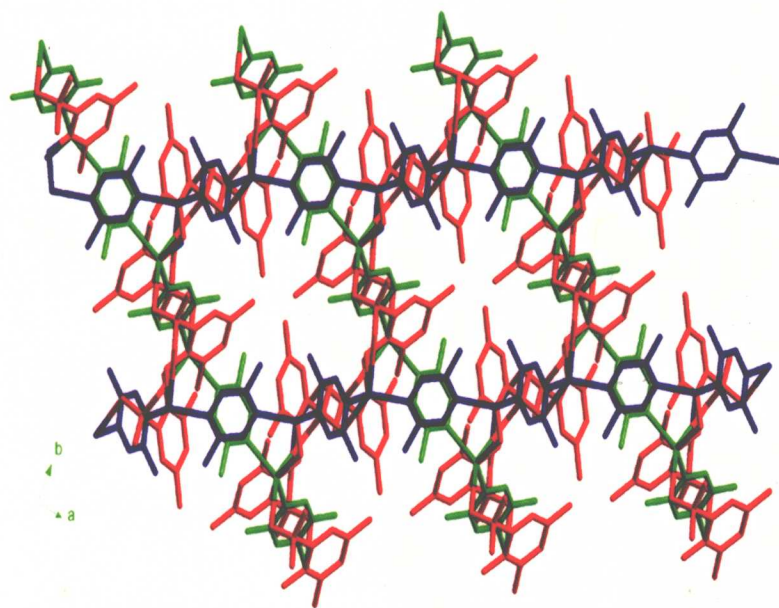


刘海燕 / 著

磺酸银配位聚合物

—合成、结构与性质研究



東北林業大學出版社

磺酸银配位聚合物

—— 合成、结构与性质研究

刘海燕 著

东北林业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

磺酸银配位聚合物—合成、结构与性质研究/刘海燕著. —哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2009. 11

ISBN 978-7-81131-558-5

I. 磺… II. 刘… III. 银化合物—研究 IV. O614.122

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 188382 号

责任编辑: 戴 千

封面设计: 彭 宇



NEFUP

磺酸银配位聚合物—合成、结构与性质研究

Huangsuanyin Peiwei Juhewu—Hecheng Jiegou Yu Xingzhi Yanjiu

刘海燕 著

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路 26 号)

哈尔滨市工大节能印刷厂印装

开本 787 × 1092 1/16 印张 9 字数 202 千字

2009 年 11 月第 1 版 2009 年 11 月第 1 次印刷

印数 1—1 000 册

ISBN 978-7-81131-558-5

定价: 20.00 元

前言

21 世纪的配位化学正处于现代化学的中心地位, 它的研究内容涉及无机、物化、有机、固态化学及材料化学等诸多学科领域, 已成为当今化学研究的热点之一。从 20 世纪 90 年代初期开始, 配位聚合物方面的研究逐年增多, 当前通过配位键、氢键和其他分子间弱的作用力进行超分子聚合物的自组装已经成为无机化学一个非常活跃的研究领域。配位聚合物(coordination polymers)通常是指小分子配体与金属离子通过自组装过程形成的具有周期性网络结构的金属有机骨架晶体材料。它们结合了复合高分子和配位化合物两者的特性, 表现出其独特的性质。对这些新型体系结构和性能的研究不仅能开拓化学发展的新局面, 促进相关学科的交叉融合, 而且将进一步拓展其在电、光、磁、催化及生物等诸多领域中的广阔应用前景。

在众多的功能配位聚合物的研究领域中, 与羧酸盐和膦酸盐相比, 对磺酸类配位聚合物的报道相对较少。可见 RSO_3^- 的配位性质还没有得到人们的系统研究。最近报道的几例具有吸附和催化性质的金属磺酸化合物, 表明磺酸化合物可以具有与金属膦酸类似的结构和功能, 而且磺酸基团可以用一个、两个或所有的三个氧原子与金属配位, 其配位方式多样并具有灵活性和可修饰性。特别磺酸银配合物通常具有变化的配位模式、有趣的无机-有机层状结构、选择和吸附客体分子等性质, 已经引起了当今化学工作者的很大关注。

本人致力于磺酸类配位聚合物领域的研究工作, 在本书中介绍了 21 种磺酸银类配位聚合物的合成、结构及其荧光性质的研究。通过对其合成规律的总结, 不但丰富了磺酸类配位聚合物化学, 也可以为给定的金属离子或配体等分子建筑块的取向和立体化学的组装规律提供一些理论依据。我相信对含氮配体与磺酸银形成的配位聚合物的进一步研究, 在丰富和发展配位聚合物的合成化学和结构化学的同时, 也为配位聚合物的晶体工程学积累了一些有意义的实验事实。并以期发现具有新颖拓扑结构、多孔材料、催化、主客体化学、非线性光学等领域具有潜在的应用前景的配位聚合物。

在撰写本书期间，得到了我的导师东北师范大学马建方教授的支持和指导，对此，作者在此表示衷心感谢。同时广泛地参阅并引用了国内外有关著作、论文及研究成果。在此，我们对上述有关作者表示衷心的感谢。

鉴于作者学识水平所限，时间仓促，书中不妥和错误之处，敬请读者批评指正。

刘 海 燕

2009. 7

目 录

1	引 言	1
1.1	配位化学概述	1
1.2	我国配位化学的发展	1
1.3	功能配位聚合物概述	2
1.4	多功能配位聚合物的应用	14
2	磺酸银配位聚合物的研究现状	29
2.1	磺酸银配位聚合物	29
2.2	含中性配体的磺酸银配位聚合物	31
3	3-氨基-4-甲基-苯磺酸银系列配合物的合成与结构研究	35
3.1	前言	35
3.2	化合物 1—5 的晶体合成	36
3.3	化合物 1—5 的晶体结构	37
3.4	化合物 1—5 的结构讨论	47
4	2-氨基-3, 5-二甲基苯磺酸银系列配合物合成与结构研究	59
4.1	前言	59
4.2	化合物 6—10 的晶体合成	60
4.3	化合物 6—10 的晶体结构	61
4.4	化合物 6—10 的结构讨论	68
5	化合物 1—10 的结构讨论与荧光性质研究	80
5.1	化合物 1—10 的结构讨论	80
5.2	化合物 1—10 的荧光性质研究	83
6	6-氨基-1-萘磺酸银系列配合物的合成与结构研究	86
6.1	引言	86
6.2	化合物 11—16 的晶体合成	87
6.3	化合物 11—16 的晶体结构	88
6.4	化合物 11—16 的结构讨论	97
7	对氨基苯磺酸银系列配合物的合成与结构研究	111
7.1	前言	111
7.2	化合物 17—21 的晶体合成	111
7.3	化合物 17—21 的晶体结构	112
7.4	化合物 17—21 的结构讨论	118
8	化合物 11—21 的结构讨论与荧光性质研究	129
8.1	化合物 11—21 的结构讨论	129
8.2	化合物 11—21 的荧光性质研究	132
8.3	结论	134

1 引 言

1.1 配位化学概述

配位化学是在无机化学基础上发展起来的一门学科，它所研究的主要对象为配位化合物（Coordination compounds，简称配合物）。经典的配位化学集中研究以金属阳离子受体为中心和以含 N、O、S、P 等为给体原子的配体而形成的所谓“Werner 配合物”。自 Werner 创立配位化学以来，配位化学很快就成为无机化学的一个主要研究方向。自 1951 年 Pauson 对二茂铁的合成打破了传统无机和有机化合物的界限，从而开始了无机化学的复兴。配合物以其花样繁多的价键形式和空间结构在化学键理论发展中，及其与物理化学、有机化学、生物化学、固体化学和环境科学的相互渗透中，使配位化学成为众多学科的交叉点。在配合物的应用方面，传统应用继续发展，例如：金属簇合物作为均相催化剂，在能源开发中 Cl 化学和 O_2 、 N_2 、 H_2 、 NO 、 CO 、 CS 、 CO_2 、 SO_2 及烯烃等小分子的活化，螯合物稳定性差异在湿法冶金和元素分析、分离中的应用等。随着高新技术的日益发展，具有特殊物理、化学和生物化学功能的配合物在国际上得到蓬勃的发展。特别是结合到材料科学、光电技术、激光能源、生物技术等分子光电功能材料近来受到广泛重视。

现代配合物的合成主要涉及金属有机化合物、金属簇化合物、大环多聚配合物、纳米孔洞配聚物、螺旋配聚物、含氮杂环类配体的配位聚合物、羧酸类配位聚合物、磷酸类配位聚合物及磺酸类配位聚合物等。具有纳米孔洞的配聚物超分子在材料中显示了诱人的应用前景而将成为 21 世纪化学和材料学科中最为活跃的研究领域之一。近几年来，配位化学家通过有机桥联配体与金属离子自组装成具有纳米孔洞的零维、一维、二维、三维配聚物超分子。例如，澳大利亚的 Robson 合成了配位聚合物 $\{\text{Zn}(\text{CN})(\text{NO}_3)(\text{tpt})_{2/3}\} \cdot 3/4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 3/4\text{CH}_3\text{OH}\}_n$ ， $[\text{Cu}_{12}(\text{tapp})_8]$ ($\text{tapp} = 2, 4, 6\text{-triazophenyl-1, 3, 5-trihydroxybenzene}$) 等，日本的 Fujita 采用芳香环平面多齿吡啶配体 tpt ($\text{tpt} = 2, 4, 6\text{-tripiridyl-1, 3, 5-triazine}$) 合成并表征了超分子聚合物 $[\text{Pd}_6(\text{tpt})_4(\text{en})_6](\text{NO}_3)_{12}$ ，洪茂椿等人合成了含有机硫和氮的金属超分子笼子 $[\text{Ni}_6(\text{tpst})_8\text{Cl}_{12}]$ ，这些配位聚合物均可容纳多种离子和分子，在选择性催化、分子识别、可逆性主客体分子（离子）交换、超高纯度分离和微孔器件等材料中都有广泛的应用前景，陆续发现配合物的良好催化作用在有机合成、高分子合成中发挥了极大作用。

1.2 我国配位化学的发展

我国配位化学的研究在解放前几属空白。解放后，随着国家经济建设的发展，仅在个别重点高等院校几科研单位开展了这方面的科研工作。20 世纪 60 年代中期以前，主要工作集中在简单配合物的合成、性质、结构及其应用方面的研究；特别是在溶液配合物的平衡理论、混合和多核配合物的稳定性、取代动力学、过渡金属配位催化、稀土和 W、Mo 等我国丰产元素的分离提纯以及配位场理论的研究。除了个别方面的研究外，总体来说与国际水平差距

较大。

20 世纪 80 年代后,我国配位化学取得了突飞猛进的发展。1987 年在我国召开的“25 届国际配位化学会议”标志着我国配位化学开始走向国际。我国无机化学工作者在了解国际上的最新进展后,除了继续发展传统的配合物体系外,还开始填补了一些原属空白的分支学科,诸如生物无机、有机金属、大环配位化学等。南京大学配位化学研究所、北京大学稀土研究中心、中国科学院长春应用化学研究所和福建物质结构研究所等相关研究实体的建立,标志着我国配位化学研究已经步入国际先进行列,研究水平大为提高。特别是在以下几个方面取得了重要进展:

(1) 新型配合物、簇合物、有机金属化合物和生物无机配合物,特别是配位超分子化合物的基本无机合成及其结构研究取得了丰硕成果,数量品种不断增多。

(2) 开展热力学、动力学和反应机理方面的研究,特别是在溶液中离子萃取分离和均相催化等应用方面取得了成果。

(3) 现代溶液结构的谱学研究及其分析方法以及配合物的结构和性质的基础研究水平大为提高。

(4) 随着高新技术的发展,具有光、电、磁、热特性的功能配合物的研究正在取得进展。

配位化学作为一门科学要继续进步和发展,就要在重视化学合成工作的基础上,开拓新的分子种类,不能固步自封而局限在传统的研究领域。在与材料科学相关的研究中也必须重视功能体系的分子设计以提高分子组装水平。从分子合成进而到材料这方面,目前已初见成效。从超分子之类的新观点研究分子的合成和组装在我国日益受到重视。尽管目前我们了解一些局部的组装规律和方法。但比起自然界长期进化而得到的完满而言,还有很大差距,其原因就是缺乏有意识地进行组装。对于组装的本质和规律,有很多基础性研究有待深入进行。作为边沿学科的配位化学日益和其他相关学科相互渗透和交叉。正如 Lehn 所指出。超分子化学可以看作是广义的配位化学。另一方面,配位化学又是包含在超分子化学概念之中。配位化学的原理和规律,无疑将在分子水平上对未来复杂的分子层次以上聚集态体系的研究起着重要作用。其概念及方法也将超越传统学科的界限。我国配位化学家在进一步促进它和化学内有机化学、物理化学、分析化学、高分子化学、环境化学、材料化学、生物化学、以及凝聚态物理、分子电子学等学科的结合方面有了很好的开端,进一步的发展必将给配位化学带来新的发展前景。

1.3 功能配位聚合物概述

1.3.1 配位聚合物的发展

配位聚合物(Coordination polymers)其实就是将晶体工程(Crystal engineering)概念引入到超分子建筑的设计当中而延伸出来的一个分支。配位聚合物通常是指小分子配体与金属离子通过自组装过程形成的具有周期性网络结构的金属有机骨架晶体材料。^[1-3] 它们结合了复合高分子和配位化合物两者的特性,表现出其独特的性质。对这些新型体系结构和性能的研究不仅能开拓化学发展的新局面,促进相关学科的交叉融合,而且将进一步拓展其在电、光、磁、催化及生物等诸多领域中的广阔应用前景。^[4]

1989 年, 澳大利亚的 Robson 教授在《J.A.C.S.》上发表了有关配位聚合物的第一篇论文。^[5] Robson 合成的第一个配位聚合物是通过 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ 和 4,4',4'',4'''-4 氰基苯基甲烷在硝基甲烷中反应制备的, 结构如图 1-1。在该聚合物中每个 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子与四个配体配位, 而每个配体又同四个 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子键合, 形成了三维网状结构。 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子处于四面体构型的中心。在配位聚合物的合成过程中, 有机配体起着关键作用, 配体种类的不同不仅直接影响到聚合物的合成, 而且还涉及到聚合物的空间结构问题。

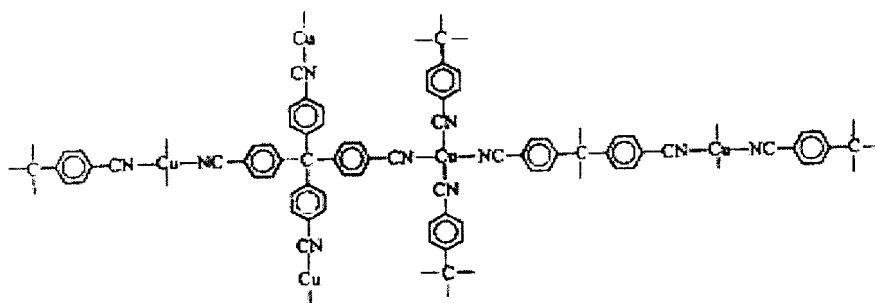


图 1-1 Cu 和 4,4',4'',4'''-4 氰基苯基甲烷形成的配位聚合物

1994 年日本的 Fujita 发现 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子同 4,4'-联吡啶反应形成的聚合物 $[\text{Cd}(\text{bpy})_2](\text{NO}_3)_2$,^[6] 其具有很好的催化活性, 它能加速氨基甲硅烷基化反应。这个聚合物是通过 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 和 4,4'-联吡啶在 $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ 混合溶剂中反应获得的, 其结构如 2-2(a)。在该聚合物中, 每个 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子与四个 4,4'-联吡啶配位, 而每个 4,4'-联吡啶又通过两个 N 原子与两个 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子键合, 形成二维平面结构, $\text{Cd}(\text{II})$ 离子位于四个 N 原子形成的正方形的中心。1995 年, 美国的 Moore 教授在《Nature》上报道了 Ag 与 2,4,6-三(对氰基苯基乙炔基)苯形成的三维网状聚合物, 它具有生物活性, 能够促进细胞增大。^[7] 该聚合物呈蜂窝状骨架结构, Ag 处于三角双锥的配位构型, 三个配体以三角平面方式与 Ag 配位, 另两个轴向配位的位置由两个 NO_3^- 离子占据。如图 1-2 (b)

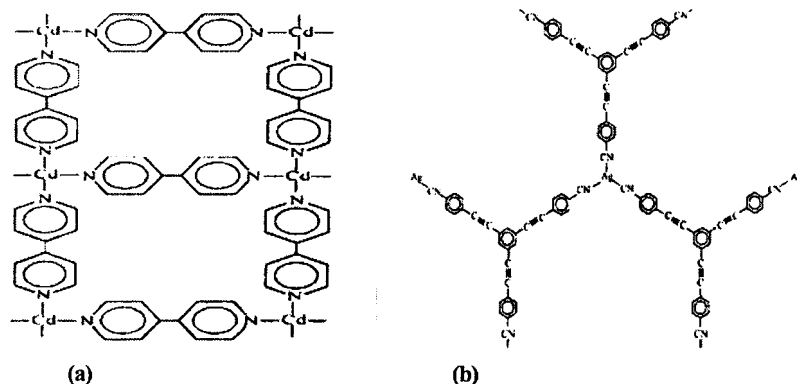


图 1-2 (a) $[\text{Cd}(\text{bpy})_2](\text{NO}_3)_2$ 的 2D 层结构。(b) Ag 与 2,4,6-三(对氰基苯基乙炔基)苯的 3D 结构

尽管目前关于配位聚合物方面的论文已有很多, 但仅有 Robson 教授在 1998 年对它们进行过总结。他根据聚合物框架结构的不同将其分为三大类: 一维链状聚合物, 二维网状聚合

物和三维网状聚合物。这种分类方法使人们能够对配位聚合物的空间结构一目了然，但从配位聚合物的合成角度来看，未免有些不足。在配位聚合物的合成过程中，有机配体起着关键作用，配体种类的不同不仅直接影响到聚合物的合成，而且还涉及聚合物的空间结构问题。当前通过配位键、氢键和其他分子间弱的作用力进行超分子聚合物的自组装已经成为无机化学一个非常活跃的研究领域。从 20 世纪 90 年代初期开始，配位聚合物方面的研究逐年增多，如 1—3 图所示。

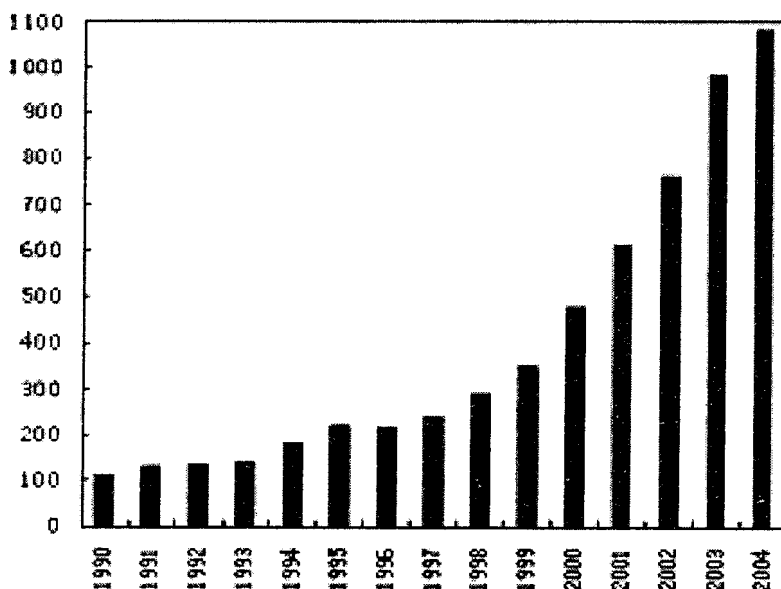


图 1-3: 涉及关键词“coordination polymer”的发表论文数年度对照 (来自 SciFinder)

配位聚合物晶体材料的设计、合成、结构和性能研究也是近年来十分活跃的领域，是一个跨越无机化学特别是配位化学、材料工程学、晶体工程学和拓扑学等学科的区域。在晶体工程中，利用超分子相互作用和预先设计的化学和物理性质，将特意挑选的结构单元 (building block) 通过设计、合成得到晶体材料。

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。这类配位聚合物的设计主要是通过探讨有机配体的对称性和配位行为来形成特定的网络拓扑结构。如图 1-4 所示的结构类型多有报道：一维的直线形、Z 字形、梯形(ladder)、铁轨形(railroad)、书架形(bookshelf)和双绳链(double stranded chain)；二维的长方形(rectangular)和方格形(square)、砖墙形(brick)和蜂窝形(honeycomb)结构；三维的金刚石结构(diamondoid)、八面体(octahedral)和类八面体结构，以及其他的三维结构。

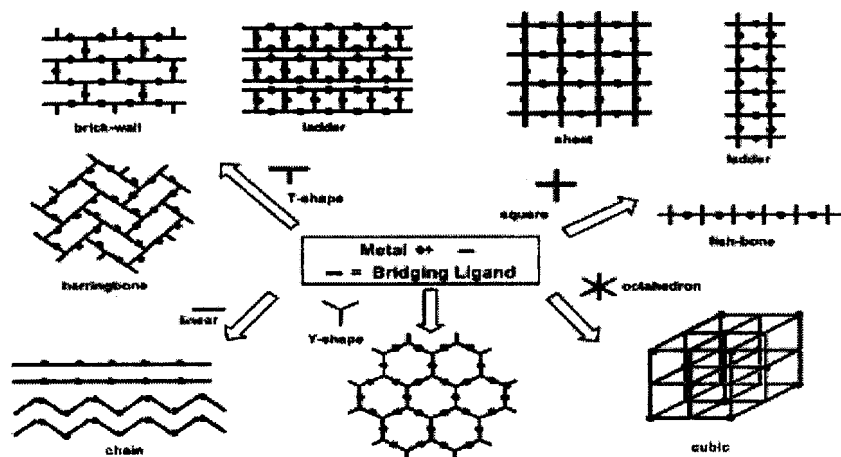


图 1-4 常见配位聚合物的几种几何构型

在配位聚合物中，金属离子将配体分子连接在一起并使它们的排列具有较为明确的指向性，这样就可以将具有特定功能和结构的配体按照预先设想的方式排列起来，从而获得具有预期结构和功能的新化合物。而设计和合成配位聚合物最主要的目的之一就是通过预先设计的结构单元来控制最终产品的结构和性能。配位聚合物的研究涉及无机、有机、固态化学及材料化学等诸多学科领域，已成为当今化学研究的热点之一。对这些新型体系结构和性能的研究不仅能开拓化学发展的新局面，促进相关学科的交叉融合，而且还将进一步拓展其在电子、光学、磁化学、催化以及生物模拟等诸多领域的广阔应用前景。

在材料科学方面，配位聚合物因为具有性质独特、结构多样化、含有大量的过渡金属离子、不寻常的光电效应等特点，使它在非线性光学材料、磁性材料、超导材料和催化材料等方面有广阔的应用潜力。在晶体工程中，具有孔道结构的配位聚合物应用在分子筛方面具有重要意义。因为聚合物结构可以通过单个构筑模块的几何和拓扑特征来调整，这就克服了传统分子筛孔径难以确定、统一的缺点。在化学方面，过渡金属配合物有许多新颖的拓扑结构类型和配位方式，对它们的研究可以大大丰富配位化学和结构化学的内容。配位聚合物的合成与研究在生物学中也具有重要的意义。近年来，由于配位聚合物在许多领域里表现出的潜在的应用价值，极大地吸引了化学家的注意力。国内外许多学者对通过自组装过程形成的超分子配位聚合物产生了浓厚的兴趣，大量新颖结构的化合物被合成出来。对这些新型体系结构和性能的研究不仅能开拓化学发展的新局面，促进相关学科的交叉融合，而且还将进一步拓展其在电子、光学、磁化学、催化以及生物模拟等诸多领域的广阔应用前景。

由于配位聚合物的网络结构可以看作是各自具有连接数的配体结点和金属离子结点的组合。因此，配体的几何构型和金属离子的配位构型对整个配位聚合物的结构有决定性的影响。因此，构筑配位聚合物时，首先要考虑配体的几何构型和金属离子的配位几何倾向性，因为所产生的网络结构的基本类型主要依赖于它们的对称性和成键点的数量。事实上，每种网络都可能由几种结点的组合方式，同种结点的组合也可能出现多种网络结构，这导致了网络结构的多样化和难以预测。不过，由于这些结点间由配位键连接，其既有热力学稳定性又有一定的动力学活泼性，因此在配合物的形成过程中网络结构可自发进行调整从而形成最稳定的结构，即在多种影响因素共同作用下，在几种可能网络结构中形成具有最小自由空间的

结构。在这种结构中，网络中的空穴与所容纳的客体分子或离子的结合最为紧密。此外，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是无法形成的；另一方面，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。如何控制反应条件，定向组装出目标结构化合物是当前配位聚合物研究的主要问题之一，而寻找影响配位聚合物结构的因素并了解其影响方式是解决该问题的根本途径。目前，已知的影响配位聚合物组装过程的因素很多，除了上面提到的配体性质(可具体分为配体中给体基团性质、配位齿数目、配体配位点间间距以及配体异构等几个方面)和金属离子的配位趋向(可分为金属离子的配位构型以及金属离子的半径大小等方面)外，还包括阴离子、有机或无机模板分子、溶剂(可分为溶剂配位能力以及溶剂体积大小等方面)、反应物配比，甚至溶液的pH值等。其中配体和金属离子的影响是决定性的，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预测；但是其他细微的控制因素也会对网络的拓扑结构起着复杂的影响。尤其是阴离子，它是配位聚合物网络结构组成的重要部分，它不仅能起到维持配位聚合物电荷平衡的作用，同时也将对其拓扑结构产生重要影响。

1. 3. 2 配位聚合物的分类

在配位聚合物的合成过程中，有机配体起着关键作用，配体种类的不同不仅直接影响到聚合物的合成和配位聚合物的空间结构。将含不同有机配体的聚合物加以分类研究，对配位聚合物的合成及其空间结构的研究将有一定的指导意义。我们根据有机配体种类的不同将现有的配位聚合物分为五大类。

1. 3. 2. 1 金属有机配合物

金属有机配合物是指至少含有一个金属—碳键的化合物。他们中的过渡金属和稀土元素配合物长期是金属有机化学研究的主要内容。金属有机化合物主要包括金属环戊二烯基化物，金属茂含硫化物，稀土金属有机化合物及主族金属有机配合物。多种多样的金属有机化合物的合成和结构研究促进了基础化学的发展，同时在工业和精细有机合成，催化剂，新型功能材料的开发，生命科学等方面具有重要意义。

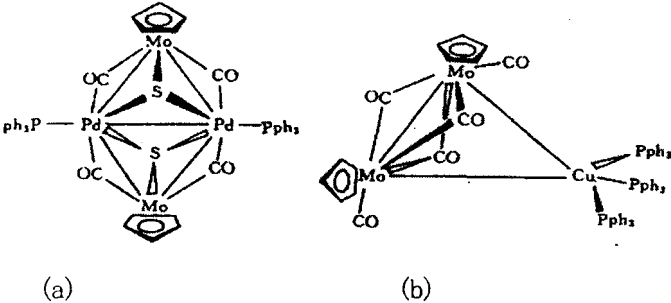


图 1—5 (a) $\text{Mo}_2\text{Pd}_2\text{S}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ 的分子结构示意图；(b) $[\text{Mo}_2\text{Cu}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3]^-$ 阴离子结构示意图

1.3.2.2 含氮杂环类配体的配位聚合物

该类聚合物是通过含氮杂环及其衍生物与过渡金属盐反应获得的。含氮杂环类配体种类繁多,其中以吡啶及其衍生物和吡嗪类是最常见的含氮配体^[20-22] (如图1-6)。例如,4,4'-bpy (4,4'-联吡啶)是常用的二齿配体,它可以与多种金属盐反应生成配位聚合物。由于4,4'-bpy配体本身刚性特点,使得构筑的空间结构多种多样。迄今为止,利用4,4'-bpy和吡嗪组装出了许多分子箱和广泛范围的无限结构,其中包括直线链、之字链、方格形、螺旋链、金刚石形、三角形孔道、长方形,六角形洞穴, T-形、梯形、铁轨形、八面体形等结构类型,以及主客体化合物。

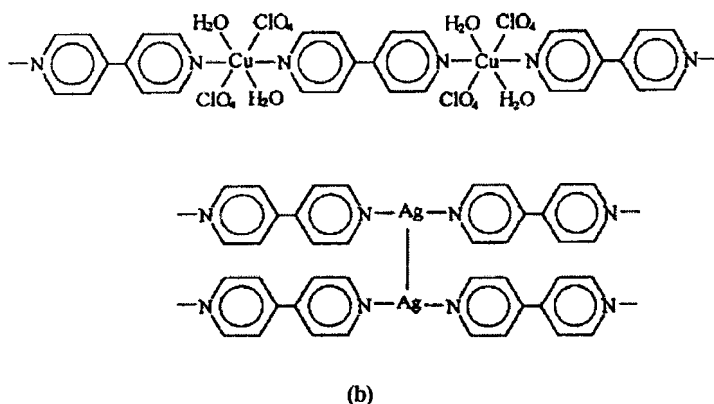
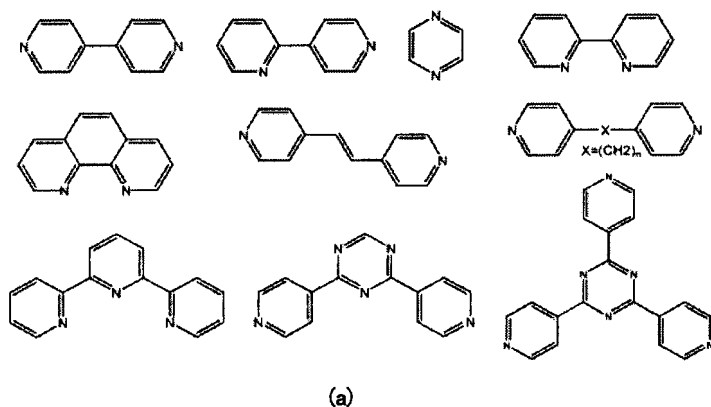
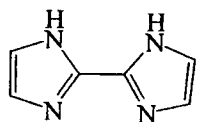


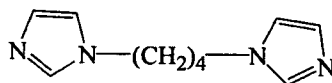
图 1—6 (a) 常见的吡啶及其衍生物的含氮配体。(b) 4,4'-bpy与过渡金属形成的直线、梯形链状结构。

此外, 含咪唑等柔性配体的配位聚合物的研究领域也正被拓宽和深入探索。咪唑配体及其衍生物是一类重要的杂环化合物(如图1-7), 在高性能复合材料、电子化学品、金属防腐蚀、感光材料、生物、医药和催化等诸多领域显示出独特的性能, 具有广泛的应用。一直以来国际和国内许多研究小组都在积极从事这类配体及其化合物的设计、合成与功能开发, 并取得了许多令人瞩目的成果。^[23-37] 这些研究者从不同的角度出发, 或者通过开发新配体、或者引入不同的金属中心(如引入含有顺磁金属离子的分子材料通过超交换作用表现出良好的

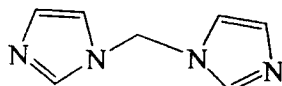
磁性质，而含有 d^{10} 电子构型的金属的分子材料往往表现出奇特的非线性光学效应)、或者采用新的合成方法，制备了很多性能良好的无机-有机杂化材料。



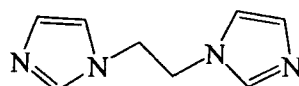
2,2'-二咪唑



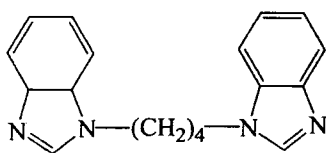
1,1'-(1,4-丁基)二咪唑



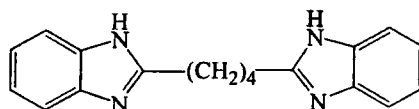
1,1'-甲基二咪唑



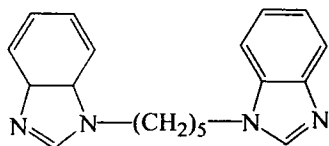
1,1'-(1,2-乙基)二咪唑



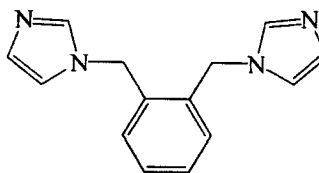
1,4-丁基二苯并咪唑



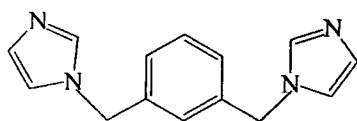
1,1'-(1,4-丁基)二苯并咪唑



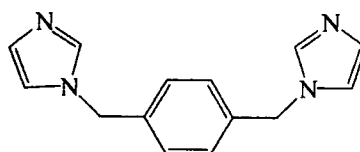
1,1'-(1,5-戊基)二苯并咪唑



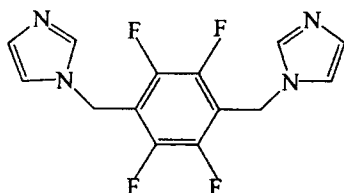
1,2-(二亚甲基苯)二咪唑



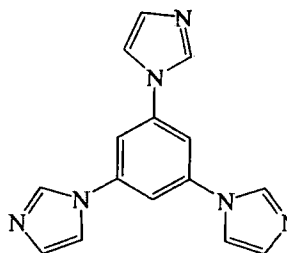
1,3-(二亚甲基苯)二咪唑



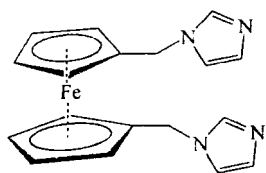
1,4-(二亚甲基苯)二咪唑



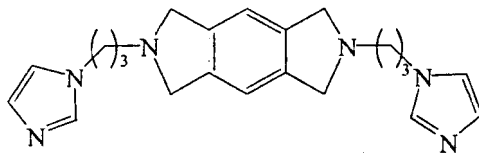
2,3,5,6-四氟-1,4-(二亚甲基苯)二咪唑



1,3,5-(苯基)三咪唑



1,1'-(二甲基二茂铁)二咪唑



N,N'-双(3-咪唑-1-丙基)-均苯四甲酸二酰亚胺

图 1-7 二咪唑类配体

由二咪唑配体构建的配位聚合物结构丰富，包括了从零维到三维的多种构造。最著名的是 1997 年 Robson 课题组发表的聚轮烷型化合物 $\text{Ag}_2(\text{bix})_3(\text{NO}_3)_2$ (图 1-8)，该化合物由硝酸银和 1,4-(二亚甲基苯)二咪唑在甲醇中反应得到。在本结构中，顺式构象的二咪唑将 Ag 离子连接为 $\text{Ag}_2(\text{bix})_2$ 的二聚体，反式构象的二咪唑将二聚体连接为一维链。这些链相互穿插，形成具有聚轮烷结构的二维层状结构。^[38]

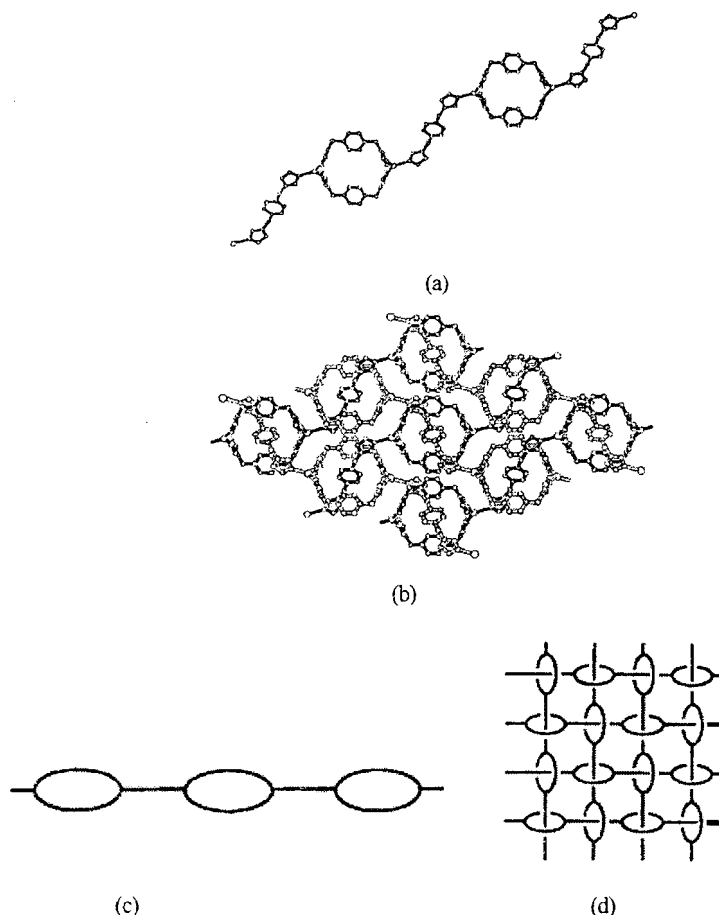


图 1-8 (a) $[\text{Ag}_2(\text{bix})_3(\text{NO}_3)_2]$ ，一维链状结构。(b) 由一维链穿插形成的二维的聚合层状结构。
(c) (d) 为 a 和 b 的示意图

1. 3. 2. 3 羧酸类配位聚合物

羧基配合物具有性质独特、结构多样化、不寻常的光电效应等特点，所以在非线性光学材料、磁性材料、超导体材料及催化等诸多领域都显示出诱人的应用前景，有关磁性、催化和生物活性的研究已见报道。^[39-47]该类配位聚合物的研究，不仅有助于了解生物体内桥连多核配合物所引起的各种生物功能，而且为寻找新的抗癌药物提供有用的信息，同时对设计理想的分子铁磁体材料也具有非常重要的价值。

羧酸根以多种配位方式参与配位（如图 1—9），形成结构各异的配位聚合物，在与其他含 N、O 配体混配时还可以形成单核、双核、多核配合物或配位聚合物。异烟酸作为配体，一般多形成金刚石拓扑结构配位聚合物。利用异烟酸这一不对称的桥连配体，合成了各种有趣的空腔结构类型。1998 年利用 4,4'-联吡啶和异烟酸两种桥连配体合成了一种完美的矩形格子，1999 年 Lin et al.报道了以异烟酸为配体合成金刚石网络结构，同年仍以异烟酸为主要配体，在乙醇溶剂中合成了另一 3D 金刚石网络结构。相继的以异烟酸为配体又合成了具有 3D 长方形柱撑结构、规则的菱形孔道结构配位聚合物 $V_4O_6(H_2O)_4(PYCOO)_4$ 、3D 棋盘孔道结构、二维层状结构配位聚合物 $[Cu_3(bpen)(IN)_6(H_2O)_2]$ 、2D-3D 互穿结构、一维之字形链结构。

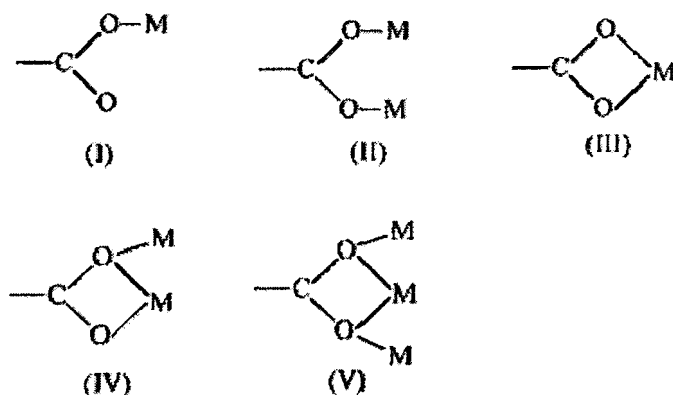


图 1—9 羧酸根与金属离子的多种配位方式

1999 年，Yaghi 小组以对苯二甲酸为配体，合成出了孔径为 12.94 Å 的 MOF-5 ($ZnO_4(BDC)_3(DMF)_6 \cdot C_6H_5Cl$)，这被认为是晶态孔材料发展中的第一次飞跃(图 1-10)。^[48,49]该化合物具有简单立方拓扑结构，以八面体次级结构单元作为六连接节点。MOF-5 在空气中可稳定存在到 300°C，并且客体分子完全去除后，仍能保持晶态完好。MOF-5 骨架空旷程度为 55%~61%，Langmuir 比表面积高达 2900 cm²g⁻¹，可以吸附氮气、氩气和多种有机溶剂分子。与传统的微孔分子筛相比，MOF-5 具有更大的比表面积和更小的密度。

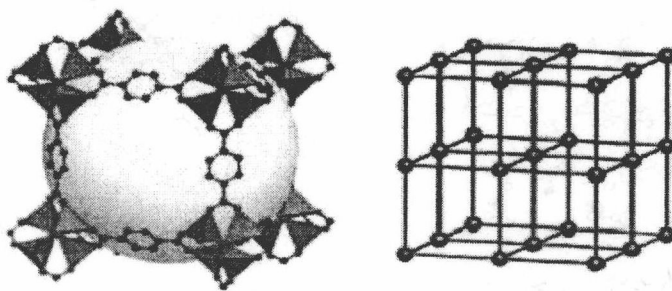


图1-10 MOF-5 ($\text{ZnO}(\text{BDC})_3 \cdot (\text{DMF})_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2$) 及其立方的拓扑结构

到目前为止,已有成千上万种羧酸配合物被合成和研究,其中有很多已应用在分析化学、催化、仿生、材料等方面。从材料设计来看,羧酸配合物的进一步应用还要寻找物化稳定性好、功能效应(如光学非线性、磁性、光电转化等)强的种类,由于羧酸配合物具有好的分子设计和剪裁性,目前国际上不少化学家和材料学家正致力于这方面的研究,这将是一个使生物工程和功能材料具有广阔发展前景的领域。

1.3.2.4 磷酸类配位聚合物

金属有机磷酸配位聚合物因在中微孔材料^[50]、离子选择材料^[51]、非线性光学材料^[52]、离子交换^[53]等领域具有重要的应用前景而成为近年来配位聚合物研究的另一个热门方向。对于金属有机磷酸聚合物的研究,已有大量文献报道,国外的 Clearfield^[54]、Zubieta^[55]、Stock^[56]等教授以及国内学者郑丽敏^[57]、毛江高^[58]教授在此领域做了大量而详尽的工作。

磷酸配体($\text{R}-\text{PO}_3\text{H}_2$)作为连接体可以同时连接无机氧化物和有机功能团,其磷酸基团含有三个可与金属离子配位的氧原子,可与金属离子形成多样化配位模式。此外,作为连接分子磷酸配体是可以设计合成的,通过多种有机功能团的化学修饰,可以得到具有不同构筑模块和更丰富构型的开放结构的配位聚合物。

由于金属有机磷酸盐其在嵌入反应、质子导体、离子交换和催化等方面存在着广泛的意义,金属有机磷酸化学得到了迅速发展。磷酸根离子 RPO_3^{2-} 的 PO_3^{2-} 基团与金属的配位能力很强,大多数被研究过的二价过渡金属有机磷酸盐是二维层状结构,如图 1-11。

