

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: X200325002

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

弱作用、对称性等因素  
在晶体构筑中的作用研究

Study on the effect of weak interactions and symmetry  
in crystal architecture

徐晓斌

指导教师姓名: 杨士焯 副教授

专 业 名 称: 无机化学

论文提交日期: 2007年9月

论文答辩时间: 2007年9月

学位授予日期:

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2007年9月

Master Dissertation

**Study on the effect of weak interactions and symmetry  
in crystal architecture**

Xiao-Bin Xu

Supervisor

*Prof. Shi-Yao Yang*

*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

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密（ ），在年解密后适用本授权书。
2. 不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：                    日期：          年      月      日

导师签名：                    日期：          年      月      日

## 目 录

本文有关化合物的缩写	i
摘要	ii
Abstract	iii
<b>第一章 绪论</b>	<b>1</b>
1.1 前言	1
1.2 配位聚合物研究简介	2
1.3 配位聚合物的应用	7
1.4 配位聚合物的合成与研究方法	10
1.5 本论文的研究目标	12
<b>第二章 合成与表征</b>	<b>13</b>
2.1 前言	13
2.2 实验部分	13
2.3 仪器与表征方法	15
<b>第三章 结果与讨论</b>	<b>16</b>
3.1 配位物1、2的结构和性质	16
3.2 配位物3、4的结构和性质	21
3.3 配合物5、6、7的结构和性质	26
<b>第四章 小结</b>	<b>37</b>
参考文献	38
附录	42
致谢	49

## Contents

List of Abbreviations.....	i
Abstract in Chinese.....	ii
Abstract in English.....	iii
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
1.1 Foreword.....	1
1.2 Brief Introduction of Coordination Polymers.....	2
1.3 The Applications of Coordination Polymers.....	7
1.4 The Synthesis and Research Methods of Coordination Polymers.....	10
1.5 Aim of This Dissertation.....	12
<b>Chapter 2 Synthesis and Characterization.....</b>	<b>13</b>
2.1 Introduction.....	13
2.2 Experiment Part.....	13
2.3 Instruments and Characterization .....	15
<b>Chapter 3 Conclusions and discussions.....</b>	<b>16</b>
3.1 The Structures and Properties of Complex 1, 2.....	16
3.2 The Structures and Properties of Zn(II) Complex 3, 4.....	21
3.3 The Structures and Properties of Complex5, 6, 7.....	26
<b>Chapter 4 Summary.....</b>	<b>37</b>
References.....	38
Appendix.....	42
Acknowledgements.....	49

### 本文中有关化合物的缩写

简称/缩写	化学式
配合物1/(C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>15</sub> ) <sub>n</sub>	{[Cu <sub>3</sub> (btc) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O)]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>
配合物2/(C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	[Cu(tmbdc)(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>
配合物3/(C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> Zn) <sub>n</sub>	{[Zn(tmbdc)(dmsO) <sub>2</sub> ]·2dmsO} <sub>n</sub>
配合物4/(C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>9</sub> S <sub>3</sub> Zn) <sub>n</sub>	{[Zn(NH <sub>2</sub> -bdc)(H <sub>2</sub> O)]·3dmsO·H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>
配合物5/(C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Zn <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	[Zn <sub>2</sub> (1,4-ndc) <sub>2</sub> (dmf) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>
配合物6/(C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>5</sub> Zn) <sub>n</sub>	[Zn(2,6-ndc)(dmf)] <sub>n</sub>
配合物7/(C <sub>48</sub> H <sub>46</sub> Mn <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>16</sub> ) <sub>n</sub>	[Mn <sub>3</sub> (2,6-ndc) <sub>3</sub> (dmf) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>

btc=1,3,5-benzenetricarboxylic acid

tmbdc=2,3,5,6-tetramethylbenzenedicarboxylic acid

NH<sub>2</sub>-bdc=2-amino-benzenedicarboxylic acid

1,4-ndc=1,4-naphthalenedicarboxylic acid

2,6-ndc=2,6-naphthalenedicarboxylic acid

## 摘 要

芳香族多羧酸能与金属离子形成种类繁多、结构新奇、性能优异的配位聚合物。经过修饰的芳香族羧酸则对配位反应及配合物的拓扑结构起着重要影响，同时金属离子本身也对配位方式起着决定性的作用。本研究选择第一过渡系金属离子铜(II)、锌(II)、锰(II)，结合晶体工程的思想，通过扩散法、溶液法及溶剂热法，合成了7个配位聚合物，并对它们的结构和性质进行了表征。探讨了氢键、 $\pi$ - $\pi$ 作用、疏水作用等分子间作用及构筑体对称性等因素在晶体构筑中发挥的重要作用。这些配合物分别是：

- (1)配合物1 ( $C_{18}H_{30}Cu_3N_6O_{15}$ )<sub>n</sub>      (2)配合物2 ( $C_{12}H_{18}CuN_2O_4$ )<sub>n</sub>  
(3)配合物3 ( $C_{20}H_{36}O_8S_4Zn$ )<sub>n</sub>      (4)配合物4 ( $C_{14}H_{27}NO_9S_3Zn$ )<sub>n</sub>  
(5)配合物5 ( $C_{30}H_{26}N_2O_{10}Zn_2$ )<sub>n</sub>      (6)配合物6 ( $C_{15}H_{13}NO_5Zn$ )<sub>n</sub>  
(7)配合物7 ( $C_{48}H_{46}Mn_3N_4O_{16}$ )<sub>n</sub>

1、合成并表征了配合物 1 和 2，体系通过氨对铜(II)离子的配合来调控配位反应速率。均苯三甲酸因具有  $C_3$  对称轴而使配合物 1 具有二维平面结构，四甲基对苯二甲酸的  $C_2$  对称轴导致配合物形成一维链的结构。氢键、 $\pi$ - $\pi$  作用、对称性等的协同作用对两个配合物的结构和性质起着重要作用。

2、以四甲基对苯二甲酸、邻-氨基对苯二甲酸为配体，合成并表征了两个锌配合物配合物 3 和 4；芳环的甲基取代基导致了配合物 3 形成 1D 疏水链状结构，而氨基取代基导致配合物 4 形成 2D 亲水网格结构。

3、以 1,4-萘二酸和 2,6-萘二酸为配体，合成并表征了两个锌配合物和一个锰的配合物（配合物 5、6、7），讨论了金属离子与配体对配合物结构的影响。

**关键词：**配位聚合物；分子间作用；对称性；晶体工程



## Abstract

Aromatic polycarboxylic acids can form coordination polymers with novel structures and properties. The substituents on modified aromatic carboxylic acids, as well as the metal ions, are the essential factors for controlling the topology of coordination polymers. In this research, based on the idea of crystal engineering, 7 coordination polymers have been designed and synthesized through the combination of the first row of the transition metal ions Cu(II), Zn(II) and Mn(II) and aromatic carboxylates or their derivants by means of diffusion, solution, hydrothermal and solvothermal reactions. The structures and properties of these complexes have also been characterized. The influences of weak interactions such as hydrogen bonding,  $\pi\cdots\pi$  interactions and the symmetry of the tectons on the assembly of coordination polymers have also been investigated. The complexes are:

- (1) Complex 1 ( $C_{18}H_{30}Cu_3N_6O_{15}$ )<sub>n</sub>      (2) Complex 2 ( $C_{12}H_{18}CuN_2O_4$ )<sub>n</sub>  
(3) Complex 3 ( $C_{20}H_{36}O_8S_4Zn$ )<sub>n</sub>      (4) Complex 4 ( $C_{14}H_{27}NO_9S_3Zn$ )<sub>n</sub>  
(5) Complex 5 ( $C_{30}H_{26}N_2O_{10}Zn_2$ )<sub>n</sub>      (6) Complex 6 ( $C_{15}H_{13}NO_5Zn$ )<sub>n</sub>  
(7) Complex 7 ( $C_{48}H_{46}Mn_3N_4O_{16}$ )<sub>n</sub>

1. Two coordination polymers (Complex 1 and 2) of Cu(II) ion and 1,3,5-benzenetricarboxylic acid or 2,3,5,6-tetramethylterephthalic acid have been synthesized and characterized. The reaction velocities of the assembly were controlled by the diffusion of the ammonia. The  $C_3$  symmetry of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid causes complex 1 to have 2D structure and the  $C_2$  symmetry of 2,3,5,6-tetramethylterephthalic acid causes complex 2 to have 1D structure. Hydrogen bonding,  $\pi\cdots\pi$  interactions and the symmetry of the tectons are essential factors in the structures and properties of the two complexes.

2. Two coordination polymers (Complex 3 and 4) of Zn(II) ion and 2,3,5,6-tetramethylterephthalic acid or 2-aminoterephthalic acid have been synthesized and characterized. The methyl substituents result in the formation of hydrophobic 1D structure of Complex 3 and the amino substituents results in the formation of

厦门大学博硕士学位论文摘要库

hydrophilic 2D structure of Complex 4.

3. Three coordination polymers (Complex 5, 6 and 7) of Zn(II), Mn(II) and 1,4-naphthalenedicarboxylic acid or 2,6-naphthalenedicarboxylic acid have been synthesized and characterized. The influences of the metal ions and the ligands on the structures of the coordination polymers have also been discussed.

**Keywords:** coordination polymers; intermolecular interactions; symmetry; crystal engineering

## 第一章 绪论

### 1.1 前言

1893年, Werner A 发表了一篇著名论文《对于无机化合物的贡献》<sup>[1]</sup>, 他摆脱了传统的凯库勒原子价理论的束缚, 提出了配位数这个新概念, 以此标志着配位化学的创立。“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<sup>[2]</sup>。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<sup>[3]</sup>。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<sup>[4]</sup>, 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。如今, 以 Lehn 为代表的学者所倡导的超分子化学将成为今后配位化学的另一个主要领域<sup>[5][6]</sup>。

超分子化学始于 C J Pedersen 对冠醚的合成及其配位性质的深入研究, 发展于 D J Cram 的手性识别冠醚的合成及其功能的研究, 并提出了主客体化学, J M Lehn 从事穴状化合物的研究, 最终提出了超分子化学。超分子化学可定义为分子间弱相互作用和分子组装的化学, 其研究对象是以非共价键弱相互作用力结合起来的复杂有序且具有特定功能的分子集合体, 故称之为“超越分子化学概念的化学”。

广义的配位化学是超分子化学, 但超分子化学比配位化学更为广泛, 前者强调了形成过程中分子间相互作用, 后者并不排斥共价键的形成。正如 Lehn 所指出“互补性是接受体和给予体, 主体和客体, 或中心原子和配体间形状、大小、电荷和能量或电子相容性的一种协调, 是分子识别的决定因素”<sup>[7]</sup>。

当代的配位化学正沿着广度、深度和应用三个方向发展。

### 1.2 配位聚合物研究简介

配位化合物 (coordination compounds, 简称配合物), 按照我国的标准命名,

厦门大学博硕士学位论文摘要库

配合物是由可以给出孤对电子或多个不定域电子的一定数目的离子或分子（配体）和具有接受孤对电子或多个不定域电子的空位的原子或离子（中心原子）按一定的组成和空间构型所形成的化合物<sup>[8]</sup>。配位聚合物是金属离子和有机配体通过配位键作用自组装形成的具有高度规整的无限网络结构的配合物。换言之，其实就是配位化合物在多维体系空间组装的结果<sup>[7,9-11]</sup>。

### 1.2.1 配位聚合物的组成

在配位聚合物这个特定领域里，是利用配位作用将金属中心的对称性通过桥连配体来加以伸展的。配位聚合物主体可以看成是由节点(nodes, 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六类(如图1-1)<sup>[12]</sup>。

图1-1中所示的节点主要是各种金属离子，特别是过渡金属离子,可以和配体形成线型、V型、T型、平面正方形、四面体、三角双锥、四方锥、八面体、五角双锥等构型。种类繁多的金属离子为节点提供了多种的选择；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棒和有机连接棒，无机连接棒主要有： $X^-$ （卤素离子）、 $CN^-$ 、 $SCN^-$ 、 $OH^-$ 、 $NO_3^-$ 等无机阴离子以及桥连配位的水分子、羟基等。有机连接棒则多为有机桥联配体所构成，最常用的配体包括含氮杂环类的配体和羧酸类配体(图1-2)。

这样，有了节点和连接棒，就有了可能的无限网络结构的构造基元(building blocks)，加上羧基与金属原子配位形式的多样性（图1-3）<sup>[13]</sup>，由它们连接成结构既可以是零维(zero-dimensional)的多面体，也可以是一维、二维乃至三维 (one-, two-, and three-dimensional) 的网络。

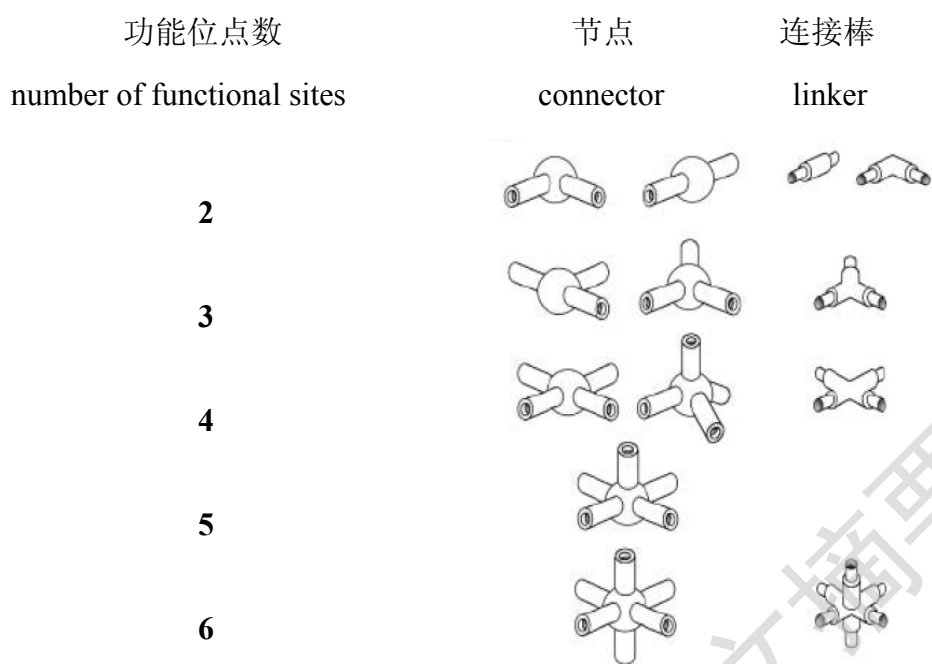


图1-1 节点和连接棒示意图

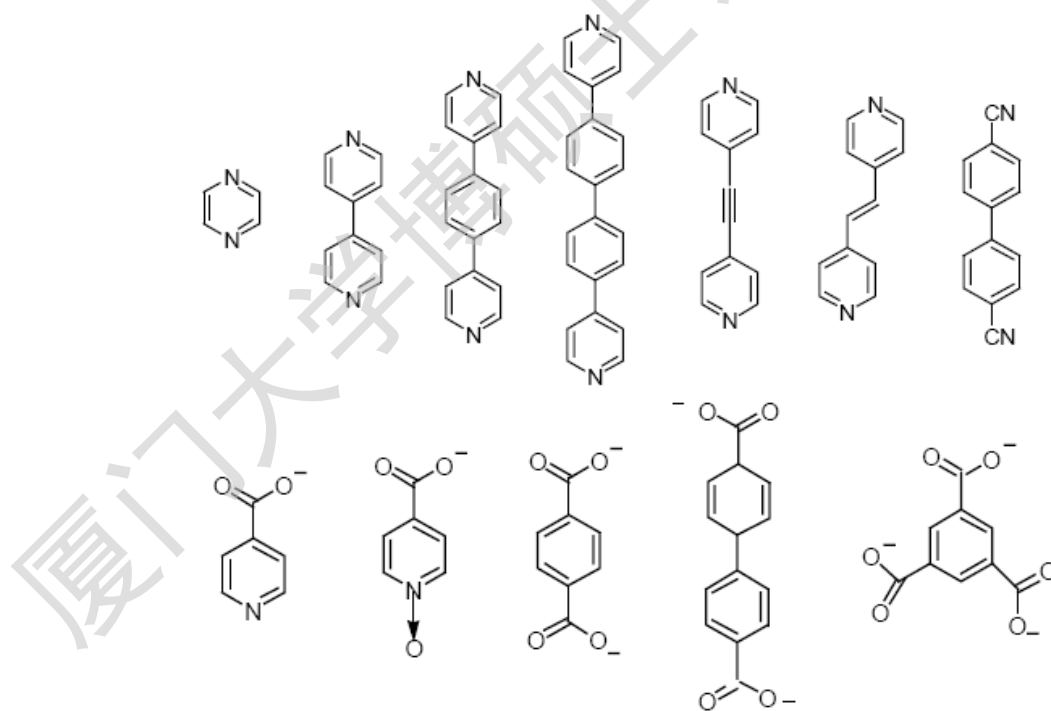


图1-2 常见的有机连接棒（桥联配体）

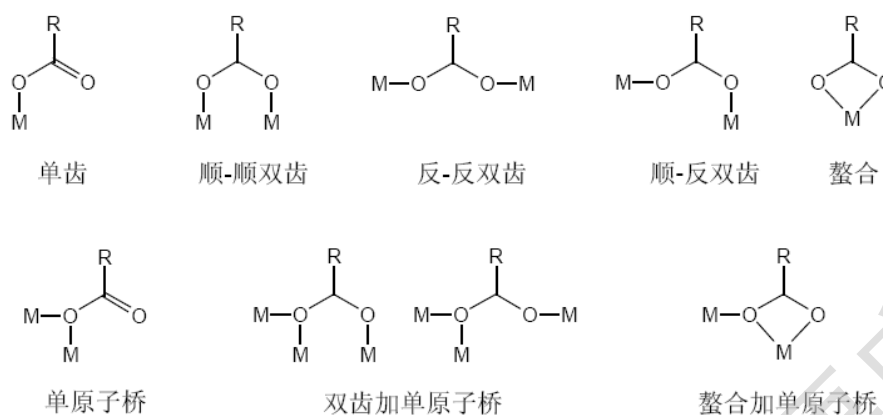


图1-3 羧基的几种配位方式

### 1.2.2 配位聚合物的拓扑结构

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，如一维的链状结构、二维的正方形和长方形格子、砖墙型和蜂窝型结构；三维的四面体、八面体、类八面体以及其它的三维结构 (图1-4)。

Robson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<sup>[14, 15]</sup>。这样通过这种节点和连接棒的方法就可以进行多维体系的空间组装。由于每一个网络结构中金属节点和连接棒内在的自组装能力不同，因而这些网络结构原则上可以认为是一些建筑蓝图，用来构筑不同的结构；同时由于有机配体的大小和长度的不同多会产生不同尺寸的孔洞<sup>[16]</sup>。

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。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；由于配位键的强度较弱，高度扭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，另一个是网络结构易发生互相贯穿(interpenetration)或自缠绕(self-entanglement)而导致没有孔道。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。



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库