

袁刚 ◆ 著

基于咪唑二羧酸衍生物构筑的配合物晶体材料

Syntheses, structures and
property studies of coordination
polymers based on
the imidazole-4,5-dicarboxylic
acid derivative ligands



 吉林大学出版社

通化师范

金资助出版

基于咪唑二羧酸衍生物构筑的 配合物晶体材料

袁 刚/著



吉林
大学
出版
社

图书在版编目(CIP)数据

基于咪唑二羧酸衍生物构筑的配合物晶体材料 / 袁刚著. — 长春: 吉林大学出版社, 2016.5

ISBN 978-7-5677-6500-9

I. ①基… II. ①袁… III. ①咪唑-二元羧酸-酸衍生物-晶体-复合材料 IV. ①TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 112262 号

基于咪唑二羧酸衍生物构筑的配合物晶体材料

袁刚 著

责任编辑: 王瑞金 责任校对: 王瑞金

封面设计: 张沐沉

吉林大学出版社出版、发行

长春科普快速印刷有限公司 印刷

开本: 787×1092 1/16

2016 年 5 月 第 1 版

印张: 9.75 字数: 200 千字

2016 年 5 月 第 1 次印刷

ISBN 978-7-5677-6500-9

定价: 46.00 元

版权所有 翻印必究

社址: 长春市明德路 501 号 邮编: 130021

发行部电话: 0431-89580028/29

网址: <http://www.jlup.com.cn>

E-mail: jlup@mail.jlu.edu.cn

前 言

配位聚合物 (Coordination polymers) 是一类新型的晶体材料, 具有良好的结构可裁剪性和易功能化的特性, 通过对有机配体进行修饰或者引入功能性金属离子的方法, 可以赋予目标材料以气体储存、光、电、磁、催化和手性拆分等功能, 使其在气体储存、光学、磁学、催化、分子识别、主客体组装等领域拥有巨大的应用潜力。在配合物晶体材料的制备过程中, 多种因素会影响最终产物的结构与性能, 其中有机配体的选取至关重要, 化合物的骨架结构很大程度上依赖于有机配体的种类、几何构型和柔韧性, 也是基于这个原因才有多样的新配体不断被合成和使用。到目前为止, 广大化学工作者利用晶体工程学理论和自组装原理, 通过开发新配体、采用新方法等多种手段成功地制备了很多性能良好的配位聚合物功能材料。虽然目前的研究工作已经积累了一定的经验, 但是配位聚合物的合成及其规律仍然还不十分成熟, 而且要最终实现定向设计合成的目标, 还需要更加深入的研究和丰富的实验事实积累。

本书分别研究了两类 4, 5 - 咪唑二羧酸衍生物配体与金属离子在不同反应条件下构筑的配合物晶体材料。一方面通过对化合物合成条件及规律进行总结, 探讨配体的配位模式对产物结构的影响, 并通过研究新化合物的结构探究网络形成的规律所在, 考察分子间作用力、配体的几何构型、辅助配体对于整个结构的影响等规律, 从而为由合成新配体出发定向设计和合成配位化合物的研究积累一定的经验。另一方面探索合成产物的结构特征和化学物理性能间的关系, 为此类化合物在化学研究、光电材料、磁性材料等方面的应用提供理论与实验基础。

目 录

第一章

引 言	/003
1.1 配位聚合物的研究背景与发展现状	/003
1.2 配位聚合物的分类	/005
1.2.1 含氮配体构筑的配位聚合物	/005
1.3.2 羧酸类配体构筑的配位聚合物	/007
1.2.3 杂环羧酸类配体构筑的配位聚合物	/010
1.3 配位聚合物的合成方法	/013
1.4 影响配位聚合物结构的因素	/014
1.4.1 辅助配体的影响	/014
1.4.2 阴离子效应	/015
1.4.3 反应体系 pH 值的影响	/017
参考文献	/018

第二章

基于 2 - (4 - 吡啶基) - 4,5 - 咪唑二羧酸构筑的配位 化合物的合成、结构及性质研究	/029
2.1 化合物的合成与表征	/030
2.2 X - 射线单晶结构分析结果及讨论	/033

2.2.1 晶体结构的测定和晶体学数据	/033
2.2.2 化合物 1~7 的结构分析	/035
2.2.3 讨论	/045
2.3 化合物的性质研究	/045
2.3.1 热重分析	/045
2.3.2 荧光性质	/047
2.4 小结	/048
参考文献	/049

第三章

以 2-(4-羧苯基)-4,5-咪唑二羧酸和 2,4'- 双咪唑-4,5-二羧酸构筑的配位化合物的合成、 结构及性质研究	/053
3.1 由 2-(4-羧苯基)-4,5-咪唑二羧酸和 d^{10} 过渡金属 构筑的配位化合物	/055
3.1.1 合成	/057
3.1.3 化合物 8~12 的结构分析	/059
3.3.4 讨论	/070
3.2 由 2,4'-双咪唑-4,5-二羧酸和过渡金属构筑的 配位化合物	/071
3.2.1 合成	/071
3.2.2 晶体结构的测定和晶体学数据	/072
3.3.3 化合物 13~16 晶体结构分析	/073
3.3.4 讨论	/082
3.3 化合物的性质研究	/083
3.3.1 热重分析	/083

3.3.2 荧光性质	/085
3.4 小结	/086
参考文献	/087

第四章

以 1,2 - 双(4,5 - 咪唑二羧酸)乙烷和 d^{10} 过渡金属 离子构筑的配位化合物的合成、结构及性质研究	/095
4.1 有机配体和化合物的制备	/096
4.2 X - 射线单晶结构分析结果及讨论	/098
4.2.1 X - 射线晶体学衍射数据	/098
4.2.2 化合物 17 ~ 21 的结构分析	/101
4.2.3 讨论	/107
4.3 化合物的性质研究	/108
4.3.1 热重分析	/108
4.3.1 荧光性质	/110
4.4 小结	/111
参考文献	/111

第五章

以 1,3 - 双(4,5 - 咪唑二羧酸)丙烷和 1,4 - 双 (4,5 - 咪唑二羧酸)丁烷构筑的配位化合物的合成、 结构及性质研究	/115
5.1 由 1,3 - 双(4,5 - 咪唑二羧酸)丙烷构筑的配位化合物	/116
5.1.1 有机配体及配合物的制备	/116
5.1.2 晶体结构的测定和晶体学数据	/118

5.1.3	化合物 22 ~ 25 的晶体结构分析	/119
5.1.4	讨论	/127
5.1.5	热重分析	/127
5.1.6	荧光性质	/128
5.2	由 1,4 - 双(4,5 - 咪唑二羧酸)丁烷构筑的配位化合物	/129
5.2.1	有机配体及配合物的制备	/129
5.2.2	晶体结构的测定和晶体学数据	/131
5.2.3	化合物 26 ~ 31 的晶体结构	/133
5.2.4	讨论	/144
5.3	化合物的性质研究	/145
5.3.1	热重分析	/145
5.3.2	荧光性质	/146
5.4	小结	/147
	参考文献	/148

第一章

DIYIZHANG



引言

配位聚合物(Coordination Polymer)是指以金属离子或者金属簇作为节点,以有机配体作为连接体,在一定的条件下通过自组装或者自组织反应而形成的从零维到三维高度规则的化合物^[1]。配位聚合物异于简单的金属络合物和有机高分子化合物,它可以被看作是一种兼具两者共同特点的复合材料,它们在催化^[2-13]、发光^[14-22]、分子磁体^[23-33]、气体储存^[34-46]等方面都表现出潜在的应用前景。对于配合物的研究已不局限于配位化学和无机化学领域,而是渗透进了多个学科之中,如有机化学、超分子化学和材料化学等等,从而有效地促进了这些学科之间的交叉融合。

1.1 配位聚合物的研究背景与发展现状

金属配合物广泛存在于自然界中并且和人们的生产生活密切相关。如:绿色植物光合作用过程中所使用的叶绿素是一种镁的配合物。人类和动物血液中用来传输氧气的血红蛋白是一种铁的配合物。人们日常生活中所使用的杀菌剂胆矾,以及在浸染布匹过程中使用的许多染料的主要成分都是金属配合物,这样的例子不胜枚举。1798年,法国分析化学家 Tassart 在实验过程中发现了 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$,并对其进行了详细的研究^[47]。自此,对金属配合物科学的研究才真正兴起。但这一时期由于科学技术水平极度落后,配位化学发展相当缓慢。直到十九世纪末二十世纪初,瑞士化学家 A. Werner 提出了“配位理论”,奠定了现代配位化学早期的理论基础,这使得配位化学的研究在二十世纪得到了迅速的发展。在这一经典理论的指导下,早期的化学家们利用在今天我们看来非常简单的有机配体合

成出一系列的从一维到三维的配位聚合物^[48]。在随后研究中,被广泛用于有机物研究的晶体工程概念被人们引入到了配位聚合物的合成中来。美国科学家 A. F. Wells 运用晶体工程的方法对无机化合物的晶体结构进行了相应的简化,根据不同的拓扑结构将化合物简化为一系列节点与节点的连接所形成的几何构型如平面三角以及四面体等,从而将晶体结构简化为可以用数学方法计算的简单结构^[49,50]。1989 年,澳大利亚化学家 Robson 教授在美国化学会会志上发表的一篇论文中第一次明确提出了“配位聚合物”的概念^[51]。在这篇论文中,他将 Wells 在无机网络结构中的工作拓展到配位聚合物的合成中来,Robson 设想用几何上匹配的分子模块来取代无机矿物网络中的节点,而用有机分子作为其中的连接,通过这种手段合成了一些具有无机矿物拓扑结构的配位聚合物。Robson 教授开创性的工作为配位聚合物的发展翻开了崭新的一页。自此以后,人们利用晶体工程原理,合成一系列具有新颖拓扑结构的配位化合物骨架。晶体工程策略也得到了不断的完善与发展,时至今日,人们可以通过控制不同构筑单元之间相互作用的类型(氢键作用,范德华力, $\pi-\pi$ 相互作用和静电力作用)、强度以及几何性质来获得具有理想结构和性能的晶体。至此配位聚合物所研究的对象也从简单的低维的配位聚合物向复杂的高维的配位聚合物方向发展。

二十世纪九十年代,随着 X-射线单晶衍射仪的普及以及水热合成技术的发展,各种各样的配位聚合物被不断地合成出来,配位聚合物的种类也变得日趋丰富。从构成配位聚合物的两种重要成分来看,有机配体从开始的含氮配体逐渐扩展到今天人们所使用的多齿羧酸配体,杂环羧酸配体或者是这些配体的混合使用^[52~58];构筑配位聚合物的金属已经从单一的金属离子向混金属离子或者是高核金属簇扩展,金属种类也不再局限于低价的过渡金属离子(Zn、Cd、Co、Ni、Cu、Fe、Pb),甚至是碱金属、碱土金属、稀土金属和放射性的 U 等都已经被人们所使用^[59~65]。从结构的角度来看,配位聚合物已经从原来比较简单的结构逐渐发展为更为复杂的结构,如分子多边形、分子双层、轮烷、锁烃和分子结等更为复杂的结构。金属有机配位聚合物正以惊人的速度向前发展,每年都有大量的新

结构被报道。配合物晶体材料的快速增长充分证明了它在科学研究和实际应用中的重要价值,它将为合成化学和材料化学的发展提供强有力的支持。

1.2 配位聚合物的分类

目前,已有多篇综述对配位聚合物的研究工作进行了总结^[66~68],对配位聚合物的分类主要有以下两种方法:一种是按照配位聚合物的结构进行分类,主要将其分为零维单分子结构,一维链状结构,二维层状结构以及三维骨架结构。Robson 在其发表的一篇综述中对这种分类方法进行了详细描述^[69]。而另一种就是从有机配体的角度进行划分。因为在配位聚合物的构造过程中,有机配体起着至关重要的作用,配体种类的差异将会直接影响最终配合物骨架的结构及其物理化学性质。如按照有机配体进行划分,则主要可归结出以下几类:

1.2.1 含氮配体构筑的配位聚合物

总揽配位化合物的研究历史,使用最为广泛,研究成果最为丰富的就是由含氮配体构筑的配位化合物。有机含氮配体的种类繁多,但目前研究最多的主要集中含唑类(咪唑、三唑和四唑)基团和吡啶基团的配体上。在图 1.1 中列出了一些比较有代表性的含氮有机配体。

2006 年, Yaghi 课题报道了一系列的由小分子咪唑、苯并咪唑及其衍生物配体和过渡金属离子构筑的具有分子筛拓扑的三维骨架结构[图 1.2]。Yaghi 将其称为分子筛咪唑骨架化合物(ZIF)。尽管这些化合物的骨架结构与分子筛相似,但是其内部的孔道却要比分子筛大很多,它们的孔道半径从 $6.94\text{\AA}$ 到 $14.64\text{\AA}$ 不等。此外,这类化合物还显示出了永久的孔道性质和较高的热稳定性以及良好的化学稳定性^[70]。

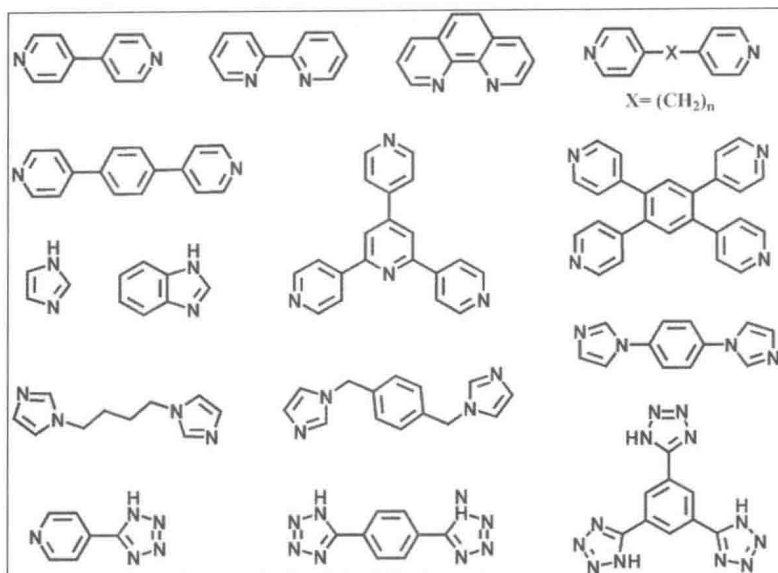


图 1.1 常见的有机含氮配体

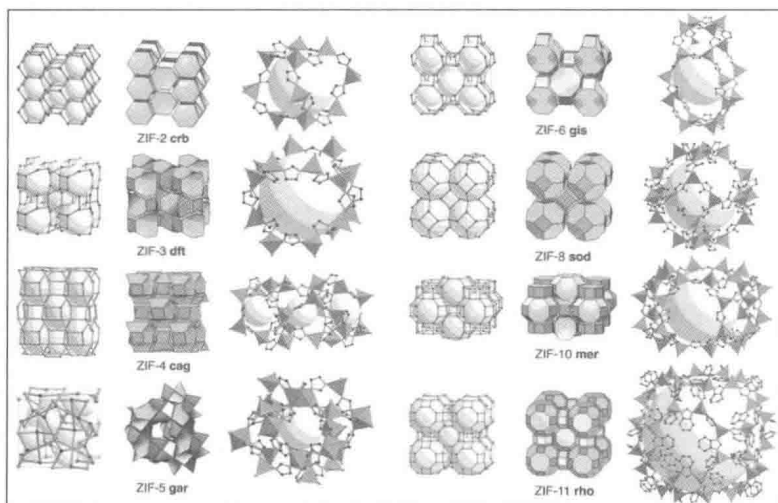


图 1.2 ZIF1 ~ ZIF12 的晶体结构

2007 年, J. R. Long 等人利用刚性苯联三四氮唑配体和金属 Cu 离子通过低温溶剂热反应成功合成了一个三维化合物, 其分子式为 $[\text{Mn}(\text{dmf})_6]_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{btt})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}]_2 \cdot 42\text{DMF} \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot 20\text{CH}_3\text{OH}$ 。其中

四个金属离子通过一个氯原子连接行成了一个正方形平面，八个平面型的有机配体同时连接六个正方形平面形成一个十四面体的笼状结构，这些笼作为次级构筑单元通过共用四核 Cu 平面最终形成了具有方钠石拓扑结构三维骨架[图 1.3]^[71]。

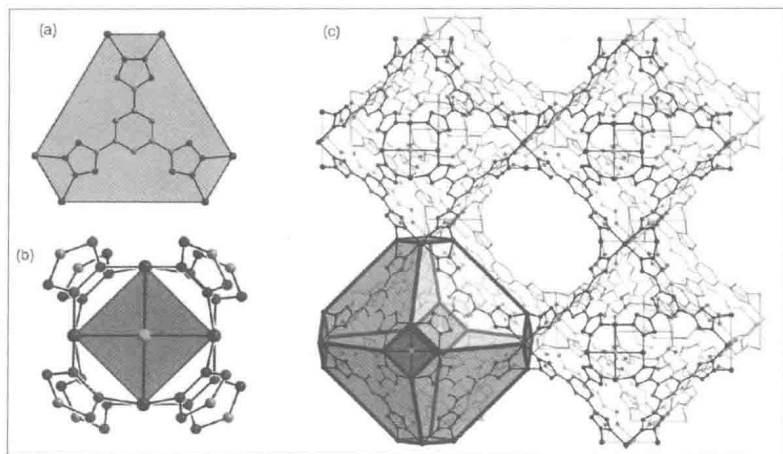


图 1.3 (a) 一个配体连接六个 Cu^{2+} 离子形成的六边形面；(b) 八个四唑环连接金属构筑的四方面；(c) 八个缺顶的八面体笼通过共用四方面所形成的方钠石立方体。

1.3.2 羧酸类配体构筑的配位聚合物

羧酸类配体也是目前在合成中被人们广泛使用的一类重要的有机配体，其中尤其是芳香羧族多羧酸配体最引人注目，包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、均苯三甲酸、联苯二甲酸、联苯四甲酸及其衍生物等。羧酸基团拥有着丰富的配位模式，能够形成多样的骨架结构。另外，它们的刚性特征，为构筑孔道结构奠定了一定的基础，可以预防贯穿结构的产生。在这一领域中，O. M. Yaghi、J. F. Long、林文斌、周洪才、陈小明等课题组做出了杰出的贡献。

2002 年，Yaghi 研究小组又通过官能团拓展的方法用一系列具有不同长度的对苯二甲酸类似物配体成功地构筑出了孔径尺寸从 $3.8\text{\AA}$ 到 $28.8\text{\AA}$

的 IRMOF (Isoreticular Metal - Organic Framework) 类分子筛孔道材料 [图 1.4]^[72]。

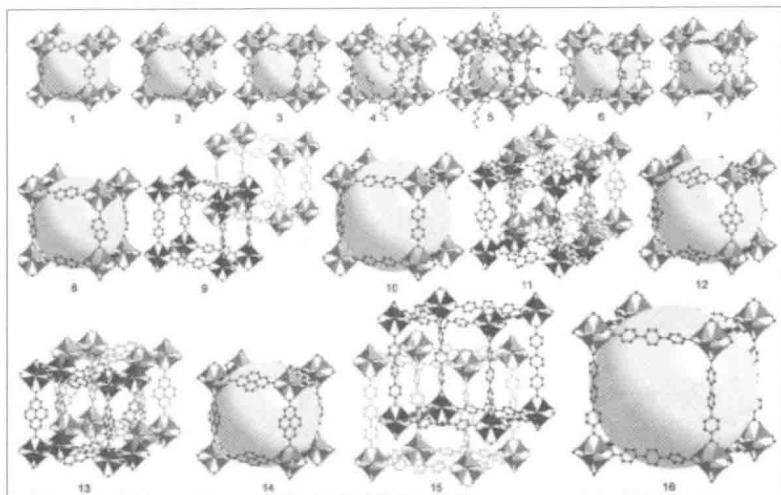


图 1.4 IRMOF - n 的晶体结构 ($n = 1 \sim 16$)

2008 年, 林文斌课题组利用了一个带有四个羧酸基团的刚性有机配体在 80°C 的 DFM 和水的混合溶剂中与二价铜反应成功制备了一个三维微孔金属有机骨架结构 [图 1.5]。有机配体通过与双核浆轮状的 $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{-CR})_4]$ 次级构筑单元连接形成一个 PtS 拓扑结构的三维骨架。在骨架中存在着 $9\text{\AA} \times 9\text{\AA}$ 开放的孔道, 孔道占有率高达 74.8% ^[73]。

2009 年, 张杰鹏课题组利用对苯二甲酸和苯-1, 3, 5-三苯甲酸和金属 Zn 离子通过水热合成和常规挥发溶剂的方法合成了两个互为同分异构体的新颖配合物骨架结构 [图 1.6]。有趣的是第一个化合物是由二维 6^3 双层结构和三维的 (3, 5) - 连接 hms 网络穿插在一起的 $2\text{D} + 3\text{D}$ 自穿网络。而第二个化合物则是一个三重 (3, 5) - 连接的自穿的 gra 网络^[74]。

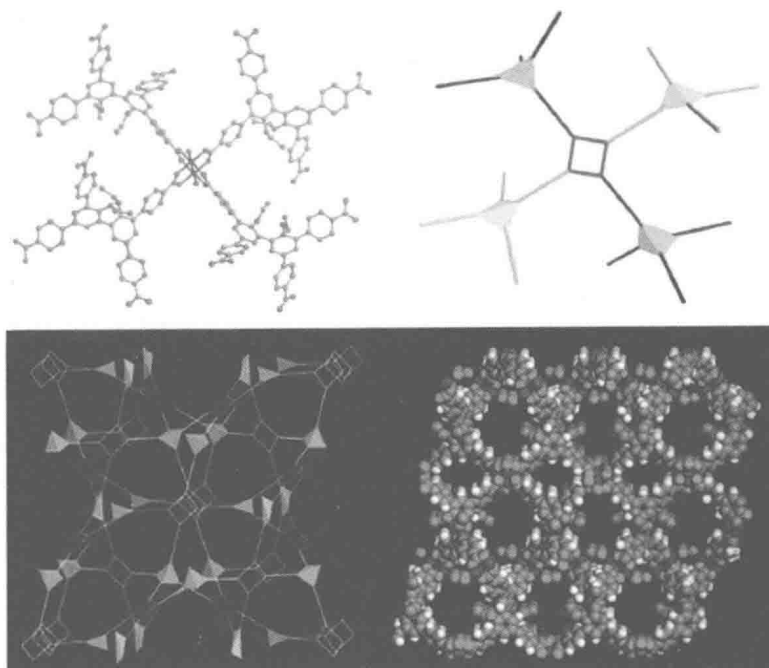


图 1.5 桨轮状的 $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ 单元的配位环境图和三维 PtS 骨架结构

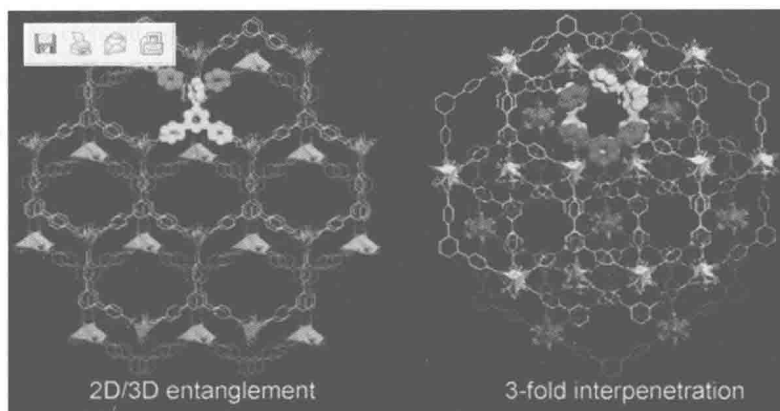


图 1.6 化合物 1 的二维加三维网络结构和化合物 2 的三重互穿插结构

2010 年, Jeong 等人利用一个含有两个酚羟基和两个甲基的对苯二甲酸衍生物作为配体和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 DEF 和甲醇的混合溶剂中进行反应, 得到一个具有 NbO 拓扑的三维骨架[图 1.7]。骨架之间没有发生穿