



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115073762 B

(45) 授权公告日 2023. 07. 04

(21) 申请号 202210890226.8

(22) 申请日 2022.07.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115073762 A

(43) 申请公布日 2022.09.20

(73) 专利权人 南京晶立得科技有限公司
地址 210033 江苏省南京市栖霞区仙林街
道纬地路9号江苏生命科技创新园C6
栋201室

(72) 发明人 章薇 李晚雪 元慧娟 马学芬
黄欣

(74) 专利代理机构 无锡华源专利商标事务所
(普通合伙) 32228
专利代理师 冯智文

(51) Int. Cl.

C08G 83/00 (2006.01)

C07C 227/40 (2006.01)

C07C 229/52 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2011137025 A1, 2011.06.09

审查员 李金洪

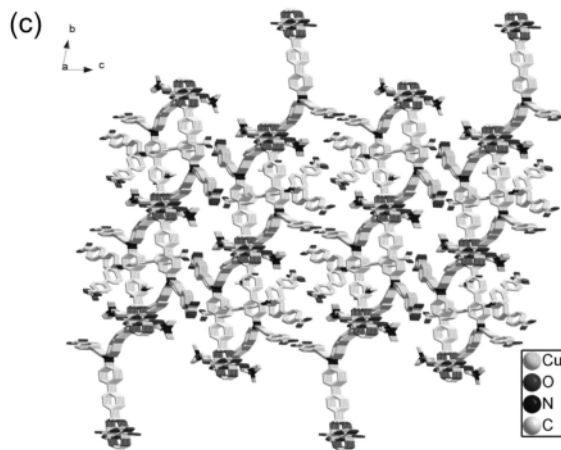
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料,该铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料的分子式为 $C_{126}H_{97}Cu_2N_6O_{21}$;属于三斜晶系,晶胞参数为: $a=9.9237(2)\text{Å}$, $b=18.8709(3)\text{Å}$, $c=36.1655(7)\text{Å}$, $\alpha=78.7040(10)^\circ$, $\beta=85.4270(10)^\circ$, $\gamma=81.1810(10)^\circ$ 。本发明铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料在碱性/酸性水溶液中可以实现释放和包载HBTCa的功能,用于HBTCa的识别与存储。



1. 一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料,其特征在于,铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料的分子式为 $C_{126}H_{97}Cu_2N_6O_{21}$;属于三斜晶系,晶胞参数为:
 $a=9.9237(2)\text{\AA}$, $b=18.8709(3)\text{\AA}$, $c=36.1655(7)\text{\AA}$, $\alpha=78.7040(10)^\circ$, $\beta=85.4270(10)^\circ$, $\gamma=81.1810(10)^\circ$;

所述铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料为HBTCA²⁻与Cu²⁺配位形成一维链并形成聚合环状结构,同时每个环均包结HBTCA中的一个联苯单元构成的一维配位聚合物准聚轮烷晶体材料;

所述铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料在碱性或酸性水溶液中可以实现释放和包载HBTCA的功能,用于HBTCA的识别与存储;

HBTCA为HBTCA²⁻,表示三(4-联苯甲酸基胺)脱去两个质子后的产物。

2. 根据权利要求1所述的铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料,其特征在于,化学式为 $[Cu_2(HBTCA)_2(DMF)_2] \cdot (HBTCA) \cdot DMF$;其中HBTCA为HBTCA²⁻,表示三(4-联苯甲酸基胺)脱去两个质子后的产物。

3. 一种权利要求1所述铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

(1) 将硝酸铜和三(4-联苯甲酸基胺)溶于DMF和水混合溶剂中,制得混合液;

(2) 将酸溶液逐滴滴加到步骤(1)所得的混合液中,之后置于聚四氟乙烯封闭套中放入高压反应釜,80~120℃下反应8~10h,冷却静置,得蓝色片状晶体,即所述铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,硝酸铜和三(4-联苯甲酸基胺)的质量比4:5~4:20;DMF和水混合溶剂中DMF与水的体积比为0.25:1~0.5:1。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,酸溶液的浓度为0.1~0.2mol/L,酸溶液中的溶质为硝酸、盐酸或硫酸;酸溶液中的溶剂为DMF和水混合溶剂,其中DMF与水的体积比为0.25:1~0.5:1。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,酸溶液与步骤(1)所得混合液的体积比为1:8~6:8。

7. 一种权利要求1所述铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料的应用,其特征在于,用于三(4-联苯甲酸基胺)的识别与存储。

一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及金属-有机配合物晶体材料领域,尤其是涉及一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 轮烷(rotaxane)是一个或多个环状分子和一个或多个链状分子为轴组成的超分子体系,其链分子作轴穿过环分子的空腔,两端结合有体积较大的封端基团以防止轴分子的滑出,从而形成了稳定的轮烷结构,而若是链分子一端或两端没有封端基团即为准轮烷(pseudorotaxane) (Chem.Rev.,2015,115,15,7398)。作为机械互锁分子(mechanically interlocked molecules)中最重要的一类超分子实体,轮烷和准轮烷独特的结构决定了它们在纳米功能材料、分子机器、光/电化学等诸多领域都有很大的应用潜力,因此自发现伊始就备受化学家们的关注。而与轮烷相比,准轮烷由于缺少封端基团而容易从链装分子轴上脱落,但如果改变某些条件恢复环状分子与轴分子之间的相互作用,环状分子又可以“穿”到链状分子上形成准轮烷,这种可逆的结合方式为分子机器和分子开关的设计提供了可能,另一方面准轮烷也是合成很多轮烷和索烃等一系列机械互锁分子的基础,因此准轮烷的设计与合成尤其受到关注(Prog.Chem.,2014,26,1409)。准聚轮烷则是将准轮烷结构引入到聚合物的主链或侧链中得到的结构更为复杂的超分子组装体系,它能够将准轮烷的结构特征引入到聚合物中,展现出与传统共价键聚合物不具备的独特性能,在自修复材料、刺激响应材料、分子机器、荧光传感等领域有着极具潜力的应用前景(Prog.Polym.Sci.,2014,39,1043)。从目前研究现状来看,绝大部分的准聚轮烷是以各种大环分子如冠醚、杯芳烃、环糊精、瓜环等作为环状分子来构筑的;此外,其结构也主要是环状分子“套”在聚合物链的主链(如图1a)或侧链上(如图1b),或是将环状分子修饰到聚合物链上后包结客体链状小分子(如图1c),而将环状分子装入到聚合物主链中包结客体链装分子(如图1d)的则相当少见。

[0003] 配位聚合物(coordination polymers,CPs)是一种由金属离子或簇与有机配体通过配位键合作用组装形成的具有一维、二维或三维无限网络结构的配位化合物,结合了无机材料和有机材料的特点,具有良好的可设计性和裁剪性,可以通过对配体和金属中心的合理设计、选择,得到目标结构;同时很多配位聚合物还有着规整有序且可修饰的孔道结构、孔隙率高、比表面积大等诸多优点,表现出了独特光、电、磁、手性等性质,因此在过去的几十年里得到了广泛的研究,在吸附/分离、催化、磁性、药物传输、传感、能量存储与转化、非线性光学等诸多领域都展现出了广阔的应用前景(Angew.Chem.Int.Ed.,2004,43,2334; Adv.Mater.,2018,30,1704303)。在配位聚合物结构中,有机配体与金属离子配位后常常能够形成配位环状分子,这些环状分子空隙足够大使得有客体分子从环中穿过,就可以形成轮烷或准轮烷结构,因此轮烷或准轮烷结构在配位聚合物中也是较为常见的(Inorg.Chem.,2021,60,8285;CrystEngComm,2016,18,2621;Angew.Chem.Int.Ed.,2014,53,5591;CrystEngComm,2011,13,4988;Cryst.Growth Des.,2010,10,2832;Cryst.Growth

Des., 2008, 8, 1932)。另一方面,由于配位聚合物常常能够形成结晶性良好的晶体,可以通过单晶X-射线衍射从原子层面精确地确定其结构,因此配位聚合物是一个研究聚轮烷或准聚轮烷结构的良好平台。但是由于配位聚合物穿过配位环的分子往往也是与金属离子配位的配体分子,因此聚轮烷结构在配位聚合物中更为常见,而准轮烷结构则极为少见。

发明内容

[0004] 针对现有技术存在的上述问题,本发明提供了一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料及其制备方法与应用。本发明以硝酸铜和三(4-联苯甲酸基胺)为原料,以DMF/水为溶剂,再加入少量的酸调节酸度,通过超声溶解和调节反应物比例、反应温度、酸的种类和浓度、反应时间等,制备出一种新型的一维配位聚合物准聚轮烷晶体材料,在碱性/酸性水溶液中可以实现释放和包载HBTCA的功能,用于HBTCA的识别与存储。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料,铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料的分子式为 $C_{126}H_{97}Cu_2N_6O_{21}$;属于三斜晶系,晶胞参数为: $a = 9.9237(2) \text{ \AA}$,

$b = 18.8709(3) \text{ \AA}$, $c = 36.1655(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 78.7040(10)^\circ$, $\beta = 85.4270(10)^\circ$, $\gamma = 81.1810(10)^\circ$ 。括号内数值表示误差范围。

[0007] 所述铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料的化学式为 $[Cu_2(HBTCA)_2(DMF)_2] \cdot (HBTCA) \cdot DMF$;其中HBTCA为 $HBTCA^{2-}$,表示三(4-联苯甲酸基胺)脱去两个质子后的产物。

[0008] 一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料的制备方法,制备方法的化学反应流程示意图如图2所示;所述制备方法包括如下步骤:

[0009] (1)将硝酸铜和三(4-联苯甲酸基胺)溶于DMF/水混合溶剂中,制得混合液;

[0010] 硝酸铜和三(4-联苯甲酸基胺)的质量比4:5~4:20;DMF/水混合溶剂中DMF与水的体积比为0.25:1~0.5:1。

[0011] (2)将酸溶液逐滴滴加到步骤(1)所得的混合液中,之后置于聚四氟乙烯封闭套中放入高压反应釜,80~120℃下反应8~10h,冷却静置,得蓝色片状晶体,即所述铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料。

[0012] 酸溶液的浓度为0.1~0.2mol/L,酸溶液中的溶质为硝酸、盐酸或硫酸;酸溶液中的溶剂为DMF/水混合溶剂,其中DMF与水的体积比为0.25:1~0.5:1。

[0013] 酸溶液与步骤(1)所得混合液的体积比为1:8~6:8。

[0014] 一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料的应用,用于三(4-联苯甲酸基胺)的识别与存储。

[0015] 具体地,将铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料浸没于碱性水溶液中(pH为9~11),在室温条件放置数天后,将碱性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用核磁共振氢谱验证该固体是HBTCA的盐($HBTCA^{2-}$)。因此,实现了HBTCA的释放。将上述所得释放HBTCA后的铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于含有HBTCA的酸性水溶液中(pH为3~6),在室温条件放置数天后,将含有HBTCA的酸性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用天平称重后检测到HBTCA的质量的减少。因此,实现了HBTCA的包载。

[0016] 本发明有益的技术效果在于:

[0017] 本发明新型的准聚轮烷结构在碱性/酸性水溶液中可以实现释放和包载HBTCA的功能,用于HBTCA的识别与存储。

[0018] 本发明配合物中HBTCA²⁻与Cu²⁺配位形成一维链并形成聚合环状结构,同时每个环均包结HBTCA中的一个联苯单元构成的新型准聚轮烷结构。其中包载的HBTCA可以通过碱/酸的外界调控实现其羧酸盐型/羧酸型结构的调控,从而实现其与聚轮烷作用力的变化。因此,该准聚轮烷结构在碱性/酸性水溶液中可以实现释放和包载HBTCA的功能,用于HBTCA的识别与存储。该一维铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料结晶性好、具有较大孔道,具有对其他气体或有机分子的识别与存储的潜在应用,且制备方法具备简单、快速、高效、成本低、适于规模化制备。

附图说明

[0019] 图1为现有大部分准聚轮烷的分子结构模型;

[0020] 图2为本发明制备方法的反应流程示意图;

[0021] 图3为本发明配合物中HBTCA²⁻与Cu²⁺配位形成一维链并形成聚合环状结构;

[0022] 图4为本发明新型准聚轮烷结构。

具体实施方式

[0023] 下面结合附图和实施例,对本发明进行具体描述。

[0024] 实施例1

[0025] 一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料的制备方法,制备方法的化学反应流程示意图如图2所示;所述制备方法包括如下步骤:

[0026] (1) 分别称取硝酸铜12mg和三(4-联苯甲酸基胺)60mg放入盛有4mL的DMF/水混合溶剂(DMF与水的体积比为0.25:1)的玻璃瓶反应器中,超声,使其完全溶解,得混合液;

[0027] (2) 用硝酸配制浓度为0.1mol/L的酸溶液(溶剂为DMF/水混合溶剂,DMF与水的体积比为0.25:1),将1mL酸溶液逐滴滴加到步骤(1)所得的混合液中,之后倒入玻璃瓶,摇匀,并将玻璃瓶至于聚四氟乙烯封闭套中放入高压反应釜,80°C下反应8h,冷却静置,得蓝色片状晶体,即所述铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料。结构如图1所示。单晶数据如表1所示。

[0028] 表1

	化合物	
	分子式	C ₁₂₆ H ₉₇ Cu ₂ N ₆ O ₂₁
[0029]	分子量	2158.17
	晶系	三斜晶系
	空间群	<i>P</i> -1
	a / Å	9.9237(2)

	b / Å	18.8709(3)
	c / Å	36.1655(7)
	$\alpha / ^\circ$	78.7040(10)
	$\beta / ^\circ$	85.4270(10)
	$\gamma / ^\circ$	81.1810(10)
	晶胞体积 / Å ³	6553.1(2)
	Z	2
	密度 $\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1.094
[0030]	吸收系数 μ / mm^{-1}	0.908
	单胞中电子数	2242
	晶体扫描最小和最大 θ 角 / °	2.495, 68.474
	总衍射点数目	23883
	等效点平均标准误差	0.0736
	参加精修的衍射点数目	3250
	对于可观测点 R1, wR2 值	0.0703, 0.1971
	对于可观测点 S 值	1.054
	最小和最大电子密度峰值 ($\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$)	-1.027, 0.879

[0031] 将本实施例所得铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于pH=9的碱性水溶液中,在室温条件放置2天后,将碱性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用核磁共振氢谱验证该固体是HBTCA的盐(HBTCA²⁻)。因此,实现了HBTCA的释放。

[0032] 将上述所得释放HBTCA后的铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于含有HBTCA的pH=4的酸性水溶液中,在室温条件放置1.5天后,将含有HBTCA的酸性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用天平称重后检测到HBTCA的质量的减少。因此,实现了HBTCA的包载。

[0033] 实施例2

[0034] 一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料的制备方法,制备方法的化学反应流程示意图如图2所示;所述制备方法包括如下步骤:

[0035] (1) 分别称取硝酸铜12mg和三(4-联苯甲酸基胺)60mg放入盛有8mL的DMF/水混合溶剂(DMF与水的体积比为2:5)的玻璃瓶反应器中,超声,使其完全溶解,得混合液;

[0036] (2) 用硝酸配制浓度为0.1mol/L的酸溶液(溶剂为DMF/水混合溶剂,DMF与水的体积比为2:5),将2mL酸溶液逐滴滴加到步骤(1)所得的混合液中,之后倒入玻璃瓶,摇匀,并将玻璃瓶至于聚四氟乙烯封闭套中放入高压反应釜,100°C下反应9h,冷却静置,得蓝色片状晶体,即所述铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料。

[0037] 将本实施例所得铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于pH=11的碱性水溶液中,在室温条件放置1天后,将碱性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用核磁共振氢谱验证该固体是HBTCA的盐(HBTCA²⁻)。因此,实现了HBTCA的释放。

[0038] 将上述所得释放HBTCA后的铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于含有HBTCA的pH

=5的酸性水溶液中,在室温条件放置1天后,将含有HBTCA的酸性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用天平称重后检测到HBTCA的质量的减少。因此,实现了HBTCA的包载。

[0039] 实施例3

[0040] 一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料的制备方法,制备方法的化学反应流程示意图如图2所示;所述制备方法包括如下步骤:

[0041] (1) 分别称取硝酸铜12mg和三(4-联苯甲酸基胺) 60mg放入盛有6mL的DMF/水混合溶剂(DMF与水的体积比为1:2)的玻璃瓶反应器中,超声,使其完全溶解,得混合液;

[0042] (2) 用硝酸配制浓度为0.2mol/L的酸溶液(溶剂为DMF/水混合溶剂,DMF与水的体积比为1:2),将3mL酸溶液逐滴滴加到步骤(1)所得的混合液中,之后倒入玻璃瓶,摇匀,并将玻璃瓶至于聚四氟乙烯封闭套中放入高压反应釜,120℃下反应10h,冷却静置,得蓝色片状晶体,即所述铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料。

[0043] 将本实施例所得铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于pH=10的碱性水溶液中,在室温条件放置3天后,将碱性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用核磁共振氢谱验证该固体是HBTCA的盐(HBTCA²⁻)。因此,实现了HBTCA的释放。

[0044] 将上述所得释放HBTCA后的铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于含有HBTCA的pH=3的酸性水溶液中,在室温条件放置1天后,将含有HBTCA的酸性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用天平称重后检测到HBTCA的质量的减少。因此,实现了HBTCA的包载。

[0045] 实施例4

[0046] 一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料的制备方法,制备方法的化学反应流程示意图如图2所示;所述制备方法包括如下步骤:

[0047] (1) 分别称取硝酸铜24mg和三(4-联苯甲酸基胺) 60mg放入盛有5mL的DMF/水混合溶剂(DMF与水的体积比为1:4)的10mL玻璃瓶反应器中,超声,使其完全溶解,得混合液;

[0048] (2) 用盐酸配制浓度为0.2mol/L的酸溶液(溶剂为DMF/水混合溶剂,DMF与水的体积比为1:4),将1mL酸溶液逐滴滴加到步骤(1)所得的混合液中,之后倒入玻璃瓶,摇匀,并将玻璃瓶至于聚四氟乙烯封闭套中放入高压反应釜,80℃下反应24h,冷却静置,得蓝色片状晶体,即所述铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料。

[0049] 将本实施例所得铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于pH=9的碱性水溶液中,在室温条件放置4天后,将碱性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用核磁共振氢谱验证该固体是HBTCA的盐(HBTCA²⁻)。因此,实现了HBTCA的释放。

[0050] 将上述所得释放HBTCA后的铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于含有HBTCA的pH=6的酸性水溶液中,在室温条件放置2天后,将含有HBTCA的酸性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用天平称重后检测到HBTCA的质量的减少。因此,实现了HBTCA的包载。

[0051] 实施例5

[0052] 一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料的制备方法,制备方法的化学反应流程示意图如图2所示;所述制备方法包括如下步骤:

[0053] (1) 分别称取硝酸铜24mg和三(4-联苯甲酸基胺) 60mg放入盛有4mL的DMF/水混合

溶剂(DMF与水的体积比为2:5)的玻璃瓶反应器中,超声,使其完全溶解,得混合液;

[0054] (2)用盐酸配制浓度为0.1mol/L的酸溶液(溶剂为DMF/水混合溶剂,DMF与水的体积比为2:5),将3mL酸溶液逐滴滴加到步骤(1)所得的混合液中,之后倒入玻璃瓶,摇匀,并将玻璃瓶至于聚四氟乙烯封闭套中放入高压反应釜,90℃下反应9h,冷却静置,得蓝色片状晶体,即所述铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料。

[0055] 将本实施例所得铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于pH=10的碱性水溶液中,在室温条件放置1天后,将碱性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用核磁共振氢谱验证该固体是HBTCA的盐(HBTCA²⁻)。因此,实现了HBTCA的释放。

[0056] 将上述所得释放HBTCA后的铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于含有HBTCA的pH=6的酸性水溶液中,在室温条件放置2.5天后,将含有HBTCA的酸性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用天平称重后检测到HBTCA的质量的减少。因此,实现了HBTCA的包载。

[0057] 实施例6

[0058] 一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料的制备方法,制备方法的化学反应流程示意图如图2所示;所述制备方法包括如下步骤:

[0059] (1)分别称取硝酸铜24mg和三(4-联苯甲酸基胺)60mg放入盛有8mL的DMF/水混合溶剂(DMF与水的体积比为1:2)的玻璃瓶反应器中,超声,使其完全溶解,得混合液;

[0060] (2)用盐酸配制浓度为0.1mol/L的酸溶液(溶剂为DMF/水混合溶剂,DMF与水的体积比为1:2),将2mL酸溶液逐滴滴加到步骤(1)所得的混合液中,之后倒入玻璃瓶,摇匀,并将玻璃瓶至于聚四氟乙烯封闭套中放入高压反应釜,100℃下反应10h,冷却静置,得蓝色片状晶体,即所述铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料。

[0061] 将本实施例所得铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于pH=10的碱性水溶液中,在室温条件放置2天后,将碱性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用核磁共振氢谱验证该固体是HBTCA的盐(HBTCA²⁻)。因此,实现了HBTCA的释放。

[0062] 将上述所得释放HBTCA后的铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于含有HBTCA的pH=3的酸性水溶液中,在室温条件放置2天后,将含有HBTCA的酸性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用天平称重后检测到HBTCA的质量的减少。因此,实现了HBTCA的包载。

[0063] 实施例7

[0064] 一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料的制备方法,制备方法的化学反应流程示意图如图2所示;所述制备方法包括如下步骤:

[0065] (1)分别称取硝酸铜24mg和三(4-联苯甲酸基胺)30mg放入盛有7mL的DMF/水混合溶剂(DMF与水的体积比为1:4)的玻璃瓶反应器中,超声,使其完全溶解,得混合液;

[0066] (2)用硫酸配制浓度为0.1mol/L的酸溶液(溶剂为DMF/水混合溶剂,DMF与水的体积比为1:4),将1mL酸溶液逐滴滴加到步骤(1)所得的混合液中,之后倒入玻璃瓶,摇匀,并将玻璃瓶至于聚四氟乙烯封闭套中放入高压反应釜,80℃下反应10h,冷却静置,得蓝色片状晶体,即所述铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料。

[0067] 将本实施例所得铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于pH=11的碱性水溶液中,在室温条件放置1天后,将碱性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用核磁共

振氢谱验证该固体是HBTCA的盐(HBTCA²⁻)。因此,实现了HBTCA的释放。

[0068] 将上述所得释放HBTCA后的铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于含有HBTCA的pH=4的酸性水溶液中,在室温条件放置1天后,将含有HBTCA的酸性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用天平称重后检测到HBTCA的质量的减少。因此,实现了HBTCA的包载。

[0069] 实施例8

[0070] 一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料的制备方法,制备方法的化学反应流程示意图如图2所示;所述制备方法包括如下步骤:

[0071] (1) 分别称取硝酸铜24mg和三(4-联苯甲酸基胺)30mg放入盛有4mL的DMF/水混合溶剂(DMF与水的体积比为2:5)的玻璃瓶反应器中,超声,使其完全溶解,得混合液;

[0072] (2) 用硫酸配制浓度为0.2mol/L的酸溶液(溶剂为DMF/水混合溶剂,DMF与水的体积比为2:5),将1mL酸溶液逐滴滴加到步骤(1)所得的混合液中,之后倒入玻璃瓶,摇匀,并将玻璃瓶至于聚四氟乙烯封闭套中放入高压反应釜,90℃下反应9h,冷却静置,得蓝色片状晶体,即所述铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料。

[0073] 将本实施例所得铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于pH=11的碱性水溶液中,在室温条件放置3天后,将碱性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用核磁共振氢谱验证该固体是HBTCA的盐(HBTCA²⁻)。因此,实现了HBTCA的释放。

[0074] 将上述所得释放HBTCA后的铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于含有HBTCA的pH=5的酸性水溶液中,在室温条件放置2天后,将含有HBTCA的酸性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用天平称重后检测到HBTCA的质量的减少。因此,实现了HBTCA的包载。

[0075] 实施例9

[0076] 一种铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料的制备方法,制备方法的化学反应流程示意图如图2所示;所述制备方法包括如下步骤:

[0077] (1) 分别称取硝酸铜24mg和三(4-联苯甲酸基胺)30mg放入盛有8mL的DMF/水混合溶剂(DMF与水的体积比为1:2)的玻璃瓶反应器中,超声,使其完全溶解,得混合液;

[0078] (2) 用硫酸配制浓度为0.1mol/L的酸溶液(溶剂为DMF/水混合溶剂,DMF与水的体积比为1:2),将2mL酸溶液逐滴滴加到步骤(1)所得的混合液中,之后倒入玻璃瓶,摇匀,并将玻璃瓶至于聚四氟乙烯封闭套中放入高压反应釜,100℃下反应8h,冷却静置,得蓝色片状晶体,即所述铜基配位聚合物准聚轮烷晶体材料。

[0079] 将本实施例所得铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于pH=9的碱性水溶液中,在室温条件放置0.5天后,将碱性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用核磁共振氢谱验证该固体是HBTCA的盐(HBTCA²⁻)。因此,实现了HBTCA的释放。

[0080] 将上述所得释放HBTCA后的铜基配位聚合物准聚轮烷晶体浸没于含有HBTCA的pH=6的酸性水溶液中,在室温条件放置1天后,将含有HBTCA的酸性水溶液过滤到圆底烧瓶中,旋干后获得HBTCA的固体,用天平称重后检测到HBTCA的质量的减少。因此,实现了HBTCA的包载。

[0081] 需要说明的是,以上所述的实施方案应理解为说明性的,而非限制本发明的保护范围,本发明的保护范围以权利要求书为准。对于本领域技术人员而言,在不背离本发明实

质和范围的前提下,对本发明作出的一些非本质的改进和调整仍属于本发明的保护范围。

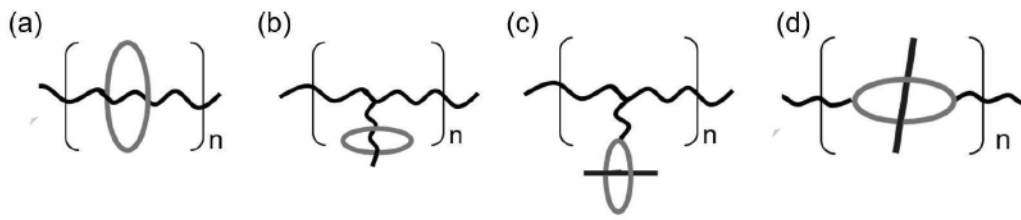


图1

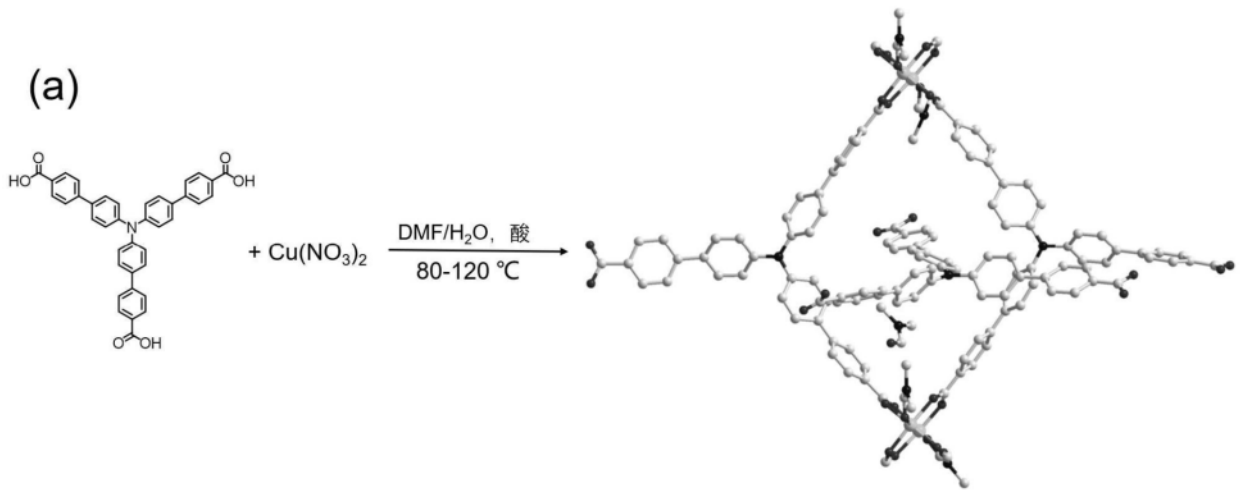


图2

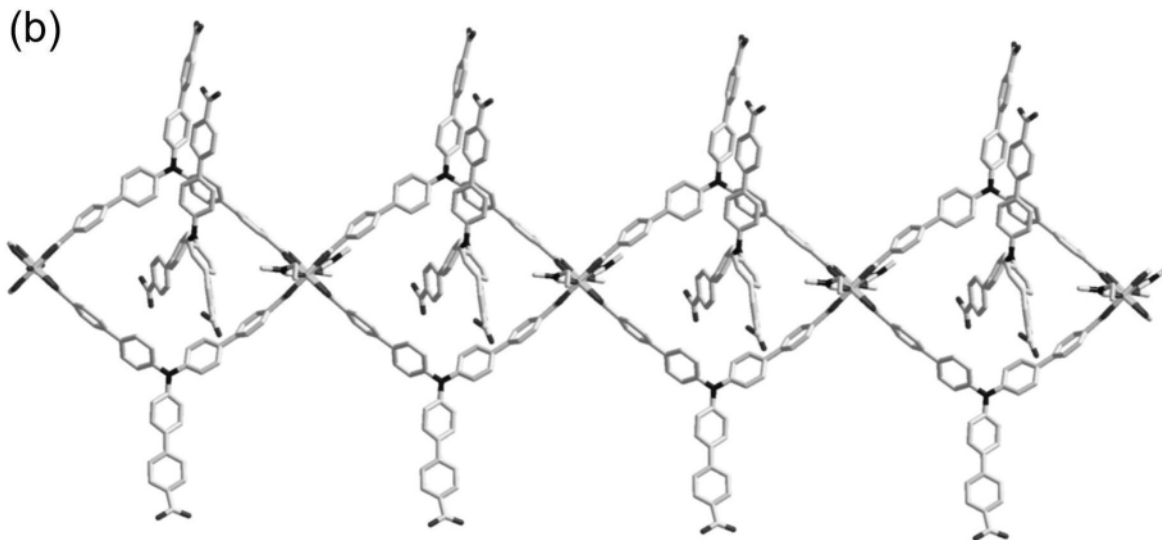


图3

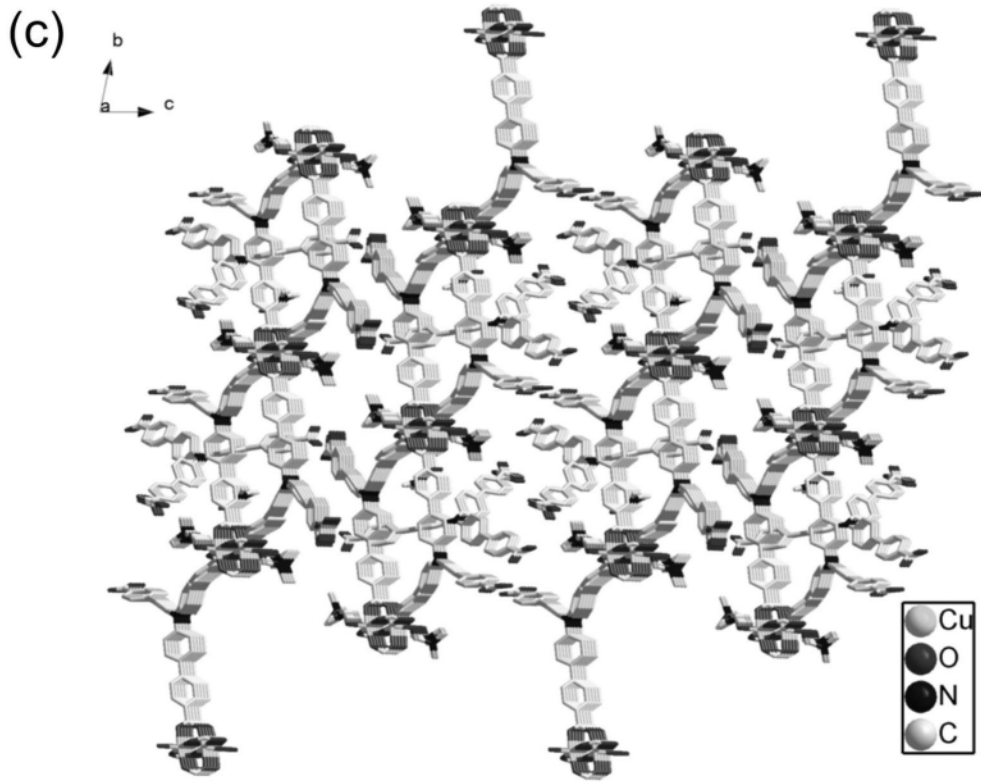


图4