

学校编号: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 200125001

U D C_____

厦门大学理学硕士学位论文

含 N-O-S 配位聚合物的自组装研究

Self-Assembly of Coordination Polymers with the N-O-S Donor Ligands

黄永清

指导教师姓名: 陈坚固 副教授

章 慧 副教授

申请学位级别: 硕 士

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2004 年 7 月

论文答辩时间: 2004 年 8 月

学位授予单位: 厦 门 大 学

学位授予日期: 2004 年 月

答辩委员会主席: 黄荣彬 教 授

论文评阅人: 林深 教 授
龙腊生 副教授

2004 年 7 月

Master Dissertation

Self-Assembly of Coordination Polymers
with the N-O-S Donor Ligands

Yong-Qing Huang

Supervisor

Prof. Jian-Gu Chen and Hui Zhang

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要	i
Abstract	ii
第 1 章 绪论	1
1.1 配位聚合物的研究简介	1
1.2 构筑配位聚合物	2
1.3 配位聚合物的应用	5
1.4 配位聚合物的制备方法	7
1.5 配位聚合物的研究方法	8
1.6 本论文的选题依据	9
第 2 章 合成	15
2.1 试剂	15
2.2 合成	15
第 3 章 表征与讨论	19
3.1 仪器与表征方法	19
3.2 银配位聚合物的结构和性质	20
3.3 镍配位聚合物的结构	32
3.4 锌配位聚合物的结构	39
3.5 锰配位聚合物的结构	47
3.6 钴配位聚合物的结构	55
第 4 章 小结	60
参考文献	61
附录 I 原子坐标和各向同性参数	73
附录 II 配合物的红外光谱图	82
附录 III 在学期间发表的论文	86
致谢	87

Contents

Abstract in Chinese	i
Abstract in English	ii
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction of coordination polymers.....	1
1.2 The construction of coordination polymers.....	2
1.3 The application of coordination polymers.....	5
1.4 The synthesis methods of coordination polymers.....	7
1.5 The research methods of coordination polymers.....	8
1.6 The reasons of choosing this project.....	9
Chapter 2 Synthesis	15
2.1 Reagents	15
2.2 Synthesis	15
Chapter 3 Characterization and discussion	19
3.1 Instruments and Characterization	19
3.2 The structures and properties of silver(I) coordination polymers.....	20
3.3 The structures of nickel(II) coordination polymers.....	32
3.4 The structures of zinc(II) coordination polymers.....	39
3.5 The structures of manganese(II) coordination polymers.....	47
3.6 The structure of cobalt(II) coordination polymer	55
Chapter 4 Summary	60
References	61
Appendix I Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters	73
Appendix II IR spectra of coordination polymers	82
Appendix III Published Papers	82
Acknowledgements	87

摘 要

近年来, 配位聚合物的自组装研究备受关注。它们在非线性光学、分子磁体、气体吸附、荧光等新型材料以及分子识别、多相催化等领域显示出诱人的应用前景。其中, 热点课题—手性配位聚合物自发拆分现象的研究不但对于探讨生命同手性起源具有重要意义, 而且在手性识别和不对称催化领域有着潜在的应用价值。

本文首次合成了两种含有 2_1 螺旋链结构的配位聚合物 $[\text{Ag}(\text{pyta})]_n$ (**1**)和 $[\text{Ag}(\text{prta})]_n$ (**2**)。晶体结构分析结果表明, **1** 和 **2** 中的银离子都是扭曲的四面体配位, pyta^- 和 prta^- 均贡献出其 N-O-S 配位原子, 其配位模式都是在文献中罕见的。所不同的是 pyta^- 为四齿配体, 化合物 **1** 为二维结构, 产物是外消旋的配位聚合物(空间群 $P2_1/c$); 而 prta^- 为三齿配体, 化合物 **2** 呈一维螺旋结构, 最终产物为自发拆分得到的具有非心结构的外消旋凝聚体(空间群 $P2_12_12_1$)。对化合物 **1** 和 **2** 的热稳定性以及 **2** 的固体荧光和二阶非线性光学性质做了表征。

另一方面, 本文在溶剂热反应条件下以不同配比的 M(II)金属盐(M = Mn、Co、Ni 和 Zn)分别与 pyta^- 反应, 得到了七种配位聚合物并测定其晶体结构, 同时进行元素分析和红外光谱表征。其中 $[\text{Ni}_2(\text{pyta})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**3**)、 $[\text{Ni}(\text{pyta})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**4**)、 $[\text{Zn}(\text{pyta})_2]_n$ (**5**)和 $[\text{Mn}(\text{pyta})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**7**) 等四种配位聚合物为一维链状结构; $[\text{Zn}_2(\text{pyta})_4]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ (**6**)、 $[\text{Mn}_{0.5}(\text{pyta})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_n$ (**8**)和 $[\text{Co}_{0.5}(\text{pyta})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_n$ (**9**) 等其余三种具有二维结构。含锌配合物 **6** 具有纳米级孔洞且含有结晶水, 它可能作为新型纳米孔道材料。虽然反应物配比不同, 配合物 **8** 和 **9** 却是等构的, 具有几乎相同的晶体学参数。配合物 **3**、**4**、**5** 和 **7** 都是一维双绞链结构, 但由于中心离子半径大小不同以及反应物配比不同, 得到了 M(II)配位方式不同、双桥连接方式也不同的四种配位聚合物。

总之, 本文对选定的构造基元—柔性桥联配体(pyta^- 和 prta^-)与过渡金属离子—自组装形成配位聚合物的合成方法、结构和性能进行的研究为今后类似配位聚合物的设计合成提供了新的思路。

关键词: 配位聚合物; 螺旋链; N-O-S 多齿配体

Abstract

Self-assembly of coordination polymers has attracted much attention because of their remarkable applications to various fields such as nonlinear optical (NLO) materials, molecular magnets, gas absorption, fluorescent materials, as well as heterogeneous catalysis. Recently, the spontaneous resolution of chiral coordination polymers has become one of the hottest topics discussed by scientists from different areas, not only due to its intriguing sense of revealing the origin of biological homochirality, but also to its potential applications in chiral recognition and enantioselective catalysis.

Two coordination polymers $[\text{Ag}(\text{pyta})]_n$ (**1**) and $[\text{Ag}(\text{prta})]_n$ (**2**) containing 2_1 helices were first synthesized. The X-ray structure analyses revealed in every structural unit of **1** or **2** each silver atom adopts a distorted tetrahedral geometry with N-O-S donor atoms from three different pyta^- or prta^- ligands in the coordination modes seldom presented in the literature. While the former (**1**) presents a 2D network in which the pyta^- is quadridentate coordinating to the Ag^{I} centers and the final products are racemic (space group $P2_1/c$), the latter (**2**) exhibits 1D helical chains in which the Ag^{I} centers are bridged by one carboxylate oxygen from a terdentate prta^- ligand to form two types of coaxial single-stranded helices. It is noteworthy that the complex **2** as a conglomerate was obtained by spontaneous resolution upon crystallization in the non-centrosymmetric space group $P2_12_12_1$, although the starting materials were achiral and the bulk products tend to be racemic. The thermal stability of the complexes **1** and **2**, the NLO property and solid luminescence spectrum of **2** have also been characterized.

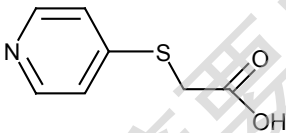
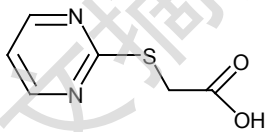
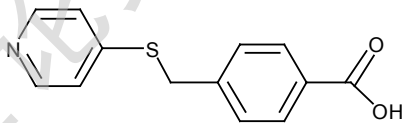
On the other hand, solvothermal reactions of $\text{M}(\text{II})$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ and Zn)

salts in the different stoichiometric ratio with (4-pyridylthio)acetic acid neutralized by equimolar sodium hydroxide gave seven coordination polymers respectively, which were characterized by element analysis, IR and X-ray single crystal diffraction. Among them, four complexes $\{[\text{Ni}_2(\text{pyta})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**3**), $[\text{Ni}(\text{pyta})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**4**), $[\text{Zn}(\text{pyta})_2]_n$ (**5**) and $[\text{Mn}(\text{pyta})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**7**) $\}$ are one-dimensional chains, while the others $\{[\text{Zn}_2(\text{pyta})_4]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ (**6**), $[\text{Mn}_{0.5}(\text{pyta})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_n$ (**8**) and $[\text{Co}_{0.5}(\text{pyta})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_n$ (**9**) $\}$ are two-dimensional frameworks. The complex **6** with nano-sized holes contains four crystal waters, which may be used for ion exchange and gas absorption materials. The crystal parameters and structures of compounds **8** and **9** are almost identical, although in different stoichiometric ratio of starting materials. One-dimensional catenas exist in all of the polymers **3**, **4**, **5** and **7**, the coordination modes of M(II) centers and linking fashions of two bridging ligands, however, are quite unlike because of different metal ion radius and stoichiometric ratio of starting materials.

In conclusion, the synthesis, structures and properties of several new supramolecular aggregates by self-assembly of achiral N-O-S-containing and “twisted” bridging ligands (pyta^- and prta^-) and select metal cations as building blocks have been studied in this work. It offers a new approach for further efforts to design and synthesize the novel metal-organic functional materials.

Keywords: Coordination Polymers; Helix; Polydentate N-O-S Ligands

本文中有关化合物的缩写符号及结构式

Hpyta	4-pyridylthioacetic acid	
Hprta	2-pyrimidylthioacetic acid	
Hspcp	4-sulfanylmethyl-4'-phenyl-carboxylate pyridyl acid	
配合物 1	$[\text{Ag}(\text{pyta})]_n$	
配合物 2	$[\text{Ag}(\text{prta})]_n$	
配合物 3	$[\text{Ni}_2(\text{pyta})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	
配合物 4	$[\text{Ni}(\text{pyta})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$	
配合物 5	$[\text{Zn}(\text{pyta})_2]_n$	
配合物 6	$[\text{Zn}_2(\text{pyta})_4]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$	
配合物 7	$[\text{Mn}(\text{pyta})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$	
配合物 8	$[\text{Mn}_{0.5}(\text{pyta})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_n$	
配合物 9	$[\text{Co}_{0.5}(\text{pyta})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_n$	

第一章 绪论

1.1 配位聚合物的研究简介

生物界的奥秘和神奇在于其特殊的组装体之中。这种通过组装所形成的稳定结构具有一些根据其个别组件的特征所无法预测的新特性。天然体系所具有自组装性、应答性、协同性和再生性，也正是人工体系所追求的目标。因为大自然没有穷尽化学的所有可能性，我们可以依照自然法则去开发与创造具有新的功能且能与天然体系相媲美甚至优于天然体系的人工体系^[1]。

配位聚合物就是化学家们所青睐的人工体系之一，它是金属离子和有机配体通过配位键作用自组装而形成的具有高度规整的无限网络结构的配合物^[2]。不同于 Si-O 类等经典无机聚合物，配位聚合物结合了复合高分子和配位化合物两者的特点^[3]，且具有可供使用的众多的金属离子、结构上可调控的各种有机配体、巧妙组装而形成的特异多维空间结构和体系中由于金属-金属、金属-配体或配体-配体间相互作用产生的非同寻常的光、电、磁效应等特性，在功能材料如选择性催化、分子识别、可逆性主客体分子离子交换，超高纯度分离和微孔器件等材料中显示出诱人的应用前景；在非线性光学材料、磁性材料、超导材料等诸多方面也有潜在应用价值^[3, 4, 5a-c]。

“配位聚合物”这一术语最早出现在二十世纪六十年代，第一篇关于此领域的综述发表于 1964 年^[5d]。随后，Wells 提出将无机晶体结构简化为相互连接的一系列具有特殊几何构型节点，并用拓扑学方法加以研究^[5e]。自此以后，直到二十世纪九十年代，以 1989 年澳大利亚 Robson 教授发表在 *J. Am. Chem. Soc.* 上的文章为标志^[2]，有关配位聚

合物的研究进入了快速发展的时期。在这篇堪称为里程碑的文章里，Robson 首次提出了节点(node)和连接棒(spacer)的概念，并运用拓扑原理成功地合成出了具有所预期网络结构特点的配位聚合物。

配位聚合物的合成、结构及其性质的研究之所以受到广泛关注，除了其在配位化学、结构化学理论研究上的重要意义，在推动相关学科的交叉融合方面的促进作用，及其广阔的潜在应用价值外；层出不穷的具有零维、一维、二维和三维配位网络等新颖结构的配位聚合物晶体结构的精确解析，同时也为如何利用晶体工程设计新型超分子化合物—配位聚合物提供了极好的范例。

1.2 构筑配位聚合物

1.2.1 设计合成配位聚合物的基本原则

设计合成配位聚合物的基本原则是可用于多种组合的构造基元(building blocks)的精巧应用，这些构造基元通常是指单纯的金属离子和潜在的桥联配体。

目前，人们已经发展了各种各样的方法从分子构造基元开始设计合成目标结构。成功得到目标结构的关键是分子构造基元的设计。但是影响配位聚合物组装过程的因素很多，通常有机配体的选择起着关键的作用，中心金属的种类、配位数、氧化态和半径等影响配位规则的因素亦不可忽视；此外还有阴离子、有机或无机模板分子，溶剂、反应物配比甚至溶液的 pH 值等^[6]。由于上述种种因素，使得准确预测待合成产物的结构具有一定难度。

1.2.2 配位聚合物的合成策略和基本组分

目前合成配位聚合物最有效的策略是网络拓扑方法^[7,8]。它可以较有效地合成具有预期品质功能的晶体结构。根据拓扑学方法，配位聚

合物可以看成是由节点(nods, connectors)和连接棒(spacers, linkers)组成。此外，还有占位配体、抗衡离子、客体分子以及模板分子。根据其功能位点的个数主要将其分为五类(如图 1-1)^[5c]。

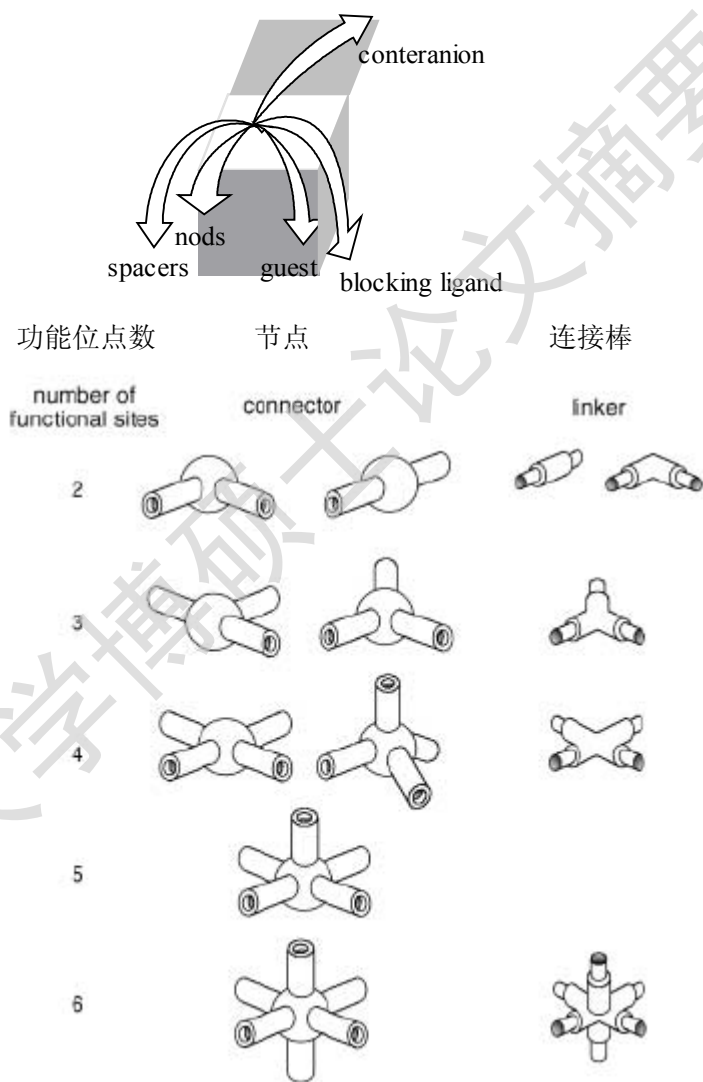


图 1-1 配位聚合物的基本组分

图 1-1 中所示的节点主要是各种各样的金属离子，特别是过渡金属离子。金属离子不同，氧化态数不同，离子半径不同，以及配位数

目的不同，都能导致配位构型的不同：有线型、V 型、T 型、平面正方形、四面体、三角双锥、四方锥、八面体、五角双锥等。例如， d^{10} 结构的 Ag^+ ，其常见的配位数有 2、3 或 4。总之，周期表中种类繁多的金属离子为节点的选择提供了多样的选择。同时由于金属离子本身的性质，为功能性配位聚合物的选择提供了很好的依据。

连接棒主要分为无机连接和有机连接，无机连接棒主要有： X^- (卤素离子)、 CN^- 、 SCN^- 、 OH^- 、 NO_3^- 等无机阴离子。有机连接棒则多为有机桥联配体所构成(图 1-2)。

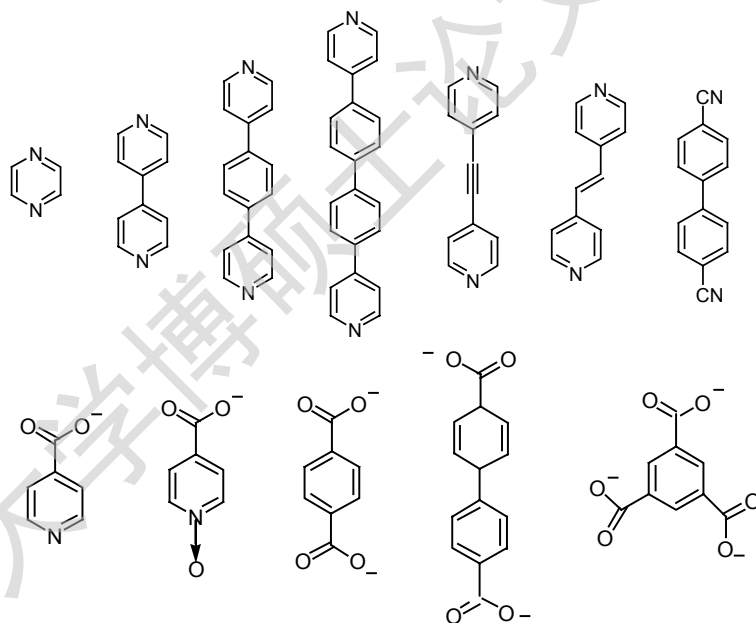


图 1-2 用于有机连接的常见桥联配体

1.2.3 常见的网络拓扑结构形式

网络拓扑结构方法的应用使得对配位聚合物的结构预测在理论上具有一定程度的指导作用。迄今为止，许多优秀的综述对配位聚合物的网络拓扑结构有详细的描述^[10-12]。由上述节点和连接棒形成的常见网络拓扑结构主要有如下几种：

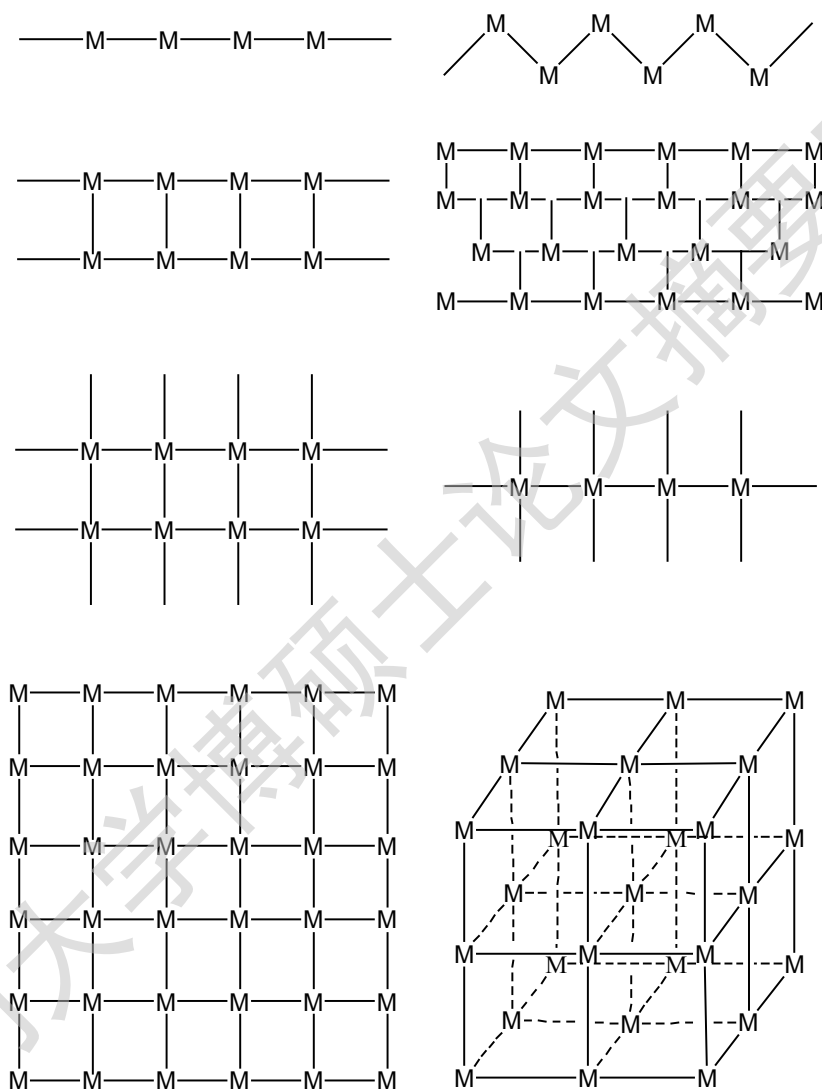


图 1-3 常见配位聚合物网络拓扑结构

1.3 配位聚合物的应用

前已述及，配位聚合物同时拥有配位化合物和复合高分子两种性质，特别是金属离子和配体的多样性，以及其结构特征的独特性决定了它具有广泛的潜在应用前景。

1.3.1 二阶非线性光学材料

非线性(NLO)光学材料是现代激光技术,光学通讯光子计算和动态成像等高新技术产业中重要的基础物质。目前实用的非线性光学材料主要是以离子型大单晶形式出现的无机化合物,它具有结晶性好、稳定性好、实用性好等优点,但是其缺点是倍频系数小。与之相应的有机化合物具有宽的响应波段、高的光学损伤阈值、良好的柔韧性等优点,但是结晶性差,稳定性差严重限制了其实际的应用。因而合成具有两者优点的配合物作为新型光学材料,成为当前一个研究热点^[13-16]。

二阶 NLO 光学材料不但要求分子具有较大的非线性超激化率和非对称中心,而且还要求分子在堆积过程中形成无心空间群的晶体。在这方面的探索,已经有许多成功的例子^[17-19]。林文彬等对含有 Zn^{2+} 、 $\text{Cd}^{2+}(d^{10})$ 金属离子的 NLO 功能性聚合物的设计合成有详细的综述^[20]。

1.3.2 磁性材料

作为材料科学的重要分支之一,磁性材料越来越引起人们的注意。磁性材料与人们的生活密切相关,因此制备新型的磁性材料满足不同的需要愈发显得重要。分子基磁性材料是近年来兴起的采用化学方法合成得到的磁性材料,它使以往在特殊条件下才能获得的磁性材料在通常条件下的溶液化学中得到^[21-23]。配合物型分子基磁体有以下三个优点:(1) 顺磁金属离子本身是一个天然的载体;(2) 以金属离子作为联结点易形成多维宏观结构;(3) 改变金属离子及桥联配体基团可控制它们之间的磁相互作用。目前关于分子基磁性材料的研究报道很多^[24-26],其中氰根桥联的配合物 $\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.86} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ 的 T_c (临界温度)温度已经高达 315K ^[27]。

1.3.3 孔道材料

纳米孔道材料具有离子交换、分离、贮存、异相催化等物理、化学和材料性质，具有潜在的应用前景，引起了人们的广泛兴趣^[28-35]。传统的多孔材料主要有无机和碳基两类材料。无机类多孔材料的优点是具有规则的孔道，容易成晶相，但其缺点是空隙率较低。碳基材料的优点是高空隙率和高特殊表面积，其缺点则是结构无序。新型配位聚合物多孔材料与之相比具有较完整的有序性、较大孔道和更高的可设计性，并且反应条件相对温和，兼据两者的优点。通常在设计合成孔洞配位聚合物时需要考虑以下几点：(1) 合成大的孔道材料几乎是不可能的，因为自然界不喜欢空隙。换言之，孔道通常被各种客体分子或模板分子充满，因此选择易挥发或易交换的、大小合适的客体分子十分重要。(2) 通常为了获得较大的孔道材料，往往使用较大的桥联配体，然而，随之而来的则是穿插的发生^[36]，这对于配位聚合物晶体工程是一项巨大的挑战。(3) 为了获得不同类型的空隙，运用不同的拓扑策略是必要的。

1.4 配位聚合物的制备方法

配位聚合物的晶体主要采取下列三类方法制备：

1 溶液法—将适当的金属盐和所选配体溶解在适当的溶剂中，然后通过溶剂蒸发或温度降低使溶液达到饱和生成配位聚合物。

2 扩散法—主要包括气相扩散、液层扩散和凝胶扩散。(1) 气相扩散：将选择的金属盐和配体分别溶解在适当的溶剂中，将另一类低沸点溶剂或气态碱性物质(如易挥发的三乙胺)扩散进溶液中从而生成配位聚合物或将产物溶解在溶解度较大的溶剂里，然后选择挥发度更大，互溶但是产物溶解度差的物质扩散进产物的溶液里，使溶液缓慢达到饱和生成晶体。(2) 液层扩散：将适当的金属盐和配体分别溶解在不同

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库