

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 200225001

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
(二)

Syntheses, Structures and Properties
of Tetrazolate Coordination Polymers

李锦堂

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
第一章 绪论	
1.1 引论	1
1.2 配位聚合物的简介	1
1.3 孔状配位聚合物	4
1.4 发光配位聚合物	6
1.5 磁性配位聚合物	13
1.6 配位聚合物的合成和研究方法	19
1.7 本论文的研究工作	21
1.8 参考文献	23
第二章 含 Hpztz、Hpmtz 配体的配位聚合物的合成与结构表征	
2.1 前言	30
2.2 实验部分	31
2.3 结果和讨论	35
2.4 总结	48
2.5 参考文献	49
第三章 H₂iptz、H₂futz 和锌、锰配位聚合物的合成、结构研究	
3.1 前言	50
3.2 实验部分	51
3.3 结果和讨论	56
3.4 总结	65
3.5 参考文献	65
第四章 Mn(3-cnba)和 Zn(3-batz)的合成和性质研究	
4.1 前言	69
4.2 实验部分	71
4.3 结果和讨论	74
4.4 总结	84
4.5 参考文献	85
附录 化合物的原子坐标和各向同性参数	87
致谢	97

摘 要

配位聚合物是涉及到分子配位化学和材料科学的新材料学科,由于其在材料科学,如催化材料,非线性光学材料,电磁材料,传感器和分子识别材料等方面有潜在的应用价值,因此该领域一直是科学家们研究的重点之一。人们希望通过对金属离子、有机配体及溶剂等的精心选择和设计,控制聚合物的拓扑和几何结构,合成出具有实用性质的聚合物材料。本论文研究利用含有四唑基的配体通过水热法来合成配位聚合物。选择三类不同的含四唑基的配体与第一过渡系金属反应合成了十二个聚合物。它们分别是: $2\text{Hpztz}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1)、 $[\text{Zn}(\text{pztz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2)、 $[\text{Cd}(\text{pztz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (3)、 $[\text{Co}(\text{pztz})_3]$ (4)、 $[\text{Cu}(\text{pztz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5)、 $[\text{Mn}(\text{pmtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (6)、 $[\text{Zn}(\text{iptz})]$ (7)、 $[\text{Mn}(\text{iptz})(\text{H}_2\text{O})_5]$ (8)、 $\text{ZnNa}_2(\text{futz})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (9)、 $[\text{Mn}(\text{futz})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{futz}$ (10)、 $[\text{Mn}_3(\text{OH})_2\text{Na}_2(3\text{-cnba})_6]_n$ (11)、 $[\text{Zn}(3\text{-batz})]_n$ (12)。

1. 合成了配体 1,利用配体 1 在水热条件下与第一过渡系的金属离子 Zn、Cd、Co、Cu 反应分别得到了配合物 2、3、4 和 5。合成了配体 Hpmtz,利用它与金属 Mn 反应得到配合物 6。其中配体 1 通过与 H_2O 分子之间的氢键作用连接成三维的孔洞结构。而配合物 2、3、4、5 和 6 都是六配位的八面体结构,通过氢键作用连接成三维的聚合物。
2. 合成了配体 H_2iptz 和 H_2futz ,利用这两个配体与金属 Mn 和 Zn 在水热条件下合成配合物 7、8、9 和 10。其中配合物 7 是三维的配位聚合物,8、9、10 都是通过氢键连接成三维结构的聚合物。
3. 合成了配体 3-batz。利用配体 3-cnba 与金属 Mn 生成一个三维配位聚合物 11,配合物 11 由于其特殊的结构使其具有磁性。利用配体 3-batz 与金属 Zn 反应合成配合物 12,该配体具有三维的聚合物结构。

关键词: 配位聚合物 水热合成 四唑型配体

Abstract

Coordination polymer is a new kind of materials connecting molecular coordination chemistry and materials science. Because of its inherent architecture offering the substances potential applications as catalytic, conductive, luminescent, magnetic, nonlinearoptical or porous materials, coordination polymer is one of the most attractive topics of current researches. To date, various applicable complexes have been achieved by combining selected metal ions or ion clusters and ligands under mild or hydro(solvo)thermal conditions. In this work, we synthesized three ligands containing tetrazole groups and their complexes (**1-10, 12**), as well as one novel homometallic ferromagnetic coordination polymer using a tetrazole-ligand precursor (**11**). These complexes are $2\text{Hpztz}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**)、 $[\text{Zn}(\text{pztz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**2**)、 $[\text{Cd}(\text{pztz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**3**)、 $[\text{Co}(\text{pztz})_3]$ (**4**)、 $[\text{Cu}(\text{pztz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**5**)、 $[\text{Mn}(\text{pmtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**6**)、 $[\text{Zn}(\text{iptz})]$ (**7**)、 $[\text{Mn}(\text{iptz})(\text{H}_2\text{O})_5]$ (**8**)、 $\text{ZnNa}_2(\text{futz})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (**9**)、 $[\text{Mn}(\text{futz})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{futz}$ (**10**)、 $[\text{Mn}_3(\text{OH})_2\text{Na}_2(3\text{-cnba})_6]_n$ (**11**)、 $[\text{Zn}(3\text{-batz})]_n$ (**12**)。

1. Ligand $2\text{Hpztz}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) was synthesized via [2+3] cyclo-addition reaction and used to combine with Zn、Cd、Co、Cu salts to form four complexes, namely **2**, **3**, **4** and **5** respectively. We also synthesized **6** through an *in situ* generation of ligand Hpmtz in one-pot reaction. Ligand **1** and lattice water molecules form a 3D hydrogen-bonding network with 1D channels. Complexes **2**, **3**, **5** are isostructures and all metal ions in **2-6** locate in octahedral geometry.
2. Other two ligands H_2iptz and H_2futz were synthesized and used to react with manganese and zinc salts to get complexes **7**、**8**、**9** and **10** under

hydrothermal conditions. Complexes **8**, **9** and **10** are 3D hydrogen-bonding networks built with 0D (**8**), 1D (**10**) or 2D (**9**) metal-tetrazolates, and **7** is a 3D coordination polymer in which both Zn and iptz act as four-connected unit.

3. A three-dimensional coordination polymer $[\text{Mn}_3(\text{OH})_2\text{Na}_2(3\text{-cnba})_6]_n$ (**11**) was synthesized and characterized. Magnetic studies showed that this complex is a three-dimensional metamagnet built from homometallic ferrimagnetic manganese(II) chains, in which the required noncompensation in spin moments is achieved by interactions in a F-F-AF (F = ferromagnetic and AF = antiferromagnetic) sequence in the triangular magnetic repeating units. We also synthesized coordination polymer **12**.

Keywords: Coordination polymers, Hydrothermal synthesis, Tetrazole ligands.

第一章 绪论

1.1 引论

随着科学技术的高速发展，化学学科的一个重要趋势就是在与材料科学及生命科学相互促进和结合的过程中日益发展。二十世纪八十年代以来以电子、信息、新能源、生物以及新材料等为代表的高新技术，已成为国际竞争的焦点。高新技术的发展有赖于优良的新功能材料及器件这一物质基础，而新技术的应用又向功能材料提出了更高的要求，从而促进了与之相关的基础研究的发展。除了常用的结构材料外，目前有实际应用的超导材料、磁性材料、非线性光学材料、激光材料、传感器等功能材料大都是由原子（或离子）组成的、并在主体结构上发挥其功能的传统无机材料。而以分子为基础的，易于通过分子剪裁实现分子设计和分子组装的金属功能配合物，在分子与离子交换、吸附与选择性催化、光电子与磁性材料等多方面具有潜在的应用价值^[1,2]。另一方面，十多年来，超分子化学和配位聚合物的晶体工程发展十分迅速，已成为化学的主要研究领域之一^[2-6]。超分子化学为化学科学提供了新的观念、方法和道路，设计和制造自组装分子构筑基块，开拓分子自组装途径，使具有特定结构和基团的分子自发地按一定方式组装成所需的超分子，并进一步聚集成宏观的聚集体。而晶体工程也已广泛应用。使得合成和组装具有预定结构的分子构筑乃至预期功能的金属配合物成为可能。

1.2 配位聚合物简介

配位聚合物（coordination polymers）是由金属离子和配体通过配位键组装而成的配位化合物。配位聚合物其实就是配位化合物在多维体系空间

组装的结果^[5,6]。将小分子或构筑基块组装成具有有序高级结构的配位聚合物，可以有多种途径：(1) 通过配位键将含有金属离子的构筑基块桥连起来，形成各种一维、二维乃至三维的配位聚合物；(2) 通过各种分子间的弱作用，即氢键、 π - π 堆积、范德华作用、疏水亲脂作用、静电作用等，将低维的构筑基块组装成高维结构。另外，可以在聚合物的组装过程中，加入适当的小分子或离子，使其自组装成有序的配位聚合物；也可以在组装后形成的各种网洞通过进一步选择包裹，装填各种小的分子或离子，成为有序高级分子的配位聚合物^[2,5-7]。

为了更好地进行配位化合物多维体系的空间组装，人们在分子构筑中引入了晶体工程的概念。在早期 Wells^[8]将无机网络结构按照它们的拓扑学还原为某一个对称性（四面体，三角平面等）的一系列要素——节点 (node)，然后将这些节点连接成有一定数目的其它类型的要素。这样连接成的可以用数学方法来计算的结构既可以是零维的多面体 (zero-dimensional)，也可以是一维、二维乃至三维的网络 (one-, two-, and three-dimensional)。而 Robson^[9]将 Wells 在无机网络结构方面的工作延伸到有机、金属有机化合物和配位聚合物当中。这样通过这种“节点和隔离物 (node and spacer)”的方法就可以进行多维体系的空间组装。

影响配位聚合物的拓扑学结构的因素很多，如金属离子的配位几何学、有机配体的化学结构和配位多样性、无机平衡离子的电子性质以及金属-配体的比例等^[10,11]。在过去若干年里，科学家合成了大量具有新型拓扑学结构的化合物，如一维的链状、梯型、铁轨型结构；二维的正方形和长方形格子、双层结构、砖墙型和蜂窝型结构；三维的八面体、类八面体、金刚石结构以及其它的三维结构 (图 1-1)。

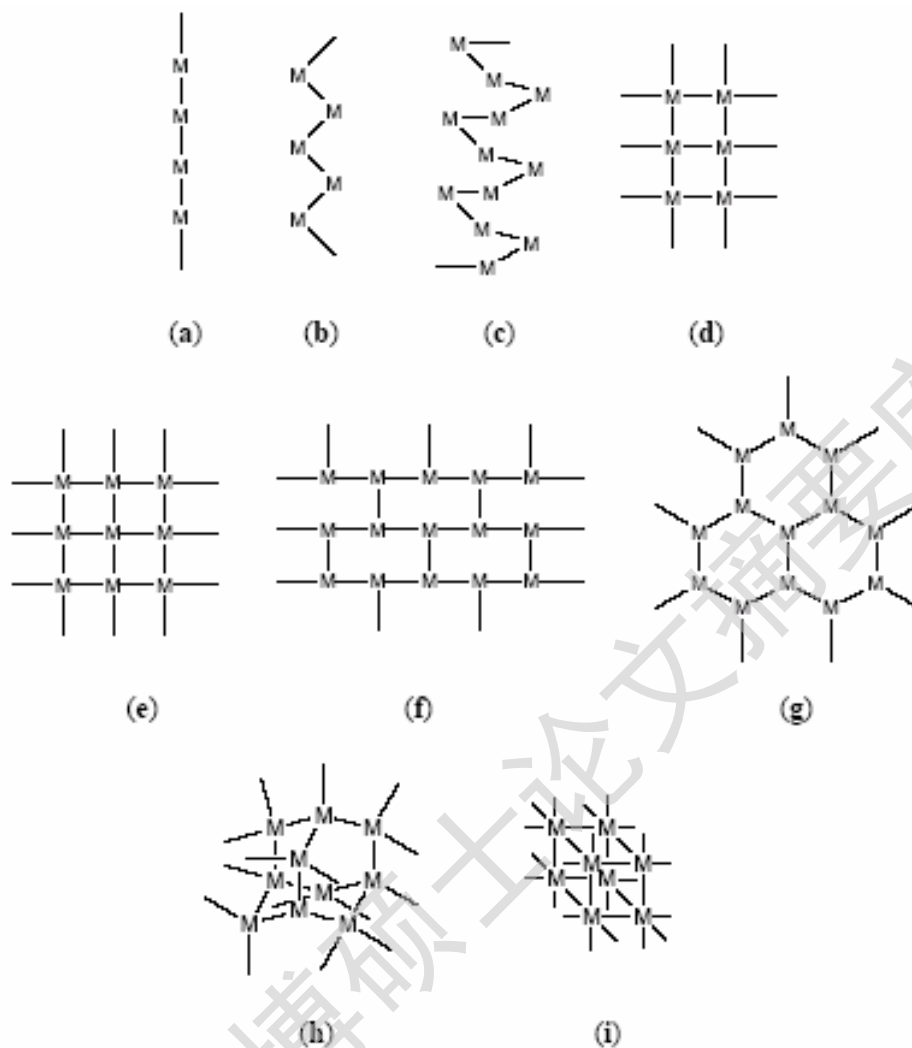


图1-1 一些有代表性的结构类型 (a-i)

这些网络结构有以下两个显著特点：(1) 图1-1中的每一个网络结构至少由两个成分组成，例如金属节点和配体隔离物 (the metal node and the ligand spacer)，而且每一组份可以根据它内在的自组装能力预先选择，因而这些网络结构原则上可以认为是一些建筑蓝图，用来构筑多组分的结构；(2) 每一个建筑结构本身通常会提供物质的宏观性质。例如，图1-1中的大多数结构都会基于它们的有机配体的大小和长度产生一定的孔洞^[12]。

1.3 孔状配位聚合物

配位聚合物的结构可以调控、修饰，热稳定性较好，具备了一般有机化合物与无机物的特点，因此在分子与离子交换、吸附与选择性催化、光电子与磁性材料等多方面具有潜在的应用价值。目前对于配位聚合物的性质研究大部分局限于气体吸附、催化和分子磁性，其中对具有气体吸附功能的孔状配位聚合物的研究较为成熟。

配位聚合物能否被用作有孔材料的关键是在开放结构内获得孔穴或孔道。近两三年来，Yaghi^[13]、Williams^[14]、Zaworotko^[15]、Kitagawa^[16]和 Fujita^[17]利用刚性和热稳性本身比较好的有机配体（大多数是芳香多酸或多碱）与金属离子或簇作为构筑基块制备出孔状配位聚合物。这些孔状配位聚合物的孔穴是非常大的（纳米数量级），热稳性和 Langmuir 表面积方面也更接近或比分子筛更大。与此同时，Yaghi 等人还发展了所谓的二级构筑基块(SBU)理论，即通过合理地选择有机和无机的分子构筑基块并控制它们在高维体系中的空间组装，就可以实现定向的合成孔状配位聚合物^[12]。

Williams 等人由 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 与均苯三甲酸在 180°C 的 EtOH-H₂O 溶液中水热合成了具有立方晶格结构的化合物 $[\text{Cu}_3(\text{tma})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (tma = trimesic acid)，在这个化合物中有三维的相互相接的 $9 \text{ \AA} \times 9 \text{ \AA}$ 大小的孔道(图 1-2)^[14]。可利用的孔道体积占总体积的 40.7%，该化合物在 240°C 还能保持稳定的框架。

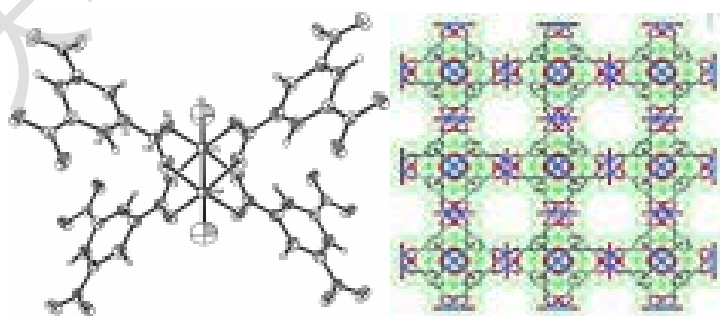


图 1-2 $[\text{Cu}_3(\text{tma})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 的构筑基块(a)和三维投影图(b)

4,4'-联吡啶和过渡金属比较容易形成二维的四方框结构,1994年 Fujita 曾报导过一个非穿插的四方框化合物 $[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ [17a], 后来有人用加长的 4,4'-联吡啶类配体也合成了非穿插的四方框结构。最近, Fujita 等人用一个长度近 20 Å 的 4,4'-联吡啶类似物配体合成了二维的非穿插的四方框结构, 其中包含六个邻二甲苯分子, 可以进行客体分子的交换实验[17c]。

1999年 Yaghi 等人在有机溶剂 DMF 和氯苯中通过扩散法先使 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 形成 Zn_4O 核, 然后让 Zn_4O 核和对苯二甲酸在碱性条件下形成具有三维框架孔洞的聚合物 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3] \cdot (\text{DMF})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate)[13a]。这个配位聚合物的设计与合成是目前配位聚合物研究当中最为完美的, 它的三维结构是以图 1-3 的立方体作为基本结构单元组成的三维网络结构, 其三个方向的孔径都是 8 Å, 所以它的吸附性质比较好, 最高吸附能力达到 1500mg/g (Ar)。

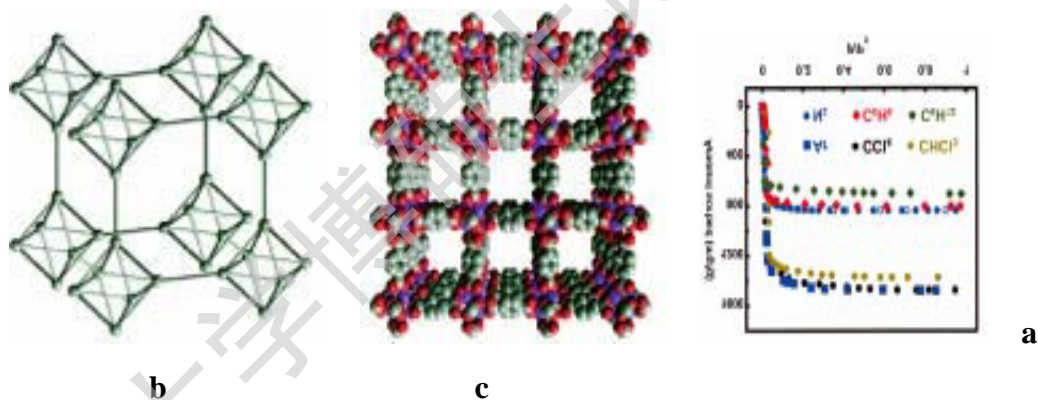


图1-3 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3 \cdot (\text{DMF})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ 的结构单元(a), 三维堆积图(b)和吸附曲线(c)

晶体工程的前景非常诱人, 虽然迄今还很难对晶体结构与性能进行控制, 但其希望与日俱增。现阶段人们常常利用配位键以及各种超分子作用力, 诸如氢键、芳香环堆积作用等, 去构筑聚集结构新颖的、或具美学价

值的分子拓扑结构的配位聚合物，并探索这些聚合物自组装的方法，希望寻求其中的规律，从而减少研究中的盲目性，增加理论预见性，从而达到对预定结构的分子构筑及预期功能的金属配合物的定向组装^[12]。

1.4 发光配合物

以共轭 π 电子结构为特征的有机化合物和以其为配体的金属功能配合物，显示出特殊的光学和电磁特性^[1,2,18,19]。例如，金属发光配合物介于有机物与无机物之间，既具有有机物的高荧光量子效率的优点，又有无机物的稳定性好的特点，因此被认为是最有应用前景的一类发光材料。

物质吸收了一定的光能所产生的发光现象称之为光致发光 (Photoluminescence, PL); 而当物质在一定的电场下，被相应的电能所激发也能产生发光现象，称之为电致发光 (Electroluminescence, EL)。由于金属配合物具有特殊的分子结构，一方面因其分子的刚性结构，使得分子的辐射跃迁概率大大增强；另一方面因其分子的稳定性，为其作为功能性材料的应用提供了保证^[19,20]。

1.4.1 配合物光致发光

1.4.1.1 分子的辐射跃迁

分子吸收了某一特定波长的光而达到激发态。由于激发态是一个不稳定的中间态，受激物必将通过各种途径耗散多余的能量以达到某一个稳定状态。一个受激分子的能量耗散过程可以由Jablonski图来表示 (图1-5)。

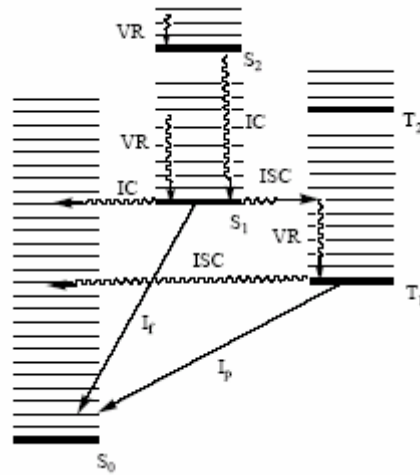


图 1-5 涉及荧光和磷光过程的 Jablonski 图

(If 荧光 I_p 磷光 IC 内转换 ISC 系间窜越 VR 振动弛豫)

当受激物从激态回到基态时以辐射光子的形式释放能量则称为辐射跃迁。从第一激发单线态回到基态的辐射称为荧光(If)。由激发三线态回到基态的辐射称为磷光(I_p)。在研究光致发光的前提下，人们希望增强辐射跃迁过程，减小无辐射跃迁过程和其它耗散途径，从而提高发光效率。

由于大多数无机盐类金属离子与溶剂之间的相互作用很强烈，激发态分子或离子的能量在分子碰撞去活化作用下，多以无辐射方式返回基态，或发生光化学作用，因而能发光者为数甚少。然而将无机离子与有光敏基团的有机物形成配合物，则可观察到明显的辐射跃迁。配位化合物的结构主要由中心离子和有机配体两部分组成。显然金属离子与有机配体所形成的配合物的发光能力与金属离子以及有机配位体的结构特性有很大的关系。

1.4.1.2 配体发光的配合物

金属配合物作为一个分子整体，通常由配体的光敏官能团吸收光。如

果金属离子的最低激发态 m^* 电子能级高于配体的最低激发单线态S1能级, 则配合物分子可能发生由配体的S1能级回到基态的辐射跃迁 (荧光If), 或者由激发三线态T1回到基态的辐射跃迁 (磷光Ip)。

在这种情况下, 金属离子相当于一惰性原子, 与有机配体的不同部位形成螯合环。配体分子 (离子) 在形成配合物前后的发光性质往往存在一定区别, 许多配体分子在自由状态下不发光或发光很弱; 形成配合物后, 原来非刚性的配体结构转变为刚性结构, 大大减少了无辐射跃迁几率而使辐射跃迁几率得以显著提高, 结果使原来不发光或发光很弱的有机化合物转变为发强荧光的配合物。例如8-羟基喹啉不发光, 而8-羟基喹啉铝 (AlQ) 配合物发绿色荧光^[20]。

能够与金属离子形成发光配合物的有机化合物绝大多数是芳香族化合物, 而且通常含有能与金属离子形成 σ 键的官能团, 如-COOH、-OH、-NH₂ 等; 或者含有未配对电子的原子, 如N、-OR、O等官能团。

1.4.1.3 中心离子发光的配合物

如果配合物中金属离子的 m^* 能级低于配合物的 T_1 能级, 则可能发生由金属离子的激发态 m^* 向基态 m 跃迁 ($m^* \rightarrow m$) 而发射出金属特征荧光。这类配合物的金属离子多为稀土离子。由于发光的稀土离子次外层电子的f轨道为未充满轨道, m^* (即 $f \rightarrow f^*$ 跃迁的 f^* 能级) 位于配体 T_1 能级的下方, 其 m^* 与 m 能级之间不存在连续能级, 因此这一类发光配合物的金属离子会发射特征的线状荧光。最常见的发光稀土离子有 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 等。

1.4.1.4 基于电荷转移辐射跃迁的配合物

配合物中还可能存在两类电荷转移辐射跃迁 (CT): LMCT和MLCT。LMCT表示电子从配体转移向金属离子转移所伴随的跃迁, 它一般发生在配体有能量较高的孤对电子或者金属具有能量较低的空轨道情况下; 而MLCT表示电子从金属向配体转移所伴随的跃迁, 它一般发生在具有低能量 π^* 空轨道的配体, 特别是芳香配体的情况下。值得注意的是配合物分子被激发到 $^1\text{MLCT}$ 态后分子常常很快地 ($\sim 300 \text{ fs}^{[21]}$) 通过系间窜跃到达 $^3\text{MLCT}$ 态, 这个系间窜跃的效率非常高, 接近100%。当分子到达 $^3\text{MLCT}$ 态后, 可以通过无辐射跃迁或者辐射跃迁 (磷光) 的途径回到基态 (图1-6), 但是又比普通的磷光寿命短很多, 一般在400 ns左右, 这是由于重金属原子的强自旋-轨道耦合作用增强了原本禁阻的磷光跃迁过程。

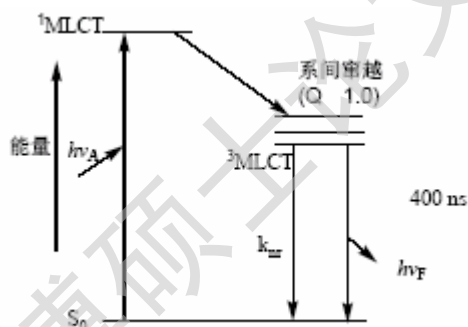


图1-6 MLCT态的退激过程

事实上, 从分子轨道 (MO) 的观点上看, 中心离子和有机配体都参与了配合物分子轨道的构建。除了稀土配合物具有特征线状荧光外, 经常难以简单地从荧光光谱对荧光的归属进行指认, 即难以合理推断出配合物 HOMO 和 LUMO^[22]中主要包含的是原中心离子的轨道成分还是有机配体的轨道成分。为此, 人们往往需要通过配合物及相应配体的循环伏安曲线、吸收光谱、低温荧光光谱、荧光寿命、电子能谱甚至拉曼光谱等进行相互

佐证^[20,23-26]。然而,对于配位物荧光,尤其 d^{10} 金属配合物荧光和配位聚合物固体荧光,其复杂性以及对其佐证的困难性使得荧光的归属往往只能根据基本理论和以往的经验进行可能的猜测,因此也出现许多自相矛盾的结论。这时如果能从配合物分子轨道 (MO) 本身入手,通过了解配合物 HOMO 和 LUMO 及其相近能级的构成,结合配合物在晶体中的堆积状况,将对其荧光光谱有更深刻的认识。

1.4.2 电致发光配合物

由于在实际应用上的重要性,电致发光现象一直都是令人极感兴趣的研究课题。自1987年美国Kodak公司邓青云 (C.-W. Tang) 首次报道了用多层有机材料制备的超薄膜电致发光器件以来,电致发光器件的研究进入到了一个新高潮^[27]。金属配合物介于有机物与无机物之间,既具有有机物的高荧光量子效率的优点,又有无机物的稳定性好的特点,因此被认为是最有应用前景的一类发光材料^[18-20]。

(1) 8-羟基喹啉类配合物

8-羟基喹啉铝 (AlQ) 是Kodak公司最早提出的用作EL器件中发光层材料的物质。由于它的玻璃化温度 T_g 相当高 (175℃),稳定性非常好,本身具有电子传输性,可以用真空蒸镀法生成很好的且无瑕疵的薄膜等优点,一直为研究有机EL器件的学术界和工业界广泛使用。而在发射绿光的AlQ的基础上做进一步修饰或改变的EL发光配合物 (图1-7),其发射的颜色各不相同,有绿也有黄。

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