维普资讯 http://www.cqvip.com

综 述

无机金属聚合物合成及性能研究

侯红卫* 李 纲 樊耀亭 李林科
(郑州大学化学系, 郑州 450052)

本文报道了三类新型的无机金属聚合物—原子簇聚合物、金属配聚物和金属有机/金属配聚物的结构和性能。

关键词: 原子簇聚合物 配聚物 金属有机/金属聚合物 结构 性能
分类号: O635.2

0 前 言

自 Werner 1893 创立配位化学以来, 对配合物的研究就成了无机化学最活跃的领域。1951 年, 二茂铁的合成及夹心型化合物的研究而使 Wilkinsen 和 Fisher 获得了 1973 年的 Nobel Prize; 1953 年, Ziegler-Natta 催化剂的发现使配位化学应用到了石油工业; 1965 年、分子氮金属化合物的合成、使人类大气固氮的研究向前跨进了一大步; 1965 年 Rosenberg B. 等人打开了金属配合物抗癌药物研究的新领域; 1984 年, 分子氢配合物的合成提示了只含 σ-键的分子也可形成配合物的现象, 提出了新的 σ-键理论。已经有 20 位 Nobel Prize 的获得者从事与配位化学有关的研究。可以说, 配位化合物深入到了各个领域, 因此, 合成新的功能配合物就成为合成化学家的热门课题之一。我们的研究领域主要集中在原子簇聚合物、金属配聚物和金属有机/金属配聚物等三类无机金属聚合物上面。

1 原子簇聚合物

七十年代, 生物固氮酶的模拟对原子簇化学的形成起了重要作用, 特别是 Mo-S 原子簇有了快速发展、我国福建物构所和南京大学一直在开展着 Mo-S 簇合物的研究[1], 并在 1994 年发现了 Mo-S 簇合物极好的非线性光学性质。我们的研究集中在 Mo-S 原子簇聚合物的合成及非线性光学性能, 以前对原子簇聚合物的合成都是盲目的、没有规律。我们经过大量研究找到了一条有效的合成 Mo-S 原子簇聚合物的方法: 用鸟巢状或双鸟巢状的簇阴离子作起始原料、通过与适当的无机离子或有机配体反应, 即可得到相应的 Mo-S 原子簇聚合物. 如一维聚合物 $\{[MoOS_3Cu_3(CN)(Py)_3]\cdot 0.5C_6H_6\}_n$、$[WOS_3Cu_3(CN)(Py)_4]_n$[2]、二维聚合物 $\{[Me_4N]_2[MoOS_3Cu_3I_3]\}_n$[3]和 $[MoS_4Cu_6I_4(Py)_4]_n$[4]等, 并研究了它们的三阶非线性光学性质。$[MoS_4Cu_6I_4(Py)_4]_n$ 的光限制阈是 0.6J·cm^{-2}, 比 C60 好三倍。

2 金属配聚物

Mo-S 原子簇聚合物具有极好的非线性光学性质, 与其有着相似结构的金属配位聚合物也应该呈现较好的非线性光学性能。澳大利亚的 Robson 教授、加拿大的 Zaworotko 教授、美国的 Moore、日本的 Fujita 等、及我国北京大学、南京大学、中山大学、中国科大、南开大学等都对配位聚合物从结构到磁性做了大量工作[5~9], 我们课题组在合成了许多新颖的配聚物的同时并对它们的非线性光学性能进行了研究[10,11]。例如具有很强三阶非线性光学性质的一维聚合物 $[Co(NCS)_2(bpsm)]_n$(bpsm = 1, 2- 双(4- 吡啶基)甲基二硫)[10]、二维聚合物 $[M(NCS)_2(bbtb)_2]_n$ (M = Co, Mn, Cd; bbtb = 1, 4- 二(N- 苯并三唑基)丁

收稿日期: 2001-10-29。收修改稿日期: 2001-11-08。
国家自然科学基金资助项目(No. 20001006)和教育部高等学校骨干教师基金资助。
* 通讯联系人。
第一作者: 侯红卫, 男, 34 岁、教授、博导; 研究方向: 功能配位化学。

维普资讯 http://www.cqvip.com

烷)[3]、$[Mn(N_3)_2(bbp)_2]_n$、$\{[Mn(NCS)_2(bbp)_2]\cdot 0.25H_2O\}_n$(bbp = 4, 4'-(1, 3-丙烷基)吡啶)和$\{[Zn(NCS)_2(bpfp)_2]\cdot 2H_2O\}_n$(bpfp = N, N, -双(3-酰基吡啶基)哌嗪)[3]及三维聚合物$[Mn(SO_4)(bpy)(H_2O)_2]_n$[11]和$[Cd(N_3)_2(bpfp)]$.[3]等。我们发现二维菱形栅配聚物都具有很强的非线性光学吸收(α_2值在$10^{-8}\sim10^{-9}$m·W^{-1}之间)及较强的自聚焦效应(10^{-18}m^2·W^{-1})。三维配聚物的非线性光学性质根据化合物的不同而有所差别，有些具有较强的自聚焦效应，有些聚合物有较强的自散焦效应，但三维配聚物也都有很强的非线性光学吸收。图1(a)和(b)显示的是$[Cd(N_3)_2(bpfp)]_n$的三阶非线性光学性质。它的非线性吸收和折射系数分别是$\alpha_2 = 5.3\times10^{-9}$m·W^{-1}和$n_2 = 6.7\times10^{-18}$m^2·W^{-1}。

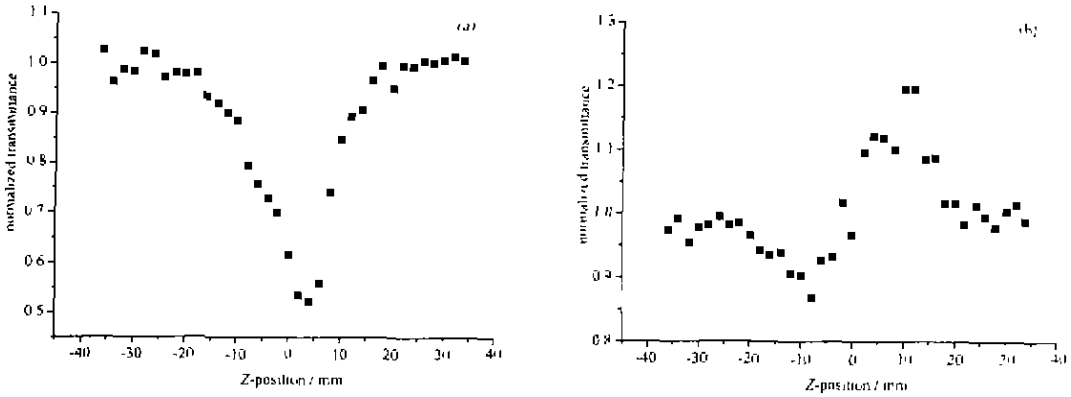


图1 $[Cd(N_3)_2(bpfp)]_n$的三阶非线性光学性质：(a)非线性吸收，(b)非线性折射

Fig. 1 NLO properties of $[Cd(N_3)_2(bpfp)]_n$: (a) NLO absorption, (b) NLO refraction

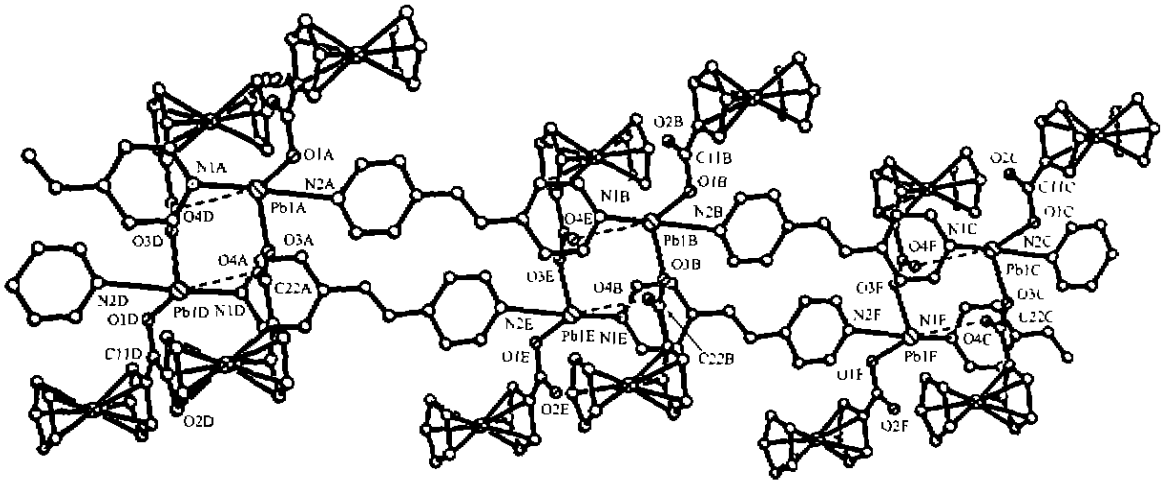


图2 $[Pb(bpe)(FeCOO)_2]_n$的晶体结构

Fig. 2 Crystal structure of $[Pb(bpe)(FeCOO)_2]_n$

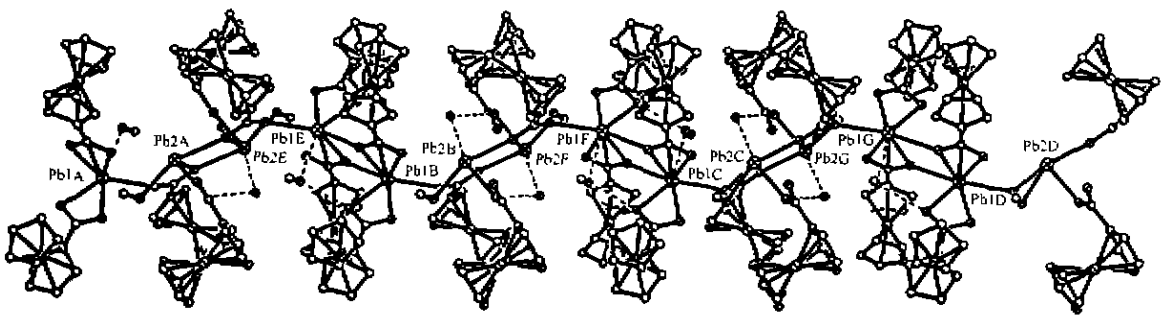


图3 $[Pb_2(\mu_3\text{-}FeCOO)(\mu_2\text{-}FeCOO)_2(FeCOO)]_n$的晶体结构

Fig. 3 Crystal structure of $[Pb_2(\mu_3\text{-}FeCOO)(\mu_2\text{-}FeCOO)_2(FeCOO)]_n$

维普资讯 http://www.cqvip.com

3　金属有机/金属配聚物

自六十年代后期，金属有机多聚化合物的快速发展产生了各类新型分子结构，它们新颖的光、电、磁、液晶性能更为科学家们所关注。1974 年 Pittman 确定了第一个金属有机多聚化合物—二茂铁硅氧有机物大分子的结构。几年后，另一种带有钢性有机基团的有机金属聚合物被获得[12]。如果我们把金属有机基团引入到金属配聚物上，即把金属有机多聚物和金属配聚物结合起来将产生一类新的化合物—金属有机/金属配聚物。

我们以 FcCOOH 为例，FcCOOH 与 Pb 和 bpe 反应得到的是线形聚合物 $[Pb(bpe)(FcCOO)_2]_n$（图 2），FcCOOH 直接与 Pb 反应得到聚合物 $[Pb_2(\mu_3\text{-}FcCOO)(\mu_2\text{-}FcCOO)_2(FcCOO)]_n$（图 3），$[Pb(bpe)(FcCOO)_2]_n$ 属于有机配体桥联的二茂铁金属有机/金属配聚物，而 $[Pb_2(\mu_3\text{-}FcCOO)(\mu_2\text{-}FcCOO)_2(FcCOO)]_n$ 则属于二茂铁基团桥联的金属有机/金属配聚物。这两个聚合物呈现出较弱的三阶非线性光学性质。

参　考　文　献

[1] Zhang C., Song Y. L., Xu Y., Fun H. K., Fang G. Y., Wang Y. X., Xin X. Q. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 28.

[2] Hou H. W., Zheng H. C., Ang H. C., Fan Y. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2953.

[3] Hou H. W., Wei Y. L., Li G., Meng X. R., Fan Y. T. *Unpublished Results.*

[4] Hou H. W., Fan Y. T., Du C. X., Zhu Y., Wang W. L., Xin Y. Q., Low M. K. M., Ji W., Ang H. G. *Chem. Commun.*, **1999**, 647.

[5] Gable R. W., Hoskins B. F., Robson R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 1677.

[6] Biradha K., Seward C., Zaworotko M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**, 492.

[7] Biradha K., Hongo Y., Fujita M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**, 3843.

[8] Tong M. L., Zheng S. L., Chen X. M. *Chem. Eur. J.*, **2000**, **6**, 3729.

[9] Ma B. Q., Gao S., Su G., Xu G. X. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**, 434.

[10] Hou H. W., Song Y. L., Fan Y. T., Zhang L. P., Du C. X., Zhu Y. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, **316**, 140.

[11] Hou H. W., Wei Y. L., Fan Y. T., Du C. X., Zhu Y., Song Y. L., Niu Y. Y., Xin X. Q. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, **319**, 212.

[12] Nguyen P., Gomez-Elipe P., Manners I. *Chem. Rev.*, **1999**, **99**, 1515.

[13] Cowan D. O., LeVanda C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, **94**, 9271.

[14] Onitsuka K., Joh T., Takahashi S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, **31**, 851.

[15] Lucht B. L., Mao S. S. H., Tilley T. D. *J. Am. Chem Soc.*, **1998**, **120**, 4354.

Synthesis and Properties of Inorganic Metal Polymers

HOU Hong-Wei*　LI Gang　FAN Yao-Ting　LI Lin-Ke

(*Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou* 450052)

In this paper, we report three kinds of inorganic metal polymers: cluster polymers, metal coordination polymers and organometal/metal polymeric coordinations.

Keywords:　**cluster polymers**　**metal coordination polymers**　**organometal/metal polymeric coordinations**　**structure**　**properties**

维普资讯 http://www.cqvip.com

研究快报

铜(Ⅱ)离子导向的自组装研究

姚景才 胡大华 黄 伟 苟少华*

(南京大学配位化学国家重点实验室,南京 210093)

关键词: 铜离子(Ⅱ) 五配位 自组装 配位聚合物

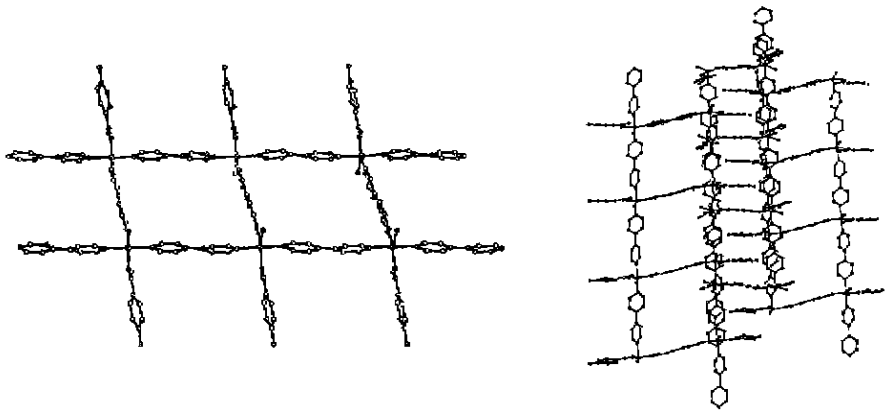
分类号: O614.121

金属离子导向的分子自组装研究是超分子化学的一个重要的组成部分。根据金属离子配位构型,有机配体的结构和反应条件等诸多因素,人们已经合成了一系列如螺旋、分子梯、墙砖式和网格等一维,二维,三维网状配位聚合物[1-6]。另一方面,具有磁性、非线性光学性质和催化性质的超分子化合物也有报道[7-11]。研究表明:分子自组装的形式和金属-配体的构型主要由中心原子的配位构型和有机配体的结构所决定。当然,金属离子和配体的摩尔比及反应条件也可影响配位聚合物的构型。

铜离子作为金属离子导向基元已有广泛报道,主要涉及配位构型为四面体结构的一价铜离子和八面体结构的二价铜离子,但以其它配位构型的铜离子为组装基元的研究还为数不多。本文主要以二价金属铜离子为导向基元,利用五配位铜离子的结构特性(四方锥或三角双锥),设计、合成和表征了一些具有特定拓扑结构和特定性质的超分子化合物和配位聚合物,并对它们的晶体结构、光谱学性质和磁性质进行了研究。

1 "裸露"铜离子的导向作用

含有N和/或O供体的线性配体,如4,4'-联吡啶和对氨基苯甲酸与"裸露"铜离子作用,合成出了一种新型一维分子梯:$[Cu_2(4,4'\text{-bpy})_3(L)_2(H_2O)_2](NO_3)_2\cdot 2H_2O$(**1**)(L=对氨基苯甲酸根阴离子)。结构研究表明,带有不同内轨和侧臂的分子梯化合物可以通过硝酸铜,4,4'-联吡啶和对氨基苯甲酸根阴离子的自组装实现。在该化合物中,铜离子为五配位



(a) (b)

图1 (a)化合物**1**的分子梯结构,(b)两个相邻分子梯的侧臂相互插入位于其中间分子梯[$Cu_4(4,4'\text{-bipy})_4$]方块的情形

Fig. 1 (a) View of the molecular ladder structure of **1**, (b) view showing the mutual threading of lateral arms of two adjacent molecular ladders into the [$Cu_4(4,4'\text{-bipy})_4$] squares of the middle ladder

收稿日期:2001-10-152。收修改稿日期:2001-11-01。

国家自然科学基金资助项目(No. 29871016),和江苏省自然科学基金资助项目(No. BK2001031)。

*通讯联系人。

第一作者:姚景才,男,44岁,副教授;研究方向:配位化学,超分子化学。

维普资讯 http://www.cqvip.com

的三角双锥构型，一维分子梯通过侧臂的相互穿插形成三维网状结构。其结构与文献报道的采用对羟基苯甲酸和 4, 4′-联吡啶为构造单元与二价铜离子组装的结构类似[12]。

2　含有保护基团铜离子的导向作用

通过控制反应，得到 2, 2′-联吡啶保护的铜离子基团 $[Cu(bpy)]^{2+}$，将其作为导向基元与一种或两种不同的桥基配体组装，如对苯二甲酸、对氨基苯甲酸和 4, 4′-联吡啶等，可得到双核化合物或配位聚合物。使用一种桥联配体可得到五配位四方锥构型的双核配合物(**2**, **3**)。

当使用两种桥联配体时，可组装为有序的配位聚合物。其中在一维链状化合物 $\{[Cu(2,2'\text{-bpy})(4,4'\text{-bpy})(L)](ClO_4)(1/2H_2O)\}_n$(**4**) 中，铜离子为五配位的四方锥构型。X-射线晶体结构研究表明：每个羧基连接着相邻的两个距离为 3.084Å 的铜原子，每个 4, 4′-联吡啶桥联着两个距离为 11.379Å 的铜原子。磁性研究表明交替桥连的铜离子之间离子显示强的反铁磁性。

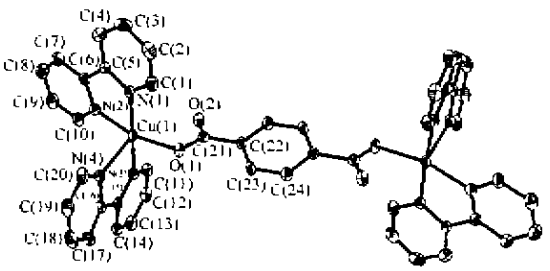


图 2　对苯二甲酸二阴离子桥联的双核铜配合物分子结构

Fig. 2　Molecular structure of a dinuclear copper(Ⅱ) complex bridged by terephthalate

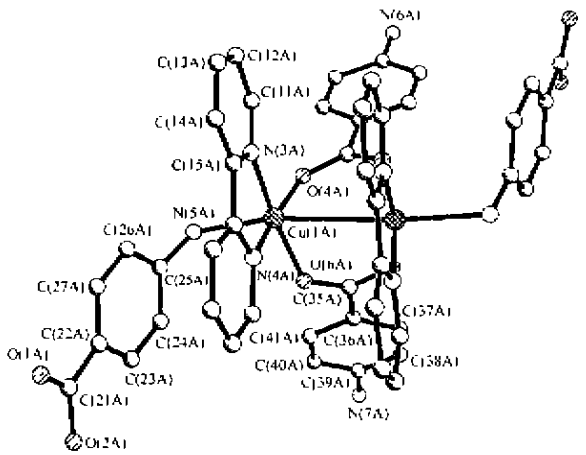


图 3　对氨基苯甲酸阴离子桥联的双核铜配合物分子结构

Fig 3　Molecular structure of a dinuclear copper(Ⅱ) complex bridged by *p*-aminobenzoic anions

以上结果表明，保护与未保护的五配位铜离子作为导向金属中心，与其它常见的金属离子同相关配体构成的自组装体系有着独特的结构特征，有关这方面的详细过程还有待于进一步的研究。

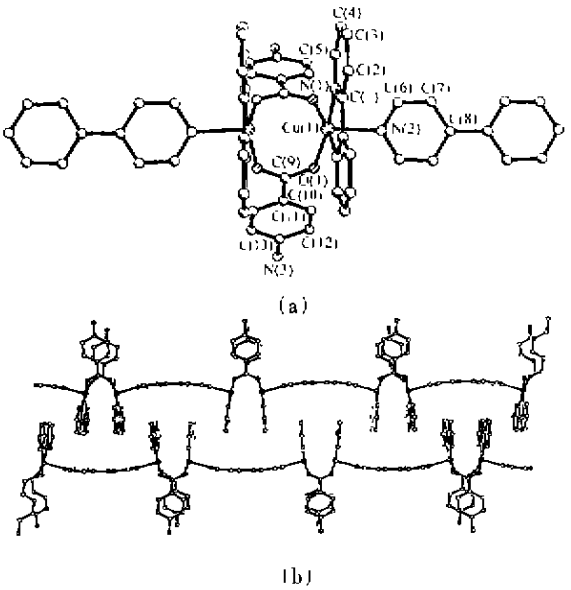


图 4　(a)一维链铜配位聚合物的单元结构，(b)相邻链之间的排置

Fig. 4　(a)View of the unit structure of the one-dimensional chain, (b) the array of the neighboring chains

参 考 文 献

[1] Biradha K., Seward C., Zaworotko M. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, **38**, 492.

[2] Yaghi O. M., Li H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 10401.

[3] Yaghi O. M., Li H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 295.

[4] Huang W., Gou S., Hu D., Suchada C., Fun H.-K., Meng Q. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**, 1712.

[5] Sharma C. V. K., Rogers R. D. *Chem. Commun.*, **1999**, 83.

[6] Subramanian S., Zaworotko M. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, **34**, 2127.

[7] Mara H. M., Javier G.-P., Catalina R. P., Francesc L., Miguel J. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, **284**, 258.

[8] Sesto R. E. D., Arif A. M., Miller J. S. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**, 4894.

[9] Fujita M., Kwon Y. J., Washizu S., Ogura K. *J. Am.*

维普资讯 http://www.cqvip.com

Chem. Soc., **1994**, **116**, 1151

[10] Lin W., Evans O. R., Xiong R. -G., Wang Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**, 13272

[11] Evans O. R., Xiong R. -G., Wang Z., Wong G. K., Lin W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, **38**, 536.

[12] Tong M. -L., Chen H. -J., Chen X. -M. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**, 2235.

Study on Copper (Ⅱ) Ions Directed Self Assembly

YAO Jin-Cai HU Da-Hua HUANG Wei GOU Shao-Hua*

(*State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing* 210093)

A few copper (Ⅱ) ions or groups have been designed and investigated for metal-assisted self assembly. Reactions of these metal units with a number of linear bridging ligands have led to the production of some dinuclear copper (Ⅱ) complexes and coordination polymers in which metal centers are all five-coordinate in the configuration of a square pyramid or a triangular bipyramid.

Keywords: **copper (Ⅱ) ions** **five-coordinate** **self assembly** **coordination polymers**