

中文摘要

配位聚合物的网络结构是通过具有各自几何特征的配体和金属离子的相互结合而形成的,它们共同决定了网络结构的形状。使用柔性配体时,由于其构型的多样性,在不同的合成条件下将可能产生几种不同的结构,其中包括结构独特的配位聚合物,特别是那些超分子异构体、各种不同的插入结构和内锁结构等。所以选用柔性配体合成功能性配位聚合物具有重要意义。

在本论文中我报道了用柔性配体 1,4-二(咪唑)-丁烷(bimb),在不同的合成条件下与过渡金属 Mn(II)、Co(II)、Cd(II)及第二配体(KSCN、KNCO、 NaN_3 、 $\text{NaN}(\text{CN})_2$ [Nadca])合成的 11 个配位聚合物,它们分别是: $\text{Cd}(\text{bimb})_2(\text{NCS})_2$ (1), $\text{Cd}(\text{bimb})_2(\text{NCO})_2$ (2), $[\text{Cd}(\text{bimb})(\text{dca})_2]_n$ (3), $[\text{Cd}(\text{bimb})(\text{N}_3)_2]_n$ (4), $[[\text{Cd}(\text{bimb})_3](\text{ClO}_4)_2]_n$ (5), $[[\text{Cd}(\text{bimb})_3](\text{PF}_6)_2]_n$ (6), $[\text{Mn}(\text{bimb})_2(\text{NCS})_2]_n$ (7), $[\text{Mn}(\text{bimb})_2(\text{dca})_2]_n$ (8), $[\text{Mn}(\text{bimb})_2(\text{N}_3)_2]_n$ (9), $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{bimb})_2]_n$ (10) 和 $[[\text{Co}(\text{dca})_2(\text{bimb})_2](\text{CH}_3\text{OH})]_n$ (11), 并测定了它们的晶体结构,进行了元素分析、红外分析、部分配合物的差热和荧光等性质测定。

在合成上利用了不同的合成方法,不同的溶剂,不同的无机盐等得到了结构不同的配位聚合物。在这 11 个配位聚合物中,配位聚合物(1)、(7)、(8)、(10)为一维双股链结构,两个 bimb 和两个金属原子形成了 22 元环 $\text{M}_2(\text{bimb})_2$;配位聚合物(2)、(9)、(11)为二维(4,4)网格结构,四个 bimb 和四个金属原子形成了 44 元环 $\text{M}_4(\text{bimb})_4$;配位聚合物(3)、(4)、(5)、(6)为三维结构,其中配位聚合物(6)为三维穿插结构。

通过上述 11 个配位聚合物的合成及研究,我们发现配体性能、金属阳离子、共配阴离子及抗衡阴离子改变都可以影响配位聚合物的形成与结构;希望能够通过改变上述因素得到结构新颖及有优良性能的配位聚合物。

关键词: 配位聚合物, 咪唑类柔性配体, 晶体结构, 过渡金属离子

作者: 张玉梅

指导教师: 李宝龙教授

Synthesis、 Structures and Characters of Transition Metal Coordination Polymers of Bis-(imidazole-1-yl)butane Flexible Ligand

Abstract

The network of the coordination polymers is formed by the ligands with their own geometry characters and metal cation. They decide to the shape of the coordination polymers together. Because of their various configuration, we can synthesize different coordination polymers with novel structure in different condition, especially, supramolecular isomers, catenanes, rotaxanes, pseudocatenate/rotaxanes . So it is very significant that we choose flexible ligands to synthesize coordination polymers.

In the work, we reported eleven coordination polymers formed using flexible ligands 1,4-bis(imidazole-1-yl)butane(bimb)、the second ligands (KSCN、KNCO、 NaN_3 、 $\text{NaN}(\text{CN})_2(\text{Na}[\text{dca}])$) with transition metal cations Cd(II), Mn(II), Co(II), and, namely, $[\text{Cd}(\text{bimb})_2(\text{NCS})_2]_n$ (1) , $[\text{Cd}(\text{bimb})_2(\text{NCO})_2]_n$ (2) , $[\text{Cd}(\text{bimb})(\text{dca})_2]_n$ (3) , $[\text{Cd}(\text{bimb})(\text{N}_3)_2]_n$ (4) , $[[\text{Cd}(\text{bimb})_3](\text{ClO}_4)_2]_n$ (5) , $[[\text{Cd}(\text{bimb})_3](\text{PF}_6)_2]_n$ (6) , $[\text{Mn}(\text{bimb})_2(\text{NCS})_2]_n$ (7) , $[\text{Mn}(\text{bimb})_2(\text{dca})_2]_n$ (8) , $[\text{Mn}(\text{bimb})_2(\text{N}_3)_2]_n$ (9) , $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{bimb})_2]_n$ (10) and $[[\text{Co}(\text{dca})_2(\text{bimb})_2](\text{CH}_3\text{OH})]_n$ (11). They have been synthesized and characterized by elementary analyses, IR, and X-ray diffraction analyses, thermogravimetric analysis and luminescent of part of them.

We synthesized eleven coordination polymers with different structures using similar synthetic ways, different solvents and different salts. In eleven coordination polymers, 1, 7, 8 and 10 are double-stranded chains, the metal atoms are bridged by four bimb molecules to form a double-stranded chain containing 22-membered rings $\text{M}_2(\text{bimb})_2$, 2, 9 and 11 are two-dimensional (4,4)-networks. The network contain square-grids (44-membered rings) $\text{M}_4(\text{bimb})_4$, 3, 4, 5 , 6 are three-dimensional networks and 5 is three-dimensional pseudocatenate.

We found that the syntheses and configurations of the coordination polymers are related

to the capability of the ligand, metal cations and counteractive anions in research of the before-mentioned polymers. We hope we can synthesize novel polymers with unique characters by changing the before-mentioned factors.

Keywords: coordination polymers, imidazole flexible ligand, crystal structures, transition metal cations

Written by Zhang Yumei

Supervised by Li Baolong

苏州大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果，也不含为获得苏州大学或其它教育机构的学位证书而使用过的材料。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

研究生签名：张玉龙 日期：2007.5.16

学位论文使用授权声明

苏州大学、中国科学技术信息研究所、国家图书馆、清华大学论文合作部、中国社科院文献信息情报中心有权保留本人所送交学位论文的复印件和电子文档，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。除在保密期内的保密论文外，允许论文被查阅和借阅，可以公布（包括刊登）论文的全部或部分内容。论文的公布（包括刊登）授权苏州大学学位办办理。

研究生签名：张玉龙 日期：2007.5.16

导师签名：李宝龙 日期：2007.5.16

第一章 绪论

1.1 概述

配位化学是在无机化学基础上发展起来的一门学科。它所研究的对象是配位聚合物。早期的配位化学主要集中在研究以金属阳离子受体为中心和以含 N、O、P、S 为给体原子的配体而形成所谓的“Werner 配合物”^[1]。自从“Werner”创立配位化学以来,现代配位化学不断向更复杂更广泛的层次发展,研究对象包括螯合物、混配体的和多核的配合物、金属有机物、原子簇合物、大环配合物。近年来还包括许多有特殊结构或特殊功能的配合物等^[2]。经过多年的发展,配位化学已渗透到化学、化工各个分支学科,甚至在生物、医学、物理学、材料科学和环境化学等各个领域也起到重要作用。配位化学已成为无机化学通向现代化的通道^[3]。

配位聚合物是将晶体工程学的概念引入到超分子结构的设计当中而延伸出来的一个分支,其研究是从配位化学发展而来的,又与有机化学、物理化学、超分子化学、材料化学和生物化学等学科广泛地交叉^[11]。“配位聚合物”一词在 1964 年最早出现,它的合成策略是通过分子建筑块构筑预想的结构^[4]。1976 年, Björk 和 Cassel 报道了第一个具有无限链状结构的亚砷配合物 $\text{AgClO}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ ^[5](图 1-1), 而关于配位聚合物的概念则是由澳大利亚的 Robson 教授于 1989 年在 J.A.C.S 上发表的一篇文章中最早提出来的,并且该课题组成功的合成了由 4', 4'', 4''', 4''''—四氰基苯基甲烷与正一价铜离子构筑的具有金刚石拓扑结构的三维配位聚合物^[6](图 1-2)。此后这一领域的研究开始得到了迅速的发展,大量具有新奇网络结构的配合物被合成,按其骨架结构分类可分为一维链状结构、二维层状结构以及三维网状结构,如一维的直链、Zig-Zag 链、螺旋链、梯形、索烃和环轴烃结构;二维的有:正方形或长方形、双层结构、蜂巢型、石墨型和鲑骨型;三维的有:脚手架型、八面体结构、立方格子型和金刚石结构,具体的如图 1-3:

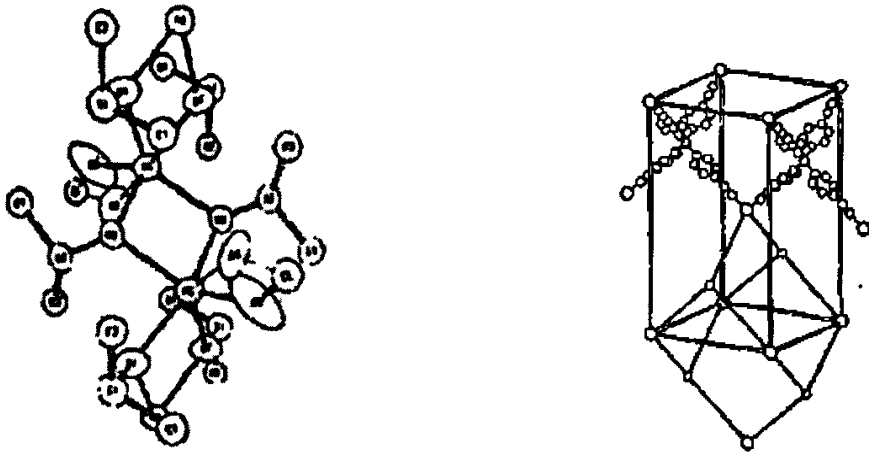
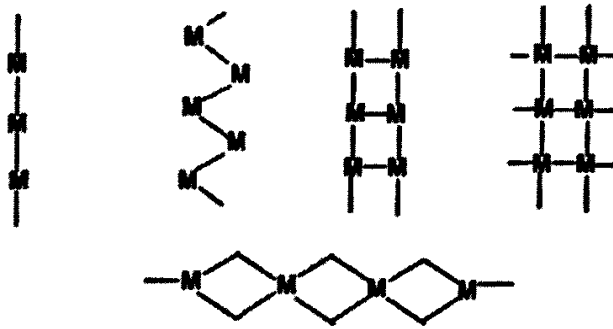
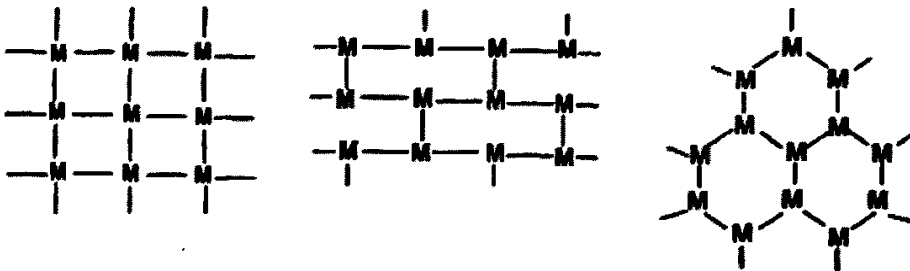


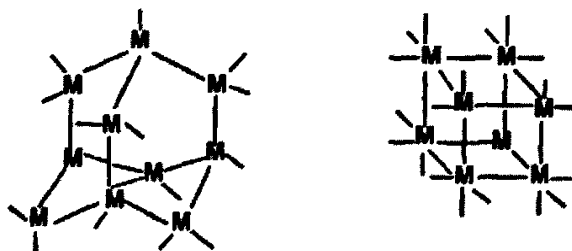
图 1-1 $\text{AgClO}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ 的无限链状结构 图 1-2 $\text{Cu}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4]\text{BF}_4$ 的金刚石网络结构



(a) 一维结构



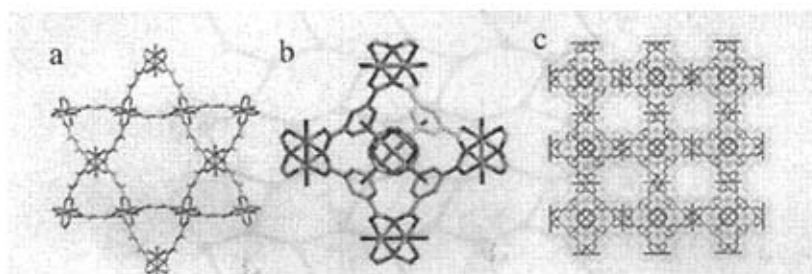
(b) 二维结构



(c) 三维结构

图 1-3 丰富多彩的网格结构(a)(b)(c)

配位聚合物具有独特的结构,这使它具有很多特殊的性质。首先由于配体和金属离子组成的框架中有一定的空穴,这就使得利用配位聚合物进行客体分子(离子)交换和吸附成为可能。例如:在1999年,I. D. Williams等人利用均苯三甲酸与铜离子配位合成了具有三维骨架的多孔化合物 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 图(1-4)。该化合物含有 $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ 结构单元,这些结构单元纵横交织构成具有孔径为1nm左右的三维孔道体系。合成的化合物孔道中含有客体溶剂水分子,但是这些水分子加热可以除去,也可以被其它的客体小分子(如吡啶等)置换,通过热失重实验测试发现其孔隙率达到40%^[7]。

图 1-4(a)沿 $[111]$ 方向,具有18Å六边形窗口的 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 的结构(b)沿 $[100]$ 方向, $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ 结构单元连接(c)沿 $[100]$ 方向, $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 的结构图。

此外,配位聚合物中含有大量的按一定几何构型排列的重金属离子,它们彼此相互作用的积累在整个聚合物中宏观表现出来^[8]。洪茂春等人通过用 AgBF_4 与2-巯基吡啶于 0°C ,在DMF和水的混合溶剂(20:1)中进行反应,获得了配位聚合物

$[\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS})_n]\text{BF}_4$ (图 1-5)。该配合物的电导率在 298K 时为 2.04×10^{-5} , 且随着温度的上升而升高, 说明该配合物具有半导体性质。这是由于在配位聚合物中 Ag-Ag 间存在相互作用 (2.91\AA), 具有类似石墨的层状堆积结构^[9]。由此可见, 配位聚合物中离子的大规模的整体排列会赋予配位聚合物独特的性质。

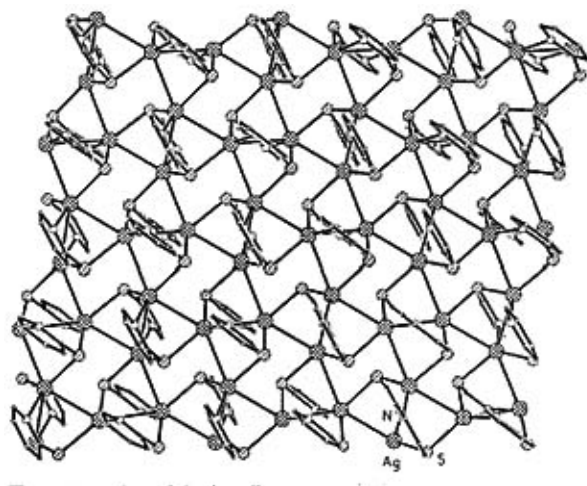


图 1-5 (a) 配位聚合物 $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{H}_4\text{NS})_n]\text{BF}_4$ 的片状结构

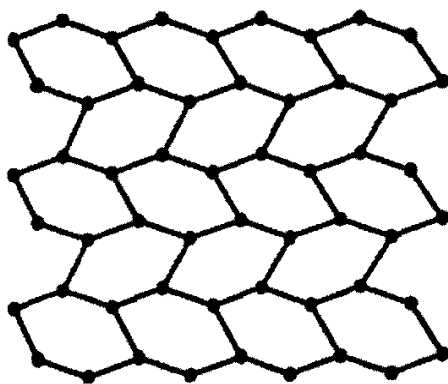


图 1-5 (b) 由 $\text{Ag}(\text{II})$ 离子所形成的六边形结构, 具有类似石墨的层状结构

除了上述的性质以外, 配合物特别是新型的配合物还具有许多其它性能, 如: 具有优异的分选分析性能、独特的催化活性、特殊的光电磁学性质、仿生功能和治疗作用^[10]、均相催化作用、活化小分子的作用。此外, 在多功能复合材料的设计与开发领

域具有巨大的发展潜力和诱人的发展前景。采用结构化学和物理化学等研究手段研究它们的自组装规律、空间结构、电子结构及其物理、化学性能,越来越多的配位聚合物功能性材料将会被不断的开发出来^[11]。

1.2 咪唑类配体配位聚合物的发展

在含氮类的配合物中,早期以吡啶及其衍生物、1, 10-邻菲罗啉、氰类的配合物居多^[12-15],后来利用咪唑及其衍生物、三氮唑(1, 2, 3-三氮唑, 1, 2, 4-三氮唑)及其衍生物^[16-21]、吡嗪及其衍生物等各种配体与金属配位,得到了许多具有特殊性质的配位聚合物。如:1994年,日本的 Fujita 等发现 Cd(II)离子同 4, 4'-联吡啶反应生成的聚合物 $[\text{Cd}(\text{bpy})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2)$ (图 1-6),该配合物具有很好的催化活性,它能加速氨基甲基硅烷基化的反应,并可以催化邻甲基苯甲醛的同类反应^[22];中山大学的陈小明教授报道了配合物 $[\text{Ag}_6\text{Cl}(\text{atz})_4]\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{atz} = 3\text{-氨基-1, 2, 4-三氮唑}$)^[23],该化合物以 $\text{Ag}_3(\text{atz})_2$ 作为骨架(图 1-7),通过加热脱水,使晶体结构发生了变形,得到化合物 $[\text{Ag}_6\text{Cl}(\text{atz})_4]\text{OH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (图 1-8),同时 $[\text{Ag}_6\text{Cl}(\text{atz})_4]\text{OH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在饱和水蒸气条件下可以转化成原始物质。

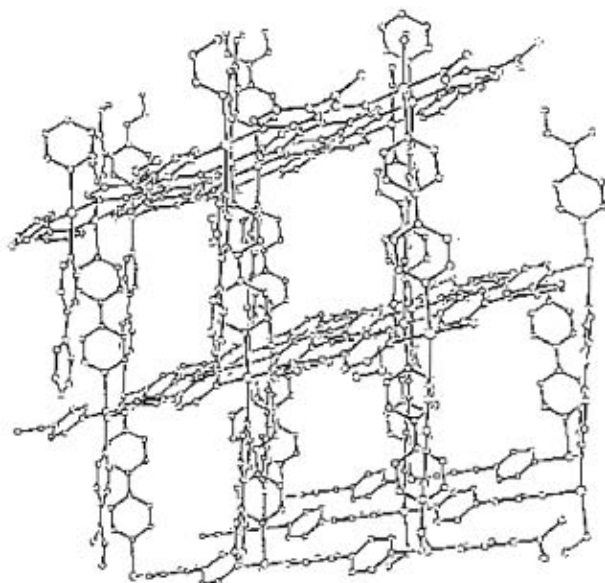
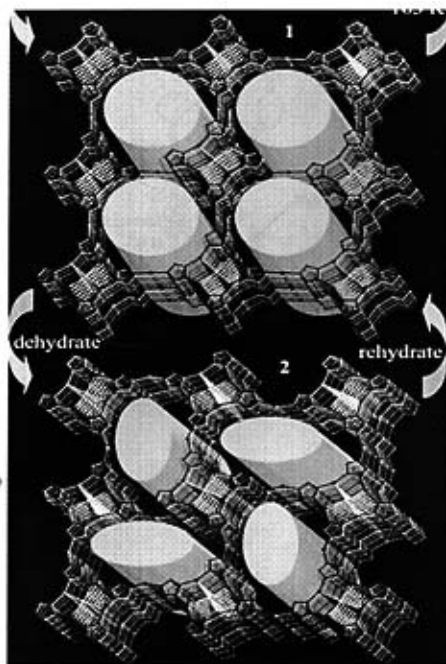
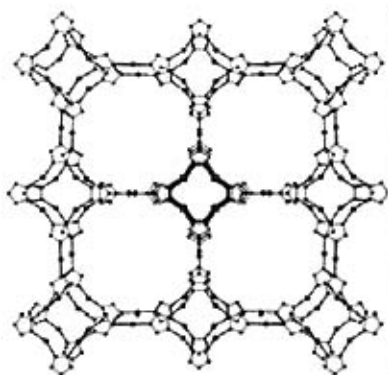


图 1-6 $[\text{Cd}(\text{bpy})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2)$ 的微孔结构

图 1-7 $\text{Ag}_3(\text{atz})_2$ 的骨架图图 1-8 $[\text{Ag}_6\text{Cl}(\text{atz})_4]\text{OH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 结构转换图

含咪唑基配体的配位聚合物，具有很好的光、电、磁学性质及催化性能和生物活性，而且也具有功能配合物、复合高分子等特点，在应用新材料、分子识别，超分子自组装等方面具有良好的应用前景^[24]。因而受到广泛关注，科学家们对其进行了深入的研究。咪唑自身作为桥联配体与金属离子可以组装出多种具有空间拓扑结构的配位聚合物^[25-30]，不仅如此，这类配体所形成的配位聚合物还具有较好的磁性^[31-33]，这是因为在这类聚合物中咪唑桥具有很强的传递金属-金属间磁交换的能力^[34]。2000年，Hideki在J.A.C.S.上报道了Cu(II)和Zn(II)离子通过咪唑桥连接形成的双核配位聚合物，经测定，该聚合物具有过氧化歧化酶(CuZnSOD)的生物活性^[35](图1-9)；2002年，Jerzy等人利用过渡金属Co(II)和Ni(II)及辅助配体KNCS与咪唑得到了由硫氰酸根桥联的一维链状的配合物 $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{Him})_2]_n$ 和 $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Him})_2]_n$ ，这是第一次报道具有铁磁性的通过NCS⁻桥连的含有咪唑的钴和镍的配位聚合物(图1-10)^[36]。

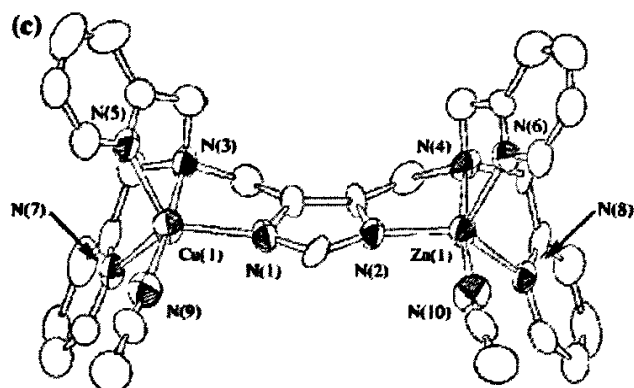
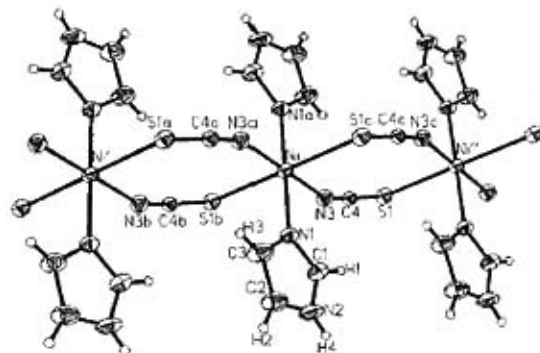


图1-9 CuZnSOD的双核结构

图1-10 Ni(NCS)₂(Him)₂的配位环境图

2005年,中国科学院福建物构所的杨教授报道了 $\{[Ln_2(\text{ImDC})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 1.625 \text{H}_2\text{O}\}$ ($Ln = \text{Eu}$; $\text{ImDC} = 4, 5\text{-二羧酸-咪唑}$)^[37]。在这个配合物中 Eu^{3+} 具有不同的配位数,其中 $\text{Eu}1$ 为八配位的:与两个来自咪唑环上的氮,来自三个 ImDC 上的四个羧酸根,还有两个水分子配位,形成十二面体结构; $\text{Eu}2$ 为九配位的:与来自四个 ImDC 上的六个羧酸根和两个氮原子,还有一个水分子配位,形成了接近于三重三棱柱的结构。其配位图见图1-11。这个配位聚合物的特别之处在于两个 Eu^{3+} 的连接和 ImDC 上两个不同寻常的配位点,因而形成了在以前的文献报道中从未见到过的三维结构,这个三维结构包括一条非手性的孔道,和两种具有手性对称的管状孔道。具体如图1-12(a)(b)。

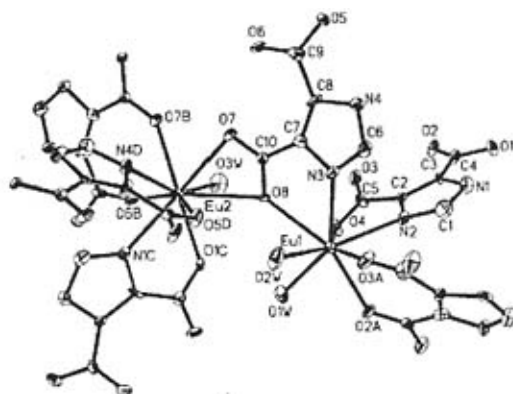
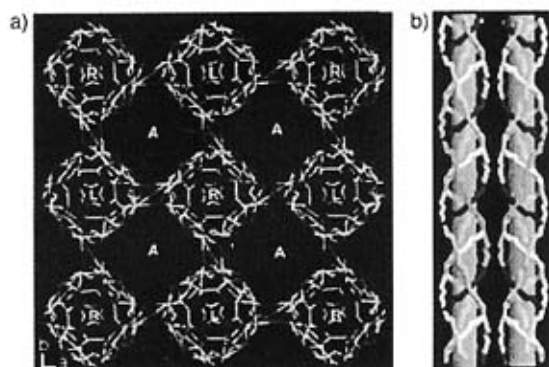
图1-11 $[Ln_2(ImDC)_2(H_2O)_3] \cdot 1.625H_2O$ 的配位环境图

图1-12 (a)从c轴方向看：沿着a轴和b轴方向分别是具有手性对称的管状孔道和非手性对称的孔道(b)双股链与三股链沿着相反的螺旋方向相互缠绕所形成的手性的管状孔道

中山大学的陈小明教授2006年报道了二个结构新颖的配位聚合物 $[Zn(mim)_2 \cdot 2H_2O]_n$ 和 $[Zn(eim)_2 \cdot H_2O]_n$, (Hmim = 2-methylimidazole, Heim = 2-ethylimidazole)^[38], 这两个配合物中Zn(II)都是四配位的, 与来自咪唑桥上的四个氮配位, 形成了两个三维结构的配位聚合物。所不同的是配合物 $[Zn(mim)_2 \cdot 2H_2O]_n$ 包含 $Zn_6(mim)_6$ 和 $Zn_4(mim)_4$ 两种环, 形成的是具有六个四边形和八个六边形的缺顶的八面体构型, 通过共用邻边形成了一个一维孔洞(半径为3.3Å), 整体来看则形成了一个规则的沸石型(SOD)拓扑结构, 其孔隙率达47.0% (图1-13)。而配合物

$[\{Zn(eim)_2 \cdot H_2O\}_n]$, 则包含 $Zn_4(eim)_4$, $Zn_6(eim)_6$, $Zn_8(eim)_8$ 三种环状结构, 由扭曲的六边形孔穴形成了一个一维孔洞(半径为 2.2\AA), 整体来看则形成了一个方沸石型(ANA)拓扑结构, 其孔隙率达 38.6% (图1-13)。

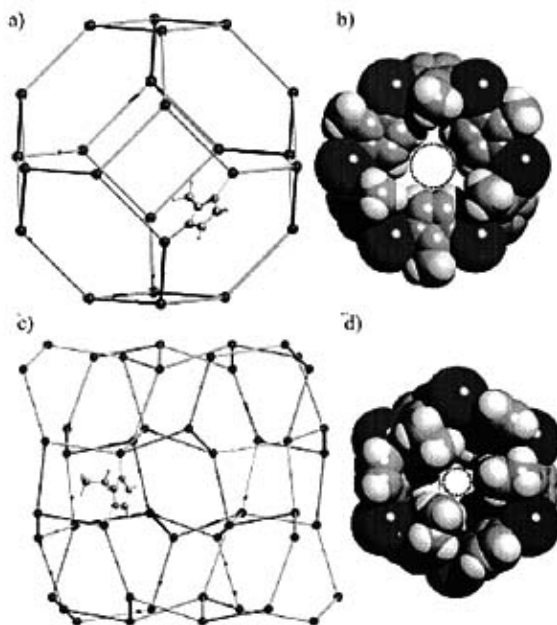
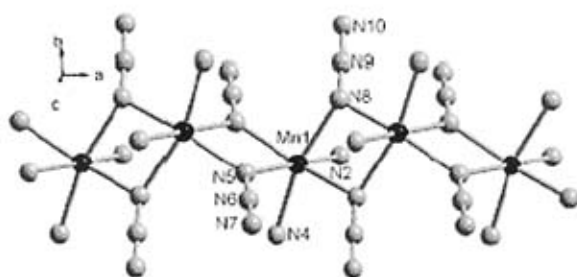
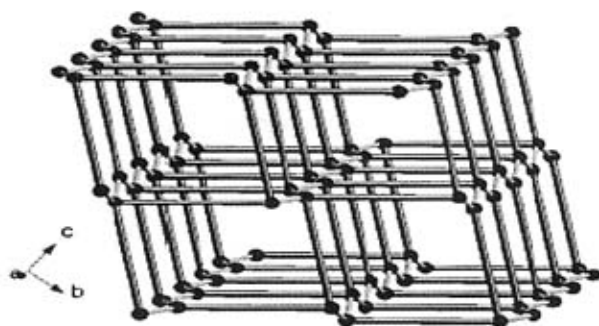
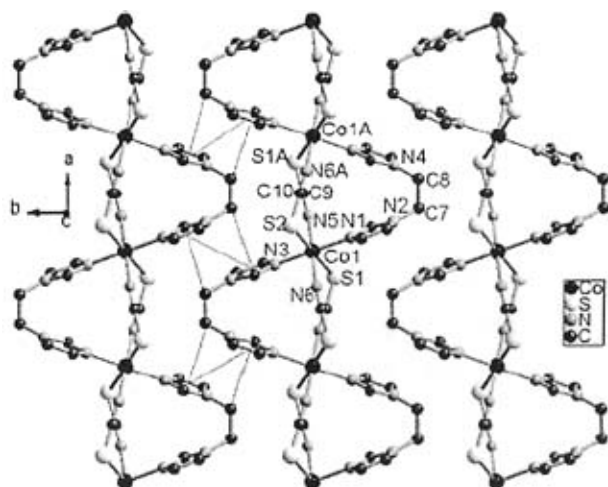


图 1-13 (a)SOD 拓扑结构 (b) $[\{Zn(mim)_2 \cdot 2H_2O\}_n]$ 原子填充图, 孔洞半径 3.3\AA
(c)ANA 拓扑结构 (d) $[\{Zn(eim)_2 \cdot H_2O\}_n]$ 原子填充图, 孔洞半径 2.2\AA

我们课题组用桥连柔性配体1, 2-二(咪唑)-乙烷(bim)与过渡金属Mn(II)、Fe(II)、Co(II)、Cd(II)和第二配体(KSCN、KNCO、 NaN_3 、 $NaN(CN)_2$)合成了许多结构新颖的配位聚合物。如: Mn(II)、第二配体 NaN_3 和配体bim合成 $[Mn(N_3)_2(bim)]_n$ ^[41], 如图1-14(a)(b)。在这个配合物中 N_3^- 以end-on(EO)^[39,40]方式桥连两个相邻的Mn(II)形成了一维链状结构 $[Mn(N_3)_2]_n$, 通过配体bim桥连相邻两个Mn(II)向外伸展形成一个三维结构; 利用Co(II)、第二配体KSCN和配体bim合成配合物 $[Co(SCN)_2(bim)]_n$ ^[41], 如图1-15。在这个配合物中 NCS^- 以end-to-end(EE)^[42-44]方式桥连两个相邻的Co(II)形成了一维齿链状结构 $[Co_2(NCS)_2]_n$, 配体bim桥连相邻的两个Co(II), 通过 $\pi \cdots \pi$ 和 $C-H \cdots \pi$ 之间的弱相互作用形成二维层状结构。

图 1-14 (a) 由 *EO-azide* 桥连的一维链状结构图1-14(b) $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{bim})]_n$ 三维扭曲拓扑结构 (长线表示anti-bim, 短线EO-azide)图 1-15 $[\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{bim})]_n$ 的二维层状结构

1.3 配位聚合物合成及单晶的培养方法

1 直接反应法

此法简单易行，直接在烧杯中进行，在空气中静置，若干天后溶剂自然挥发，即可得到单晶。

2. 溶液扩散法

在“H-型”管，“W-型”管和四管中两种反应液间相互扩散，进行分子间的自组装，或在密闭的单管中，两种溶剂上下分层扩散，析出单晶。

3. 溶剂热合成法

主要是利用水热(或其它有机溶剂)合成法。用聚四氟乙烯反应釜在高温下恒温反应数天，然后降温，得到单晶。

4. 溶剂蒸汽扩散法

在密闭体系中将另一种溶剂的蒸汽扩散进入母液，析出单晶。此法适用于生成的配合物在该种扩散剂中的溶解度比较小的情况。

1.4 配位聚合物的结构表征和分析测试方法

晶体结构在 Rigaku CCD 仪器上测定；红外光谱是用 KBr 压片在 Nicolet 170SX FT-IR 光谱仪上 4000-400 cm^{-1} 范围内测定；C, H, N 含量用 P.E 公司 240C 元素分析仪上测定；荧光光谱在 perkin-Elmer Ls55 spectrofluorometer 仪上测定；热重分析采用 2100TA 和 SDT 2960 Simultaneous TGA-DTA 型热分析系统(氮气保护，升温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。

1.5 论文选题、意义及研究取得的进展

1.5.1 论文选题及意义：

含咪唑基配体本身具有多种结构形式和优良的配位性能，并且具有许多独特的性质，因此我选用含有咪唑基的配体；影响配合物结构的因素很多，例如配体长度、配体本身的几何构型、金属离子的特性和配位构型、阴离子、溶剂以及反应体系中配体与金属离子的配比等，其中配体的影响最大。如果 C-C 之间的链越长的话，自由旋转的 σ 键越多，则这种配体的柔性就越好，其构型的多样性和不确定性就更大，在不同的合成条件下可以合成得到很多的新颖结构。因此我在结合本课题组其他同学的实验结果后，选择具有更多自由旋转 σ 键的配体 1,4-二(咪唑)-丁烷，它在合成配合物

中柔性大,可以合成得到结构更新颖的配位聚合物。本论文主要研究的内容是用桥连柔性配体 1,4-二(咪唑)-丁烷(图 1-16)与过渡金属及第二配体合成配位聚合物,测定它们的晶体结构,并对部分配位聚合物的性质,性能进行表征。

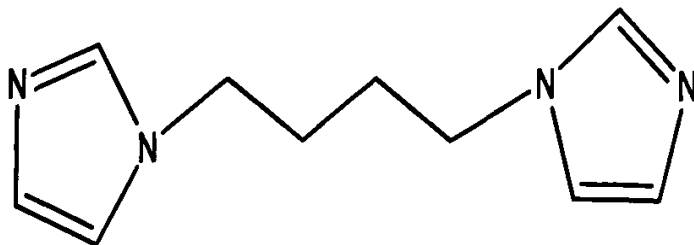


图 1-16 bimb 的分子结构图

1.5.2 论文进展

在常温下,水/有机溶剂体系中,用直接反应法和溶液扩散等方法;利用 1,4-二(咪唑)-丁烷(bimb)与过渡金属 $Mn(II)$ 、 $Co(II)$ 、 $Cd(II)$ 及第二配体($KSCN$ 、 $KNCO$ 、 NaN_3 、 $NaN(CN)_2$)合成了 11 个维数不同的配位聚合物。以上配位聚合物的结构类型包括:一维双股链结构;二维(4, 4)网格结构;三维结构及三维立方网格穿插结构,测定了它们的晶体结构以及部分配位聚合物的差热性质和荧光性质。研究了相同的金属离子与配体通过改变合成条件,如阴离子、溶剂、反应配比和合成方法等对形成配合物结构的影响。

参考文献

- [1] A.Z.Werner, *Anorg.Chem.*1893, 3, 267.
- [2] 唐雯霞, 祝世彤, 戴安邦, *化学通报* 1991, 11, 1.
- [3] 李海鹏, 朱有兰, *广东工学院学报* 1996, 13, 52.
- [4] "Coordination Polymer": J. C. BAILLAR, Jr. *Prep. Inorg. React.*1964, 1.
- [5] N.Björk, A.Cassel, *Acta Chem. Scandi.*1976, A30, 235.
- [6] B.F.Hoskins, R.Robson, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 5962.

- [7] S.S.Y.Chui, S.M.F.Lo, J.P.H.Charmant, A.G.Orpen, I.D.Williams, *Science*, 1999, 283, 1148.
- [8] 周俊慧, 苏州大学硕士学位论文, 2005 届.
- [9] W.P.Su, M.C.Hong, J.B.Weng, S.F.Lu, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*2000, 39, 2911.
- [10] Basolo 著, 高忆慈等译, 《无机化学前沿》, 兰州大学出版社, 1989, 3.
- [11] 何江华, 吉林大学博士学位论文, 2005 届.
- [12] C.M.Liu, D.Q.Zhang, D.B.Zhu, *Cryst. Growth. Des.*, 2003, 3, 363.
- [13] K.B.Capps, B.A.Auer, K.A.Abboud, C.D.Hoff, *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 6212.
- [14] R.Lescouzec, F.Lloret; M.Julve, J.Vaissermann; M.Verdaguer, R.Llusar, S.Uriel, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 2065.
- [15] A.Q.Wang, F.K.Zheng, W.T.Chen, L.Z.Cai, G.C.Guo, J.S.Huang, Z.C.Dong, Y.Takano, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 4839.
- [16] B.L.Li, Y.F.Peng, B.Z.Li, Y.Zhang, *Chem. Commun.* 2005, 2333.
- [17] Y.F.Peng, H.Y.Ge, B.Z.Li, B.L.Li, Y.Zhang, *Cryst. Growth Des.* 2006, 6, 994.
- [18] B.Z.Li, Y.F.Peng, X.G.Liu, B.L.Li, Y.Zhang, *J. Mol. Struct.* 2005, 741, 235.
- [19] P.C.M.Duncan, D.M.L.Goodgame, S. Menzer, D.J.Williams, *Chem Commun.* 1996, 2127.
- [20] L.Ballester, I.Baxter, P.C.M.Duncan, D.M.L.Goodgame, D.A.Grachvogel, D.J.Williams, *Polyhedron* 1998, 17, 3613.
- [21] J.F.Ma, J.Yang, G.L.Zheng, F.Li, J.F.Liu, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 7531.
- [22] M.Fujita, Y.J.Kwon, S.Washizu, K.Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 1151.
- [23] J.P.Zhang, Y.Y.Lin, W.X.Zhang, X.M.Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 14162.
- [24] 金凤, 安徽大学硕士论文, 2005 届.
- [25] Y.Q.Tian, C.X.Cai, J. Ji, X.Z.You, S.M.Peng, G.H.Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 1384.
- [26] Y.Q.Tian, Z.X.Chen, L.H.Weng, H.B.Guo, S.Gao, D.Y.Zhao, *Inorg.Chem.* 2004, 43, 4631.
- [27]. X.C.Huang, J.P.Zhang, X.M.Chen, *J. Am. Chem. Soc.*2004, 126, 13218.
- [28] X.C.Huang, J.P.Zhang, Y.Y.Lin, X.M.Chen, *Chem. Commun.* 2005, 2232.
- [29] J.F.Ma, J.f.Liu, Y.Xing, H.Q.Jia, Y.H.Lin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000, 2403.
- [30] Y.Q.Tian, H.J.Xu, L.H.Weng, Z.X.Chen, D.Y.Zhao, X.Z.You, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 9, 1813.

- [31] H.Ohtsu, Y.Shimazaki, A.Odani, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 5733.
- [32] Konecny, R.; J.Li, Fisher, C. L. *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 940.
- [33] H.Ohtsu, S.Itoh, S.Nagatomo, *Chem. Commun.*, 2000, 1051.
- [34] 傅德刚, 郁开北, 《中国科学: (B辑)》, 1994, 24, 3, 225.
- [35] Hideki Ohtsu, Yuichi Shimazaki, Akira Odani, Osamu Yamauchi, Wasuke Mori, Shinobu Itoh, and Shunichi Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 5733.
- [36] M.A.M.Abu-Youssef, A.Escuer, D.Gatteschi, M.A.S.Goher, F.A.Mautner, R. Vicente, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 5716.
- [37] Y.Q.Sun, J.Zhang, Y.M.Chen, G.Y.Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 5814.
- [38] X.C.Huang, Y.Y.Lin, J.P.Zhang, X.M.Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 1557.
- [39] J.L.Manson, A.M.Arif, J.S.Miller, *Chem. Commun.* 1999, 1479.
- [40] Bogumila Zurowska, Jerzy Mrozinski, Miguel Julvi, Francisco Lloret, Anna Maslejova, and Wanda Sawka-Dobrowolska, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 1771.
- [41] X.Y.Wang, B.L.Li, X.Zhu, S.Gao *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 327.
- [42] X.Y.Wang, H.Y.Wei, Z.M.Wang, S.Gao, Z.D.Chen, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 572.
- [43] X.Y.Wang, L.Gan, S.W.Zhang, S.Gao, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 4615.
- [44] M.Kabesilová, R.Boca, M.Melnick, D.Valigura, M.Dunaj-Jurco, *Coord. Chem. Rev.* 1995, 140, 115.

第二章 配体和六个镉(II)配位聚合物的合成, 晶体结构及性质研究

配位聚合物的网络结构是通过具有各自几何特征的配体和金属离子的相互结合而形成的,它们共同决定了网络结构的形状。含咪唑基配体的配位聚合物具有独特的光学性质、磁性、催化和生物活性,而且具备配合物和复合高分子的特点。关于咪唑类配体的配位聚合物已经有许多报道,如: $[\text{Cu}(\text{bix})_2(\text{SO}_4)] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{bix} = 1,4\text{-二咪唑-(甲基)-苯}$)^[1], $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{bix})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ ($\text{mal} = \text{malonate}$), $[\text{Cu}(\text{ac})_4(\text{bix})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{fum})_2(\text{bix})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{fum} = \text{fumarate}$)^[2], 关于直链型咪唑类柔性配体配位聚合物也已经有部分报道,如: $\{[\text{Ag}(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)\}_n$, $\{[\text{Cd}(\text{L}^1)_2](\text{N}_3)_2\}_n$, $\{[\text{Zn}(\text{L}^1)_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$ ($\text{L}^1 = 1,1\text{-二咪唑-甲烷}$)^[3]。配体以及金属离子的选择对合成配合物的网络结构及配合物的性质有重要意义。由于 d^{10} 过渡金属配合物具有荧光性质^[4],已经引起了广泛的关注。本章用不同的镉盐分别与配体1,4-二(咪唑)-丁烷(bimb)及第二配体(KSCN 、 KNCO 、 NaN_3 、 $\text{NaN}(\text{CN})_2$)合成了六个配位聚合物: $[\text{Cd}(\text{bimb})_2(\text{NCS})_2]_n$ (1), $[\text{Cd}(\text{bimb})_2(\text{NCO})_2]_n$ (2), $[\text{Cd}(\text{bimb})(\text{dca})_2]_n$ (3), $[\text{Cd}(\text{bimb})(\text{N}_3)_2]_n$ (4), $\{[\text{Cd}(\text{bimb})_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$ (5), $\{[\text{Cd}(\text{bimb})_3](\text{PF}_6)_2\}_n$ (6), 并对它们的性质进行了表征。

2.1 实验部分

2.1.1 配体的合成

配体 bimb 按文献^[5]合成。将咪唑(3.4 g, 50 mmol)和 NaOH (2.0 g, 50 mmol)在 DMSO 中 60°C 下搅拌 1h, 然后再加入 1,4-二氯丁烷(3.2 g, 25 mmol), 在 60°C 下搅拌 2 个小时, 冷却到室温, 倒入 200 ml 水中, 立即产生白色固体物质。空气中风干后为 4.1 g, 产率: 85%。元素分析理论值(%): C 63.16, H 7.37, N 29.47; 实验值(%): C 63.46, H 7.38, N 28.16; IR 光谱值: 2215m, 1674s, 1505s, 1466s, 1381m, 1281m, 1080s, 1041m, 1011w, 918m, 826w, 764w, 656w, 625w, 594m, 439w。

2.1.2 配合物的合成

1. 配合物 $[\text{Cd}(\text{bimb})_2(\text{NCS})_2]_n$ (1) 的合成

将bimb (0.190 g, 1.0 mmol)溶于20 ml 乙醇, 置于 H 管的一侧, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.154 g, 0.5 mmol)和KSCN (0.097 g, 1.0 mmol)溶于20 ml水置于 H 管的另一侧, 一个月后有可供测试的无色单晶(1)。产率: 72%。元素分析理论值(%): C 43.39, H 4.63, N 23.00; 实验值(%): C 43.31, H, 4.52, N 22.86; IR光谱值(cm^{-1}): 3450w, 3110w, 2068vs, 1613w, 1520m, 1451w, 1389w, 1281w, 1235w, 1088m, 1034w, 934w, 826w, 764w, 656w, 625w, 533w, 471w。

2. 配合物 $[\text{Cd}(\text{bimb})_2(\text{NCO})_2]_n$ (2)的合成

将 bimb (0.190 g, 1.0 mmol)溶于 20 ml 乙醇, 置于 H 管的一侧, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.154 g, 0.5 mmol)和KNCO (0.091 g, 1.0 mmol)溶于 20 ml 水置于 H 管的另一侧, 一个月后有可供测试的无色单晶(2)。产率: 74%。元素分析理论值(%): C 45.76, H 4.85, N 24.27; 实验值(%): C 44.36, H 4.91, N 23.80; IR 光谱值(cm^{-1}): 3125m, 2940m, 2871w, 1381m, 1296w, 1227m, 1088m, 1034m, 933m, 841m, 740m, 656m, 625m, 524w, 439w。

3. 配合物 $[\text{Cd}(\text{bimb})(\text{dca})_2]_n$ (3)的合成

将bimb (0.190 g, 1.0 mmol)溶于20 ml 乙醇, 置于 H 管的一侧, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.154 g, 0.5 mmol)和 $\text{NaN}(\text{CN})_2$ (0.089 g, 1.0 mmol)溶于20 ml 水置于 H 管的另一侧, 一个月后有可供测试的无色单晶(3)。产率: 76%。元素分析理论值(%): C 38.68, H 3.25, N 32.23; 实验值(%): C 36.62, H 3.21, N 32.16; IR光谱值(cm^{-1}): 3126w, 2292s, 2230m, 2169vs, 1636w, 1520m, 1443w, 1343m, 1281w, 1235w, 1088m, 1042w, 934w, 834w, 749w, 656w, 625w, 525w, 455w。

4. 配合物 $[\text{Cd}(\text{bimb})(\text{N}_3)_2]_n$ (4)的合成

将bimb (0.190 g, 1.0 mmol)溶于20 ml 乙醇, 置于 H 管的一侧, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.154 g, 0.5 mmol)和 NaN_3 (0.065 g, 1.0 mmol)溶于20 ml 水置于 H 管的另一侧, 一个月后有可供测试的无色单晶(4)。产率: 78%。元素分析理论值(%): C 31.06, H 3.65, N 36.23, 实验值(%): C 31.02, H 3.63, N 36.14; IR光谱值(cm^{-1}): 3419w, 2046vs, 1641w, 1517w, 1449w, 1388w, 1336w, 1336w, 1289w, 1232w, 1088m, 1037w, 935w, 826w, 742w, 656m, 618w。

5. 配合物 $\{[\text{Cd}(\text{bimb})_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$ (5)的合成

将bimb (0.280 g, 1.5 mmol)溶于20 ml 乙醇, 置于 H 管的一侧, $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.265 g, 0.5 mmol)溶于20 ml 水置于 H 管的另一侧, 一个月后有可供测试的无色单晶(5)。产率: 64%。元素分析理论值(%): C 40.85, H 4.80, N 19.06; 实验值(%): C 40.57, H 4.61, N 18.91; IR光谱值(cm^{-1}): 3126w, 1621w, 1520m, 1466w, 1382w, 1281w, 1234w, 1096vs, 934w, 834w, 772w, 741w, 664w, 625w, 548w, 509w, 425w。

6. 配合物 $\{[\text{Cd}(\text{bimb})_3](\text{PF}_6)_2\}_n$ (6)的合成

将bimb (0.280 g, 1.5 mmol)溶于20 ml 乙醇, 置于 H 管的一侧, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.265 g, 0.5 mmol)与 KPF_6 (0.184 g, 1 mmol)溶于20 ml水置于 H 管的另一侧, 一个月后有可供测试的无色单晶(6)。产率: 64%。元素分析理论值(%): C 37.04, H 4.32, N 17.28; 实验值(%): C 40.57, H 4.61, N 18.91; IR光谱值(cm^{-1}): 3318w, 2940w, 1520m, 1466w, 1242m, 1111w, 1088m, 933w, 834w, 841s, 748m, 663m, 625w, 548m。

2.2 晶体结构的测定与结构解析

2.2.1 配合物 1-6 的晶体结构的测定

配合物 $[\text{Cd}(\text{bimb})_2(\text{NCS})_2]_n$ (1)、 $[\text{Cd}(\text{bimb})_2(\text{NCO})_2]_n$ (2)、 $[\text{Cd}(\text{bimb})(\text{N}_3)_2]_n$ (4)、 $\{[\text{Cd}(\text{bimb})_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$ (5)在 153(2) K 下用 ω 扫描方式在 Riguku Mercury CCD X-射线单晶衍射仪上收集衍射数据;配合物 $[\text{Cd}(\text{bimb})(\text{dca})_2]_n$ (3)在 173(2) K 下用 ω 扫描方式在 Riguku Mercury CCD X-射线单晶衍射仪上收集衍射数据;配合物 $\{[\text{Cd}(\text{bimb})_3](\text{PF}_6)_2\}_n$ (6)在 193(2) K 下用 ω 扫描方式在 Riguku Mercury CCD X-射线单晶衍射仪上收集衍射数据;晶体结构由直接法解出, 所有非氢原子用全矩阵最小二乘法进行各自异性温度因子修正, 结构解析及修正程序为 SHELXTL-97, 碳原子上氢原子为理论加氢, 不参与偏差因子计算, 晶体数据及结构修正参数列于表 2-1、表 2-2、表 2-3 中。

表 2-1 配位聚合物(1)和(2)的晶体数据及结构修正参数

compound	1	2
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₈ CdN ₁₀ S ₂	C ₂₂ H ₂₈ CdN ₁₀ O ₂
Formula weight (g/mol)	609.06	576.94
Temperature (K)	153(2)	153 (2)
Wavelength (Å)	0.71070	0.71070
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
a (Å)	9.0805(14)	7.7760(14)
b (Å)	9.6021(14)	18.156(3)
c (Å)	14.556(2)	9.0983(16)
α (°)	90.00	90.00
β (°)	90.00	112.776(3)
γ (°)	90.301	90.00
V(Å ³)	1269.1	1184.4(4)
Z	2	2
D (mg/m ³)	1.594	1.618
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.057	0.964
F(000)	562.46	588
Crystal size (mm)	0.22×0.25×0.12	0.45×0.35×0.30
Theta range for data collection(°)	3.09-25.35	3.05-25.34
Index ranges	-10≤h≤10, -11≤k≤11 -17≤l≤17	-9≤h≤9, -21≤k≤19, -9≤l≤10
Reflections collected/ unique	12000/2311 [R(int)=0.0260]	11270/ 2163 [R(int)=0.0181]
Max and min transmission	0.8836 和 0.7779	0.7607 and 0.6708
Data / restraints / parameters	2311/0/161	2163/0/161
Goodness-of-fit on F ²	1.028	1.029
Final R ₁ and ω R ₂ [I>2 σ (I)]	0.0234 ,0.0556	0.0206 ,0.0550
R ₁ and ω R ₂ indices (all data)	0.0268, 0.0575	0.0220, 0.0562

表 2-2 配位聚合物 (3) 和 (4) 的晶体数据及结构修正参数

compound	3	4
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₄ CdN ₁₀	C ₁₀ H ₁₄ CdN ₁₀
Formula weight (g/mol)	434.75	386.71
Temperature (K)	173 (2)	153 (2)
Wavelength (Å)	0.71070	0.71070
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	8.8894(14)	8.6373(7)
<i>b</i> (Å)	9.9096(16)	19.7418(14)
<i>c</i> (Å)	11.4065(18)	8.6117(7)
<i>a</i> (°)	103.168(2)	90.00
<i>β</i> (°)	104.716(2)	102.0
<i>γ</i> (°)	110.765(2)	90.00
<i>V</i> (Å ³)	850.4(2)	1436.9
<i>Z</i>	2	4
<i>D</i> (mg/m ³)	1.698	1.618
Absorption coefficient(mm ⁻¹)	1.304	0.964
<i>F</i> (000)	402.00	588
Crystal size (mm)	0.28×0.40×0.19	0.1×0.2×0.15
Theta range for data collection(°)	3.22-25.35	3.04-27.48
Index ranges	$-9 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -13 \leq l \leq 13$	$-9 \leq h \leq 9, -21 \leq k \leq 19, -9 \leq l \leq 10$
	8200/3074	15595/3265
Reflections collected/ unique	[R(int)=0.0332]	[R(int)=0.0312]
Data / restraints / parameters	3074/0/227	3265/0/191
Goodness-of-fit on F ²	1.074	1.058
<i>R</i> ₁ and <i>wR</i> ₂ indices (all data)	0.0457,0.1451	0.0609

表 2-3 配位聚合物(5)和(6)的晶体数据及结构修正参数

compound	5	6
Empirical formula	C ₃₀ H ₄₂ CdC ₁₂ N ₁₂ O ₈	C ₃₀ H ₄₂ CdF ₁₂ N ₁₂ P ₂
Formula weight (g/mol)	882.39	973.10
Temperature (K)	153(2)	193(2)
Wavelength (Å)	0.071070	0.071070
Crystal system	Triclinic	Trigonal
space group	P $\bar{1}$	P3
<i>a</i> (Å)	9.9577(7)	13.318(2)
<i>b</i> (Å)	22.6327(13)	13.318(2)
<i>c</i> (Å)	27.1552(17)	13.278(2)
<i>a</i> (°)	72.219(3)	90.0
<i>β</i> (°)	89.388(4)	90.0
<i>γ</i> (°)	85.908(4)	120.0
<i>V</i> (Å ³)	5812.4(6)	2039.4 (6)
<i>Z</i>	6	2
<i>D</i> (mg/m ³)	1.512	1.585
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.764	0.708
<i>F</i> (000)	620	984
Theta range for data collection(°)	3.03-25.35	3.07-25.35
Reflections collected /unique	56706 / 21070	20052 / 4966
	[R(int)= 0.0288]	[R(int)= 0.0272]
Data / restraints / parameters	21070/0/1436	4966 / 1 / 355
Goodness-of-fit on F ²	1.097	1.037
<i>R</i> ₁ and <i>wR</i> ₂ indices (all data)	0.0542, 0.0983	0.0391, 0.0954

2.2.2 结果和讨论

配合物(1)的主要键长和键角见表 2-4。单晶测试表明：每个镉原子占据几何中心，在赤道平面，镉原子与四个来自的 bimb 分子中咪唑上的氮原子配位[Cd1-N2 2.3108(17)Å, Cd1-N4A 2.3615(17)Å]，在轴向位置，镉原子与来自两个 NCS⁻上的两个氮原子配位[Cd1-N5 2.343(2)Å]。配合物(1)的配位环境如图 2-1；相邻镉原子之间通过两个配体 bimb 桥连，形成的是双股链结构，配体 bimb 呈现 *gauche-anti-gauche* 构象。双股链的每个 bimb 互相包裹围绕，这样形成了一个一维无限双股链，与其它的双股链

结构的配合物相似。Cd(II)桥连两个 bimb 分子形成 22 元环 $[Cd_2(bimb)_2]$, bimb 桥连的 Cd...Cd 的键长是 9.081Å, $N(CH_2)_4N$ 所在的面与两个咪唑环之间的二面角分别为 96.9° 和 76.8° 。

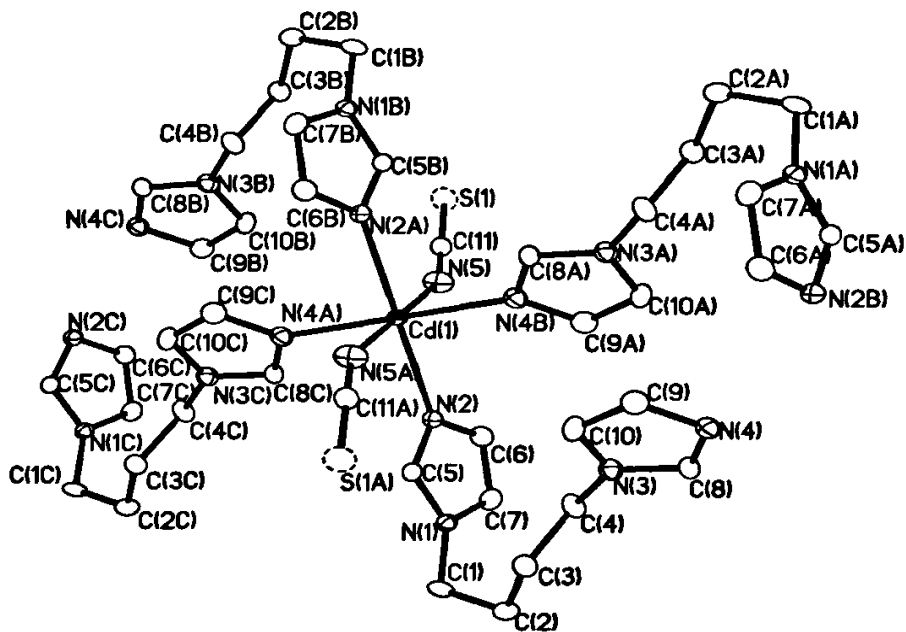


图 2-1 配合物(1)的配位环境图

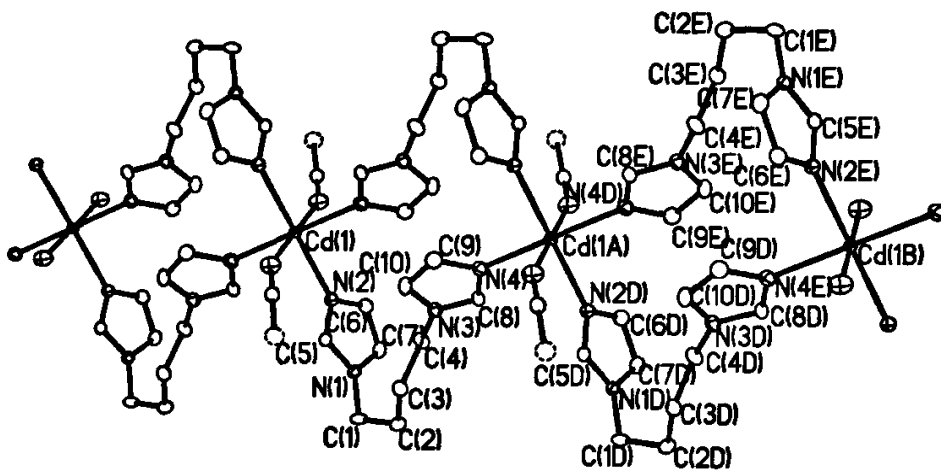


图 2-2 配合物(1)的一维双股链结构

表 2-4 配合物(1)的主要键长 (Å) 和键角 (°)

Cd1-N2A	2.3108 (17)	N2A-Cd1-N2	180.00 (3)
Cd1-N2	2.3108 (17)	N2A-Cd1-N5	90.63 (7)
Cd1-N5	2.343 (2)	N2-Cd1-N5	89.37 (7)
Cd1-N5A	2.343 (2)	N2A-Cd1-N4B	90.49 (6)
Cd1-N4B	2.3616 (17)	N2-Cd1-N4B	89.51 (6)
S1-C11	1.637 (2)	N5A-Cd1-N4B	90.99 (7)
N5-Cd1-N4B	89.01 (7)		

Symmetry code: A -x+1, -y+1, -z+1B x-1, y, z

配合物(2)的主要键长和键角见表 2-5。单晶测试结果表明: Cd(II)位于变形的八面体的中心, 在赤道平面上与四个来自 bimb 的咪唑上的氮原子配位, 在轴向位置上与两个来自 NCO⁻上的氮原子配位, 其配位环境图见 2-3。

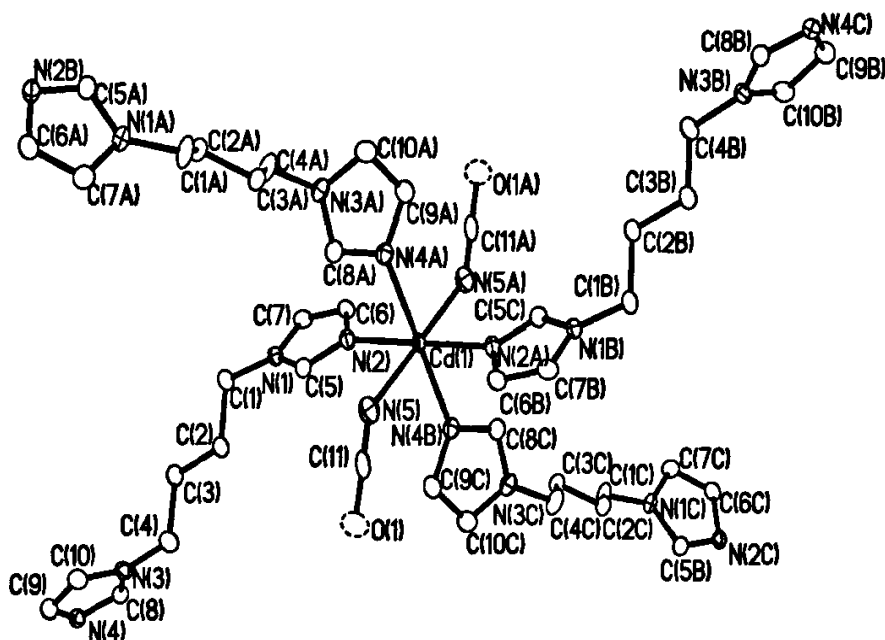


图 2-3 配合物(2)的分子结构图

配体 *bimb* 呈 *anti-anti-anti* 构象, 扭角为: [$\text{N1-C1-C2-C3} = 166.6^\circ$, $\text{C1-C2-C3-C4} = 173.7^\circ$, $\text{N3-C4-C3-C2} = 177^\circ$]。 *bimb* 中的两个咪唑环所成的二面角为: 128.9° , $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{N}$ 所在的面与两个咪唑环之间的二面角分别为 34.6° 和 96.9° 。

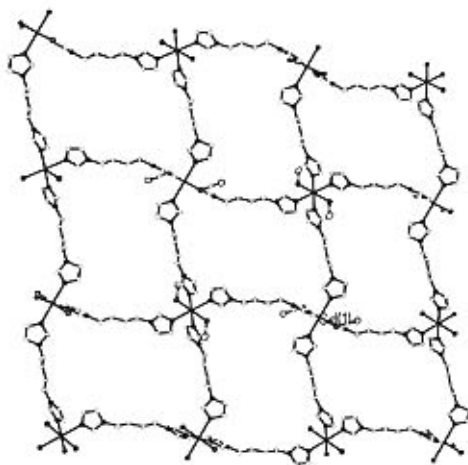


图 2-4 配合物(2)的(4,4)网格结构

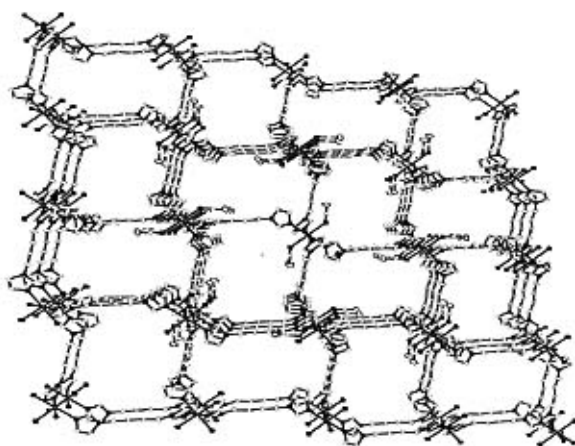


图 2-5 配合物(2)的(4,4)网格堆积图

如图 2-4 所示,每个配体 bimb 上的两个咪唑环上的氮原子起到桥连作用,连接着两个 Cd(II),这样形成一个二维(4,4)网格结构,每个(4,4)网格是由 44 个原子组成的四边形,四条边长均相等为 13.819Å, Cd(II)位于四边形的四个角上,每条边是 Cd...bimb...Cd,每个四边形沿着 c 方向平行堆积。金属之间的距离与配合物[Cd(bt b)(dca)₂]_n [bt b = 1,4-二(1H-1,2,4-三氮唑)丁烷](14.304(3)Å)^[6], [Ni(bimb)₂(NCO)₂]_n(13.4782 Å)的相近^[7]。

表 2-5 配合物(2)的主要键长(Å)和键角(°)

Cd1-N5A	2.329(2)	N5-Cd1-N2	88.27(6)
Cd1-N2	2.3276(15)	N5A-Cd1-N2	91.73(6)
Cd1-N4B	2.3800(16)	N2-Cd1-N2A	180.000(1)
O1-C11	1.234(3)	N5-Cd1-N4B	87.83(6)
N5A-Cd1-N4B	92.17(6)		

Symmetry code:A -x+2,-y+1,-z+1 B -x+1,y-1/2,-z+3/2

配合物(3)的主要键长和键角见表 2-6。单晶测试表明:每个镉原子占据几何中心,与六个氮原子配位,其中两个氮来自两个配体 bimb 的咪唑环,另外四个氮来自四个[N(CN)₂](dca), Cd1-N2(bimb)和 Cd1-N4(bimb)处于顺式位置,键长分别为 2.279(4)Å 和 2.317(4)Å; Cd1-N6([N(CN)₂])的键长为 2.379(5)Å。由 bimb 桥连的 Cd(II): Cd1-Cd1A 和 Cd1-Cd1B 之间的距离分别为 12.5282(13)Å 和 13.9266(21)Å; 由 dca 桥连的 Cd(II):Cd1-Cd1C 和 Cd1-Cd1D 之间的距离分别为 7.859Å 和 7.732Å。每个 bimb 都是中心对称的(N1/N2/C2-N2A 和 N3/N4/C7-N4B), bimb(N1/N2/C2-N2A)呈现出 *gauche-anti-gauche* 构象, N(CH₂)₄N 所在的面与咪唑环之间的二面角为 80.7°。而 N3/N4/C7-N4B 的构象则完全是 *anti-anti-anti*, N(CH₂)₄N 所在的面与咪唑环之间的二面角为 102.6°。

配合物(3)的结构图表明:沿着[Cd(dca)₂]_n链,配体 bimb 分别向四个不同的方向伸展,每个[Cd(dca)₂]_n链通过 bimb 桥连着四个相邻的[Cd(dca)₂]_n链,由此形成了一个具有一维孔(18.6Å×13.9Å)的三维网络结构。如图 2-9 所示:

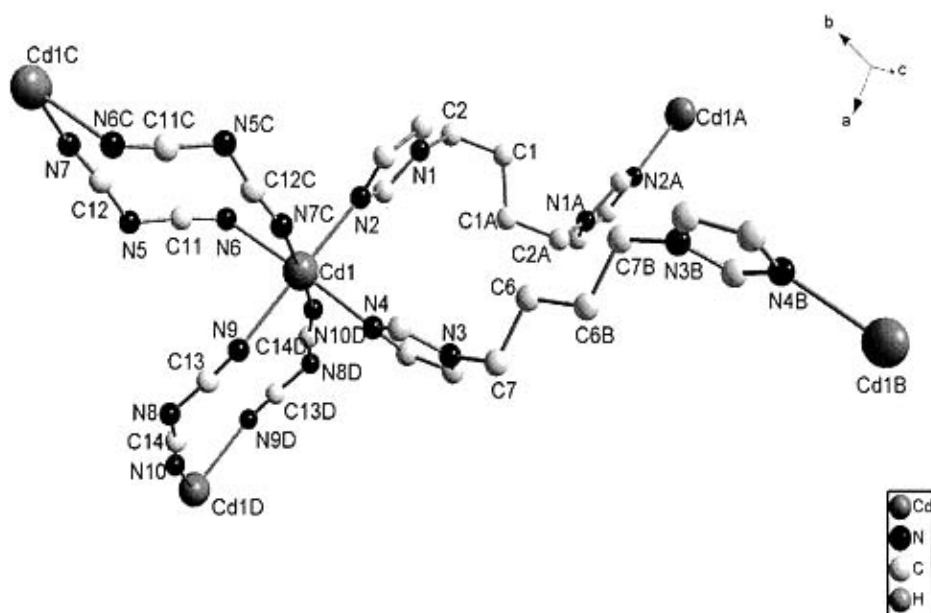


图2-6 配合物(3)的分子结构图

图 2-7 配合物(3)的由 $[N(CN)_2]$ 桥连相邻两个 Cd(II)所形成的一维链状结构

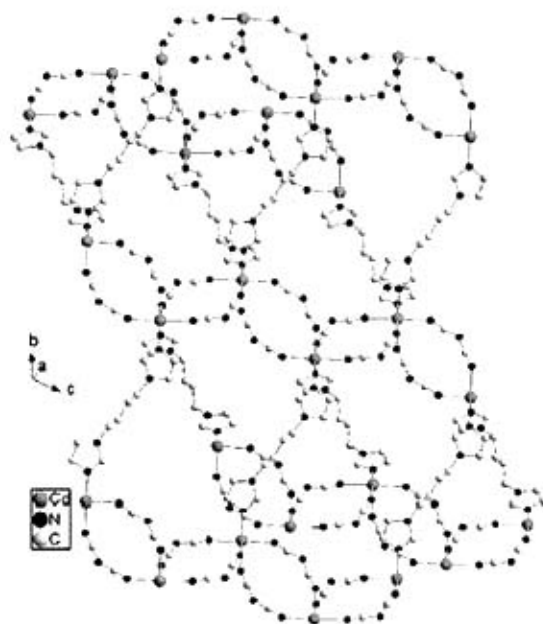


图 2-8 bimb 连接相邻一维链所形成的结构

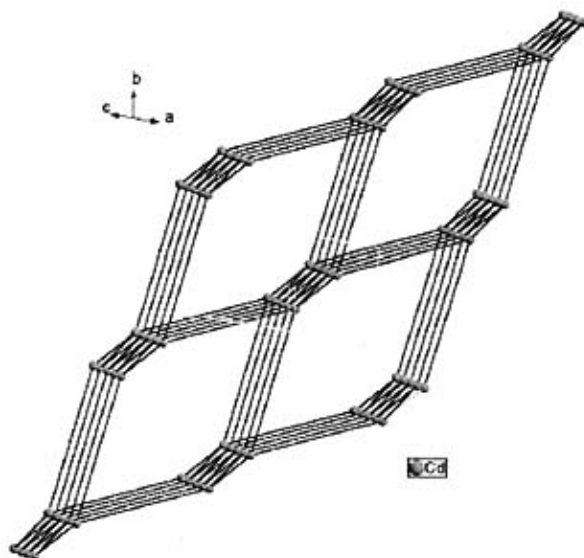


图 2-9 配合物(3)的三维拓扑结构(长线表示配体 bimb 桥, 短线表示 dca 的双股链)

表 2-6 配合物(3)的主要键长(Å)和键角(°)

Cd1-N2	2.279(4)	Cd1-N4	2.317(4)
Cd1-N6	2.379(5)	Cd1-N7C	2.341(5)
Cd1-N9	2.332(5)	Cd1-N10D	2.354(4)
N5-C11	1.298(7)	N5-C12	1.304(7)
N6-C11	1.164(7)	N7-C12	1.157(7)
N8-C14	1.285(7)	N8-C13	1.310(7)
N9-C13	1.147(7)	N10-C14	1.154(7)
N2-Cd1-N4	7.83(15)	N2-Cd1-N6	95.26(16)
N2-Cd1-N7C	90.27(16)	N2-Cd1-N9	176.17(13)
N2-Cd1-N10D	91.02(16)	N4-Cd1-N6	176.89(14)
N4-Cd1-N7C	92.20(17)	N4-Cd1-N9	92.55(16)
N4-Cd1-N10D	90.52(15)	N6-Cd1-N7C	87.40(17)
N6-Cd1-N9	84.40(17)	N6-Cd1-N10D	89.82(16)
N7C-Cd1-N9	93.53(17)	N7C-Cd1-N10D	177.03(13)
N9-Cd1-N10D	85.16(17)	C11-N5-C12	121.8(5)
C14-N8-C13	123.3(5)	N5-C11-N6	172.5(6)
N5-C12-N7	173.4(5)	N8-C13-N9	173.0(5)
N8-C14-N10	171.7(5)		

Symmetry code: A -x-1, -y, -z+1 B -1-x, -1-y, -zC -x, -y+1, -z D -x+1, -y+1, -z+1;

配合物(4)的晶体结构与配合物(3)的类似。如图2-10所示:每个镉原子位于变形八面体的几何中心,与6个氮原子配位,其中两个氮来自两个配体bimb的咪唑环,另外四个氮来自四个 N_3^- , Cd1-N2(bimb)和Cd1-N4A(bimb)处于顺式位置,键长分别为2.296(2)Å和2.270(2)Å; Cd1-N5(N_3^-)的键长为2.362(2)Å, Cd1-N7B(N_3^-)的键长为2.449(2)Å, Cd1-N8(N_3^-)的键长为2.284(2)Å, Cd1-N8C(N_3^-)的键长为2.505(2)Å。Cd1-N7B和Cd1-N8A的键长明显比配合物(2)、配合物(3)的长一些。键角N8-Cd1-N8C是74.85(8)°,明显偏离90°。在配合物(4)中, N_3^- 表现出两种配位方式,即: end-on (EO)配位方式和end-to-end(EE)配位方式。从文献报道来看, N_3^- 与Cd(II)或其它金属以EO或EE方式配位的例子有很多^[8-12],但是在同一个配合物中出现两种配位方式的报道比较少,南京大学的游效曾教授于2000年在Angewandte Chemistry的一篇文章中有所报

道^[13]。在EE-N₃⁻中, N5-N6-N7为177.0(3)°, 在EO-N₃⁻中, N8-N9-N10为178.3°, 接近于一条直线。

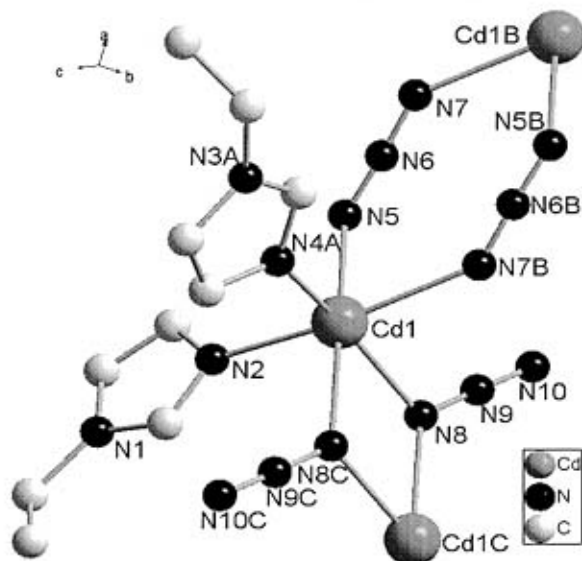


图2-10 配合物(4)的配位环境图

配合物[Cd(bimb)(N₃)₂]_n (4)中, 双股链EO-N₃⁻和双股链EE-N₃⁻别连接相邻两个Cd(II)原子形成了一维双股的zig-zag链[Cd(N₃)₂]_n, 如图2-11所示。由EO-N₃⁻桥连的两个Cd(II), Cd1-Cd1C之间的距离为3.8056(3)Å, 由EE-N₃⁻桥连的两个Cd(II), Cd1-Cd1B之间的距离为5.5774(4)Å, 均比文献上所报道的键长(3.129 Å, 5.751 Å)要长。

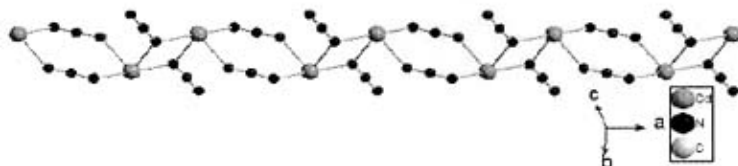


图 2-11 配合物(4)中 N₃⁻以 EE 和 EO 两种方式桥连所形成的一维链状结构

与配合物(3)有所不同的是:在配合物(4)中只有一种的对称性的bimb,它桥连两个Cd(II),距离为13.3973(7)Å。呈现完全的*anti-anti-anti*构象。扭转角C1-C2-C3-C4为178.5(2)°, N(CH₂)₄N所在平面与两个咪唑环间的夹角分别为14.0°和100.5°;两个咪唑环间的二面角为88.4°。

表 2-7 配合物(4)的主要键长 (Å) 和键角 (°)

Cd1-N2	2.296(2)	Cd1-N4A	2.270(2)
Cd1-N5	2.362(2)	Cd1-N7B	2.449(2)
Cd1-N8	2.284(2)	Cd1-N8C	2.505(2)
N2-Cd1-N4A	96.74(8)	N2-Cd1-N5	86.12(8)
N2-Cd1-N7B	167.55(8)	N2-Cd1-N8	94.15(8)
N2-Cd1-N8C	89.55(7)	N4A-Cd1-N5	101.18(9)
N4A-Cd1-N7B	88.94(8)	N4A-Cd1-N8	156.39(8)
Cd1-N8-N9	115.82(17)	N5-Cd1-N7B	81.90(8)
N4A-Cd1-N8C	84.33(7)	N5-Cd1-N8C	173.34(8)
N5-Cd1-N8	100.41(9)	N7B-Cd1-N8C	102.07(7)
N7B-Cd1-N8	84.72(8)	N5-N6-N7	177.0(3)
N8-Cd1-N8C	74.85(8)	Cd1-N5-N6	117.05(18)
N8-N9-N10	178.3(3)		

Symmetry code: A x+1, -y+1/2, z-1/2 B -x+1, -y+1, -z C -x, -y+1, -z;

配合物(4)的结构图表明:沿着[Cd(N₃)₂]_n链,配体bimb分别向四个不同的方向伸展。每个[Cd(N₃)₂]_n链通过bimb桥连着四个相邻的[Cd(N₃)₂]_n链,由此形成了一个具有一维孔(13.4Å×18.4Å)的新颖的三维网络结构。

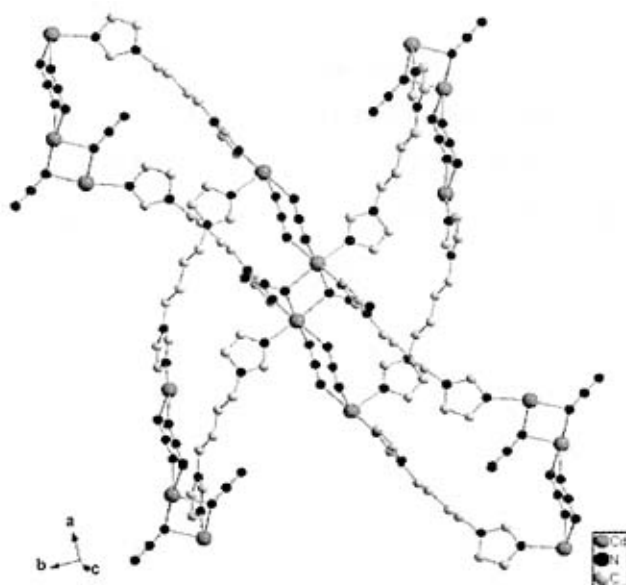


图 2-12 bimb 连接相邻一维链所形成的结构

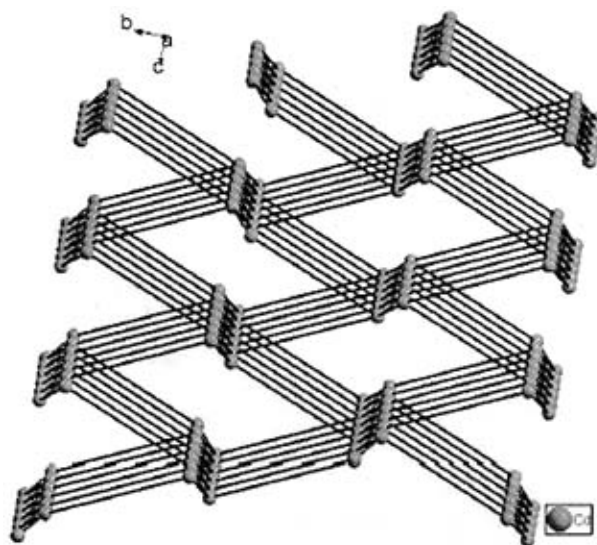


图 2-13 配合物(4)的三维拓扑图(长线表示配体 bimb 桥, 短线表示 N_3^- 的双股链)

配合物(5)的主要键长(Å)和键角($^\circ$)列于表 2-8。单晶测试表明:配合物(5)是变形八面体结构,与 $[Mn(bimb)_3](BF_4)_2$ 、 $[Mn(bimb)_3](ClO_4)_2$ 及包含 ClO_4^-/PF_6^- 或

$\text{ClO}_4^-/\text{AsF}_6^-$ 等混合阴离子的无机化合物所形成的配位聚合物类似^[14,15], 其结构内包括两个互相穿插的立方网格结构。如图 2-14 所示: 四个独立的 $\text{Cd}(\text{II})$ 原子, 每个 $\text{Cd}(\text{II})$ 与六个来自 *bimb* 的 N 原子配位(图 2-14), 每个 *bimb* 均是 *anti-anti-anti* 构象, $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{N}$ 与两个咪唑环之间的夹角在 $56.1-118.4^\circ$ 之间。 Cd-N 之间的键长在 $2.339(2)-2.371(2)$ Å 范围内, N-Cd-N 之间的键角在 $86.39(8)-93.71(8)^\circ$ 范围内。每个 *bimb* 桥连两个 $\text{Cd}(\text{II})$ 原子, 每个 $\text{Cd}(\text{II})$ 原子通过六个 *bimb* 与六个 $\text{Cd}(\text{II})$ 相连, 构成了立方网格结构(图 2-15、图 2-16), 由 *bimb* 桥连的两个 $\text{Cd}(\text{II})$ 之间的距离 $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ 在 $14.1666(8)-14.6212(9)$ Å 范围内。两个等同的立方网格互相穿插得到了一个三维的立方网格穿插结构(图 2-17)。

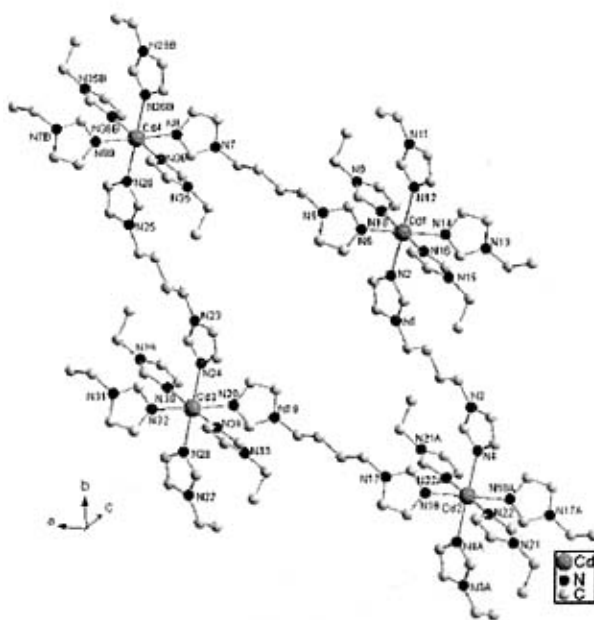


图 2-14 四个独立 $\text{Cd}(\text{II})$ 的配位环境图

Symmetry code: A- $x+1, -y, -z+1$ B- $x+3, -y+2, -z$.

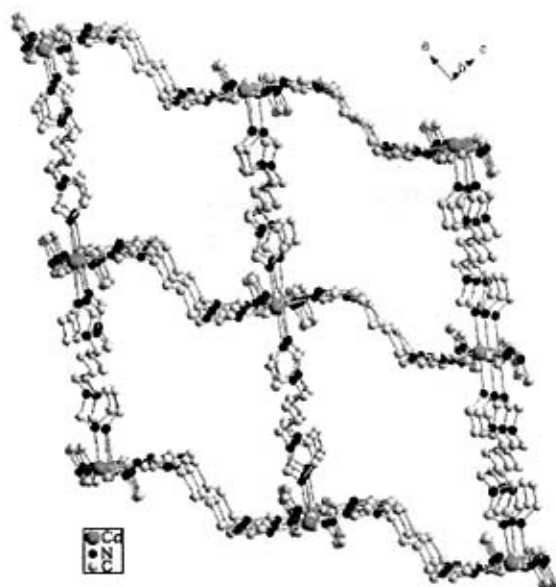


图2-15 扭曲的立方网格结构

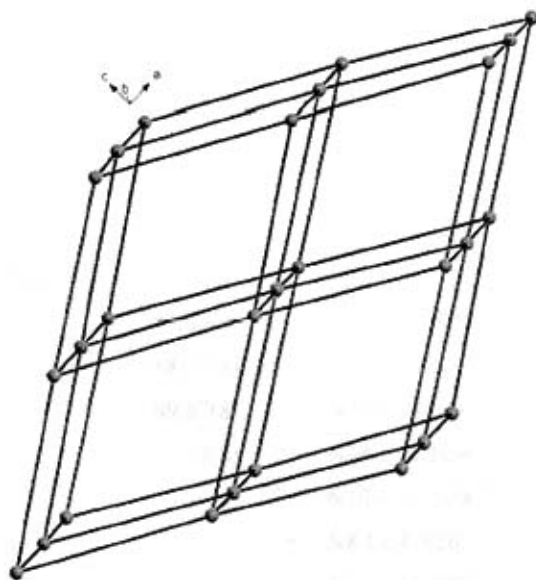


图 2-16 扭曲的立方网格的拓扑结构

表 2-8 配合物(5)的主要键长 (Å) 和键角 (°)

Cd1-N2	2.344(2)	Cd1-N6	2.347(2)
Cd1-N10	2.371(2)	Cd1-N12	2.364(2)
Cd1-N14	2.367(2)	Cd1-N16	2.363(2)
Cd2-N4	2.351(2)	Cd2-N18	2.368(2)
Cd2-N22	2.363(2)	Cd3-N20	2.360(2)
Cd3-N24	2.370(2)	Cd3-N28	2.343(2)
Cd3-N30	2.360(2)	Cd3-N32	2.364(2)
Cd3-N34	2.356(2)	Cd4-N8	2.339(2)
Cd4-N26	2.367(2)	Cd4-N36	2.364(2)
N2-Cd1-N6	91.76(8)	N2-Cd1-N10	90.55(8)
N2-Cd1-N12	176.82(9)	N2-Cd1-N14	90.56(8)
N2-Cd1-N16	92.05(8)	N6-Cd1-N10	89.66(8)
N6-Cd1-N12	89.08(8)	N6-Cd1-N14	177.01(8)
N6-Cd1-N16	89.28(8)	N10-Cd1-N12	86.39(8)
N10-Cd1-N14	92.21(8)	N10-Cd1-N16	177.22(8)
N12-Cd1-N14	88.71(8)	N12-Cd1-N16	91.02(8)
N14-Cd1-N16	88.75(8)	N4-Cd2-N18	90.06(8)
N4-Cd2-N22	92.09(8)	N18-Cd2-N22	91.24(8)
N20-Cd3-N24	88.72(8)	N20-Cd3-N28	90.86(8)
N20-Cd3-N30	91.78(8)	N20-Cd3-N32	176.63(8)
N20-Cd3-N34	89.09(8)	N24-Cd3-N28	179.07(9)
N24-Cd3-N30	88.35(8)	N24-Cd3-N32	88.10(8)
N24-Cd3-N34	89.87(8)	N28-Cd3-N30	90.83(8)
N28-Cd3-N32	92.34(8)	N28-Cd3-N34	90.95(8)
N30-Cd3-N32	89.25(8)	N30-Cd3-N34	178.01(8)
N32-Cd3-N34	89.79(8)	N8-Cd4-N26	90.21(8)
N8-Cd4-N36	90.29(8)	N26-Cd4-N36	89.75(8)

Symmetry code:A-x+1, -y, -z+1 B -x+3, -y+2, -z.

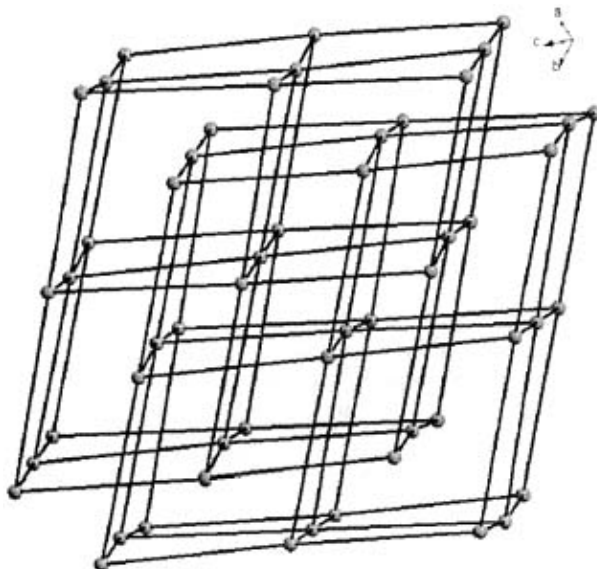


图 2-17 互相穿插的立方网格拓扑结构

尽管配合物(6)和配合物(5)摩尔配比均相同都是 1:3, 金属离子的配位方式也相同, 都是六配位的, 金属离子 Cd(II)位于八面体几何构型的中心, 在赤道平面上与四个来自配体 bimb 中咪唑上的氮原子配位, 在轴向位置上与两个配体上的氮原子配位。但是配合物(6)的结构与配合物(5)的完全不同。在配合物(6)中, 有两个 Cd(II) [Cd1 和 Cd2], 它们与配体 bimb 的配位方式相同, 只是 Cd-N 的键长略有不同 [Cd1-N2 = 2.3740(33)Å, Cd1-N8 = 2.3399Å, Cd2-N4 = 2.3578(41)Å, Cd2-N6 = 2.3604(33)Å] 的键长略有不同。配合物(6)中 Cd(II)的配位环境图如图 2-18 所示: 每个 bimb 均是 *anti-anti-anti* 构象, 扭角 N8K-Cd1-N2-C5 = -59.5°, N4-Cd2-N6-C15 = 59.9°, N2L-Cd1-N8K 的键角为 178.339°, N4P-Cd2-N6 的键角为 177.687° 接近于一条直线; N2-Cd1-N2, N8-Cd1-N8, N2-Cd1-N8 的键角在 88.153° -91.320° 之间, N4-Cd2-N6, N4-Cd2-N4, N6-Cd2-N6 的键角在 87.760° -91.223° 之间, 接近于直角。这与配合物(5)的 N-Cd-N 的键角范围 [86.39(8)° -93.71(8)°] 相近。每个 Cd1 周围的 bimb 向六个不同的方向伸展, 桥连着 6 个 Cd2 原子, 每个 Cd2 通过 bimb 桥联与 6 个 Cd1 原子相连, 如图 2-19, Cd-Cd 之间的距离几乎相等, 在 10.1569Å-10.1602Å

范围内, 这比配合物(5)中 $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ [14.1666(8)\text{Å}-14.6212(9)\text{Å}] 短了许多; Cd1-Cd2 相互连接形成了如图 2-20(a)(b)(c)所示的三维结构。

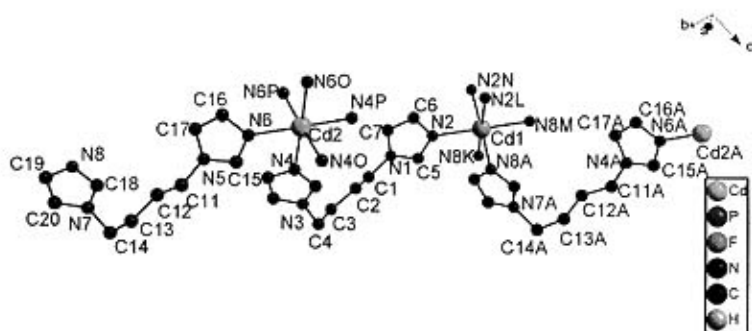


图 2-18 配合物(6)中 Cd 的配位环境图

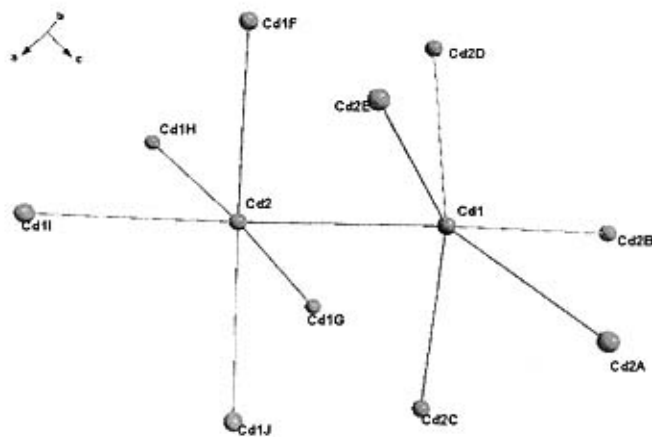


图 2-19 Cd1 与 Cd2 相互连接形成的结构

Symmetry codes: A $-1+x, -1+y, 1+z$ B $-1+x, y, 1+z$ C $x, y, 1+z$ D $-1+x, y, z$ E $-1+x, -1+y, z$

F $x, y, -1+z$ G $1+x, -1+y, z$ H $1+x, -1+y, -1+z$ I $1+x, y, -1+z$ J $1+x, y, z$

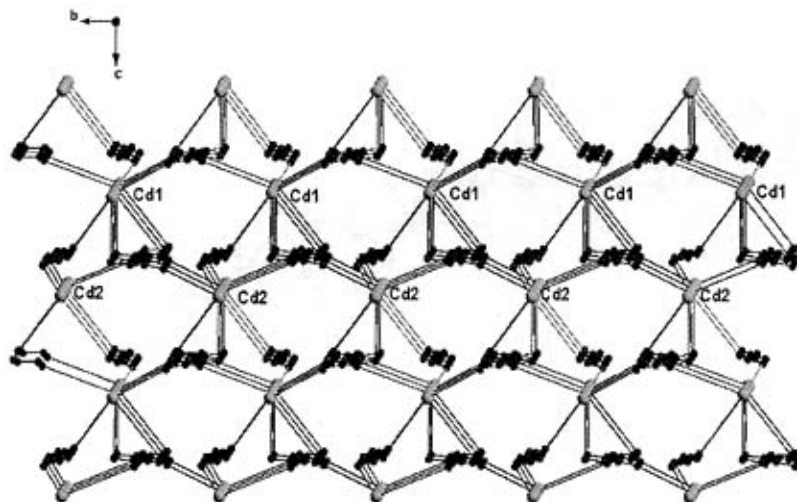


图 2-20(a) 沿 a 轴方向配合物(6)所形成的三维结构图(三种不同的颜色的线分别表示沿不同方向伸展的 bimb)

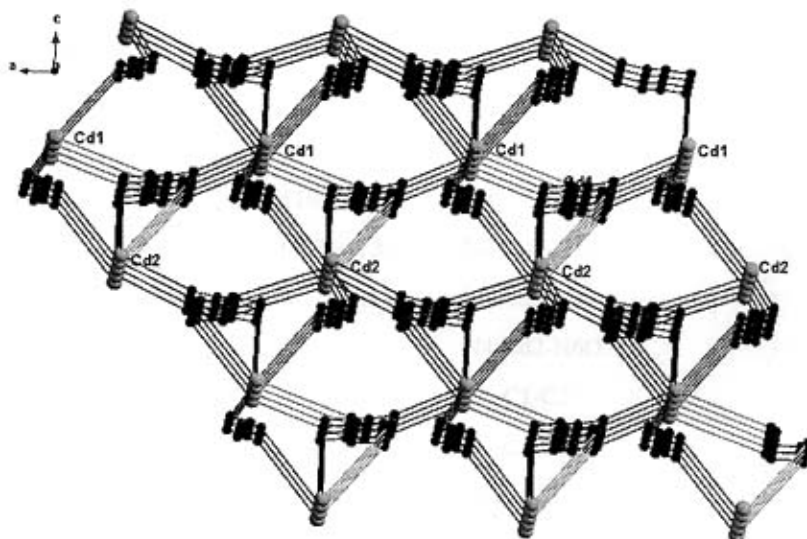


图 2-20(b) 沿 b 轴方向配合物(6)所形成的三维结构图(三种不同的颜色的线分别表示沿不同方向伸展的 bimb)

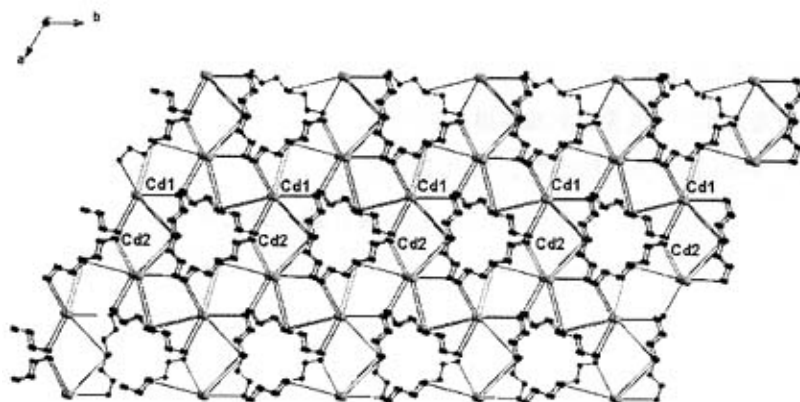


图 2-20(c) 沿 c 轴方向配合物(6)所形成的三维结构图(三种不同的颜色的线分别表示沿不同方向伸展的 $bimb$)

表 2-9 配合物(6)的主要键长 (Å) 和键角 ($^{\circ}$)

Cd1-N8A	2.340(3)	Cd1-N2L	2.374(3)
Cd2-N4	2.358(3)	Cd2-N6	2.360(3)
N8A-Cd1-N8K	91.32(12)	N8A-Cd1-N2L	90.28(1)
N8K-Cd1-N2L	178.32(14)	N8M-Cd1-N2L	88.15(13)
N2L-Cd1-N2	90.27(13)	N2-Cd1-N2N	90.27(13)
N4O-Cd2-N4P	91.22(12)	N4-Cd2-N6	87.78(13)
N4P-Cd2-N6O	90.89(13)	N4-Cd2-N6O	177.68(15)
N6O-Cd2-N6	90.15(12)	N1-C1-C2	111.3(4)
C1-C2-C3	111.2(4)	C4-C3-C2	112.2(4)
N3-C4-C3	114.7(3)	C5-N2-Cd1	126.6(3)
C8-N4-Cd2	128.6(3)		

Symmetry codes: A $-1+x, -1+y, z+1$ K $-y+1, x-y, z+1$ M $-x+y, -x+1, z+1$

L $-x+y, -x, z$ N $-y, x-y, z$ O $-x+y+1, -x+1, z$ P $-y+1, x-y, z$

2.3 配位聚合物的性质测定

2.3.1 部分配位聚合物的荧光性质

我们对配体 bimb 以及配合物 1-6 在固态时测试了它们的荧光,但是除了配合物(3)和(6)以外,其它配合物的荧光极弱或者是根本就没有荧光,因此,我们只列出了配合物(3)和(6)的荧光光谱(图 2-21、图 2-22)。根据荧光光谱图(每组图中左边是发射波长,右边是激发波长),配合物(3)和(6)的最大激发波长分别是 295nm、330nm、,因此我们分别选 295nm、330nm 作为配体以及配合物的(3)和(6)的激发波长,此时,他们的最大发射波长分别为 375nm 和 380nm。

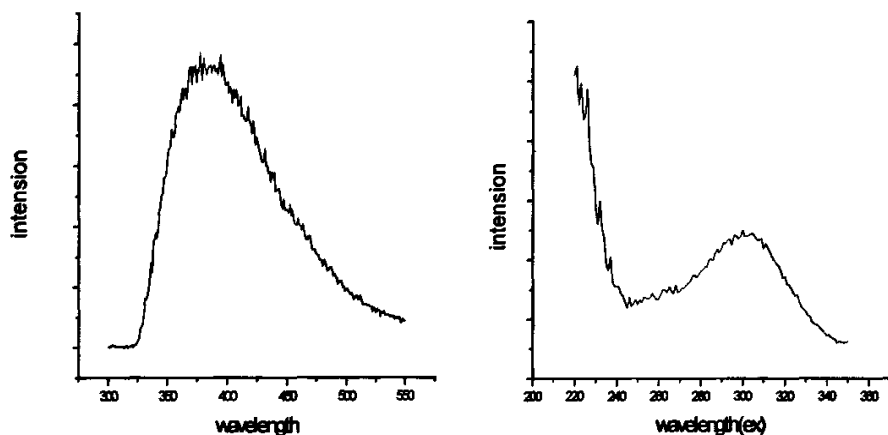


图 2-21 配合物(3) 荧光光谱图(左边发射光谱, 右边激发光谱)

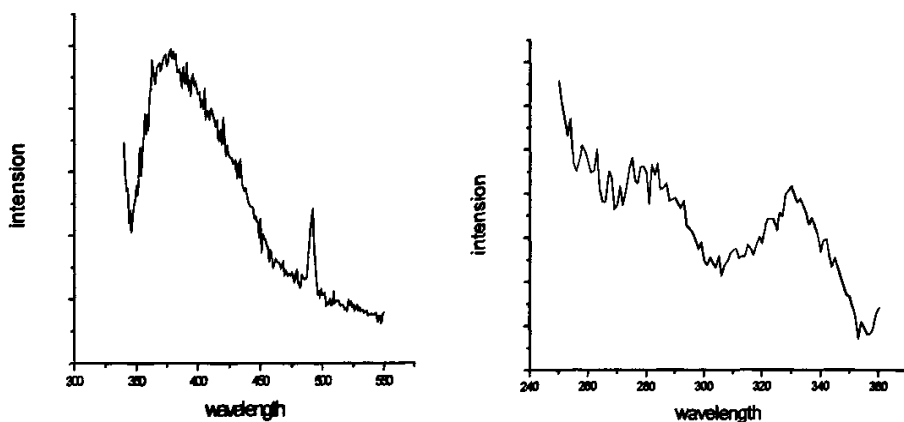


图 2-22 配合物(6) 荧光光谱图(左边发射光谱, 右边激发光谱)

2.3.2 部分配位聚合物的差热-热重(TGA-DTA)分析

热重分析采用 2100TA 和 SDT 2960 Simultaneous TGA-DTA 型热分析系统(氮气保护, 升温速度 10°C/min)。我们对配合物(1)、(3)、(4)和(5)进行了差热-热重分析, 分析表明: 它们在 200°C 以下均稳定, 分解温度分别为 268°C, 227°C, 239°C, 272°C。

参考文献

- [1] L.Carlucci, G.Ciani, D.M.Proserpio, L.Spadacini, *Cryst Eng Comm.* 2004, 6, 96.
- [2] S.K.Chawla, M.Arora, K.Nattinen, K.Rissanen, J.V.Yakhmi, *Polyhedron.* 2004, 23, 3007.
- [3] G.H.Cui, J.R.Li, L.Tian, X.H.Bu, Stuart R.Batten, *Crystal Growth Design.* 2005, 5, 1775.
- [4] X.L.Wang, C.Qin, E.B.Wang, Y.G.Li, N.Hao, C.W.Hu, L.Xu, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 1850.
- [5] J.F.Ma, J.f.Liu, Y.Xing, H.Q.Jia, Y.H.Lin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000, 2403.
- [6] B.Z.Li, X.G.Liu, Zh.H.Wang, B.L.Li, Y.Zhang, *Acta Cryst.* 2006, c62, m10.
- [7] X.Zhu, Y.M.Zhang, B.L.Li, Y.Zhang, *Acta Cryst.* 2007, E63, m 921.
- [8] Malcolm.A.Halcrow, John.C.Huffman, George Christou *Angew.Chem.Int.Ed.* 1995, 34, 1193.
- [9] X,Y,Wang, B,L,Li, X,Zhu, S,Gao, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 3277.
- [10] M.A.S.Glher, F.A.Mautner, *Transition Met. Chem.* 1999a, 24, 693.
- [11] L.F.Tang, H.Q.Shi, Z.H.Wang, L.J.Zhang, *Chem.Crystallogr.* 2000, 30, 159.
- [12] L.Randaccio, M.Furlan, S.Geremia, D.A.Slizys, *J. Chem. Soc.* 1997, 119, 2952.
- [13] Z,Shen, J,L,Zuo, S,Gao, Y,Song, C,M,Che, Hoong-Kun Fun, X,Z,You, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 3633.
- [14] P.C.M.Duncan, D.M.L.Goodgame, S. Menzer, D.J.Williams, *Chem Commun.* 1996, 2127.
- [15] L.Ballester, I.Baxter, P.C.M.Duncan, D.M.L.Goodgame, D.A.Grachvogel, D.J.Williams, *Polyhedron* 1998, 17, 3613.

第三章 三个 Mn(II)配位聚合物的合成、晶体结构 和性质研究

咪唑和它的衍生物是非常令人感兴趣的配体,关于咪唑及其衍生物为配体的配位聚合物已经有大量的报道^[1-5],它们结构新颖,并且作用广泛^[6-9],所以咪唑类的配位聚合物在配位化学领域有很强的吸引力。配位聚合物的结构受很多因素影响,例如配体,中心原子,以及反应条件,当然配体是最重要的影响因素。因为柔性配体可以调整配体长度和键的自由旋转,所以它以多种构型存在,在反应中生成新颖的骨架结构或者超分子异构体^[10-11]。KNCS、NaN₃、Na[N(CN)₂](Na[dca])、KNCO 等是合成配位聚合物常用的单齿或多齿配位的辅助配体,它们在配合物中以多种构型配位,本论文用配体 bimb 与辅助配体 KNCS、NaN₃、Na[N(CN)₂](Na[dca])合成了三个锰的配位聚合物[Mn(bimb)₂(NCS)₂]_n (7), [Mn(bimb)₂(dca)₂]_n (8), [Mn(bimb)₂(N₃)₂]_n (9)并对它们的结构进行了表征。

3.1 实验部分

1 配位聚合物[Mn(bimb)₂(NCS)₂]_n (7)的合成

将 bimb (0.190 g,1.0 mmol)溶于 20 ml 甲醇,慢慢加到 20 ml 含有 MnCl₂·4H₂O (0.099 g, 0.5 mmol)和 KNCS (0.097g, 1.0 mmol)的水溶液当中,在室温下静置两周后有可供测试的无色单晶产生。产率: 82%; C₂₂H₂₈MnN₁₀S₂ 元素分析理论值 (%)为: C 47.90, H 5.12, N 25.40; 实验值 (%)为: C 47.78, H 5.07, N 25.34; IR 光谱值 (cm⁻¹): 3426m, 3106w, 2072vs, 1520m, 1454w, 1285w, 1235w, 1107m, 1088m, 934w, 887w, 830w, 756w, 660w, 646w, 478w。

2 配位聚合物[Mn(bimb)₂(dca)₂]_n (8) 的合成

将 bimb (0.190 g,1.0 mmol)溶于 20ml 甲醇,慢慢加到 20 ml 含有 MnCl₂·4H₂O (0.099 g, 0.5 mmol)和 Na[N(CN)₂](Na[dca])(0.089g, 1.0 mmol)的水溶液当中,在室温下静置一周后有可供测试的无色单晶产生。产率: 78%。C₂₄H₂₈MnN₁₄ 元素分析理论值 (%)为: C 50.79, H 4.97, N 34.56; 实验值 (%)为: C 50.68, H 4.88, N 34.42;

IR 光谱值 (cm^{-1}): 3118m, 2277s, 2223m, 2161vs, 1621w, 1513m, 1443w, 1351m, 1281w, 1227m, 1088m, 1034w, 934m, 888w, 841w, 756m, 664m, 633w, 509w, 417w。

3 配位聚合物 $[\text{Mn}(\text{bimb})_2(\text{N}_3)_2]_n$ (9)的合成

将 bimb (0.190 g, 1.0 mmol)溶于 20 ml 甲醇, 慢慢加到 20ml 含有 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.099 g, 0.5 mmol)和 NaN_3 (0.065g, 1.0 mmol)的水溶液当中, 在室温下静置三天后有可供测试的无色单晶产生。产率: 84%; $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{MnN}_{14}$ 元素分析理论值(%)为: C, 46.24; H, 5.43; N, 37.76; 实验值(%)为: C, 46.11; H, 5.40; N, 37.71; IR 光谱值 (cm^{-1}): 3410w, 2045vs, 1621w, 1513m, 1466w, 1382m, 1327w, 1227m, 1088m, 1034w, 934w, 841m, 741m, 664m, 625w, 548w, 417m。

3.2 晶体结构的测定与结构解析

3.2.1 配位聚合物 (7)、(8)和(9)的晶体结构的测定

配合物 $[\text{Mn}(\text{bimb})_2(\text{NCS})_2]_n$ (7)和 $[\text{Mn}(\text{bimb})_2(\text{N}_3)_2]_n$ (9)在 173(2) K 下用 ω 扫描方式在 Rigaku Mercury CCD X-射线单晶衍射仪上收集衍射数据, 配合物 $[\text{Mn}(\text{bimb})_2(\text{dca})_2]_n$ (8)在 193(2) K 下用 ω 扫描方式在 Rigaku Mercury CCD X-射线单晶衍射仪上收集衍射数据。晶体结构由直接法解出, 所有非氢原子用全矩阵最小二乘法进行各自异性温度因子修正, 结构解析及修正程序为 SHELXTL-97, 碳原子上氢原子为理论加氢, 不参与偏差因子计算, 晶体数据及结构修正参数列于表 3-1 中。

3.2.2 结果和讨论

单晶测试表明: 配合物(7)和(8)的结构相同, 都是一维双股链结构。Mn(II)位于八面体结构的中心, 分别与四个 bimb 配体的咪唑环上的 N 原子以及两个 NCS^- 或 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 的 N 原子配位形成了扭曲的八面体结构。在配合物(7)的分子结构中, Mn1-N1 (bimb) 键长 2.2807(13) Å, Mn1-N3B (bimb) 键长 2.2439(13) Å, Mn1-N5(NCS)键长 2.2196(15) Å, 在配合物 8 的分子结构中 Mn1-N1 (bimb) 键长 2.2550(13) Å, Mn1-N3B (bimb) 键长 2.2715(14) Å, Mn1-N6($[\text{N}(\text{CN})_2]^-$)键长

2.2300(15) Å, 我们可以看出, 在这两个配合物中, Mn-N 之间的距离相近, 但是比配合物(1)和(2)的键长要短, 这是因为金属原子的半径 $Mn^{2+} < Cd^{2+}$ 。

表 3-1 配位聚合物(7)、(8)和(9)的晶体数据及结构修正参数

Compounds	7	8	9
Formula	$C_{22}H_{28}MnN_{10}S_2$	$C_{24}H_{28}MnN_{14}$	$C_{20}H_{28}MnN_{14}$
Fw	551.60	567.54	519.50
crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
space group	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
temp (K)	173(2)	193(2)	173(2)
<i>a</i> (Å)	9.0108(15)	7.5605(19)	7.6639(13)
<i>b</i> (Å)	9.5953(16)	10.270(3)	18.049(3)
<i>c</i> (Å)	14.481(2)	10.383(3)	9.1059(15)
α (°)	90	110.145(3)	90
β (°)	90.652(4)	102.818(3)	112.137(3)
γ (°)	90	107.748(3)	90
<i>V</i> (Å ³)	1252.0(4)	671.0(3)	1166.8(3)
<i>Z</i>	2	1	2
ρ_{calc} (g/cm ³)	1.463	1.405	1.479
μ (mm ⁻¹)	0.727	0.535	0.607
F(000)	574	295	542
parameters	161	179	161
goodness of fit	1.089	1.113	1.075
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0333	0.0291	0.0386
wR_2 (all data)	0.0814	0.0675	0.0880

配合物(7)和(8)相似, 均是两个 bimb 桥联两个金属 Mn(II) 形成一个 22 元环 $[Mn_2(bimb)_2]$, Mn...Mn 之间的距离分别为 9.011Å, 10.270Å。两个 bimb 相互包裹缠绕, 形成了一维无限双股链, bimb 呈现 *gauche-anti-gauche* 构象。配合物(7)中 $N(CH_2)_4N$ 所在的面与两个咪唑间的夹角分别为 72.6° 和 102.6°; 在配合物(8)中, $N(CH_2)_4N$ 所在的面与两个咪唑间的夹角分别为 54.4 和 71.9°。

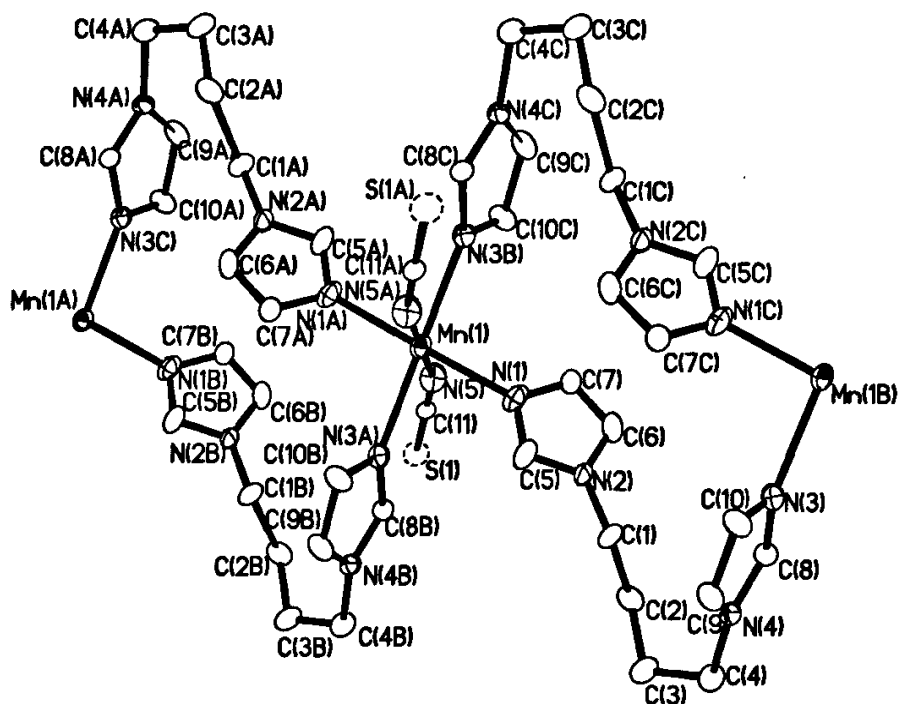


图 3-1 配合物(7)的一维双股链结构

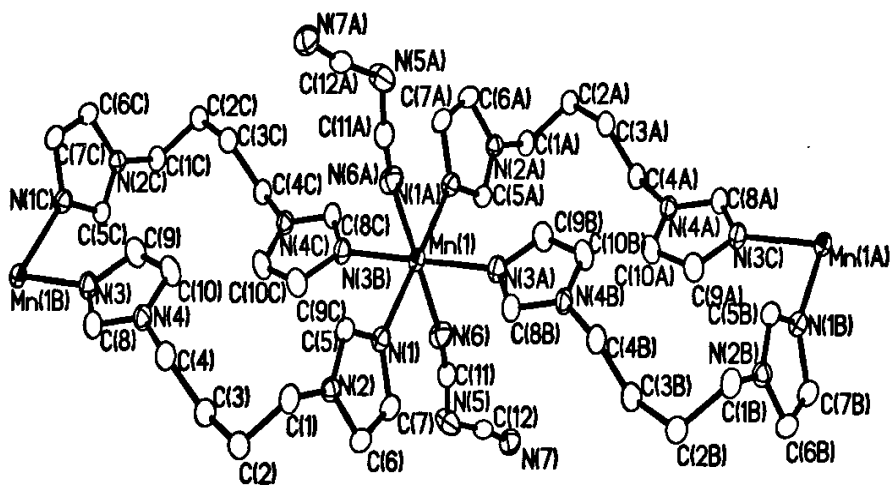


图 3-2 配合物(8)的一维双股链结构

表 3-2 配合物(7)的主要键长 (Å) 和键角 (°)

Mn1-N1	2.2807(13)	Mn1-N5	2.2196(15)
Mn1-N3B	2.2439(13)	S1-C11	1.6328(17)
N5-Mn1-N5A	180.00(7)	N5-Mn1-N3B	89.67(5)
N5A-Mn1-N3B	90.33(5)	N3B-Mn1-N3A	180.0
N5-Mn1-N1	89.46(5)	N5A-Mn1-N1	90.54(5)
N3B-Mn1-N1	89.83(5)	N3C-Mn1-N1	90.17(5)
C7-N1-Mn1	132.15(11)	C1-C2-C3	112.96(13)
C4-C3-C2	115.44(14)	N5-C11-S1	179.23(16)
N4-C4-C3	112.65(13)		

Symmetry code: A -x,-y+1,-z+1 B -x+1,-y+1,-z+1 C x-1,y,z

表 3-3 配合物(8)的主要键长 (Å) 和键角 (°)

Mn1-N6	2.2300(15)	Mn1-N1A	2.2550(13)
Mn1-N3B	2.2715(14)	N5-C11	1.301(2)
N6-C11	1.152(2)	N6-Mn1-N6A	180.0
N6-Mn1-N1A	90.31(5)	N6A-Mn1-N1A	89.69(5)
N1A-Mn1-N1	180.0	N6-Mn1-N3B	90.26(5)
N6A-Mn1-N3B	89.74(5)	N1A-Mn1-N3B	90.29(5)
C8-N3-Mn1B	128.83(11)	N2-C1-C2	112.30(13)
C1-C2-C3	114.15(13)	C4-C3-C2	111.58(14)
N4-C4-C3	112.85(13)	N6-C11-N5	172.23(18)

Symmetry code: A -x,-y+1,-z+1 B x,y-1,z C -x,-y+2,-z+1

尽管配合物(7)、(8)、(9)的摩尔配比均相同都是 1: 2: 2, 但是配合物(9)的结构与配合物(7)、(8)的完全不同。配合物(9)所形成的是二维(4, 4)网络结构; 而配合物(7)、(8)则是一维双股链结构。最主要的原因是在配合物(7)、(8)中两个相同的 bimb 连接两个金属原子, 而在配合物(9)中, 只有一个 bimb 连接两个金属原子。如图 3-4 所示的配合物(9)的二维(4, 4)网络结构。

配合物(9)中, Mn(II)位于六配位的几何中心, 分别与四个 bimb 配体的咪唑环上的 N 原子[Mn1-N1 2.2465(17) Å (bimb), Mn1-N3B 2.2786(17) Å(bimb)], 以及 N_3^- 的 N 原子[Mn1-N5 2.2305(19) Å](N_3^-)配位形成了扭曲的八面体结构。Mn-N 之间的键长与配合物(7)、(8)的相近。每个 N_3^- 以单齿与金属配位, 桥连两个 Mn(II)的 bimb 则完全呈 *anti-anti-anti* 构象, $N(CH_2)_4N$ 所在的面与两个咪唑间的夹角分别为 40.0° 和 89.0° , $N(CH_2)_4N$ 的扭角为 174.251° , 如图 3-3 所示。

每个 bimb 上的两个咪唑环上的氮原子起到桥连作用, 连接着两个 Mn(II), 这样形成了二维(4, 4)网格结构。每个(4, 4)网格是由 44 个原子组成的四边形 $[Mn_4(bimb)_4]$, Mn(II)位于四边形的角上, 每条边由 bimb 桥连着两个 Mn(II)形成。

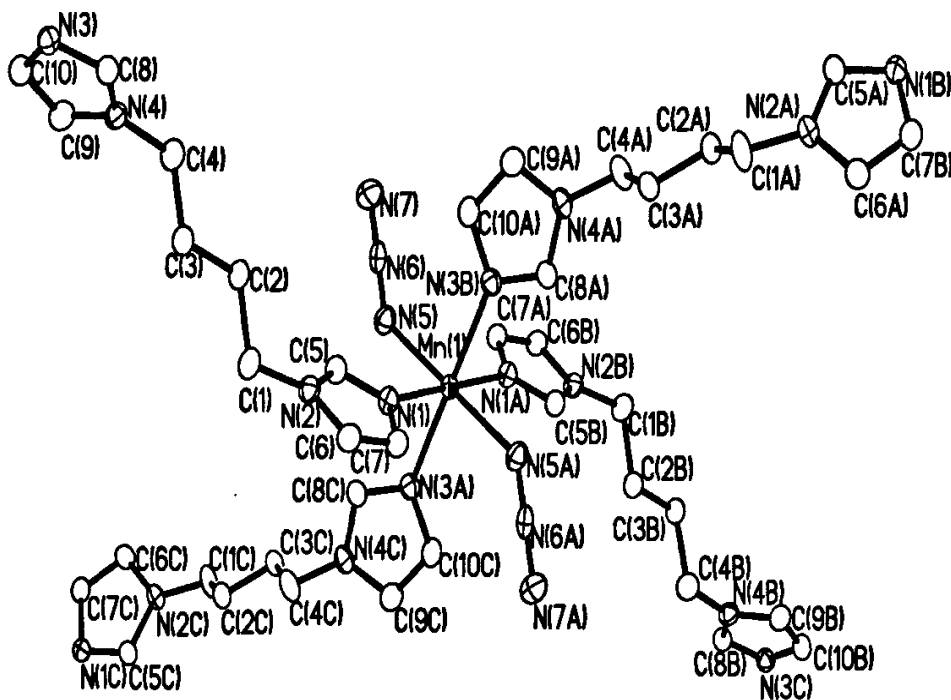


图 3-3 配合物(9)的配位环境图

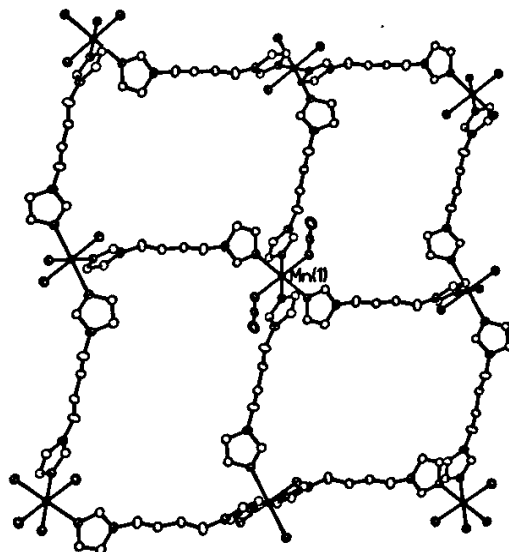


图 3-4 配合物(9)的二维(4,4)网格图

由于晶体结构的对称性,对边相等为 13.682\AA ,比配合物(1)、(2)、(7)和(8)的 $M\cdots M[9.011-10.270]$ 明显长一些,这是由于在这四个配合物中,配体 bimb 呈 *gauche-anti-gauche* 构象。

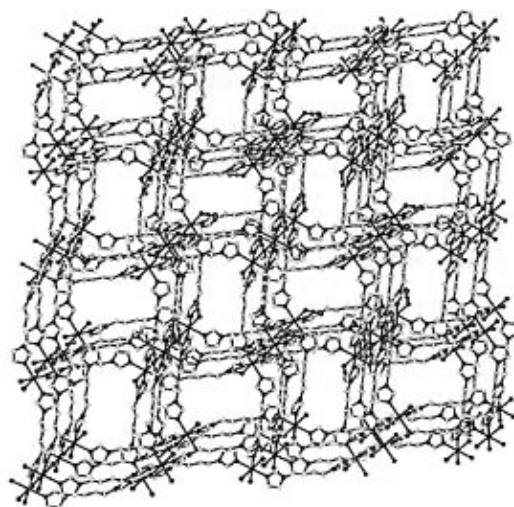


图 3-5 配合物(9)的(4,4)网格堆积图

表 3-4 配合物(9)的主要键长 (Å) 和键角 (°)

Mn1-N5	2.2305(19)	Mn1-N1	2.2465(17)
Mn1-N3B	2.2786(17)	N5-N6	1.162(3)
N6-N7	1.178(3)	N5-Mn1-N5A	180.0
N5-Mn1-N1	87.62(7)	N5A-Mn1-N1	92.38(7)
N1-Mn1-N1A	180.0	N5-Mn1-N3B	86.77(7)
C5-N1-Mn1	93.23(7)	N1-Mn1-N3B	89.14(6)
N5-N6-N7	128.73(14)	C7-N1-Mn1	125.84(14)
C1-C2-C3	178.7(2)	C6-N2-C1	125.87(19)
N4-C4-C3	112.74(18)	N2-C1-C2	112.13(18)

Symmetry code: A-x+1, -y+1, -z+1 B-x, y-1/2, -z+3/2

3.3 配位聚合物(7)、(8)和(9)的差热-热重(TGA-DTA)性质的测定

在氮气的保护下,升温速度 10°C/min 条件下,测定了配合物(7)、(8)、(9)的差热-热重性质。它们在 200°C 以下均稳定,分解温度分别为 251°C, 238°C, 232°C。

参考文献

- [1] P.C.M.Duncan, D.M.L.Goodgame, S.Menzer, D.J.Williams, *Chem Commun.* 1996, 2127.
- [2] B.F.Hoskin, R.Robson, D.A.Slizys, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 2952.
- [3] B.F.Hoskin, R.Robson, D.A.Slizys, *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2336.
- [4] J.F.Ma, J.F.Liu, H.Q.Jia, Y.H.Lin, *J. Am. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000, 2403.
- [5] B.L.Li, X.Zhu, J.H.Zhou, Y.Zhang, *Acta Cryst.* 2004, C60, 373.
- [6] S.R.Batten, R.Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 1460.
- [7] M.J.Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* 1994, 283.
- [8] O.M.Yaghi, H.Li, C.Davis, D.Richardson, T.L.Groy, *Acc. Chem. Res.* 1998, 31, 474.
- [9] H.Luo, M.C.Hong, R.H.Wang, D.Q.Yuan, R.Cao, L.Han, Y.Q.Xu, Z.Z.Lin, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 3623.
- [10] T.L.Hennigar, D.C.Marcquarrie, P.Losier, R.D.Rogers, M.J.Zaworotko,

Angew. Chem. Int. Ed. 1997, 36, 972.

[11] B.Moulton, M.J.Zaworotko, Chem. Rev. 2001, 101, 1629.

第四章 两个钴(II)的配位聚合物的合成及 晶体结构的测定

在目前配位聚合物的研究中,研究的兴趣不仅在于配合物的性质性能还在于得到新颖的拓扑结构。含有金属-有机配体的一维链状、二维(4,4)网格状的配合物的例子很多,如:一维链中有线形链^[1]、锯齿型链^[2]、螺旋链^[3]、梯形链^[4]、凹凸链^[5]、双股链^[6,7]、三股链^[8,9]。在这几种链状结构中,一维的三股链结构不常见,已报道的配合物有:[Cu(btze)₃](ClO₄)₂和[Zn(etbz)₃](ClO₄)₂(btze = 1,2-二(1-四氮唑)-乙烷, etbz = 1,2-二(2-四氮唑)-乙烷),其中三个btze或etbz分子互相缠绕,两个金属把它们桥连在一起形成三股链。我们课题组得到了一个一维杂环三股链[Cd_{1.5}(bbta)_{1.5}(NCS)₃]_n(bbta = 1,2-二(苯并三氮唑-1-)-乙烷),这个配合物是由[Cd(NCS)₃]和[Cd(bbta)₃]交替形成的一维杂环三股链^[10]。二维网格状中有的是网格间的孔洞被溶剂分子占据,有的是互相穿插的结构,其中的孔洞被一个或多个独立的部分占据。二维(4,4)网格有三种穿插类型,分别是平行网格被穿插(P-P),平行对角穿插(P-d)和对角对角穿插(d-d)^[11](图4-1)。如:[Co(mpe)₂(NCS)₂]_n^[12]。在本章中我们介绍Co(II)的两种配位聚合物[Co(NCS)₂(bimb)₂]_n(10)和{[Co(dca)₂(bimb)₂](CH₃OH)}_n(11),其中[Co(NCS)₂(bimb)₂]_n(10)一维双股链结构;{[Co(dca)₂(bimb)₂](CH₃OH)}_n(11)是二维的(4,4)网格结构。

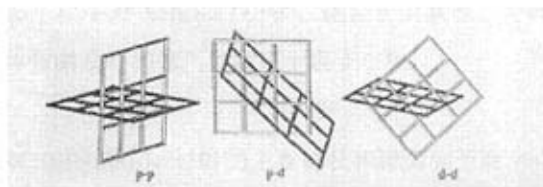


图4-1 二维(4,4)网格有三种穿插类型

4.1 实验部分

1 配合物[Co(NCS)₂(bimb)₂]_n(10)的合成

将bimb(0.190 g, 1.0 mmol)溶于20 ml 甲醇,置于H管的一侧,Co(NO₃)₂·6H₂O(0.150g, 0.5 mmol)和KNCS(0.097 g, 1.0 mmol)溶于20 ml 水置于H管的另一侧,一

个月后有可供测试的粉色单晶(10)。产率: 74%。元素分析理论值(%): C 47.52, H 3.60, N 25.20; 实验值(%): C 42.89, H 4.95, N 24.66; IR 光谱值(cm^{-1}): 3125m, 2940m, 2871w, 1381m, 1296w, 1227m, 1088m, 1034m, 933m, 841m, 740m, 656m, 625m, 524w, 439w。

2 配合物 $\{[\text{Co}(\text{dca})_2(\text{bimb})_2](\text{CH}_3\text{OH})\}_n$ (11) 的合成

将 bimb (0.190 g, 1.0 mmol) 溶于 20 ml 甲醇, 置于 H 管的一侧, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.150g, 0.5 mmol) 和 $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2][\text{Na}(\text{dca})]$ (0.089g, 1.0 mmol) 溶于 20 ml 水置于 H 管的另一侧, 一个月后有可供测试的粉色单晶(11)。产率: 67%。元素分析理论值(%): C 51.02, H 4.58, N 32.05; 实验值(%): C 51.88, H 4.95, N 28.74; IR 光谱值(cm^{-1}): 3449m, 3125m, 2269s, 2222m, 2121s, 1520m, 1242m, 1057w, 1450m, 833w, 748w, 663m。

4.2 配合物晶体结构测定与结构解析

4.2.1 配合物(10)和(11)的晶体结构测定

配合物 $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{bimb})_2]_n$ (10) 在 173(2) K 下用 ω 扫描方式在 Rigaku Mercury CCD X-射线单晶衍射仪上收集衍射数据, 配合物 $\{[\text{Co}(\text{dca})_2(\text{bimb})_2](\text{CH}_3\text{OH})\}_n$ (11) 在 193(2) K 下用 ω 扫描方式在 Rigaku Mercury CCD X-射线单晶衍射仪上收集衍射数据。晶体结构由直接法解出, 所有非氢原子用全矩阵最小二乘法进行各自异性温度因子修正, 结构解析及修正程序为 SHELXTL-97, 碳原子上氢原子为理论加氢, 不参与偏差因子计算, 晶体数据及结构修正参数列于表 4-1 中。

4.2.2 结果与讨论

配合物 $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{bimb})_2]_n$ (10) 的主要键长和键角列于表 4-2。Co(II) 的配位环境与前面所述的三个锰的配合物的配位环境相似, 配位环境图都是变形的八面体, 如图 4-2 所示: Co(II) 位于变形的八面体的中心, 在赤道平面上与四个来自 bimb 的咪唑上的氮原子配位, Co-N(bimb) 的键长分别是 2.1691(13) Å 和 2.1434(13) Å; 在轴向位置上与两个来自 NCS⁻ 的氮原子配位, Co-N(NCS⁻) 的键长是 2.1280(14) Å。

表 4-1 配位聚合物(10)和(11)的晶体数据及结构修正参数

compounds	10	11
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₈ CoN ₁₀ S ₂	C ₂₆ H ₂₈ CoN ₁₄ O
Formula weight (g/mol)	555.59	611.55
Temperature (K)	173(2)	193(2)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
space group	P2 ₁ /c	C2/c
a (Å)	8.9038(8)	11.1541(16)
b (Å)	9.5907(9)	13.0599(17)
c (Å)	14.3660(13)	20.679(3)
α(°)	90.00	90.00
β(°)	90.068	102.801(3)
γ(°)	90.00	90.00
V(Å ³)	1226.55(19)	2937.5(7)
Z	2	4
D (mg/m ³)	1.504	1.383
Absorption coefficient(mm ⁻¹)	0.903	0.631
F(000)	578	1268
Theta range for data collection(°)	3.12-25.35	3.12-25.35
Reflections collected/ unique	11557/2250[R(int)=0.0207]	14077/2697[R(int)=0.0396]
Max and min transmission	0.8689 和 0.6608	0.9113 和 0.7229
Data / restraints / parameters	2250/0/161	2697/0/196
Goodness-of-fit on F ²	1.044	1.140
Final R ₁ and ω R ₂ [I>2σ(I)]	0.0260 0.0658	0.0581 0.1438
R ₁ and wR ₂ indices (all data)	0.0276 0.0670	0.0653 0.1490

两个 bimb 桥连两个金属 Co(II) 形成一个 22 元环 [Co₂(bimb)₂], bimb 呈现 *anti-anti-anti* 构象, Co...Co 之间的距离分别为 8.904 Å。两个 bimb 相互包裹缠绕, 形成了一维无限双股链。配合物(10)中, bimb 中两个咪唑环间的二面角为 78.0°, N(CH₂)₄N 与两

个咪唑间的夹角分别为 96.4° 和 56.6° ; 扭转角分别为 $N1-C1-C2-C3 = 51.4^\circ$, $C1-C2-C3-C4 = 84.4^\circ$ $C2-C3-C4-N3 = 165.6^\circ$ 。

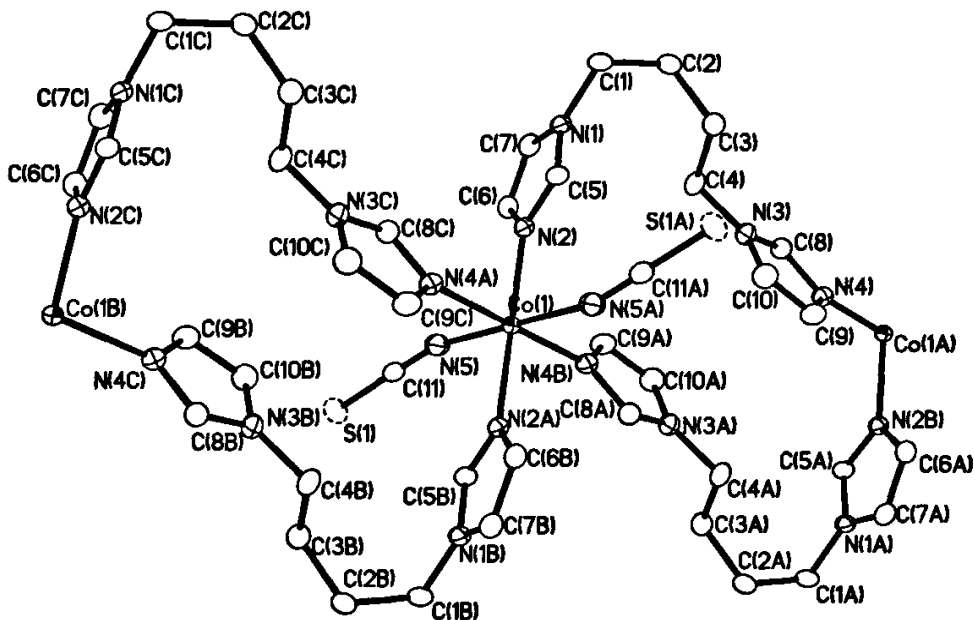


图 4-2 配合物(10)的配位环境图

表 4-2 配合物(10)的主要键长 (Å) 和键角 ($^\circ$)

Co1-N5	2.1280(1)	Co1-N4B	2.1691(1)
Co1-N2	2.1434(1)	N5-Co1-N5A	180.0
N5-Co1-N2	89.11(5)	N5A-Co1-N2	90.89(5)
N2-Co1-N2A	180.00(3)	N5-Co1-N4B	89.43(5)
N5A-Co1-N4B	90.57(5)	N2-Co1-N4B	90.21(5)
N2A-Co1-N4B	89.79(5)	N1-C1-C2	112.73(13)
N3-C4-C3	112.85(13)	N5-C11-S1	178.72(15)

Symmetry code: A -x+1,-y+1,-z+1 B -x+2,-y+1,-z+1

配合物 $\{[\text{Co}(\text{dca})_2(\text{bimb})_2](\text{CH}_3\text{OH})\}_n$ (11) 的主要键长和键角列于表 4-3。Co(II) 位于变形的八面体的中心，在赤道平面上与四个来自 bimb 的咪唑上的氮原子配位，Co-N(bimb) 的键长分别是 2.155(3) Å 和 2.148(2) Å；在轴向位置上与两个来自 dca 的氮原子配位，Co-N(dca) 的键长为 2.138(3) Å。N(CH₂)₄N 与两个咪唑间的夹角分别为 74.9° 和 112.5°。bimb 呈现 *anti-anti-anti* 构象，Co \cdots Co 之间的距离分别为 13.06 Å 和 12.789 Å。如图 4-4 所示，每个配体 bimb 上的两个咪唑环上的氮原子起到桥连作用，连接着两个 Co(II)，这样形成一个二维(4, 4) 图格结构。每个(4, 4) 网格是由 44 个原子组成的四边形，边长分别为 13.06 Å 和 12.789 Å，Co(II) 位于四边形的四个角上，每条边是 Co \cdots bimb \cdots Co，每个四边形沿着 c 方向平行堆积。

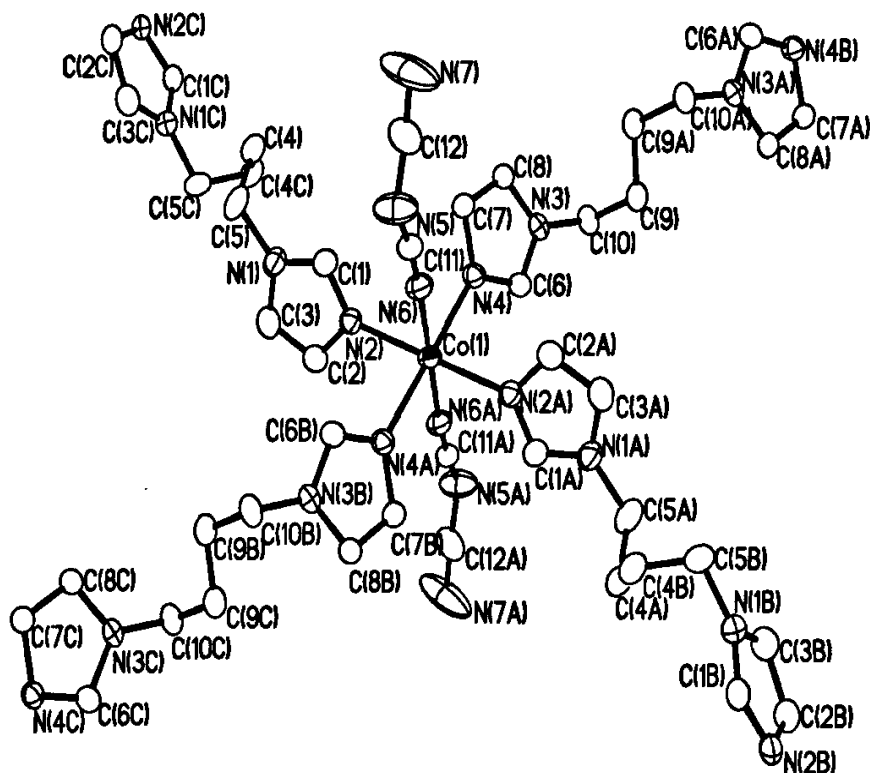


图 4-3 配合物(11)的配位环境图

表 4-3 配合物(11)的主要键长 (Å) 和键角(°)

Co1-N6	2.138(3)	Co1-N2	2.155(3)
Co1-N4	2.148(2)	N3-C6	1.342(4)
N1-C5	1.472(4)	N6-C11	1.139(4)
N5-C11	1.302(5)	N5-C12	1.279(5)
N7-C12	1.129(5)	N6A-Co1-N6	180.0
N6A-Co1-N4A	88.85(10)	N6-Co1-N4A	91.15(10)
N6A-Co1-N2A	88.77(10)	N6-Co1-N2A	91.23(10)
N4A-Co1-N2A	93.12(10)	N4-Co1-N2A	86.88(10)
C7-N4-Co1	130.4(2)	C6-N4-C7	105.2(2)
C4B-C4-C5	115.0(3)	N1-C5-C4	111.8(3)
N3-C10-C9	113.3(3)	C9C-C9-C10	114.4(3)
N6-C11-N5	171.5(4)	N7-C12-N5	172.5(5)

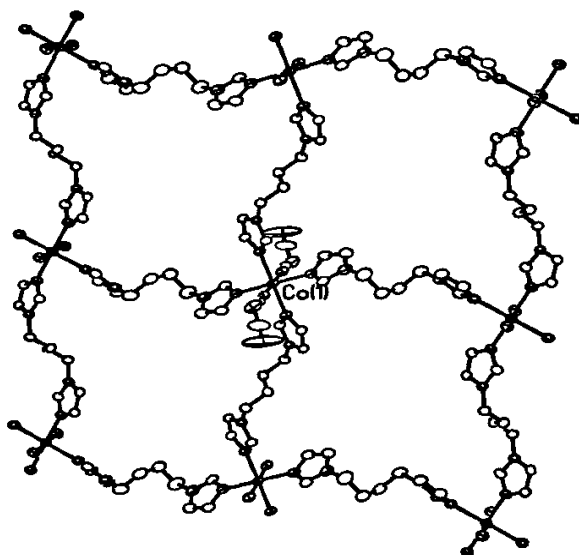
Symmetry code: A $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$ B $-x+1, y, -z+1/2$ C $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$ 

图 4-4 配合物(11)的二维(4,4)图格图

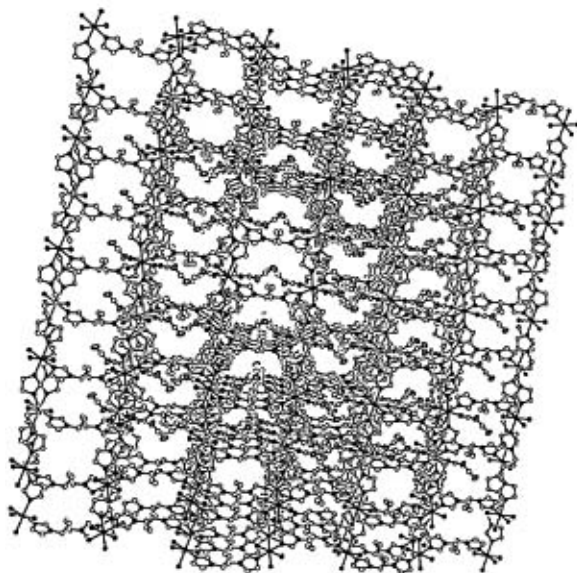


图 4-5 配合物(11)的二维(4,4)图格堆积图

参考文献

- [1] X.M.Chen, M.L.Tong, Y.J.Luo, Z.N.Chen, *Aust. J. Chem.* 1996, 49, 835.
- [2] B.L.Li, Z.Xu, Z.B.Cao, L.M.Zhu, K.B.Yu, *Transit. Metal. Chem.* 1999, 24, 622
- [3] X.L.Wang, C.Qin, E.B.Wang, Y.G.Li, N.Hao, C.W.Hu, L.Xu, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 1850.
- [4] Li, B. L.; Li, B. Z.; Lang, J. P.; Zhang, Y. *Inorg. Chem. Commun.* 2003, 6, 725
- [5] X. R.Meng, Y.L.Song, H.W.Hou, Y.T.Fan, G.Li, Y.Zhu, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 1306.
- [6] Q.H.Zhao, H.F.Li, X.F.Wang, Z.D.Chen, *New J. Chem.* 2002, 126, 709.
- [7] B.L.Li, B.Z.Li, X.Zhu; L.M.Zhu, Y.Zhang, *Acta Cryst.* 2003, C59, 350.
- [8] P.J.Van Kongingsbruggen, Y.Garcia, G.Bravic, D.Chasseau, O.Kahn, *Inorg Chim Acta* 2001, 326, 101.
- [9] R.Bronisz, O.Kahn, *Inorg Chim Acta* 2002, 340, 215.
- [10] J.H.Zhou, X.Zhu, Y.N.Zhang, Y.Zhang, *Inorg Chem Commun* 2004, 7, 949.
- [11] B.Moulton, M.J.Zaworotko, *Chem. Rev.* 2001, 101, 1629.

第五章 总结与展望

在读硕期间,本人进行了多方面的探索,其中用柔性配体 1,4-二(咪唑)-丁烷(bimb)与过渡金属 Mn(II)、Co(II)、Cd(II)及第二配体(KSCN、KNCO、NaN₃、NaN(CN)₂)合成了多个维数不同的配位聚合物。

在本论文中我报道了用柔性配体 1,4-二(咪唑)-丁烷(bimb),在不同条件下与过渡金属 Mn(II)、Co(II)、Cd(II)及第二配体(KSCN、KNCO、NaN₃、NaN(CN)₂)合成的 11 个配位聚合物,它们分别是 Cd(bimb)₂(NCS)₂]_n (1), Cd(bimb)₂(NCO)₂]_n (2), [Cd(bimb)(dca)₂]_n (3), [Cd(bimb)(N₃)₂]_n (4), {[Cd(bimb)₃](ClO₄)₂]_n (5), {[Cd(bimb)₃](PF₆)₂]_n (6), [Mn(bimb)₂(NCS)₂]_n (7), [Mn(bimb)₂(dca)₂]_n (8), [Mn(bimb)₂(N₃)₂]_n (9), [Co(NCS)₂(bimb)₂]_n (10) 和 {[Co(dca)₂(bimb)₂](CH₃OH)}_n (11),并测定了它们的晶体结构,进行了元素分析、红外分析、部分配合物的差热和荧光等性质测定。

在合成上利用了类似的合成方法,不同的溶剂,不同的无机盐等得到了结构不同的配位聚合物。在这 11 个配位聚合物中,配位聚合物(1)、(7)、(9)为一维链状结构,两个 bimb 和两个金属原子形成了 22 元环 M₂(bimb)₂; (2)、(8)、(10)为二维(4,4)网格结构,四个 bimb 和四个金属原子形成了 44 元环 M₄(bimb)₄; (3)、(4)、(5)、(6)为三维结构,其中配合物(5)为三维穿插的结构。

由于柔性配体 bimb 本身可以有 *anti-anti-anti*, *gauche-anti-gauche* 等多种不同构象,在形成配合物时 N(CH₂)₄N 中的 σ 键可以自由旋转,所以配体分子在一定的范围内其构象可以发生改变从而稳定的配合物。虽然构象的变化使得最终形成配合物结构的不确定性增强,但从另一方面来看,由于结构易于变化,外界各种环境的影响例如:溶剂、阴离子、温度、无机盐阴离子等使得结构的变化更明显,从而更易形成前所未有的独特结构的功能配位聚合物。通过了解和掌握影响配位聚合物结构的因素与影响方式,在下一步的工作中我们希望能够通过预先设计的结构单元来达到控制最终产物的结构,实现配位聚合物结构的设计和控制合成。

在读期间发表的论文

- [1] Syntheses and structures of three new manganese coordination polymers with 1,4-Bis(imidazol-1-yl)butane
Journal of Coordination Chemistry 已录用 第一作者
- [2] A novel dimeric zinc(II) complex: bis[μ -1,2-bis(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)-ethane- κ^2 N⁴:N⁴]bis[diisothiocyanatozinc(II)]
Acta Cryst. (2007). C63, m120–m122 第一作者
- [3] Poly[bis[μ -1,4-bis(imidazol-1-yl)butane]dicyanatonickel(II)]
Acta Cryst. (2007). E63, m921–m923 第二作者
- [4] Synthesis, structure and luminescent properties of a new two-dimensional (4,4) network cadmium coordination polymer with dicyanamide and benzimidazole ligands
Journal of Coordination Chemistry Vol. 59, 10 September 2006, 1443–1449 第二作者
- [5] Synthesis and Crystal Structure of the Copper Complex
 $\{[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{bbtz})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$
结构化学 2005,10,1129-1132 第二作者
- [6] Syntheses and structures of three new coordination polymers with the flexible 1, 2-bis(1, 2, 4-triazol-1-yl—) ethane ligand
Journal of Coordination Chemistry 2006,3,513-522 第二作者
- [7] Catena-poly[[diisothiocyanatocadmium(II)]-bis[μ -1,3-bis(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)benzene- κ^2 N⁴:N⁴]]: a double-chain coordination polymer
Acta Cryst.(2006).C62,m501-m503 第二作者
- [8] Synthesis and crystal structure of 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-yl)butane
苏大学学报 2005 年,第 21 卷,第三期 第二作者
- [9] Self-assembly of .ve cobalt(II) coordination polymers from 1,2-bis(1,2,4-triazol-1-yl)ethane
Polyhedron 2006,25,1875–1883 第三作者

致 谢

在本论文完成之际，谨向我的导师李宝龙教授表示衷心的感谢！

能作为李老师的学生十分荣幸！三年来，导师严谨求实的治学态度，孜孜不倦的工作作风，敏捷活跃的学术思想，广泛的科学兴趣，诲人不倦的工作精神，诚恳待人的个人品质及其和蔼可亲的为人处世之道，不仅给我留下了深刻的印象，并且将影响我今后的工作与生活。从导师那里我不仅学到了许多科研知识和技能，更多的是获得了许多难能可贵的做人道理，这将使我终身受益。我将把导师三年来对我在工作上，学习上，生活上的关心、帮助和教导铭记于心。

论文期间还得到了朱利明老师，丁建刚老师及本课题组已毕业的刘训高师兄及本课题组的葛海燕、王丽艳等同学的关心和帮助，在此表示深深的感谢！

在论文完成之际，还特别感谢我的家人给予我的关心和支持。

感谢郎建平教授，戴洁教授，马桂林教授，顾建胜教授，李亚红教授等老师在读研期间的授课与指导。

同时感谢测试中心张勇老师、陆新华老师、吴冰老师及化学系的所有老师对本工作的支持和帮助。

作者：张玉梅

2007年4月20日