

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 200225007

UDC_____

厦门大学硕士学位论文

四唑类配位聚合物的合成、结构和性质

(一)

**Syntheses, Structures and Properties
of Tetrazolate Coordination Polymers**

马志杰

指导教师姓名: 郑兰荪 教授

陶军 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: 2005年5月

论文答辩时间: 2005年6月

学位授予单位: 厦门大学

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2005年6月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，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 前言 1
- 1.2 配位聚合物的合成和研究方法 7
- 1.3 配位聚合物的网络结构及影响因素 8
- 1.4 配位聚合物的应用 14
- 1.5 本论文的研究工作 15
- 1.6 参考文献 19

第 2 章 2H-pbtz 及其与镉、锰的配合物

- 2.1 实验部分 22
- 2.2 结果和讨论 26
- 2.3 小结 36
- 2.4 参考文献 37

第 3 章 $\text{HpytzH}^+ \cdot \text{NO}_3^-$ 及其与铜的配位聚合物

- 3.1 实验部分 40
- 3.2 结果和讨论 43
- 3.3 小结 57
- 3.4 参考文献 58

第 4 章 2H-4batz 及其与锌, 镉的配位聚合物

- 4.1 实验部分 60
- 4.2 结果和讨论 63
- 4.3 小结 73
- 4.4 参考文献 74

附录

- 1 化合物的原子坐标和各向同性参数 75
- 2 在学期间发表论文 83
- 致谢 85

摘 要

本研究先合成了几种四唑型配体(2H-pbtz, HpytzH⁺·NO₃⁻, 2H-4batz), 然后采用常温扩散及水热法, 以锌, 镉, 铜(+2)离子和所合成的配体为原料, 合成配位聚合物并测定了所合成的配体和配位聚合物的结构。它们分别是 2H-pbtz (1), [Cd₃(pbtz)₃(DMF)₄(H₂O)₂]·(DMF)₄(H₂O)₄ (2), [Mn(H₂O)₆](pbtz) (3), [Mn(H₂O)₆](C₈H₄N₅) (4), HpytzH⁺·NO₃⁻ (5), [Cu₃O(pytz)₃(H₂O)₆]·9H₂O (6), [Cu(pytz)₂(H₂O)₂] (7), [CuCl₂(Hpytz)] (8), 2H-4batz (9), Zn4batz (10), Cd4batz (11)。

1. 合成了配体 1, 让其与硝酸镉反应得到配位聚合物 2。2 是目前第一个四唑桥连的三维框架, 其基本单元是三核镉。在每个格子中四个客体水分子形成了一个D_{2h}对称的环形(H₂O)₄簇结构。配体 1 及配合物 2 均显示光致发光效应。此外, 我们还研究了 2H-pbtz与锰盐在水热条件下的反应, 得到了两种简单化合物 3 和 4。
2. 合成了配体 5, 让其与铜盐在不同的条件下反应得到了三种配位聚合物 6, 7 和 8。配合物 6 是目前第一个具有 polybenzene 结构的三维金属有机框架。其基本单元是一种氧中心混合价的三核铜簇。配合物 7 是二维格子的结构。配合物 8 是一维链状的结构。
3. 合成了配体 9, 让其与锌盐和镉盐在水热条件下反应生成了两种配位聚合物 10 和 11。配体 9 和配合物 10 和 11 均显示明显的光致发光效应。

关键词: 配位聚合物 金属离子 四唑型配体

Abstract

In this research, three ligands with tetrazole groups and six tetrazolate-bridged coordination polymers have been synthesized through the combination of Zn(II), Cd(II), Cu(II) metal ions with tetrazoles by means of room temperature or hydrothermal reactions. Their structures and properties have been characterized. These complexes are 2H-pbtz (**1**), $[\text{Cd}_3(\text{pbtz})_3(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{DMF})_4 (\text{H}_2\text{O})_4$ (**2**), $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{pbtz})$ (**3**), $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5)$ (**4**), $\text{HpytzH}^+ \cdot \text{NO}_3^-$ (**5**), $[\text{Cu}_3\text{O}(\text{pytz})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{pytz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**7**), $[\text{CuCl}_2(\text{Hpytz})]$ (**8**), 2H-4batz (**9**), Zn4batz (**10**), Cd4batz (**11**)

1. Ligand 2H-pbtz (**1**) was synthesized via [2+3] cyclo-addition reaction and used to produce a three-dimensional cadmium coordination polymer (**2**). To the best of our knowledge, Complex **2** is the first tetrazolates-bridged three-dimensional framework, in which one-dimensional channels are occupied by D_{2h} -symmetric cyclic $(\text{H}_2\text{O})_4$ cluster arrays. Both **1** and **2** exhibit photoluminescent properties. In addition, the reaction between 2H-pbtz and manganese salts under hydrothermal conditions is studied and two complexes (**3** and **4**) are obtained.
2. Ligand $\text{HpytzH}^+ \cdot \text{NO}_3^-$ (**5**) was synthesized by using Demko-Sharpless method. The reactions of **5** and copper salts under various conditions lead to three different coordination polymers (**6-8**). Complex **6** is the first three-dimensional metal-organic framework that resembles the polybenzene (cubic graphite) structure, whose building unit is a planar oxo-centered, mixed-valence trinuclear copper cluster. Complex **7** is a two-dimensional grid-like structure and Complex **8** is a one-dimensional chain-like structure.

3. Ligand 2H-4batz (**9**) was synthesized through the same method as that of **1**. The hydrothermal treatment of **9** with Zn and Cd salts produce two three-dimensional coordination polymer **10** and **11** that exhibit photoluminescent properties.

Keywords: Coordination polymers, Metal ions, Tetrazole ligands.

第一章 绪论

1.1 前言

配位聚合物是通过金属离子和有机配体的自组装而形成的，它结合了高分子和配位化合物两者的特点。自 1989 年澳大利亚的Robson在*J. Am. Chem. Soc.*上提出了配位聚合物的概念以来，配位聚合物的合成、结构及性质的研究一直广受关注。配位聚合物由于含有种类繁多的金属离子和有机配体，因此具有多种多样的结构形式和独特的光、电、磁等性质，所以它们非线性光学材料、磁性材料、超导材料、气体吸附与存储及催化等诸多方面都有良好的应用前景，很多论文已对它们在各方面的应用进行了报道^[1-4]。

配位聚合物主要通过金属离子与配体之间的配位共价键作用来构筑和延伸结构。同时配合物分子间还可能还存在各种非共价弱作用^[5]。在配合物中，特别是在混配配合物中，由于两种或是更多的配体配位在同一个金属离子上，同时它们在空间上又相互靠近，因而可能发生各种各样的相互作用，它们同样在配位聚合物的形成中起到重要作用。分子间的非共价弱作用包括配体间通过中心离子的电子转移效应、分子之间的空间位阻效应、静电作用（离子作用、氢键）和堆砌作用（疏水作用、芳环堆砌）等。

从组分看，配位聚合物可划分为无机组分和有机组分。

无机组分主要指金属中心，即金属离子，或由金属离子与某些配体配位所形成的特定的离子组合（图 1-1）。从中心原子看，金属离子可以单个的与配体键合（图 1-1, a），也可以组成由 2、3 或 4 个羧基桥连的双核金属单元（图 1-1, b），羟基桥连的三核金属单元（图 1-1, c），或由 O^{2-} 或羟基桥连的 Zn_4O 与 $M_4(OH)_2$ 金属单元（图 1-1, d, e）。有时金属单元还可以互相连接，形成更大的，甚至无穷的多金属中心，如一维链或二维平面（图 1-1, f, g）。此外，金属离子还可以通过金属键自己成簇，称为金属簇配合物^[6]。

无机组分还包括一些无机小分子配体，如 CN^- 、 SCN^- 、 X^- 等，以及桥连配位的水分子、羟基等。

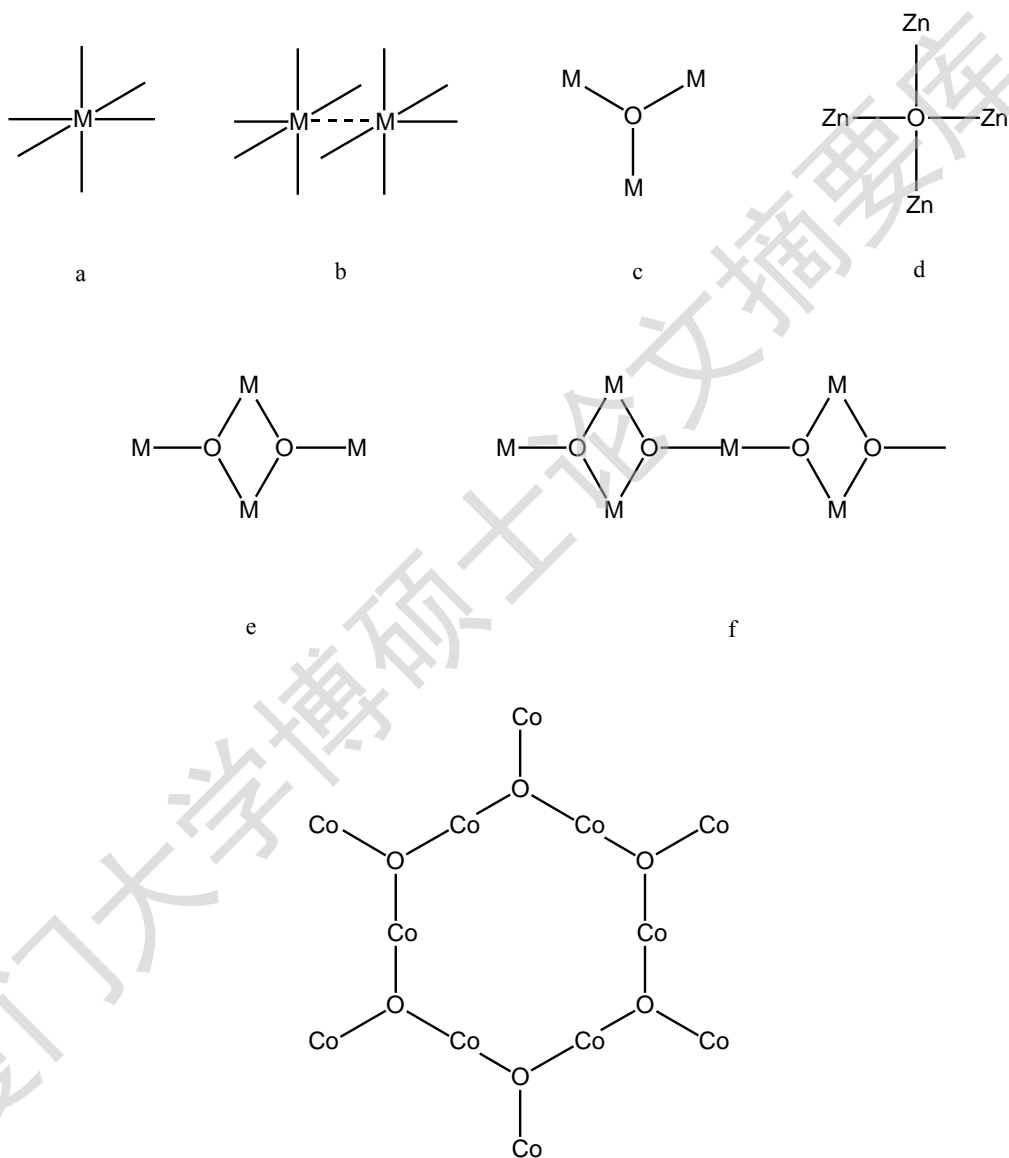


图 1-1 配位聚合物的金属中心

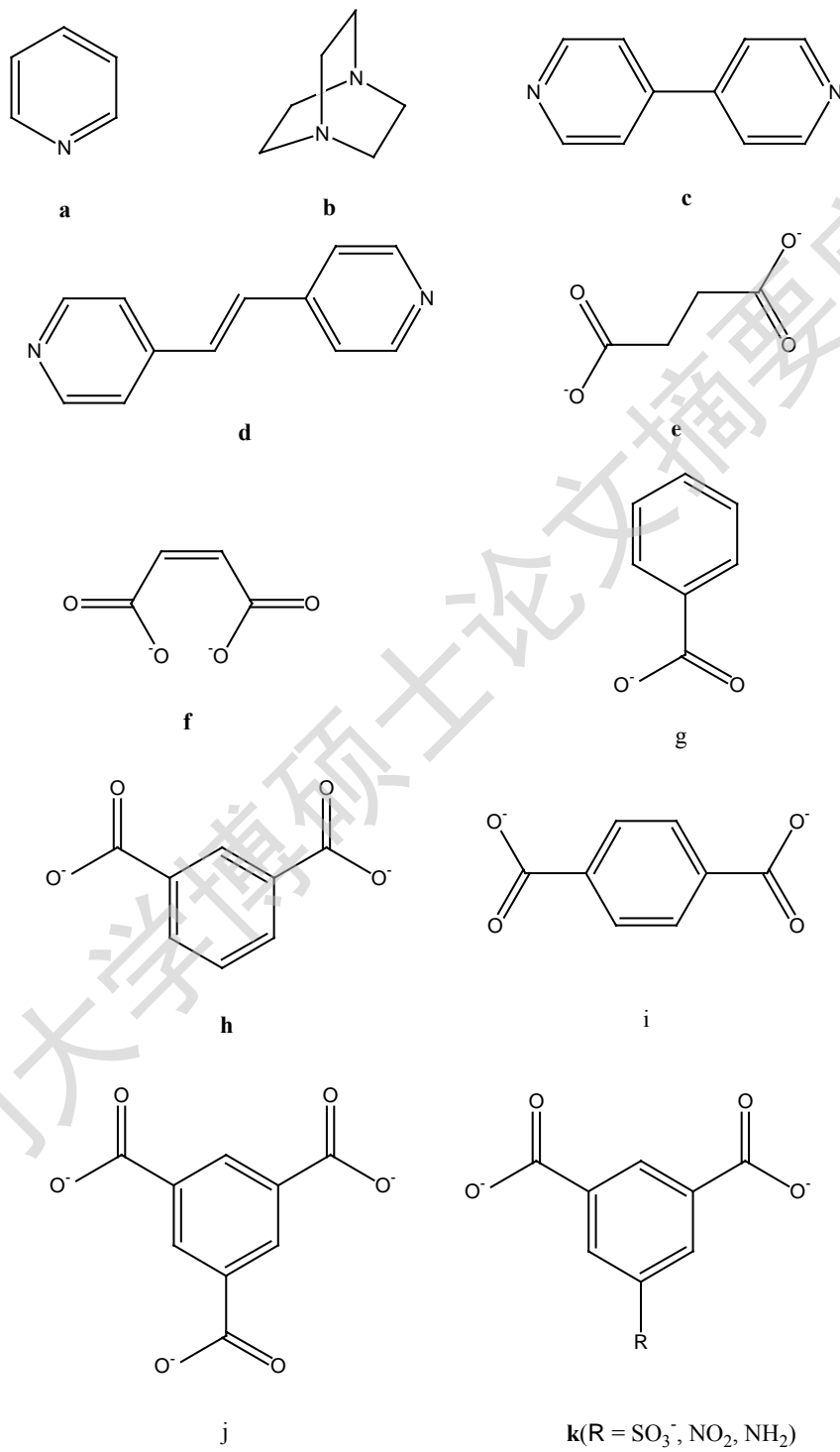


图 1-2 组装配位聚合物常用的配体

有机组分是指能够提供配位作用的多齿的有机分子或离子，它们在

金属中心之间起着间隔和桥连的作用。在配位聚合物的合成过程中，有机配体起着关键作用，配体的不同不仅直接影响到聚合物的合成，而且还涉及到聚合物的空间结构问题。

含氮杂环类配体是常见的有机配体。其中联吡啶类如 4,4'-联吡啶（图 1-2, c）是最常用的二齿配体。它们能与金属离子形成坚固的N-M键。含 4,4'-联吡啶的配位聚合物常常在催化和分离方面有很好的应用前景。1994 年日本的Fujita等发现Cd同 4,4'-联吡啶反应形成的 $[\text{Cd}(\text{bpy})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$ ^[7]具有很好的催化活性，它能加速氰基甲烷化反应。这个聚合物是通过 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 4,4'-联吡啶在 $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ 混合溶剂中反应获得的，其结构如图（1-3）。其中金属镉处于近八面体的配位环境中，在赤道平面位置连接了四个联吡啶分子，纵向连接了两个硝酸根。

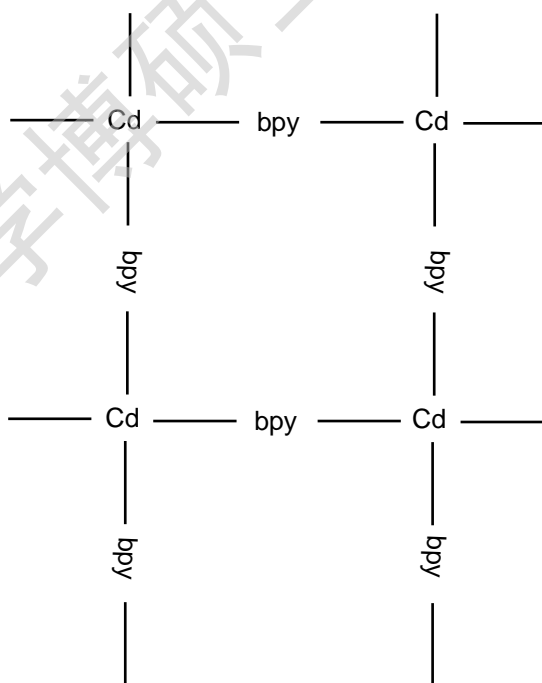


图 1-3 $[\text{Cd}(\text{bpy})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$ 的结构框架示意图（略去 NO_3^- ）

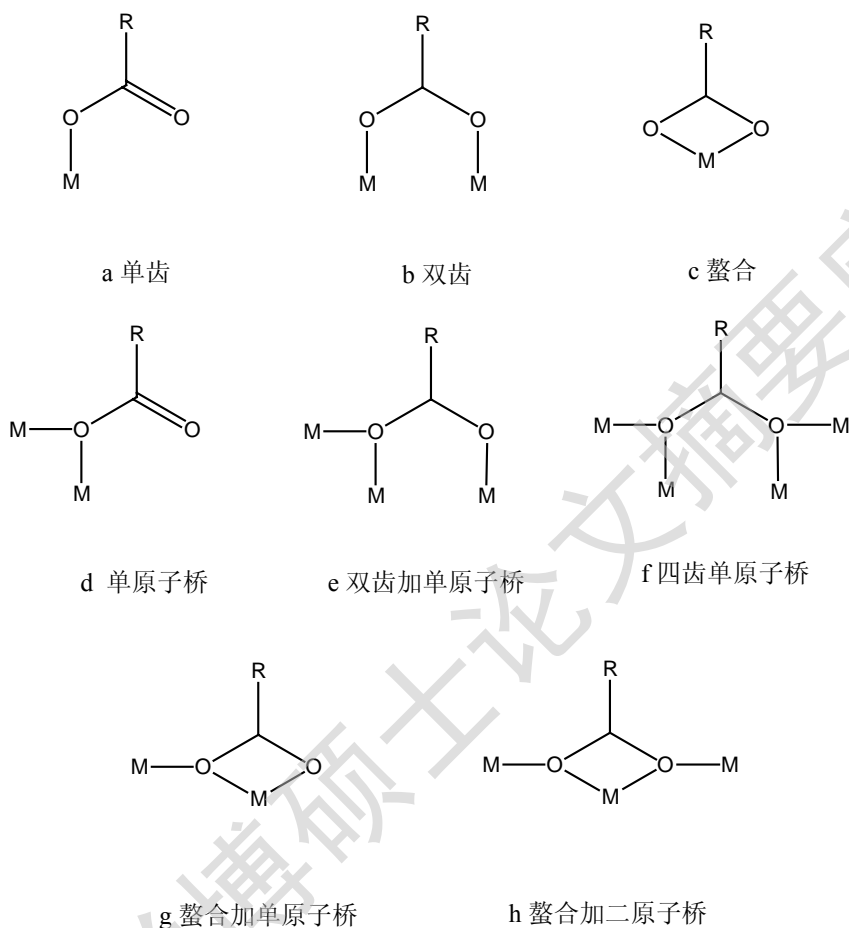


图 1-4 羧基的几种常见配位方式

羧酸类含氧有机配体（图 1-2, e - k）是另一类常用配体。羧酸种类繁多，其中 OX^{2-} （草酸根）是最简单的含氧有机配体，能同很多金属盐反应成具有二维、三维结构的聚合物 $[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{OX})_3]^{2-}$ 和 $[\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{OX})_3]^{2-}$ [8-9]。由于一个羧基带一个负电荷，并且有两个可以与金属离子配位的氧原子，能与金属离子螯合，形成稳定的呈电中性的配位聚合物网络骨架，羧基不仅能以多种配位方式与金属离子键合（如图 1-4），更可以与无机离子组成多核金属离子的次级结构单元（secondary building unit, SBU）（图 1-5），进而构

造出多种多样的配位聚合物网络结构。如以四个羧基和两个金属离子形成的桨轮形(paddle wheel)SBU1是金属羧酸盐中常见的稳定结构单元。Yaghi等人成功的以芳香羧酸和金属离子组装成SBU，合成了具有高稳定性网络结构的多孔材料^[2]。

混配型配位聚合物是指使用两种配位能力相近的多齿配体与同一种金属配位形成聚合物，或是用两种不同配位能力和形式的配体与一种金属配位。配位聚合物[Cu(4,4'-bpy)(pyz)]^[10]属于前者，是4,4'-bpy和吡嗪(pyiz)与Cu盐反应获得。Cu原子位于平面四边形的配位环境中，它与两个联吡啶分子和两个吡嗪分子配位，并在同一平面上无限延伸。含氮杂环类配体和羧酸类有机配体常常被同时使用来与一种金属离子组装，结合这两种配体的特点得到完全不同于以上的聚合物。如日本化学家用Cu盐和对苯二甲酸合成出有吸附性质的微孔配合物[Cu{1,4-C₆H₄(COO)₂}(H₂O)_x]_n^[11]。其后Williams^[12]等也用Cu盐和对苯二甲酸在加入4,4'-bpy配体后溶剂热合成出混合价[Cu₂]³⁺二聚物次结构单元[Cu₄{1,4-C₆H₄(COO)₂]₃(4,4'-bpy)₂]_n。而混合价Cu(I)-Cu(II)对于金属酶化学有重要作用^[13-14]。作者认为虽然溶剂乙醇是二价Cu很有效的还原剂，但过量的4,4'-bpy也在反应过程中提供必要的还原能力。在混配型的配位聚合物中还有一个特殊的家族，即两种以上的金属离子与相应的配体组装而成的聚合物。关于这类配合物的报道现在也有很多^[15-16]。

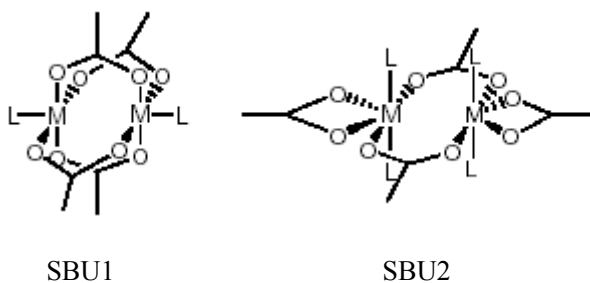


图1-5 常见的两种SBU

1.2 配位聚合物的合成和研究方法

1.2.1 配位聚合物的合成方法

配位聚合物，特别是金属离子与羧酸配体配位聚合物的合成，主要是采用下列两种方法制备：溶液中自组装和水热（溶剂热）合成法。

1、溶液中的自组装是将选择的金属盐和配体溶解在适当的溶剂中，静置使其自组装产生配位聚合物晶体。其中一种重要的方法是扩散法。

扩散法包括气相扩散，液层扩散和凝胶扩散，是通过化学反应制备晶体的常用方法。

气相扩散：将选择的金属盐和羧酸配体溶解在适当的溶剂中，将气态碱性物质（如易挥发的三乙胺等）扩散进溶液中使羧酸脱质子进而与金属反应生成配位聚合物^[17-18]。

液层扩散：将适当的金属盐和羧酸配体分别溶解在不同的溶剂中，小心的将一种溶液置于另一种之上，两种溶液接触通过扩散发生反应而形成配位聚合物。

凝胶扩散：将一种组分（通常是羧酸）配置在凝胶（硅胶）中，将另一种组分（金属盐）的溶液放置在凝胶上，两种组分通过扩散生成产物^[19]。

2、水热（溶剂热）法合成是指在一定温度和压强下利用溶剂中物质的化学反应进行的合成。通常水热（溶剂热）合成是指在密闭体系中，以水或其它有机溶剂为液相，在一定温度下（100~200℃），在溶剂的自生压强（1~100 MPa）条件下，原始混合物进行反应^[20-21]。反应中常用的有机溶剂有氨、醇类（甲醇、乙醇、乙二醇、甘油等）、胺类（如乙二胺、N, N'-二甲基甲酰胺）、二甲亚砜、吡啶等。有机溶剂由于种类繁多，带有不同的官能团，具有不同的极性，不同的介电常数和不同的沸点、粘度等，性质差异很大，可大大的增加合成路线和合成产物的多样性^[22-23]。在高温高压下，水或其它溶剂处于临界或超临界状态，反应活性提高，物质在溶剂中的物性和化学反

应性能均有很大改变。一系列中、高温高压水热（溶剂热）反应的开拓及在此基础上开发出来的水热（溶剂热）合成已成为目前多数无机功能材料、特种组成与结构的无机化合物以及特种凝聚态材料的重要的合成途径。

水热合成通常是在不锈钢反应釜（常内衬聚四氟乙烯）内进行。

配位聚合物一般的水热合成程序是：选择反应物料；确定合成物的配方；配料比摸索；混料搅拌；装釜、封釜（填充度通常是50~80%）；确定反应温度、时间、状态（静止与动态晶化）；程序升温 and 降温；取釜、冷却（空气、冷水冷）；开釜取样；过滤、干燥；光学显微镜观察晶貌与粒度分布；物相分析。

1.2.2 配位聚合物的研究方法

对合成所得样品的单晶进行X射线结构分析是研究配位聚合物的最重要的也是最直接的方法^[1]。研究工作的顺利与否主要取决于能否在合成中得到适合做单晶X射线测试的晶体样品。

对于粉末或微晶样品可进行粉末X射线衍射（XRD）物相分析。

配位聚合物合成产物的其它表征方法包括元素分析、红外光谱、紫外—可见光谱、差热分析、热重分析，以及对功能性材料所进行的光、电、磁及催化等方面性质的测试。

1.3. 配位聚合物的网络结构及影响因素

1.3.1 网络与结点

70年代中期，Wells根据一些矿物的晶体结构和一些拓扑学模型，提出网络结构可以根据它们的拓扑学还原为具有一定对称性的一种或几种结点的组合^[24]，每种网络均可表示为(n, p)，即在此网络中包含任意两个相邻的结点的最短回路为n边形，p代表每个结点的连接数。网络中可以由两种结点共同形成n边形，也可以由一种结点形成两种n边形(图1-6)。

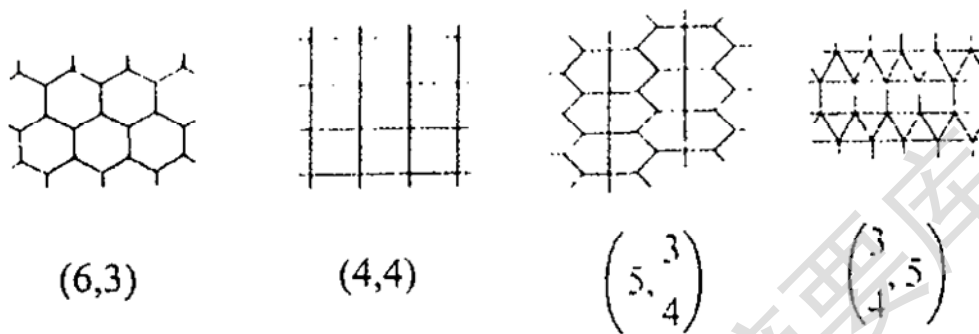


图1-6. 几种网络结构的示意图

在配位聚合物的无限网络结构中，配体和金属离子也可以根据它们的拓扑学特点还原为具有特定连接数和对称性的结点。这些结点可以是不存在于实际网络结构中的假想点，它们的连接数也可以不同于配体的配位齿数及金属的配位数，但是它们是根据实际配体分子的几何构型及金属离子的配位构型还原的，它们的连接数和对称性是由这两种因素决定的。由于结点的连接数和对称性对网络结构有决定性的影响，因此构筑配位聚合物时必须考虑配体的几何构型和金属离子的配位构型，它们将决定整个配位聚合物网络结构的基本类型。每种网络都可能由几种结点的组合方式，同种结点的组合也可能出现多种网络结构(图1-7)。例如蜂窝状网络结构可以由平面型三连接结点组合而成，也可以由平面型三连接点和直线型二连接结点组合而成；而平面型三连接结点本身即可构成十余种三连接网络结构。这导致了网络结构的多样化和难以预测。不过，在配位聚合物中由于这些结点间是由配位键连接的，配位键既有热力学稳定性又有一定的动力学活泼性，因此在配合物的形成过程中网络结构可进行自发的调整，从而可以形成最稳定的结构。这种最稳定的结构是在多种影响因素共同作用下，在保持静电平衡的前提下，在几种可能网络结构中自由空间最小的结构，即在这种结构中，网络中的空穴与所容纳的客体分子或离子的结合最为紧密^[25]。由于配位键的强度较弱，高度扭

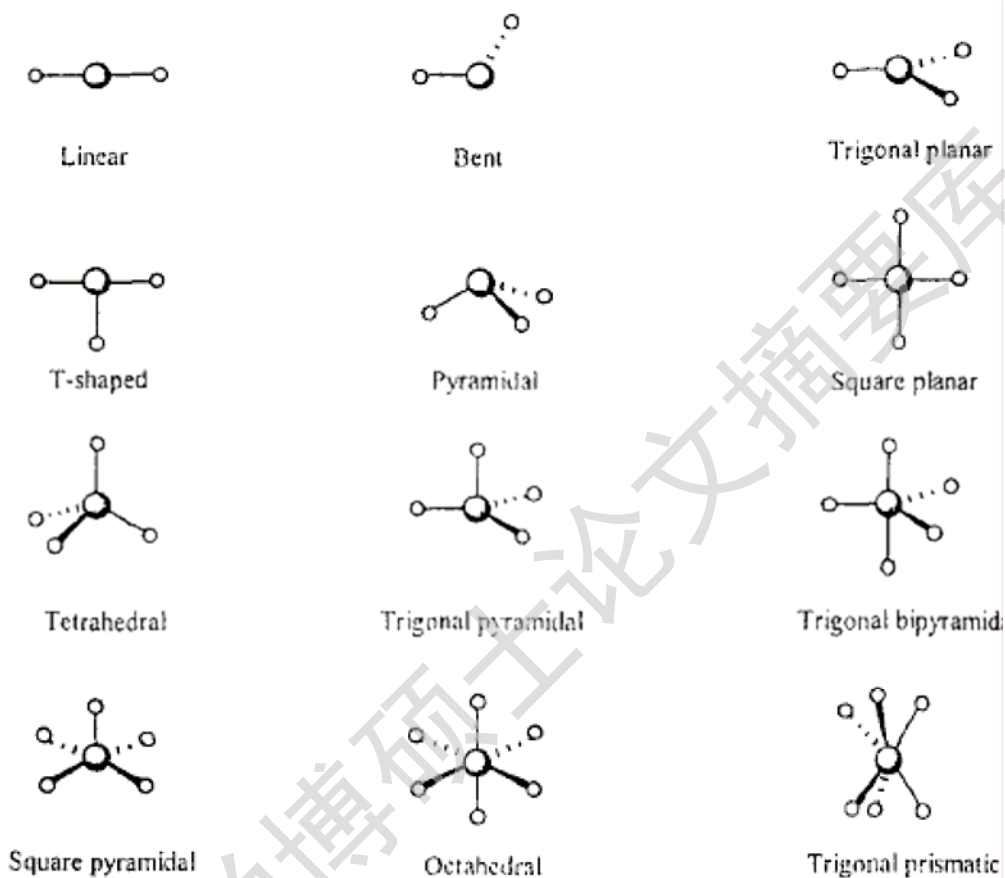


图1-7. 不同配位数的过渡金属离子所表现出的连接数和对称性

曲的具有较大结构张力的网络结构是无法形成的。另外，如果网络结构中存在大量的自由空间又没有合适的客体加以支持，也会导致网络崩溃^[26]。

影响配位聚合物网络结构的几种因素

如何控制反应条件组装出目标网络是当前配位聚合物合成的主要问题。因此寻找影响配位聚合物结构的因素并了解它们对结构的影响方式是解决该问题的关键。影响网络结构的因素很多，比如配体的几何构型、金属离子的配位几何倾向性、阴离子、溶剂及其它一些因素^[27]。其中配体和金属离子对网络结构的影响是决定性的，在某些配合物中整体结构可由配体分子的几何形状和金属离子的配位倾向预先加以控制；但是它的细微的控制因素如阴离子和溶剂等也对网络的结构起着复杂的影响。实际上，配位聚合物的网络结构是这些因素协同作用的结果。

a. 配体对网络结构的影响

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.

廈門大學博碩士論文摘要庫