

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520081151639

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

限域在有机超分子化合物中的水的介电行为及质子传递性质研究

The Study on Dielectric and Proton Transfer Properties of Water Confined in Organic Supramolecular Compounds

徐浩然

指导教师姓名: 龙腊生 教授

郑兰荪 教授

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2011 年 05 月

论文答辩日期: 2011 年 06 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 6 月



**The Study on Dielectric and Proton Transfer Properties of
Water Confined in Organic Supramolecular Compounds**

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Master

By

Hao-Ran Xu

Supervised by

Professor La-Sheng Long

Professor Lan-Sun Zheng

Department of Chemistry

Xiamen University

2011年5月

厦门大学学位论文原创性声明

本人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其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要.....	i
Abstract.....	ii
第一章 绪论	1
1.1 介电原理及限域水的介电行为	2
1.1.1 介电原理.....	2
1.1.2 介电在化合物结构表征中的应用.....	2
1.1.3 限域水的介电行为.....	6
1.2 限域水的质子传递行为	9
1.2.1 水参与下的质子传递机理.....	10
1.2.2 限域水的质子传递的研究进展.....	13
1.3 本论文选题背景与研究内容	18
参考文献	19
第二章 限域在$\{[C_5H_4N_2O_4][C_3H_6N_6] \cdot H_2O\}_n$中的水分子的介电行为	27
2.1 引言.....	27
2.2 $\{[C_5H_4N_2O_4][C_3H_6N_6] \cdot H_2O\}_n$ 的合成与结构解析.....	28
2.2.1 实验部分.....	28
2.2.2 $\{[C_5H_4N_2O_4][C_3H_6N_6] \cdot H_2O\}_n$ 的晶体结构解析.....	31
2.3 $\{[C_5H_4N_2O_4][C_3H_6N_6] \cdot H_2O\}_n$ 的介电性质.....	33
2.3.1 $\{[C_5H_4N_2O_4][C_3H_6N_6] \cdot H_2O\}_n$ 的介电性质描述.....	33
2.3.2 水分子对 $\{[C_5H_4N_2O_4][C_3H_6N_6] \cdot H_2O\}_n$ 的介电行为的影响.....	34
2.4 本章小结	40
参考文献	41
第三章 含一维水链的有机超分子化合物$[(C_6H_{10}N_2)_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O]_n$的	
质子导电性质及质子传递的路径	45
3.1 引言.....	45
3.2 $[(C_6H_{10}N_2)_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O]_n$ 的合成与结构描述.....	46

3.2.1 实验部分.....	46
3.2.2 结构描述.....	49
3.3 [(C₆H₁₀N₂)₂(SO₄)₂·3H₂O]_n的导电性质.....	52
3.3.1 [(C ₆ H ₁₀ N ₂) ₂ (SO ₄) ₂ ·3H ₂ O] _n 的导电性质.....	52
3.3.2 [(C ₆ H ₁₀ N ₂) ₂ (SO ₄) ₂ ·3H ₂ O] _n 的导电机理及质子传递路径探讨.....	55
3.4 本章小结.....	61
参考文献.....	61
第四章 总结与展望.....	65
附录 1 在学期间已发表论文.....	67
致谢.....	68

Abstract in Chinese.....	i
Abstract.....	ii
Chapter I Introduction	1
1.1 Dielectric Theory and The Dielectric Behavior of Water Confined in Compounds.....	2
1.1.1 Dielectric Theory	2
1.1.2 Application of Dielectric in Characterization of Compounds.....	2
1.1.3 Research Progress of The Dielectric Behavior of Water Confined in Compounds	6
1.2 The Proton Transfer Properties of Water Confined in Compounds.....	9
1.2.1 Mechanism of Proton Transfer in Water	10
1.2.2 Research Progress of Proton Transfer in Water Confined in Compounds	13
1.3 The Background and Research Contents	18
References	19
Chapter II Dielectric Behavior of Single Molecule Water Confined in $\{[C_5H_4N_2O_4][C_3H_6N_6] \cdot H_2O\}_n$.....	27
2.1 Introduction.....	27
2.2 Synthesis of $\{[C_5H_4N_2O_4][C_3H_6N_6] \cdot H_2O\}_n$	28
2.2.1 Experiment.....	28
2.2.2 Structure Analysis of $\{[C_5H_4N_2O_4][C_3H_6N_6] \cdot H_2O\}_n$	31
2.3 Dielectric Properties of $\{[C_5H_4N_2O_4][C_3H_6N_6] \cdot H_2O\}_n$.....	33
2.3.1 Dielectric Behavior of $\{[C_5H_4N_2O_4][C_3H_6N_6] \cdot H_2O\}_n$	33
2.3.2 Dielectric Properties of Single Molecule Water Confined in $\{[C_5H_4N_2O_4][C_3H_6N_6] \cdot H_2O\}_n$	34
2.4 Conclusion	40
References.....	41

Chapter III The proton transfer properties and pathways of	
$[(C_6H_{10}N_2)_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O]_n$ containing 1D water chain	45
3.1 Introduction	45
3.2 Synthesis and Structure of $[(C_6H_{10}N_2)_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O]_n$	46
3.2.1 Experiment	46
3.2.2 Structure Analysis of $[(C_6H_{10}N_2)_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O]_n$	49
3.3 Proton Conductivity of $[(C_6H_{10}N_2)_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O]_n$ and Possible Pathways for Proton Transfer	52
3.3.1 Proton Conductivity of $[(C_6H_{10}N_2)_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O]_n$	52
3.3.2 Discussion on Mechanism and Pathways for Proton Transfer of $[(C_6H_{10}N_2)_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O]_n$	55
3.4 Conclusion	61
References	61
Chapter IV Summary and Outlook	65
Appendix 1	67
Acknowledgements	68

摘要

水是人们广泛研究的物质之一。无论是作为反应物本身还是作为溶剂分子都能显示出十分独特的性质。水分子具有极性，能够同相邻的水分子形成氢键，从而形成各种结构的水分子簇。这些水分子簇的微观结构随着外部条件的改变，有可能发生相变。水是典型的偶极子体系，其极性随着结构的变化而改变，这正是介电谱的研究对象。所以研究水的介电行为，是研究其微观结构变化的有效手段。同时，水能够为质子传递提供良好的环境，研究限域在特定环境中水分子的质子传递行为，能够为研究生命体内一系列过程提供重要参考价值。因此，本论文以此为背景，将水分子限域在易于修饰改性、含有丰富质子源的有机超分子化合物中，以研究其介电行为和质子传递性质为出发点，主要研究了以下内容：

第一章，简要介绍了介电原理及其在化合物结构表征中的应用，以及限域在不同环境下的水分子的介电行为的研究进展。同时介绍了水分子参与下质子传递机理，以及不同体系下对水的质子传递行为的研究，最后提出了本论文的选题背景和研究内容。

第二章，合成了有机超分子化合物 $\{[C_5H_4N_2O_4][C_3H_6N_6] \cdot H_2O\}_n$ ，并测试其介电常数随温度和频率的变化。通过变温结构解析、差示扫描量热法、重氢效应等手段证明了单分子水对该化合物介电性质的影响。

第三章，以含有一维水链的有机超分子化合物 $[(C_6H_{10}N_2)_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O]_n$ 为研究对象，通过测试其导电性质来表征其质子传递行为。通过对变温阻抗谱的解析和结构表征，并结合对活化能的计算和介电性质的测试分析出质子传递的路径和产生导电各向异性的原因。

关键词：水、有机超分子化合物、介电、质子传递

Abstract

Water has probably received more scientific and technological interest than any other substance because its fascinating array of unusual properties in pure form and as a solvent. Water molecules are polar, it can form water clusters in various structures by means of hydrogen bonding to adjacent water molecules. With the external conditions changed, phase transition may occur in the microstructure of water clusters. The water is a typical dipole system, the polarity change with changes in the structure, which is dielectric spectroscopy to study. Therefore, the study on dielectric behavior of water is an effective mean to research the changes of microstructure in water clusters. Meanwhile, water can provide good environment for proton transfer, the study on proton transfer in water confined in particular environment can provide value reference to the research of series of biological process. In this case, we confined water in organic supramolecular complexes, which are easy to be modified and provide abundant protons, to study their dielectric behavior and proton transfer properties, the main results are summarized as follows:

Chapter I, we describe the mechanism of dielectric and proton transfer in water, the research progress of dielectric behavior and proton transfer in water confined in complex are briefly reviewed.

Chapter II, we synthesize and measure the dielectric behavior of $\{[C_5H_4N_2O_4][C_3H_6N_6] \cdot H_2O\}_n$. Through analyzing structure in variable temperature, Differential Scanning Calorimetry and the deuterium effect, we demonstrate that the single molecule water influences the dielectric properties of the complex.

Chapter III, we select $[(C_6H_{10}N_2)_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O]_n$ containing 1D water chain and measure its proton conductivity. Also, we obtained the pathway of proton transfer and the reason of conductive anisotropic by analyzing the structure, calculating the active energy and dielectric spectroscopy.

Keywords: water, organic supramolecular complexes, dielectric, proton transfer

第一章 绪论

无论是在科研领域还是技术应用领域，水是最为广泛研究的物质之一。其原因主要有两点^[1]：首先，水是包括人类在内的所有生命生存的重要资源，也是生命体的重要组成部分。地球表面有 2/3 被水覆盖，人体的 70%是由水组成。第二，无论是纯相还是作为溶剂，水都表现出了特有的、迷人的性质。水分子的组成十分简单，但是由于水分子具有极性，能同相邻的水分子形成氢键，从而可以形成各种结构的水分子簇。不同形态和结构的水分子簇所表现出来的性质也不尽相同，其独特的性质也是由氢键的组合不同而引起^[2]。

水具有各种形态，除了宏观上的固、液、气三相外，水还具有各种微观形态。由于水可以通过氢键作用形成各种结构的水分子簇，所以为了研究水的微观形态，建立合适的模型来将水分子限域其中，设计合成或捕获水簇的特定结构是十分重要的。目前，科研工作者们可以用多种方法捕获水簇，例如吉林大学的徐如人教授通过分子筛来捕获含 16 个水的水簇^[2-4]，J. P. Noworyta 用疏水性的碳纳米管将水分子限域其中^[5-6]，通过设计和改性配位聚合物形成的孔道来捕获各种形态的水簇^[7-13]，以及通过有机小分子与水分子形成氢键网络来捕捉水簇^[14-21]等。

科学家们通过一系列实验和理论计算表明，不同限域环境下、不同微观结构的水具有不同的相^[22-25]，并且随着外部条件的变化，水的各种相之间有可能相互转变。例如，S. T. Bramwell 总结了特定结构的水可以完成“一维液相”到“铁电冰相”的转换^[26]。研究不同结构的水的相变，对研究一系列生命及物理化学过程具有十分重要的意义。由于水无论以何种形式存在，都是典型的偶极子体系，它们能在外加交流电场的作用下产生极化。因此可以通过介电谱来研究不同微观结构的水分子在不同外部条件下的相变。

质子沿水链的传递是水研究方面的另一个重要研究热点。水可以为质子的传递提供良好的环境，水分子既是质子的给予体，又是质子的接受体，不同环境下的水通过氢键和质子化的水分子的移动可以对质子起到传递的作用。研究水分子的质子传递行为对研究生命体系中的一系列过程和开发可再生能源具有重要的

意义，其传递的过程和速率可以用其质子导电性来表征。

综上所述，本论文用有机超分子化合物将水分子限域其中，以研究水分子在超分子中的电学性质为出发点，对含有不同形态的水分子的超分子化合物进行了介电和导电性质的测试，具体研究了水分子在超分子化合物中的介电性质和质子传递行为。

1.1 介电原理及限域水的介电行为

1.1.1 介电原理

宏观上，物质对外电场的响应方式分为电传导和电极化两种。前者是存在着自由电荷的导体；而后者则是因为电子被束缚在分子或者原子之中，内部几乎没有自由电荷。这类能够产生电极化现象的物质统称为介电体，又被称为电介质。电介质的特征是其正、负电荷的中心不重合，从而产生宏观上不等于零的电偶极矩，形成束缚电荷。电介质内部的束缚电荷在电场、应力、温度等作用下的电极化及其运动过程是目前电介质物理学所研究的主要内容，阐明极化规律与介质结构的关系，对于揭示电介质宏观介电性质的微观机制，进而研发介电体的应用领域具有十分重要的意义^[27-29]。

介电性质是偶极子之间在电场作用下相互作用的行为，在外加交流电场作用下，电介质能够产生电极化。对于不同组成和结构的电介质，其在电场作用下的电极化形式是有所不同的。电介质的极化形式一般有电子位移极化、离子（原子）位移极化和偶极子取向极化三种基本极化方式^[27]。电介质的相对介电常数 ϵ_r 是综合反映上述三种微观过程的宏观物理量。在静电场下测得的介电常数，称为静态介电常数。在交流电场下测得的介电常数，称为动态介电常数，动态介电常数的值同电场的频率有关。通过测试电介质在电场方向的电容值，可以求得其相对介电常数。同时，电介质的介电性能也常用极化弛豫、介电损耗、介电击穿等参数描述。

1.1.2 介电在化合物结构表征中的应用

如前文所述，电介质在外加交流电场下能够产生取向极化，因此可以用介电谱的方法去研究其介电性质。当极性分子的结构随着温度、压力等外部条件的变

化而变化时，其极性的的大小也会随之改变，从而使其介电性质发生改变。如化合物在结构突变的温度时，其介电常数会突然增加，在介电温谱上表现出明显的介电峰^[30-33]。所以，当物质发生相变时，我们可以通过测试其介电性质来表征相变。例如 NaNbO_3 晶体，通过测试其从室温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的介电常数，发现其数值在 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 时发生了明显的改变。介电常数在 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 之前缓慢上升，在 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 时迅速增加至最大值 2000 左右，随着温度继续升高，介电常数又急剧减小至 1400 左右。这表明， NaNbO_3 晶体在 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 时发生了相变，其单胞参数随温度的变化也验证了这一点，在低于 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 时为正交相，高于 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 时为四方相^[34]，如图 1-1 所示。

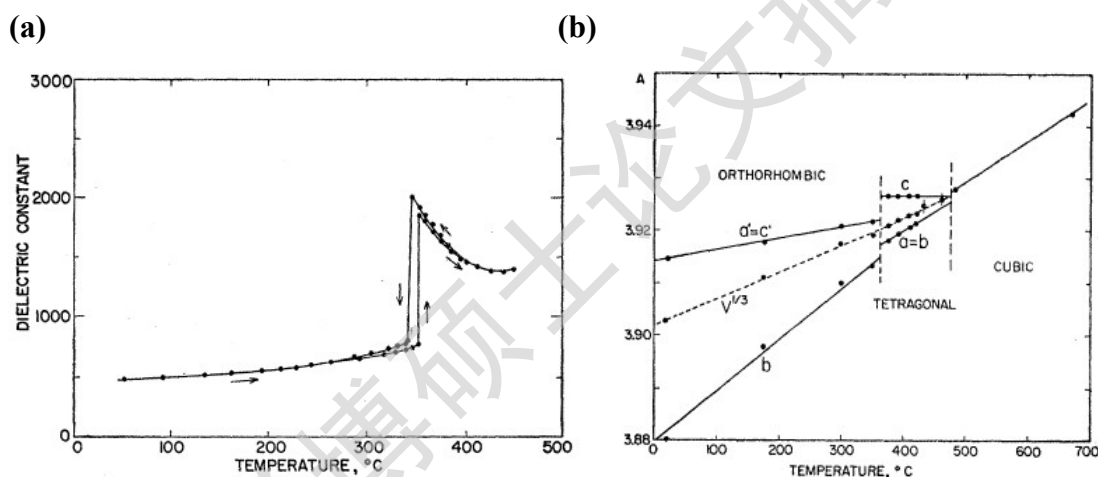


图 1-1 (a) NaNbO_3 晶体的介电温谱 (b) NaNbO_3 晶体单胞参数随温度的变化^[34]

通过测试介电常数随温度的变化，也可以表征铁电体由顺电相到铁电相的相变过程^[35-44]。很多铁电体的介电常数在其结构突变的温度点附近会发生异常，其介电常数会突然增加几个数量级，满足居里-外斯定律。如经典的铁电体磷酸二氢钾(KDP)，其在室温下为 $\bar{4}2m$ 点群，不具有铁电性。温度降低到 123 K 后发生相变，变为具有铁电性的 $mm2$ 点群。从如图 1-2 所示的磷酸二氢钾的介电温谱中可以看出，其 c 方向的介电常数在常温下为 50，而在 123 K 时则接近 10^5 ，证实了相变的发生^[27]。

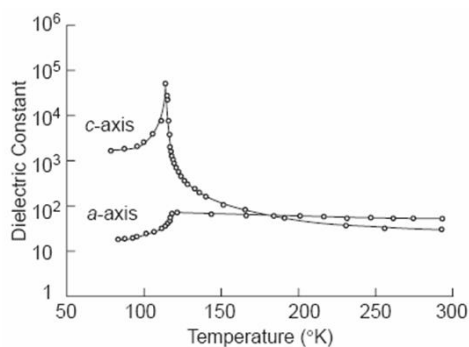


图 1-2 单晶 KDP 的 a 、 c 方向的介电常数随温度的变化^[27]

介电谱可以有效的表征物质结构的相变，如果辅以热力学手段，就能够在物质的结构发生相变的同时捕捉其电学性质和热力学性质的变化。差示扫描量热法 (DSC) 是一种常见的热分析手段，其基本原理是检测被测样品在发生物理变化，如相变时吸收或放出的热量，从而得到样品吸热或放热的速率同温度的关系。差示扫描量热法被广泛应用于物质相变的表征^[45-47]，并可以得到相变发生时的多种热力学参数。通过差示扫描量热法同介电温谱联用，不仅可以进一步地证明化合物相变的发生，还可以得到相变的反应焓 (ΔH) 和熵 (ΔS)，以及物质结构可能的几何取向的数目^[48]，从而得出相变的物理特征。所以利用差示扫描量热法来辅助介电谱，是表征物质结构相变的有力手段。国内的熊仁根教授课题组、高松教授课题组就已经做了一系列的工作^[49-53]。例如，2010 年熊仁根教授课题组合成了铁电配位聚合物 $[\text{H}_2\text{dbco}]_2 \cdot [\text{Cl}_3] \cdot [\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，并通过测试其介电性质和用差示扫描量热法来表征该化合物由铁电相至顺电相的结构变化。如图 1-3 所示，该化合物的量热曲线在升温和降温的过程中都出现了一个典型的二级相变峰。而该化合物的介电常数 235 K 左右迅速增加了十倍，并且符合居里-外斯定律，从而证实了这是一个二级相变。通过变温单晶结构的测试证明，该化合物在 235 K 以下为非中心对称的 $Pna2_1$ 空间群，而在 235 K 以后，其晶体结构处于无序状态，变为中心对称的 $Pnma$ 空间群^[49]。

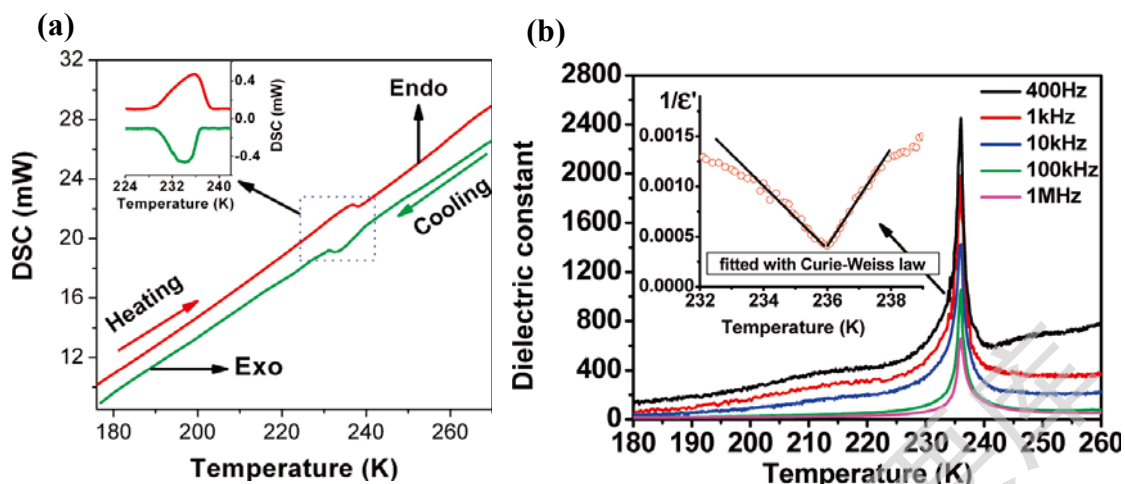


图 1-3 (a) $[\text{H}_2\text{dbco}]_2 \cdot [\text{Cl}_3] \cdot [\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 曲线图 (b)

$[\text{H}_2\text{dbco}]_2 \cdot [\text{Cl}_3] \cdot [\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体 b 轴介电常数随温度和频率的变化^[49]。

与此同时，物质的结构发生相变时，很多时候同结构内部形成的氢键从无序到有序的变化有关。当化合物内特定的氢原子被重氢取代时，其介电性质会发生变化，如介电常数增大、介电峰向高温移动等等^[54-57]。所以，我们可以将介电性质的测试同重氢效应结合，测试化合物重氢取代后的介电性质的改变，从而更加深入的揭示物质的微观结构与性质的关系，更好的从结构上解释物质相变发生的原因。例如，S. Horiuchi 合成出了具有铁电性质的有机共晶化合物 Phz- H_2ca 和 Phz- H_2ba ，其介电性质表明该化合物发生了从顺电相到铁电相的转变，当测试两个化合物重氢取代后的介电性质，发现介电峰向高温移动，出现了明显的重氢效应，从而证实了两个化合物的顺电相到铁电相的转变是由氢键所引起，如图 1-4 所示^[57]。

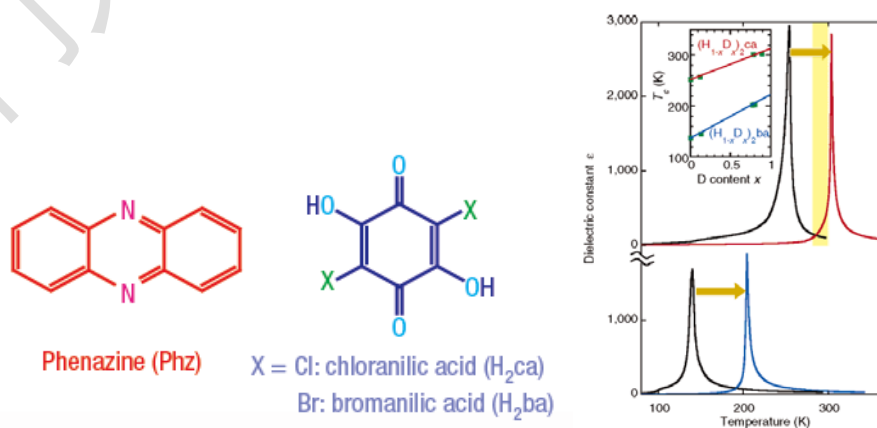


图 1-4 Phz- H_2ca 、Phz- H_2ba 同 Phz- D_2ca 、Phz- D_2ba 的分子式^[56]和介电温谱对比

图^[57]

综上所述，研究电介质的介电性质是表征其结构变化的有力手段，我们不仅可以得到物质的相变温度，还可以结合差示扫描量热法、重氢效应等手段，表征相变的物理特征和起源，从而从结构上揭示相变发生的原因。

1.1.3 限域水的介电行为

如前文所述，限域在化合物中的水能够通过氢键作用显示出各种各样的、新颖奇特的结构，水无论以何种形式存在，都是典型的偶极子体系，他们能在交流电场下产生极化，而介电谱正是研究物质的偶极子之间在电场作用下相互作用的行为，所以可以运用介电谱来研究水的不同结构以及在不同限域环境下的性质，以及它们随外部条件的改变而发生的变化。通过测试限域水在不同温度下的介电性质，就有可能得到不同结构的水簇分子的弛豫过程。

研究限域水的介电行为的工作目前不是很多^[58-60]。日本的 H. Kobayashi 合成了一系列配位聚合物： $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})(1)$ ， $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{CH}_3\text{OH})(2)$ ， $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(3)$ 以及不含客体分子后的化合物 $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](4)$ ，这一系列化合物构成的孔道里面分别限域了极性的 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ 、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。通过测试这一系列化合物单晶样品 a 、 b 、 c 三个方向的介电常数，可以发现化合物(1)一维孔道 a 方向和 b 方向的介电常数在低温下显示了介电异常，这种介电异常可能跟 CH_3OH 的极化有关，并且纯的客体分子 CH_3OH 在此相应的温度发生了 liquid-solid 的变化。而化合物(3)跟化合物(2)相比，介电峰向高温移动^[59]，如图 1-5 所示。

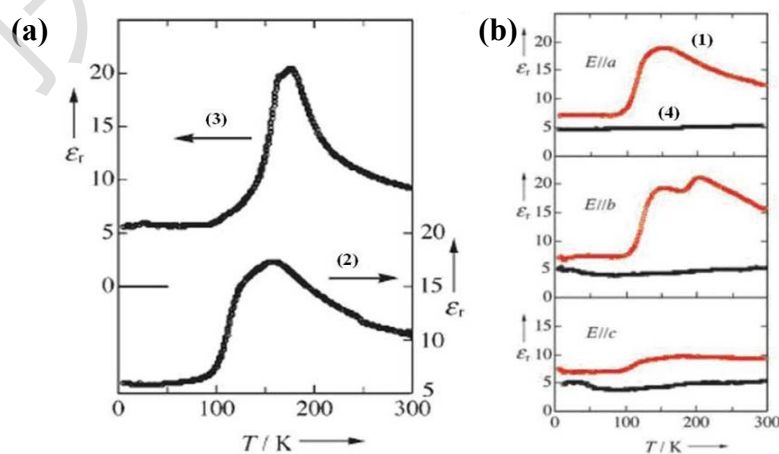


图 1-5 (a) 化合物 2 和 3 单晶的的介电温谱 (b) 化合物 1 和 4 单晶的介电温谱^[59]

2008 年，H. Kobayash 课题组又合成了化合物

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.

厦门大学博硕士论文摘要库