

阴离子在构筑配位聚合物网络结构中的作用

杜 森 卜显和*

(南开大学化学系, 天津 300071)

本文结合近年来我们的研究工作及国内外相关研究进展, 概述了利用金属离子和简单有机配体通过配位自组装构筑配位聚合物过程中阴离子因素的作用, 并进一步展望了今后的研究和发展方向。

关键词: 配位聚合物 拓扑结构 阴离子 超分子组装
分类号: O611.4 O635

配位聚合物是有机配体和金属离子之间通过配位键形成的具有高度规整的无限网络结构的配合物^[1,2]。在配位聚合物中, 金属离子将配体分子连接在一起并使它们的排列具有较为明确的指向性, 这样就可以将具有特定功能和结构的配体按照预先设想的方式排列起来, 从而获得具有预期结构和功能的新化合物^[3-5], 而设计和合成配位聚合物最主要的目的之一就是通过预先设计的结构单元来控制最终产物的结构和性能。配位聚合物的研究涉及到无机、有机、固态化学及材料化学等诸多学科领域, 已成为当今化学研究的热点之一^[3-8]。可以预期, 对这些新型体系结构和性能的研究不仅能开拓化学发展的新局面, 促进相关学科的交叉融合, 而且还将进一步拓展其在电子、光学、磁化学、催化以及生物模拟等诸多领域的广阔应用前景^[9-16]。

由于配位聚合物的网络结构可以看作是具有各自连接数的配体结点和金属离子结点的组合, 因此配体的几何构型和金属离子的配位构型对整个配位聚合物结构有决定性的影响^[17]。因此, 构筑配位聚合物时首先要考虑配体的几何构型和金属离子的配位几何倾向性, 因为所产生的网络结构的基本类型主要依赖于它们的对称性和成键点的数量。事实上, 每种网络都可能由几种结点的组合方式, 同种结

点的组合也可能出现多种网络结构, 这导致了网络结构的多样化和难以预测。不过, 由于这些结点间由配位键连接, 其既有热力学稳定性又有一定的动力学活泼性, 因此在配合物的形成过程中网络结构可自发进行调整从而形成最稳定的结构, 即在多种影响因素共同作用下在几种可能网络结构中形成具有最小自由空间的结构。在这种结构中, 网络中的空穴与所容纳的客体分子或离子的结合最为紧密^[18]。此外, 由于配位键的强度较弱, 高度扭曲的具有较大结构张力的网络是无法形成的; 另一方面, 如果网络结构中存在大量的自由空间又没有合适的客体加以支持, 也会导致网络崩溃^[19]。

如何控制反应条件定向组装出目标结构化合物是当前配位聚合物研究的主要问题之一, 而寻找影响配位聚合物结构的因素并了解其影响方式是解决该问题的根本途径。目前已知的影响配位聚合物组装过程的因素很多, 除了上面提到的配体性质(可具体分为配体中给体基团性质^[20]、配位齿数目^[21]、配体配位点间间距^[22]以及配体异构^[23]等几个方面)和金属离子的配位趋向(可分为金属离子的配位构型^[24]以及金属离子的半径大小^[25]等方面)外, 还包括阴离子、有机或无机模板分子^[26]、溶剂(可分为溶剂配位能力^[27]以及溶剂体积大小^[28]等方面)、反应

收稿日期: 2002-09-03。收修改稿日期: 2002-10-21。

国家自然科学基金资助项目(No. 29971019)。

* 通讯联系人。E-mail: buxh@nankai.edu.cn

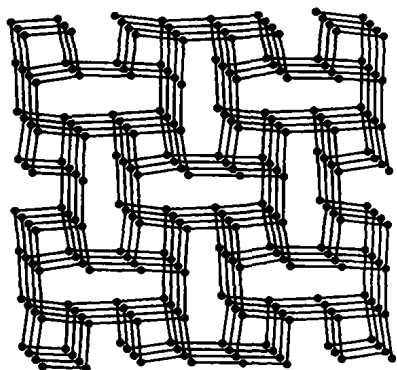
第一作者: 杜 森, 男, 26 岁, 博士研究生; 研究方向: 功能配位化学。

物配比^[29]甚至溶液的 pH 值^[30]等。其中配体和金属离子的影响是决定性的, 整体结构可由配体分子的几何形状和金属离子的配位倾向预先加以预测; 但是其它细微的控制因素也会对网络的拓扑结构起着复杂的影响。尤其是阴离子, 是配位聚合物网络结构组成的重要部分, 它不仅能起到维持配位聚合物电荷平衡的作用, 同时也将对其拓扑结构产生重要影响。一般来说, 阴离子的配位能力将在很大程度上决定最终网络结构的形成。最近, 我们在这方面进行了一定的探索和努力, 发现了一些有趣的结果, 本文将结合我们的工作以及国内外其它相关研究进展, 对这方面的工作进行简要的总结。

阴离子主要以下述几种方式对配聚物的结构产生影响(本文中讨论的内容均为其它反应条件相同, 仅仅考察改变阴离子对配聚物结构的影响, 而不包括同时含有两种或两种以上不同影响因素的情况)。

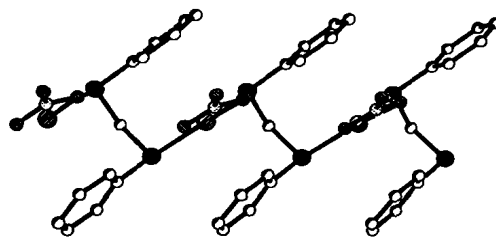
1 阴离子通过与金属离子配位而影响网络结构

首先, 当阴离子对金属离子的配位能力较强时, 它可以通过与金属离子配位占据金属离子上的配位点, 从而使得与金属离子配位的配体数目发生改变, 导致由金属和配体构成的重复单元的大小和对称性都发生变化, 进而生成具有不同结构的配合物。比如最近我们报道了^[31]一个通过 AgClO_4 和柔性配体双(苯基硫醚)甲烷(L)自组装得到的具有罕见的手性(空间群 $P4_332$)非互穿(10, 3)-a 网络结构的配聚物 **1**: 在这个结构中, 每个 Ag(I) 离子与三个不同配体上的 S 原子配位, 形成 $[\text{Ag}_{10}\text{L}_{10}]$ 扭曲 10 边形重复单元; 沿 4 重轴和 3 重轴方向可分别观察到两种不



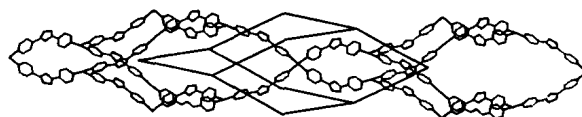
1

同类型的通道。在相同条件下, 此配体与 AgNO_3 反应则生成下图所示的一维链状化合物 **2**: Ag(I) 离子之间通过两个不同配体上的 S 原子相连接, 第三配位点则被配位能力较强的硝酸根离子所占据。



2

我们^[32]用 2, 5-双(4-吡啶)-1, 3, 4-噁二唑(bpo)与 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 反应得到了首例二重互穿的(Two-fold Interpenetrating) Cu(II) 金刚石网络 **3**: 四个网络结点分别被两对呈反式排列的配体吡啶环上的 N 原子所占据, 每个配体分子连接两个 Cu(II) 原子形成高度扭曲的二重互穿结构; 沿晶体 $[100]$ 和 $[010]$ 方向可以观察到两个互相垂直的通道, 大量的溶剂分子位于其中, 空腔体积达 44% (不考虑溶剂分子)。而当我们用醋酸盐代替高氯酸盐与此配体反应时, 发现配位能力较强的醋酸根离子取代了其中一对配体的位置以单齿形式与铜离子配位, 从而阻止了空间结构的进一步扩展, 意外地得到了一个单核结构(配体 bpo 也以单齿形式配位, 另一个吡啶配位点不参与配位)。

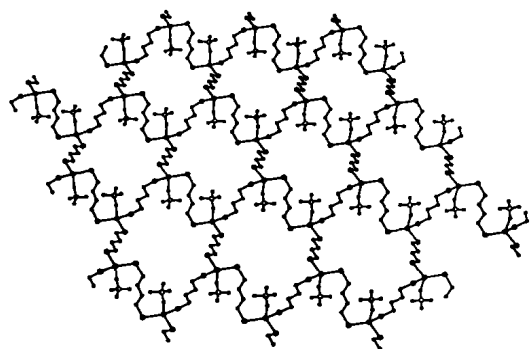


3

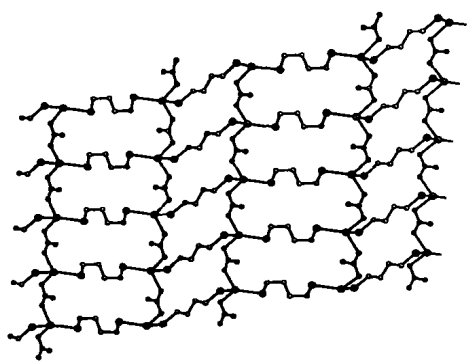
其次, 许多阴离子(如硝酸根、硫酸根、叠氮酸根等)还能够起到桥联基团的作用直接参与网络结构的构筑。例如 Schröder 等^[33]用配体 3, 6-双(4'-吡啶基)-1, 2, 4, 5-四唑分别与 AgBF_4 , AgPF_6 及 AgNO_3 反应, 前两者中 Ag(I) 与两个配体 4'-吡啶基上的 N 配位形成直链结构, 配位能力较弱的四氟硼酸根或者六氟磷酸根离子仅作为抗衡阴离子存在于晶格中; 而后者中除了配体与 Ag(I) 形成上述直链结构外, 配位能力较强的硝酸根离子还利用它的两个 O 分别与相邻链上的两个 Ag(I) 配位(相邻的链间依次形成 60° 夹角), 形成独特的螺旋梯形三维结构。类似的, 用配体 1, 4-双(4'-吡啶基)-丁炔分别与 AgPO_2F_2 或 AgNO_3 反应, 前者得到常见的一维直链

结构, 相邻的链之间存在 $\pi-\pi$ 以及 $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 弱相互作用; 而后者中相邻的链之间则被硝酸根离子桥联起来形成交错结构^[34]。

我们在利用双(苯基硫醚)丁烷(bptb)^[35]构筑配位聚合物时发现, 这个配体对于阴离子、溶剂以及反应物配比等因素都十分敏感, 以上几种因素对于网络结构的影响在这项工作中均得到了体现。最初, 我们用摩尔比为 $\text{AgClO}_4:\text{bptb}=2:1$ 在丙酮中反应得到了具有蜂窝状结构的二维(6, 3)网络 4, 每个银离子为三连接(三个不同配体上的 S)且与高氯酸根上的一个氧原子存在弱的配位作用; 保持其余条件不变, 将阴离子换成配位能力更强的硝酸根离子后, 发现硝酸根离子以双齿桥联方式与 Ag(I) 配位从而直接参与了网络结构的构筑, 形成下图所示的具有两种平行四边形重复单元的二维网络结构 5。此外, 将溶剂变为甲醇后得到具有双重六边形结构单元的二维配聚物; 而改变反应物配比(增大配体比例)则可获得二维(4, 4)网络结构。



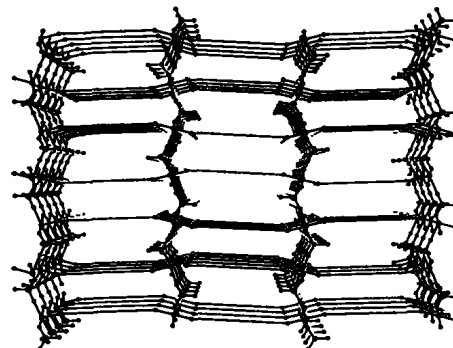
4



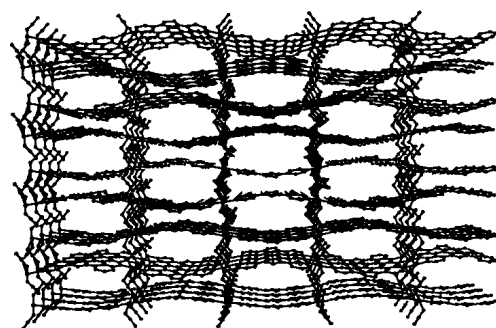
5

在配聚物 3 的基础上, 最近我们进一步研究了其它阴离子对此互穿(interpenetrating)网络结构的影响^[36]。对于六氟磷酸根离子, 我们得到了预期的和 3 相同的二重互穿类金刚石拓扑结构; 而对于硫

酸根离子和叠氮酸根离子来说, 由于阴离子作为桥联配体参与构筑网络结构, 因此阻止了互穿的发生, 从而形成含有手性空腔的三维非互穿网络结构 6 和 7。



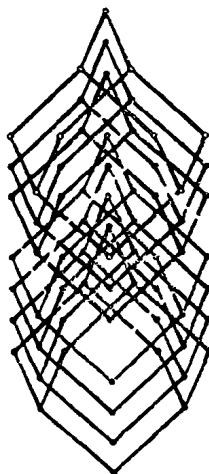
6



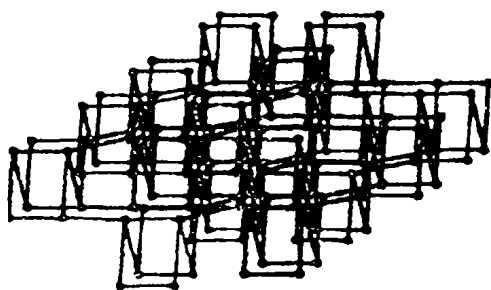
7

2 阴离子体积对网络结构的影响

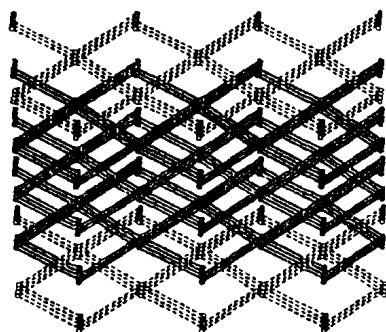
在不参与配位的情况下, 阴离子往往作为客体占据网络结构内的空穴并对网络结构起到平衡电荷和支持的作用, 因此阴离子体积的变化会引起网络内自由空间的变化而导致网络结构的自发调整。一个非常经典的例子由 Ciani 等人^[37]在 1999 年报道: 用 1, 10-二氰基癸烷与含不同阴离子的银盐在乙醇溶液中反应制得一系列配聚物, 所有的配合物中 Ag(I) 都采取四面体配位构型与四个不同配体的氰基基团配位, 且阴离子都不参与配位, 只是填充在网络空穴中。有趣的是, 随着阴离子体积的变化, 所得到的配聚物网络结构也发生了相应的改变。当阴离子为这一系列中体积较小的 BF_4^- 和 ClO_4^- 时, 配位聚合物形成八重互穿的钻石型网络 8; 阴离子为体积中等的 PF_6^- 和 AsF_6^- 时, 形成二重互穿网络 9; 而当阴离子为体积较大的 SbF_6^- 和 CF_3SO_3^- 时, 则形成二维索烃网络结构 10。



8



9



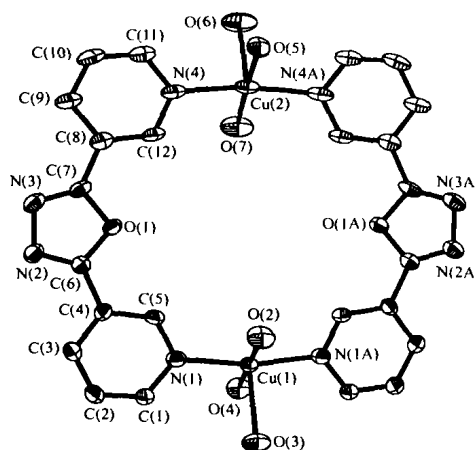
10

3 阴离子模板效应对网络结构的影响

少数情况下, 阴离子对于配聚物网络结构的形成还具有模板作用。通常, 在合成多核封闭体系(分子三角形、分子方、五角星以及笼状化合物)时, 经常使用阴离子作为模板^[38, 39]。而在构筑配位聚合物的过程中, 阴离子的模板效应主要表现在通过诱导配体异构从而形成不同网络结构, 这种情况一般出现在 3, 3'-联吡啶及其类似配体(具有反式和顺式异构体)的配位聚合物中。例如^[40], 3, 3'-氰基二苯乙炔具有 *transoid*(顺)和 *cisoid*(反)两种可能的构象,

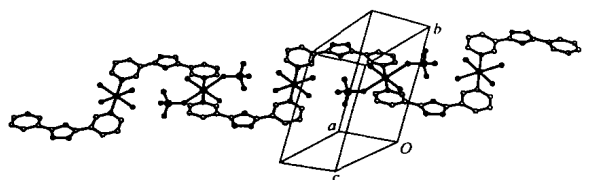
改变阴离子以及溶剂可得到多种具有不同结构的系列 Ag(I)配合物。当阴离子为 PF_6^- 、 AsF_6^- 以及 SbF_6^- 时, 配聚物为双重互穿双层结构, 阴离子只是起到电荷平衡的作用且配体为顺式构象; 有趣的是, 其高氯酸银配合物为一罕见的 8 重互穿钻石结构, 在此结构中 ClO_4^- 也只是起到电荷平衡的作用, 但由于配体采取反式构象与银离子配位而导致此结构; 对于 CF_3SO_3^- 来说, 在不同的溶剂中可分别得到两种不同的具有二维层状结构的配聚物, 阴离子可作为终端或者桥联配体, 但是 3, 3'-氰基二苯乙炔均采取反式构象。

我们系统研究了^[41]不同阴离子对 2, 5-双(3-吡啶)-1, 3, 4-噁二唑的系列 Cu(II)配合物结构的影响(反应介质均为乙腈-水, 金属/配体摩尔比均为 1:1), 此配体具有两种可能的顺式构象(I, II)及一种反式构象。当阴离子为 ClO_4^- 或者 NO_3^- 时, 可得到具有类似结构的双金属大环化合物 11 或 12(11 中 Cu(II)与配体及水配位, ClO_4^- 作为平衡离子; 12 中硝酸根取代水的配位点), 配体为构象 I 且呈顺式排列; 而对于 SO_4^{2-} 来说, 与 Cu(II)配位后其较大的体积致使配体(仍为构象 I)无法采取顺式排列形成类似的环状结构, 因此配体采取反式排列后桥联 Cu(II)离子形成一维链结构 13; 当阴离子为 OAc^- 离子时, 四个阴离子为桥连接两个相邻的 Cu(II)离子形成双核单元, 而这些双核单元又被反式排列的配体连接形成一维结构 14, 且由于空间立体需要配体采取顺式构象 II。

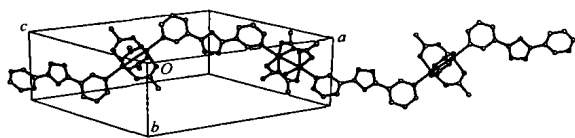


11(12)

总之, 阴离子在配位聚合物构筑中, 起着非常重要的作用, 这为我们提供了调控配聚物结构的一条



13



14

途径。我们将在上述初步研究结果的基础上, 进一步改进或设计其它配体并与之构筑具有特殊结构的配聚物 (尤其是手性分子聚集体), 深入研究结构与性能的关系, 探索阴离子在配聚物形成中发挥作用的更一般的规律。其次, 目前构筑手性配聚物的主要途径是利用多核螺旋合成一维配位链, 然后借助 π - π 堆积及氢键等弱相互作用自组装生成三维手性聚集体^[42-44]。而类似于配聚物 6 和 7 这样的通过配位键形成的具有手性空腔的三维结构还没有一种普遍而行之有效的合成办法^[45]。我们上述研究表明, 将非手性的三维互穿消旋体通过桥联阴离子“展开”即有可能生成手性三维网络 (由于两个互穿的网络通常具有对映手性而使整个网络结构不表现出手性^[46], 因此阻止互穿现象的发生是生成手性配聚物有效途径之一)。因而, 这种方法是否普遍适用于其它体系也将是今后研究工作的重点。

参 考 文 献

- [1] Hoskins B. F., Robson R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**, 5962.
- [2] Lehn J. M. *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [3] Batten S. R., Robson R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**, 1460.
- [4] Leininger S., Olenyuk B., Stang P. J. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**, 853.
- [5] Yaghi O. M., Li H., Davis C., Richardson D., Groy T. L. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, **31**, 474.
- [6] Fujita M. *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, **27**, 417.
- [7] Zaworotko M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**, 3052.
- [8] Hargman P. J., Hargman D., Zubieta J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**, 2639.
- [9] Chui S. S. Y., Lo S. M. F., Charmant J. P. H., Orpen A. G., Williams I. D. *Science*, **1999**, **283**, 1148.
- [10] (a) Tong M. L., Chen X. M., Ye B. H., Ji L. N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**, 2237;
- (b) Bu X. H., Weng W., Du M., Li J. R., Chen W., Zhang R. H., Zhao L. J. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**, 1007.
- [11] Su W. P., Hong M. C., Weng J. B., Cao R., Lu S. F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**, 2911.
- [12] Fujita M., Oguro D., Miyazawa M., Oka H., Yamaguchi K., Ogura K. *Nature*, **1995**, **378**, 469.
- [13] (a) Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O. M. *Nature*, **1999**, **402**, 276.
- (b) Lin W. B., Evans O. R., Xiong R. G., Wang Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**, 13272.
- [14] Kondo M., Yoshitomi T., Seki K., Matsuzaka H., Kitagawa S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, **36**, 1725.
- [15] (a) Kahn O. *Acc. Chem. Res.*, **2000**, **33**, 647.
- (b) Ma B. Q., Gao S., Su G., Xu G. X. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**, 734.
- [16] Gardner G. B., Venkaraman D., Moore J. S., Lee S. *Nature*, **1995**, **374**, 792.
- [17] Carlucci L., Ciani G., Proserpio D. M., Sironi A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, **34**, 1895.
- [18] Hulliger J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, **33**, 143.
- [19] Olenyuk B., Fechtenkotter A., Stang P. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1707.
- [20] Goodgame D. M. L., Menzer S., Ross A. T., Williams D. J. *Chem. Commun.*, **1994**, 2605.
- [21] (a) Kondo M., Yoshitomi T., Seki K., Matsuzaka H., Kitagawa S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, **36**, 1725;
- (b) Abrahams B. F., Batten S. R., Grannas M. J., Hamit H., Hoskins B. F., Robson R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**, 1475.
- [22] Bu X. H., Chen W., Lu S. L., Zhang R. H., Liao D. Z., Bu W. M., Shionoya M., Brisse F., Ribas J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**, 3201.
- [23] (a) Lopez S., Kaharaman M., Harmata M., Keller S. W. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 6138;
- (b) Hirsch K. A., Wilson S. R., Moore J. S. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 2961.
- [24] (a) Hong M. C., Zhao Y. J., Su W. P., Cao R., Fujita M., Zhou Z. Y., Chan A. S. C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**, 2468;
- (b) Hong M. C., Zhao Y. J., Su W. P., Cao R., Fujita M., Zhou Z. Y., Chan A. S. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,

- 122, 4819.
- [25] Ma J. F., Liu J. F., Yan X., Jia H. Q., Lin Y. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2403.
- [26] Tong M. L., Ye B. H., Chen X. M., Ng S. W. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 2645.
- [27] (a) Lu J., Paliwala T., Lim S. C., Yu C., Niu T., Jacobson A. J. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 923;
(b) Jung O. -S., Park S. H., Kim K. M., Jang H. G. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 5781;
(c) Withersby M. A., Blake A. J., Champness N. R., Cooke P. A., Hubberstey P., Li W. -S., Schröder M. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, 2259.
- [28] Hennigar T. L., MacQuarrie D. C., Losier P., Roger R. D., Zaworokto M. J. *Chem. Commun.*, **1997**, 972.
- [29] (a) Blake A. J., Brooks N. R., Champness N. R., Cooke P. A., Deveson A. M., Fenske D., Hubberstey P., Li W. -S., Schröder M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2103;
(b) Saalfrank R. W., Bernt I., Chowdhry M. M., Hampel F., Vaughan G. B. M. *Chem. Eur. J.*, **2001**, **7**, 2765.
(c) Du M., Chen S. T., Bu X. H. *Crystal Growth & Design*, **2002**, **2**, 625.
- [30] (a) Pan L., Huang X. Y., Li J., Wu Y. G., Zheng N. W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**, 527;
(b) Matsumoto N., Motoda Y., Matsuo T., Nakashima T., Re N., Dahan F., Tuchagues J. -P. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, 1165.
(c) Du M., Bu X. H., Guo Y. M., Ribas J., Diaz C. *Chem. Commun.*, **2002**, 2250.
- [31] Bu X. H., Chen W., Du M., Kumar B., Wang W. Z., Zhang R. H. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**, 437.
- [32] Du M., Bu X. H., Guo Y. M., Liu H., Batten S. R., Ribas J., Mak T. C. W. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**, 4904.
- [33] Withersby M. A., Blake A. J., Champness N. R., Hubberstey P., Li W. S., Schröder M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, **36**, 2327.
- [34] Blake A. J., Champness N. R., Hubberstey P., Li W. -S., Withersby M. A., Schröder M. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, **183**, 117.
- [35] Bu X. H., Chen W., Hou W. F., Du M., Zhang R. H., Brisse F. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**, 3477.
- [36] Du M., Bu X. H., Guo Y. M., Ribas J. *Submitted for Publication*.
- [37] Carlucci L., Ciani G., Macchi P., Proserpio D. M., Rizzato S. *Chem. Eur. J.*, **1999**, **5**, 237.
- [38] Gale P. A. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, **199**, 181.
- [39] Bu X. H., Morishita H., Tanaka K., Biradha K., Furusho S., Shionoya M. *Chem. Commun.*, **2000**, 971.
- [40] Hirsch K. A., Wilson S. R., Moore J. S. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 2960.
- [41] Du M., Bu X. H., Huang Z., Chen S. T., Guo Y. M., Ribas J. *Submitted for Publication*.
- [42] Biradha K., Seward C., Zaworotko M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**, 492.
- [43] Ezuhara T., Endo K., Aoyama Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**, 3279.
- [44] Maggard P. A., Stern C. L., Poeppelmeier K. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**, 7742.
- [45] Sasa M., Tanaka K., Bu X. H., Shiro M., Shionoya M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**, 10750.
- [46] Bu X. H., Biradha K., Yamaguchi T., Nishimura M., Ito T., Tanaka K., Shionoya M. *Chem. Commun.*, **2000**, 1953.

The Role of Anion in the Construction of Frameworks of Coordination Polymers

DU Miao BU Xian-He*

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

In this contribution, the recent development in our group together with the important results of other researchers and future prospects on the roles of anions, which play different roles due to their different coordination abilities, bulk and template functions in different conditions, in the construction of fascinating functional supramolecular structural topologies of organic-inorganic coordination polymers, have been briefly reviewed.

Keywords: anions coordination polymer topology supramolecular assembly