

CIGUANG GONGNENG PEIHEWU

磁光功能配合物

翟滨 著



黄河水利出版社

磁光功能配合物

翟滨 著

黄河水利出版社

· 郑州 ·

内 容 提 要

功能配合物是分子基材料研究最为活跃的领域之一。本书包括四章,首先概述了配位聚合物的发展与研究现状,设计与合成等方面的基础知识,重点介绍了作者近年来在配位聚合物发光材料、有机电致配合物发光材料、磁性配位聚合物等方面取得的研究成果。

本书为磁光功能配合物提供了较为全面系统的专业知识,可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

磁光功能配合物/翟滨著. —郑州:黄河水利出版社,
2017.6

ISBN 978 - 7 - 5509 - 1780 - 4

I. ①磁… II. ①翟… III. ①配位 - 聚合物 - 发光材料 -
研究 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 138183 号

组稿编辑:王路平 电话:0371-66022212 E-mail:hhsllwp@126.com

出版社:黄河水利出版社

网址:www.yrcp.com

地址:河南省郑州市顺河路黄委会综合楼 14 层 邮政编码:450003

发行单位:黄河水利出版社

发行部电话:0371-66026940、66020550、66028024、66027620(传真)

E-mail:hhsllcbs@126.com

承印单位:虎彩印艺股份有限公司

开本:890 mm × 1 240 mm 1/32

印张:5.875

字数:180 千字

版次:2017 年 6 月第 1 版

印次:2017 年 6 月第 1 次印刷

定价:20.00 元



前 言

配位化学已成为当代化学前沿领域之一,其内涵不断丰富,外延不断扩展。随着研究的深入,配位化学无论在广度上还是在深度上都得到了巨大的发展。配位化学在自身发展的过程中,不断地与其他学科相互融合渗透,如物理学、材料学、生命科学,并由此孕育出许多富有生命力的崭新的边缘学科。当前配位化学的研究热点主要集中在两个方面:以揭示金属离子和生命体系相互作用为研究内容的生物无机化学方面和以开发具有光、电、磁、超导、信息储存等特殊功能的新型材料为目的的功能配位化学方面。功能配合物材料由于展现出性质独特、结构多样化以及不寻常的光、电和磁学效应,在光学材料、传感材料、磁性材料、超导材料以及催化、药物缓释、气体储存和分离等诸多方面都有极好的应用前景,逐步成为一类新型的功能材料。

本书是作者近年来在功能配合物领域研究中所取得的部分成果。全书共分四章,第一章主要概述了功能配合物的发展与研究现状、设计与合成方法;第二章至第四章重点介绍了作者在磁光功能配合物方面取得的科研成果,内容涉及发光功能配位聚合物的合成及相关性质研究,有机电致配合物发光材料的设计、合成及发光性能研究,羧酸配体构筑的稀土配位聚合物及稀土-过渡金属混合金属配位聚合物的合成及磁性能研究。本书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。

由于作者水平有限,经验不足,加之时间仓促,书中还存在不少缺点甚至错误之处,希望使用本书的读者多多提出批评和修改意见。

作 者

2017年5月

目 录

前 言

第一章 配位聚合物概述	(1)
第一节 晶体工程与配位聚合物	(2)
第二节 配位聚合物的研究现状	(4)
第三节 羧酸类配位聚合物的研究进展	(9)
第四节 配位聚合物的合成方法	(12)
参考文献	(14)
第二章 配位聚合物发光材料	(18)
第一节 $2p-Ln-SO_4$ 配位聚合物的合成及性质研究	(18)
第二节 $Ln-SO_4$ 配位聚合物的合成及性质研究	(25)
第三节 $Eu-MOF$ 作为 Al^{3+} 荧光探针	(32)
参考文献	(39)
第三章 机电致配合物发光材料	(42)
第一节 基于可升华的阳离子铈配合物的高效黄绿光有机 发光二极管	(42)
第二节 非共轭双(吡啶-1-基)甲烷作为辅助配体的蓝 光阳离子铈配合物的合成、表征、光致发光和电致 发光性能	(56)
第三节 基于含环金属卡宾配体的黄色发光阳离子铈(Ⅲ) 配合物的溶液法制备的有机发光二极管	(70)
第四节 含噻二唑酰亚胺配体的铈配合物及其绿光有机发 光二极管性能研究	(83)
第五节 蓝光双核咪唑-蒽/茈衍生物的合成、光物理及电 致发光性能研究	(96)

第六节	溶液法制备的基于 2-(1 氢-吡唑-1-基)吡啶作辅助配体的蓝光阳离子铱(Ⅲ)配合物有机发光器件	(106)
参考文献		(118)
第四章	磁性配位聚合物	(128)
第一节	基于 2-亚甲基琥珀酸的镧系配位聚合物合成及其磁性能	(128)
第二节	基于亚氨基二乙酸的稀土过渡混金属配位聚合物的合成及其磁性能	(144)
参考文献		(177)

第一章 配位聚合物概述

19 世纪末 20 世纪初, Werner 创立了配位化学理论, 打破了之前共价理论和价键理论的局限, 建立了分子间新型相互作用的模型, 成为化学史上重要的里程碑。配位化学理论自创立以来, 一直是无机化学的重要研究方向, 随着研究的深入, 配位化学无论在广度上还是在深度上都得到了巨大的发展。配位化学在自身发展的过程中, 不断地与其他学科相互融合渗透, 如物理学、材料学、生命科学, 并由此孕育出许多富有生命力的崭新的边缘学科。在现代物质结构理论和近代物理实验方法的帮助下, 配位化学呈现出宏观和微观相结合, 并倾向于向微观层次深入的趋势。近二三十年来, 配位化学的研究热点主要集中在以揭示金属离子和生命体系相互作用为研究内容的生物无机化学方面和以开发新颖光学、电学和磁性、超导、信息存储等特殊功能的新型分子材料为主要目的的功能配位化学方面。

配位化学理论在其不断发展的过程中, 产生了一些突破性的成就, 其中最具有代表性的是 Lehn 教授通过对分子识别的研究, 找到了决定分子相互识别的结构因素, 创立了“超分子化学”, 近年来超分子配位化学和晶体工程的相关研究互相渗透, 已成为配位化学发展的主要领域。在晶体工程思想的指导下, 配位聚合物已经成为超分子化学发展的新阶段产物, 其展现出来的拓扑结构及潜在的应用价值受到化学家广泛的关注。在这种研究背景下, 本书开展的工作主要有:

(1) 超分子配位化合物的设计、结构及性质, 这一课题是近年来超分子配位化学和晶体工程新的研究热点;

(2) 金属配位聚合物的合成、结构、分子磁学和光学性质的研究, 这是本课题组近年来科研工作的进一步拓展和深入。

第一节 晶体工程与配位聚合物

一、超分子化学与晶体工程

超分子化学起源于对酶选择性结合底物分子和药物分子经选择性地结合于生物分子的某些部位,从而攻击病菌(或病毒)等生物化学现象的研究。20世纪30年代,在生物学研究中发现某些结构确定、配位饱和并且能够稳定存在的分子,通常能缔合成多分子聚集体并具有特定的生物功能,当时将这种分子聚集体称为“超分子”,但是并没有作为一个系统的领域进行深入的研究。1978年,法国科学家 Lehn 等超越主客体化学的研究范畴,在分子识别的研究中找到了决定分子相互识别的结构因素,首次提出了“超分子化学”这一概念。由于 Lehn J M、Pedersen C J、Cram D J 三位科学家在该领域所做出的杰出贡献,他们共同获得了1987年诺贝尔化学奖。此后各国科学家纷纷开展了超分子及相关领域的研究,使得超分子化学成为当前化学中最为活跃的前沿研究领域之一。

超分子化学是分子以上层次的化学,超分子的形成要求主客体之间存在高度的匹配性和适应性,不仅要求分子的空间构型相适应,还要求其在对称性和能量上的匹配,由此导致超分子形成的高度识别能力(分子识别, molecular recognition)是超分子形成的基本规则。超分子体系广泛存在于各种体系中,大多数的生命过程,如生物酶的专一性就是由于其与底物通过分子识别相结合,生命繁衍中的“遗传密码”的翻译和转录也是由于超分子体系中存在的分子识别作用。在材料科学领域,新材料(如非线性光学材料、超导材料、分子基磁体等)的开发和应用不仅要考虑构成体系的分子单元本身的性质,更要研究分子的自组装方式以及各种弱相互作用的协同性对物质性质的影响。因此,研究超分子化学对揭示生命奥秘、开发新材料和新技术等方面均具有重要的意义。超分子化学在与材料科学、生命科学、信息科学、纳米科学与技术等其他学科的交叉融合中,已发展成了超分子科学,被认为是 21

世纪新概念和高新技术的重要源头之一。

近年来,晶体工程成为超分子化学新的研究热点,晶体工程通常定义为:根据分子间的相互作用堆积分子,将超分子化学原理、方法以及控制分子间作用的谋略用于晶体,通过控制构筑单元间相互作用的类型、强度及几何性质以获取具有预期结构和特定的物理性质和化学性质的晶体。晶体工程的目的是按照分子识别的原则进行超分子的自组装,在满足结构适应和能量匹配的条件下,优化分子间不同强度的、定向的和与距离有关的各种相互作用,从而使分子组间的功能得到多方面的配合,改良目标化合物的性质。晶体工程的研究重点在于了解分子间相互作用以及分子在晶体中的取向。这些分子间相互作用主要是静电引力、氢键、弱配位键、 $\pi-\pi$ 相互作用、范德华力、疏水作用等弱相互作用。在晶体的形成过程中,各种强度和取向间的相互作用共同作用,从而对固体材料的性能起到重要的影响。因此,研究这些相互作用的内在联系以及规律,从而实现对分子排列的有效控制进而获得预期结构和性能的材料已经成为当前具有挑战性的工作。

在这些相互作用中,目前研究较多的是氢键和 $\pi-\pi$ 相互作用。氢键广泛地存在于超分子体系中,它的存在可以降低分子体系能量,从而稳定体系结构。氢键具有方向性、可预见性,属于长程作用力,是构筑超分子化合物的重要基础。通过氢键可以构筑具有新颖结构的超分子配位化合物,同时氢键的存在对体系的性质有很大的影响。因此,化学家对其研究的兴趣日益增加,据不完全统计,近两年在《美国化学会志》发表的有关氢键的文章就有 100 多篇,这也从某个方面印证了其重要性。

$\pi-\pi$ 堆积作用是指含有 π 体系的分子间的相互作用,最常见的 $\pi-\pi$ 堆积作用是芳环间的相互作用。堆积的方向分为面对面(face to face)和边对面(edge to face)两种,堆积的方向取决于受体和底物中相关平面静电作用的强弱,静电作用强时,采取面对面的堆积方式,反之则堆积方向为边对面。通过分子间的 $\pi-\pi$ 堆积作用可以进一步提高分子的稳定性,同时可能形成具有独特结构的超分子配位化合物。通过氢键和 $\pi-\pi$ 堆积作用将分子或离子组装成更高维度的分子聚集体

成为超分子化学和晶体工程的重要研究内容。

二、配位聚合物

1989年,Robson教授首次提出了配位聚合物的概念。配位聚合物是由金属离子和有机配体以配位键自组装的方式而形成的具有一维、二维或三维结构的聚合物。配位聚合物溶解度小,又很难获得好的晶体,因而制约了其发展。近年来,随着合成技术特别是水热(溶剂热)和表征技术的发展,配位聚合物的研究取得了较大的进展。配位聚合物的合成涉及很多方面,包括选择金属离子的配位构型、设计配体的配位结构以及反应条件等。由于金属离子多变的配位构型和配体丰富的配位模式,而反应条件的微小变化也会对配位聚合物的结构和性能产生重大的影响,因此配位聚合物呈现出多种多样的结构形式和独特的光、电、磁性质。目前,配位聚合物研究的重点是合成具有新颖结构的配位聚合物,分析其结构特点,研究其结构和功能的关系,并最终实现其功能化。配位聚合物因其所展现出来的拓扑结构及其在选择性催化、分子识别、生物传导材料、光电材料、磁性材料、芯片开发等领域潜在的应用价值而得到广泛的关注。

第二节 配位聚合物的研究现状

自Robson教授提出配位聚合物的概念以来,人们对其研究的兴趣日益浓厚。国外有不少著名的学者如法国的Lehn、Kahn,美国的Stang、Yaghi、Zawarokto,澳大利亚的Robson,日本的Fujita,韩国的Jung等研究小组在各个领域开展了广泛而深入的研究。国内许多研究机构也陆续开展了配位聚合物的研究并取得了较好的成果,我们课题小组也在这方面取得了一些成绩。下面根据配位聚合物空间结构的不同,从一维、二维、三维三个方面对其研究情况进行介绍。

一、一维配位聚合物

一维配位聚合物的构型主要有直线型、之字链型、双链型、螺旋型、

梯子型等。一维配位聚合物中,金属离子中心与配体交替排列,其比例按照 1:1 的方式构成聚合物的重复单元。构筑直线型聚合物的一般是刚性配体,如 4,4'-联吡啶、2,2'-联吡啶、吡嗪等,而中心离子主要是 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^{+} 等过渡金属离子。将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与吡嗪 (pyz) 在丙酮溶液中加热后静置得到配合物 $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pyz})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, 配合物呈现吡嗪分子与 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4$ 单元交替出现的直线型一维链结构。中心离子的六配位构型和配体的对称性是配合物采取这种排列方式的主要原因。Carlucci 按照 1:1 的比例使 AgBF_4 与吡嗪在乙醇溶剂中反应得到了一维配位聚合物。中山大学陈小明教授使用 4,4'-联吡啶与 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在水溶液中反应得到了线型分子聚合物 $[\text{Cu}(4,4' - \text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2]$, 而这些线型分子又通过 H_2O 、 ClO_4^- 和游离的 4,4'-bpy 形成的氢键连接成三维结构,同时该聚合物显示了良好的磁性。Fromm 报道了使用柔性配体 1,2-dis(4-pyridyl)ethane 得到的一维直线型配合物 $\{[\text{Mn}(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_{10})(\text{NCS})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\}_n$ 。尽管一维直线型聚合物的设计看似简单,但是在晶体结构形成的过程中还存在其他作用力的影响,因此最终的目标产物可能发生结构的变化。Janiak 曾经报道过两个由对苯二甲酸构筑的一维聚合物,其中心离子分别是 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} , 尽管其结构相似,但是由于中心离子的配位构型不同,其结构不同。 Cu^{2+} 与羧基是单齿配位的,两个 NH_3 分子处于中心离子的两侧,其结构沿一维方向延伸形成直线型配合物。而羧基与 Cd^{2+} 是双齿配位的,两个 NH_3 分子处于中心离子的一侧,羧酸处于另一侧,最终聚合物形成一维之字链结构。

配体分子的空间构型对于一维之字链结构的形成能产生诱导效应。比较由 pyrazine (pyz) 和 pyrimidine (pym) 与结构单元 $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 构筑的配合物结构可以看出,由于 pyz 与 pym 配体环上 N 原子的相对位置不同,两个配合物分别是直线型和之字链型。配合物 $[\text{Cd}(\text{BDC})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 是由直线型配体对苯二甲酸 (BDC) 与 1,10-邻菲罗啉、 Cd^{2+} 形成的一维之字链结构的配合物,在一维之字链结构形成的过程中,1,10-邻菲罗啉占据金属的两个配位点,使得 BDC 只能形成之字链型排列。我们课题组也曾报道过以芳香羧酸为

桥联配体,辅以多吡唑甲烷为端基配体而构筑的一维之字链配位聚合物,在配合物的形成过程中,刚性羧酸配体的骨架结构对配合物的形成起到了重要的作用,避免了多吡唑甲烷的螯合使得之字链结构得以无限延伸。使用长的弯曲配体或柔性配体容易得到之字链结构的配合物。配位聚合物 $\{[\text{Cu}(\text{dtmp})(\text{DMF})\text{Cl}_2] \cdot \text{DMF}\}_n$ 由 CuCl_2 与柔性配体 dtmp (1,6-di(trizole-1-yl-methyl)-4-methylphenol)在 DMF 溶液中获得,该配合物呈现之字链结构, Cu^{2+} 的五配位构型由两个来自不同配体的氮原子、两个端基 Cl^- 和一个来自 DMF 的氧原子构成。

由双齿非对称配体 2,3-pyridine dicarboxylic acid (2,3-pydcH₂) 构筑的聚合物 $\{[\text{Cu}(2,3\text{-pydcH})_2]\}_n$ 为双链结构。双链结构配合物 $[\text{Zn}(\text{SCN})_2(4\text{pds})_2(\text{dmf})_2]_n$ (4pds=4,4'-dipyridyl disulfide)由配合物在不同的溶剂中重结晶获得。其基本重复单元是 Zn_2L_2 环, Zn^{2+} 是六配位的,赤道平面由来自四个不同配体的氮原子所占据,而轴向位置由抗衡离子或溶剂分子占据。因为配体 4pds 存在对映异构体,所以由该配体获得系列 Zn^{2+} 配合物显示出手性或非手性的特征。

一维结构聚合物还包括梯形配合物。呈“T”形结构的聚合物 $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)]$ 中, Ag^+ 通过 4,4'-bpy 形成一维链结构,链与链之间通过 $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 键形成三维孔洞聚合物。梯形分子链 $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{OAC})_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ 中,首先两个乙酸根以桥联和单齿配位的方式将两个 Cu^{2+} 连接成双核单元,4,4'-bpy 将双核单元连接成一维梯形链。另外,链与链间可通过氢键连接成为三维超分子结构。

常见的螺旋链有单螺旋、双螺旋以及三螺旋链,单螺旋链可以通过氢键或 $\pi-\pi$ 堆积作用形成双螺旋链或三螺旋链。Newkome 采用均苯三甲酸与联三吡啶反应构筑了螺旋结构,结构中均苯三甲酸的两个羧基参与配位,将 $[\text{Cu}(\text{terpyridine})]^{2+}$ 单元连接成螺旋结构,未配位的羧基形成的氢键将螺旋链连接成三维超分子结构。

二、二维配位聚合物

常见的二维配位聚合物结构有方格型、蜂巢型、砖墙型、鲐骨型等。正方形格子是最简单的二维网络结构。在这类配合物中,中心离

子与配体的比例通常是 1:2, 中心离子与四个不同的配体分子连接构成其基本重复单元, 重复单元向二维方向延伸构成方格结构。配体 1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene (bix) 与 Mn^{2+} 配位形成完美的正方形格子结构。 Mn^{2+} 处于八面体配位环境中, 其赤道平面由四个配体分子的氮原子占据, 轴向位置由抗衡离子(叠氮或双氰胺)占据。Carlucci 按照 1:2 的比例使 AgBF_4 与吡嗪(pyraz)在乙醇溶剂中反应得到了二维网状配位聚合物 $[\text{Ag}_2(\text{pyz})_3](\text{BF}_4)_2$ 。配位聚合物 $[\text{Co}(\text{NDA})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{NDA} = 1,4\text{-naphthalenedicarboxylate}$; $\text{bpy} = 4,4'\text{-bipyridine}$) 中, Ni^{2+} 为六配位的, 处于八面体配位环境中, 赤道平面由两个羧酸单齿配位的氧原子和两个联吡啶配体的氮原子占据, 轴向位置由两个配位水分子占据。由 NDA 和 4,4'-bpy 连接构筑成了配合物的二维方格结构, 配合物中存在 $11.25 \text{ \AA} \times 11.38 \text{ \AA}$ 的方形孔洞。

如果中心离子与三个配体分子连接形成围绕中心离子的“T”形结构单元, 向二维方向延伸可以形成蜂巢型、砖墙型、鲐骨型结构二维聚合物。配合物中金属离子与配体的比例通常是 1:1.5。对这类化合物研究较多的是 Necas 研究小组, 他们曾经报道由配体 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{PH}_2$ (dppeo₂) 与稀土离子构筑的系列配合物。要想得到“T”形结构单元, 必须使用强配位抗衡离子(如卤离子、硝酸根或其他端基配体)来阻断中心离子的某些配位位置。还有一种包含“T”形中心离子结构单元的二维网络是双层结构。配合物 $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1.5\text{CH}_3\text{OH}\}_n$ 中 Cu^{2+} 处于四个氮原子构成的赤道平面的中心, 与中心离子配位的四个联吡啶配体中三个是双单齿配位, 一个是单单齿配位。轴向位置由配位水分子占据, 配合物中金属与配体的比例是 1:2.5。

三、三维配位聚合物

人们对三维配位聚合物的研究兴趣来自于其迷人的结构和独特的性质, 随着合成技术的发展和试验数据以及经验的积累, 该类配合物的研究进展迅速。目前, 该类配合物研究的重点是选择和设计合适的有

机配体与金属离子配位,从而得到新颖结构和特定性能的配合物。三维配位聚合物的空间构型包括金刚石结构、八面体结构以及其他的类八面体结构。

金刚石结构是目前被人们所熟知的三维网络之一。以 Cd^{2+} 为节点,偶氮联苯二酸为连接构筑的三维网络就是金刚石型, Cd^{2+} 是八配位的,连接四个双齿配位的羧酸配体,值得注意的是,配合物中存在 Cd^{2+} 平均距离为 $15 \text{ \AA}$ 的孔洞。通过改变配体的尺寸,可以调节三维孔道的大小。美国的 Yaghi 等在这一领域做出了重要的工作。例如,他们在《Nature》上报道的化合物 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3(\text{DMF})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ (bdc = 对苯二甲酸),其中 Zn 通过羧基基团聚合成四核亚单元,又通过对苯二甲酸桥联形成三维大孔材料;而改变配体的长度,还可形成尺寸更大的三维孔材料。当孔洞比较大时,常常出现结构互穿的现象,结构的互穿使得聚合物的骨架致密,因而难以得到低密度孔材料。但是近期的研究表明,此类化合物具有潜在的应用价值,如可以作为分子传感器或分子开关的结构基础。金刚石构型的三维聚合物数目众多,但有时由于节点配位构型使其网络结构会发生扭曲。

八面体网络的原型是铁-氰基配合物。如 Berlin 绿 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ 、普鲁士蓝 $[\text{KFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ 和 Turnbull 蓝 $[\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ 等,这些都表明铁阳离子在与线性 CN 配体配位时具有八面体构型。由于空间位阻的原因,处于八面体构型中心的离子很难连接六个配体分子,其轴向位置一般由水分子、其他溶剂分子或抗衡离子占据,因而容易形成低维聚合物。如果使用两种不同的配体与中心离子配位,使其中一种配体占据其轴向位置可以有效地避免这种情况。配合物 $\{[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ 就是采用这种方式获得的, Cu^{2+} 连接四个配体分子构成平面格子结构,由于 SiF_6^{2-} 配位能力比 H_2O 强而占据了八面体构型的轴向位置,从而将平面格子结构连接成八面体三维结构。聚合物中存在由未配位的水分子占据的孔道,由于孔道受到 bpy 的阻碍,不能发生互穿,在移除水分子以后其孔道结构没有坍塌。

其他三维网络结构目前已经报道的包括 NbO^- 、 ThSi^{2-} 、 PtS^- 、

SrS^{2-} 等,这些类型的配位聚合物均显示了很好的稳定性,配合物中一般存在由未配位的溶剂分子填充或相似的网络结构穿插的孔洞,在此不再赘述。

第三节 羧酸类配位聚合物的研究进展

羧酸衍生物是构筑配位聚合物的重要配体。羧基能以灵活多样的配位方式与金属离子形成牢固的配位键,羧基带有一个负电荷,并且有两个可以与金属离子配位的氧原子,能以桥联或螯合的方式与金属离子配位,从而得到形式多样的配位结构。羧基不仅能以多种方式和金属离子键合(见图 1-1),还可以与金属离子组合形成多核的金属二级构筑单元(Secondary Building Unit, 简称 SBU),进而形成丰富多样的配位聚合物网络结构。羧酸的羧基不仅可以作为氢键受体,也可以作为氢键给体,形成广泛的氢键,对于稳定体系的结构和优化体系的性能都起到了重要的作用。羧酸根据羧基的数目可以分为单羧酸、多羧酸(包括双羧酸),下面对其进行简单的介绍。

一、单羧酸配位聚合物

最简单的单羧酸为甲酸,甲酸有较小的空间位阻,两个氧原子有多变的配位方式。北京大学王哲明用甲酸为配体得到了 $\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6$ 的三维配位聚合物。该配合物有很好的热稳定性和灵活的开放型骨架结构,可以容纳不同的溶剂分子作为客体分子,同时该化合物还表现出长程磁有序。烟酸、异烟酸及其衍生物是目前研究较多的含氮单酸配体,使用这类配体合成了多种二维和三维具有新颖结构的配位聚合物。由于这类配体大多是非对称的,所以用它们合成的多数配位聚合物具有二阶非线性光学性质。在这方面 Lin 等做了大量的工作,他们用吡啶腈、醛或酯等合成了多种二维和三维的具有独特结构的配位聚合物。美国学者用异烟酸与不同的稀土盐在水热条件下反应,得到了两种不同结构的一维链状结构。最近我国学者用异烟酸与稀土氧化物及氯化铜反应,合成了罕见的同时含有纳米稀土簇和铜簇的三维配位聚合物。

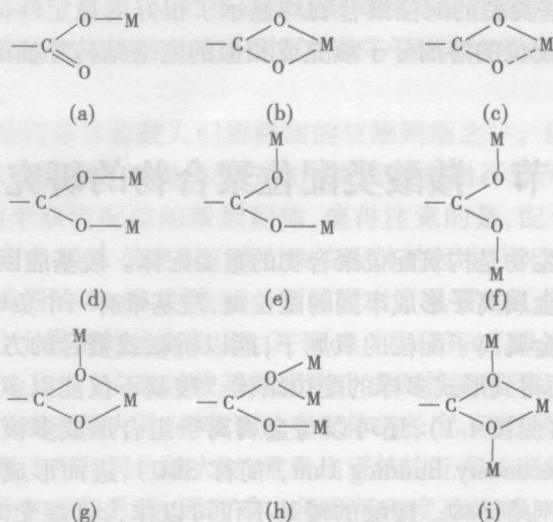


图 1-1 羧基的配位方式

二、多羧酸配位聚合物

最简单的二元羧酸类配体是草酸。草酸作为刚性的二齿配体可以通过桥联金属中心形成扩展的结构。二维蜂巢形结构是草酸类化合物最常具有的结构。这种结构通常具有较大的孔道。具有优良配位能力和完美几何对称性的对苯二甲酸配体经常用于多维配位聚合物的设计和构筑。美国学者 Yaghi 研究发现,利用刚性羧酸桥联配体,通过改变配体的尺度可以构筑具有不同大小孔道的热稳定性良好的配位聚合物。 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3(\text{DMF})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ 中, Zn^{2+} 通过羧基聚合成四核二级构筑单元(SBU),又通过 bdc 配体将其连接成为三维大孔洞聚合物,并对其进行吸附、脱附等方面的研究,结果表明,改变配体的长度,可以有效对孔洞的大小进行调节。bdc 与铽盐在三乙胺调节酸度的情况下,通过水热反应形成三维化合物 $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$, 铽离子上有配位水。该化合物并未呈现出规则的孔洞结构,但是当把铽离子上的配位水在加热条件下移走后,变成了化合物 $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3]_n$, 该化合物仍保持

三维网状结构,并且拥有规则的一维隧道结构,能够吸附 NH_3 分子。

一些具有柔性的脂肪二酸与金属离子形成的配合物也是非常有个性的。常见的此类配体有丙二酸、丁二酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、戊二酸、己二酸等,这类配体也包含多个配位点,可以以多种方式与金属离子配位,而且能够随着配位环境的改变来调节自身形状。Zheng 等以丙二酸与 4,4'-bpy 混配得到了系列配位聚合物,如 $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)] \cdot 0.5\text{bpy}$ 中 Mn^{2+} 由丁二酸通过三齿配位的方式连接成二维网状结构,4,4'-bpy 将二维结构进一步连接成三维结构,而游离的 4,4'-bpy 作为客体分子填充在框架孔洞中。法国学者 Michaelides 用己二酸与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 合成三维聚合物 $\{[\text{La}_2(\text{ad})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$,该配合物呈现出稀土聚合物中较罕见的规则的孔洞。英国学者 Bowden 等使用丁二酸得到了系列三维 Zn 聚合物。Cheetham 等报道了由镍氧多面体和丁二酸组成的杂化材料 $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 。在羧酸与过渡金属形成的配合物中,这个化合物是第一个含有三维的 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 的化合物。最近 Lill 小组报道了水热条件下合成的三个 Pr-adipate 化合物,其结构呈现出二维、三维的变化,而且由于客体分子的模板效应使得配合物呈现出截然不同的框架结构。

吡啶二酸是广泛被用来构筑配位聚合物的含氮类二酸配体。这类配体由于同时具有不同功能的配位原子 N 和 O,因此可以结合不同的金属离子,是构筑异金属配位聚合物的优良配体。洪茂椿等利用吡啶-2,4-二甲酸和金属铜离子反应先合成“配合物配体”(metal complexligand),再用这个“配合物配体”与稀土反应合成了 $[\text{Gd}_2\text{Cu}_3(\text{pydc})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\{[\text{Gd}_4\text{Cu}_2(\text{pydc})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (pydc = pyridine-2,4-dicarboxylate)。法国学者 Cabarrecq 用 2,6-吡啶二甲酸作为配体,在 200 °C 的水热条件下,合成了 La 和 Ce 的三维聚合物;印度学者 Bharadwaj 最近用同样的酸与稀土盐,在 180 °C 水热条件下,得到了一维链状 Pr 和 Ce 的化合物。值得一提的是,我们课题组的赵斌博士也开展了此方面的研究,并取得了丰硕的成果。以 2,6-吡啶二甲酸作为配体,成功地设计合成了一系列 Ln-Mn 配位聚合物,