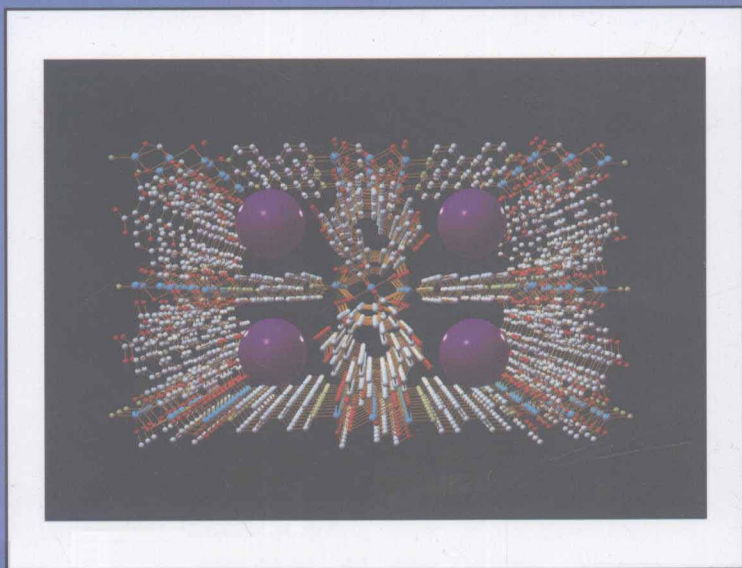


功能配位聚合物

刘志亮 编著

CH



科学出版社

功能配位聚合物

刘志亮 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

功能配位聚合物是分子材料中最为活跃的研究领域之一。本书主要介绍了功能配位聚合物的设计、合成与结构表征等基础知识,以及配位聚合物单链磁体、自旋转换配位聚合物、催化功能配位聚合物、二阶非线性光学效应配位聚合物、配位聚合物储氢材料、金属-有机骨架结构配位聚合物发光材料、铁电配位聚合物等重要功能配位聚合物的基础与前沿进展。主要内容涵盖了功能配位聚合物研究中处于主流的、最重要的研究方向,使功能配位聚合物形成一个相对独立的科学研究体系。

本书提供了较为全面系统的专业知识,可以作为从事功能配位聚合物领域研究的广大科研人员、教师、研究生及高年级本科生的参考读物。

图书在版编目(CIP)数据

功能配位聚合物/刘志亮编著. —北京:科学出版社,2013
ISBN 978-7-03-035961-2

I. ①功… II. ①刘… III. ①配位-聚合物 IV. ①O742②O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 261880 号

责任编辑:杨 震 周 强 丛洪杰 / 责任校对:张富志

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

装 订 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 1 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2013 年 1 月第一次印刷 印张:13 1/2

字数:258 000

定价:60.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

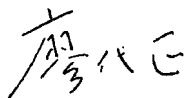
序

多学科交叉是当今学科发展的大趋势,配位聚合物的研究位处化学、材料、物理等多门学科的交汇点,不仅涉及多方面的基础研究,还与高新技术的发展密切相关,是国内外最热门的前沿研究领域之一。

近年涉及配位聚合物的文章数量逐年快速增加,多有综述文章见诸国际顶尖评述刊物(如美国的 *Chem. Rev.*, 英国的 *Chem. Soc. Rev.*),但鲜见系统介绍此领域的专著。2008 年 S. R. Batten 等编著出版了 *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application* 一书,该书内容更侧重配位聚合物的结构设计,但时隔四年许多内容已赶不上该领域的快速发展,如缺乏配位聚合物相关性能研究、最新进展及功能性潜在应用方面的系统介绍等。刘志亮教授编著的《功能配位聚合物》在多方面填补了上述不足,该著作不仅以通俗流畅的语言介绍了配位聚合物的基础知识、前沿动态,而且较全面地描述了一些结构独特的配位聚合物及其有趣的物理化学性质,如非均相催化、气体存储与选择性吸附、磁性、发光特性、铁电及非线性光学性质等。

据我所知,像这样系统介绍功能配位聚合物基础知识及前沿动态的专著,在国内还是首次,是一本具有国际水平的专著。该著作不仅对从事功能配位聚合物研究的高年级本科生、研究生有重要的帮助,而且对相关领域的研究者来说也极具参考价值。

希望该书的出版有助于科研工作者更多地了解和把握相关领域的发展现状和未来,能对开展创新性研究工作有所指导。



2012 年 7 月于南开园

目 录

序

1 功能配位聚合物的设计、合成与结构表征	1
1.1 功能配位聚合物概述	1
1.1.1 功能配位聚合物的现状	1
1.1.2 功能配位聚合物的分类	2
1.2 功能配位聚合物的结构设计	5
1.3 功能配位聚合物的性能设计	9
1.3.1 磁功能配位聚合物的设计	9
1.3.2 单链磁体的设计	12
1.3.3 自旋转换功能配位聚合物的设计	14
1.3.4 催化功能配位聚合物的设计	15
1.3.5 二阶非线性光学(NLO)配位聚合物的设计	15
1.3.6 储氢功能配位聚合物的设计	16
1.3.7 发光 MOFs 配位聚合物的设计及组装	16
1.3.8 铁电配位聚合物的设计	17
1.4 功能配位聚合物的单晶生长及结构确定.....	19
1.4.1 功能配位聚合物的单晶生长	19
1.4.2 功能配位聚合物的结构测定方法简介	21
1.4.3 单晶结构解析方法简介	22
参考文献	24
2 新型一维配位聚合物磁系统——单链磁体	34
2.1 单链磁体的特点	34
2.1.1 单链磁体的静态磁性	35
2.1.2 单链磁体的磁化动力学行为	35
2.1.3 单链磁体中的缺陷	36
2.2 单链磁体的设计.....	37
2.3 单链磁体的类型.....	38
2.3.1 铁磁耦合的单链磁体	38
2.3.2 亚铁磁单链磁体	50
2.3.3 基于自旋倾斜的单链磁体.....	61

2.4 展望	64
参考文献	64
3 自旋转换配位聚合物	67
3.1 自旋转换的基本概念	67
3.2 自旋转换现象的基本表征	68
3.2.1 变温磁化率测定	68
3.2.2 X 射线单晶衍射	69
3.2.3 UV-Vis 谱	69
3.2.4 Mössbauer 谱	70
3.2.5 Raman 光谱	70
3.3 引起自旋转换现象的外部条件	71
3.3.1 温度变化引起的自旋转换	71
3.3.2 压力变化引起的自旋转换	71
3.3.3 光致自旋转换	71
3.4 一维自旋转换配位聚合物	72
3.5 二维自旋转换配位聚合物	74
3.6 三维自旋转换配位聚合物	79
3.7 展望	83
参考文献	83
4 催化功能配位聚合物	87
4.1 催化功能配位聚合物简介	87
4.2 配位聚合物催化下形成 C—C 键的反应	88
4.2.1 配位聚合物催化的醛/亚胺硅氰化反应	88
4.2.2 配位聚合物催化的芳香醛/酮硅氰化反应及 Mukaiyama-Aldol 反应	89
4.2.3 配位聚合物催化的 Knoevenagel 缩合反应	90
4.2.4 配位聚合物催化的 Diels-Alder 加成、Michael 加成反应	92
4.2.5 稀土配位聚合物催化的 Hetero-Diels-Alder 加成反应	93
4.2.6 配位聚合物催化的 Suzuki-Miyaura 耦合反应	94
4.3 配位聚合物催化的氧化反应	95
4.3.1 配位聚合物催化合成 α -羟基酮的反应	95
4.3.2 配位聚合物催化下苯甲醇选择性氧化为苯甲醛的反应	95
4.3.3 配位聚合物催化的烷基芳基硫醚选择性氧化为亚砜的反应	97
4.4 配位聚合物催化的光化学反应	99
4.4.1 配位聚合物光催化的有机合成反应	99
4.4.2 配位聚合物光催化的有机物降解	101

4.5	手性配位聚合物催化的不对称合成	105
4.5.1	手性配位聚合物的设计	105
4.5.2	手性配位聚合物催化芳香酮的加氢还原反应	107
4.5.3	手性配位聚合物催化 α, β -不饱和酮的环氧化反应	110
4.5.4	手性配位聚合物催化 2, 2-二甲基苯并吡喃的环氧化反应	110
4.5.5	手性配位聚合物催化的环氧化合物不对称开环反应	112
4.5.6	手性配位聚合物催化芳香醛与二烷基锌的不对称加成反应	114
4.5.7	手性配位聚合物催化的不对称 Aldol 加成反应	116
4.6	配位聚合物催化的不饱和烃聚合反应	118
4.6.1	配位聚合物催化的烯烃聚合反应	118
4.6.2	配位聚合物催化的炔烃聚合反应	119
4.6.3	配位聚合物作为 Ziegler-Natta 催化剂用于异戊二烯的聚合反应	120
4.7	展望	121
	参考文献	122
5	二阶非线性光学效应配位聚合物	127
5.1	二阶非线性光学效应基本原理	127
5.2	基本效应及主要测试方法	128
5.3	二阶 NLO 化合物的分类	129
5.3.1	无机二阶非线性光学材料	129
5.3.2	有机/金属有机二阶非线性光学材料	129
5.3.3	二阶非线性光学配合物/配位聚合物	130
5.4	二阶 NLO 配位聚合物	131
5.4.1	3D 金刚烷型网络结构二阶 NLO 配位聚合物	131
5.4.2	2D 网络结构配位聚合物组装形成的二阶 NLO 材料	135
5.4.3	1D 配位聚合物二阶 NLO 材料	140
5.5	展望	144
	参考文献	144
6	配位聚合物储氢材料	146
6.1	储氢概述	146
6.1.1	氢气的获得	146
6.1.2	氢气的存储	147
6.2	配位聚合物储氢机理研究	148
6.3	储氢配位聚合物的设计策略	149
6.3.1	控制 MOFs 适当的孔径尺寸及高的孔隙率	149
6.3.2	客体注入	150

6.3.3	骨架连锁	150
6.3.4	开放金属位点	152
6.3.5	轻金属 MOFs	153
6.3.6	氢溢流	156
6.4	展望	157
	参考文献	157
7	金属-有机骨架结构配位聚合物发光材料	162
7.1	MOFs 配位聚合物的发光机理	162
7.2	发光 MOFs 配位聚合物的设计及组装	164
7.3	重要的 MOFs 发光配位聚合物	171
7.3.1	MOFs 发光配位聚合物对硝基化合物的识别——爆炸物检测	171
7.3.2	MOFs 发光配位聚合物对 F^- 的识别	173
7.3.3	MOFs 发光配位聚合物对 Ag^+ 的识别—— Ag^+ 探针	175
7.3.4	MOFs 发光配位聚合物作为 pH 传感器	176
7.3.5	MOFs 发光配位聚合物作为 O_2 分子传感器	176
7.4	展望	179
	参考文献	179
8	铁电配位聚合物	185
8.1	铁电效应基本概念	185
8.2	铁电相变的结晶学条件	186
8.3	铁电效应的基本测量	187
8.3.1	电滞回线	187
8.3.2	Curie 温度 T_c	188
8.3.3	Curie-Weiss 定律	188
8.4	铁电效应配位聚合物	189
8.4.1	一维链状结构配位聚合物铁电体	189
8.4.2	二维层状结构配位聚合物铁电体	195
8.4.3	三维骨架结构配位聚合物铁电体	200
8.5	展望	203
	参考文献	203

1 功能配位聚合物的设计、合成与结构表征

1.1 功能配位聚合物概述

配位聚合物(coordination polymers)这一概念最早出现在 20 世纪 60 年代^[1],是指由金属离子(as nodes or connectors)和有机配体(as linkers or spacers)通过配位键形成的无机-有机杂化聚合物,在空间上形成一维、二维或三维的无限扩展结构。近期文献广泛报道的 MOFs(metal-organic frameworks)、MOCNs(metal-organic coordination networks)和 MMCMs(microporous metal coordination materials)等都属于配位聚合物。配位聚合物兼有无机材料和有机材料的优点,合成方法多样,尤其是这类化合物可以通过调控构筑单元(building blocks)进行合理设计,从而实现对其结构和性能的调控。作为功能材料,在非均相催化、分子识别、气体吸附、离子交换、分子磁体、铁电材料、荧光材料、非线性光学材料等领域显示了诱人的应用前景^[2-50]。因此,这方面的研究成为 20 世纪 90 年代后期以来化学和材料科学中的研究热点。

1.1.1 功能配位聚合物的现状

通过 Web of Science 数据库,对近 10 年来该研究领域做一简要统计,以“配位聚合物”(coordination polymers)作为主题词进行检索,结果显示,2001~2011 年,国际刊物文章发表数量逐年快速增加。同一时期,这一领域文章的引用次数也呈快速增加的趋势(图 1-1)。由此表明“配位聚合物”是目前最为活跃的研究领域之一。

20 世纪 90 年代以后,随着单晶衍射技术的发展和计算机性能的提高与普及,单晶结构解析得到了空前的发展,大量结构新颖的配位聚合物被合成出来并进行了结构解析。因此,配位聚合物的研究初期,主要研究工作集中在合成与结构表征方面(约占发表论文总量的 2/3)。近几年来,其中一些结构独特的配位聚合物被发现具有十分有趣的化学物理性能,如非均相催化、气体存储与选择性吸附、磁性、荧光特性、铁电及非线性光学性质等,将具有这些特殊性质的配位聚合物统称为功能配位聚合物(functional coordination polymers, FCPs)。目前,功能配位聚合物已成为配位化学及功能材料的研究热点。近期,国际著名学术期刊 *Chemical*

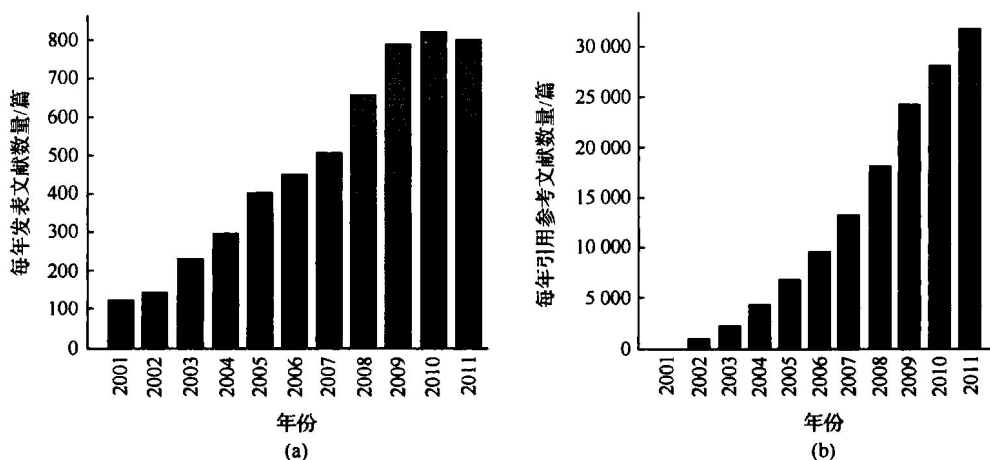


图 1-1 2001~2011 年配位聚合物相关文献的发表及引用情况柱状图

(a) 发表数量; (b) 引用数量

Society Reviews (Chem. Soc. Rev., 2009, 38; 5) 和 *Chemical Reviews (Chem. Rev.*, 2012, 112; 2) 分别以专辑形式报道了各种功能配位聚合物的研究进展。图 1-2 是配位聚合物与几种主要功能配位聚合物的文献数量对比图。

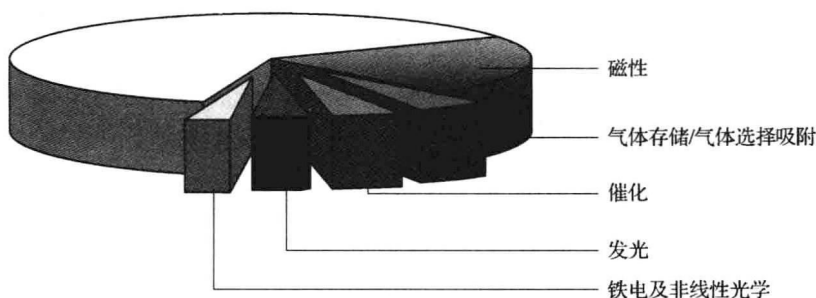


图 1-2 配位聚合物与几种主要功能配位聚合物的文献数量对比图

1.1.2 功能配位聚合物的分类

目前已合成、报道的配位聚合物成千上万、种类繁多、结构多样。经典配位化学中对配合物的分类方法已不能恰当地对其进行分类。鉴于此,基于以下两点的分类方法也许更能准确地对配位聚合物的分类进行把握:①按配位聚合物的结构进行分类;②按配位聚合物的性能进行分类。

1.1.2.1 按配位聚合物的结构进行分类

在结构上,通过金属离子与桥联配体配位连接,形成的配位聚合物有一维

(1D)链状结构、二维(2D)网状结构及三维(3D)骨架结构。由于配位聚合物具有高度有序的结构,借鉴无机沸石结构中的分子拓扑学方法,可对配位聚合物的结构进行描述。图 1-3 是上述三种配位聚合物的典型拓扑结构。其中,(a)是具有 zig-zag 或螺旋状结构的一维链状配位聚合物,(b)是梯状结构一维链;(c)和(d)是二维网状结构配位聚合物;(e)和(f)是三维骨架结构配位聚合物。

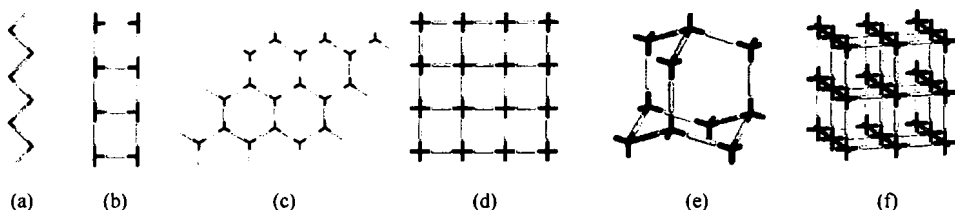


图 1-3 1D、2D、3D 三种配位聚合物的典型拓扑结构

上述所举实例是通过金属离子与桥联配体配位连接,形成配位聚合物。由于近年来人们对物质结构认识的深入及超分子化学的发展,低维(1D、2D)配位聚合物通过超分子组装,可进一步形成高维组装结构。

1.1.2.2 按配位聚合物的性能进行分类

从关注配位聚合物的性能出发,目前所涉及的最重要的类型有以下六类:磁功能配位聚合物(如单链磁体、自旋转换配位聚合物);催化功能配位聚合物;储氢功能配位聚合物;二阶非线性光学功能配位聚合物;MOFs 发光功能配位聚合物;铁电功能配位聚合物等。

磁功能配位聚合物:近 20 年来,通过配位键而构筑的分子磁体引起化学、物理、材料等诸多领域的关注。与传统的磁性材料相比,分子磁体材料的优势十分明显。第一,分子磁体的合成方法简单、条件温和,具有组成、结构的裁剪和调制性,可以对具有特定结构和性能的“分子预制件”进行组装,获得多核、高核分子,或各种低维形态的分子体系,以及具有三维结构的分子磁体。第二,基于分子磁体的可组装特性和易与模板、特定界面和表面进行复合的特性,容易实现功能的复合和增强。第三,分子磁体在形态上的易控性使之利于小型化和器件化,较易实现器件的功能性。在与分子基磁性相关的研究中,制备了含 s 和 p 电子的分子铁磁性材料^[51-53]、利用分子组装方法获得了永磁材料^[54]。正是由于制备条件温和、结构和性能可控,并且为磁化学的研究提供了丰富的研究对象和模型化合物,分子磁体材料成为新型功能材料的研究热点。在磁功能配位聚合物研究领域,近期研究热点主要集中在单链磁体和自旋转换配位聚合物方面。

单链磁体在显示出类似于宏观磁体特性(磁化强度的缓慢弛豫以及磁滞回线)

的同时,还显示出重要的量子效应。在理论上,这一体系使不同的理论——宏观和微观、经典和量子的理论——能够互相支持、互相验证,以便更好地理解分子磁学。而且在分子基纳米磁化学新的理论研究领域,成为解释量子效应和经典效应之间的桥梁^[19]。单链磁体体系揭示了量子力学行为是如何在宏观尺度上起作用,从而解释了宏观磁学行为的微观机制。在实际应用上,这一体系有可能实现分子基的信息存储和量子计算。

自旋转换现象是指八面体场中的 3d 过渡金属离子,其电子组态为 $3d^4 \sim 3d^7$ 时,在适当的配位场作用下,当晶体场分裂能 Δ 和电子成对能 P 的相对大小与 kT (k 为玻尔兹曼常量, T 为热力学温度)处于同一数量级,则在适当外界微扰下(如温度、压力和光辐射等),可能发生高自旋态(high spin, HS)与低自旋态(low spin, LS)的可逆转变,呈现双稳态。这种双稳态的存在为实现信息存储提供了条件。实际应用中,要求自旋转换材料满足以下三个基本条件:①转变温度 T 。在室温附近;②自旋转变行为必须是突跃式的,这样才会产生清晰准确的信息记忆;③自旋转变必须伴随滞后现象。这些基本条件的满足与配合物的结构密切相关,设计合成自旋转变配位聚合物是实现自旋转变材料可适用化的有效途径。

催化功能配位聚合物: 配位聚合物在非均相催化反应中的应用是一个新兴研究领域,并已取得了显著进展。该类催化剂构筑单元的设计多样性、可裁剪性,使催化剂对特定反应表现出高活性和良好的选择性。反应后通过简单过滤的方法即可将催化剂从产品中分离,重复使用后,活性或选择性降低很小。由于许多配位聚合物催化剂可培养单晶,其微观结构可通过 X 射线单晶解析等方法确定,这将有助于理解相关催化机理,从而为进一步设计更高活性/选择性的新型催化剂提供理论指导。

储氢功能配位聚合物: 金属-有机骨架结构(metal-organic frameworks, MOFs)化合物由于其多孔特性、巨大的比表面积及其组成、结构、性能的可设计性,为寻找新型储氢材料提供了巨大的机遇。相对于传统的多孔材料,如沸石或活性炭,微孔配位聚合物兼有无机材料和有机材料的优点,尤其是这类材料可以通过调控构筑单元的结构,得到特定性能的吸附储氢材料,从而实现定向设计及合成。自从 2003 年 Yaghi 课题组首次报道 MOFs 的储氢性能研究以来,大量的 MOFs 储氢材料被合成出来,MOFs 储氢材料的相关研究论文迅速增加。

二阶非线性光学功能配位聚合物: 二阶非线性光学(nonlinear optics, NLO)材料需满足的三个基本条件:①其宏观晶体属非中心对称的点群;②体系中存在潜在的电荷不对称因素,如 $D-\pi-A$ 体系、MLCT 体系等;③在激光工作波长范围的吸收尽可能小。配位聚合物构筑单元的可选择性及结构的可设计性和性能的可预测性,适于应用在新型二阶非线性光学材料的研究开发中。

MOFs 发光功能配位聚合物:具有 MOFs 结构的配位聚合物发光材料包括荧光(fluorescent)材料、磷光(phosphorescent)材料及闪烁(scintillating)材料。MOFs 配位聚合物的无机-有机杂化特性及其独特的孔道结构,赋予其发光特性的多样性,这在其他类型发光材料中是少见的。MOFs 发光配位聚合物特定的多孔结构及不同的发光机理,使其在生物检测、分子识别、离子探针、pH 传感器等方面具有巨大的应用前景。

铁电功能配位聚合物:所谓铁电效应,是指材料的晶体结构在不加外电场时就具有自发极化的现象,其自发极化的方向能够被外加电场反转或重新定向。金属-有机配合物铁电材料(MOCs)代表了一类基于分子水平的铁电体。与传统的无机陶瓷铁电材料,如钙钛矿化合物 BaTiO_3 (BT)、 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ (PZT) 相比,金属-有机配合物铁电材料因其组成多样、结构可控的特性,为寻找新型铁电材料提供了机遇。由于产生铁电相变与材料的晶体结构密切相关,从分子设计及晶体工程出发,可控制备金属-有机配位聚合物是获得铁电相变晶体的有效途径。

1.2 功能配位聚合物的结构设计

材料的性能与其结构密切相关,因此,要获得特定功能的配位聚合物,首先应从结构设计出发。20 世纪 90 年代,Robson 研究组^[55-62]及其他一些研究组^[46, 63-79]利用金属离子或金属簇(文献中称为 connectors/nodes,节点)和有机配体(文献中称为 linkers/spacers,间隔体)通过自组装的方法,设计合成了具有丰富拓扑结构的配位聚合物,从而为配位聚合物的设计合成奠定了基础。

金属离子和配体既是功能单元,又决定配位聚合物的拓扑结构。因此,功能配位聚合物的分子设计不仅需要正确选择好功能单元,而且需要控制这些单元之间的相互作用,以实现分子的定向排列和组装。

就功能配位聚合物而言,涉及的主要金属离子有过渡金属元素和镧系元素。图 1-4 是这些金属元素在周期表中的位置。不同金属元素所表现的配位数及配位构型有很大差异,这是造成配位聚合物拓扑结构极其丰富的原因之一。加之结构类型多样的有机配体,使配位聚合物的结构变得极为多样。此外,配位聚合物中的抗衡离子(无机阴离子)、溶剂分子(客体分子)有时也影响其结构。配位聚合物特定的拓扑结构、桥联配体结构及金属离子的固有特性,赋予了配位聚合物特定的性能。

在配位聚合物的构筑中,过渡金属离子或金属簇作为多功能节点(nodes),与桥联配体(连接体)进行连接。按照金属离子种类及其价态的不同,配位数为 2~6 (稀土离子配位数有时可达 10)。不同的配位数,决定了金属离子的配位构型,重

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
												Al					
		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn						
		Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In					
		Ln			W			Ir	Pt	Au	Hg						
		Ac															

La	Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
			U										

图 1-4 配位聚合物涉及的主要金属离子在周期表中的位置

要的配位构型有：线形、T 形、Y 形、四面体、平面正方形、八面体等。例如， Ag^{I} 、 Cd^{II} 具有 d^{10} 电子构型，前者配位数通常为 2，易形成线形配位聚合物；后者配位数通常为 6，与适当桥联配体组装，可以形成 1D、2D 或 3D 配位聚合物。

桥联配体(linkers/spacers)种类及结构多样，在决定配位聚合物结构中也具有重要意义。目前涉及的主要配体类型有：①无机阴离子（如 Cl^- 、 N_3^- 、 CN^- 、 SCN^- 、 $(\text{OH})^-$ 、 $[\text{M}(\text{CN})_x]^{n-}$ ）；②有机中性配体（如 4,4'-联吡啶、吡嗪、三氮唑、4,4'-二氰基联苯、二氧六环等）；③阴离子有机配体（如草酸、对苯二甲酸、均苯三甲酸、吡啶二羧酸、双氰胺等阴离子）；④阳离子有机配体。图 1-5 是配位聚合物设计合成中常见的配体类型。

金属离子的配位构型和桥联配体的结构对决定配位聚合物的结构具有同样重要的意义。图 1-6 是典型的不同的配位构型金属离子和桥联配体组装，形成多种拓扑结构配位聚合物的示意图。大量配位聚合物已经被文献报道，晶体结构数据库（剑桥晶体数据库，CCDC）已有大量结构数据积累。图 1-6 中，左上角的任一金属离子与右上角的任一配体都有可能进行组装，得到特定结构的配位聚合物。但总体来讲，准确预测配位聚合物的结构，有时尚有一定难度。即使对于给定金属离子及有机配体所组成的反应体系，由于反应条件或结晶条件不同，可能产生结构完全不同的配位聚合物。如何用这些构筑单元，合成预定结构的配位聚合物，目前仍是

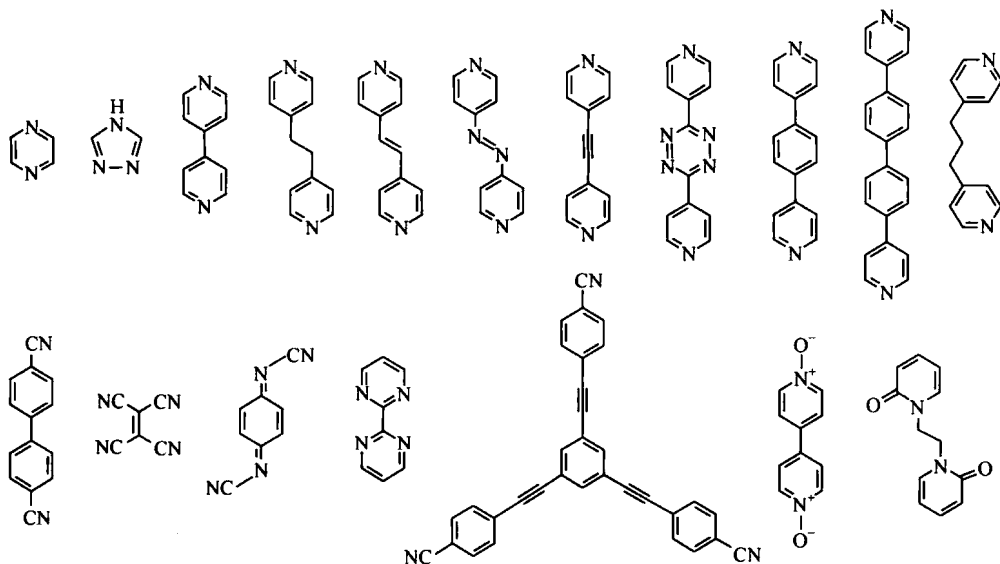
配合物晶体工程中的难题。例如,过渡金属盐的阴离子、溶剂、金属/配体物质的量比、水溶液 pH、反应温度、压力、浓度、体系离子强度等诸多因素都有可能影响到配位聚合物的结构。

卤素离子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^-)

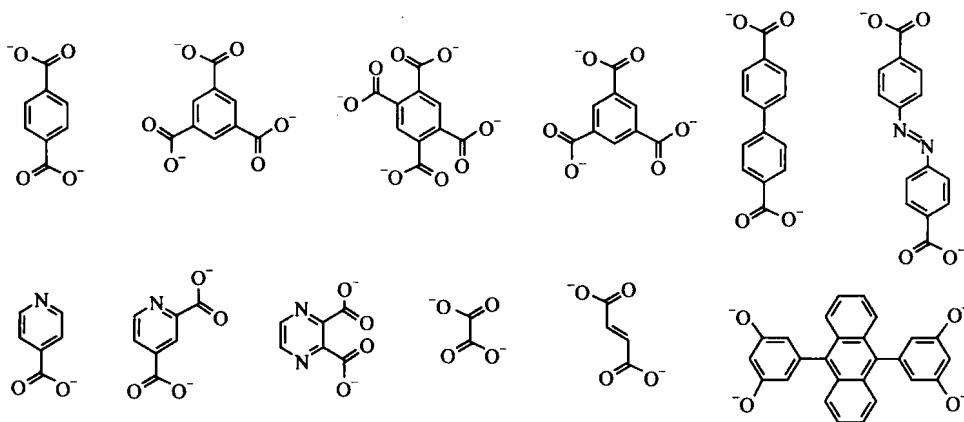
金属氰化物($[M(CN)_x]^{n-}$)

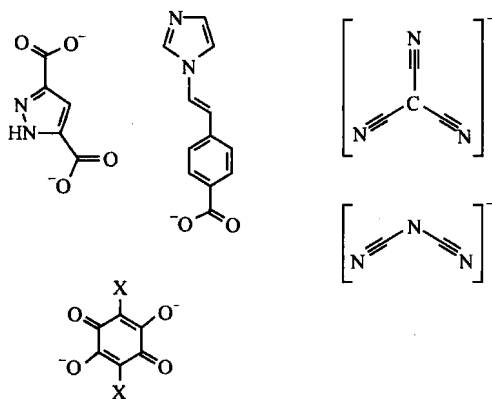
CN^- SCN^- N_3^-

(a) 无机配体

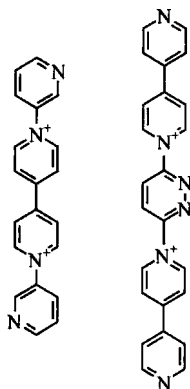


(b) 中性有机配体





(c) 阴离子有机配体



(d) 阳离子有机配体

图 1-5 配位聚合物设计合成中常见的配体类型

设计、合成反应的诸多因素对配位聚合物结构的影响极为复杂,通过各国化学家十多年的共同努力,目前一些具有共性的规律正在形成。《无机合成与制备化学》第二版(2009)上册第 11 章——由陈小明院士执笔完成的“配位聚合物的组装化学”,很好地总结了相关配位聚合物的结构设计与组装规律。鉴于此,在配位聚合物结构设计方面,本书不再赘述。本章重点从功能配位聚合物的性能出发,简要阐述如何进行相关性能设计。

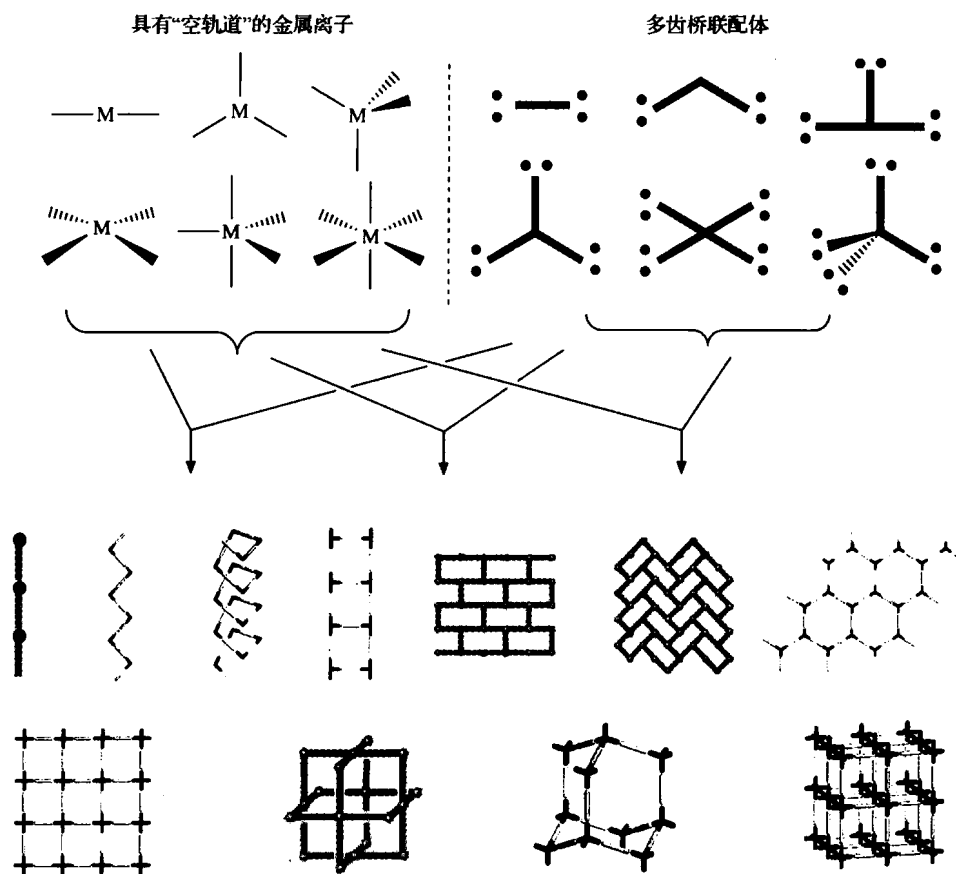


图 1-6 不同配位构型金属离子和桥联配体组装,形成多种拓扑结构配位聚合物的示意图

1.3 功能配位聚合物的性能设计

物质的组成、结构、性能密切相关。作为功能配位聚合物,要考虑问题的落脚点是其特定的“功能性”。下面对本书所涉及的若干功能配位聚合物的性能设计做概括说明。

1.3.1 磁功能配位聚合物的设计

物质的磁性来源于体系中自旋成单电子间的相互作用。因此,选择具有自旋成单电子的构筑单元(spin carriers, 自旋载体)是合成磁功能配位聚合物首先要考虑的问题。自旋载体的种类包括:①具有自旋成单电子的顺磁金属离子,如 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 等;②稳定的有机自