汕头大学 2013 届硕士学位论文

**基于 4-咪唑羧酸的过渡金属配合物的合成、结构及性质研究**

**Synthesis, crystal structures and properties of transition metal coordination polymers based on 1H-imidazole-4-carboxylic acid ligand**

硕士研究生: 罗 婵

导 师: 黄晓春 **教 授**

答辩委员会（签名）: 主席:

委员:

答辩日期：2013 年 6 月 3 日

学位论文原创性声明

本论文是我个人在导师指导下进行的工作研究及取得的研究成果。论文中除了特别加以标注和致谢的地方外，不包含其他人或其它机构已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在论文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

作者签名： 日期： 年 月 日

学位论文使用授权声明

本人授权汕头大学保存本学位论文的电子和纸质文档，允许论文被查阅和借阅；学校可将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索， 可以采用影印、缩印或其它复制手段保存和汇编论文；学校可以向国家有关部门或机构送交论文并授权其保存、借阅或上网公布本学位论文的全部或部分内容。对于保密的论文，按照保密的有关规定和程序处理。

作者签名： 导师签名：

日期： 年 月 日 日期： 年 月 日

目 录

[摘要](#_Toc68673383) 3

[摘 要](#_Toc68673384) 3

[ABSTRACT](#_Toc68673385) 4

[Abstract](#_Toc68673386) 4

[第一章 前 言](#_Toc68673387) 4

[1.1 多孔配位聚合物的发展概况](#_Toc68673388) 4

[1.2 纳米管或纳米孔道结构多孔配位化合物](#_Toc68673389) 5

[1.3 多孔配位聚合物的一些典型应用](#_Toc68673390) 5

[1.3.1 超分子手性](#_Toc68673391) 5

[1.3.2 存储气体的功能](#_Toc68673392) 6

[1.3.3 发光性质](#_Toc68673393) 6

[1.4 基于咪唑羧酸类配体及其配合物的研究进展](#_Toc68673394) 7

[1.5 选题意义及论文主要进展](#_Toc68673395) 7

[参考文献](#_Toc68673396) 7

[第二章 锌配合物的合成、结构与性质研究](#_Toc68673397) 10

[2.1 引言](#_Toc68673398) 10

[2.2 实验部分](#_Toc68673399) 10

[2.2.1 实验试剂](#_Toc68673400) 10

[2.2.2 实验主要仪器](#_Toc68673401) 11

[2.3 配体和配合物的制备](#_Toc68673402) 11

[2.3.1 配体4-咪唑羧酸（Himc）的合成](#_Toc68673403) 11

[2.3.2 配合物的制备](#_Toc68673404) 12

[2.4 配合物的表征](#_Toc68673405) 12

[2.4.1 X-射线单晶衍射](#_Toc68673406) 12

[2.4.2 配合物的其它性质表征](#_Toc68673407) 12

[2.5 结果与讨论](#_Toc68673408) 19

[2.5.1 晶体结构分析](#_Toc68673409) 19

[2.5.2 配合物的热失重分析](#_Toc68673410) 20

[2.5.3 配合物的荧光光谱分析](#_Toc68673411) 20

[2.5.4 配合物1 [ZnL(H2O)]](#_Toc68673412)**[.](#_Toc68673412)** [H2O的性质研究](#_Toc68673412) 20

[2.6 小结](#_Toc68673413) 24

[参考文献](#_Toc68673414) 25

[第三章 镉配合物的合成、结构与性质研究](#_Toc68673415) 25

[3.1 引言](#_Toc68673416) 25

[3.2 实验部分](#_Toc68673417) 26

[3.2.1 实验试剂](#_Toc68673418) 26

[3.2.2 实验主要仪器](#_Toc68673419) 26

[3.3 配合物的制备](#_Toc68673420) 27

[3.4 配合物的表征](#_Toc68673421) 27

[3.4.1 X-射线单晶衍射](#_Toc68673422) 27

[3.4.2 配合物的其它性质表征](#_Toc68673423) 27

[3.5 结果与讨论](#_Toc68673424) 35

[3.5.1 晶体结构分析](#_Toc68673425) 35

[3.5.2 配合物的热失重分析](#_Toc68673426) 36

[3.5.3 配合物的荧光光谱分析](#_Toc68673427) 36

[3.6 小结](#_Toc68673428) 36

[参考文献](#_Toc68673429) 36

[第四章 钴配合物的合成、结构与性质研究](#_Toc68673430) 37

[4.1 引言](#_Toc68673431) 37

[4.2 实验部分](#_Toc68673432) 37

[4.2.1 实验试剂](#_Toc68673433) 37

[4.2.2 实验主要仪器](#_Toc68673434) 38

[4.3 配合物的制备](#_Toc68673435) 39

[4.4 配合物的表征](#_Toc68673436) 39

[4.4.1 X-射线单晶衍射](#_Toc68673437) 39

[4.4.2 配合物的其它性质表征](#_Toc68673438) 39

[4.5 结果与讨论](#_Toc68673439) 50

[4.5.1 晶体结构分析](#_Toc68673440) 50

[4.5.2 配合物的热失重分析](#_Toc68673441) 51

[4.5.3 配合物9[(Co2L2).1/3H2O]n的性质研究](#_Toc68673442) 51

[4.5.4 磁性分析](#_Toc68673443) 53

[4.5.5 气体吸附分析](#_Toc68673444) 54

[4.6 小结](#_Toc68673445) 54

[参考文献](#_Toc68673446) 54

[第五章 结 论](#_Toc68673447) 54

[附录1：配合物](#_Toc68673448)**[1](#_Toc68673448)**[~](#_Toc68673448)**[12](#_Toc68673448)**[的原子坐标（×104）及各向同性温度因子表（Å2×103）](#_Toc68673448) 55

[附录2：配合物](#_Toc68673449)**[1](#_Toc68673449)**[~](#_Toc68673449)**[12](#_Toc68673449)**[的粉末衍射图](#_Toc68673449) 96

[附录3：配合物](#_Toc68673450)**[1](#_Toc68673450)**[~](#_Toc68673450)**[12](#_Toc68673450)**[的红外光谱图](#_Toc68673450) 97

[攻读硕士学位期间发表和拟发表的论文](#_Toc68673451) 99

[个人简历](#_Toc68673452) 99

摘要

摘 要

含氮杂环羧酸类配体具有丰富的配位模式，并能结合含氮、羧酸基团配体的优点，已被广泛的用来构筑了大量新颖的结构。这些配位聚合物在催化、气体存储和选择性分离、手性以及光、电、磁、药物储存与释放等方面表现出潜在的应用价值。本论文的主要工作是基于4-咪唑羧酸（Himc）配体在溶剂热等条件下制备结构新颖的多功能配合物。本文主要分为五章。

第一章简要介绍配位聚合物的最新研究动态；基于一些特殊结构与功能性配合物等进行了归纳总结；简要的介绍了咪唑羧酸类配体的研究现状，并阐述本论文的研究目的和意义。

第二章研究了在溶剂热和液相扩散法的反应条件下，得到的**1**~**4**四个配位化合物，

[ZnL(H2O)]**.** H2O (**1**), [ZnL(H2O) 2 ]**.** H2O (**2**), Zn(HL) 2(H2O) 2 (**3**), Zn(HL) 2 (**4**). 其中配合物**1**

是新颖的一维单壁金属有机纳米管结构，我们对其性质进行了探索研究，通过溶液法成功将其进行纳米化，并通过后修饰作用，引入吡啶取代结构中的配位水，功能化以后比较其在荧光和吸附等方面的性质变化，并取得了一定的成果；而配合物**2**是一维“Z”链结构，配合物**3**是简单的零维结构，配合物**4**是二维的网状平面结构。对这些配合物进行了荧光分析，配合物**1**~**4**的荧光发射相对于配体的荧光发射都发生了蓝移，都可以归属为ILCT。

第三章主要探讨了在溶剂热和液相扩散法的反应条件下，成功得到的**5**~**8**四个配位化合物，[CdL(H2O)]**.** H2O (**5**), Cd(HL) 2**.** H2O (**6**), (CdL) n (**7**), Cd(HL) 2（8）。其中配合物**5**是与

配合物**1**同构的一维单壁金属有机纳米管，配合物**6**是一维链状结构，配合物**7**、**8**是三维结构，并探究了配合物**5**~**8**的荧光性质，相似的，配合物**5**~**8**的荧光发射相对于配体的荧光发射也都发生了蓝移，都可以归属为ILCT。

第四章使用溶剂热合成法，得到了**9**~**12**四个配合物，[(Co2L2)**.**1/3H2O] n （**9**） ，

[CoL(H2O)]**.** H2O (**10**), Co(HL) 2(H2O) 2 (**11**), Co(HL) 2 (**12**). 其中配合物**9**是手性多孔配合

物，通过固体CD的测定确定配合物**9**是外消旋的，我们尝试了使用手性诱导剂和大量的实验条件的摸索，最后通过溶剂调控，成功将外消旋的配合物**9**进行手性拆分，得到纯手性的配合物**9-1**、**9-2**，并研究**9-1**、**9-2**对外消旋有机小分子（2-丁醇、2-甲基-1-丁醇等）的选择性吸附与分离，同时还研究了它们磁性性质和吸附性质，配合物**9-1**、**9-2**都呈现出弱的

反铁磁性。配合物**10**也是与配合物**1**同构的一维单壁金属有机纳米管，配合物**11**和配合物**12**是一样的条件，只是改变了温度，升高反应温度，由零维结构配合物**11**得到了三维结构配合物**12**。

第五章对论文进行概括总结，并展望了下一阶段的工作安排。

关键词：4-咪唑羧酸；多孔配合物；单壁金属有机纳米管；气体吸附；荧光；手性；磁性

ABSTRACT

Abstract

Ditopic ligands containing carboxylic and nitrogen donor groups have been widely used to architect novel coordination polymers. These complexes possess potential applications in gas storage, adsorption based gas/vapor separation, shape/size-selective catalysis, drug storage and delivery, optical, electrical and magnetic properties. We mainly introduce the construction of the novel and multifunctional complexes based on 1H-imidazole-4-carboxylic acid under hydro-(solvo-) thermal reaction. This thesis is divided into five chapters.

In chapter 1, the research background is concisely introduced with emphasis on the current survey in the area of coordination polymers. Some special structures and multifunctional coordination polymers are mainly summarized. In addition, the intention and significance of coordination polymers based on imidazole carboxylic acid ligands are also elucidated.

In chapter 2, we report the synthesis of four novel coordination complexes by reactions of transition ions with Himc under solvothermal reaction conditions and liquid diffusion method conditions. They are [ZnL(H2O)]. H2O (**1**), [ZnL(H2O) 2]. H2O (**2**), Zn(HL) 2(H2O) 2 (**3**), Zn(HL) 2 (**4**).

Compound **1** is a novel one dimension (1D) single-walled mental organic nanotubes framework.

We have studied and explored the properties of this structure which has been nanocrystalized by diffusion method successfully. Furthermore, by post-modification we use pyridine to replace the coordination water in the structure and then compare the differences and changes between them. Compound **2** is a 1D zigzag framework, compound **3** is a simple 0D framework and compound **4** has a 2D reticular plane structure. We have studied the fluorescence properties of these compounds and found that their fluorescence emissions are all blue-shifted relative to the one of the ligand and their photoluminescence mechanism can be assigned to ILCT.

In chapter 3, we report the use transition ions Cd(II) and ligand to synthesize 4 complexes under solvothermal reaction conditions and liquid diffusion method. They are [CdL(H2O)]. H2O (**5**), Cd(HL) 2. H2O (**6**), (CdL) n (**7**), Cd(HL) 2 (8). Compound **5** and compound **1** are isostructural, compound **6** is a 1D chain structure and compound **7**,**8** are 3D frameworks. We have also studied the fluorescent properties of complex **5**~**8**, and they have similar photoluminescent properties to

Complex **1**~**4**, all blue shift compared to the ligand and their photoluminescent mechanism can also be assigned to ILCT.

In chapter 4, we present the synthesis of **4** complexes by reactions of transition ions Co(II) with ligand under solvothermal reaction conditions. They are [(Co2L2).1/3H2O] n (**9**), [CoL(H2O)]. H2O (**10**), Co(HL) 2(H2O) 2 (**11**), Co(HL) 2 (**12**). Compound 9 is a chiral porous complex. We use CD to determine that complex **9** is racemic, and we successfully separate it by controlling the solvent condition to get homochiral complex **9-1** and **9-2**, respectively. Further more, we have studied the possibility of complex **9-1** and **9-2** to selectively absorb and separate some racemic small organic molecules such as 2- butanol,2-methyl-1-butanol and so on. Complex **9-1** and **9-2** are weak antiferromagnetic. Complex **10** and complex **1** are also isostuctural. Complex **11** is a 0D framework, while by elevating the reaction temperature, we get a 3D framework, namely complex **12**.

In chapter 5, the main achievements and conclusions in this thesis are summarized. The further research plan in this project has also been proposed.

**Keyword**:1H-imidazole-4: azole-4-carboxylicacid; porouscomplexes; single-walledmetal–organicnanotubes (SWMONTs); Gas absorption; Photoluminescence; Chirality; Magnetism

# 第一章 前 言

近年来，配位聚合物晶体材料的设计与合成、结构及性能研究是十分活跃的研究领域之一，它跨越了无机化学、配位化学、有机化学、晶体工程学、物理化学、材料化学、生物化学、和拓扑等多个学科领域。配位聚合物晶体材料主要是金属离子和多联吡啶、羧酸类配体、有机磷酸[1-15]等配体，合成具有多孔、光致发光、磁性、非线性光学[16-29]等性质的材料。所以尽管配位聚合物真正发展才不过几十年的历史，但是作为一种新型功能材料，它在合成、结构、性能等方面得到了迅猛发展。近年来，国内外研究人员己在该领域进行了广泛的研究，并取得了显著的成果。

## 1.1 多孔配位聚合物的发展概况

多孔配位聚合物( Porous Coordination Polymers: PCPs)或者金属-有机框架结构(Metal- Organic Framework: MOFs)通常是指有机配体与金属离子通过自组装过程形成具有规则孔道和周期性网络结构的金属-有机骨架材料[30-31]。多孔配位聚合物的结构可以调控、修饰，热稳定性较好，具备了一般有机化合物与无机物的特点，因此在分子与离子交换、吸附与选择性催化、光电子与磁性材料等多方面具有潜在的应用价值。这些应用性质在一定程度上是由多孔配位聚合物的结构所决定，因此对多孔配位聚合物合理的设计与合成对多孔配位聚合物的研究发展具有非常重要的意义。国内外多个研究小组在多孔配位聚合物的设计合成方面做出了十分出色的工作，取得了比较系统性的研究成果。Yaghi课题组1999年在

Nature[32]上发表由对苯二酸与锌配位形成氧锌四面体构筑具有笼状结构的MOF-5，然后通过选择具有相似的、尺寸更大的以及带有官能团的对苯二羧酸衍生物取代组成MOF-5的配体对苯二甲酸，得到了具有与MOF-5相同拓扑结构的IRMOF系列多孔配位聚合物，

IRMOF系列化合物的合成，将MOF-5的孔道从3.8Å拓展到28.8Å，成功地实现了对多孔配位聚合物的孔道尺寸的控制，同时也将官能团引入到MOF的孔道内，成功地实现了对多孔配位聚合物的孔道修饰[33]（图1-1）。国内的陈小明课题组[34]在MOF-5基础上，选择了3,3’，5,5’-tetramethy-4,4'-bipyrazolate (bpz)部分代替MOF-5中的bdc配体得到了由Zn4O(CO2) 2(NN) 4 次级结构单元构筑的MOF-5 异构体。该工作成功地将氮原子引入到

IRMOF的ZnO4四面体次级结构单元中，丰富了IRMOF系列多孔配位聚合物的种类。随

后越来越多的课题组参与多孔配位聚合物的合成和性质及其应用研究中[35-41]。

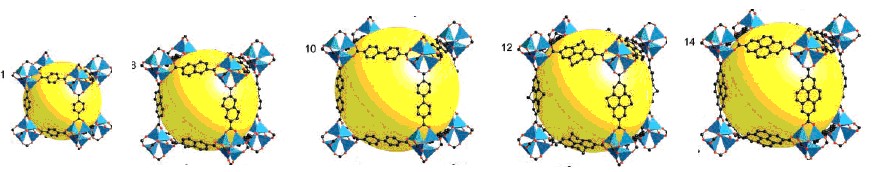


图 1-1 IRMOF系列配合物

Figure 1-1 the MOFs of IRMOF

尽管这些配位聚合物有较大的孔洞和较好的吸附性能，但是无论在热稳定性还是吸附性能上，它们仍然难以取代各种天然或者是人工合成的无机沸石材料，因此合成沸石型结构的多孔配位聚合物成为当前的研究热点。美国的Eddaoudi研究组[42]利用4, 5-咪唑二羧酸与主族元素Li(I)、Mg(II)、In（Ш）及过渡金属Zn(II)、Co(II)等构筑了一系列具有沸石拓扑结构的类沸石多孔配位聚合物，这些ZMOFs具有较大的比表面积及良好的吸附性能，尤其在氢气存储方面具有高储氢容量，成为新型储氢材料（图1-2）。

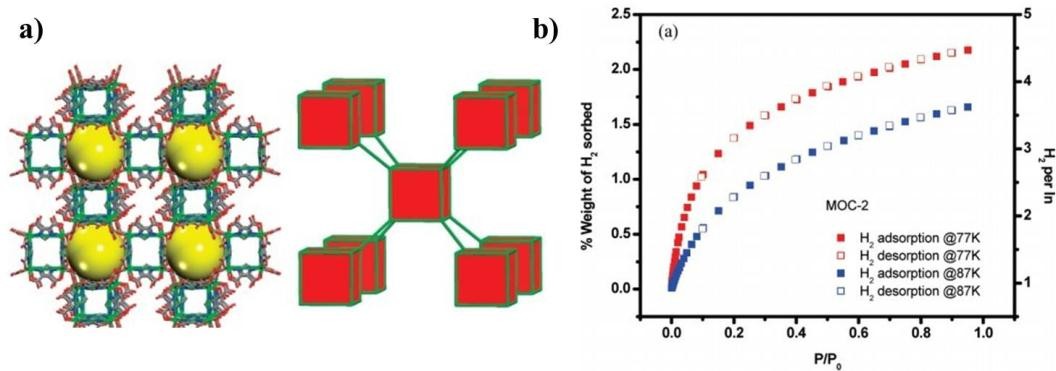


图1-2 a）具有ACO沸石拓扑结构的MOC-2；b）MOC-2的氢气吸附

Figure 1-2 a) structure of MOC-2 in ball-and- stick and the ACO topology;

B) Hydrogen sorption isotherms forMOC-2

## 1.2 纳米管或纳米孔道结构多孔配位化合物

自1991年日本科学家Fujita发现碳纳米管以来，管状结构纳米材料的制备与性质研究引起了人们很大的兴趣与关注，其独特的空心结构使得其在材料科学、分子器件、纳米技术、流体传输体系、离子传感器等领域得到广泛的研究和应用[43-44]。至今，人们制备了大量有机、无机纳米管，但对纳米管状结构的配位聚合物的研究还处于萌芽阶段，国内外关于这种类型多孔配位聚合物的报道还比较少[43-60]，其合成策略主要有如下几个方面（图1-3a）：

一是利用客体模板剂来组装配合物纳米管；二是通过缠绕螺旋，以及网络相互交织构筑；还有平面二维网络结构的组装基元，在适当条件下―卷曲‖后可以得到一维纳米管的思路[61]； 以及通过设计采用多齿配体、混合配体或者刚性半刚性配体来进行设计合成配合物纳米管

[62-64]。苏成勇[63]等利用半刚性单-双齿配体，以DSMO或DMF分子作模板，组装得到首例分

立的、中性的的四聚[Hg4L4Cl8]配位超分子纳米管。其中配体采取反式构象，与HgCl2头尾相连，围成长方体的四个侧面，Hg2+交错分布在长方体四个棱边，形成纳米分子管，管内寄宿着客体分子DMSO或DMF。在晶体中，这样的配位使纳米管呈直线排列，形成一维管状通道（图1-3b）。





图1-3 a) 纳米管状结构多孔配位化合物的构筑的几种策略；b) 中性配位超分子纳米管的组装及结构

Figure 1-3 a) the metal-organic nanotube architectures; b) Formation of a neutral discrete tetranuclear nanotube

## 1.3 多孔配位聚合物的一些典型应用

配位聚合物在手性、吸附分离、磁学、光学以及电学等[65-67]方面具有巨大的应用潜力而受到广泛关注，这些应用性质在一定程度上是由配位聚合物的结构所决定，包括孔道的拓展、骨架的构筑、官能团的引入以及骨架后修饰等方面。在设计合成配位聚合物的过程中引入拓扑学、次级结构单元、超分子基块等概念以及控制合成过程中各种因素，能够有效地实现配位聚合物的半定向、定向合成。

### 1.3.1 超分子手性

手性是自然界和生命体中普遍存在的现象。构成生物体的生物大分子大部分重要构件通常仅以一种对映体存在，例如天然的糖类多为D构型；而构成蛋白质的天然氨基酸都是

L构型。在药物学上，所有具有生物活性的药物分子在体内与受体以立体选择性的方式相

互作用，因而两种对映体往往表现出不同的药理活性：或者其中一种有活性，而另一种无活性甚至有毒；在材料科学领域中，引入手性分子也大大促进了新型液晶材料及非线型光学材料的发展和应用。因此对手性问题的研究和探讨对于促进高分子材料、生命科学、药物化学等相关学科的发展具有非常重要的意义。

超分子手性是指通过一些非共价的弱相互作用力亦能构建手性的立体结构，这种结构可以使原本不具备手性的分子或发色团在一定条件下表现出手性信号，或者可以使原有的手性通过一定的聚集形态以非线性的方式得以放大[68]。超分子手性的研究可以用于模拟生物体系中的现象，加深对生命科学的理解，还被广泛应用于非线性光学[69]、不对称合成、自催化[70]、聚合物和材料科学[71]、分子识别和自组装[72]，以及分子器件设计等领域。另外，超分子手性的研究还可在确定手性化合物的绝对构型上起着重要的作用[73]。

#### 1.3.1.1 手性配合物的合成

随着晶体工程的发展，手性配合物的合成也成为化学研究的前沿热点之一，主要是由于其拥有迷人有趣的拓扑结构，和其在非对称性催化，二级非线性光学材料，手性拆分以及磁性材料等方面拥有潜在的应用[74-77]。

手性配合物的构筑，常用有如下三种方法：1）直接合成：利用纯手性的配体作为连接体，金属离子作为节点，或者完全由非手性的组分自发生成单一手性的配合物。在1999年，

Aoyama等人[78]首次报道了使用非手性配体5-(9-anthracenyl) pyrimidine作为连接体与Cd2+自发生成了纯手性的MOF，这一螺旋配合物的手性来源于金属-配体螺旋排列。由非手性有机配体自发生成得到的手性MOF往往是外消旋的，但有时候得到的不是对映体混合物而是过量的对映异构体。在2009年，崔勇课题组[79]设计合成了一种具有三重对称性及螺旋手性的配体：tris(4-benzoic acid) tridurylborane，这个具有C3对称性的刚性配体与二价金属离子在溶剂热的条件下合成了六个纯手性的金属-有机硼MOF[M2L1(OH)(MeOH)]·3H 2O （M

=Co/Mn/Ni/Cu/Zn/Cd, 3a-f），这六个MOF是同构的，属于手性空间F432，是一个具有（10,3）拓扑结构的八重穿插的结构（图1-4）。通过固态圆二色谱的测定，这六个MOF都是纯手性的而不是外消旋混合物。



图1-4 由外消旋配体H3L1自发生成的手性（10,3）结构3a-f

Figure 1-4. Schematic of the spontaneous resolution of rac-H3L1 into the chiral (10,3) -a network of 3a-f.

2）手性模板合成法：利用手性的辅助配体或电荷平衡离子，诱导非手性配体形成手性配合物。在2007年，Morris[80]课题组使用离子热反应，L-天冬氨酸作为离子溶液1-butyl-3-methylimidazolium (BMIm)的手性诱导剂成分，诱导得到同手性的(BMIm) 2[Ni(btc-H) 2(H2O) 2]（图1-5）。



图1-5 由模版剂(BMIm) -L-aspartate诱导得到纯手性(BMIm) 2[Ni(btc-H) 2(H2O) 2]示意图

Figure 1-5. Schematic representation of the template-directed assembly of 1 by(BMIm) -L-aspartate

3）后合成法：由已合成得到的手性或非手性MOF通过有机框架或金属节点的后修饰作用或客体交换合成纯手性的MOF。在2009年，Kim课题组[81]首次报道了通过后合成修饰作用由非手性的框架得到具有手性催化单元的多孔MOF；相似的，Cohen课题组[82]使用手性酸酐，例如（R）-2-methylbutanoic anhydride去修饰非手性的IRMOF-3，得到了手性的

MOF材料（图1-6）。



图1-6 通过后修饰作用由非手性IRMOF-3 转化成手性IRMOF-3-AMCh.示意图

Figure 1-6 Schematic demonstration of the postsynthetic modification of IRMOF-3 to IRMOF-3-AMCh

#### 1.3.1.2 对映选择性分离

纯手性MOF对外消旋有机小分子的对映选择性分离主要有两种方法：吸附分离和结晶分离，吸附分离就是先合成得到手性MOF，然后抽真空除去客体分子再泡在外消旋有机小分子溶液中，选择性吸附；结晶分离就是将外消旋有机小分子作为反应物原料进行反应，在结晶过程中自发选择性结晶分离，可以通过手性气相色谱、手性高效液相色谱和旋光仪等确定拆分率ee值。

在2001年，国内的熊仁根课题组[83]首次报道了由纯手性的3D沸石类MOF[Cd(QA) 2]

对外消旋有机小分子2-butanol和2-methyl-1-butanol的选择性吸附和分离（图1-7），通过



图1-7 [Cd(QA) 2]的制备以及对外消旋2-丁醇的选择性吸附分离示意图

Figure 1-7 Schematic illustration of the preparation of [Cd(QA) 2], and the chiral separation of rac-2-butanol achieved by [Cd(QA) 2]**·**( S) -2-butanol within the diamond-like network

与纯手性的2-butanol标样的旋光度对比，可以确定[Cd(QA) 2]对2-butanol的拆分率ee值达

到98.2%，具有很有的选择性效果。崔勇等[84]利用具有自组装功能的手性吡啶席夫碱锌化合物，采用有机模板法，制备出了内径达1.2nm的手性六金属分子大环，继而自组装形成超分子纳米管结构。笼型的内腔、疏水的内壁和柔性的侧链使该大环体系可以选择性包裹

和吸附一定尺寸和构型的双亲性分子，而手性的特点和刚性的骨架结构赋予其可以用来识别和分离2-戊醇等有机小分子的功能（ee值为95.6%～99.5%），该材料可以重复循环利用多次并且保持其选择性（图1-8）。



图1-8 a)手性六金属分子大环；b)对2-戊醇的选择性吸附分离示意图

Figure 1-8 a) A view of the molecular structure of Zn6L6；b) A view showing selective inclusion of (R) -2-pentanol into nanotubular channels of1

### 1.3.2 存储气体的功能

多孔配位聚合物具有孔大小分布均匀、表面积大、孔隙率高等特点，所以可用于吸附或储存气体。Volkringer和Cohen课题组[85]对氨基化的MIL-53（MIL-53-NH2）进行了大量的后修饰工作（图1-9），成功得到了MIL-53-NCO和MIL-53-NCS等多种MIL-53的衍生多孔聚合物。氮气和二氧化碳的吸附实验结果说明，相对于未修饰的MIL-53及MIL-53-NH2，后修饰的化合物MIL-53-NCO和MIL-53-NCS表现出对二氧化碳的选择性吸附能力。

图1-9 (左) MIL-53-NH2; (右) MIL-53-NCO对N2(77 ), H2(77 K, )和CO2(196 K, )的吸附。







Figure 1-9 N2(77 )，H2(77 K, ) and CO2(196 K, ) sorption isotherms of MIL-53(Al) -NH2 (left); MIL-53(Al) -NCO (right)

卜显和等[86]以一个含四唑官能团的配体与Zn2+自组装得到了一个具有富氮手性孔道的类分子筛的微孔配位聚合物。气体吸附结果表明，该聚合物对O2、CO2有较好的吸附能力，而几乎不吸N2，因而对O2(O2/N2)、CO2(CO2/N2)具有选择性吸附能力（图1-10）。



图1-10 a) 沿着c轴方向的管状通道；b)对N2、O2、CO2的气体吸附

Figure 1-10. a) Structure of 1 showing open channels along the c axis;

B) Adsorption isotherms of N2, O2 and CO2

孙为银等[87]设计了一个含有咪唑的柔性配体L，并与金属Cu、Zn在空气条件下组装得到两个化合物[M3(L) 3(μ3-CO3)](ClO4) 4**.** nCH3CN (M=Cu, n=3; M=Zn, n=1)；在氮气保护下得到了另一个化合物[Zn2(L) 2(im)](ClO4) 3**.**2CH3CN**.** 0.5H2O。在液相中，该化合物快速地吸附空气中的CO2转晶得到了前述的Zn化合物。该系列化合物在固定CO2方面具有潜在的应用价值。

### 1.3.3 发光性质

许多金属配合物呈现不同效率和寿命的各种颜色的发光，发射波长从紫外-可见区延伸到近红外波段。过渡金属配合物发光激发态有多种类型，包括金属中心电子跃迁（MC）、配体内电子跃迁（IL）、金属-配体电荷转移跃迁（MLCT）、配体-金属电荷转移跃迁

（LMCT）、配体-配体电荷转移跃迁（LLCT）等。过度金属配合物不同于有机物的一个最主要发光特征是发光激发态通常是三重态，通常释放出具有较长寿命的磷光。多年来，支志明等[88-89]、任永华等[90-92]对过渡金属配合物的光物理和光化学取得了系统的、引领性的研究成果，包括对d8(Pt2+、Au3+等)、d10（Cu+, Ag+、Au+, Zn2+等）金属离子的发光功能配合物的设计和发光性能调控、发光机理和激发态性质、光致发光、溶剂发光变色等方面的研究工作在国际上产生了重要影响。

## 1.4 基于咪唑羧酸类配体及其配合物的研究进展

含氮杂环羧酸类配体，由于它们和金属离子配位时配位能力和选择性不同并且兼具氮杂环、羧基的配位特点而受到广泛研究。这类配体主要包括咪唑羧酸类配体；吡啶羧酸类配体；苯并咪唑羧酸类配体；吡唑羧酸类配体；吡啶咪唑羧酸类配体等。

近年来，科学工作者以4, 5-咪唑二羧酸（H3IMDC）为有机配体的金属－有机配位聚合物的合成及性质研究有极大兴趣[93-100]。如今，已有许多具有手性、螺旋结构和特殊几何构形的化合物被合成报导出来。美国的Eddaoudi研究组[98-99]，日本的Kitagawa研究组，以及我们国内福建物构所的杨国昱研究组及中ft大学的鲁统部研究组课题组等在这个领域做出了很多优秀的工作[94-97]。如图1-11所示，Eddaoudi课题组使用咪唑二羧酸，得到了一系列有趣的的多孔配合物，这些配合物在吸附、催化、小分子的感应等方面具有较好的应用前景[93]。



图1-11 咪唑二羧酸两个配合物的示意图

Figure 1-11 Schematic Drawing of two compounds based on imidazole-2-carboxylic acid

相对于4,5-咪唑二羧酸（H3IMDC），4-咪唑羧酸（Himc）的研究报道较少。Himc含有两个N和两个O原子，在不同PH的调节下可以部分或完全失去质子得到负一价或负二价的配体Himc-和imc 2-，因此，它可以被看作是一个带负电荷的配体，与金属离子组装得到多种多样的超分子结构。国内的张伟光教授课题组[101]使用镉盐与4-咪唑羧酸反应，通过阴离子诱导、溶剂调控得到了三个镉的配合物，配合物1 [Cd(Himc) 2(H2O)]n是一维Z字链结构，配合物2 [Cd(Himc) 2] n 是具有金刚石拓扑网络结构的3D 结构，配合物 3

[Cd2(Himc) 2(SO4)(H2O) 2] n 是具有菱形拓扑网络结构的2D 结构；将配合物1 或2 泡在

Na2SO4的水溶液或乙醇溶液中，配合物1或2可以转换为配合物3（图1-12）。



图1-12 4-咪唑羧酸与不同的铬盐(II)间的反应示意图

Figure 1-12 Schematic drawing of the reactions between Himc and different Cd(II) salts

福建物构所的杨国昱教授课题组[102]使用4, 5-咪唑二羧酸原位生成的4-咪唑羧酸与镧系元素反应得到了系列2D圆柱形配合物[Ln(Himc)(SO4)(H2O)]（图1-13）。



图 1-13 [Eu(Himc)(SO4)(H2O)]的3D结构

Figure 1-13 View of 3D supramolecular network for[Eu(Himc)(SO4)(H2O)]

## 1.5 选题意义及论文主要进展

金属配位聚合物的设计和合成是当前化学研究中最活跃的领域之一，它们不仅拥有迷人的拓扑结构，而且还常表现出奇特的气体吸附、荧光、手性、催化、磁性导电及非线性光学等性能。超分子配位聚合物自组装过程受很多因素的影响：配体的配位性质，金属离子的构型，金属与配体的比率、反应温度和pH值、溶剂分子，阴离子等。这些配合物体系

中金属离子之间通过电子传递所产生的相互作用以及它们与桥基、端基配体的相互协调和影响，让它们呈现出不同于配体本身的物理及化学方面性质 。

咪唑及咪唑类的衍生物具有很好的生物活性因而与人类生活密切相关，它们是合成嘌呤核苷和长链脂肪酸的基础物质，而且咪唑类的过渡金属配合物还可以用在重要的生物体系中。咪唑环类的配合物正因为其特别的结构，决定了其在生物学，医学等领域的应用。

同时，羧酸类配体，尤其芳香羧酸具有很多特点：（1）芳香体系的存在让配体具有一定的刚性，芳香羧酸具有较大的π-π共轭体系，有利于电子间的传递，使化合物表现出良好的光致发光性能；芳香羧酸上的N，O原子上的质子可部分或全部失去，使配位单元之间产生氢键等弱的分子间作用力进而进一步来构筑多维网络结构；（2）芳香羧酸羧基配位模式多式多样，其可以单齿、双齿螯合，也可以桥联配位等；羧基配位点使得羧酸可以有一配位灵活的扭转角度，与金属离子配位时易形成高维网络结构。

因此，我们将研究重点放在含有咪唑及羧酸两种配位基团的配体的合成，本论文主要的研究体系是以4-咪唑羧酸(Himc)为配体，与Zn2+，Cd2+，Co2+等过渡金属构筑配位化合物。本课题中我们采用的实验方法是水热合成法、溶液法、液相扩散法等，通过选择不同的金属离子、溶剂、反应配比、温度和酸碱度等，成功的合成了12个金属有机配合物。主要进行如下三个方面的工作：

1、在溶剂热和液相扩散法的反应条件下，合成了**1**~**4**四个配位化合物，[ZnL(H2O)]. H2O

(1) [ZnL(H2O) 2]**.** H2O (**2**), Zn(HL) 2(H2O) 2 (**3**), Zn(HL) 2（**4**）。其中配合物**1**是新颖的一维单壁金属有机纳米管结构，我们对其性质进行了探索研究，通过溶液法成功将其进行纳米化，并通过后修饰作用，引入吡啶取代结构中的配位水，功能化以后比较其在荧光和吸附等方面的性质变化，并取得了一定的成果；而配合物**2**是一维“Z”链结构，配合物**3**是简单的零维结构，配合物**4**是二维的网状平面结构。对这些配合物进行了荧光分析，配合物**1**~**4**的荧光发射相对于配体的荧光发射都发生了蓝移，都可以归属为ILCT。

2、在溶剂热和液相扩散法的反应条件下，成功地得到了**5**~**8** 四个配位化合物，

[CdL(H2O)]**.** H2O (**5**), Cd(HL) 2**.** H2O (**6**), (CdL) n (**7**), Cd(HL) 2 (8). 其中配合物**5**是与配合物

**1**同构的一维单壁金属有机纳米管，配合物**6**是一维链状结构，配合物**7**、**8**是三维结构，并探究了配合物**5**~**8**的荧光性质，相似的，配合物**5**~**8**的荧光发射相对于配体的荧光发射也都发生了蓝移，都可以归属为ILCT。

3、使用溶剂热合成法，得到了**9**~**12**四个配合物，[(Co2L2)**.**1/3H2O] n (**9**), [CoL(H2O)]**.** H2O

（**10**），Co(HL) 2(H2O) 2 (**11**), Co(HL) 2 （**12**）。其中配合物**9**是手性多孔配合物，通过固体CD的测定确定配合物**9**是外消旋的，尝试使用手性诱导剂和大量的实验条件的摸索，最后通过溶剂调控，成功将外消旋的配合物**9**进行手性拆分，得到纯手性的配合物**9-1**、**9-2**，并研究**9-1**、**9-2**对外消旋有机小分子（2-丁醇、2-甲基-1-丁醇等）的选择性吸附与分离，同时还研究了它们磁性性质和吸附性质，配合物**9-1**、**9-2**都呈现出弱的反铁磁性。配合物**10**也是与配合物**1**同构的一维单壁金属有机纳米管，配合物**11**和配合物**12**是一样的条件，只是改变了温度，升高反应温度，由零维结构配合物**11**得到了三维结构配合物**12**。

参考文献

[1] O. M. Yaghi, H. L. Li, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9096.

[2] X. J Li, R. Cao, Z. G. Guo, *Chem*. *Commun.* **2006**, 1938.

[3] D. Cheng, M. A. Khan and R. P. Houser, *Cryst Growth. Design.* **2004**, 4, 599.

[4] F. A. A. Paz and J. Klinowski, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3948.

[5] S. C. Yu, S. J Hou, W. K. Chan, *Macromolecules*. **1999**, 32, 5251.

[6] C. Liu, Y. B. Ding, X. H. Shi, D. Zhang, Y. G. Yin, *Cryst. Growt Des*. **2009**, 9, 1275.

[7] S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 276.

[8] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1466.

[9] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334.

[10] G. S. Papaefstathiou, L. R. MacGillivray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 169.

[11] L. Hou, D. Li, et al, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7825.

[12] G. Lei, et al, *Polyhedron.* **2008**, 27, 1517.

[13] C. Mellot-Draznieks, G. Ferey, *Prog. Solid State Chem*. **2006**, 33, 187.

[14] J. Yoshida, et al, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 678.

[15] S. R. Batten, K. S. Murray., *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 103.

[16] M. Wang, Z. H. Ai and L. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. C*. **2008**, 34, 13163.

[17] J. L. C. Roswell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4670.

[18] D. Bradshaw, J. B. Claridge, E. J. Cussen, M. J. Rosseinsky, *Chem. Res.* **2005**, 38, 273.

[19] H. L. Xu, W. Z. Wang and L. Zhou, *Cryst. Growt. Design*. **2008**, 8, 3486.

[20] M. Ishifuji, M. Mitsuishi and T. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4418. [21] P. L. Wu, X. J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 886.

[22] O. Ohmori, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1962.

[23] R. D. Wampler, et al, *Cryst. Growt Des*. **2008**, 8, 2589.

[24] S. I. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2082.

[25] W. Wei, M. Y. Wu, et al, *Inorg. Chem*. **2009**, 48, 420.

[26] S. Q. Ma, D. Q. Yuan, et al, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2072.

[27] X. H. Zhou, Y. H. Peng, et al, *Cryst. Growt. Des*. **2009**, 9, 1028.

[28] C. R. Li, S. L. Li and X. M. Zhang, *Cryst. Growt. Des*. **2009**, 9, 1702.

[29] H. Z. Kou, Y. T. Wang, et al, *Cryst. Growt. Des*. **2009**, 8, 3908.

[30] M. Yaghi, H. L. Li, C. Davis, et al. *Acc Chem Res*. **1998**, 31, 474.

[31] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew Chem Int Ed*. **2004**, 43, 2334.

[32] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature.* **1999,** 402*,* 276.

[33] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi. *Science*. **2002**, 295, 249-259.

[34] L. Hou, Y. Y. Lin, X. M. Chen. *Inorg Chem*. **2008**, 47, 1346.

[35] H. K. Chae, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, et al. *Nature,*. **2004,** 427*,* 523

[36] M. Yaghi, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim and N. Rosi, *Patent.* **2002**, 8, 8148.

[37] T. Uemura, N. Yanaia, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev*. **2009,** 38, 1228.

[38] J. Kim, B. Chen,. T. M. Reineke,. H. L. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123*,* 8239.

[39] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, *Science,* **2002**, 295, 476.

[40] S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2004**, 43, 2334.

[41] S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev*, **2005**, 34*,* 109.

[42] (a) Y. L. Liu, V. C. Kravtsov, M. Eddaoudi, *Angew. Chem*. **2008**, 120, 8574; (b) F. Nouar, J. Eckert, J. F. Eubank, P. Forster, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc*. **2009**, 131, 2864; (c) D. F. Sava, V. C. Kravtsov, J. Eckert, J. F. Eubank, F. Nouar, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc*. **2009**, 131, 10394; (d) M. H. Alkordi, J. A. Brant, L. Wojtas, V. C. Kravtsov, A. J. Cairns, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc*. **2009**, 131, 17753; (e) S. Wang, T. T Zhao, G. H. Li, L. Wojtas, Q. S. Huo, M. Eddaoudi, Y. L. Liu, *J. Am. Chem. Soc*. **2010**, 132, 18038.

[43] M. Aoyagi, K. Biradha, and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc,* **1999***,* 121.

[44] D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, V. Sgobba, C. Ehli, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 471.

[45] M. Aoyagi, K. Biradha, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999***,* 121*,* 7457.

[46] S. Tashiro, M. Tominaga, T. Kusukawa, M. Kawano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2003**, 42, 3267.

[47] Takumi Yamaguchi, Shohei Tashiro, Masahide Tominaga, Masaki Kawano, Tomoji Ozeki, Makoto Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126*,* 10818.

[48] C. -Y. Su, M. D. Smith, H. -C. zur Loye, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2003**, 42, 4085.

*[49]* C. Y. Su, A. M. Goforth, M. D. Smith, P. J. Pellechia and H. C. zur Loye, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3576.

[50] M. Goforth, C. Y. Su, R. Hipp, R. B. Macquart, M. D. Smith, H. C. zur Loye,. *Journal of Solid State Chemistry*. **2005**, 178, 2511..

[51] M. Hong, Y. Zhao, W. Su, R. Cao, M. Fujita, Z. Zhou and A. S. C. Chan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2468.

[52] B. Zhao, P. Cheng, X. Chen, C. Cheng, W. Shi, D. Liao, S. Yan and Z. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3012.

[53] P. Zhao, Y. Cheng, D. C. Cheng, D. Z. Liao, S. P. Yan, Z. H. Jiang and G.. L. Wang,. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 934.

[54] S. Jung, Y. J. Kim, K. M. Kim and Y. A Lee,. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7906.

[55] Y. Cui, S. J. Lee, W. -B Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6014.

[56] L. Pickering, G. Seeber, D. L. Long, L. Croni, *Chem. Commun.* **2004**, 136.

[57] R. Harada, Y. Matsuda, H. Okawa, T. Kojima, *Angew. Chem. Int. Et*. **2004**, 43, 1825.

[58] H. Li, M. Eddaoudi, O. M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc*. **2000**, 122, 12409

[59] N. Guillou, G. Ferey *J. Solid State. Chem.* **1999**, 1*,* 240

*[60]* X. R. Hao, X. L. Wang, C. Qin, Z-M. Su, E. B. Wang, Y. Q. Lana, K. Z. Shao, *Chem. Commun.* **2007,** 4620.

[61] X. C. Huang, W. Luo, Y. F. Shen, X. J. Lin, D. Li, *Chem. Commun.* **2008**, 3995

[62] T. T. Luo, H. C. Wu, Y. C. Jao, S. M. Huang, T. W. Tseng, Y. S. Wen, G. H. Lee, S. M. Peng and K. L. Lu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 9461.

[63] G. W. Orr, L. J. Barbour and J. L. Atwood, *Science*, **1999**, 285, 1049.

[64] S. B. Ren, X. L. Yang, J. Zhang, Y. Z. Li, Y. X. Zheng, H. B. Du and X. Z. You, *CrystEngComm*. **2009**, 11, 246.

[65] L. J. Murray, M. Dinc, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38**,** 1294

[66] J. -R. Li, R. J. Kuppler, H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1477.

[67] G. Férey, C. Serre, C. M. Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki. *Angew*. *Chem. Int. Ed*. **2004,** 43*,* 6296.

[68] M. Simonyi, Z. Bikadi, F. Zsila, J. Deli, *Chirality.* **2003**, 15, 680.

[69] T. Verbiest, S. Elshocht, M. Kauranen, *Science*, **1998**, 282, 913.

[70] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, *Nature*, **2000**, 404, 982.

[71] S. K. Jha, K. S. Cheon, M. M. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1665.

[72] H. Ogoshi, T. Mizutani. *Acc. Chem. Res*. **1998**, 31, 81.

[73] V. V. Borovkov, J. M. Lintuluoto, M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4403.

[74] A. Hu, G. T. Yee and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005,** 127, 12486.

[75] C. D. Wu, A. Hu, L. Zhang and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005,** 127, 8940.

[76] C. D. Wu and W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1075.

[77] G. Li, W. Yu, and Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4582.

[78] T. Ezuhara, K. Endo, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc*. **1999**, 121, 3279 .

[79] Y. Liu, W. Xuan, H. Zhang, Y. Cui, *Inorg. Chem*. **2009**, 48, 10018

[80] Z. Lin, A. M. Z. Slawin, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc*. **2007**, 129, 4880

[81] M. Banerjee, S. Das, M. Yoon, H. J. Choi, M. H. Hyun, S. M. Park, G. Seo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc*. **2009**, 131, 7524 .

[82] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science.* **2002**,

295, 469 .

[83] R. Xiong, X. You, B. F. Abrahams, Z. Xue, C. Che, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2001**, 40, 4422. [ 84] G. Li, W. B. Yu, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc*. **2008**, 130, 4582.

[85] C. Volkringer, S. M. Cohen. Angew Chem Int Ed, **2010**, 49, 4644. [ 86] J. R. Li, Y. Tao, Q. Yu. *Chem Eur J,* **2008**, 14, 2771.

[87] L. Y. Kong, Z. H. Zhang, H. F. Zhu. *Angew. Chem. Int. Ed,* **2005**, 44, 4352.

[88] C. M. Che, S. W. Lai. *Coord Chem Rev*. **2005**, 249, 1296.

[89] S. C. F. Kui, S. S. Y. Chui, C. M. Che. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8297.

[90] V. W. W. Yam, C. L. Chan, C. K. Li. *Coord Chem Rev,* **2001**, 173, 216.

[91] V. W. W. Yam, W. Y. Lo, C. H. Lam. *Coord Chem Rev,* **2003**, 245, 39.

[92] K. M. C. Wong, C. K. Hui, K. L. Yu. *Coord Chem Rev,* **2002**, 229, 123.

[93] M. -H. Alkordi; J. A. Brant; L. Wojtas; V. C. Kravtsov; A. J. Cairns; M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17753.

[94] W. G. Lu, C. Y. Su.; T. B. Lu; L. Jiang.; J. M. Chen. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 34.

[95] J. Z. Gu, W. G. Lu.; L. Jiang.; H. C. Zhou;, T. B. Lu, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5835. [96] W. G. Lu, L. Jiang, X. L. Feng;, T. B. Lu. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 6997.

[97] W. G. Lu, L. Jiang, T. B. Lu., *Cryst. Growth Design.* **2010**, 10, 4310.

[98] F, Nouar,; J, Eckert,; J. F. Eubank,;, P. Forster; M. Eddaoudi. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2864.

*[99]* D. F. Sava,; V. C. Kravtsov; J. Eckert;, J. F. Eubank; F. Nouar;, M. Eddaoudi. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10394.

[100] K. L. Gurunatha,; K. Uemura; T. K Maji. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6578.

[101] S. L. Cai, M. Pan, S. R. Zheng, J. B. Tan, J. Fan, W. G. Zhang. *CrystEngComm*, **2012**, 14, 2308.

[102] Y. Q. Sun and G. Y. Yang, *Dalton Trans.*, **2007**, 3771

# 第二章 锌配合物的合成、结构与性质研究

## 2.1 引言

纳米科学与技术，有时简称为纳米技术，是研究结构尺寸在1至100nm范围内材料的性质和应用。纳米科学研究的是材料在原子、分子和巨分子尺度上的现象和变化；纳米技术被定义为在纳米结构尺度上进行结构器件和系统的设计、表征及应用[1]；纳米效应是指纳米材料具有传统材料所不具备的奇异或反常的物理、化学特性，如原本导电的铜到某一纳米级界限就不导电，原来绝缘的二氧化硅、晶体等，在某一纳米级界限时开始导电。纳米尺度下的材料特性发生变化的原因有两个：一是较大的比表面积，能使纳米材料的化学反应更容易进行并能影响它的力学和电特性；二是由于量子效应在纳米尺度上开始对物质的性质起支配作用，将影响材料的光、电和磁性质。

自1991年，日本科学家Fujita[2]发现碳纳米管以来，离散的管状结构，包括各种各样的碳纳米管（CNTs）和合成纳米管(SNTs)[3-7]已经成功合成出来。基于它们新颖有趣的结构架构，它们在催化剂、分子毛细管、分子筛、和生物模型等[8-10]方面具有很大的应用潜力。在生物学领域，存在于生物膜中的管状蛋白质，包括离子通道等[11]已经广泛报道。金属有机框架(MOFs)是一类独特的材料，具有可良好调控的结构，非常大的比表面积和特定的吸附位点[12]，然而，基于金属有机框架的纳米管还没有被完全开发出来[13]。化学家们只使用一些策略来组装金属有机纳米管，这些策略包括螺旋链缠绕[14]，利用平面二维网络结构的组装基元，在适当条件下―卷曲‖后得到一维纳米管[15]，和设计多齿的配体或混合配体等[16-17]。特别 的是，单壁金属-有机纳米管(SWMONTs)在很大程度上仍是未知的，尤其在其性质和应用方面还有待进一步的探索与研究。

本章利用4-咪唑羧酸为配体，与锌盐通过溶剂热法和液相扩散法等得到了四个锌配合物：[ZnL(H2O)]. H2O (**1**) [ZnL(H2O) 2]. H2O (**2**), Zn(HL) 2(H2O) 2 (**3**), Zn(HL) 2 (**4**). 其中配合物

**1**就是结构新颖的一维单壁金属有机纳米管。本章对配合物**1**的性质进行了探索和研究，

通过溶液法尝试将其进行纳米化，并通过后修饰作用，引入吡啶取代结构中的配位水，功能化以后比较其在荧光和吸附等方面的性质变化。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 实验试剂

表2-1 实验药品、试剂

Table 2-1 Chemicals and reagent

| 名称 | 试剂类型 | 试剂生产商 |
| --- | --- | --- |
| Zn(NO3)2.6H2O | AR | Aladdin（上海） |
| ZnSO4.7H2O | AR | Aladdin（上海） |
| ZnO | AR | Aladdin（上海） |
| 乙腈（CH3CN） | AR | 汕头市西陇化工厂 |
| 氨水（NH3.H2O） | AR | 汕头市西陇化工厂 |
| N,N-二甲基甲酰胺（DMF） | AR | 汕头市西陇化工厂 |

注：所有药品、试剂未经特殊处理直接使用。

### 2.2.2 实验主要仪器

表2-2 实验仪器名称

Table 2-2 Experimental apparatus

| 仪器名称 | |
| --- | --- |
| AB204-SRS 电子天平 | S21-1 型恒温磁力加热搅拌器 |
| 101-3-BS 电热恒温鼓风干燥箱 | XTJ-4700 显微镜 |
| Bruker SMART CCD 单晶衍射仪 | RE52C 旋转蒸发器 |
| Nicolet avatar 360 红外光谱仪 | D8 ADVANCE X-射线衍射仪 |
| Q50 TGA 热重分析仪 | LS 55 Perkin Elmer 荧光光度计 |
| JMS-6360LA 分析型扫描电子显微镜 | Agilent 1100 高效液相色谱仪 |

## 2.3 配体和配合物的制备

### 2.3.1 配体4-咪唑羧酸（Himc）的合成

配体的合成主要分成两步，第一步是用苯并咪唑在浓硫酸和双氧水的作用下氧化开环得到4, 5-咪唑二羧酸，第二步是咪唑二羧酸在乙酸酐的作用下脱羧，水解，进而得到配体4-咪唑羧酸。

第一步的具体合成方法是，在500mL的圆底烧瓶中加入150mL浓硫酸，在搅拌下缓慢加入20g（0.169mol）苯并咪唑，直至完全溶解，然后加热升温到100℃，逐滴加入H2O2，此时反应剧烈，溶液呈棕黄色，继续加入H2O2 （约250mL），直至溶液颜色变为浅黄色，然后升温到140～150℃恒温反应1h，然后自然冷却到40℃，将反应物倒入100mL蒸馏水中，析出结晶，过滤、洗涤、干燥，得淡黄色固体，产率80.3%。

第二步的合成方法参照已有文献[18]，线路图如下：



图2-1 配体4-咪唑羧酸的合成方法

Figure 2-1 The method to synthesize1*H*- imidazole-4-carboxylic acid

具体合成方法是，向500mL的圆底烧瓶中加入10g 4,5-咪唑二羧酸（0.64 mol）和375mL的乙酸酐，升温到140℃，搅拌回流至差不多完全溶解，过滤除去少量灰色固体，得亮棕色滤液，用旋转蒸发仪蒸干，在剩余物质中加入100mL蒸馏水搅拌过夜，让其充分水解，然后加热回流1h，加入100mL的无水乙醇和适量的活性炭，再回流30min，趁热过滤，将滤液冷却过夜，析出淡黄色晶体，过滤、洗涤、干燥得到4-咪唑羧酸，将母液集中干燥，可多得少量产物，产率23%。

### 2.3.2 配合物的制备

**配合物[ZnL(H2O)]. H2O的合成（配合物1）**

称取ZnSO4.7H2O（0.4 mmol, 0.1156 g）和Himc（0.3 mmol, 0.0335 g），放于带有聚四氟乙烯衬底的反应釜中，加入CH3CN(4.0 mL)，NH3. H2O（1.0 mL）（在后面的重复实验中发现多加入1.0 mL的DMF，得到的晶体长得较大较好，产率也较高）。用磁力搅拌器在室温下搅拌20分钟后，一起置于不锈钢水热反应釜（15 mL）中，密闭加热到140°C并保持72小时，然后每小时4°C 的速度冷却到40°C，直接降温到室温。过滤并洗涤后，在室温干燥的条件下得到大量浅黄色针状晶体，产率为73%。红外光谱数据（KBr, cm-1）：3358 (w), 3311 (w), 3264 (m), 3184 (s), 1684 (m), 1613 (m), 1575 (s), 1545 (m), 1466 (s), 1439 (m), 1407 (s), 1315 (m), 1259 (s), 1232 (s), 1200 (s), 1129 (s), 1082 （w），

1040 (s), 978 (s), 866 (s), 795 (s), 748 (m), 665 (s), 633 (w), 580 (m), 494 (s), 408 (m) 。

**配合物[ZnL(H2O) 2]. H2O的合成（配合物2）**

将ZnSO4.7H2O（0.4 mmol, 0.1156 g）和Himc（0.3 mmol, 0.0335 g），浓氨水（30%，

1.0 mL）和蒸馏水（2.0 mL），在空气中搅拌约15min，过滤，将滤液转移到小试管中，再滴加4.0 ml无水乙醇，然后用塑料薄膜封住小试管，再扎两个小洞，让它在室温下静置一段时间，得到了浅黄色片状的晶体。产率约50%. 红外光谱数据（KBr, cm-1）：3366 (w), 3301 (w), 3167 (w), 1551 (s), 1470 (s), 1403 (s), 1318 (w), 1280 (w), 1233 (s), 1125 (s), 1036 (s), 983 (s), 917 (w), 870 (w), 795 (s), 726 (m), 668 (s), 641 (w)。

**配合物Zn(HL) 2(H2O) 2 的合成（配合物3）**

称取ZnO（0.2mmol, 0.0160 g）和Himc（0.2 mmol, 0.0224 g），放于带有聚四氟乙烯衬底的反应釜中，加入CH3CN(4.0 mL)，H2O（2.0 mL）用磁力搅拌器在室温下搅拌

20分钟后，一起置于不锈钢水热反应釜（15 mL）中，密闭加热到120°C并保持72小时，然后每小时4°C的速度冷却到40°C，直接降温到室温。过滤并洗涤后，在室温干燥的条件下得到大量浅黄色片状晶体，产率为45%. 红外光谱数据（KBr, cm-1）：3146 (w), 2378 (w), 2343 (w), 1584 (w), 1560 (m), 1460 (s), 1401 (s), 1324 (w), 1283 (m), 1235( s), 1200 (s), 11126 (s), 1046 (s), 981 (s), 872 (s), 798 (s), 662 (s), 594 (m)。

**配合物Zn(HL) 2 的合成（配合物4）**

称取Zn(NO3) 2.6H2O（0.3 mmol, 0.0928g）和Himc（0.4 mmol, 0.0450g），放于带有聚四氟乙烯衬底的反应釜中，加入CH3CN(2.0 mL)，DMF（2.0 mL）和H2O（1.0 mL），用磁力搅拌器在室温下搅拌20分钟后，一起置于不锈钢水热反应釜（15 mL）中，密闭加热到140°C并保持72小时，然后每小时4°C的速度冷却到40°C，直接降温到室温。过滤并洗涤后，在室温干燥的条件下得到大量黄色块状晶体，产率为63%。红外光谱数据

(KBr, cm-1)：3128 (w), 2875 (w), 2807 (w), 1600 (m), 1545 (m), 1459 (m), 1403 (s), 1235 (s), 1209 (s), 1109 (s), 974 (s), 859 (w), 812 (m), 791 (m), 664 (m)。

## 2.4 配合物的表征

### 2.4.1 X-射线单晶衍射

晶体的X-射线单晶衍射数据采用Brucker Smart CCD单晶衍射仪测定。MoKα辐射（λ

= 0.071073 nm），石墨单色器，以ω扫描方式收集数据，并进行Lp因子校正和经验吸收校正。先用直接法确定金属原子位置及部分其它非氢原子，然后用差值傅立叶函数法和最小二乘法求出其余全部非氢原子坐标，并用理论加氢法得到氢原子的位置。用全矩阵最小二乘法对结构进行修正。计算工作在PC微机上用SHELXTL97程序完成。晶体学参数见表2-3，部分键长、键角见表2-4。

### 2.4.2 配合物的其它性质表征

用Bruker D8 Advance X射线粉末衍射仪对配合物进行分析；用DTA-50综合热分析仪测定其分解曲线；

红外光谱在Nicolet AVATAR 360红外光谱仪上进行，KBr压片，分辨率优于4 cm-1，测量范围为400~4000 cm-1.

由于配位聚合物在溶剂中的溶解性比较差，所以直接测定其固态的荧光性质。分别将配合物**1-4**晶态固体用Edinburg FLS920荧光光谱仪进行测定。

表2-3 配合物**1**~**4**的晶体学参数

Table 2-3 Crystal data and structure refinement for complexes**1**~4

| Param | 1 | 2 | 3 | 4 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| formula | C4H6N2O4Zn | C4H8N2O5Zn | C8H8N4O6Zn | C8H2N4O4Zn |
| fw | 211.48 | 229.49 | 321.55 | 283.51 |
| Cryst syst | Hexagonal | Monoclinic | Orthorhombic | Monoclinic |
| Space group | R-3 | P 2(1)/n | Pccn | P 2(1)/c |
| A (Å) | 26.9792(17) | 8.208(2) | 7.1469(13) | 6.9997(13) |
| B (Å) | 26.9792(17) | 10.578(3) | 11.762(2) | 8.0793(15) |
| C (Å) | 6.2107(8) | 9.600(3) | 13.521(2) | 8.3287(16) |
| α （°） | 90 | 90 | 90 | 90 |
| β （°） | 90 | 105.434(5) | 90 | 108.496(3) |
| γ （°） | 120 | 90 | 90 | 90 |
| V (Å3) | 3915.0(6) | 803.4(4) | 1136.6(4) | 446.68(15) |
| Z | 18 | 4 | 4 | 2 |
| Temp (K) | 298(2) | 298(2) | 298(2) | 298(2) |
| Dcalcd (g·m -3) | 1.615 | 1.897 | 1.879 | 2.108 |
| Rint | 0.0596 | 0.0347 | 0.0557 | 0.0190 |
| GOF | 1.095 | 1.245 | 1.248 | 1.025 |
| R1a [I > 2σ(I)] | 0.0459 | 0.0469 | 0.0635 | 0.0325 |
| WR2b (all data) | 0.1301 | 0.1384 | 0.1829 | 0.1146 |
| ρfin(max/min)(eÅ-3) | 0.701,-0.516 | 0.488, -0.574 | 0.594, -0.843 | 0.847, -0.250 |

A *R*1 =∑|*F*o*|* - |*F*c||/∑|*F*o|; b w*R*2 = {[∑*w*(*F*o2-*F*c2) 2] /∑[w(Fo2) 2]}1/2; *w* = 1/ [σ2(*F*o2) + (*aP*) 2 + *bP*], where *P*= [max(*F*o2, 0) + 2*F*c2] /3 for all data.

表2-4 配合物**1**~**4**的精选键长()和键角()

Table 2-4 Slected bond lengths() and bond angles () of complexes **1**~**4**

| Complex 1 | | | |
| --- | --- | --- | --- |
| Zn(1)-N(1)#1 | 1.977(4) | Zn(1)-O(3) | 2.041(5) |
| Zn(1)-N(2)#2 | 1.983(4) | Zn(1)-O(1) | 2.070(4) |
| N(1)-Zn(1)#3 | 1.977(4) | N(2)-Zn(1)#4 | 1.983(4) |
| N(1)#1-Zn(1)-N(2)#2 | 121.2(2) | N(1)#1-Zn(1)-O(3) | 112.86(19) |
| N(2)#2-Zn(1)-O(3) | 118.62(19) | N(1)#1-Zn(1)-O(1) | 106.19(17) |
| N(2)#2-Zn(1)-O(1) | 91.77(16) | O(3)-Zn(1)-O(1) | 99.50(18) |

对称性代码：#1 y-1/3, -x+y+1/3, -z-2/3; #2 x, y, z+1

#3 x-y+2/3,x+1/3,-z-2/3； #4 x,y,z-1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Complex 2 | | | |
| Zn(1)-N(2)#1 | 1.988(4) | Zn(1)-N(1) | 1.998(4) |
| Zn(1)-O(1W) | 2.022(5) | Zn(1)-O(2W) | 2.153(4) |
| Zn(1)-O(1) | 2.362(4) | N(2)-Zn(1)#2 | 1.988(4) |
| N(2)#1-Zn(1)-N(1) | 120.30(19) | N(2)#1-Zn(1)-O(1W) | 116.4(2) |
| N(1)-Zn(1)-O(1W) | 121.1(2) | N(2)#1-Zn(1)-O(2W) | 95.99(16) |
| N(1)-Zn(1)-O(2W) | 95.22(16) | O(1W)-Zn(1)-O(2W) | 93.67(18) |
| N(2)#1-Zn(1)-O(1) | 94.06(16) | N(1)-Zn(1)-O(1) | 76.51(15) |
| O(1W)-Zn(1)-O(1) | 85.07(18) | O(2W)-Zn(1)-O(1) | 169.31(14) |

对称性代码：#1 x-1/2, -y+3/2, z-1/2; #2 x+1/2, -y+3/2, z+1/2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | | |
| Complex 3 | | | |
| Zn(1)-N(1)#1 | 2.083(4) | Zn(1)-O(1) | 2.167(4) |
| Zn(1)-O(1W) | 2.167(4) |  |  |
| N(1)#1-Zn(1)-N(1) | 96.8(2) | N(1)#1-Zn(1)-O(1)#1 | 78.99(16) |
| N(1)-Zn(1)-O(1)#1 | 173.69(14) | N(1)#1-Zn(1)-O(1) | 173.69(14) |
| N(1)-Zn(1)-O(1) | 78.99(16) | O(1)#1-Zn(1)-O(1) | 105.61(18) |
| N(1)#1-Zn(1)-O(1W) | 98.45(17) | N(1)-Zn(1)-O(1W) | 93.29(17) |
| O(1)#1-Zn(1)-O(1W) | 82.81(15) | O(1)-Zn(1)-O(1W) | 86.52(15) |
| N(1)#1-Zn(1)-O(1W)#1 | 93.29(17) | N(1)-Zn(1)-O(1W)#1 | 98.45(17) |
| O(1)#1-Zn(1)-O(1W)#1 | 86.52(15) | O(1)-Zn(1)-O(1W)#1 | 82.81(15) |
| O(1W)-Zn(1)-O(1W)#1 | 162.3(2) |  |  |

对称性代码：#1 -x+1/2, -y+3/2, z

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | | |
| Complex 4 | | | |
| Zn(1)-N(1)#1 | 2.028(2) | Zn(1)-O(1) | 2.1361(17) |
| Zn(1)-O(2)#2 | 2.3024(18) | Zn(1)-O(2)#3 | 2.3024(18) |
| O(2)-Zn(1)#4 | 2.3024(18) |  |  |
| N(1)#1-Zn(1)-N(1) | 180.00(14) | N(1)#1-Zn(1)-O(1) | 100.13(8) |
| N(1)-Zn(1)-O(1) | 79.87(8) | N(1)#1-Zn(1)-O(1)#1 | 79.87(8) |
| N(1)-Zn(1)-O(1)#1 | 100.13(8) | O(1)-Zn(1)-O(1)#1 | 180.0 |
| N(1)#1-Zn(1)-O(2)#2 | 93.66(7) | N(1)-Zn(1)-O(2)#2 | 86.34(7) |
| O(1)-Zn(1)-O(2)#2 | 90.28(7) | O(1)#1-Zn(1)-O(2)#2 | 89.72(7) |
| N(1)#1-Zn(1)-O(2)#3 | 86.34(7) | N(1)-Zn(1)-O(2)#3 | 93.66(7) |
| O(1)-Zn(1)-O(2)#3 | 89.72(7) | O(1)#1-Zn(1)-O(2)#3 | 90.28(7) |
| O(2)#2-Zn(1)-O(2)#3 | 180.0 |  |  |

对称性代码：#1 -x+2, -y, -z+1; #2 -x+2, y-1/2, -z+3/2

#3 x, -y+1/2, z-1/2; #4 -x+2, y+1/2, -z+3/2

## 2.5 结果与讨论

### 2.5.1 晶体结构分析

#### 2.5.1.1 配合物[ZnL(H2O) ]**.** H2O（1）结构分析



图2-2 a) 配合物**1**的配位环境图; b) 配合物**1**的一维管状结构；

c）3-连接的6（3） 拓扑图；d) 管与管间靠氢键作用堆积成3D结构

Figure 2-2 a) The coordination environments of **1**; b) View of the1D structure in **1**;

C) View of the 6(3) net framework topology of **1**; d) 3D structure of **1** via Hydrogen intereactions.

根据X-射线单晶衍射仪数据分析，配合物**1**是一维管状配合物（图2-2b），属于六方晶系，*R*-3空间群，在它的不对称单元中只含有一个Zn(II)中心，呈现四面体的四配位模式（图2-2a），分别与来自三个配体中的咪唑上的N、羧基上的O以及客体水分子中的

O配位(Zn1-N1, 1.977(4); Zn1-N2, 1.983(4); Zn1-O1, 2.070(4); Zn1-O3, 2.021(4)

Å）。将配体和金属都看成是三连接的点，可将这一维结构简化成6（3）拓扑网（如图2-2c）。配体中O2与客体水分子上的氧原子之间存在很强的氢键作用(O2**・**・H -O1W, 2.717(5))，所以管与管之间通过氢键作用连接，形成了三维结构（图2-2d）。

在配合物**1**中，配体咪唑环上的氮脱去了质子，也是四配位模式。沿着c轴方向看，配合物1呈现的是少见的中性六元环结构，此六元环由六个imc2-配体和六个Zn(II)金属离

子和六个配位水以1: 1的比例组成。除去原子的的范德华半径，管的直径达到11.85Å，所以配合物**1**是罕见的正六边形一维单壁金属有机纳米管。去除客体分之后，通过Platon软件可以模拟计算出其孔洞占有率为22%，所以配合物**1**是具有吸附作用的，应该具有潜在的应用价值。

#### 2.5.1.2 配合物[ZnL(H2O) 2 ]**.** H2O（2）结构分析



图2-3 a) 配合物**2**的配位环境图；b) 配合物**2**的一维结构图；

c)链与链间靠氢键作用连接成二维结构；d)面与面间靠氢键作用连接成三维结构Figure 2-3a) Coordination environment of **2**; b) 1D chain structure of **2**; c) View of the Hydrogen interactions between adjacent chains; d) 3D-packed structure of **2** via Hydrogen interactions

根据X-射线单晶衍射仪数据分析，配合物**2**是简单的一维链状化合物（图2-3b），

它的不对称单元中只含有一个Zn(II)中心，呈现四面体的四配位模式（图2-3a），分别与来自配体中的咪唑上的N、羧基上的O以及两个客体水分子中的O配位（Zn1-N1, 1.988（4）

; Zn1-O1, 2.362(4); Zn1-O1W, 2.022(5); Zn1-O2W, 2.153(4))。

在配合物 **2** 中，配体咪唑环上的 N 脱去了质子，采取四配位的形式配位，加上一个羧基上的氧原子与 Zn 连接成了一维 Z 字链。链与链之间的通过氢键作用连接

（O2**・**・H -O2W, 2.667(5) Å），形成了二维结构（图 2-3c），层与层之间又通过氢键作用

（O1**·**·H -O3W, 2.772(6) Å，O2**·**·H -O3W, 2.691(5) Å）连接成三维结构（图 2-3d）。

#### 2.5.1.3 配合物Zn(HL) 2(H2O) 2 （3）结构分析



图2-4 a) 配合物**3**的配位环境图；b) 配合物**3**的一维结构图；

c） 链与链间靠氢键作用连接成二维结构；

Figure 2-4 a) Coordination environment of **3**; b) 1D chain structure of **3**;

C) View of the Hydrogen interactions between adjacent chains

根据X-射线单晶衍射仪数据分析，配合物**3**是简单的零维化合物（图2-4a），它的不对称单元中只含有一个Zn(II)中心，呈现八面体的六配位模式，分别与来自配体中的咪唑上的N、羧基上的O以及客体水分子中的O配位(Zn1-N1, 2.083(4)Å；Zn1-O1, 2.167(4)Å；Zn1-O1W，2.167(4))。

在配合物**3**中，配体采取三配位的形式配位，通过氢键作用(O2**・**・H -O1W, 2.848(5))连接成了一维链。链与链之间的通过咪唑环的π～π堆积作用连接，形成了二维结构（图2-4c），层与层之间又通过氢键作用和咪唑环的π～π堆积作用连接成三维结构（图2-4d）。

#### 2.5.1.4 配合物Zn(HL) 2（4）结构分析



图2-5 配合物**4**的a) 配位环境图；b) 配合物**4**的二维结构图；

c） 层与层间靠π～π弱作用堆积成三维结构；d）4-连接的（4, 4）的拓扑图；

Figure 2-5 a) Coordination environment of **4**; b) 2D structure of **4**; c) 3D-packed structure of **4** viaπ～πinteractions; d) View of the (4, 4) net framework topology of **4**

根据X-射线单晶衍射仪数据分析，配合物**4**是二维结构（图2-5b），它的不对称单元

中只含有一个Zn(II)中心，呈现八面体的六配位模式，分别与来自四个配体中的咪唑上的N、羧基上的O配位(Zn1-N1, 2.028(2)Å；Zn1-O1, 2.1361(17)Å；Zn1-O2, 2.3024(18))。

在配合物**4**中，其中两个配体采取螯合的形式与Zn(II)配位，另两个配体延伸出去形成了二维结构（图2-5c），层与层之间又通过咪唑环的π～π堆积作用连接成三维结构（图2-5c）。将配体看成是四连接的点，可将这个二维结构简化成（4, 4）方格型的拓扑网（如图

2-5d)。

### 2.5.2 配合物的热失重分析



图2-6 配合物**1**~**4**的热重分析图

Figure 2-6 TGA of complex**1 (**black), **2** (red), **3 (**blue), **4**(grass green) respectively

从图2-6中可见，配合物**1**在100°C左右开始失去客体水和配位水，到177℃左右失重16.2%，理论上，配合物**1**失去两分子水失重17.02%，与理论值相接近；配合物**2**也是在100℃左右开始失重，在145℃出现第一个平台，继续加热，到228℃左右出现第二个平台，配合物2可以稳定到380℃，总失重25.2%，与理论值23.6%相接近，继续加热结构开始坍塌；配合物**3**较为稳定，在110℃开始失水，到176℃的时候出现一个平台，稳定到

280℃，此时失重10.3%，与理论值11.2%相接近；而配合物**4**比较不稳定，从室温开始缓慢失重，到48℃时失重3%，随后出现平台稳定到165℃，失重4%，继续加热结构缓慢坍塌。

### 2.5.3 配合物的荧光光谱分析



图2-7配体（黑色）及配合物**1**(红色)、**2**(蓝色)、**3** (绿色)、**4**（粉红色）的固态荧光发射光谱图Figure 2-7 Solid-state emission spectrum of Himc (black) and **1** (red), **2**(blue), **3**(green),**4**(pink).

如图2-7所示，配合物**1、2、3、4**与配体均用370 nm的波长去激发，配体在472 nm

处产生最大的发射峰。而配合物**1、2、3、4**分别在443 nm；440 nm；425 nm；445nm处产生了较强发射峰。

配合物的发射峰峰型与配体的相似，最大发射峰相对于配体的最大发射峰均发生了蓝移，都可以归属为ILCT，配合物荧光蓝移的原因可能是配体与金属中心的螯合作用增强了配体的刚性，从而减小了非辐射跃迁所损失的能量。而配合物**1**～**4**间最大发射峰的位置只有轻微的差别可能是由于它们的金属中心与配体的配位模式的不同而引起的。

### 2.5.4 配合物1 [ZnL(H2O)]**.** H2O的性质研究

#### 2.5.4.1 配合物**1**的纳米化研究

在溶剂热条件下得到配合物**1**以后，我们对它的性质做了研究，发现用溶液法也可以得到配合物**1**，具体操作是称取0.2 mmol(0.0574 g) ZnSO4.7H2O和0.2 mmol（0.0224g）

Himc置于小烧杯中，加入4mL蒸馏水，搅拌至完全溶解，然后逐滴滴加浓氨水，溶液先

是得到白色沉淀，继续滴加浓氨水，沉淀消失得到澄清溶液，然后再加入4mL的乙腈溶液，放置几分钟，慢慢析出白色沉淀，通过x射线粉末衍射的表征，证明得到的是配合物**1** 的

粉末（图2-8a）。以此类推，我们尝试将乙腈改为乙醇、甲醇等，同样得到了白色的粉末，通过x射线粉末衍射的表征发现，用甲醇沉降得到的粉末也是配合物**1**的粉末（图2-8b），而用乙醇沉降得到是另一种配合物（图2-8c），通过液相扩散法，我们成功得到了它的单晶，通过单晶衍射表征，得到的是配合物**2**。



图2-8 溶液法分别用a) 乙腈、b) 甲醇、c) 乙醇沉降得到的粉末所测定的粉末衍射图

Figure 2-8 XPRD patterns of powder sedimentation by a) acetonitrile、b) methanol、c) ethanol

由于配合物**1**独特的结构特征，我们对它及溶液法所得的粉末的形貌很感兴趣，配合物**1** 是浅黄色的针状晶体（图2-9a），通过扫描电子显微镜（SEM）的表征，发现用乙腈沉降得到的配合物1的粉末是大小均一，直径在1.3*um*左右的棒状的颗粒（图2-9b），而有趣的是用甲醇沉降得到的粉末是直径在100*nm*左右，团聚在一起呈雪花状的颗粒（图2-9c）。看到这里，我们不禁设想可不可以通过调节反应条件将配合物**1**纳米化，得到大小均一，分散均匀，直径在100*nm*左右的颗粒？



图2-9 a) 配合物**1**的晶体照片；b) 溶液法用乙腈沉降得到的配合物**1**的粉末；c) 用甲醇沉降得到

的配合物**1**的粉末

Figure 2-9 a) photograph of **1**；SEM image of powder sedimentation by a) acetonitrile、b) methanol

经过不断的尝试，最后通过调节氨水和甲醇的体积及加入表面活性剂PVP（0.2mm Himc + 4mLH2O + 0.2mm ZnSO4 + 0.4gPVP + 10d NH3**.** H2O + 4mLCH3OH），我们成功得

到了分散均匀，大小均一，直径在250*nm*左右的棒状颗粒，我们将其命名为配合物**1a**（图

2-10），成功将配合物**1**纳米化。



图2-10 配合物**1a**的电镜图

Figure 2-10 SEM image of**1a**

#### 2.5.4.2 配合物**1**的功能化研究

配合物**1**是一维单壁纳米管结构，管与管之间通过氢键作用连接形成三维结构，而

在配合物**1**的结构当中，六个配位水以整齐有序的方式排列着，根据这样的结构特点，如果采用后合成修饰作用引入吡啶等具有弱配位作用的第二配体，在无水的条件下，吡啶是不是有可能完全取代配位水，从而破坏氢键作用，得到真正意义上的一维单壁纳米管，吡啶的引入是否会对配合物**1**的性质（如荧光、吸附等性质）产生影响（图2-11）？



图2-11 吡啶取代配合物**1**中的配位水

Figure 2-11 Schematic illustration of pyridine replaced coordinated water in the complexes**1**

基于这样的设想，我们在无水的条件下，将配合物**1**的晶体与吡啶加热回流三天，然后过滤，用CHCl3冲洗，除去表面的吡啶，然后晾干，得到的粉末记为**1-py**，按同样的处理方法，将用甲醇沉降得到的粉末**1a**与吡啶回流，回流后的产物记为**1a-py**，我们将用x射线粉末衍射、红外、扫描电镜（SEM）等方法对所得的**1-py和1a-py**进行定性分析；用热重、元素分析、高效液相色谱（HPLC）以及核磁等方法进行定量分析。

首先是定性分析。如图2-12a所示，**1-py**与**1a-py**的粉末衍射图相一致，而与配合物

**1**的粉末衍射图相比，在低角度的峰（2θ为6.5°左右的峰）消失，在2θ为10.2°左右产生新的峰，在2θ为15°以后的峰基本相吻合，说明与吡啶回流后的**1-py**与**1a-py**相对于配合物**1**有旧键的断裂与新键的生成，但仍然保持晶体框架，吡啶对配合物**1**有一定的作用。



图2-12 a配合物**1**与**1-py、1a-py**的粉末衍射图的比较

Figure 2-12a XPRD patterns of **1** and **1-py、1a-py**.

通过红外光谱的表征，也可以证明吡啶与配合物**1**有一定的作用，如图2-12b（上）所示，为**1-py**与**1a-py**的红外光谱，从谱图来看，两者完全吻合，而在图2-12b（下），通过比较配合物**1**与**1-py**（或**1a-py**）的红外光谱，发现**1-py**水峰的强度减弱，说明吡啶取代了结构中的部分配位水，在**1-py**的红外谱图中消失的峰有1681.7、1619.59、1259.4cm-1，新生成的峰有1489.7、1156.03、754.39、701.23、423.63cm-1，[而吡啶的红外光谱](http://baike.baidu.com/view/139957.htm)（IR）在3070～3020cm-1处有C—H伸缩振动，在1600～1500cm-1有芳环的伸缩振动（骨架谱带），在900～700cm-1处还有芳氢的面外弯曲振动，所以说明**1-py**与**1a-py**中有吡啶存在，证明吡啶与配合物**1**有一定的作用。

1a -py 1-py





图2-12b（上）**1-py**与**1a-py**的红外光谱的比较；（下）配合物**1**与**1-py** 的红外光谱的比较

Figure 2-12b Infrared spectrum of **1-py** and **1a-py** (up); **1** and **1-py** (dowm).

同样的，我们对与吡啶回流后得到的**1-py**与**1a-py**的形貌也进行了表征，如图2-12c左图所示，**1-py**依然保持棒状结构，直径相对于晶体的直径小了很多，在150nm左右，说明通过与吡啶作用，也很好的进行了纳米化作用，而右图所示的是**1a-py**的电镜图，通过与**1a**的电镜图比较发现，在形貌和直径大小上，**1a**与**1a-py**没有多大改变，只是**1a-py**分散得更均匀而已。



图2-12 c(左）**1-py**与**1a-py**（右）的电镜图

Figure 2-12 c SEM image of**1-py**（left) and **1a-py(**right)

在定量分析方面主要是通过热重、元素分析、高效液相色谱（HPLC）以及核磁等方法确定所得的**1-py和1a-py**中的吡啶与配体的摩尔浓度比。先来看一下热重，如图2-13a所示，**1-py**和**1a-py**的热稳定性比配合物**1**的要好，在200℃左右开始缓慢失重，到313℃

左右失重25.45%，吡啶如果完全取代配合物**1**[ZnL(H2O)]. H2O中的水，理论上失重29.95%，实验值与理论值接近。



图2-13 a 配合物**1**、**1-py**与**1a-py**的热重比较

Figure 2-13a TGA of **1、1-py** and **1a-py.**

为了更精确确定**1-py**和**1a-py**中的吡啶与配体的浓度比例，我们还做了元素分析，**1-py**的元素分析中C/N ratio=2.6，假设有x个配体（C4H4N2O2），y个吡啶（C5H5N），通过计算，算得x: y=0.95:1；在**1a-py**中元素分析C/N ratio=2.54，同理可得，x: y=1.04:1，即两者配体和吡啶的摩尔浓度比都接近于1: 1。

我们还通过高效液相色谱（HPLC）来确定**1-py**和**1a-py**中的吡啶与配体的摩尔浓度比。称取一定质量的**1-py**用色谱纯氨水完全溶解，让配合物中的配体和吡啶完全分解出来，然后用250mL的容量瓶配成一定浓度的水溶液去测定，结果如图2-13b所示，通过空白样的测定，分别确定氨水、配体和吡啶的出峰时间，然后通过峰面积百分比计算配体和吡啶的质量浓度比为配体： 吡啶= 27.2532%: 3.0371%=8.97，转化成摩尔浓度比，配体：吡啶 =

6.5: 1，这里的结果与元素分析的结果出现了矛盾，分析其原因主要是因为在HPLC中要比较配体和吡啶的浓度比，基本前提是两者的紫外吸收强度要一致，事实上，很明显两者的紫外吸收强度是不一样的，为了解决这个问题，我们采用外标的方法，在同等条件下配了一份等摩尔比的配体与吡啶的水溶液去测定，结果如图2-13c所示，通过计算，等摩尔比的配体与吡啶的水溶液中，峰面积百分比配体：吡啶=85.1905%: 9.3429%=9.12，而在**1-py**中，配体：吡啶= 27.2532%: 3.0371%=8.97，所以通过外标法的较正，在**1-py**中摩尔比：配体：吡啶= 0.98:1。同理，我们也测定了**1a-py**的HPLC（图2-13d），在**1a-py**中，摩尔比：配体：吡啶= 1.1:1，都接近于1: 1，与元素分析的结果相吻合。



图2-13 b**1-py**的HPLC图谱

Figure 2-13 b HPLC of**1-py**



图2-13 c 等摩尔浓度的配体与吡啶的HPLC图谱

Figure 2-13 c HPLC of ligand and Pyridine in the same molar concentration



图 2-13d 1a-py的HPLC图谱

Figure 2-13 d HPLC of**1a-py**

最后，我们还通过核磁来进一步确定**1-py**和**1a-py**中的吡啶与配体的摩尔浓度比。将**1-py**和**1a-py**分别用NaOH和D2O完全溶解以后进行核磁的测定，结果如图2-13e和2-13f所示，通过配体和吡啶中的氢面积积分比，得知**1-py**中摩尔浓度比：配体：吡啶= 0.96:1，而1a-py中摩尔浓度比：配体：吡啶= 0.93:1，都接近于1: 1，结果与元素分析和HPLC相吻合。



图 2-13 e **1-py**的核磁

Figure 2-13 e NMR of **1-py**



图 2-13 f 1a-py的核磁

Figure 2-13 f NMR of **1a-py**

综上所述，将元素分析、HPLC和核磁的分析结果进行小结（见表2-5），**1-py**和**1a-py**

中的配体与吡啶的摩尔浓度比都接近于1: 1，说明吡啶成功的取代了配合物**1**中的水，成

功将配合物**1**功能化。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 测试方法 | **1-py** 中 n**(**配体) **:** n(吡啶) | **1a-py** 中 n**(**配体) **:** n(吡啶) |
| 元素分析 | 0.95:1 | 1.04:1 |
| HPLC | 0.98:1 | 1.1 :1 |
| 核 磁 | 0.96:1 | 0.93:1 |

表2-5 元素分析、HPLC和核磁分析结果小结

Table 2-5 summary of the results of Element analysis、HPLC and NMR

成功将配合物**1**纳米化和功能化以后，我们比较了其在荧光和吸附方面的变化。如图2-14a所示，左图是配体L和配合物**1**以及**1-py**的荧光变化，配体的最大发射峰在472 nm处，配合物**1**和**1-py**分别在443nm和420nm，相对配体的荧光发射，配合物**1**和**1-py**的荧光都发生了蓝移，**1-py**蓝移了50多纳米，但是强度相对减弱；右图是是配体L和**1a**以及**1a-py**的荧光变化，配合物**1a**和**1a-py**的最大发射峰分别在452nm和420nm，同样的，相对配体的荧光，配合物**1a**和**1a-py**的荧光也发生了蓝移，1a-py蓝移了50多nm，荧光强度也相对减弱了些，它们之间的变化小结在表2-6中，它们的发光都可以归属为ILCT。配合物1-py与1a-py荧光减弱的原因可能是：吡啶取代了结构中的配位水和客体水，吡啶基是吸电子基团，这类基团会发生**n**π\*跃迁，属于禁阻跃迁，所以摩尔吸光系数变小，荧光发射减弱。







图2-14 a) 配体L和配合物**1**以及**1-py**的荧光变化（左）；b) 配体L和**1a**以及**1a-py**的荧光变化（右）

Figure 2-14 Solid-state emission spectrum of a) L、**1** and **1-py；**b) L、**1a** and **1a-py**

| 样品 | ligand | 1 | 1a | 1-py | 1a-py |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 波长/nm | 472 | 443 | 452 | 420 | 420 |

表2-6 配体、配合物**1**、**1a**、**1-py**和**1a-py**的荧光变化小结

Table 2-6 summary of the Solid-state emission spectrum of L、**1**、**1a**、**1-py** and **1a-py**

配合物**1**是一维单壁纳米管，孔洞率为22%，具有吸附的潜在应用，所以我们也研究了它的吸附性质，研究了其对N2、H2和CO2的吸附性质以及纳米化和功能化以后得到**1-py**和**1a-py**在吸附性质方面的变化。

如图2-15a，是配合物**1**（左图）和配合物**1a**（右图）在77K时的N2吸附，从吸附曲线来看是II 型吸附等温线，属于表面吸附，吸附量较低，配合物**1** 的最大吸附量是

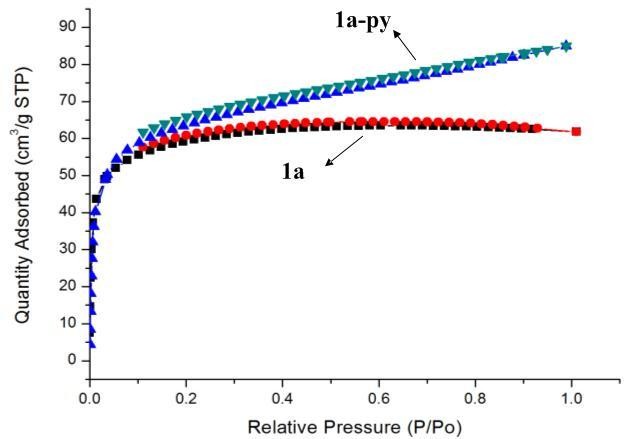
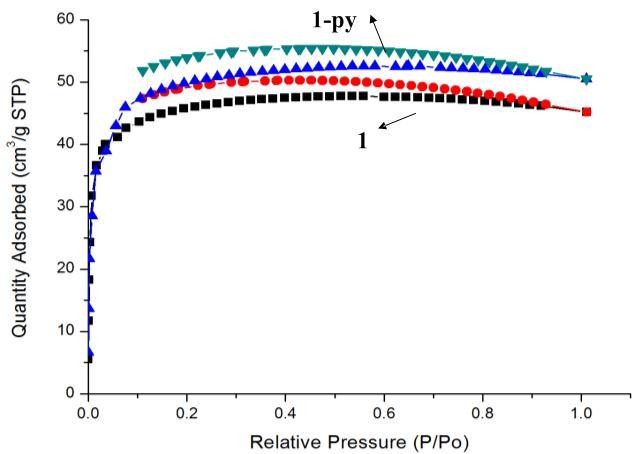
6.75507cm3/g(STP), BET比表面积为9.4052 m2/g；配合物**1a**的最大吸附量是17.5002cm3/g ( STP), BET比表面积为15.4897 m2/g，吸附量和比表面积都有所增大。



2-15a（左）配合物**1**的N2吸附（77K）；（右）配合物**1a**的N2吸附（77K）

Figure 2-15 a N2 adsorption isotherms of **1**(left)、**1a**(right).

而对CO2的吸附如图2-15b所示，从吸附曲线来看是I型吸附等温线，属于微孔吸附。左图是配合物**1**和**1-py**在193K时的CO2吸附，配合物**1**的最大吸附量是47.7585 cm3/g( STP), **1-py**的是52.6073cm3/g( STP)；右图是配合物**1a**和**1a-py**的CO2吸附(193K)，配合物**1a**的最大吸附量是63.4728cm3/g( STP), **1a-py**的是84.9542cm3/g( STP), CO2的吸附量逐渐增大。



2-15b（左）配合物**1**与**1-py**的CO2吸附（193K）；（右）配合物**1a**与**1a-py**的CO2吸附（193K）

Figure 2-15b CO2 adsorption isotherms (193K) of **1**and **1-py**(left)、**1a** and **1a-py**(right).

我们还尝试了H2的吸附实验，左图是配合物**1**和**1-py**在77K时的H2吸附，配合物**1**的最大吸附量是14.8352 cm3/g( STP), **1-py**的是5.8866 cm3/g( STP)；右图是配合物**1a-py**的H2吸附(77K)，最大吸附量是32.0516cm3/g( STP)，而**1a**对H2没有吸附作用。



2-15c（左）配合物**1**与**1-py**的H2吸附（77K）；（右）配合物**1a-py**的H2吸附（77K）

Figure 2-15c H2 adsorption isotherms (77K) of **1** and **1-py**(left)、**1a-py**(right).

为了方便比较，我们将以上实验结果小结在表2-7中。

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 最大吸附量(cm3/g) | 1 | 1-py | 1a | 1a-py |
| N2 | 6.75 507 | —— | 17.5002 | —— |
| CO2 | 47.7585 | 52.6073 | 63.4728 | 84.9542 |
| H2 | 14.8352 | 5.8866 | —— | 32.0516 |

表 2-7 气体吸附数据小结

Table 2-7 summary of the gas absorption of**1**、**1a**、**1-py** and **1a-py**

通过表2-7的数据小结，我们可以发现：

（1）对比**1**与**1a**的N2吸附，**1a**的N2吸附量比**1**的多，原因可能是将晶体**1**通过溶液法纳米化以后得到直径在250nm左右的颗粒**1a**，纳米效应使得颗粒的比表面积增大，所以吸附量有所升高；

（2）对比CO2和N2的气体吸附，明显的CO2的吸附效果较好，对CO2有选择性吸附效果，可能的原因是N2的动力学直径为3.80, CO2的为3.3, CO2的动力学直径要比N2的要小；配合物**1**（和**1a**）是一维管状结构，CO2是直线型分子，分子的大小和形状与配合物的管道相匹配[19]，而且对CO2的吸附可能同时存在化学吸附，所以对于CO2有选择性吸附，吸附量更高；

（3）比较**1**与**1-py**或者**1a**与**1a-py**的CO2吸附，可以发现与吡啶回流处理功能化以后的**1-py**和**1a-py**对CO2的吸附量有所提高（尤其是**1a-py**的吸附量几乎比**1**增大了一倍），可能是因为CO2的四极矩较大，与框架之间存在很强的电子给体-受体相互作用力[20]，吡啶上的N存在一对孤对电子可以作为电子给体中心。

（4）比较**1-py**与**1a-py**对CO2的吸附，可以看出**1a-py**的吸附效果更好，主要是因为**1-py**是由晶体和吡啶加热回流处理后得到的，通过电镜表征可以看到回流后的产物**1-py**虽然可以保持管状结构，但是也只是部分如此，部分得到的是片状或块状的碎片；而**1a-py**是由纳米化以后的**1a**与吡啶回流得到的，形貌和尺寸上与**1a**基本保持不变，也就是说**1a-py**功能化的效果更好，**1a-py**同时存在纳米化（比表面积增大）和功能化（存在化学作用力）的双重作用，所以对比其他三个样品，它对CO2的吸附效果最好。

（5）对比H2的吸附数据，配合物**1**的吸附效果比**1-py**的要好，原因可能是功能化后得到的**1-py**效果不够理想，小部分保持管状结构，大部分得到的是片状或块状的碎片，**1a-py** 吸附效果是最好的，不仅是纳米化以后比表面积增大了，而且H2 的动力学直径为

2.89Å，而管的直径达到11.85Å，管径太大也会影响到对H2的吸附效果，而功能化以后吡啶的引入会部分堵塞管口，管口变小更有利于H2的吸附。

## 2.6 小结

本章在溶剂热和液相扩散法的反应条件下，得到的**1**~**4** 四个配位化合物，

[ZnL(H2O)]**.** H2O (**1**) [ZnL(H2O) 2]**.** H2O (**2**), Zn(HL) 2(H2O) 2 (**3**), Zn(HL) 2 (**4**). 其中配合物 **1**

是新颖的一维单壁金属有机纳米管结构，我们对其性质进行了探索研究，通过溶液法成功将其进行纳米化，并通过后修饰作用，引入吡啶取代结构中的配位水，功能化以后比较其在荧光和吸附等方面的性质变化。通过对N2、CO2、H2的气体吸附实验，尤其是对CO2的吸附实验可以看出，纳米化作用可以增大配合物的比表面积，功能化作用引用吡啶可以增强CO2分子与配合物框架之间的相互作用力，从而增大吸附量。由于气体吸附的条件设定参数的多样化，我们也在进一步摸索改善条件，以期对CO2有更好的吸附效果。

目前对于金属有机管状化合物的研究还处于萌芽阶段，尤其对其性质方面的研究更是稀少，本文中通过溶液法进行纳米化作用以及通过后修饰作用进行功能化研究的方法为金属有机管状化合物的性质研究提供了一种新思路。

在本章中值得一提的是，在制备和重复配合物**1**的时候溶液法的使用。溶液法具有很多优点：操作简单、反应迅速（整个过程只要几分钟）、产率高纯度高，可重复性好，是一个清洁、节能的好方法，与绿色化学的理念更进一步。

参考文献

[1] 英国皇家学会和英国皇家工程院. 纳米科学与技术: 机遇和不确定性, **2004**, 2 [2] S. Iijima, *Nature*, **1991**, 354, 56.

[3] (a) J. Sharma, R. Chhabra, A. Cheng, J. Brownell, Y. Liu andH. Yan, *Science*, **2009**, 323, 112; (b) T. Shimizu, M. Masuda and H. Minamikawa, *Chem. Rev*., **2005**, 105, 1401; (c) B. Rasche, G. Seifert and A. Enyashin, J. Phys. *Chem. Commun*, **2010**, 114, 22092.

[4] (a) M. A. Balbo Block, C. Kaiser, A. Khan and S. Hecht, *Top Curr Chem*., **2005**, 245, 89; (b) D. T. Bong, T. D. Clark, J. R. Granja and M. R. Ghadiri, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2001**, 40, 988.

[5] (a) M. A. Balbo Block and S. Hecht, *Angew. Chem., Int. Ed*., **2005**, 44, 6986; (b) M. Reches and E. Gazit, *Science*, **2003**, 300, 625; (c) R. Harada, Y. Matsuda, H. Okawa and T. Kojima, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2004**, 43, 1825.

[6] (a) Y. Kim, M. F. Mayer and S. C. Zimmerman, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2003**, 42, 1121; (b) S. Hecht, A. Khan, *Angew. Chem., Int. Ed*., **2003**, 42, 6021; (c) N. Dıaz, F. X. Simon, M. Schmutz, M. Rawiso, G. Decher, J. Jestin and P. J. Mesini, *Angew. Chem. Int. Ed,* **2005**, 44, 3260; (d) S. J. Dalgarno, G. W. V. Cave, J. L. Atwood, *Angew. Chem, Int. Ed.*, **2006**, 45, 570.

[7] (a) M. Terrones, W. K. Hsu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, Springer-Verlag Berlin: *Berlin*, **1999**, 199, 189; (b) Y. R. Hacohen, E. Grunbaum, R. Tenne, J. Sloan and J. L. Hutchison, *Nature*, **1998**, 395, 336; (c) O. Stephan, P. M. Ajayan, C. Colliex, Ph. Redlich, J. M. Lambert, P. Bernier and P. Lefin, *Science*, **1994**, 266, 1683; (d) N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie and A. Zettl, *Science*, **1995**, 269, 966; (e) K. Suenaga, C. Colliex, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard and F. Willaime, *Science*, **1997**, 278, 653; (f) M. Remskar, A. Mrzel, Z. Skraba, A. Jesih, M. Ceh, J. Demsar, P. Stadelmann, F. Levy and D. Mihailovic, *Science*, **2001**, 292, 479.

[8] (a) W. Xiong, F. Du, Y. Liu, A. Perez Jr., M. Supp, T. S. Ramakrishnan, L. Dai and L. Jiang,

*J. Am. Chem. Soc*., **2010**, 132, 15839; (b) Y. Tang, L. Zhou, J. Li, Q. Luo, X. Huang,

P. Wu, Y. Wang, J. Xu, J. Shen and J. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed*.,**2010**,49, 3920; (c) V. Sgobba and D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev*., **2009**, 38, 165; (d) V. G. Organo and D. M. Rudkevich, *Chem. Commun*., **2007**, 3891; (e) J. Goldberger, R. Fan and P. Yang, *Acc. Chem*. *Res*., **2006**, 39, 239.

[9] (a) W. J. Blau, A. J. Fleming, *Science*, **2004**, 304, 1457; (b) S. J. Dalgarno, G. W. V. Cave and

J. L. Atwood, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2006**, 45, 570; (c) D. Pantos, P. Pengo and J. K. M. Sanders, *Angew. Chem, Int. Ed.*, **2007**, 46, 194; (d) S. Hao, G. Zhou, W. Duan, J. Wu and B. L.

Gu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5257.

[10] D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, V. Sgobba and C. Ehli, *Chem. Soc. Rev*, **2006**, 35, 471.

[11] (a) Y. Jiang, A. Lee, J. Chen, M. Cadene, B. T. Chait and R. MacKinnon, *Nature*, **2002**, 417, 515; (b) E. Gouaux and R. MacKinnon, *Science*, **2005**, 310, 1461.

[12] (a) C. Sanchez, C. Boissi ere, D. Grosso, C. Laberty and L. Nicole, *Chem. Mater*., **2008**, 20, 682; (b) D. Sun, S. Ma, Y. Ke, D. J. Collins and H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc*., **2006**, 128, 3896; (c) C. Y. Sun, S. X. Liu, D. D. Liang, K. Z. Shao, Y. H. Ren and Z. M. Su, *J. Am. Chem. Soc*., **2009**, 131, 1883; (d) S. Keskin and S. Kızılel, Ind. Eng. *Chem. Res*., **2011**, 50, 1799; (e) Z. Wang, K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 212; (f) C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall and L. Nicole, *Chem. Soc. Rev*., **2011**, 40, 696.

[13] (a) R. H. Wang, M. C. Hong, J. H. Luo, R. Cao and J. B. Weng, *Chem. Commun.*, **2003**, 1018; (b) C. Y. Su, A. M. Goforth, M. D. Smith, P. J. Pellechia and H. -C. zur Loye, *J. Am. Chem. Soc*., **2004**, 126, 3576; (c) B. Zhao, P. Cheng, Y. Dai, C. Cheng, D. Z. Liao, S. P. Yan, Z.

H. Jiang and G. L. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 934; (d) S. K. Ghosh, P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chem*., **2005**, 44, 3156; (e) K. L. Huang, X. Liu, X. Chen and D. Q. Wang, Cryst. *Growth Des*., **2009**, 9, 1646; (f) X. Wang, Y. Bi, B. Chen, H. Lin and G. Liu, *Inorg. Chem*., **2008**, 47, 2442; (g) S. Ma, J. M. Simmons, D. Yuan, J. R. Li, W. Weng, D. J. Liu and H. C. Zhou, *Chem. Commun*., **2009**, 4049.

[14] (a) X. R. Hao, X. L. Wang, C. Qin, Z. M. Su, E. B. Wang, Y. Q. Lan and K. Z. Shao, *Chem*. *Commun*., **2007**, 4620; (b) S. N. Wang, H. Xing, Y. Z. Li, J. Bai, M. Scheer, Y. Pan and X. Z. You, *Chem. Commun*, **2007**, 2293.

[15] O. S. Jung, Y. J. Kim, K. M. Kim and Y. A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*,**2002**,124, 7906.

[16] C. Daiguebonne, O. Guillou and K. Boubekeur, Inorg. *Chim. Acta*, **2000**,304, 161.

[17] T. T. Luo, H. C. Wu, Y. C. Jao, S. M. Huang, T. W. Tseng, Y. S. Wen, G. H. Lee, S. M. Peng and K. L. Lu, *Angew. Chem, Int. Ed.*, **2009**, 48, 9461.

[18] D. P. Davis, K. L. Kirk, L. A. Cohen. *J. Heterocyclic Chem*, **1982**, 19,253.

[19] E. Laura, W. N. Winnie, J. A. Kaduk, J. A. Andrew, C. R. Snyder, S. L. Suib. *J. Am. Chem. Soc*.**2012**, 134, 7944.

[20] Y. G. Zhao, H. H. Wu, T. J. Emge, Q. H. Gong, J. Li. *Chem. Eur. J*.**2011**, 17, 5101.

# 第三章 镉配合物的合成、结构与性质研究

## 3.1 引言

配位聚合物作为一种新型功能材料在吸附、电学、光学、手性、磁学和催化等[1-14]领域有着巨大应用潜力，现已经成为材料化学领域中一个发展的新热点。其中许多金属配合物呈现有趣的发光现象，发射波长从紫外-可见区延伸到近红外波段。过渡金属配合物发光激发态有多种类型，包括金属中心电子跃迁（MC）、配体内电子跃迁（IL）、金属-配体电荷转移跃迁（MLCT）、配体-金属电荷转移跃迁（LMCT）、配体-配体电荷转移跃迁

（LLCT）等。

配位化合物主要由中心离子和有机配体两部分组成，显然配合物的发光能力与金属离子、有机配体的结构特性有很大的关系。镉配合物是一种可具有潜在的发光性质及多孔性质的多功能材料，因而，引起了人们的广泛关注，相关方面的报道也有很多[15-19]。

这里，我们以4-咪唑羧酸(Himc)为配体，与镉盐通过溶剂热法和液相扩散法等去构筑配位化合物，由于咪唑去质子化的不同，得到了四个配合物：[CdL(H2O)]. H2O (**5**), Cd(HL) 2. H2O (**6**), (CdL) n (**7**), Cd(HL) 2（8）。其中配合物**5**是结构新颖的一维单壁金属有机纳米管。本章对配合物**5**~**8**的荧光性质进行了探究。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 实验试剂

表3-1 实验药品、试剂

Table 3-1 Chemicals and reagent

| 名称 | 试剂类型 | 试剂生产商 |
| --- | --- | --- |
| CdCO3 | AR | Aladdin（上海） |
| CdCl2 | AR | Aladdin（上海） |
| Cd(OH)2 | AR | Aladdin（上海） |
| 乙腈（CH3CN） | AR | 汕头市西陇化工厂 |
| 无水乙醇（EtOH）  氨水（NH3.H2O） | AR AR | 汕头市西陇化工厂汕头市西陇化工厂 |
| N,N-二甲基甲酰胺（DMF） | AR | 汕头市西陇化工厂 |

注：所有药品、试剂未经特殊处理直接使用。

### 3.2.2 实验主要仪器

表3-2 实验仪器名称

Table 3-2 Experimental apparatus

| 仪器名称 | |
| --- | --- |
| AB204-SRS 电子天平 | S21-1 型恒温磁力加热搅拌器 |
| 101-3-BS 电热恒温鼓风干燥箱 | Q50 TGA 热重分析仪 |
| Bruker SMART CCD 单晶衍射仪 | LS 55 Perkin Elmer 荧光光度计 |
| Nicolet avatar 360 红外光谱仪 | D8 ADVANCE X-射线衍射仪 |
| KQ-250DB 型数控超声波清洗器 | 其它玻璃仪器等 |

## 3.3 配合物的制备

**配合物[CdL(H2O)]. H2O的合成（配合物5）**

将Cd(OH) 2（0.4mmol, 0.0587g）和Himc（0.4 mmol, 0.0448 g），浓氨水（30%, 8.0 mL）在空气中搅拌约10min，再滴加8.0 mL乙腈，过滤，将滤液分成两份，一份转移到小试管中，，然后用塑料薄膜封住小试管，再扎两个小洞，让它在室温下静置一段时间，另一份放在烧杯中，敞开口，静置过夜，都得到了浅黄色针状的晶体。产率约67%。红外光谱数据（KBr, cm-1）：3137 (w)，2981(w)，2927 (w), 2674 (w)，1578(s)，1545 (m), 1507 (s), 1436 (s), 1386 (s), 1235 (s), 1218 (s), 1161 (m), 1091 (s), 996 (s), 925（m），

896 (w), 842 (w), 801 (m), 786 (m), 653 (s), 609 (s), 555 (w), 482 (s)。

**配合物Cd(HL) 2. H2O的合成（配合物6）**

配合物**6**的合成方法和配合物**5**的一样，只是滤液全部放在烧杯中，敞开口放置过夜，可能由于当时的气温过高，氨水挥发过快，得到的是浅黄色片状的晶体，产率约70%。红外光谱数据（KBr, cm-1）：2342 (w), 1577 (w), 1542 (w), 1386 (m), 1324 (w), 1233 (s), 1218 (s), 1088 (s), 994 (s), 926 (s), 841 (m), 817 (m), 794 (s), 647 (s), 606 (s), 591（m） 。

**配合物(CdL) n的合成（配合物7）**

称取CdCO3（0.1 mmol, 0.0265g）和Himc（0.1 mmol, 0.0115g），放于带有聚四氟乙烯衬底的反应釜中，加入无水乙醇（5.0 mL），H2O（5.0 mL），用磁力搅拌器在室温下搅拌20分钟后，一起置于不锈钢水热反应釜（15 mL）中，密闭加热到160 °C 并保持

72小时，然后每小时4°C的速度冷却到40°C，直接降温到室温。过滤并洗涤后，在室温干燥的条件下得到大量黄色块状晶体，产率为63%。红外光谱数据（KBr, cm-1）：1705 (s), 1542 (w), 1498 (w), 1451 (s), 1383 (s), 1226 (s), 1194 (s), 1117 (s), 1023 (s), 969（s），

910 (w), 890 (m), 857 (s), 807 (s), 792 (s), 718 (m), 665 (s), 639 (w)。

**配合物Cd(HL) 2的合成（配合物8）**

称取CdCl2（0.3mmol, 0.0548g）和Himc（0.3mmol, 0.0337g），放于带有聚四氟乙烯衬底的反应釜中，加入DMF(3.0 mL)，H2O（1.0 mL），用磁力搅拌器在室温下搅拌

20分钟后，一起置于不锈钢水热反应釜（15 mL）中，密闭加热到120°C并保持72小时，然后每小时4°C的速度冷却到40°C，直接降温到室温。过滤并洗涤后，在室温干燥的条件下得到大量棕黄色块状晶体，产率为72%。红外光谱数据（KBr, cm-1）：3122 (w)，1793（w），

1705 (s), 1548(w), 1498 (w), 1454 (m), 1398 (m), 1271 (w), 1229 (s), 1194 (m), 1126 (s)，

1020 (s), 967 (s), 866 (s), 825(m), 804 (m), 786 (s), 665 (s), 639 (m)。

## 3.4 配合物的表征

### 3.4.1 X-射线单晶衍射

晶体的X-射线单晶衍射数据采用Brucker Smart CCD单晶衍射仪测定。MoKα辐射（λ

= 0.071073 nm），石墨单色器，以ω扫描方式收集数据，并进行Lp因子校正和经验吸收校正。先用直接法确定金属原子位置及部分其它非氢原子，然后用差值傅立叶函数法和最小二乘法求出其余全部非氢原子坐标，并用理论加氢法得到氢原子的位置。用全矩阵最小二乘法对结构进行修正。计算工作在PC微机上用SHELXTL97程序完成。晶体学参数见表3-3，部分键长、键角见表3-4。

### 3.4.2 配合物的其它性质表征

用Bruker D8 Advance X射线粉末衍射仪对配合物进行分析；用DTA-50综合热分析仪测定其分解曲线；

红外光谱在Nicolet AVATAR 360红外光谱仪上进行，KBr压片，分辨率优于4 cm-1，测量范围为400~4000 cm-1;

由于配位聚合物在溶剂中的溶解性比较差，所以直接测定其固态的荧光性质。分别将配合物**5**~**8**晶态固体用Edinburg FLS920荧光光谱仪进行测定。

表3-3 配合物**5**~**8**的晶体学参数

Table 3-3 Crystal data and structure refinement for complexes**5**~**8**

| Param | 5 | 6 | 7 | 8 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| formula | C4H6N2O4Cd | C8H6N4O5Cd | C4H2N2O2Cd | C8H4N4O4Cd |
| fw | 258.51 | 350.57 | 222.48 | 332.55 |
| Cryst syst | Hexagonal | Monoclinic | Orthorhombic | Orthorhombic |
| Space group | R-3 | P 2(1)/c | P na2(1) | Fdd 2 |
| A (Å) | 28.1948(6) | 6.7256(2) | 6.9475(10 | 11.3075(15) |
| B (Å) | 28.1948(6) | 23.0026(7) | 10.2840(14) | 19.365(3) |
| C (Å) | 6.24147(15) | 7.2132(2) | 6.8272(10) | 8.4493(11) |
| α （°） | 90 | 90 | 90 | 90 |
| β （°） | 90 | 100.222(3) | 90 | 90 |
| γ （°） | 120 | 90 | 90 | 90 |
| V (Å3) | 4296.92(17) | 1098.21(6) | 487.79(12) | 1850.2(4) |
| Z | 18 | 4 | 4 | 8 |
| Temp (K) | 298(2) | 298(2) | 298(2) | 298(2) |
| Dcalcd (g·m -3) | 1.798 | 2.120 | 3.029 | 2.388 |
| Rint | 0.0433 | 0.0276 | 0.0243 | 0.0280 |
| GOF | 1.066 | 1.033 | 1.077 | 1.086 |
| R1a [I > 2σ(I)] | 0.0428 | 0.0243 | 0.0262 | 0.0244 |
| WR2b (all data) | 0.1220 | 0.0602 | 0.0677 | 0.0610 |
| ρfin(max/min)(eÅ-3) | 1.031 ,-0.937 | 0.700 ,-0.311 | 1.447, -0.415 | 0.555, -0.337 |

A *R*1 =∑|*F*o*|* - |*F*c||/∑|*F*o|; b w*R*2 = {[∑*w*(*F*o2-*F*c2) 2] /∑[w(Fo2) 2]}1/2; *w* = 1/ [σ2(*F*o2) + (*aP*) 2 + *bP*], where *P*= [max(*F*o2, 0) + 2*F*c2] /3 for all data.

表3-4 配合物**1**~**4**的精选键长()和键角()

Table 3-4 Slected bond lengths() and bond angles () of complexes **5**~**8**

| Complex 5 | | | |
| --- | --- | --- | --- |
| Cd(1)-N(2)#1 | 2.165(5) | Cd(1)-N(1) | 2.181(5) |
| Cd(1)-O(1W) | 2.246(6) | Cd(1)-O(2)#2 | 2.293(5) |
| Cd(1)-O(1) | 2.525(5) | O(2)-Cd(1)#3 | 2.293(5) |
| N(2)-Cd(1)#4 | 2.165(5) |  |  |
| N(2)#1-Cd(1)-N(1) | 120.3(2) | N(2)#1-Cd(1)-O(1W) | 115.3(2) |
| N(1)-Cd(1)-O(1W) | 121.7(2) | N(2)#1-Cd(1)-O(2)#2 | 107.43(19) |
| N(1)-Cd(1)-O(2)#2 | 85.46(19) | O(1W)-Cd(1)-O(2)#2 | 94.0(2) |
| N(2)#1-Cd(1)-O(1) | 97.83(18) | N(1)-Cd(1)-O(1) | 71.17(17) |
| O(1W)-Cd(1)-O(1) | 85.8(2) | O(2)#2-Cd(1)-O(1) | 151.99(16) |

对称性代码：#1 x-y+2/3, x+1/3, -z+1/3; #2 x, y, z-1; #3 x, y, z+1; #4 y-1/3, -x+y+1/3, -z+1/3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | | |
| Complex 6 | | | |
| Cd(1)-N(1) | 2.253(3) | Cd(1)-O(4) | 2.268(2) |
| Cd(1)-N(4)#1 | 2.272(3) | Cd(1)-O(1W) | 2.307(2) |
| Cd(1)-O(3)#1 | 2.388(2) | Cd(1)-O(1) | 2.397(2) |
| O(3)-Cd(1)#2 | 2.3024(18) | N(4)-Cd(1)#2 | 2.272(3) |
| N(1)-Cd(1)-O(4) | 146.16(10) | N(1)-Cd(1)-N(4)#1 | 118.05(10) |
| O(4)-Cd(1)-N(4)#1 | 89.59(9) | N(1)-Cd(1)-O(1W) | 104.88(10) |
| O(4)-Cd(1)-O(1W) | 94.23(9) | N(4)#1-Cd(1)-O(1W) | 88.60(9) |
| N(1)-Cd(1)-O(3)#1 | 82.51(9) | O(4)-Cd(1)-O(3)#1 | 88.87(8) |
| N(4)#1-Cd(1)-O(3)#1 | 71.76(9) | O(1W)-Cd(1)-O(3)#1 | 160.11(9) |
| N(1)-Cd(1)-O(1) | 71.95(9) | O(4)-Cd(1)-O(1) | 81.40(8) |
| N(4)#1-Cd(1)-O(1) | 169.96(8) | O(1W)-Cd(1)-O(1) | 87.67(9) |
| O(3)#1-Cd(1)-O(1) | 112.22(8) |  |  |

对称性代码：#1 x, -y+3/2, z-1/2 #2 x, -y+3/2, z+1/2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | | |
| Complex 7 | | | |
| Cd(1)-N(2)#1 | 2.170(6) | Cd(1)-N(1)#2 | 2.215(5) |
| Cd(1)-O(2) | 2.227(5) | Cd(1)-O(1)#3 | 2.361(4) |
| Cd(1)-O(2)#2 | 2.540(4) | O(2)-Cd(1)#4 | 2.540(4) |
| O(1)-Cd(1)#5 | 2.361(4) | N(1)-Cd(1)#4 | 2.215(5) |
| N(2)-Cd(1)#6 | 2.170(6) |  |  |
| N(2)#1-Cd(1)-N(1)#2 | 135.8(2) | N(2)#1-Cd(1)-O(2) | 131.86(17) |
| N(1)#2-Cd(1)-O(2) | 90.6(2) | N(2)#1-Cd(1)-O(1)#3 | 89.39(18) |
| N(1)#2-Cd(1)-O(1)#3 | 94.45(17) | O(2)-Cd(1)-O(1)#3 | 100.93(17) |
| N(2)#1-Cd(1)-O(2)#2 | 83.02(17) | N(1)#2-Cd(1)-O(2)#2 | 70.32(17) |
| O(2)-Cd(1)-O(2)#2 | 107.89(6) | O(1)#3-Cd(1)-O(2)#2 | 147.19(16) |

对称性代码：#1 x+1/2, -y+1/2, z-1; #2 -x, -y, z-1/2; #3 x+1/2, -y+1/2, z ；

#4 -x,-y,z+1/2； #5 x-1/2,-y+1/2,z ； #6 x-1/2,-y+1/2,z+1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | | |
| Complex 8 | | | |
| Cd(1)-N(1) | 2.286(4) | Cd(1)-O(1) | 2.287(3) |
| Cd(1)-O(2)#2 | 2.350(4) |  |  |
| N(1)-Cd(1)-N(1)#1 | 104.6(2) | N(1)-Cd(1)-O(1) | 73.94(13) |
| N(1)#1-Cd(1)-O(1) | 73.94(13) | N(1)-Cd(1)-O(1)#1 | 111.37(15) |
| N(1)#1-Cd(1)-O(1)#1 | 100.13(8) | O(1)-Cd(1)-O(1)#1 | 171.8(2) |
| N(1)-Cd(1)-O(2)#2 | 157.64(12) | N(1)#1-Cd(1)-O(2)#2 | 90.08(13) |
| O(1)-Cd(1)-O(2)#2 | 85.09(12) | O(1)#1-Cd(1)-O(2)#2 | 88.68(13) |
| N(1)-Cd(1)-O(2)#3 | 86.34(7) | N(1)#1-Cd(1)-O(2)#3 | 157.64(12) |
| O(1)-Cd(1)-O(2)#3 | 88.68(13) | O(1)#1-Cd(1)-O(2)#3 | 85.09(12) |
| O(2)#2-Cd(1)-O(2)#3 | 81.62(16) |  |  |

对称性代码：#1 -x, -y, z; #2 -x-1/4, y+1/4, z-1/4；

#3 x+1/4, -y-1/4, z-1/4; #4 x-1/4, -y-1/4, z+1/4

## 3.5 结果与讨论

### 3.5.1 晶体结构分析

#### 3.5.1.1 配合物[CdL(H2O) ]. H2O (**5**)结构分析



图3-1 a） 配合物**5**的配位环境图；b） 配合物5的一维管状结构；

c）3-连接的6（3） 拓扑图；d) 管与管间靠氢键作用堆积成3D结构

Figure3-1 a) The coordination environments of **5**; b) View of the1D structure in **5**;

C) View of the 6(3) net framework topology of **5**; d) 3D structure of **5** via Hydrogen intereactions.

根据X-射线单晶衍射仪数据分析，配合物**5**也是一维管状配合物（图3-1b），属于六方晶系，*R*-3空间群，与配合物**1**同构。在它的不对称单元中只含有一个Cd(II)中心，Cd(II)采取三角双锥型的五配位模式（图3-1a），分别与来自三个配体中的咪唑上的N、羧基上的O以及客体水分子中的O配位( Cd1-N1, 2.181(5)Å；Cd1-N2，2.165(5)Å；Cd1-O1，2.525(5)；Cd1-O2，2.293(5)Å；Cd1-O1W，2.246(6))。将配体和金属都看成是三连接的点，可将这一维结构简化成6（3）拓扑网（如图3-1c）。配体中O2与客体水分子上的氧原子之间存在很强的氢键作用(O2**・**・H -O1W, 2.717(5))，所以管与管之间通过氢键作用

连接，形成了三维结构（图3-1d）。

在配合物**5**中，配体咪唑环上的氮脱去了质子，采取四配位模式。与配合物**1**相似，沿着c轴方向看，配合物**5**呈现的也是中性六元环结构，此六元环由六个imc2-配体和六个Cd(II)金属离子和六个配位水以1: 1的比例组成。除去原子的的范德华半径，管的直径较配

合物**1**大一些，达到12.67Å，所以配合物**5**也是一维单壁金属有机纳米管。

#### 3.5.1.2 配合物Cd(HL) 2. H2O (**6**)结构分析



图3-2a） 配合物**6**的配位环境图；b） 配合物**6**的一维结构图；

c）链与链间靠氢键作用连接成二维结构；d） 面与面间靠氢键作用连接成三维结构

Figure 3-2 a) Coordination environment of **6**; b) 1D chain structure of **6**; c) View of the Hydrogen interactions between adjacent chains; d) 3D-packed structure of **6** via Hydrogen interactions

根据X-射线单晶衍射仪数据分析，配合物**6**也是简单的一维链状化合物（图3-2b），

它的不对称单元中只含有一个Cd(II)中心，呈现八面体的六配位模式（图3-2a），分别与来自三个配体中的咪唑环上的N、羧基上的O以及客体水分子中的O配位( Cd1-N1, 2.253(3); Cd1-N4，2.272(3); Cd1-O1，2.397(2)Å；Cd1-O3, 2.388(2)Å；Cd1-O4，

2.268(2); Cd1-O1W, 2.307(2))。

在配合物**6**中，配体咪唑环上的N没有脱去质子，采取三配位的形式配位，加上一个羧基上的氧原子和一个配位水与Zn连接形成了一维Z字链。链与链之间的通过氢键作用连接(N2-H2··· O1, 2.787(4))，形成了二维结构（图3-2c），层与层之间以-ABAB-的形式堆积通过氢键作用(O2···H -O1W, 2.759(3))连接成三维结构（图3-2d）。

#### 3.5.1.3 配合物(CdL) n (**7**)结构分析



图3-3 a）配合物**7**的配位环境图；b）配合物**7**的三维堆积图c）4-连接的5.6(5)拓扑图；Figure3-3 a) The coordination environments of **7**; b) 3D structure of **7**; c) View of the

5.6(5) net framework topology of **7**

根据X-射线单晶衍射仪数据分析，配合物**7**是三维结构（图3-3b），它的不对称单元中只含有一个Cd(II)中心，采取三角双锥的五配位模式（图3-3a），分别与来自四个配体中的咪唑环上的N、羧基上的O配位(Cd1-N1，2.215(5)Å；Cd1-N2，2.170(6)Å；Cd1-O1，2.361(4); Cd1-O2, 2.227(5)Å；Cd1-O2, 2.540(4))。

在配合物**7**中，配体咪唑环上的N没有脱去质子，采取三配位的形式配位，将配体和金属都看成是四连接的点，可将这三维结构简化成5.6（5）金刚石拓扑网络结构（如图3-3c）。

#### 3.5.1.4 配合物Cd(HL) 2(**8**)结构分析



图3-4 a）配合物**8**的配位环境图；b）配合物**8**的三维堆积图；c）4-连接的6(6)拓扑图Figure3-4 a) The coordination environments of **8**; b) 3D structure of **8**; c) View of the 6(6) net

Framework topology of **8**.

根据X-射线单晶衍射仪数据分析，配合物**8**是三维结构（图3-4b），它的不对称单元中只含有一个Cd(II)中心，采取八面体的六配位模式（图3-4a），分别与来自四个配体中的咪唑环上的N、羧基上的O配位( Cd1-N1, 2.286(4)Å；Cd1-O1，2.287(3)Å；Cd1-O2, 2.350（4）

Å）。

在配合物**8**中，配体咪唑环上的N没有脱去质子，采取三配位的形式配位，将配体看成二连接的线，金属看成是四连接的点，可将这三维结构简化成6（6）网状拓扑网（如图3-4c）。

### 3.5.2 配合物的热失重分析

从图3-5可以看出配合物**5**不怎么稳定，可能是因为用溶液法培养得到的晶体，所以不怎么稳定，稍微加热，在36℃左右开始失重，到100℃左右出现一个稍微倾斜的平台，保持到377℃左右，结构开始坍塌，失重13.6%，与理论值13.9%相接近；而配合物**6**的稳定性较好，加热到130℃，结构才开始失水分解，继续加热，到187℃的时候出现第二个平台，失重8.0%，与理论值5.13%有一定的差值；而配合物**7**和**8**的热稳定性非常好，配合物**7**可以

稳定到380℃，配合物8可以稳定到310℃，主要是由于配合物**7**和**8**都是致密的三维结构，两者都不含有客体分子，所以热稳定性较高。



图3-5 配合物**5**~**8**的热重分析图

Figure 3-5 TGA of complex **5 (**black), **6** (red), **7 (**blue), **8** (grass green) respectively

### 3.5.3 配合物的荧光光谱分析



图3-6配体（黑色）及配合物**5**(红色)、**6**(蓝色)、**7** (绿色)、**8**（粉红色）的固态荧光发射光谱图Figure 3-6 Solid-state emission spectrum of Himc(black) and **5**(red), **6**(blue), **7**(green), **8**(pink).

如图3-6所示，配合物**5、6、7、8**与配体均用370 nm的波长去激发，配体在472 nm

处产生最大的发射峰。而配合物**5、6、7、8**分别在440 nm；430 nm；460 nm；440nm处产生了较强发射峰。

配合物的发射峰相比于配体的发射峰均蓝移了，都可以归属为ILCT，配合物荧光增强的原因可能是配体与金属中心的螯合作用增强了配体的刚性，从而减小了非辐射跃迁所损失的能量。而配合物**5**~**8**间最大发射峰的位置只有轻微的差别可能是由于它们的金属中心与配体的配位模式的不同而引起的。

## 3.6 小结

本章主要在溶剂热和液相扩散法的反应条件下，成功得到的**5**~**8**四个配位化合物，

[CdL(H2O)]**.** H2O (**5**), Cd(HL) 2**.** H2O (**6**), (CdL) n (**7**), Cd(HL) 2 (8). 其中配合物**5**是与配合物**1**

同构的一维单壁金属有机纳米管，配合物**6**是一维链状结构，配合物**7**、**8**是三维结构，并探究了配合物**5**~**8**的荧光性质，配合物**5**~**8**的荧光发射相对于配体的荧光发射都发生了蓝移，都可以归属为ILCT。

本章在培养单晶时多种方法同时尝试，尤其是配合物**5**的制备刚开始时用溶剂热法没能拿到单晶，后使用液相扩散法得到了大量的晶体。在反应条件上，通过氨水调节反应体系的pH，使配体部分或全部失去质子，从而得到多样化的框架结构；通过升高反应温度，可以由简单的零维或一维结构得到三维结构。

参考文献

[1] M. Wang, Z. H. Ai and L. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. C*. **2008**, 34, 13163.

[2] J. L. C. Roswell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4670.

[3] D. Bradshaw, J. B. Claridge, E. J. Cussen, M. J. Rosseinsky, *Chem. Res.* **2005**, 38, 273.

[4] H. L. Xu, W. Z. Wang and L. Zhou, *Cryst. Growt. Des*. **2008**, 8, 3486.

[5] M. Ishifuji, M. Mitsuishi and T. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4418. [6] P. L. Wu, X. J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 886.

[7] O. Ohmori, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1962.

[8] R. D. Wampler, et al, *Cryst. Growt Des*. **2008**, 8, 2589.

[9] S. I. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2082.

[10] W. Wei, M. Y. Wu, et al, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 420.

[11] S. Q. Ma, D. Q. Yuan, et al, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2072.

[12] X. H. Zhou, Y. H. Peng, et al, *Cryst. Growt. Des*. **2009**, 9, 1028.

[13] C. R. Li, S. L. Li and X. M. Zhang, *Cryst. Growt. Des*. **2009**, 9, 1702.

[14] H. Z. Kou, Y. T. Wang, et al, *Cryst. Growt. Des*. **2009**, 8, 3908.

[15] Allendorf, M. D.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1330.

[16] Henke, S.; Schmid, R.; Grunwaldt, J. D.; A. Fischer, R. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 14296.

[17] Spencer, E. C.; Howard, J. A. K.; McIntyre, G. J.; Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M., *Chem. Commun.* **2006**, 42, 278.

*[18]* Chae, H. K.; Kim, J.; Friedrichs, O. D.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3907.

[19] Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14176.

# 第四章 钴配合物的合成、结构与性质研究

## 4.1 引言

近年来，手性配合物已经成为化学研究的热点和前沿领域之一，其中手性分子聚集体和手性配位聚合物的构筑和探索则是这一领域中最具挑战性的研究热点之一[1]，这是因为这类分子在手性识别和包结、手性催化、非线性光学材料等[2-6]方面可能具有重要的应用前景，并为探索生命科学和药学中的手性问题提供参考和启示。

超分子手性[7]是指通过非共价键弱相互作用力构建立体结构，使原本不具备手性的分子在一定条件下表现出手性信号（CD信号），或者可以使原有的手性通过一定的聚集形态以非线性的方式得以放大。超分子手性的组装主要有三种方式[8-13]：1）手性分子自组装：形成具有一定组成或有序的超分子结构，表现出单个手性分子所不具备的手性特征；2）非手性分子与手性分子共同组装：非手性分子在手性环境的诱导下产生诱导手性，诱导手性又有三种方式，即手性模板诱导、主客体中的诱导手性、螺旋诱导；3）完全由非手性分子组装形成：形成的超分子通过自身结构的特点表现出手性。在手性开关、手性分离与识别、手性催化等方面有着潜在的应用[14-21]。

从配体的角度来看，手性配体和非手性配体都可以与金属离子组装得到结构丰富的手性分子聚集体或手性手心聚合物。用手性配体作为构筑块，即以手性配体制备手性组装体，通过在配体上引入手性因素，并进而通过手性传递来控制得到所预期的手性配合物；以非手性配体作为构筑块，即以手性配体制备手性组装体，然而用这种方法控制得到的预期目标化合物具有更大的挑战性和不确定性，这涉及很多手性晶体工程中的基本问题。

本章利用非手性的配体4-咪唑羧酸与Co(II) 盐进行配位组装得到了4 个配合物：

[(Co2L2)**.**1/3H2O] n (**9**), [CoL(H2O)]**.** H2O (**10**), Co(HL) 2(H2O) 2 (**11**), Co(HL) 2 (**12**), 其中配合

物**9**是手性多孔配位聚合物，通过固体CD的测定确定配合物**9**是外消旋的，所以尝试进行手性拆分，得到纯手性的配合物后研究其对外消旋有机小分子（2-丁醇、2-甲基-1-丁醇等）的选择性吸附与分离，同时还研究了它们磁性性质和吸附性质。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 实验试剂

表4-1 实验药品、试剂

Table 4-1 Chemicals and reagent

| 名称 | 试剂类型 | 试剂生产商 |
| --- | --- | --- |
| Co(CH3COO)2.4H2O | AR | Aladdin（上海） |
| CoCl2 | AR | Aladdin（上海） |
| 苯 | AR | 汕头市西陇化工厂 |
| 乙腈（CH3CN） | AR | 汕头市西陇化工厂 |
| 无水乙醇（EtOH） | AR | 汕头市西陇化工厂 |
| 氨水（NH3.H2O） | AR | 汕头市西陇化工厂 |
| 四氢呋喃（THF） | AR | 汕头市西陇化工厂 |
| N,N-二甲基甲酰胺（DMF） | AR | 汕头市西陇化工厂 |

注：所有药品、试剂未经特殊处理直接使用。

### 4.2.2 实验主要仪器

表4-2 实验仪器名称

Table 4-2 Experimental apparatus

| 仪器名称 | |
| --- | --- |
| AB204-SRS 电子天平 | MOS-450 CD Spectrometer |
| 101-3-BS 电热恒温鼓风干燥箱 | Q50 TGA 热重分析仪 |
| Bruker SMART CCD 单晶衍射仪 | 紫外可见吸收光谱仪 |
| Nicolet avatar 360 红外光谱仪 | D8 ADVANCE X-射线衍射仪 |
| KQ-250DB 型数控超声波清洗器 | 其它玻璃仪器等 |

## 4.3 配合物的制备

**配合物[(Co2L2).1/3H2O] n的合成（配合物9）**

将Co(CH3COO) 2**.**4H2O（0.4mmol, 0.1017g）和Himc（0.3mmol, 0.0337 g），放于带有聚四氟乙烯衬底的反应釜中，加入无水乙醇（4.0 mL），THF(1.0 mL)，NH3. H2O(1.0

mL），用磁力搅拌器在室温下搅拌20分钟后，一起置于不锈钢水热反应釜（15 mL）中，密闭加热到160°C并保持72小时，然后每小时4°C 的速度冷却到40°C，直接降温到室温。过滤并洗涤后，在室温干燥的条件下得到大量紫黑色不规则块状和金字塔形晶体，产率为40%；改变反应的溶剂，加入4mL CH3CN、1 mLDMF和1 mL氨水的条件下可以得到全是紫黑色不规则块状的**9-1**，产率43%；而在8mLDMF和2 mL氨水140℃的条件下可以得到全是金字塔形的紫红色晶体**9-2**，产率34%; **9-1**的红外光谱数据（KBr, cm-1）：2933 (w), 2865 (w), 2473 (w), 2219 (w), 1663 (m), 1587 (m), 1545 (m)，1463(m), 1401 (s), 1265 (w), 1232 (s), 1200 (s), 1108 (s), 1029 (s), 972 (s), 928 (m), 848 (m), 813（s），

795 (s), 733 (w), 665 (s), 603 (w), 532 (m); **9-2**的红外光谱数据（KBr, cm-1）：1652 (w)，

1593 (m), 1551 (m), 1463(m), 1398 (s), 1232 (s), 1206 (w), 1102 (s), 1029 (s), 996 (s)，

978 (m), 934 (w), 831 (m), 798 (m), 668(w), 574 (w)。

**配合物[CoL(H2O)]. H2O的合成（配合物10）**

称取Co(CH3COO) 2**.**4H2O（0.4mmol, 0.1027g）和Himc（0.3 mmol, 0.0335 g），放于带有聚四氟乙烯衬底的反应釜中，加入CH3CN（4.0 mL），苯（1.0 mL），NH3. H2O（1.0 mL）（在后面的重复实验中发现多加入0.5 mL的DMF，得到的晶体比较纯）。用磁力搅拌器在室温下搅拌20分钟后，一起置于不锈钢水热反应釜（15 mL）中，密闭加热到140°C并保持72小时，然后每小时4°C的速度冷却到40°C，直接降温到室温。过滤并洗涤后，在室温干燥的条件下得到大量紫红色针状晶体，产率为56%。红外光谱数据（KBr, cm-1）：3137 (w)，2981(w)，2927 (w), 2674 (w)，1578(s)，1545 (m), 1507 (s), 1436 (s), 1386（s），

1235 (s), 1218 (s), 1161 (m), 1091 (s), 996 (s), 925 (m), 896 (w), 842 (w), 801 (m), 786

(M), 653 (s), 609 (s), 555 (w), 482 (s)。

**配合物Co(HL) 2(H2O) 2 的合成（配合物11）**

称取CoCl2（0.2mmol, 0.0478 g）和Himc（0.2 mmol, 0.0226 g），放于带有聚四氟乙烯衬底的反应釜中，加入无水乙醇（4.0 mL），H2O（2.0 mL）用磁力搅拌器在室温下

搅拌20分钟后，一起置于不锈钢水热反应釜（15 mL）中，密闭加热到160°C并保持72小时，然后每小时4°C的速度冷却到40°C，直接降温到室温。过滤并洗涤后，在室温干燥的条件下得到大量紫色块状晶体，产率为67%. 红外光谱数据（KBr, cm-1）：2869 (w), 2357 (m), 1698 (w), 1651 (w), 1583 (m), 1550 (m), 1527 (w), 1503 (w), 1453 (w), 1436 w), 1406 (s), 1327 (w), 1227 (s), 1159 (m), 1091 (s), 1000 (s), 929 (m), 879 (m), 838 (s), 820 (s), 788 (s), 664 (s)，606(s)。

**配合物[Co(HL) 2] n 的合成（配合物12）**

称取CoCl2（0.2mmol, 0.0476 g）和Himc（0.2 mmol, 0.0229 g），放于带有聚四氟乙烯衬底的反应釜中，加入无水乙醇（6.0 mL），H2O（2.0 mL）用磁力搅拌器在室温下搅拌20分钟后，一起置于不锈钢水热反应釜（15 mL）中，密闭加热到180°C并保持72小时，然后每小时4°C的速度冷却到40°C，直接降温到室温。过滤并洗涤后，在室温干燥的条件下得到大量紫红色块状晶体，产率为67%。红外光谱数据（KBr, cm-1）：3122 (w)，1793(w), 1705 (s)，1548(w), 1498 (w), 1454 (m), 1398 (m), 1271 (w), 1229 (s), 1194（m），

1126 (s), 1020 (s), 967 (s), 866 (s), 825(m), 804 (m), 786 (s), 665 (s), 639 (m)。

## 4.4 配合物的表征

### 4.4.1 X-射线单晶衍射

晶体的X-射线单晶衍射数据采用Brucker Smart CCD单晶衍射仪测定。MoKα辐射（λ

= 0.071073 nm），石墨单色器，以ω扫描方式收集数据，并进行Lp因子校正和经验吸收校正。先用直接法确定金属原子位置及部分其它非氢原子，然后用差值傅立叶函数法和最小二乘法求出其余全部非氢原子坐标，并用理论加氢法得到氢原子的位置。用全矩阵最小二乘法对结构进行修正。计算工作在PC微机上用SHELXTL97程序完成。晶体学参数见表4-3，以及部分键长、键角见表4-4。

### 4.4.2 配合物的其它性质表征

用Bruker D8 Advance X射线粉末衍射仪对配合物进行分析；

用DTA-50综合热分析仪测定其分解曲线；

红外光谱在Nicolet AVATAR 360红外光谱仪上进行，KBr压片，分辨率优于4 cm-1，测量范围为400~4000 cm-1.

表4-3 配合物**9**~**12**的晶体学参数

Table 4-3 Crystal data and structure refinement for complexes**9~12**

| Param | 9-1 | 9-2 | 10 | 11 | 12 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| formula | .  C8H4N4O4Co2 1/3H2O | .  C8H4N4O4Co2 2/3H2O | C4H6N2O4Co | C8H8N4O6Co | C8H4N4O4Co |
| fw | 344.08 | 349.81 | 205.04 | 315.11 | 279.08 |
| Cryst syst | Cubic | Cubic | Hexagonal | Orthorhombic | Orthorhombic |
| Space group | P2(1)3 | P2(1)3 | R-3 | Pccn | Fdd 2 |
| A (Å) | 17.4882(2) | 17.5279(8) | 27.0546(11) | 7.1191(6) | 11.3180(19) |
| B (Å) | 17.4882(2) | 17.5279(8) | 27.0546(11) | 11.7881(8) | 18.556(3) |
| C (Å) | 17.4882(2) | 17.5279(8) | 6.1668(5) | 13.5264(12) | 8.3885(14) |
| α （°） | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| β （°） | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| γ （°） | 90 | 90 | 120 | 90 | 90 |
| V (Å3) | 5348.54(11) | 5385.0(4) | 3909.1(4) | 1135.16(17) | 1761.7(5) |
| Z | 12 | 12 | 18 | 4 | 8 |
| Temp (K) | 298(2) | 298(2) | 298(2) | 298(2) | 298(2) |
| Dcalcd (g·m -3) | 1.282 | 1.294 | 1.568 | 1.844 | 2.104 |
| Rint | 0.0616 | 0.0765 | 0.0219 | 0.0320 | 0.0376 |
| GOF | 1.350 | 1.091 | 1.077 | 1.017 | 1.076 |
| R1a [I > 2σ(I)] | 0.0618 | 0.0681 | 0.0435 | 0.0417 | 0.0398 |
| wR2b | 0.1959 | 0.2001 | 0.2014 | 0.1395 | 0.1255 |
| ρfin(max/min)  (eÅ-3) | 1.548, -0.783 | 1.316, -0.653 | 0.759 , -0.838 | 0.672 , -0.371 | 0.405 , -0.288 |

A *R*1 =∑|*F*o*|* - |*F*c||/∑|*F*o|; b w*R*2 = {[∑*w*(*F*o2-*F*c2) 2] /∑[w(Fo2) 2]}1/2; *w* = 1/ [σ2(*F*o2) + (*aP*) 2 + *bP*], where *P*= [max(*F*o2, 0) + 2*F*c2] /3 for all data.

表4-4 配合物**9**~**12**的精选键长()和键角()

Table 4-4 Slected bond lengths() and bond angles () of complexes **9**~**12**

| Complex 9-1 | | | |
| --- | --- | --- | --- |
| Co(1)-O(4)#1 | 2.041(6) | Co(1)-O(1)#3 | 2.102(6) |
| Co(2)-N(1)#6 | 2.060(7) | Co(2)-O(1) | 2.271(7) |
| Co(3)-O(3) | 1.987(6) | Co(3)-N(3)#1 | 2.018(8) |
| Co(3)-O(2)#4 | 2.017(6) | Co(3)-N(2) | 2.047(7) |
| Co(3)-O(4)#1 | 2.268(6) | Co(4)-O(1W) | 1.96(3) |
| Co(4)-N(4)#6 | 2.020(7) |  |  |
| O(4)#1-Co(1)-O(4) | 91.8(3) | O(4)#1-Co(1)-O(1)#3 | 170.3(3) |
| O(4)-Co(1)-O(1)#3 | 91.9(3) | O(4)#2-Co(1)-O(1)#3 | 97.0(2) |
| O(1)#3-Co(1)-O(1)#4 | 78.8(3) | N(1)#6-Co(2)-N(1)#7 | 107.1(2) |
| N(1)#6-Co(2)-O(1) | 149.1(3) | N(1)#7-Co(2)-O(1) | 100.3(3) |
| N(1)-Co(2)-O(1) | 77.2(3) | N(1)#7-Co(2)-O(1)#6 | 149.1(3) |
| O(1)-Co(2)-O(1)#6 | 71.9(2) | N(1)#6-Co(2)-O(1)#7 | 100.3(3) |
| O(3)-Co(3)-N(3)#1 | 113.0(3) | O(3)-Co(3)-O(2)#4 | 124.9(3) |
| N(3)#1-Co(3)-O(2)#4 | 118.2(3) | O(3)-Co(3)-N(2) | 98.2(3) |
| N(3)#1-Co(3)-N(2) | 100.8(3) | O(2)#4-Co(3)-N(2) | 91.3(3) |
| O(3)-Co(3)-O(4)#1 | 88.7(2) | N(3)#1-Co(3)-O(4)#1 | 75.3(3) |
| O(2)#4-Co(3)-O(4)#1 | 85.5(3) | N(2)-Co(3)-O(4)#1 | 173.0(3) |
| O(1W)-Co(4)-N(4)#6 | 111.1(2) | N(4)#6-Co(4)-N(4) | 107.8(2) |
| O(1W)-Co(4)-N(4)#7 | 111.1(2) | N(4)#6-Co(4)-N(4)#7 | 107.8(2) |

对称性代码：#1 z-1, x+1, y #2 y-1, z, x+1 #3 x-1/2, -y+1/2, -z+1

#4 -z,x+1/2,-y+1/2 #5 -y-1/2,-z+1,x+1/2

#6 -z+1/2,-x,y+1/2 #7 -y,z-1/2,-x+1/2

#8 x+1/2,-y+1/2,-z+1 #9 y-1/2,-z+1/2,-x

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | | |
| Complex 9-2 | | | |
| Co(1)-O(3)#1 | 1.986(7) | Co(1)-O(1)#3 | 2.006(7) |
| Co(1)-N(4) | 2.022(8) | Co(1)-N(2)#2 | 2.044(7) |
| Co(1)-O(4) | 2.273(6) | Co(2)-O(1W) | 2.00(3) |
| Co(2)-N(3)#3 | 2.011(7) | Co(3)-O(4) | 2.040(6) |
| Co(3)-O(2) | 2.105(6) | Co(4)-N(1)#5 | 2.053(8) |
| Co(4)-O(2) | 2.269(7) |  |  |
| O(3)#1-Co(1)-O(1)#1 | 123.9(3) | O(3)#1-Co(1)-N(4) | 113.2(3) |
| O(1)#1-Co(1)-N(4) | 119.0(3) | O(3)#1-Co(1)-N(2)#2 | 98.2(3) |
| O(1)#1-Co(1)-N(2)#2 | 91.5(3) | N(4)-Co(1)-N(2)#2 | 100.6(3) |
| O(3)#1-Co(1)-O(4) | 88.5(3) | O(1)#1-Co(1)-O(4) | 85.9(3) |
| N(4)-Co(1)-O(4) | 75.2(3) | N(2)#2-Co(1)-O(4) | 173.1(3) |
| O(1W)-Co(2)-N(3)#3 | 110.6(2) | N(3)#3-Co(2)-N(3)#4 | 108.3(2) |
| O(4)-Co(3)-O(4)#1 | 91.8(3) | O(4)-Co(3)-O(2) | 97.0(2) |
| O(4)#1-Co(3)-O(2) | 170.4(3) | O(4)#5-Co(3)-O(2) | 91.8(3) |
| O(4)#1-Co(3)-O(2)#1 | 97.0(2) | O(4)#5-Co(3)-O(2)#1 | 170.4(3) |
| O(2)-Co(3)-O(2)#1 | 78.9(3) | N(1)#5-Co(4)-N(1) | 107.3(2) |
| N(1)#5-Co(4)-O(2) | 149.3(3) | N(1)-Co(4)-O(2) | 77.1(3) |
| N(1)#1-Co(4)-O(2) | 99.8(3) | O(2)-Co(4)-O(2)#1 | 72.2(2) |

对称性代码：#1 -z-1, x-1/2, -y-3/2 #2 -y-1/2, -z-2, x-1/2

#3 -y-3/2,-z-2,x-1/2 #4 z+1/2,-x-3/2,-y-2

#5 y+1/2,-z-3/2,-x-1 #6 z+1/2,-x-1/2,-y-2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | | |
| Complex 10 | | | |
| Co(1)-N(1) | 1.989(3) | Co(1)-N(2)#1 | 1.993(3) |
| Co(1)-O(1W) | 2.042(3) | Co(1)-O(1)#2 | 2.053(2) |
| N(2)-Co(1)#3 | 1.993(3) | O(1)-Co(1)#4 | 2.053(2) |
| N(1)-Co(1)-N(2)#1 | 120.77(13) | N(1)-Co(1)-O(1W) | 113.93(13) |
| N(2)#1-Co(1)-O(1W) | 118.62(12) | N(1)-Co(1)-O(1)#2 | 105.20(12) |
| N(2)#1-Co(1)-O(1)#2 | 91.83(11) | O(1W)-Co(1)-O(1)#2 | 99.15(13) |

对称性代码：#1 y+2/3, -x+y+1/3, -z-2/3; #2 y+2/3, -x+y+1/3, -z+1/3;

#3 x-y-1/3,x-2/3,-z-2/3； #4 x-y-1/3,x-2/3,-z+1/3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Complex 11 | | | |
| Co(1)-N(2)#1 | 2.078(3) | Co(1)-O(1W) | 2.113(2) |
| Co(1)-O(2) | 2.173(2) |  |  |
| N(2)#1-Co(1)-N(2) | 97.90(14) | N(2)#1-Co(1)-O(1W) | 98.16(10) |
| N(2)-Co(1)-O(1W) | 94.03(10) | N(2)#1-Co(1)-O(1W)#1 | 94.03(10) |
| N(2)-Co(1)-O(1W)#1 | 98.16(10) | O(1W)-Co(1)-O(1W)#1 | 161.39(14) |
| N(2)#1-Co(1)-O(2) | 174.73(8) | N(2)-Co(1)-O(2) | 78.12(10) |
| O(1W)-Co(1)-O(2) | 85.63(9) | O(1W)#1-Co(1)-O(2) | 83.21(9) |
| N(2)#1-Co(1)-O(2)#1 | 78.12(10) | N(2)-Co(1)-O(2)#1 | 174.73(8) |
| O(1W)-Co(1)-O(2)#1 | 83.21(9) | O(1W)#1-Co(1)-O(2)#1 | 85.63(9) |
| O(2)-Co(1)-O(2)#1 | 106.06(12) |  |  |

对称性代码：#1 -x+1/2, -y+3/2, z

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | | |
| Complex 12 | | | |
| Co(1)-O(1)#1 | 2.091(4) | Co(1)-N(1)#2 | 2.121(5) |
| Co(1)-O(2) | 2.176(4) |  |  |
| O(1)#1-Co(1)-O(1)#2 | 175.3(3) | O(1)#1-Co(1)-N(1)#2 | 104.33(18) |
| O(1)#2-Co(1)-N(1)#2 | 78.91(17) | O(1)#1-Co(1)-N(1)#1 | 78.91(17) |
| O(1)#2-Co(1)-N(1)#1 | 104.33(18) | N(1)#2-Co(1)-N(1)#1 | 95.8(3) |
| O(1)#1-Co(1)-O(2) | 89.05(17) | O(1)#2-Co(1)-O(2) | 87.43(17) |
| N(1)#2-Co(1)-O(2) | 165.64(15) | N(1)#1-Co(1)-O(2) | 91.81(18) |
| O(1)#1-Co(1)-O(2)#3 | 87.43(17) | O(1)#2-Co(1)-O(2)#3 | 89.05(17) |
| N(1)#2-Co(1)-O(2)#3 | 91.81(18) | N(1)#1-Co(1)-O(2)#3 | 165.64(15) |
| O(2)-Co(1)-O(2)#3 | 83.5(2) |  |  |

对称性代码：#1 x-1/4, -y+5/4, z-1/4; #2 -x+1/4, y-1/4, z-1/4；

#3 -x, -y+1, z; #4 x+1/4, -y+5/4, z+1/4

## 4.5 结果与讨论

### 4.5.1 晶体结构分析

#### 4.5.1.1 配合物[(Co2L2)**.**1/3H2O] n (**9-1**)结构分析



图4-1 a) 配合物**9-1**的配位环境图；b)三维堆积图；c) 配合物**9-1**中的不规则孔状结构

Figure4-1 a) The coordination environments of **9-1**; b) 3D structure of **9-1**; c) Irregular pore structure of **9-1**.

配合物**9-1**是个复杂的多孔三维结构，它的不对称单元中有四个Co(II)中心，其中Co1、Co2、Co4的占有率各为1/3, Co3的占有率为1，结构中的Co(II)采取多种配位模式，其中Co1、Co2呈现为稍微变形的八面体六配位的模式，Co1与来自六个配体中的羧酸上的O配位，(Co1-O1，2.102(6)Å；Co1-O4, 2.041(6))；而Co2与来自三个配体中羧酸中的O和咪唑环上的N螯合(Co2-O1, 2.271(7)Å；Co2-N1，2.060(7))；Co3呈现为稍微扭曲的四方锥五配位的模式，与来自四个配体中羧酸中的O和咪唑环上的N配位

(Co3-O3, 1.987(6); Co3-O2, 2.017(6); Co3-O4, 2.268(6); Co3-N3, 2.018(8)Å；

Co3-N2, 2.047(7))；Co4则呈现四面体的四配位模式，与三个配体中的N以及一个配位水配位(Co4-N4, 2.020(7)Å；Co4-O1W，1.96(3))（图4-1a）。

在配合物**9-1**中，配体咪唑环上的氮脱去了质子，采取四配位模式。配合物**9-1**是一个具有不规则孔洞结构的多孔三维结构（图4-1b、c），去除客体分之后，通过Platon软件可以模拟计算出其孔洞占有率为49.8%，所以配合物**9-1**是具有吸附作用的，具有潜在的应用价值。

配合物[(Co2L2)**.**2/3H2O] n (**9-2**)结构分析



图4-2 a) 配合物**9-2**的配位环境图；b)三维堆积图；c) 配合物**9-2**中的不规则孔状结构

Figure4-2 a) The coordination environments of **9-2**; b) 3D structure of **9-2**; c) Irregular pore structure of **9-2**.

**9-2**与**9-1**相比较，它的不对称单元中也有四个Co(II)中心，但是各个Co(II)的占有率和配位模式发生了变化。其中Co1的占有率为1，而Co2、Co3、Co4的占有率各为1/3。其中Co3、Co4呈现为稍微变形的八面体六配位的模式，Co3与来自六个配体中的羧酸上的O配位，(Co3-O4, 2.040(6)Å；Co3-O2, 2.105(6))；而Co4与来自三个配体中羧酸中的O和咪唑环上的N螯合(Co4-O2, 2.269(7)Å；Co4-N1，2.053(8))；Co1呈现为稍微扭曲的四方锥五配位的模式，与来自四个配体中羧酸中的O和咪唑环上的N配位(Co1-O3, 1.986(7)Å；Co1-O1，2.006(7)Å；Co1-O4, 2.273(6)Å；Co1-N4, 2.022(8)Å；Co1-N2，

2.044(7))；Co2 则呈现四面体的四配位模式，与三个配体中的N 以及一个配位水配位

（Co2-N4，2.011(7)Å；Co2-O1W，2.00(3)Å），**9-2** 中比**9-1** 还多出一个客体水O2W（图4-2a）。**9-2**与**9-1**的Co(II)配位模式和键长键角的不同体现在它们呈现出不同的螺旋结构。

#### 4.5.1.2 配合物[CoL(H2O)]. H2O (**10**)结构分析



图4-3 a) 配合物**10**的配位环境图；b) 配合物**10**的一维管状结构；

c）3-连接的4.6（2）拓扑图；d) 管与管间靠氢键作用堆积成3D结构

Figure4-3 a) The coordination environments of **10**; b) View of the1D structure in **10**;

C) View of the 4.6(2) net framework topology of **10**; d) 3D structure of **10**via Hydrogen intereactions.

根据X-射线单晶衍射仪数据分析，配合物**10**也是一维管状配合物（图4-3b），属于六方晶系，*R*-3空间群，与配合物**1**同构。在它的不对称单元中只含有一个Co(II)中心，Co(II)采取四面体的四配位模式（图4-3a），分别与来自三个配体中的咪唑上的N、羧基上的O以及客体水分子中的O配位(Co1-N1,1.989(3)Å；Co1-N2,1.993(3)Å；Co1-O1, 2.053(2)Å；Co1-O1W，2.042(3))。将配体和金属都看成是三连接的点，可将这一维结构简化成4.6（2）拓扑网（如图4-3c）。配体中O2与客体水分子上的氧原子之间存在很强的氢键作用，所以管与管之间通过氢键作用连接，形成了三维结构（图4-3d）。

在配合物**10**中，配体咪唑环上的氮脱去了质子，采取四配位模式。与配合物**1**相似，沿着c轴方向看，配合物**10**呈现的也是中性六元环结构，此六元环由六个imc2-配体和六个Co(II)金属离子和六个配位水以1: 1的比例组成。除去原子的的范德华半径，管的直径较配合物**1**大一些，达到11.91Å，所以配合物**10**也是一维单壁金属有机纳米管。

#### 4.5.1.3 配合物Co(HL) 2(H2O) 2 (**11**) 结构分析



图4-4a） 配合物**11**的配位环境图；b） 配合物**11**的一维结构图；

c)链与链间靠氢键作用连接成二维结构；d)通过氢键和π～π弱作用堆积成三维结构Figure 4-4 a) Coordination environment of **11**; b) 1D chain structure of **11**; c) View of the Hydrogen interactions between adjacent chains; d) 3D-packed structure of **11**via Hydrogen andπ～πinteractions

根据X-射线单晶衍射仪数据分析，配合物**11**与配合物**3**同构，也是简单的零维化合

物（图4-4a），它的不对称单元中只含有一个Co(II)中心，呈现八面体的六配位模式，分别与来自配体中的咪唑上的N、羧基上的O以及客体水分子中的O配位(Co1-N2，2.078(3); Co1-O2, 2.173(2)Å；Co1-O1W，2.113(2))。

在配合物**11**中，配体采取三配位的形式配位，通过氢键作用（O1**・**・H -O1W, 2.831（2）

Å）连接成了一维链。链与链之间通过氢键作用连接，形成了二维结构（图4-4c），层与层之间又通过氢键作用和咪唑环的π～π堆积作用以-ABAB-形式堆积连接成三维结构（图4-4d）。

#### 4.5.1.4 配合物Co(HL) 2 (**12**)结构分析



图4-5 a）配合物**12**的配位环境图；b）配合物**12**的三维堆积图c）4-连接的6(6)拓扑图；Figure4-5 a) The coordination environments of **12**; b) 3D structure of **12;** c) View of the 6(6) net

Framework topology of **12**

根据X-射线单晶衍射仪数据分析，配合物**12**与配合物**8**同构，也是三维结构（图4-5b），它的不对称单元中只含有一个Co(II)中心，采取八面体的六配位模式（图4-5a），分别与来自四个配体中的咪唑环上的N、羧基上的O配位( Co1-N1, 2.121(5)Å；Co1-O1, 2.091(4)Å；Co1-O2, 2.176(4))。

在配合物**12**中，配体咪唑环上的N没有脱去质子，采取三配位的形式配位，将配体看成二连接的线，金属看成是四连接的点，可将这三维结构简化成6（6）拓扑网（如图4-5c）。

### 4.5.2 配合物的热失重分析

从图4-6可以看出配合物**9**比较稳定，由于配合物**9**中只存在1/3个配位水，所以失重较小，加热以后开始缓慢失重，在64.8℃失重1.6%，与理论值1.7%相接近；而配合物**10**的稳定性较好，加热到110℃，结构才开始失水分解，继续加热，到200℃的时候出现第二个平台，失重17.5%，与理论值17.6%吻合；而配合物**11**和**12**的热稳定性非常好，配合物**11**在110℃开始失水，到176℃的时候出现一个平台，稳定到280℃，此时失重10.3%，与理论值11.4%相接；配合物**12**可以稳定到397℃，主要是由于配合物**12**是致密的三维结构，不含有客体，

所以热稳定性较高。



图4-6 配合物**9**~**12**的热重分析图

Figure 4-6 TGA of complex**9 (**black), **10**(red), **11 (**blue), **12**(grass green) respectively

### 4.5.3 配合物9[(Co2L2).1/3H2O] n的性质研究

配合物**9**的空间群是P213，手性空间群，而同一个釜里得到的晶体有紫黑色的金字塔形和不规则形状的两种形状的晶体（图4-7a），为了确定得到的单晶是外消旋或内消旋还是纯手性的，我们去测了固体圆二色谱（CD），结果如图4-7b所示，说明所得到的配合物**9**是外消旋，所以接下来我们进行手性拆分的尝试。



图4-7 a) 配合物**9**的晶体照片；b) 配合物**9**的CD图

#### 4.5.3.1 手性拆分

Figure 4-7 a) photograph of **9**；b）The solid-state CD spectrum of **9**.

在加入4mL CH3CH2OH 、1 mLTHF和1 mL氨水160℃溶剂热的条件下得到了外消旋的

配合物**9**，我们尝试进行手性拆分，尝试过加入纯手性诱导剂以及尝试大量的条件，通过改变溶剂的种类以及比例、温度，我们发现在加入4mL CH3CN、1 mLDMF和1 mL氨水160℃溶剂热的条件下得到了全是不规则块状的紫黑色晶体（图4-8a），通过随机选出单颗的晶体测定固体CD，出现的都是负的科顿效应（图4-8b），说明在这样的条件下拆分出了纯手性的配合物，我们命名为**9-1**，产率有43%；而在8mLDMF和2 mL氨水140℃溶剂热的条件下得到了紫红色的三角形块状的晶体（图4-8c），通过单晶衍射仪的测定，也是配合物**9**，由于形状和颜色的显著差别，我们猜测这是配合物**9**的另一手性对映异构体，通过固体CD的测定，随机选出单颗的晶体，出现的都是正的的科顿效应（图4-8d），我们将其命名为**9-2**，产率有34%。说明我们通过溶剂调控，成功的将外消旋的配合物**9**拆分得到纯手性的**9-1**和**9-2**，它们的CD曲线很好的呈现镜像关系（图4-8e）。





图4-8 a) 晶体**9-1**的照片；b）**9-1**的固体CD；c）晶体**9-2**的照片；

d）**9-2**的固体CD；e）**9-1**、**9-2**的CD曲线呈镜像关系

Figure 4-8 a) photograph of **9-1**; b）The solid-state CD spectrum of **9-1**; c) photograph of **9-2**; b）The solid-state CD spectrum of **9-2**; e) The solid-state CD spectrum of **9-1** and **9-2** show mirror images.

为了佐证纯手性配合物**9-1**、**9-2**的固体CD峰，我们还做了它们的固体紫外可见吸收光

谱，如图4-9a）所示为**9-1**的固体紫外，**9-1**在268nm、481nm处有吸收峰，对应固体CD在

276nm、473nm处的吸收峰；而**9-2**在478nm处有吸收峰，对应固体CD在462nm处的吸收峰，出峰位置相吻合。



图4-9 a）**9-1**的固体紫外吸收光谱；b）**9-2**的固体紫外吸收光谱；c）**9-1**、**9-2**的固体CD Figure 4-9 Solid ultraviolet spectrum of a）**9-1**; b）**9-2**; c）The solid-state CD spectrum of **9-1** and **9-2.** 从结构来分析，**9-2**（图4-2）与**9-1**（图4-1）相比较，它的不对称单元中也有四个

Co(II)中心，但是各个Co(II)的占有率和配位模式发生了变化，**9-2**多出一个客体水O2W（图4-2a）。**9-2**与**9-1**的Co(II)配位模式和键长键角的不同体现在它们呈现出不同的螺旋结构。

配合物**9-1**、**9-2**的空间群都是P213，存在*21*螺旋轴，如图4-10所示，**9-1**是M-螺旋，螺距17.488Å，**9-2**是P-螺旋，螺距17.527Å。将螺旋轴垂直投影于纸面，可以看到M-螺旋和P-螺旋呈镜像关系。





图4-10 a）**9-1**的螺旋；b）**9-2**的螺旋；c） 螺旋轴垂直于纸面，**9-1**、**9-2**的螺旋呈镜像关系。

Figure 4-10 the helix in a) **9-1**; b) **9-2**; c) helix in **9-1** and **9-2** show mirror images.

#### 4.5.3.2 对映选择性吸附与分离

在成功的将外消旋的配合物**9**拆分为纯手性的**9-1**和**9-2**以后，我们还尝试了他们对

外消旋的有机小分子醇的选择性吸附和分离，根据文献参考，我们选择分离的对象是外消旋的2-丁醇（2-butanol）和2-甲基-1-丁醇（2-methyl-1-butanol），具体的实验过程是：根据热重分析，将**9-1**和**9-2** 160℃抽真空7h，然后分别称取100mg样品与5mL的外消旋2-丁醇溶液置于10mL的小瓶子中，水浴加热40℃加热三天，然后过滤，用乙醚冲洗干净固体样品，除去表面的外消旋2-丁醇，晾干以后将所得的固体样品加入2mL乙醚，然后超声

60min，将晶体所吸附的2-丁醇释放出来，然后过滤，将滤液拿去做手性气相色谱，检测纯手性配合物**9-1**、**9-2**对外消旋2-丁醇的选择性吸附情况。如图4-11a）是外消旋2-丁醇空白样的手性气相色谱峰，b）是**9-1**处理外消旋2-丁醇样品后所做的的手性气相色谱峰，c）是**9-2**处理外消旋2-丁醇样品后所做的的手性气相色谱峰。拆分率ee值的计算公式为

**ee=(|(R) -(S) |/|(R) +(S) |)×100%**

按照公式计算其ee值，将实验结果小结在表4-5中。





图4-11 a） 外消旋2-丁醇的手性气相色谱；b）**9-1** + 2-丁醇；c）**9-2** + 2-丁醇Figure 4-11 a）chiral GC of racemic 2 - butanol; b）chiral GC of **9-1** with 2 - butanol；

C) chiral GC of **9-2** with 2 - butanol；

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样 品 | Area ( %) | | Ee( %) |
| 外消旋 2-丁醇 | 49.6 | 50.7 | 1.1 |
| **9-1** + 2-丁醇 | 48.1 | 51.9 | 3.8 |
| **9-2** + 2-丁醇 | 53.3 | 46.7 | 6.6 |

表4-5 **9-1**、**9-2**对2-丁醇的手性气相色谱结果小结

Table 4-5 summary of the results of chiral GC of**9-1**、**9-2** with 2 - butanol

从图4-11对外消旋2-丁醇的手性气相色谱可以看出，手性柱对外消旋2-丁醇的分离效果比较好，由表4-5的实验数据可以看出配合物**9-1**对外消旋2-丁醇的选择性吸附与分离的效果不怎么好，ee值只有3.8%；而**9-2**对外消旋2-丁醇的选择性吸附与分离的效果比**9-1**稍微好些，但是也很低，ee值只有6.6%。

按照同样的处理方法，我们也做了9-1、9-2对外消旋2-甲基-1-丁醇的选择性吸附和，分离实验，手性气相色谱的结果如图4-12所示。





图4-12 a）外消旋2-甲基-1-丁醇的手性气相色谱；b）**9-1** + 2-甲基-1-丁醇；c）**9-2** + 2-甲基-1-丁醇Figure 4-12 a）chiral GC of racemic 2 - methyl - 1 - butanol; b）chiral GC of **9-1** with 2 - methyl - 1 - butanol；

C) chiral GC of **9-2** with 2 - methyl - 1 - butanol.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样 品 | Area ( %) | | Ee( %) |
| 外消旋 2-甲基-1-丁醇 | 48.1 | 51.9 | 3.8 |
| **9-1** + 2-甲基-1-丁醇 | 49.3 | 50.7 | 1.4 |
| **9-2** + 2-甲基-1-丁醇 | — | — | — |

表 4-6 **9-1**、**9-2**对2-甲基-1-丁醇的手性气相色谱结果小结

Table 4-6 summary of the results of chiral GC of **9-1**、**9-2** with 2 - methyl - 1 - butanol.

由图4-12和表4-6可以看出配合物**9-1**对外消旋2-甲基-1-丁醇的选择性吸附与分离没什么效果，ee值只有1.4%；而**9-2**对外消旋2-甲基-1-丁醇没有吸附和分离效果。

纯手性配合物对外消旋有机小分子的对映选择性分离的影响因素[19]主要有以下几方面：1）是选择性吸附和分离的客体分子的尺寸大小和形状要和纯手性MOF的孔洞的尺寸大小和形状相匹配；2）是MOF的表面性质；3）是纯手性MOF配体的后修饰作用；4）是The 3-point Rule[20]，超分子作用力包括氢键、π～π、CH-π、偶极矩、亲水性、疏水性与静电作用等等，手性腔要靠近手性源，并且超分子作用位点较多，与客体分子最起码存在三种或三种以上的超分子作用力，这样对外消旋有机小分子的对映选择性分离效果才会好。

综合以上分析，对映选择性效果不理想主要是因为配合物**9-1**、**9-2**虽是3D多孔手性配合物，但是结构中的孔是不规则的孔洞，孔洞的形状与客体分子的形状尺寸不够匹配；另一方面它的手性信号是通过螺旋的缠绕与堆积表现出，没有手性中心，所以手性比较弱；而且，超分子作用点也不够多，所以对尺寸较小2-丁醇的有少许对映选择性分离效果，而对于尺寸较大的2-甲基-1-丁醇几乎没有吸附和分离效果。

### 4.5.4 磁性分析

如图4-13a所示，配合物**9-1**的χm*T*对*T*曲线显示了核间钴离子Co(II)的反铁磁相互作用。在300 K时χm*T*值是4.142 cm3 mol-1 K，一个未发生耦合的高自旋钴离子（S=1/2, g=2.0）的理论值1.88 cm3 mol-1 K，由于**9-1**是复杂3D多孔结构，在其不对称单元中存在2个Co(II)离子，各个Co(II)离子的配位环境不同，磁耦合作用也不同，所以在300 K时χm*T*值稍微高于理论值。样品**9-1**从室温开始冷却，其χm*T*值缓慢降低，随着温度继续降低，χm*T* 值

迅速降低，在1.9 K时达到最小值0.747cm3 mol-1 K。*χ*-1从1.9-300 K表现出符合Curie-Weiss定律的行为，拟合得到居里常数*C*=3.916 cm3 mol-1 K，外斯常数*θ*= - 20.00 K。负的*θ*值说明体系中相邻的Co(II)离子间存在反铁磁交换作用。



图4-13 a) 配合物**9-1**的χm*T* vs *T* 和χm vs *T*的曲线图；b) **9-1**的居里-外斯定律拟合图

Figure 4-13 a) Plots ofχm*T* vs *T* andχm vs *T* for **9-1**; b) The Curie-Weiss law fitting for **9-1.**

如图4-14a所示为配合物**9-2**的χm*T*对*T*曲线显示了核间钴离子Co(II)的反铁磁相互作用，与**9-1**的相似。在300 K时χm*T*值是4.095 cm3 mol-1 K，由于在其不对称单元中存在2个Co(II)离子，一个未发生耦合的高自旋钴离子（S=1/2, g=2.0）的理论值1.88 cm3 mol-1 K，所以实验值稍微高于理论值。样品从室温开始冷却，其χm*T*值缓慢降低，随着温度继续降低，χm*T*值迅速降低，在1.9 K时达到最小值0.868cm3 mol-1 K。χ-1从1.9-300 K表现出符合Curie-Weiss定律的行为，拟合得到居里常数*C*=4.467 cm3 mol-1 K，外斯常数θ= - 27.03 K。负的*θ*值说明体系中相邻的Co(II)离子间存在反铁磁交换作用。



图4-14 a) 配合物**9-2**的χm*T* vs *T* 和χm vs *T*的曲线图；b) **9-2**的居里-外斯定律拟合图

Figure 4-14 a) Plots ofχm*T* vs *T* andχm vs *T* for **9-2**; b) The Curie-Weiss law fitting for **9-2.**

### 4.5.5 气体吸附分析



图4-15 配合物**9**的CO2吸附（195K）

Figure 4-15 CO2 adsorption isotherms (195K) of **9**

配合物**9**是多孔3D结构，孔洞率达到49.8%，所以我们还研究了它的气体吸附性质。做了195K时对CO2的吸附。如图4-15所示，从吸附曲线来看是I型吸附等温线，属于微孔吸附，最大吸附量为102.46 cm3/g( STP)。

## 4.6 小结

本章使用溶剂热合成法，得到了**9**~**12**四个配合物，[(Co2L2).1/3H2O] n (**9**), [CoL(H2O)]. H2O (**10**), Co(HL) 2(H2O) 2 (**11**), Co(HL) 2 （**12**）。由非手性的配体自发生成了手性配合物**9**，通过固体CD的测定确定配合物**9**是外消旋的，通过溶剂调控，成功将外消旋的配合物**9**进行手性拆分。对外消旋有机小分子进行对映选择性吸附和拆分的纯手性MOF一般是用相应纯手性的配体合成得到的，而由非手性配体合成得到的纯手性MOF对这方面的尝试较少，所以我们在得到纯手性的配合物**9-1**、**9-2**后，也尝试了其对外消旋有机小分子（2-丁醇、2-甲基-1-丁醇等）的选择性吸附与分离。同时还研究了它们磁性性质和吸附性质，配合物**9-1**、**9-2**都呈现出弱的反铁磁性。

配合物**10**也是一维单壁金属有机纳米管，配合物**11**和配合物**12**是一样的条件，只是改变了温度，升高反应温度，由零维结构配合物**11**得到了三维结构配合物**12**。

参考文献

[1] 白春礼. 分子科学前沿. 北京: 科学出版社, 2007: 58.

[2] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, *Nature*. **2000**, 404, 982.

[3] T. Verbiest, S. Elshocht, M. Kauranen, *Science*. **1998**, 282, 913.

[4] S. K. Jha, K. S. Cheon, M. M. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1665.

[5] H. Ogoshi, T. Mizutani. *Acc. Chem. Res*. **1998**, 31, 81.

[6] V. V. Borovkov, J. M. Lintuluoto, M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4403.

[7] M. Simonyi, Z. Bikadi, F. Zsila, J. Deli, *Chirality.* **2003**, 15, 680.

[8] C. Li, K. Deng, Z. Y. Tang, L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc*. **2010**, 132, 8202.

[9] L. Z. Zhao, R. Xiang, R. J. Ma, X. Wang, Y. L. An, L. Q. Shi, *Langmuir.* **2011**, 27, 11554.

[10] V. V. Borovkov, G. A. Hembury, Y. Inoue. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2003**, 42, 5310.

[11] M. Ishikawa, K. Maeda, Y. Mitsutsuji, E. Yashima, *Chem. Eur. J*. **2004**, 10, 42.

[12] X. Z. Li, M. Li, X. C. Huang, D. Li. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2008**, 47, 6371. [13] A. Hu, G. T. Yee, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005,** 127, 12486.

[14] C. D. Wu, A. Hu, L. Zhang and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005,** 127, 8940.

[15] C. D. Wu and W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1075.

[16] G. Li, W. Yu, and Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4582.

[17] P. Z. Guo, L. Zhang, M. H. Liu, *Adv. Mater*. **2006**, 18, 177.

[18] S. M. Xie, Z. J. Zhang, Z. Y. Wang, L. M. Yuan, *J. Am. Chem. Soc*. **2011**, 133, 11892.

[19] C. D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. B. Lin, *J. Am. Chem. Soc*. **2005**, 127, 8940.

[20] Y. Liu, W. M. Xuan, Y. Cui. *Adv. Mater*. **2010**, 22, 4112.

[21] R. J. Baczuk etal, *J. Chromatogr.* **1971**, 60, 351.

# 第五章 结 论

本论文主要以4-咪唑羧酸为配体，与不同的过渡金属离子反应，成功地合成了12 种

Zn(II)、Cd(II)、Co(II)配合物。解析了它们的晶体结构；并对这些新型配合物的结构和性质进行了较为深入的研究，测定了部分配合物的气体吸附、荧光、手性、磁学等性质。主要研究成果如下：

1、目前对于金属有机管状化合物的研究还处于萌芽阶段，尤其对其性质方面的研究更是少之又少，本文在溶剂热和溶液扩散的反应条件下得到了Zn(II)、Cd(II)、Co(II)三个同构的一维单壁金属有机纳米管，并能通过溶剂热法和溶液法大量制备样品，产率高纯度好可重复性好为接下来的性质研究提供了保证。本文着重研究了Zn(II)纳米管的性质，通过溶液法进行纳米化作用以及后修饰作用进行功能化使其在吸附方面的性质有所改善。同时这种研究方法也为金属有机管状化合物的性质研究提供了一种新思路。

2、非手性配体制备手性组装体具有很大的挑战性和不确定性，从实用性的观点来看，制备手性配合物的有效途径是通过非手性配体开始的，因为此类配体通常价格廉价，而且更容易得到。本文用非手性配体4-咪唑羧酸与Co(II)盐在溶剂热的条件下得到了外消旋的多孔手性配合物**9**，并通过溶剂调控成功将其手性拆分，也尝试了其对外消旋有机小分子的对映选择性分离的应用，并研究了其磁性和吸附性质，配合物**9-1**、**9-2**都呈现出弱的反铁磁性。

目前对4-咪唑羧酸配体的研究报道很少，本论文的工作丰富了它与过渡金属形成配合物方面的研究，其结果对控制该类配体配合物的自组装及性质探讨具有一定的参考价值。但是受时间所限，还有许多不足之处，有待于进一步探索。

附录1：配合物**1**~**12**的原子坐标（×104）及各向同性温度因子表（Å2×103）

Complex **1**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | x | y | z | U(eq) | x |  | y | z | U(eq) |
| Zn(1) | 4107(1) | 4973(1) | 701(1) | 23(1) | C(4) | 4364(2) | 5245(2) | -4267(8) | 21(1) |
| N(1) | 5249(2) | 6615(2) | -7016(7) | 25(1) | O(1) | 4481(2) | 5303(2) | -2255(6) | 30(1) |
| N(2) | 5545(8) | 5708(2) | -7831(7) | 22(1) | O(2) | 3989(2) | 4797(2) | -5160(6) | 28(1) |
| C(1) | 4958(2) | 6231(2) | -8564(9) | 25(1) | O(3) | 4281(2) | 4321(2) | 949(8) | 50(1) |
| C(2) | 4698(2) | 5750(2) | -5627(8) | 21(1) | O(1W) | 9705(2) | 2895(2) | -126(7) | 45(1) |
| C(3) | 5085(2) | 6303(2) | -5145(9) | 24(1) |  |  |  |  |  |

Complex 2

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | x | y | z | U(eq) |  | x | y | z | U(eq) |
| Zn(1) | 769(1) | 6186(1) | 7870(1) | 21(1) | C(4) | 4468(7) | 5937(5) | 7863(6) | 21(1) |
| N(1) | 2759(5) | 6862(4) | 9364(5) | 22(1) | O(1) | 3088(5) | 5619(4) | 6980(4) | 28(1) |
| N(2) | 4667(5) | 7780(4) | 11147(4) | 20(1) | O(2) | 5913(5) | 5734(5) | 7677(4) | 32(1) |
| C(1) | 4341(6) | 6626(5) | 9168(5) | 19(1) | O(1W) | 232(7) | 4318(5) | 7745(5) | 50(1) |
| C(2) | 3041(7) | 7546(5) | 10557(6) | 25(1) | O(2W) | -1041(5) | 6609(4) | 9067(4) | 26(1) |
| C(3) | 5481(7) | 7179(5) | 10280(6) | 23(1) | O(3W) | 6706(6) | 4073(4) | 5837(4) | 35(1) |

Complex 3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | x | y | z | U(eq) |  | x |  | y | z | U(eq) |
| Zn(1) | 2500 | 7500 | 3719(1) | 24(1) | C(3) |  | 210(8) | 8155(5) | 5700(4) | 28(1) |
| N(1) | 560(6) | 8102(4) | 4742(3) | 22(1) | C(4) |  | -926(7) | 8697(4) | 3192(4) | 20(1) |
| N(2) | -1398(6) | 8706(4) | 5876(3) | 26(1) | O(1) |  | 472(5) | 8297(3) | 2750(2) | 25(1) |
| C(1) | -2089(8) | 9029(5) | 4989(4) | 24(1) | O(2) |  | -2308(5) | 9154(3) | 2777(3) | 27(1) |
| C(2) | -897(7) | 8641(4) | 4285(3) | 19(1) | O(1W) | 979(6) | | 5932(4) | 3473(3) | 31(1) |

Complex 4

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | x | y | z | U(eq) |  | x | y | z | U(eq) |
| Zn(1) | 10000 | 0 | 5000 | 28(1) | C(3) | 12840(4) | 4359(3) | 6792(3) | 26(1) |
| N(1) | 12040(3) | 1867(3) | 5588(3) | 22(1) | C(4) | 9294(4) | 3107(3) | 6428(3) | 21(1) |
| N(2) | 14442(3) | 3724(3) | 6386(3) | 26(1) | O(1) | 8263(2) | 1877(2) | 5697(2) | 25(1) |
| C(1) | 11357(4) | 3192(3) | 6317(3) | 21(1) | O(2) | 8676(3) | 4207(2) | 7210(2) | 27(1) |
| C(2) | 13899(4) | 2234(3) | 5656(3) | 24(1) |  |  |  |  |  |

Complex 5

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| x | y | z |  | U(eq) |  | x |  | y | z | U(eq) |
| Cd(1) | 818(1) | 4896(1) | 819(1) | 32(1) | C(4) | 822(3) | | 5232(3) | 5737(9) | 34(1) |
| N(1) | 1069(3) | 5696(2) | 2225(8) | 35(1) | O(1) |  | 766(2) | 4805(2) | 4848(7) | 40(1) |
| N(2) | 1304(3) | 6558(2) | 3056(8) | 36(1) | O(2) |  | 733(2) | 5272(2) | 7684(7) | 44(1) |
| C(1) | 999(3) | 5724(3) | 4395(9) | 32(1) | O(1W) |  | -61(3) | 4221(3) | 832(10) | 57(1) |
| C(2) | 1138(3) | 6252(3) | 4908(10) | 35(1) | O(2W) |  | 171(3) | 3773(2) | 6561(8) | 49(1) |
| C(3) | 1254(3) | 6206(3) | 1532(10) | 37(1) |  |  |  |  |  |  |

Complex 6

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | x | y | z | U(eq) |  | x | y | z | U(eq) |
| Cd(1) | 1831(1) | 6388(1) | 3407(1) | 20(1) | C(5) | 6359(5) | 7959(2) | 9163(5) | 27(1) |
| N(1) | 406(4) | 5921(1) | 756(4) | 26(1) | C(6) | 3864(5) | 7449(1) | 7747(4) | 18(1) |
| N(2) | -1080(5) | 5669(1) | -2080(4) | 32(1) | C(7) | 5399(5) | 7075(2) | 8364(5) | 28(1) |
| N(3) | 6975(4) | 7403(1) | 9262(4) | 29(1) | C(8) | 1780(5) | 7349(1) | 6717(4) | 20(1) |
| N(4) | 4478(4) | 8010(1) | 8263(4) | 22(1) | O(1) | -840(4) | 5788(1) | 4138(3) | 28(1) |
| C(1) | 499(6) | 5941(2) | -1041(5) | 32(1) | O(2) | -3448(4) | 5231(1) | 2857(3) | 32(1) |
| C(2) | -2262(6) | 5457(2) | -870(4) | 27(1) | O(3) | 582(3) | 7774(1) | 6617(3) | 29(1) |
| C(3) | -1325(5) | 5620(1) | 893(4) | 20(1) | O(4) | 1298(4) | 6853(1) | 6047(3) | 26(1) |
| C(4) | -1918(5) | 5536(1) | 2757(4) | 22(1) | O(1W) | 4077(4) | 5728(1) | 5021(3) | 37(1) |

Complex 7

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | x | y | z | U(eq) |  | x | y | z | U(eq) |
| Cd(1) | 1451(1) | 952(1) | 9373(1) | 20(1) | C(3) | -2375(8) | 1994(5) | 14031(8) | 15(1) |
| N(1) | -2774(9) | 934(4) | 15175(8) | 21(1) | C(4) | -2752(9) | 3092(5) | 15089(9) | 22(1) |
| N(2) | -3390(7) | 2735(5) | 16890(8) | 20(1) | O(1) | -1197(6) | 2788(4) | 10994(8) | 25(1) |
| C(1) | -3395(9) | 1445(7) | 16875(10) | 21(2) | O(2) | -730(8) | 722(4) | 11738(7) | 23(1) |
| C(2) | -1388(8) | 1856(7) | 12134(10) | 20(1) |  |  |  |  |  |

Complex 8

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | x | y | z | U(eq) |  | x | y | z | U(eq) |
| Cd(1) | 0 | 0 | -4125(2) | 24(1) | C(3) | 1696(4) | -920(3) | -1505(7) | 29(1) |
| N(1) | 802(4) | -808(2) | -2470(5) | 25(1) | C(4) | -835(4) | -1495(3) | -3628(6) | 24(1) |
| N(2) | 1755(4) | -1576(2) | -1073(5) | 29(1) | O(1) | -1184(3) | -954(2) | -4319(5) | 32(1) |
| C(1) | 255(4) | -1443(2) | -2657(6) | 21(1) | O(2) | -1363(3) | -2066(2) | -3731(4) | 28(1) |
| C(2) | 853(4) | -1915(2) | -1771(7) | 28(1) |  |  |  |  |  |

Complex 9-1

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | x | y | z | U(eq) |  | x | y | z | U(eq) |
| Co(1) | -5365(1) | 4635(1) | 4635(1) | 15(1) | C(4) | -1813(5) | 1127(5) | 4754(5) | 24(2) |
| Co(2) | -1389(1) | 1389(1) | 6389(1) | 21(1) | C(5) | -4727(6) | 4327(6) | 6987(5) | 29(2) |
| Co(3) | -3555(1) | 3791(1) | 4886(1) | 18(1) | C(6) | -4278(5) | 4206(6) | 7626(5) | 31(2) |
| Co(4) | -4356(1) | 4356(1) | 9356(1) | 19(1) | C(7) | -5360(6) | 4641(6) | 7992(5) | 28(2) |
| N(1) | -2106(4) | 2068(4) | 5747(4) | 25(2) | C(8) | -4616(5) | 4244(5) | 6169(5) | 21(2) |
| N(2) | -2883(4) | 2870(4) | 5152(4) | 24(2) | O(1) | -1513(3) | 714(3) | 5285(4) | 27(1) |
| N(3) | -5429(4) | 4607(5) | 7248(4) | 28(2) | O(2) | -1795(4) | 966(4) | 4065(4) | 35(2) |
| N(4) | -4688(5) | 4409(5) | 8251(4) | 28(2) | O(3) | -4004(4) | 3967(4) | 5915(4) | 31(2) |
| C(1) | -2202(5) | 1821(5) | 5001(5) | 22(2) | O(4) | -5189(4) | 4450(4) | 5773(3) | 24(1) |
| C(2) | -2676(6) | 2324(6) | 4652(6) | 31(2) | O(1W) | -5004(9) | 5004(9) | 10004(9) | 106(13) |
| C(3) | -2513(6) | 2690(5) | 5793(5) | 30(2) | O(1W') | -5736(14) | 5736(14) | 10736(14) | 110(20) |

Complex 9-2

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | x | y | z | U(eq) |  | x | y | z | U(eq) |
| Co(1) | -1287(1) | -8945(1) | -7618(1) | 17(1) | C(4) | -2742(5) | -6376(5) | -9321(5) | 24(2) |
| Co(2) | -3160(1) | -11840(1) | -8160(1) | 19(1) | C(5) | -3217(5) | -10103(6) | -8310(6) | 31(2) |
| Co(3) | -2130(1) | -7130(1) | -7870(1) | 16(1) | C(6) | -2145(5) | -10484(5) | -7855(6) | 27(2) |
| Co(4) | -1111(1) | -6111(1) | -8889(1) | 20(1) | C(7) | -2769(6) | -9478(5) | -8189(6) | 27(2) |
| N(1) | -1752(4) | -5431(4) | -9596(4) | 23(2) | C(8) | -2870(5) | -8662(5) | -8268(5) | 20(2) |
| N(2) | -2345(5) | -4618(4) | -10373(4) | 26(2) | O(1) | -3443(4) | -6542(4) | -9305(4) | 34(2) |
| N(3) | -2822(4) | -10745(4) | -8102(5) | 27(2) | O(2) | -2210(4) | -6783(3) | -9017(4) | 26(1) |
| N(4) | -2078(4) | -9740(4) | -7889(5) | 26(2) | O(3) | -3481(4) | -8403(4) | -8546(4) | 34(2) |
| C(1) | -2849(6) | -5180(5) | -10179(6) | 28(2) | O(4) | -2303(4) | -8266(3) | -8053(4) | 24(1) |
| C(2) | -1712(5) | -4805(5) | -10003(6) | 28(2) | O(1W) | -2502(9) | -12498(9) | -7502(9) | 120(15) |
| C(3) | -2487(5) | -5676(5) | -9696(5) | 22(2) | O(2W) | 246(10) | -4754(10) | -10246(10) | 123(9) |

Complex 10

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | x | y | z | U(eq) |  | x | y | z | U(eq) |
| Co(1) | 5806(1) | -1636(1) | -2363(1) | 20(1) | C(4) | 4356(1) | -887(1) | 690(5) | 23(1) |
| N(1) | 5250(1) | -1364(1) | -2020(5) | 26(1) | O(1) | 4462(1) | -825(1) | 2713(4) | 34(1) |
| N(2) | 4625(1) | -1088(1) | -2864(4) | 24(1) | O(2) | 3990(1) | -811(1) | -268(4) | 31(1) |
| C(1) | 4959(1) | -1273(2) | -3595(6) | 26(1) | O(1W) | 6635(1) | -994(1) | -2601(6) | 46(1) |
| C(2) | 5082(2) | -1223(2) | -154(6) | 28(1) | O(2W) | 7110(1) | 294(1) | -5073(5) | 45(1) |
| C(3) | 4694(1) | -1058(2) | -642(5) | 25(1) |  |  |  |  |  |

Complex 11

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | x | y | z | U(eq) |  | x | y | z | U(eq) |
| Co(1) | 2500 | 7500 | 3681(1) | 24(1) | C(3) | 212(5) | 6838(3) | 5646(2) | 32(1) |
| N(1) | -1407(4) | 6291(2) | 5836(2) | 33(1) | C(4) | -965(5) | 6295(2) | 3151(2) | 23(1) |
| N(2) | 551(4) | 6882(2) | 4689(2) | 26(1) | O(1) | -2371(3) | 5848(2) | 2733(2) | 29(1) |
| C(1) | -934(4) | 6342(3) | 4238(2) | 24(1) | O(2) | 432(3) | 6720(2) | 2715(2) | 30(1) |
| C(2) | -2153(5) | 5965(3) | 4945(3) | 30(1) | O(1W) | 1016(3) | 9025(2) | 3428(2) | 36(1) |

Complex 12

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | x | y | z | U(eq) |  | x | y | z | U(eq) |
| Co(1) | 0 | 5000 | 4817(2) | 16(1) | C(3) | 4120(5) | 6682(3) | 4666(8) | 23(1) |
| N(1) | 3229(4) | 6777(3) | 5622(7) | 18(1) | C(4) | 1579(5) | 6079(3) | 6687(7) | 16(1) |
| N(2) | 4179(4) | 5992(3) | 4147(7) | 24(1) | O(1) | 1285(4) | 6652(2) | 7419(6) | 24(1) |
| C(1) | 2673(5) | 6106(3) | 5719(8) | 18(1) | O(2) | 981(3) | 5501(2) | 6752(5) | 22(1) |
| C(2) | 3258(5) | 5630(3) | 4817(10) | 25(1) |  |  |  |  |  |

附录2：配合物**1**~**12**的粉末衍射图



图2-1 配合物**1**的粉末衍射图



图2-2 配合物**2**的粉末衍射图



图2-3 配合物**3** 的粉末衍射图



图2-4 配合物**4** 的粉末衍射图



图2-5 配合物**5**的粉末衍射图



图2-6 配合物**6** 的粉末衍射图



图2-7 配合物**7**的粉末衍射图



图2-8 配合物**8**的粉末衍射图



图2-9 配合物**9-1** 的粉末衍射图



图2-10 配合物**10** 的粉末衍射图



图2-11 配合物**11** 的粉末衍射图



图2-12 配合物**12** 的粉末衍射图

附录3：配合物**1**~**12**的红外光谱图



图3-1 配合物**1**的红外光谱图



图3-2 配合物**2**的红外光谱图



图3-3 配合物**3**的红外光谱图



图3-4 配合物**4**的红外光谱图



图3-5 配合物**5**的红外光谱图



图3-6 配合物**6**的红外光谱图



图3-7 配合物**7**的红外光谱图



图3-8 配合物**8**的红外光谱图



图3-9 配合物**9-1**的红外光谱图



图3-10 配合物**9-2**的红外光谱图



图3-11 配合物**10**的红外光谱图



图3-12 配合物**11**的红外光谱图



图3-13 配合物**12**的红外光谱图

### 攻读硕士学位期间发表和拟发表的论文

(1). Synthesis and properties of a new 1D single-walled coordination nanotubes, Bao-Yu Liu, Chan Luo, Xiao-Chun, Huang\*, The 8th National Conference of Inorganic Chemistry,

2011-07, A-B-089.

(2) Synthesis of Chiral Porous Coordination Polymer Based on Achiral Ligand, Chan Luo, Xiao-Chun Huang\*, The 28th Chinese Chemical Society Congress, 2012-04, O631.3.

致谢

时光流逝，弹指一挥间，三年的研究生学习生涯即将结束，硕士学位论文是三年学习成果的一个总结，而致谢也是对三年经历的一个总结。在论文即将完成之际，回想过去的三年，感慨颇多，得到了很多人的指导与帮助，感激之情铭记于心。

最应感谢我的导师黄晓春教授。首先，感谢黄老师帮助我完成了从一个科学的门外汉到一个科学的探索者的蜕变；其次，黄老师渊博的学识、敏锐的洞察力，为我论文的选题、撰写提供了关键启发和帮助；再者，黄老师一丝不苟的作风，严谨求实的态度，踏踏实实的精神，不仅授我以文，而且教我做人，虽仅历时三载，却给以终生受益无穷之道。同时，我还要感谢李丹老师，尹业高老师，佟庆笑老师，陈广慧老师，陈展光老师、

鲁福身老师、周小平老师、杨克儿老师，倪佳老师，林月娟老师，陈图锋老师、张文强老师等诸位老师对我的教导及热情帮助。还有刘宝瑜师兄、魏刚师兄、詹顺泽师兄、李冕师兄、杨菊蓉师姐、刘锋师兄、严政师兄、肖娟师姐、吕丽红师姐、刘芳芳师姐、王晨师姐、郑霁师兄等师兄师姐在学习和生活上对我的帮助。

感谢实验室的师弟师妹们与我一起分享他们的青春快乐。感谢我们班的高慧玲、梁玮玮、涂娜、张丽昆、张念等全体同学陪我一起走过这段人生难忘的历程！

感谢我的家人、朋友常年对我的支持和理解！

正因为有了这么多老师和同学和家人朋友的关怀和帮助，我在硕士期间的工作才得以顺利完成，对此，再次感谢所有支持过我、帮助过我、批评过我、鼓励过我的人们！

感谢在百忙之中评审我硕士学位论文的各位专家和学者！

罗婵2013年5月26 日

个人简历

### 个人简历

－2010.09－2013.07 **硕士学位**汕头大学理学院化学系无机化学专业

－2006.09－2010.07 **学士学位**广西师范学院化学专业