

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 20520110153709

UDC \_\_\_\_\_

廈門大學

博 士 学 位 论 文

银配合物的合成、结构调控和荧光性质

Synthesis, Structure Modulation and Photoluminescence  
Properties of Silver Coordination Compounds

梅 洪 鑫

指导教师姓名: 黄 荣 彬 教授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2015 年 月

论文答辩时间: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2015 年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

由于具有丰富的结构和多样的性能，近二三十年来配合物是科研的热点领域。实现对配合物结构和性质的控制是晶体工程的重要目标。然而，配合物自组装反应受金属离子、配体、阴离子、溶剂等很多因素的影响。一价银离子具有 $d^{10}$ 的电子构型，配位几何多变，且可能形成亲银作用，银配合物还可能具有荧光性质。本文研究的是阴离子、羧酸、溶剂调控的银与几种含N配体的配合物。

第二章论述的是阴离子调控的1:1的银-2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-1,3,5-三嗪(L1)配合物。1,5-萘二磺酸根离子和 $CF_3CO_2^-$ 作用于Ag-L1体系得到的是异构的环链共存结构， $NO_3^-$ 、 $ClO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 和2,6-萘二磺酸根离子作用于Ag-L1体系得到的是含金属的环结构。在这两种结构中L1均采取了咪唑N及一个三嗪N双齿桥连，不同阴离子的尺寸几何及与配位和超分子弱作用力决定Ag-L1体系采取异构的环链共存结构或是环结构。

第三章论述的是阴离子和溶剂调控的1:2的Ag-L1配合物。这些化合物中每个银离子与两个咪唑N配位，形成柔性的含金属合成子，即 $Ag(L1)_2$ 单元。1,5-萘二磺酸根离子、 $NO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 和溶剂 $H_2O/MeOH$ 或 $H_2O/CH_3CN$ 影响 $Ag(L1)_2$ 单元的构型和总的超分子结构。

第四章论述的是阴离子、羧酸及溶剂调控的银-3-氨基-5-甲基吡唑(L2)和银-3-氨基吡唑(L3)配合物。除 $H_2O/MeOH$ 体系得到的一个化合物中L2采取吡唑N双配位氨基单配位的 $\mu_3 - \eta^2 : \eta^1$ 模式外， $H_2O/EtOH$ 体系得到的化合物中L2和L3均采取吡唑N和氨基双齿桥连模式。1:1的Ag-L2和Ag-L3配合物中均存在配体支持的亲银作用。羧酸影响银的配位环境，导致最终产物为零维四核单元或二维层结构。

第五章论述的是阴离子和羧酸调控的银与三个嘧啶衍生物的配合物。1) 阴离子和羧酸调控的银-2-甲巯基-4,6-二氨基嘧啶(L4)配合物，L4显示了一个嘧啶N单齿配位和一个嘧啶N一个甲巯基S双齿桥连，这两种配位模式中甲巯基S均与和嘧啶N配位的银离子有弱作用。不同于常见的双嘧啶N桥连的配位模式，可能是由于2位的甲巯基的位阻效应使得L4只有一个嘧啶N参与配位。Ag-L4配位得到单核和双核银单元。1,5-萘二磺酸根离子和2,6-萘二磺酸根离子配位能力弱，不与零维的Ag-L4分子配位。壬二酸根离子和均苯四甲酸根离子桥连Ag-L4单元进入一维带状结构。2) 阴离子和羧酸调控的银-4-氯-2,6-二氨基嘧啶(L5)配合物。L5显示了双嘧啶N桥连的配位模式，与银离子形成Ag-L5链。乙酸根离子显示了单齿配位模式，间苯二甲酸根和己二酸根离子采取双齿桥连模式将Ag-L5链桥连进入二维层结构。3) 阴离子和羧酸调控银和2,4,6-三氨基嘧啶(L6)配合物。L6显示了三种配位模式，未质子化的L6采取双嘧啶N桥连以及双嘧啶N和一个氨基三齿桥连，质子化

---

的L6采取嘧啶N单齿配位。1,5-萘二磺酸根离子的配位能力弱，不与一维的Ag-L6链配位。丁二酸根离子采取 $\mu_3 - (\eta^2\eta^0) : (\eta^1\eta^0)$ 模式和L6一起将银离子桥连进入二维层结构。己二酸根离子采取双齿模式桥连Ag-L6链进入二维层结构。均苯四甲酸根离子采取四齿桥连银离子进入一维带结构，质子化的L6位于带的两侧。

此外，我们表征了配体和这些化合物的荧光性质，并进行了分析。

**关键词：**银；咪唑；氨基吡唑；嘧啶；配合物；阴离子；羧酸；溶剂



## Abstract

Due to their abundant structural patterns and various properties for potential applications, coordination compounds have attracted great attention for the past few decades. To get control over the structures and properties of coordination compounds is an important goal in crystal engineering. However, self-assembly process is affected by many factors, including metal ions, ligands, anion and solvent. Ag(I) ion which has closed-shell  $d^{10}$  configuration, is characteristic of variable coordination geometries and can form argentophilic interactions. Also, silver coordination compounds may show photoluminescent properties. The thesis focused on anion-, carboxylate- and solvent-modulated silver compounds with N-containing ligands.

The second section mainly discusses anion-modulated Ag(I)-2,4-diamino-6-[2-(2-methyl-1-imidazolyl)ethyl]-1,3,5-triazine (L1, Ag:L1 = 1:1) complexes. 1,5-naphthalenedisulfonate and  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$  lead to the coexistence of isomeric metallacycle and helical chain, while  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  anions and 2,6-naphthalenedisulfonate afford dimeric metallacycles. In two types of structures, L1 adopts bidentate bridging mode by an imidazole N and a triazine N. Different sizes, geometries, coordination and supramolecular interactions of the anions determine the Ag-L1 system to adopt which type of structure.

The third section mainly discusses anion- and solvent-modulated Ag(I)-L1 (Ag:L1 = 1:2) complexes. A  $\text{Ag}(\text{L1})_2$  unit readily forms through the near-linear coordination of two imidazole N. 1,5-naphthalenedisulfonate,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  and the solvent system  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  or  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  affects the configurations of the  $\text{Ag}(\text{L1})_2$  units and the total supramolecular architectures.

The fourth section mainly discusses anion-, carboxylate- and solvent-modulated Ag(I)-3-amino-5-methylpyrazole (L2) and Ag(I)-3-aminopyrazole (L3) compounds. Except the  $\mu_3-\eta^2:\eta^1$  mode adopted by L2 in  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  system, L2 and L3 adopt bidentate bridging mode from a pyrazole N and the amino group. All Ag-L2 (1:1) and Ag-L3 (1:1) compounds contains ligand-supported argentophilic interactions. The carboxylates affect coordination environments around the Ag ions and leads to zero-dimensional tetranuclear units or two-dimensional layer structures.

The fifth section mainly discusses anion- and carboxylate-modulated silver compounds of three pyrimidine derivatives. 1) Anion- and carboxylate-modulated Ag(I)-2-methylmercapto-4,6-diaminopyrimidine (L4) compounds. L4 reveals a monodentate coordination from pyrimidine N and bidentate bridging from a pyrimidine N and the methylmercapto S. In both coordination modes, the methylmercapto S shows weak interactions with a Ag ion. Unlike common bidentate mode of pyrimidine moiety, only one pyrimidine N

---

coordinates in L4 mainly due to the steric hindrance of the methylmercapto group. 1,5-naphthalenedisulfonate and 2,6-naphthalenedisulfonate afford zero-dimensional Ag-L4 units, while nonandioic acid and pyromellitic acid lead to one-dimensional tape-like structure. 2) Anion- and carboxylate-modulated Ag(I)-4-chloro-2,6-diaminopyrimidine (L5) compounds. L5 takes the bidentate mode to link the Ag ions into chains. The acetic anion shows monodentate coordination, while isophthalic acid and adipic acid take the bidentate mode to bridge the Ag-L5 chains into two-dimensional layer structure. 3) Anion-, and carboxylate-modulated Ag(I)-2,4,6-triaminopyrimidine (L6) compounds. L6 displays three coordination modes. Unprotonated L6 takes bidentate mode from two pyrimidine N and tridentate mode from two pyrimidine N and an amino group, while protonated L6 show monodentate mode from a pyrimidine N. 1,5-naphthalenedisulfonate leads to one-dimensional Ag-L6 chain. The succinic acid in  $\mu_3 - (\eta^2\eta^0) : (\eta^1\eta^0)$  mode and the adipic acid in bidentate bridging mode connect the Ag ions into two-dimensional layer structure in combination with L6. The pyromellitic acid connect Ag ions into one-dimensional tape-like structure with protonated L6 by side.

In addition, photoluminescence properties of the ligands and these compounds were investigated.

**Key Words:** silver; coordination compounds; imidazole; amino-pyrazole; pyrimidine; anion; carboxylate; solvent

## 目 录

摘要 .....	I
Abstract .....	III
第一章 绪论 .....	1
1.1 配位化学概述 .....	1
1.2 配位化合物 .....	1
1.3 本文选题背景及研究内容 .....	12
第二章 阴离子调控1: 1的银-2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-1,3,5-三嗪配合物 .....	15
2.1 实验部分 .....	15
2.2 结果与讨论 .....	22
2.3 本章小结 .....	27
第三章 阴离子和溶剂调控1: 2的银-2,4-二氨基-6-[2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基]-1,3,5-三嗪配合物 .....	29
3.1 实验部分 .....	29
3.2 结果与讨论 .....	37
3.3 本章小结 .....	47

第四章 阴离子、羧酸及溶剂调控的银-3-氨基-5-甲基吡唑和 银-3-氨基吡唑配合物 .....	49
4.1 实验部分 .....	49
4.2 结果与讨论 .....	59
4.3 本章小结 .....	69
第五章 阴离子和羧酸调控的银与嘧啶衍生物的配合物 .....	71
5.1 实验部分 .....	71
5.2 结果与讨论 .....	82
5.3 本章小结 .....	93
第六章 自发拆分的一对草酸锌水合物的对映体 .....	95
6.1 实验部分 .....	95
6.2 结果与讨论 .....	97
第七章 总结与展望 .....	101
参考文献 .....	103
博士期间发表的文章 .....	119
致谢 .....	120

## CONTENTS

<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
§1.1 Summary of coordination chemistry.....	1
§1.1 Coordination compounds.....	1
§1.2 Research background and focus of this thesis.....	12
<b>Chapter 2 Anion-modulated compounds of Ag-2,4-diamino-6-[2-(2-methyl-1-imidazolyl)ethyl]-1,3,5-triazine (1:1)</b> .....	15
§2.1 Experimental.....	15
§2.2 Results and discussion.....	22
§2.3 Summary of the chapter.....	27
<b>Chapter 3 Anion- and solvent-modulated compounds of Ag-2,4-diamino-6-[2-(2-methyl-1-imidazolyl)ethyl]-1,3,5-triazine (1:2)</b>	29
§3.1 Experimental.....	29
§3.2 Results and discussion.....	37
§3.3 Summary of the chapter.....	47
<b>Chapter 4 Anion-, carboxylate- and solvent-modulated Ag-3-amino-5-methylpyrazole and Ag-3-aminopyrazole compounds</b> ...	49
§4.1 Experimental.....	49
§4.2 Results and discussion.....	59
§4.3 Summary of the chapter.....	69
<b>Chapter 5 Anion- and carboxylate-modulated compounds of Ag with pyrimidine derivatives</b> .....	71
§5.1 Experimental.....	71
§5.2 Results and discussion.....	82
§5.3 Summary of the chapter.....	93
<b>Chapter 6 Spontaneous chiral resolution of enantiomers of a Zn-oxalate hydrate</b> .....	95
§6.1 Experimental.....	95

§6.2 Results and discussion .....	97
<b>Chapter 7 Summary and outlook</b> .....	101
<b>Bibliography</b> .....	103
<b>Publications during school time</b> .....	119
<b>Acknowledgement</b> .....	120

厦门大学博硕士学位论文摘要库

# 第一章 绪论

## 1.1 配位化学概述

配位化学是无机化学的一个重要分支，其研究对象主要是配位化合物的合成、结构、性质和应用。<sup>[1-3]</sup>1893年瑞士化学家维尔纳(Werner)在前人工作的基础上创建了近代的配位理论，奠定了配位化学的基础。一个多世纪以来，配位化学得到极大发展。一方面，配位化学的研究对象已经从以无机金属离子中心、具有孤对电子的N、O、S、As、Se等给体原子的分子或离子作为配体的经典配合物，扩展到多种无机和有机物种形成的具有多样的价键形式和空间构型的新型配合物。配位化学的领域被以Lehn为代表的学者创建的超分子化学进一步拓展。配位化学在新型配合物如金属有机化合物、螯合物、大环配合物、原子簇合物以及具有特殊光电磁热等性质的功能配合物的合成及构-效研究等领域也取得了丰硕的成果。另一方面，价键理论、杂化轨道理论、晶体场理论、分子轨道理论和配体场理论的出现，促进了配合物化学键理论的发展和更新。配位反应的热力学和动力学研究在配合物的稳定性规律、溶液中的配位取代反应、电子转移反应等方面产生出了许多重要理论。经过飞速发展，配位化学已经处于化学的中心地位，它与所有化学二级学科，以及生命科学、药理学、材料科学、环境科学等领域都有紧密联系和交叉渗透。<sup>[4]</sup>作为配位化学的主要研究对象，金属配合物具有广阔的应用前景和重大的潜在经济效益。它的研究处在现代化学的前沿领域，对化学学科的发展将会产生深远的影响。

## 1.2 配位化合物

配位化合物(coordination compound)简称配合物，旧称络合物，它的传统定义是“由具有空轨道的中心原子或离子，和可以给出孤对电子或不定域电子的分子或离子(配位体，简称配体)，完全或部分由配位键结合，形成的具有一定组成和空间构型的化合物。通常配合物指中心原子为金属离子的金属配合物。近几十年来，单晶X-射线和其它表征技术的广泛应用为结构、性质的表征和结构-性质关系的研究提供了强有力的手段。配合物的研究得到迅速发展，大量具有新颖结构和优异性能的配合物不断被合成出来。

### 1.2.1 配位化合物的合成方法

合成配合物主要在液相进行，常见的方法有反应物溶液之间缓慢接触的扩散法、将反应物溶液进行电加热后缓慢降温、将反应物溶液进行微波辐射或声化学处理后静置挥发溶剂、在反应溶液中进行电化学合成等；此外，在固相进行的机械力化学合成也是合成配合物的可行方法。

### 1.2.1.1 缓慢扩散接触

含金属的反应物和含配体的反应物缓慢扩散接触。这类方法常见的有液层扩散和凝胶扩散。液层扩散：将含金属的反应物、配体溶解于不同溶剂中，小心的将一种溶液置于另一溶液之上，它们之间缓慢扩散，接触反应生成配合物。凝胶扩散：将一种反应物(通常是配体)配制于凝胶(硅胶)中，将含金属的溶液缓慢倒在凝胶上方。两种反应物之间通过缓慢扩散接触，生成配合物。

### 1.2.1.2 电加热

将含金属和配体的溶液进行电加热处理。传统的电加热方法可以分为溶剂热和非溶剂热。溶剂热即在密封体系中，以溶剂的沸点以上的温度，自动产生的压力作用。非溶剂热指的是常压下以溶剂的沸点及以下的温度作用，如加热回流。将加热反应处理后得到的澄清溶液，通过改变温度或挥发溶剂使产物浓度超过成核浓度，结晶析出产物。

### 1.2.1.3 微波辐射

通过微波辐射引入能量是合成化学中比较成熟的一种方法。<sup>[5,6]</sup>微波辐射合成依赖于电磁波和可移动的电荷之间的作用。这些可移动的电荷指的是溶液中的极性溶剂分子或离子以及固体中的电子或离子。在固体中电荷移动产生电流，电阻的存在产生热。在溶液中极性分子倾向按照电磁场的方向排列，振荡场使它们总是改变取向。在合适的频率下，分子间的碰撞会发生，导致动力学能量的上升，也就是温度的提高。由于辐射直接作用与溶液(反应物)，微波辅助加热是非常节能的方法。

### 1.2.1.4 声化学合成

声化学合成采用高能的超声波作用于反应物。<sup>[7,8]</sup>超声波是循环的机械振动，频率范围在20 KHz 和人类的听力能承受的上限10 MHz之间。当高能的超声波作用于液体时，产生了高压的压缩区和低压的稀薄区。在低压区，当压力小于溶液的蒸汽压时，气泡就形成了。在交替的压力作用下，气泡增大，能量累计。当气泡达到最大尺寸时，它们变得不稳定并坍塌。气泡形成、增大和坍塌的过程被称为气穴现象。(图1.1a)气穴现象导致高达 $10^{10} \text{ Ks}^{-1}$ 以上的温度变化速率、5000 K 左右的高温、1000 bar的压力。这样的高温高压环境可以促进化学反应的进行。此外，声化学合成还具有高效率的优点。(图1.1b)本论文采取的就是超声波促进反应，这种方法可以实现30 分钟内完成对30 个样品的作用。

### 1.2.1.5 电化学合成

电化学合成金属有机骨架化合物是比较新颖的方法，最早在2005年由BASF 研究人员报道。<sup>[9-11]</sup>这种方法的优势在于通过阳极溶解将金属离子不断引入反应体系。反



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.