 。

[0023] 根据本发明的实施方案,反应至得到晶体时止;例如,所述反应的时间为24-60h,优选30-50h,示例性为48h。

[0024] 根据本发明的实施方案,所述六次甲基四胺合锰配合物晶体材料的制备方法包括以下步骤:

[0025] 将过滤后的一水合硫酸锰的水溶液和六次甲基四胺的水溶液混合,混合过程中保持混合溶液的pH值为7.5-10,再于 $0 \sim 60^\circ C$ 下蒸发反应结晶24-60h,得到六次甲基四胺合锰

配合物晶体材料,即 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体材料;

[0026] 其中,一水合硫酸锰的水溶液的pH为3.5-4.5。

[0027] 根据本发明的实施方案,所述一水合硫酸锰的水溶液和六次甲基四胺的水溶液在配制时采用搅拌的方式,使原料完全溶解。

[0028] 本发明还提供一种顺磁质,其含有所述六次甲基四胺合锰配合物晶体材料。

[0029] 本发明还提供上述六次甲基四胺合锰配合物晶体材料和/或所述顺磁质在顺磁致冷、顺磁共振、顺磁探针和位移试剂等中的应用,例如作为顺磁致冷的工作介质,用于含金属酶、蛋白质及其活性中心构形的分析和膜结构与膜运转。

[0030] 本发明还提供一种顺磁致冷的工作介质,其含有所述六次甲基四胺合锰配合物晶体材料和/或所述顺磁质。

[0031] 本发明的有益效果:

[0032] 本发明提供的具有大磁矩的 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体材料,通过以硫酸锰、六次甲基四胺为原料反应完成后自发结晶制备得到,该制备方法简单,操作方便。基于其形成体 Mn^{2+} 具有的未成对d电子而表现出顺磁性,该晶体材料的磁性质服从居里-外斯定律,其中居里常数 $C_m = 11.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$,外斯常数 $\theta = -0.430 \text{ K}$ 。由于外斯常数很小且为负值,由此表明本发明制得的晶体材料的自旋中心间的平均磁相互作用是反铁磁性的。基于晶体材料的上述优异特性,其可作为顺磁致冷的工作介质,从而避免在致冷过程中使用氟利昂等有害工作介质,以减轻对环境产生的不利影响。此外,本发明制得的晶体材料的顺磁中心 Mn^{2+} 对核共振有很大的扰乱作用,即与顺磁中心 Mn^{2+} 金属离子相靠近或相接触的其他金属离子核会明显加快弛豫速率(使谱峰变宽)或明显改变化学位移。因此还可用于含金属酶、蛋白质及其活性中心构形的分析和膜结构与膜运转的研究。

附图说明

[0033] 图1为实施例1制备的晶体材料 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结构和原子编号图。

[0034] 图2~5为实施例1制备的晶体材料 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 沿不同方向观察的单位晶胞堆积图。

[0035] 图6为实施例1制备的晶体材料 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的实测与模拟粉末衍射图。

[0036] 图7为实施例1制备的晶体材料 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的实物图。

[0037] 图8为实施例1制备的晶体材料 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 x_M -T、 $x_M T$ -T 曲线。

[0038] 图9为实施例1制备的晶体材料 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 x_M -T、 x_M^{-1} -T、拟合 x_M^{-1} -T 曲线。

[0039] 图10为对比例1制备的晶体材料 $\text{Mn}(\text{HMTA})(\text{H}_2\text{O})_8\text{SO}_4$ 干燥后的实物图。

[0040] 图11为实施例1制备的 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体、对比例1制备的晶体材料 $\text{Mn}(\text{HMTA})(\text{H}_2\text{O})_8\text{SO}_4$ 的X-射线粉末衍射对比图。

具体实施方式

[0041] 下文将结合具体实施例对本发明的技术方案做更进一步的详细说明。应当理解，下列实施例仅为示例性地说明和解释本发明，而不应被解释为对本发明保护范围的限制。凡基于本发明上述内容所实现的技术均涵盖在本发明旨在保护的范围内。

[0042] 除非另有说明，以下实施例中使用的原料和试剂均为市售商品，或者可以通过已知方法制备。

[0043] 本发明实施例中，按照(黎玲玲.8-羟基喹啉酰肼衍生物配体构筑的稀土配合物的合成、结构及磁学性质研究[D].广西师范大学,2016.第69页)介绍的方法对本发明各实施例获得的六次甲基四胺合锰配合物晶体材料样品的摩尔磁化率进行测试。

[0044] 具体测试方法如下：将制备的六次甲基四胺合锰配合物晶体材料的纯相样品，在直流场下进行摩尔磁化率测试。测试温度区间为2-300K，步长为0.5K，直流外磁场场强为10000e。

[0045] 实施例1

[0046] 采用水溶液蒸发法生长制备 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体材料，具体步骤如下：

[0047] ①将0.2mol一水合硫酸锰溶于200mL水；

[0048] ②将0.4mol六次甲基四胺溶于100mL水；

[0049] ③采用孔径为1 μm 的滤膜分别过滤六次甲基四胺溶液和硫酸锰溶液；

[0050] ④调整硫酸锰溶液的pH至4；

[0051] ⑤将六次甲基四胺水溶液分三批倒入一水合硫酸锰溶液中，每倒一次便滴加若干滴浓硫酸，始终使混合溶液pH保持在7.5左右，直至溶液全部混合；

[0052] ⑥将上述混合溶液置于培养皿中，并于30 $^{\circ}\text{C}$ 蒸发48h得到所述晶体材料。其反应方程式为：

[0053] $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 2\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0054] 选取上述方法制备得到的尺寸为1mm \times 1mm \times 0.5mm的透明块状晶体(如图7所示)，置于MM007-Saturn724+小分子单晶衍射仪上进行衍射实验。在293K下用Mo-K α 辐射($\lambda=0.71037\text{\AA}$)，以 ω 扫描方式收集数据。结果显示其分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{Mn}_2\text{O}_{24}\text{S}_2$ ，分子量为870.64，密度为1.542g/cm 3 ， $F(000)=916.0$ ，属于三斜晶系，空间群为P-1(2)，晶胞参数为 $a=9.3390(8)\text{\AA}$ ， $b=13.3520(13)\text{\AA}$ ， $c=16.3207(13)\text{\AA}$ ， $\alpha=100.716(3)^{\circ}$ ， $\beta=90.102(1)^{\circ}$ ， $\gamma=109.949(5)^{\circ}$ ，晶胞体积为1874.9(3) \AA^3 ，晶胞内分子数 $Z=2$ 。其晶体结构如图1所示，其沿不同方向观察的单位晶胞堆积图如图2~5所示，其中：图2为沿任意方向观察的单位晶胞堆积图；图3为沿a轴观察的单位晶胞堆积图；图4为沿b轴观察的单位晶胞堆积图；图5为沿c轴观察的单位晶胞堆积图。

[0055] 将得到的 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体用玛瑙研钵磨制成较细的粉末，压片后在Miniflex 600衍射仪上使用Cu-K α 辐射收集粉末X射线衍射数据，扫描范围0-50 $^{\circ}$ 。将单晶衍射收集的数据模拟的粉末衍射图与实际测试获得的衍射图进行对比，结果如图6所示，从图中结果可知二者在峰位上一致，从而显示出实施例1实际生长的 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体材料成功制备，且具有较高的纯度。

[0056] 测试本实施例获得的 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体材料的变温摩尔磁化率曲线,其结果如图8-9所示。由 $x_{\text{MT}}-T$ 曲线可以看到,在88-300K温度范围之间,随着温度的降低 x_{MT} 值缓慢升高,在88K时高达 $11.73\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$;在88K以下,随着温度的降低 x_{MT} 值快速下降,在2K时达到 $11.48\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。且本实施例制备的 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体材料的磁性质服从居里-外斯定律,其中居里常数 $C_m = 11.57\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$,外斯常数 $\theta = -0.430\text{K}$ 。由于外斯常数很小且为负值,说明其自旋中心间的平均磁相互作用是反铁磁性的。利用该晶体在微波电磁场中顺磁共振,可研究物质的结构对称性、顺磁原子或离子特点、相变、临界现象等。

[0057] 本实施例配合物的磁性强弱用磁矩大小来进行衡量,配合物的有效磁矩计算公式如下:

$$[\text{0058}] \quad \mu_{\text{eff}} = 2.84 \times (x_{\text{MT}})^{1/2} = 2.84 \times (303 \times 0.0382)^{1/2} = 9.66\text{B.M.}$$

[0059] 其中, x_{MT} 由变温摩尔磁化率曲线可以得到。

[0060] 上述计算结果表明本发明 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配合物晶体材料具有更好的顺磁性。

[0061] 将实施例1得到的 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 顺磁质晶体材料应用在顺磁致冷中,以该晶体材料为工作介质,采用顺磁绝热退磁致冷法,能产生低于1K的超低温。

[0062] 对比例1

[0063] $\text{Mn}(\text{HMTA})(\text{H}_2\text{O})_8\text{SO}_4$ 配合物材料的制备:

[0064] 按照M.O.Agwara, et al, Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2004, 18 (2), 143-148公开的制备方法:将0.025mol硫酸锰和0.025mol六次甲基四胺(HMTA)分别溶于50mL 95%的乙醇中,然后在室温下将六次甲基四胺(HMTA)溶液滴加到硫酸锰溶液中,并于室温下搅拌4h,最后将反应液过滤,并用乙醚清洗得到的晶体,真空干燥,得到粉末状的六次甲基四胺合锰($\text{Mn}(\text{HMTA})(\text{H}_2\text{O})_8\text{SO}_4$)配合物材料(如图10所示)。

[0065] 按照与实施例1相同的X-射线粉末衍射表征过程,对对比例1得到的粉末状 $\text{Mn}(\text{HMTA})(\text{H}_2\text{O})_8\text{SO}_4$ 配合物进行表征,结果如图11所示。从图中结果可以看出,本发明实施例所获得的配合物晶体材料的晶型与对比例1方法获得的配合物晶体材料的晶型明显不同。

[0066] 本对比例制备的 $\text{Mn}(\text{HMTA})(\text{H}_2\text{O})_8\text{SO}_4$ 样品的磁矩为5.26B.M.,显著低于实施例1制备的晶体材料 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的磁矩9.66B.M.,这很可能是因为在实施例1中每个配合物分子中存在两个顺磁中心导致的。由此表明本发明得到了一种具有更大磁性的顺磁质的 $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配合物晶体材料。

[0067] 以上,对本发明的实施方式进行了说明。但是,本发明不限于上述实施方式。凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

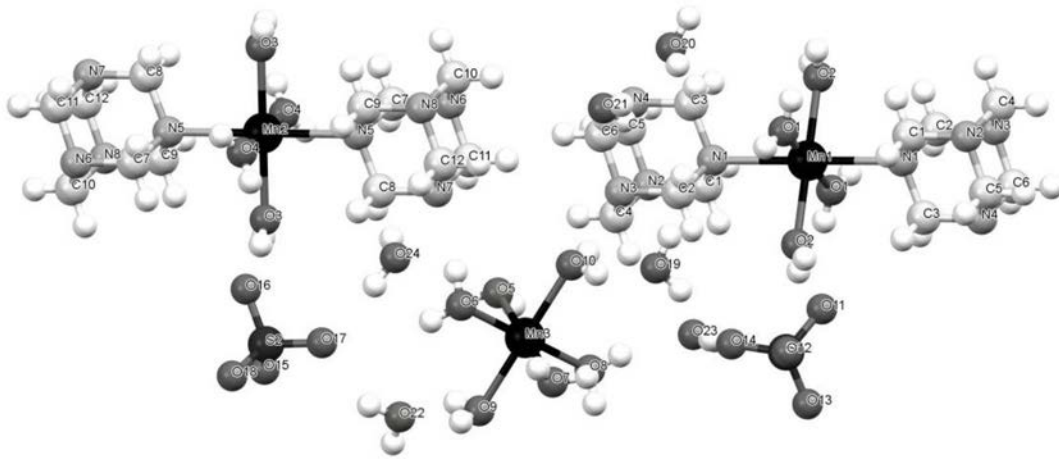


图1

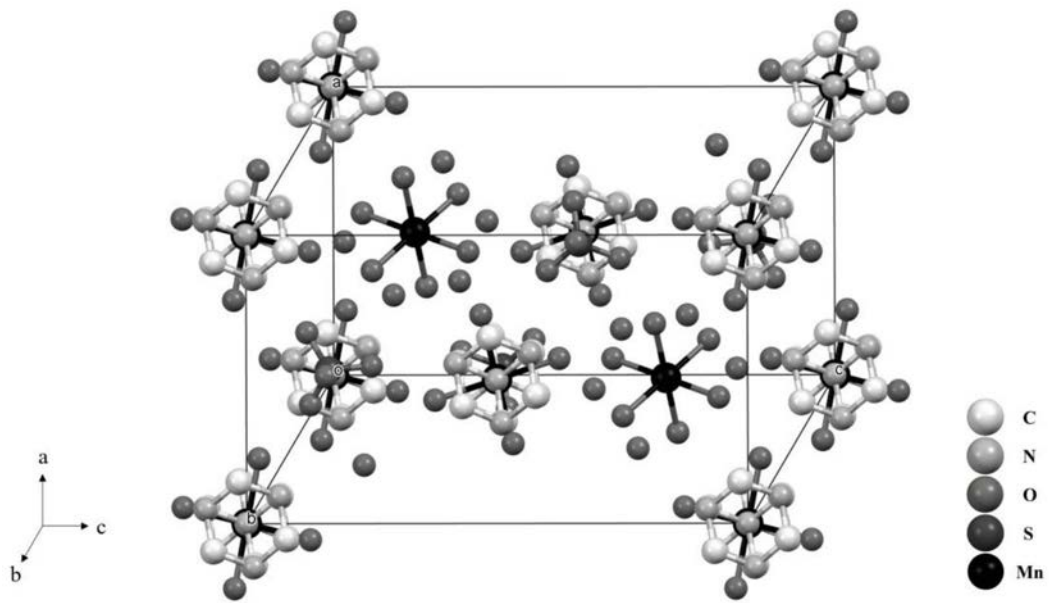


图2

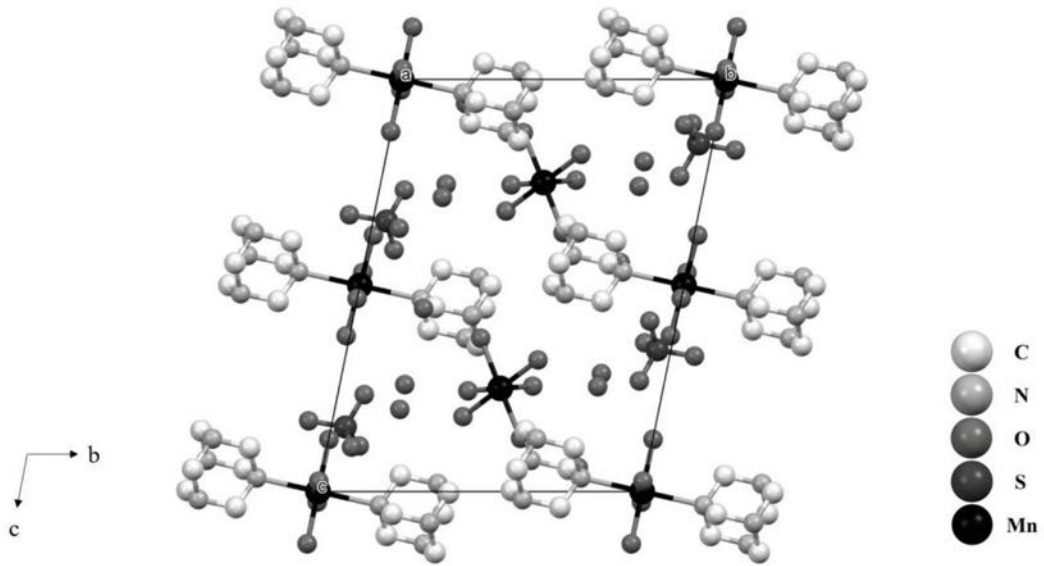


图3

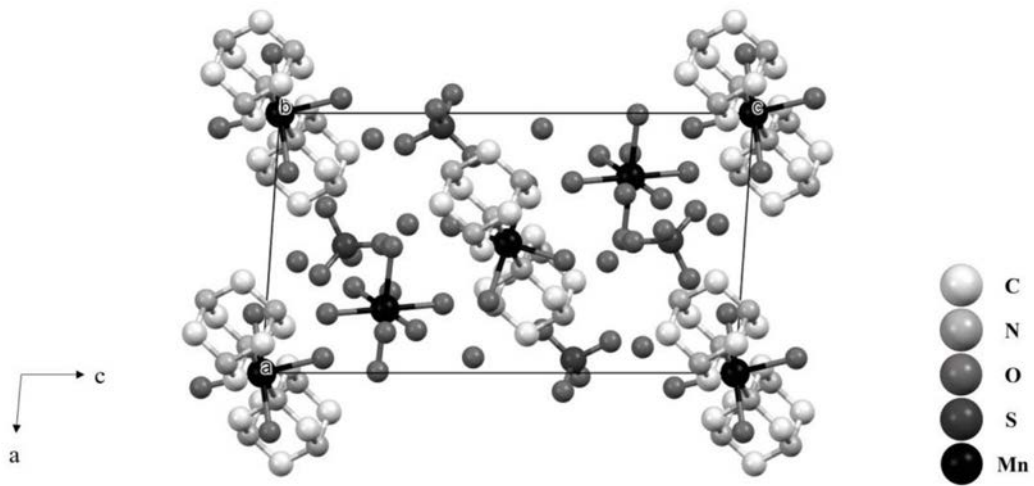


图4

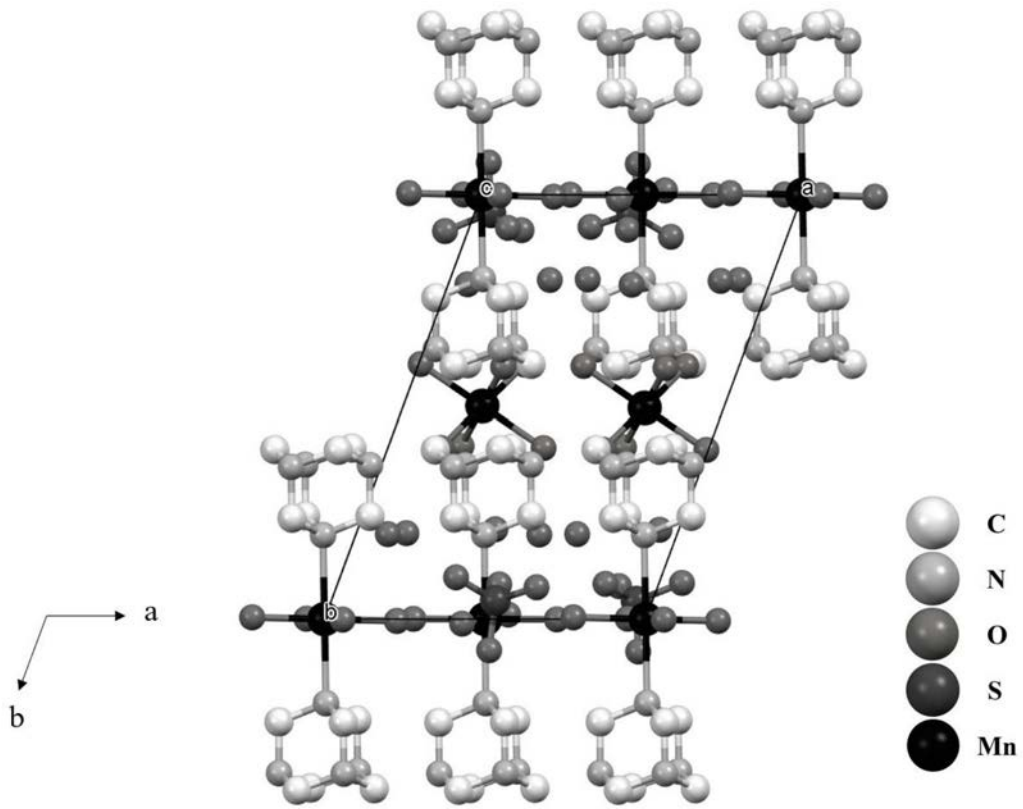


图5

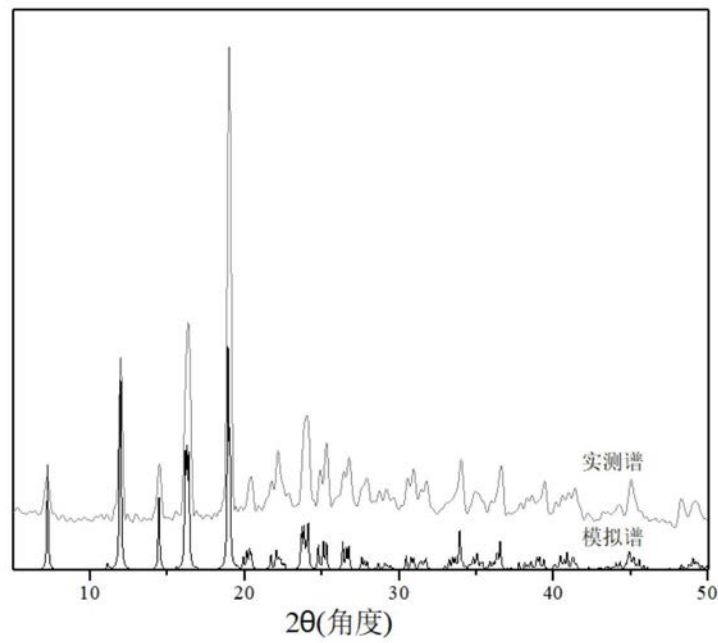


图6

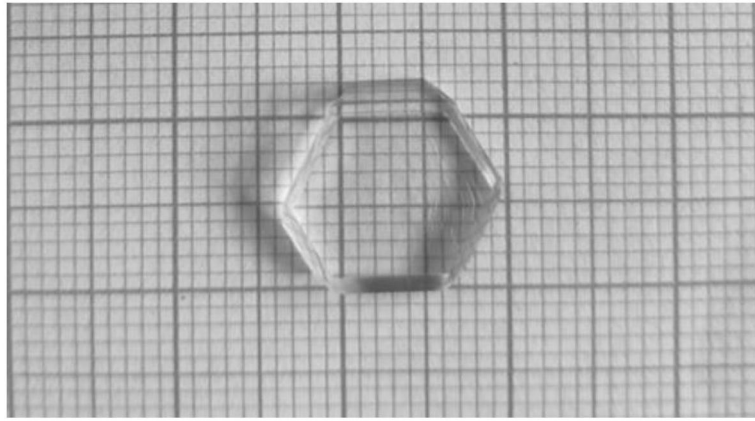


图7

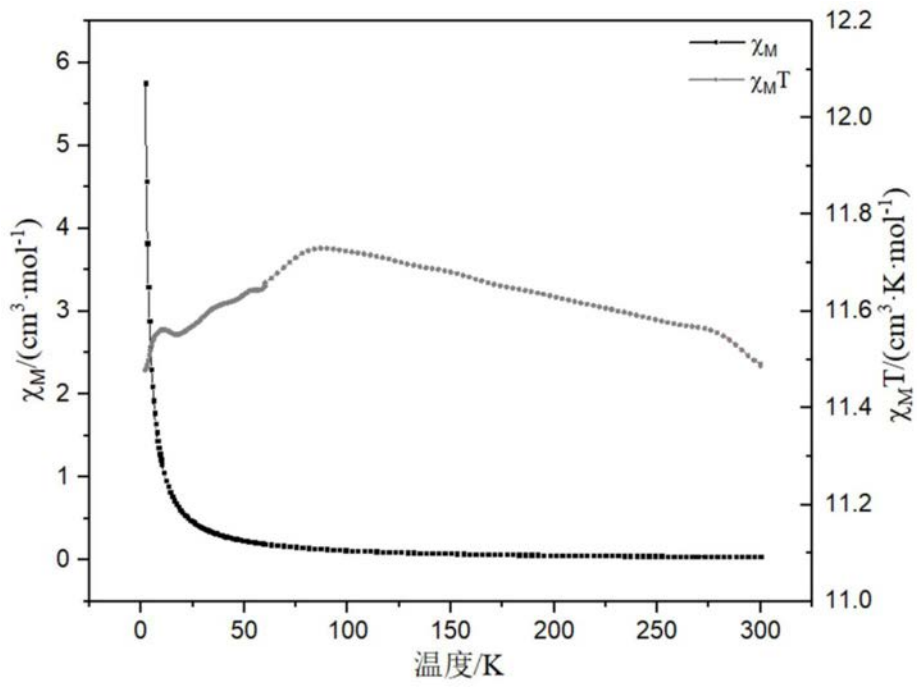


图8

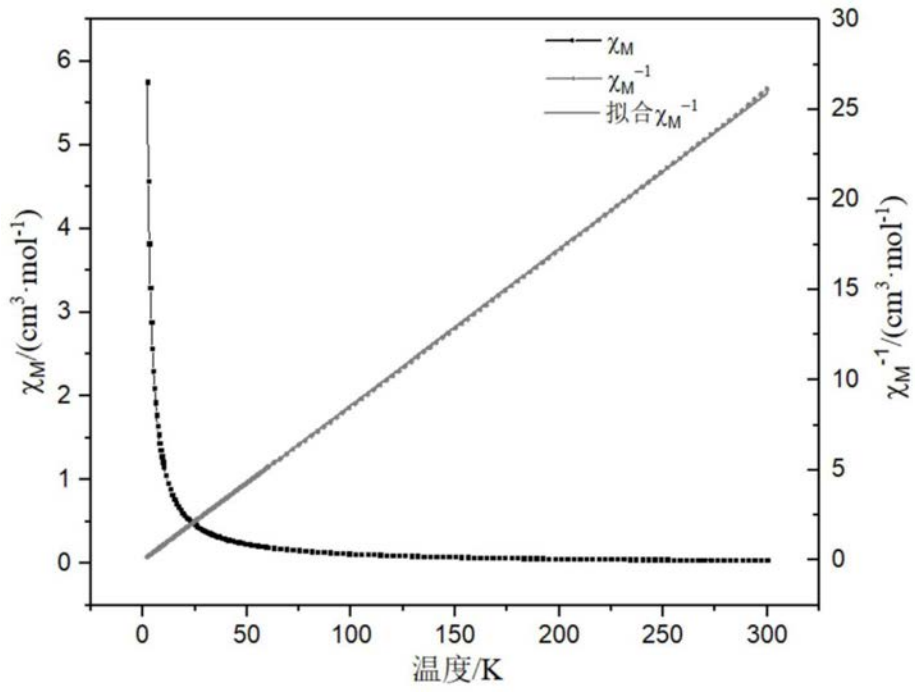


图9



图10

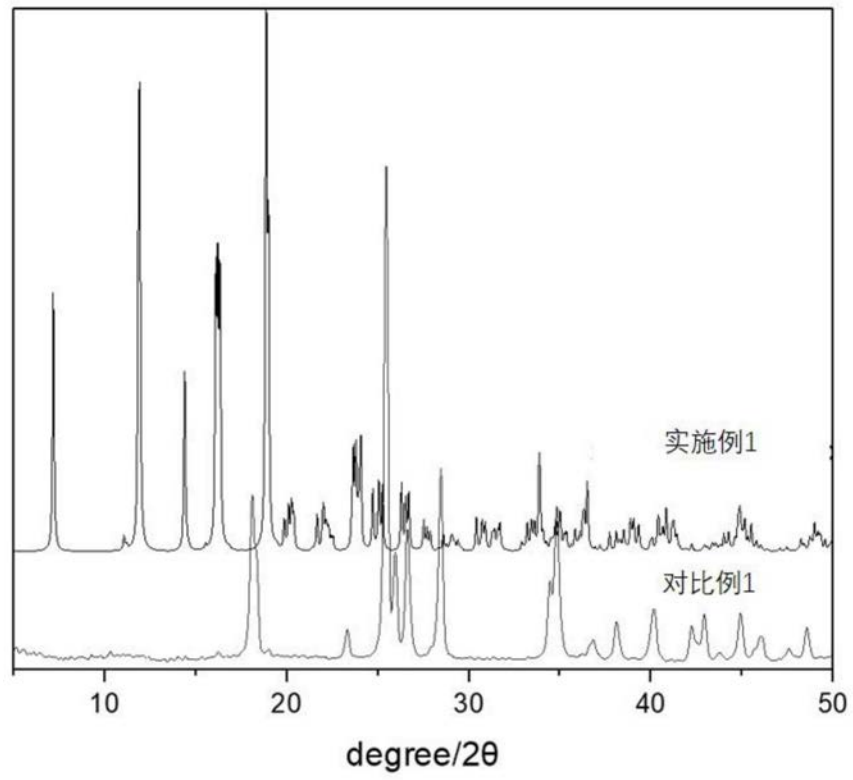


图11