

基于咪唑及其衍生物的配位聚合物合成、表征及性能研究

摘要

配位聚合物是金属离子和有机配体形成的具有无限结构的配位化合物。由于它在光、电、磁、催化等领域具有诱人的应用前景，被认为是当前最有潜在能力的功能材料，已成为无机化学和材料化学领域的研究热点之一。本文围绕当前关于配位聚合物研究的若干热点，以咪唑及其衍生物为中性配体，采用溶剂热合成、水热合成等方法，设计、合成并解析了15个配合物的单晶结构，其中9个为配位聚合物，并对其电化学及热性能等进行了研究。

第一章：阐述了本课题的选题背景和意义，介绍了配位聚合物的基本概念、发展过程、咪唑及其衍生物的合成及应用，含咪唑配位聚合物的国内外研究热点，并提出了本课题的研究目标，总结了本课题所取得的成果。

第二章：设计并合成了一种 $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ 阴离子，分别和 $\text{Cu}(\text{N-MeIm})_6^{2+}$ 及 $\text{Mn}(\text{Im})_6^{2+}$ 反应，得到了二个异双核配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{Me-Im})_3\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (1) 和 $[\text{Mn}(\text{Im})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (2)；以 SCN^- 为基本构建单元，并加入辅助中性配体，设计得到了8个配合物， $[\text{Cd}(\text{Im})_2(\text{SCN})_2]$ (3)、 $[\text{Cd}(\text{N-MeIm})_2(\text{SCN})_2]$ (4)、 $[\text{Cu}(\text{Im})_2(\text{SCN})_2]$ (5)、 $[\text{Cu}(\text{N-MeIm})_2(\text{SCN})_2]$ (6)、 $[\text{Cd}(\text{N-VIm})_4(\text{SCN})_2]$ (7)、 $[\text{Ni}(\text{N-VIm})_4(\text{SCN})_2]$ (8)、 $[\text{Mn}(\text{N-VIm})_4(\text{SCN})_2]$ (9) 和 $[\text{Cu}(\text{N-EIm})_3(\text{SCN})_2]$ (10)。其中5个为配位聚合物，3个为单核配合物。

第三章：分别采用邻苯二甲酸和对苯二甲酸为构建单元，设计并得到了两种一维链状配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{TA})(\text{N-MeIm})_2]$ (11) 和 $[\text{Zn}(\text{PHT})(\text{N-MeIm})_2]$ (12)，并对其热性能进行了研究。

第四章：利用1,10-邻菲罗啉作为配体，加入苯乙酸或邻苯二甲酸等其它配体、与金属盐反应后得到了3种配合物 $[\text{Cu}(\text{Phen})\cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{PA})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (13)、 $[\text{Cd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (14)、 $[\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (15)，并解析了配合物的单晶结构。

关键词：配位聚合物 咪唑衍生物 双金属硫氰酸盐 硫氰根桥联 羧酸桥联 晶体结构

The Studies for the Synthesis, Crystal and Properties of Coordination Polymers based on imidazole and its derivatives

Abstract

Coordination polymer, that is coordination complexes with extended structure self-assembled through metal ions and organic ligands, is regarded the most promising functional materials currently and has been an active area in inorganic and materials chemistry due to its interesting potential application in optics, electronic, magnetic and catalytic ect fields. Herein, using hydrothermal and solvothermal etc. syntheses methods, we report the self-assembly and characterization of nine novel one-, two- and three-dimensional coordination polymers and six monomers with imidazole and its deriveatives as neutral ligands. Their single crystal structures have been determined using X-ray diffracton methods.

Chapter I: A survey on the hot spot of coordination polymers, is concisely presented, as well as scientific significance and the results in this dissertation. Moreover, we introduced the synthesis methods of imidazole and its derivatives, as well as the synthesis and applications of coordination complexes.

Chapter II: Two heteronuclear coordination polymers $[\text{Cu}(\text{Me-Im})_3\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (1) and $[\text{Mn}(\text{Im})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (2) are designed and synthesized by the reaction of $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ anion with $\text{Mn}(\text{Im})_6^{2+}$ and $\text{Cu}(\text{N-MeIm})_6^{2+}$ cation; five mononuclear coordination polymers including $[\text{Cd}(\text{Im})_2(\text{SCN})_2]$ (3)、 $[\text{Cd}(\text{N-MeIm})_2(\text{SCN})_2]$ (4)、 $[\text{Cu}(\text{Im})_2(\text{SCN})_2]$ (5)、 $[\text{Cu}(\text{N-MeIm})_2(\text{SCN})_2]$ (6) and $[\text{Cu}(\text{N-EIm})_3(\text{SCN})_2]$ (10) and three monomers including $[\text{Cd}(\text{N-VIm})_4(\text{SCN})_2]$ (7)、 $[\text{Ni}(\text{N-VIm})_4(\text{SCN})_2]$ (8) and $[\text{Mn}(\text{N-VIm})_4(\text{SCN})_2]$ (9) have been synthesized from SCN^- and transition metals with the presence of neutral ligands. Their single crystal structures have been determined using X-ray diffracton methods.

Chapter III: Two 1-D coordinatin polymers $[\text{Cu}(\text{TA})(\text{N-MeIm})_2]$ (11) and $[\text{Zn}(\text{PHT})$

(N-MeIm)₂] (12) are synthesized by the using of phthalic acid and terephthalic acid. Moreover, their TG/DTG properties were discussed.

Chapter IV: Three complexes includeing [Cu(Phen)·2H₂O](PA)·3H₂O (13)、 [Cd(Phen)₂Cl₂]₂·0.5H₂O (14) and [Zn(C₈H₄O₄)(Phen)(H₂O)₃].H₂O (15) are designed and formed from Phenylacetic acid or phthalic acid with the presence of neutral ligand Phenanthroline, their crystal structures and thermal properties are also presented.

KEY WORDS: coordination polymers imidazole derivateives bimetallic thiocyanate thiocyanato-bridged carboxylic-bridged crystal structure

文中采用的符号说明

符号	全称
Im	Imidazole
Me-Im	N-methylimidazole
2-Melm	2-methylimidazole
N-EIm	N-Ethylimidazole
N-VIm	N-Vinylimidazole
TA	Terephthalic acid dianion
PHT	Phthalic acid dianion
PA	Phenylacetic acid
Phen	Phenanthroline

声 明

独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢中所罗列的内容以外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人已用于其他学位申请的论文或成果。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

申请学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

本人签名：



日期：

2007年6月10日

关于论文使用授权的说明

本学位论文作者完全了解有关青岛科技大学保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权学校可以将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、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人离校后发表或使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，署名单位仍然为青岛科技大学。(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

本学位论文属于：

保密 ，在 年解密后适用于本声明。

不保密 。

(请在以上方框内打“√”)

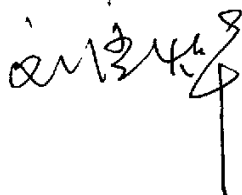
本人签名：



日期：

2007年6月10日

导师签名：



日期：

2007年6月10日

实验原料

实验过程中所用的主要原料见下表

主要原材料 Chief raw materials		
原材料名称	规格/牌号	生产厂家
咪唑	分析纯	天津市博迪化工有限公司
N-甲基咪唑	L08786	A Johnson Mathey Company
N-乙基咪唑	L13316	A Johnson Mathey Company
N-乙烯基咪唑	L16174	A Johnson Mathey Company
苯乙酸	HGB3444-62	上海精化科技研究所
1,10-邻菲罗啉	分析纯	天津市博迪化工有限公司
NH ₄ SCN	分析纯	天津市博迪化工有限公司
Hg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	分析纯	天津市博迪化工有限公司
CdCl ₂ ·2.5H ₂ O	分析纯	莱阳经济开发区精细化工厂
CuCl ₂ ·2H ₂ O	分析纯	天津大茂化学仪器供应站
MnCl ₂ ·4H ₂ O	分析纯	天津市博迪化工有限公司
CuSO ₄ ·5H ₂ O	分析纯	天津市博迪化工有限公司
NiSO ₄ ·6H ₂ O	分析纯	中国埃彼化学试剂有限公司
KSCN	分析纯	莱阳经济开发区精细化工厂
NaOH	分析纯	莱阳双双化工有限公司
乙醇	分析纯	烟台三和化学试剂有限公司
甲醇	分析纯	烟台三和化学试剂有限公司
丙酮	分析纯	烟台三和化学试剂有限公司
乙酸乙酯	分析纯	烟台三和化学试剂有限公司
蒸馏水		市售

测试仪器和方法

1、元素分析

Perkin-Elmer 240 C 型元素分析仪, Jarrell-Ash 1100+2000 电感耦合等离子直读光谱仪(ICP)。

2、红外光谱

Nicolet FT-1703X 红外光谱仪(KBr 压片)。

3、紫外光谱

Cary 50 probe 紫外-可见分光光度计。

4、热重

SDT 2980 热重分析仪, 工作气氛, 氮气。

5、电化学

CHI 832 电化学分析仪, 三电极系统: 工作电极为直径 3 mm 的 GC 电极(玻碳电极), 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂丝电极。本论文所用试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

6、晶体结构测定

SiemensP4 X 射线四圆衍射仪(中国科学院成都有机化学研究所)

Bruker SMART 1000 CCD 面探衍射仪(南京大学配位化学国家重点实验室)

1 前言

1.1 选题背景和研究意义

自1893年Werner创立配位化学以来,配合物的研究一直是无机化学领域中最活跃的领域之一。1951年,二茂铁的合成及夹心型化合物的研究使Wilkinson和Fisher获得了1973年的诺贝尔奖;1953年,Ziegler-Natta催化剂的发现使配位化学开始被厂泛应用到了石油工业;1965年分子氮金属化合物的合成使人类梦想的大气固氮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;六十年代中期Bailar Jr.提出配位聚合物的概念;1984年分子氢配合物的合成揭示了只含 σ -键的分子也可形成配合物的现象,提出了新的 σ -键理论;1987年Cram, Lehn和Pedersen在超分子化学方面的成就,及1992年Marcus揭示的电子传递过程等等,都对配位化学的进一步发展作出了不可磨灭的贡献。近十多年来,在以上述为代表的开创性成就的基础上,配位化学在其合成、结构、性质和理论方面取得了一系列进展^[1]。其中,配位聚合物是金属离子和有机配体通过自组装而形成的无限结构的配位化合物。由于它在光、电、磁、催化等领域具有诱人的应用前景,被认为是当前最有潜在能力的功能材料,已成为无机化学和材料化学领域的研究热点之一^[2-8]。

上个世纪六十年代中期Bailar Jr.首先提出配位聚合物的概念,1976年,Björk和Cassel报道了第一个具有无限链状结构的亚砷配合物 $\text{AgClO}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ ^[9]。1989年澳大利亚的Robson教授通过 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4] \cdot \text{BF}_4$ 和4,4',4'',4'''-4-氰基苯基甲烷在硝基甲烷中反应得到三维棒状配位聚合物^[10],促进了配位聚合物的蓬勃发展。同时,国外有不少著名的学者如法国的Lehn^[11-14]、Kahn^[15]、美国Stang^[16-20]、Yaghi^[21-23]、Li^[24]、Lee^[25]、澳州Robson^[10]、日本Fujita^[26-28]、韩国Jung^[29]等研究组在各自不同领域开展了研究。目前人们对于配位聚合物的研究兴趣主要集中于二方面。一方面,配位聚合物是金属离子和有机配体形成的具有无限结构的配位化合物。它不同于Si-O类的有机聚合物,配位聚合物的分子中既保持了有机分子的特性,又兼有无机金属的特性,因此在非线性光学、介晶性、可塑的机械性、磁性(长程磁序,自旋转换特性)、发光材料、半导体及超导,催化、分子识别、分子筛、多孔材料(包括分子吸附和离子交换)、低维固体材料及传感器等方面具有诱人的应用前景^[30-42]。被认为是很有发展前景的材料(promising materials)。另一方面,人们对配位聚合物的兴趣则在于其迷人的拓扑结构。十几年来,各国科学家所合成的配位聚合物展示了极为丰富多彩的

立体构型，图 1-1 所示的结构类型多有报道：一维(直线链 a、Z 字形

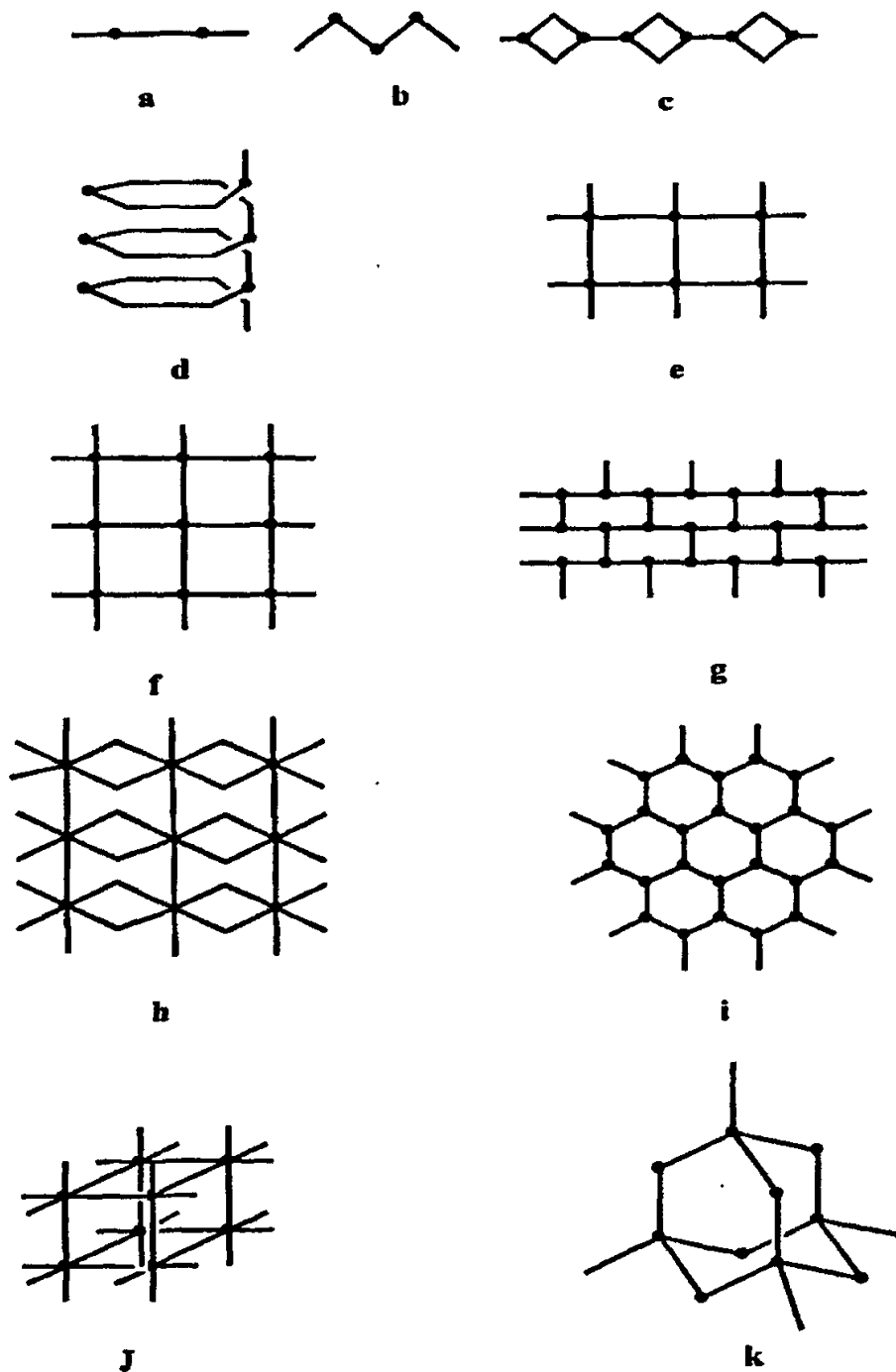


图1-1 常见配位聚合物的11种构型

Fig. 1-1 Eleven typical configurations of coordination polymer

链 b、间隔环链 c、螺旋链 d、梯子型、铁轨型 e、索烃结构等)；二维(方格型 f、棱

形、双环型 h、砖墙型 g 或蜂巢网 i 型等)非穿插和穿插网络结构; 三维: (八面体型 j、金刚石型 k)结构等等, 对此类具有特殊结构和性能的化合物的研究, 必将推动理论结构化学和特殊功能材料的发展。

含咪唑基配体的配位聚合物, 不但具有独特的光学性质、磁性、催化和生物活性, 而且具备配合物和复合高分子的特点, 在应用新材料、分子识别和超分子自组装等方面有广阔的应用前景。如组氨酸中的咪唑普遍存在于所有具有铜活性点类型的配体, 通过组氨酸的咪唑桥连作用, 形成具有重要生物功能的过氧化物歧化酶(SOD), 因此咪唑及其衍生物是模拟 SOD 活性中心组氨酸残基结构的较好的配体^[43-46]。咪唑配体的铜配合物也可作为血蓝蛋白、质体蓝素铜蛋白的活性点模型。作为含锌酶模型的各种咪唑配体的锌配合物也已进行了广泛而深入的研究^[47-51]。近十几年, 对过渡金属与咪唑基配体形成的多维网状配合物的研究一直受到广泛关注。因为咪唑基配体本身具有优良的配位及桥联特性, 它与金属在自组装过程中能形成各种空间结构的配合物。此外, 由柔性的烷基链连接的配体的咪唑环能绕其间的碳碳单键任意旋转, 从而更增添了其桥联配合物空间结构的多样性, 这些网格结构大多具有较大的孔洞、孔穴或管道, 从而使得配合物具有一定的分子识别能力, 能笼合一些体积大的有机分子作为客体分子, 表现出特殊的包合现象。这种现象可用于物质的分离提纯、催化及离子交换。另外, 一些配合物因具有特殊的磁学性质而可用作特殊磁性材料。为了对作为桥连配体的含咪唑基配体在形成超分子配合物过程中的影响进行研究, 一些含咪唑基配体的配位聚合物已经合成, 并对金属离子的配位几何构型、配体的性质、反应的条件及 $\pi \dots \pi$ 相互作用对超分子结构、构型和结构中隔离桥的影响进行了研究。

虽然含咪唑配位聚合物已经获得了一系列新颖的、自然界未曾发现的结构, 并且探求了其在类沸石行为、催化、磁性、非线性光学、传感器、发光及纳米材料等诸多领域的潜在应用, 但是仍有许多方面需要进一步深入研究:

第一: 一些配位聚合物具有类沸石性质, 但要真正达到实用水平, 显然它要具备独特的选择性, 如定向吸附、分离手性分子等; 稳定并具有可以重复使用的性质; 低廉的成本或可接受的市场价格。

第二: 催化性质方面, 最具代表性的例子是催化结构。这类研究目前虽然很少见到, 但是可以设想利用独特的结构框架去催化不同的反应, 因此具备诱人的应用前景。

第三: 众多的应用性研究, 如非线性光学材料、传感器、热分解配位聚合物得到纳米材料等都极具可能性。

第四: 如何去选择配体和金属以控制反应, 最终组装成目标结构。虽然要达到这一理想目标会遇到重重困难, 但可以通过控制一些反应条件(值、温度、反应比例、

浓度等)对简单的反应模型加以控制,最终推广至复杂体系。

第五:目前研究最多的配位聚合物构建单元有硫氰根或异硫氰根、多元羧酸、叠氮、氰根及联吡啶等。由于这些构建单元配位方式极为复杂,条件的改变对结构的影响十分明显。尽管近年来一维、二维和三维配位聚合物的研究已取得了长足进展。但目前还没有完善的理论来指导配合物的设计合成。有关构效关系研究表明,改变有机配体的构型,调节配合物的基本骨架,甚至改变溶液的pH值、抗衡离子以及溶剂都可能调控维数。然而如何通过这些方法来合成预期的理想配位聚合物的仍是合成化学、结构化学和功能配位化学研究面临的热点和难点之一。这些不确定性的存在导致了对具有新型拓扑或配位方式的配位聚合物研究的不断升温。本文文中,我们主要以咪唑及其衍生物为研究对象,以硫氰根或异硫氰根、多元羧酸等为配位聚合物构建单元,合成所需配位聚合物。

总之,配位聚合物研究的强大生命力在于它是把有机分子配体的形状及其不同能力的配位原子和不同配位环境的金属离子综合考虑的领域,是无机、有机、固态、材料化学的交叉科学。

在构建咪唑衍生物配位聚合物的过程中,我们采用邻菲罗啉做为中性配体,合成了一些配合物,并得到了其中三个配合的单晶结构。(详见第四章)

1.2 咪唑及其衍生物的合成

1.2.1 咪唑的合成

咪唑的工业制法可用乙二胺或丙二胺与丙腈或乙腈进行缩合,在300℃用Pd、Pt为催化剂或在400-500℃用 Al_2O_3/ZnO 为催化剂气相反应脱水而得。另有四种制备方法,收率也较高。

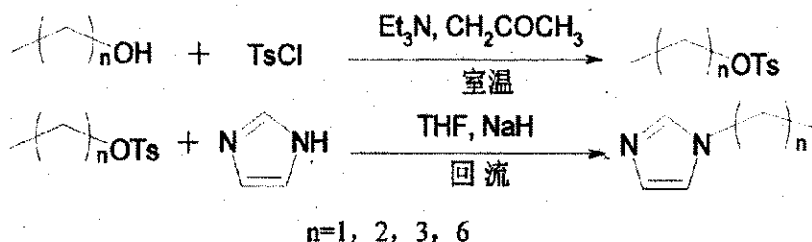
1. 改良的Debus法:即在90℃下一定浓度的乙二醛、甲醛、氨水按1:1:2.5配比反应制得纯度较高的咪唑,且收率较高(87%以上)。

2. 气相催化法:即2mol甲酰胺、1mol己二胺、30mol氢的气相混合物通过100℃的氧化铝催化剂层,处理后得到工业规格的咪唑。

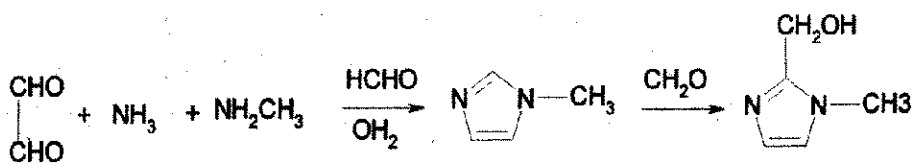
3. 以酒石酸为原料:即将粉末状酒石酸与浓硝酸搅拌,慢慢加入浓硫酸,反应温度维持在38℃,得酒石酸二硝酸酯,再与氢氧化铵、甲醛反应,经中间物二羰基丁二酸转为咪唑-4,5-二羧酸,脱羟后可得到咪唑。

R= Ethyl, Butyl, Octyl, Tetradecyl, Benzyl

方法二: 由于在方法一的条件下长链卤代烃与咪唑反应速度较慢(通常需两天以上), 且目标产物产率较低(小于20%), 如下式所示^[57], 可用廉价的醇替代卤代烃, 先由醇与对甲苯磺酰氯反应生成对甲苯磺酸酯, 再由对甲苯磺酸酯与咪唑反应生成目标产物, 此方法反应条件温和、反应时间短, 且产率较高(80-99%)。



此外, 李珺用如下方法合成1-甲基咪唑、1-甲基-2-羟甲基咪唑^[58]。



1.3 咪唑及其衍生物配合物的应用

咪唑及其衍生物配体在构筑具有特殊的拓扑学结构、优美的几何造型、奇特而有趣的性质和新型的超分子框架等方面有广阔的应用前景^[59], 其配合物在生物功能模拟和新型材料开发等方面有重要的价值, 相关的研究也越来越受到人们的重视。

1.3.1 有机光电领域

近年来, 有机非线性光学(NLO)材料的研究日益活跃, 这种材料要有大的非线性光学响应, 且要满足器件化对其透明性、热稳定性、化学稳定性和可加工性等方面的要求。咪唑属芳香化合物, 裂解温度可达到590℃, 其衍生物裂解温度易达到工作温度和加工温度的要求; 且丰富的吸收谱线使它的许多配合物具有优良的光学性质, 杂原子的引入也有利于透明性和光学非线性性能比优化^[60]。将它们用于合成有机非线性光学材料具有超快响应速度、低介电常数、高光损伤闭值、可加工性能好、相对较大的非线性光学响应及成本低廉等优点。

咪唑及其衍生物在光致变色、电致发光、激光染料等方面的应用也是目前的研究热点。其金属配合物兼具有有机物的高荧光量子效率和无机物的稳定性好的优点,

有良好的光致发光和电致发光性能^[61,62],被认为是最有应用前景的发光材料。其中光致变色配合物被广泛用于图象显示、光信息存储、摄影模板和光控开关领域;电致发光金属配合物要求金属配位数饱和,以达到良好的稳定性,如合成一系列取代红荧烯的咪唑衍生物,可提高客体发光体的发光效率和发光颜色的选择范围^[63]。

1.3.2 精细化工领域

随着专用精细化学品和石油、天然气工业的发展,金属有机配位催化开始受到人们的广泛重视^[64]。咪唑及其衍生物的配合物可作为有效的催化剂,如CuCl与1,10-菲咯啉(Phen)、N-甲基咪唑(NMI)形成的配合物对甲醇/乙醇氧化羰化一步合成碳酸甲乙酯(MEC)反应有良好的催化活性^[65];陈丽^[57]首次使用N-烷基咪唑-铜(I)配合物作为催化剂来氧化偶联合成联二萘酚及其衍生物,达到很好的催化效果;咪唑及其衍生物还可作为环氧树脂的固化(促进)剂^[66],目前国内咪唑类固化剂产品主要是2-甲基咪唑与单官能团氧化物的加成产物,具有固化速度快、固化产物机械性能优良、热变形温度较高等优点,在电子工业中得到重要应用(CCL、EMC、SMT用胶粘剂及阻焊剂等^[63]);咪唑化合物与金属铜具有很好的配位反应活性,能瞬间吸附在铜表面生成致密的防氧化、抗腐蚀薄膜,故成为一类优良的金属表面处理剂,是制造高精密微型计算机的优良化学材料^[67]。

咪唑及其衍生物在染料、电解质、特种洗涤剂、羊毛防蛀剂、饮料添加剂及炸药控制剂等方面也有广泛应用,成为一种重要的精细化工材料^[63]。

1.3.3 生物医药领域

自从60年代发现N-取代咪唑化合物的杀菌活性以来,对植物的原真菌防治达到了新的水平,这类具有生物活性的咪唑类杀菌剂在涂料、合成树脂、金属制品、家用电器等领域有较高的应用价值。如高氯酸二氯合(5,7,7,12,14,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环-4,11-二烯)钴(III)与咪唑发生配位反应,该配合物对耐青霉素金黄色葡萄球菌有抑制作用^[68]。随着人们对这类化合物的深入研究和开发,其生物活性已不再限于对植物的杀菌活性,还用于生物制药等领域^[69](如止痛剂、抗癌剂、抗痉挛剂、抗血小板聚集等^[70]),许多临床药物如咪康唑、替硝唑、氟康唑都含有咪唑环^[63-71]。

近年来,利用过渡金属配合物模拟金属蛋白酶的活性中心,从而制造仿生制品已越来越受到重视^[72,73]。咪唑享有“生物催化剂”、“生物配体”之美誉,其特异的质子授受性能、共扼酸碱、亲核活性和选择络合性能,是现有文献报道的仿酶模型物中常用的吡啶、吡唑、胺类及亚胺类等难于代替的^[74-76]。作为某些氨基酸上的重要官能基团,咪唑可与金属离子通过配位作用直接结合形成金属酶^[77],这些金属酶实

实际上是一种生物催化剂,使生物体内一系列复杂的化学反应在常温、常压、中性介质等温和条件下顺利完成,在合成体系内引入咪唑还能改善其水溶性^[75];组氨酸中的咪唑普遍存在于所有具有铜活性点类型的配体中,咪唑配体的铜配合物可作为血蓝蛋白、质体蓝素铜蛋白的活性点模型^[78,79]。咪唑自身作为桥连配体可与金属离子组装出多种空间拓扑结构的聚合物,具有分子量小、稳定性高、半衰期长及脂溶性好的特点,且因咪唑桥具有很强的传递金属间磁交换能力而具有较好的磁性质;并具有超氧化物歧化酶(SOD)的生物活性^[80],对超氧阴离子自由基有较好的歧化能力,使细胞免受O₂^{•-}的氧化损伤^[81,82],具有抗辐射损伤、预防衰老、防治肿瘤和癌症等作用,还可减少抗癌药物对细胞和心脏的毒副作用,在临床医学、预防医学和基础医学中颇受青睐^[83,84]。另外,通过自组装膜将超氧化物歧化酶模型化合物(MSOD)生物活性分子固定在电极表面,以制成各类生物传感器,有分子模型结构简单、稳定性高、寿命长、制作重复性好等优点^[85,86],在化学、生物、临床诊断及环境检测方面应用广泛。如Cu-Zn-SOD的结构见图1-2,每个Cu-Zn-SOD酶分子由2个亚基通过非共价键的疏水相互作用缔合成二聚体,Cu(II)与1个水分子和4个组氨酸残基的咪唑氮配位,呈现向三角双锥畸变的四方锥构型^[87],Zn(II)与3个组氨酸残基的咪唑氮和1个天门冬氨酸残基的羧基氧配位,呈畸变的四面体构型,其中His-61的咪唑环氮原子分别与Cu(II)和Zn(II)配位形成咪唑桥。一般认为Cu(II)是氧化还原的活性中心,在反应中起到电子转移的功能^[88,89]。令人感兴趣的是用铜取代锌而形成的四铜蛋白Cu₂Cu₂SOD仍具有催化活性^[90],其分子结构如图1-3所示。由于SOD结构及性质的复杂性和差异性,人工合成咪唑及其衍生物配体的单、双核配合物以模拟SOD的化学特性,在理论化学和生物化学领域都极具意义^[91]。

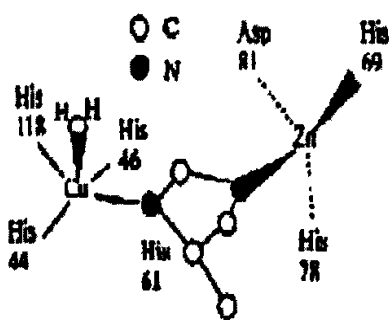


图1-2 Cu-Zn-SOD酶活性中心结构图
Fig. 1-2 The molecular structure of Cu-Zn-SOD

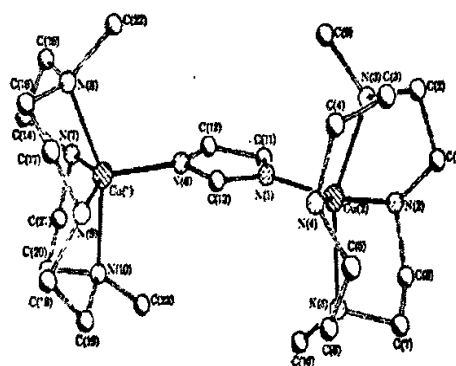


图1-3 [Cu₂(C₃H₃N₂)(C₁₀H₂₄N₄)₂]³⁺的分子结构图
Fig. 1-3 The molecular structure of [Cu₂(C₃H₃N₂)(C₁₀H₂₄N₄)₂]³⁺

咪唑及其衍生物的金属配合物小分子与DNA的作用研究也是化学和生物学热门

研究领域。咪唑在生物体系中为金属离子提供潜在联接点，氮原子与金属离子配位成键，形成金属生物分子的活性中心，该配合物能与DNA相互作用，可用于DNA结构探针、DNA分子光开关、DNA介导电子转移、DNA示踪试剂及DNA断裂试剂等研究^[92-94]。如徐华发现 $[\text{Mn}(\text{Im})_6](\text{teph}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与DNA能通过插入方式相互作用，并以 $[\text{Mn}(\text{Im})_6](\text{teph}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为杂交指示剂制备了DNA电化学传感器^[95]。咪唑及其衍生物的金属配合物小分子还具有抗肿瘤活性，对设计合成新的高效抗肿瘤药物有重要意义。1977年，Henriksson首次报道了二醋酸二咪唑合铜 $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{Im})_2]$ 配合物具有抗肿瘤作用；成为具有应用前景的低毒抗肿瘤药物，张芳合成了铜(II)-苏氨酸-咪唑混配配合物^[96]；咪唑镍配合物与DNA有很强的结合，也可作为高效抗肿瘤药物^[95]。

1.3.4 农业领域

稀土元素与氨基酸及咪唑配合物因特殊的结构引起了人们极大的兴趣^[97]。咪唑本身就具有杀菌抗炎能力，稀土与氨基酸、咪唑的三元配合物具有更高的生物活性，植物对稀土配合物的吸收量远大于稀土盐，有高效、低毒、低成本、对环境污染少、促进植物生长、抑制杂菌生长的作用^[98]，作为药肥合剂在农业上有广泛的应用；并具有抗肿瘤、抗凝血、抗癌及用作治疗烧伤、杀菌剂等功能，在医药上备受重视；且具有发光强、选择性好的特性，在发光激光材料创制、超痕量超微量生物活性物质荧光分析、荧光结构探针、荧光免疫分析等新兴领域得到广泛应用^[99,100]。

1.4 基于咪唑及其衍生物的配位聚合物

1.4.1 离子化咪唑形成的配位聚合物

咪唑 ($\text{N}^{\ominus}=\text{N}^{\oplus}$) 是一种含有两个氮原子的五杂环化合物，氮原子在离子化后便成为阴离子受体，可与金属形成配位键。且其中一个氮原子未成键的 SP^2 轨道上有一对孤对电子，可与质子(H^+)形成氢键^[101]。咪唑既可做单齿配体又可做双齿桥连配体，通过氮原子同金属离子间的配位键作用，形成单核配合物和多核配位聚合物。

咪唑失去一个质子后变成咪唑离子即为咪唑桥，与金属形成的聚合物多呈一维链状。如图1-4、1-5^[102]所示的咪唑银 $[\text{Ag}(\text{Im})]_n$ 晶系三维缠绕结构，在每条一维咪唑银链中每个银原子都与两个氮原子配位，咪唑环1,3位氮原子在几何结构上对环有一定的张力作用，使一维链出现稍微的螺旋。在咪唑银晶系中五个不等价的银原子中有四个与相邻链上的银原子间存在Ag-Ag弱的相互作用，使咪唑银呈现三维空间缠绕结构，也使其具有特殊的稳定性。

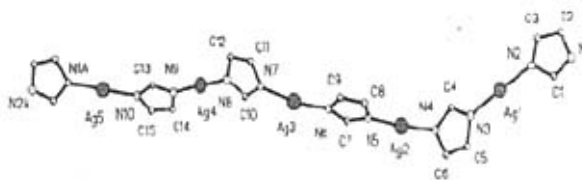


图1-4 $[Ag(Im)]_n$ 一维链中银原子配位环境 (为明确起见, 氢原子被略去)

Fig. 1-4 The coordination environment of $[Ag(Im)]_n$ (Hydrogen omitted for clarity)

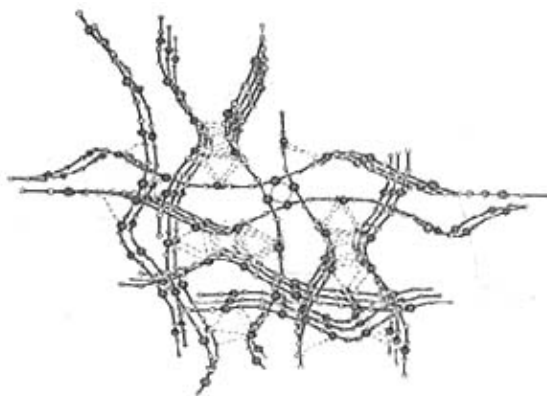


图1-5 咪唑银晶系一维链晶胞堆积图

Fig. 1-5 The packing arrangement of $[Ag(Im)]_n$

实际上, 咪唑作为桥连配体与金属离子可组装出多种空间拓扑结构的聚合物。1960年, Jarvis等报道了咪唑桥连Cu(II)的配位聚合物 $[Cu(Im)_2]_n$ 。Norberto系统报道了4种不同结构的聚合物 $[Cu(Im)_2]_n$, 其中三种聚合物晶体结构如图1-6。他还合成咪唑桥连Ni(II)、Hg(I)、Pd(II)和Pt(II)的多种结构的配位聚合物^[103]。

2002年游效曾合成了多种不同空间构型的由咪唑桥连过渡金属的配位聚合物。如三维沸石型的咪唑桥连聚合物 $[Co_5(Im)_{10} \cdot 2MB]_n$ 具有多孔结构(图1-7), 是一种优良的大分子反应催化剂。后又报道五种不同空间结构的咪唑桥连钴聚合物, 它们具有类似金刚烷的空间结构, 中心金属离子钴与四个咪唑配位, 形成正四面体空间构型(图1-8)。2003年, Martell^[75]发表由咪唑桥联的双核Cu(II)大环配合聚合物; 2004年田云起报道第一个咪唑桥连Cu(I)的二维网状聚合物 $[Cu(Im)]_n$ (图1-9), 铜离子与咪唑桥反式配位形成一维链, 每两条相互垂直的链通过Cu(I)Cu(I)相互作用连接成二维网状构型。后报道了第一个咪唑桥连Co(II)和Cu(I)的异核配位聚合物 $[CoCu_2(Im)_4]_n$ (图1-10)^[103], 该配位聚合物为栅格形, 钴离子和四个咪唑配位形成正四面体空间构型, 亚铜离子和咪唑的另一个N配位, 呈直线配位构型。

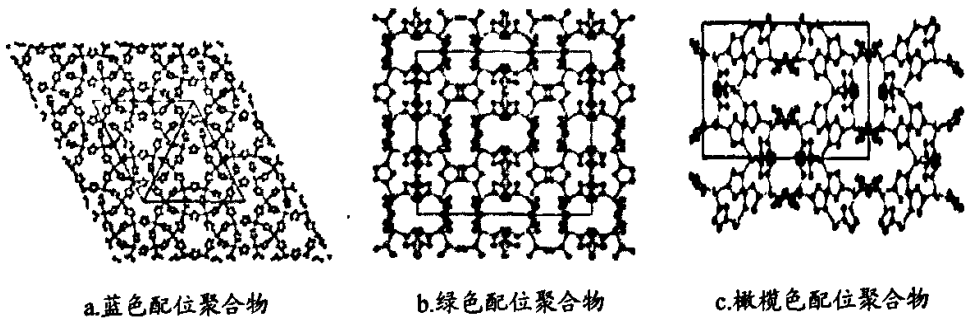


图1-6 不同结构配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{lm})_2]_n$ 晶体结构
Fig. 1-6 The various crystal structure of $[\text{Cu}(\text{lm})_2]_n$

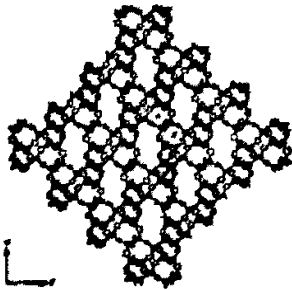


图1-7 $[\text{Co}_5(\text{lm})_{10} \cdot 2\text{MB}]_n$ 的沸石型结构
Fig. 1-7 The zeolite structure of $[\text{Co}_5(\text{lm})_{10} \cdot 2\text{MB}]_n$

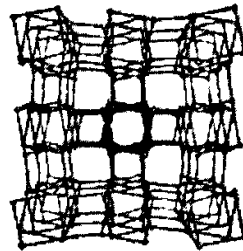


图1-8 $[\text{Co}(\text{lm}_2)]_n$ 的三维网状结构
Fig. 1-8 The 3-D framework of $[\text{Co}(\text{lm}_2)]_n$

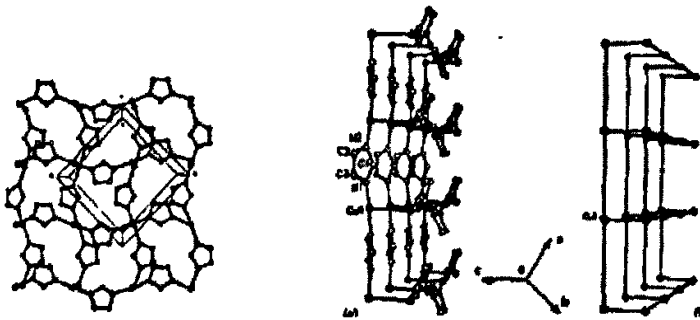


图1-9 $[\text{Cu}(\text{lm})]_n$ 的二维网状结构
Fig. 1-9 The 2-D framework of $[\text{Cu}(\text{lm})]_n$

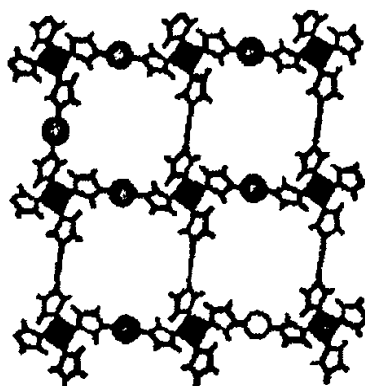
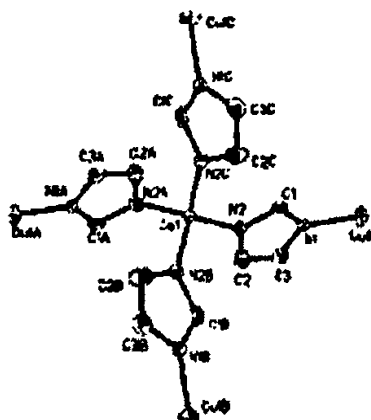


图1-10 $[\text{CoCu}_2(\text{Im})_4]_n$ 的分子结构和二维平面结构

Fig. 1-10 The molecular structure and 2-D framework of $[\text{CoCu}_2(\text{Im})_4]_n$

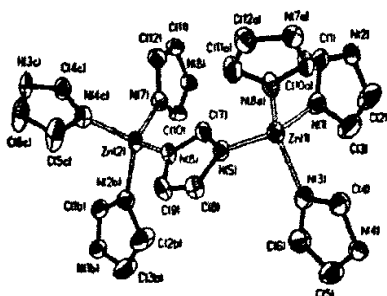


图1-11 $[\text{Zn}(\text{Im})_2]_n$ 的配位结构

Fig. 1-11 The coordination structure of $[\text{Zn}(\text{Im})_2]_n$

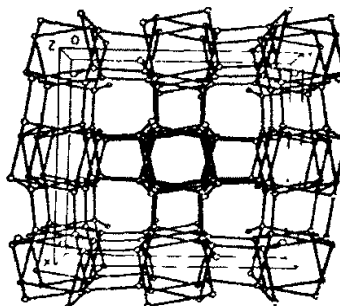


图1-12 $[\text{Zn}(\text{Im})_2]_n$ 的三维结构

Fig. 1-12 The 3-D structure of $[\text{Zn}(\text{Im})_2]_n$

此外, 黄晓春合成了一种多聚咪唑锌的配合物, 如图1-11, 配合物晶体中每个 $\text{Zn}(\text{II})$ 原子与四个脱氢的咪唑氮原子配位形成四面体配位结构。每个脱氢的咪唑配体起到 μ_2 桥的作用, 连接一对相邻 $\text{Zn}(\text{II})$ 原子成为三维网状结构, 并形成一个沿 c 轴延伸的洞状结构(图1-12)^[104]。

1.4.2 咪唑及其衍生物形成的配位聚合物

2002年, Jerzy^[105]报道了一维链状硫氰酸根桥连含咪唑的钴和镍的配位聚合物 $\{\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{Him})_2\}_n$ (1)和 $\{\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Him})_2\}_n$ (2)(图1-13), 是首次报道的具有铁磁性的通过硫氰酸根双桥连含咪唑的钴和镍的配位聚合物。

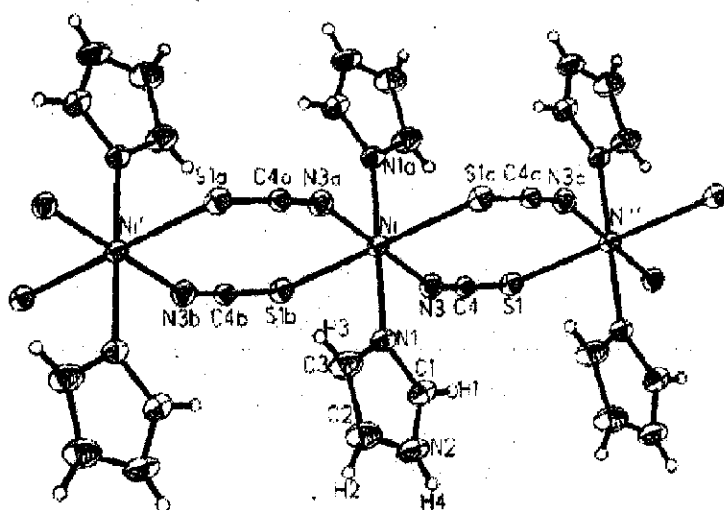


图 1-13 $\{Ni(NCS)_2(Him)_2\}_n$ 的分子结构

Fig. 1-13 The molecular structure of $\{Ni(NCS)_2(Him)_2\}_n$

烷基桥连的咪唑配体(图 1-14)有优良的桥连配位特性,咪唑环能绕柔性的烷基链任意旋转,因此,桥连配合物的空间结构呈现了多样性。而且这些网格结构大多具有较大的孔洞、孔穴或管道,因此具有分子识别能力和特殊的催化性能。这类配位聚合物也是研究的热点之一。

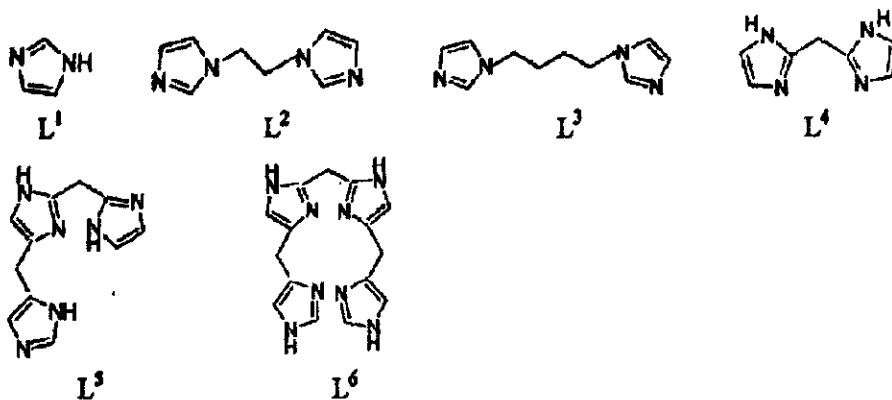


图 1-14 几种典型烷基桥连咪唑配体

Fig. 1-14 several typical alkyl imidazole ligands

几种典型的烷基桥连咪唑配体如图 1-14 所示。1997 年, Tadao Kamikawa^[106]等报道了 L^2 作为双齿配体与 $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 反应,生成由 L^2 桥连的 5 配位 $Cu(II)$ 离子的三维网状配合物 $[CuL^2_{2.5}](ClO_4)_2 \cdot 2MeOH$ (图 1-15),配合物中 $Cu(II)$ 离子的空间配位构型为变形的四角锥。是首次报道 $Cu(II)$ 离子与咪唑 5 配位的三维聚合物。Ballester 等将配体 L^3 同 $Mn(II)$ 反应生成两种不同结构的配合物^[107] $[MnL^3_2X_2]_n$ ($X=Cl$,

Br, NO₃, NCS)和(MnL³)_n(ClO₄)_{2n}(图 1-16)。在 MnL³X₂ 中, 锰原子同 4 个配体 L³ 的 4 个咪唑氮和 2 个 X 配位, 呈畸变的八面体构型, 通过配体 L³ 连接 2 个锰原子形成 44 员环, 最后生成二维配位聚合物(图 1-17), 层与层间通过 Mn-Mn 相互作用、π...π 作用及氢键作用而堆积成三维聚合物。而在 MnL³(ClO₄)₂ 中, 每个锰原子与来自 6

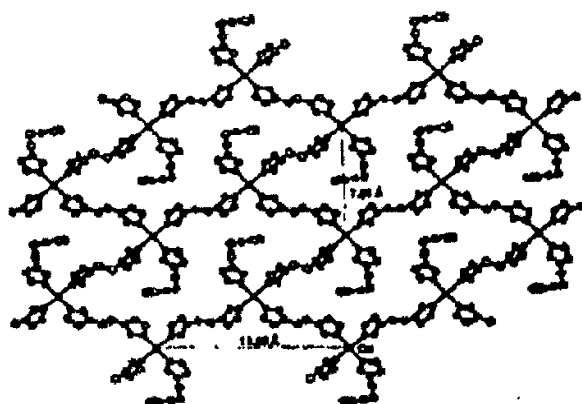


图 1-15 配合物 {[CuL_{2.5}]²⁺}_∞ 沿 ab 面的二维网状结构

Fig. 1-15 Two-dimensional net structure along the ab plan of {[CuL_{2.5}]²⁺}

个配体 L³ 的 6 个氮原子配位, 锰原子间通过配体 L³ 桥连作用形成链之间相互贯穿的三维网状结构。

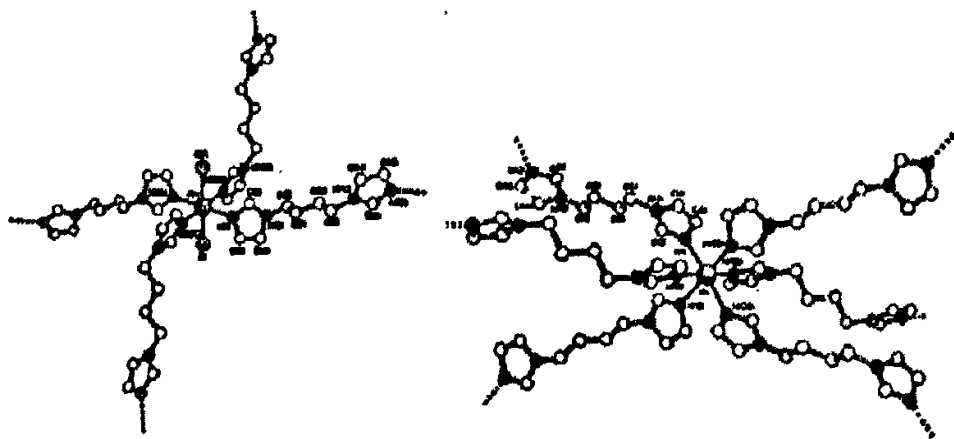


图 1-16 (MnL³)_n 和 (MnL³)_n(ClO₄)_{2n} 中 Mn(II) 的空间配位构型

Fig. 1-16 The molecular geometry of (MnL₃)_n and (MnL₃)_n(ClO₄)_{2n}

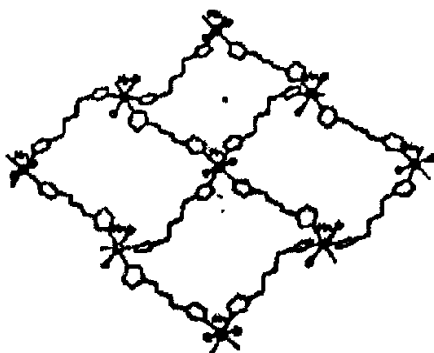


图 1-17 配合物 $\{MnL^3_2X_2\}_n$ 的二维网状结构

Fig. 1-17 Two-dimensional net structure of $\{MnL^3_2X_2\}_n$

东北师范大学的马建方通过在溶剂中分子自组装的方法合成了多种结构的 L^3 桥连配位聚合物^[108,109]。2000年他在Dalton上报道了三种聚合物 $[ZnL^3_{1.5}(H_2O)(SO_4)] \cdot 6H_2O$ (1), $ZnL^3_{1.5}(H_2O)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (2) 和 $[CdL^3_{1.5}(H_2O)_2(SO_4)] \cdot 4H_2O$ (3)。其中在(1)和(2)中Zn(II)为罕见的5配位三角双锥构型(图1-18); 在(3)中 L^3 同Cd(II)原子形成常见的6配位的八面体配合物^[109]。这三类配位聚合物中, 通过双齿配体 L^3 的桥连作用, 形成超大型的66元环边共享六边形, 每个配合物均是由包含6个金属离子和6个配体 L^3 的最小六角环组成, 每个角一个金属离子, 每个边一个连接二个金属离子的 L^3 配体。聚合物(1)的二维网以对称方式通过倾斜方式贯穿, 同层形成相互锁定的三维网状结构, 而其他二种配合物的网以平行的方式堆叠, 构筑了具有通道结构的框架。

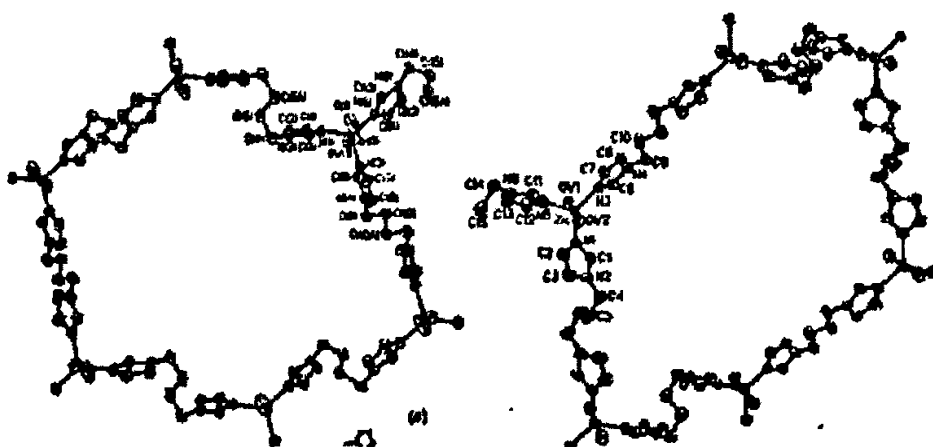


图 1-18 配合物1和2的环状结构

Fig. 1-18 The ring structure of complexes 1 and 2

2003年马建方在 *Inorg. Chem.* 上报道了一种多孔三维超分子配位聚合物 $\{[\text{Cu}(\text{L}^3)(\text{L})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}\}_n$ (L为间苯二甲酸), 是含咪唑基双齿配体与其他配体混合桥连的典型化合物^[110]。该配合物单晶是通过挥发其氨溶液的方法得到的。配合物中心金属Cu(II)原子配位构型为畸变的四方锥(图1-19), 两个配体L³的两个咪唑N原子和两个邻苯二甲酸的两个O原子与Cu(II)在同一平面上配位, 一个水分子位于锥顶参与配位, 每个L³和邻苯二甲酸桥连两个Cu(II)形成了I和II两种结构的76元环(图1-20), 环中包含八个Cu(II)和四个L³及四个邻苯二甲酸。环相互交叉形成三维超分子聚合物, 在该聚合物中有许多孔和通道, 主要被客体水分子占据。

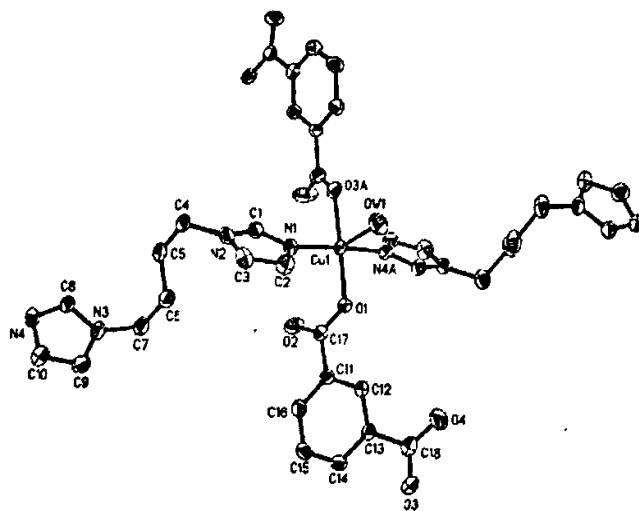


图1-19 聚合物 $\{[\text{Cu}(\text{L}^3)(\text{L})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}\}_n$ 的晶体结构

Fig. 1-19 The molecular structure of $\{[\text{Cu}(\text{L}^3)(\text{L})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}\}_n$

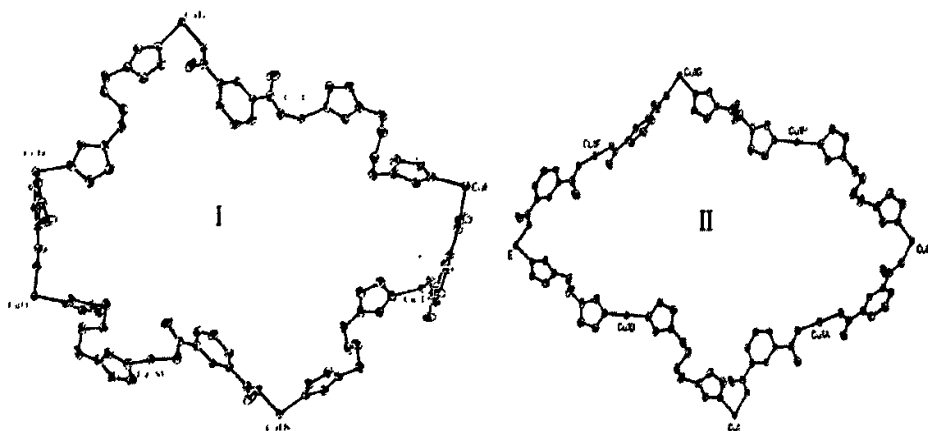


图1-20 聚合物 $\{[\text{Cu}(\text{L}^3)(\text{L})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}\}_n$ 的两种环状结构

Fig. 1-20 Two ring structures of $\{[\text{Cu}(\text{L}^3)(\text{L})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}\}_n$

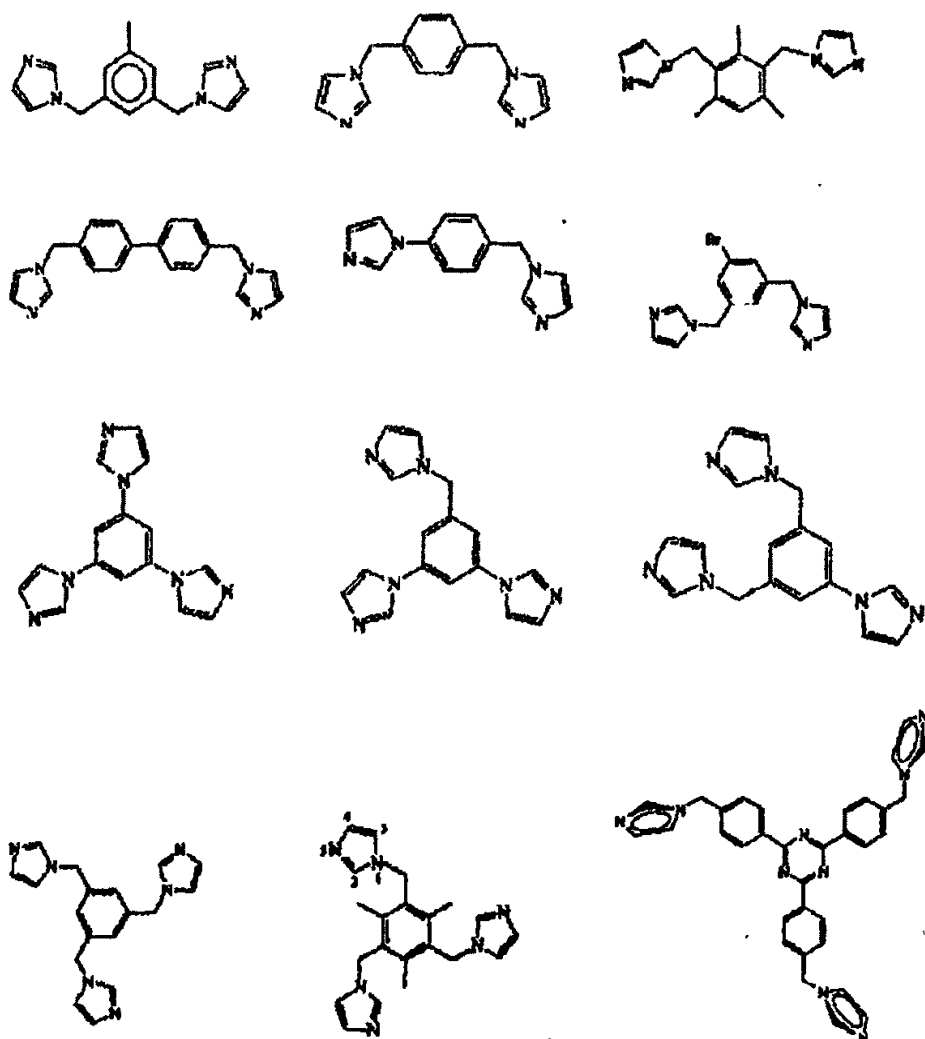


图1-21 几种典型含苯环的咪唑配体

Fig. 1-21 several typical ligands containing phenyl rings

另一种常用的咪唑配体为含苯环的咪唑配体，如图 1-21 所示，该类配体是通过柔性的烷基链将咪唑连在苯环上形成的多齿配体。它们与各类金属盐反应在不同的条件下可组装出具有多种空间构型一维、二维和三维的配位聚合物^[115]。该类聚合物大都有大的孔洞，具有高效和高选择性的催化性能。

1997 年，Robson^[111]等人报道了利用具有 d_{10} 构型的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $AgNO_3$ 与配体 L^8 [1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene] 反应，得到二种结构完全不同的无限多聚轮烷网 $Ag_2(L^8)_3(NO_3)_2$ 和 $[Zn(L^8)_2(NO_3)_2] \cdot 4.5H_2O$ (图 1-22)。在轮烷结构中， L^8 只作为连接二个金属离子的桥配体^[112]。而配体 L^8 与具有 d^5 构型的 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 的配位，生成无限的一维链状结构^[113]， L^8 不仅作为连接二个金属离子的桥配体，

而且还可作为端基配体。

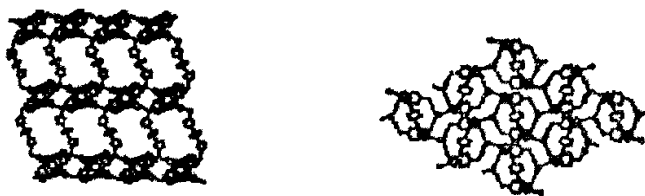


图 1-22 $\text{Ag}_2(\text{bix})_3(\text{NO}_3)_2$ 和 $[\text{Zn}(\text{bix})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 的多聚轮烷网

Fig. 1-22 polyrotaxane net of $\text{Ag}_2(\text{bix})_3(\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Zn}(\text{bix})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

中山大学的康北笙^[114]用双齿配体 L^9 分别与 AgPF_6 , $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})]\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在适当的溶剂中通过分子子组装反应合成了不同空间构型的配位聚合物。(1) $[\text{Ag}_2(\text{L}^9)_2(\text{PF}_6)_2] \cdot 2.2\text{CH}_3\text{CN}$ (图 1-23), 在配合物中, Ag 原子与两个配体 L^9 中的两个咪唑环呈线型配位, 还与一个水分子配位。同一个配体 L^9 上的两个咪唑环呈顺式构型与两个不同的 Ag 原子配位, 形成出两个配体 L^9 连接两个金属原子中心对称的长方形分子构型。分子间通过 $\pi \dots \pi$ 作用生成二维网状结构, 其中有大的空穴, 可以包裹 PF_6^- 离子和乙腈分子。(2) $[\text{Pd}_2\text{L}_4^9] \cdot 4\text{Cl}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (图 1-24), 配合物中, Pd 原子与四个配体 L^9 中的四个咪唑 N 配位呈变形的平面正方形构型(PdN_4)。同一个配体 L^9 上的两个咪唑环呈顺式构型与两个不同的 Pd 原子配位, 形成两金属四配体的笼状结构。在笼内可容纳两个 Cl^- 离子和一个 H_2O 分子。相邻的分子间通过苯环间的 $\pi \dots \pi$ 作用生成一维链。(3) $[\text{ZnL}^9(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})](\text{OH})$ (图 1-25), 配合物中, Zn 原子与两个配体 L^9 中的两个咪唑 N 及两个分别来自乙腈和乙醇分子的 O 原子配位形成变形四面体构型(ZnN_2O_2), 每个配体 L^9 上的两个咪唑环呈顺式构型连接两个 Zn 原子, 形成一维锯齿形链, 两条相邻的链通过氢键作用形成二维双链。(4) $[\text{CoL}^9_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (图 1-26), 配合物中, 每个 Co 原子与四个配体中的四个咪唑 N 及两个乙腈分子配位, 呈变形的八面体构型。每个配体 L^9 呈反式构型连接两个 Zn 原子, 两个配体 L^9 和两个 Co 原子形成二聚的大环(Co_2L^9_2), 且两个相邻的环共用一个 Co 原子形成一维的链, 因此整个分子链可以看作是大环的聚合体。

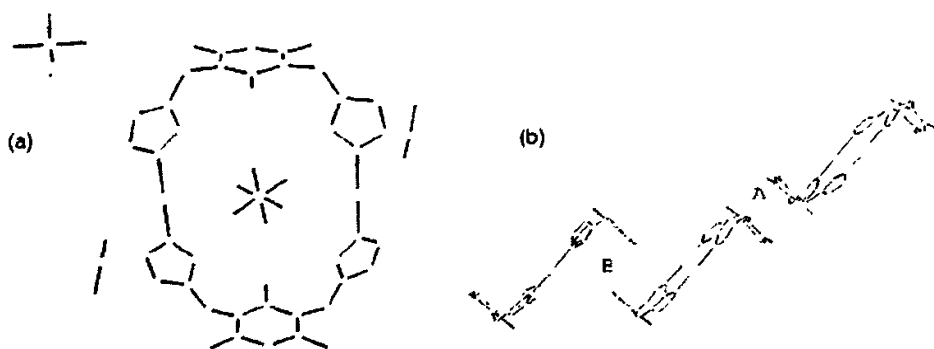


图 1-23 配合物 $[Ag_2(L^9)(PF_6)_2] \cdot 2.2CH_3CN$ 的分子晶体结构和沿 ab 面堆积结构
 Fig. 1-23 The molecular structure and packing arrangement along ab plane of $[Ag_2(L^9)(PF_6)_2] \cdot 2.2CH_3CN$

链间通过苯环的 $\pi \dots \pi$ 作用生成二维网状结构。其中有大的孔洞可容纳大量乙醇分子和 ClO_4^- 离子。

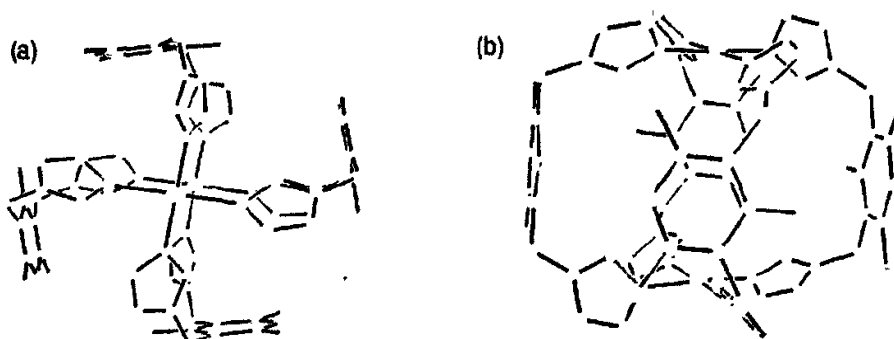


图 1-24 配合物 $[Pd_2L_4^9]Cl_4 \cdot 1.5H_2O$ 的晶体结构
 Fig. 1-24 The molecular structure of $[Pd_2L_4^9]Cl_4 \cdot 1.5H_2O$

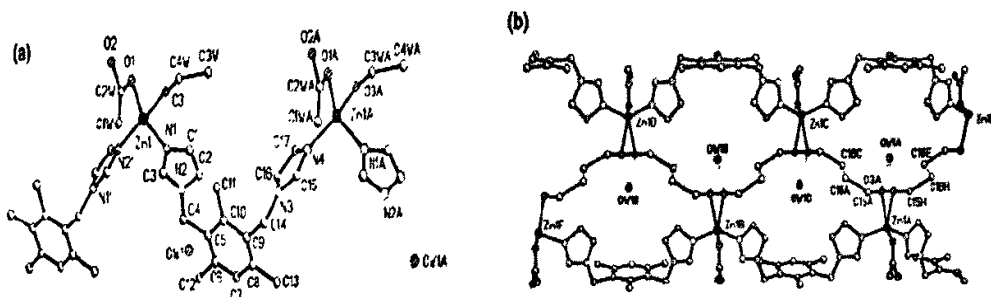


图 1-25 配合物 $[ZnL^9(CH_3CO_2)(C_2H_5OH)]$ 的晶体结构和一维双链
 Fig. 1-25 The molecular structure and 1-D double-stranded geometry of $[ZnL^9(CH_3CO_2)(C_2H_5OH)]$

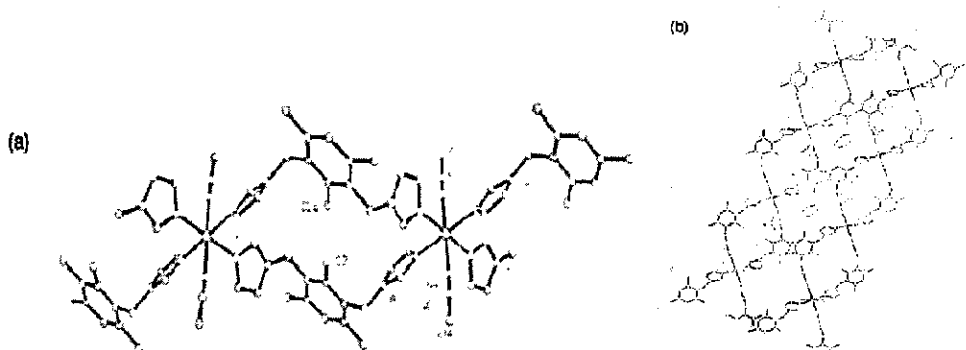


图 1-26 配合物 $[\text{CoL}^9_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的晶体结构和沿 ab 面二维网状结构
 Fig. 1-26 The molecular structure and 2-D net structure along the ab plan of
 $[\text{CoL}^9_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

南京大学的孙为银对这类配位聚合物的制备、结构及性质做了很深入的研究^[116]。报道了许多不同结构的一维、二维和三维的含咪唑基配体的配位聚合物，很多特殊类型的结构都是首次报道。他用三齿配体 L^{17} 与多种金属盐在溶剂中通过分子自组装合成了多种不同结构和性质的配位聚合物^[117]。如一维管状配位聚合物 $[\text{ZnL}^{17}(\text{OAc})](\text{OH}) \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ (图 1-27)^[118]通过配体 L^{17} 桥连 Zn 原子形成含 4 个 Zn 和 4 个配体的 48 员环，大环间再通过 Zn-N 配位键连接生成一维管状的链，链中形成大的通道，其中容纳有许多水分子。二维蜂窝网状配位聚合物 $[\text{AgL}^{17}\text{N}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (图 1-28)^[119]中每相邻的三个 Ag 原子形成了由配体 L^{17} 填充和中空的交替排列的三角形，层与层间通过中空的三角形相互交叉形成聚合的三维网状结构(图 1-28)。 L^{17} 与不同的 Ag 盐在不同的溶剂中自组装，得到了容纳不同客体溶剂分子或离子的金属超分子笼^[120]。如在配位聚合物 $[\text{Ag}_3(\text{L}^{17})_2][\text{Ag}(\text{NO}_3)_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中大的离子 $[\text{Ag}(\text{NO}_3)_3]^{2-}$ 填充在阳离子笼 $[\text{Ag}_3(\text{L}^{17})_2]^{3+}$ 中(图 1-29)。因此同一配体与不同金属原子配位，呈现了不同的配位形式，可以生成不同空间构型的配位聚合物。且在这类聚合物中都有大的



图 1-27 配位聚合物 $[\text{ZnL}^{17}(\text{OAc})](\text{OH}) \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ 的分子晶体结构和一维管状链
 Fig. 1-27 The molecular structure and 1-D tubal strand of $[\text{ZnL}^{17}(\text{OAc})](\text{OH}) \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$

孔洞或通道可以容纳客体分子或离子。

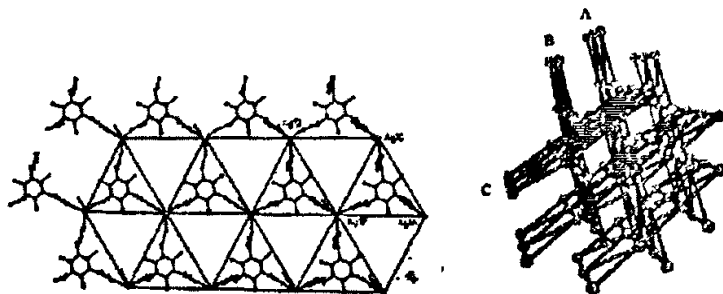


图 1-28 配位聚合物 $[Ag L^{17}N_3] \cdot H_2O$ 的二维网状结构和三维网状结构
Fig. 1-28 The 2-D and 3-D net structure of $[Ag L^{17}N_3] \cdot H_2O$

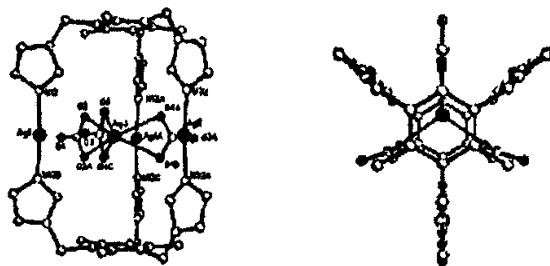


图 1-29 配位聚合物 $[Ag_3(L^{17})_2][Ag(NO_3)_3]NO_3 \cdot H_2O$ 的笼状晶体结构
Fig. 1-29 The cage-like structure of $[Ag_3(L^{17})_2][Ag(NO_3)_3]NO_3 \cdot H_2O$

总的来说，含咪唑基配体本身具有多种结构形式和优良的配位性能，由于各种配体中连接咪唑基的有机基团不同，使得配体的配位性质各不相同，增加配体的柔性，更能导致其配合物结构的多样化，不同的配位环境要求配体调整其自身的构型来满足金属离子的配位要求，另外，氢键，溶剂分子及阴离子都会影响配合物的空间构型。该类配位聚合物大都具有较大的孔洞，因此具有许多特殊的性能，在新功能材料，如选择性催化、分子识别、可逆性主客体分子(离子)交换、超高纯度分离和微孔器件等方面都显示了诱人的应用前景。设计、合成合适结构的含咪唑基配体及配位聚合物，并加强其性质的研究对于实现多维空间组装的分子工程有着重要的科学意义和实用价值。

1.5 本论文的研究目标及研究成果

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。配位聚合物的结构，在空间上，可分为一维、二维和三维结构；在形状上不胜枚举，如今直线链，之字链，方格形、螺旋链、金刚石形、三角形孔道、长方形，六角形洞穴，T-形、梯形、铁轨形、蜂巢状等各种结构的配位聚合物已被大量合成出来。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的结构有决定性的影响。因此，构筑配位聚合物时首先要考虑配体的几何构型和金属离子的配位几何倾向性。

我们选择了具有多种配位模式的硫氰根、二元芳酸等做为基本构筑单元，因为以上配体均具有多种配位方式，可以形成一维、二维、以及三维配合物。我们使用以上几种配体，采用常规合成和水热合成的方法，计划能得到一批结构新颖的一维、二维、三维配位聚合物，弄清它们的晶体结构，总结出各种反应条件对拓扑结构的影响，弄清金属离子和有机配体在配位聚合物的合成过程中的作用，从而有利于更多新颖结构配位聚合物的合成与应用。

本论文共合成解析了以下 15 种配合物的单晶结构：

[Cu(Me-Im) ₃ Hg(SCN) ₄]	(1)
[Mn(Im) ₂ Hg(SCN) ₄]	(2)
[Cd(Im) ₂ (SCN) ₂]	(3)
[Cd(N-MeIm) ₂ (SCN) ₂]	(4)
[Cu(Im) ₂ (SCN) ₂]	(5)
[Cu(N-MeIm) ₂ (SCN) ₂]	(6)
[Cd(N-VIm) ₄ (SCN) ₂]	(7)
[Ni(N-VIm) ₄ (SCN) ₂]	(8)
[Mn(N-VIm) ₄ (SCN) ₂]	(9)
[Cu(N-EIm) ₃ (SCN) ₂]	(10)
[Cu(TA)(N-MeIm) ₂]	(11)
[Zn(PHT)(N-MeIm) ₂]	(12)
[Cu(Phen)·2H ₂ O](PA)·3H ₂ O	(13)
[Cd(Phen) ₂ Cl ₂] ₂ ·0.5H ₂ O	(14)
[Zn(C ₃ H ₄ O ₄)(Phen)(H ₂ O) ₃].H ₂ O	(15)

2 硫氰根离子形成的配位聚合物

2.1 [Cu(L)₃Hg(SCN)₄]配合物的制备、结构及性能研究

我们设计并合成了一种 Hg(SCN)₄²⁻配阴离子, 利用它与 Cu(N-Me-Im)₆²⁺配阳离子反应, 得到了二种异双核配位聚合物 [Cu(Me-Im)₃Hg(SCN)₄] (1)。解析了配合物的单晶, 并对其 ESR, 热稳定性等性能进行了研究。

2.1.1 [Cu(Me-Im)₃Hg(SCN)₄] (1) 的合成

称取 NH₄SCN(3.0 g, 40 mmol)和 Hg(NO₃)₂·H₂O(3.4 g, 10 mmol), 混合后加到 30 ml 水中, 加热搅拌至溶解得到无色透明溶液。降温至室温, 然后将 CuCl₂·6H₂O 溶液(2.43 g, 10 mmol)和 N 甲基咪唑 (4.08 g, 60 mmol) 同时倒入上述溶液中回流搅拌 6 小时, 静置, 将所得淡蓝色晶体过滤, 用水洗涤三次, 然后溶于甲醇, 在室温下缓慢挥发, 约二周后析出淡蓝色菱形状晶体。元素分析(%), C₁₆H₁₈CuHgN₁₀S₄, 理论值: C, 25.87%; H, 2.44%; N, 18.86%; S, 17.27%。实测值: C, 25.49%; H, 2.37%; N, 18.57%; S, 17.58%。

2.1.2 [Cu(L)₃Hg(SCN)₄]的红外光谱分析

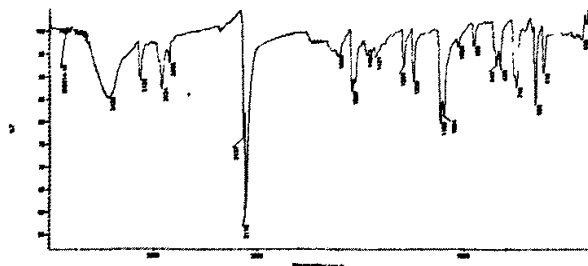


图 2-1 [Cu(Me-Im)₃Hg(SCN)₄]的红外光谱图
Fig. 2-1 FT-IR spectrum of [Cu(Me-Im)₃Hg(SCN)₄]

表 2-1 配合物 1 和 KSCN 的红外光谱比较
Tab. 2-1 Comparison between 1 and KSCN

配合物	ν_{CN}	ν_{CS}	δ_{NCS}	$2\delta_{\text{NCS}}$
KSCN	2063	746	488	940
1	2115, 2137	748	439	843, 952

在 N-键合的配合物中, CN 伸缩振动波数(接近或低于 2050cm^{-1})一般低于 S-键合的配合物的 CN 键伸缩波数(2100cm^{-1})。桥式(M-NCS-M')配合物的 $\nu(\text{CN})$ 则远远高于 2100cm^{-1} 。N-键合的配合物的 $\nu(\text{CS})$ 为 $860\text{-}780\text{cm}^{-1}$, S-键合配合物的则为 $720\text{-}690\text{cm}^{-1}$ 。N-键合的配合物在 480cm^{-1} 附近单独出现一条尖锐的 $\delta(\text{SCN})$ 谱带,而 S-键合配合物在 420cm^{-1} 左右出现几条强度较低的谱带。从图 2-1 和表 2-1 中可以看出,与以自由(SCN)形式存在的 KSCN 相比,配合物 1 的 $\nu(\text{CN})$ 伸缩振动波数有较大的蓝移,而 $\delta(\text{SCN})$ 则有较大的红移。这充分说明了金属已与硫氰根的 N 和 S 原子配位。波数的不同与不同的金属配位有关。对于 CN 伸缩带,有其更为圆满的解释^[121]。它一般在 $2200\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ 处出现尖锐的吸收峰。游离 CN 的 $\nu(\text{CN})$ 位于 2080cm^{-1} 处(水溶液),与金属配位后 $\nu(\text{CN})$ 向高频方向位移。根据简单的分子轨道理论, CN^- 可以向金属提供电子,起 σ 电子供体的作用,也可以接受金属的电子,起 π 电子受体的作用。当它作为 σ 供体时,由于电子离开弱反键的 2σ 轨道,将使 $\nu(\text{CN})$ 增大;当它接受金属的反馈 $d\pi$ 电子时,由于电子进入反键的 $2p\pi$ 轨道,又使 $\nu(\text{CN})$ 变小。一般来说, CN^- 是较好的 σ 供体较差的 π 受体。对于 CS^- ,可以同样给出解释。因此,配位化合物的 $\nu(\text{CN})$ 和 $\nu(\text{CS})$ 通常较游离(SCN)来得高。

2.1.3 [Cu(Me-Im)₃Hg(SCN)₄]的晶体结构

2.1.3.1 晶体结构的测定

单晶在 20°C 时采用石墨单色化的 Mo-K α ($\lambda = 0.071073\text{ nm}$, $T=293\text{ K}$)射线,全部衍射数据采用 SADABS 软件经 LP 因子和经验吸收校正。晶体结构使用 SHELXS-97 软件采用直接法解出,所有非氢原子进行各项异性修正,氢原子均经差值分析和各向同性修正得到。用 *International Tables for X-ray Crystallography* 程序进行原子的分散因子和反常色散校正。

配合物 1 的单晶在 $1.39^\circ < \theta < 24.97^\circ$ 范围内共收集衍射点 5131 个,其中独立衍射点 4198 个。最终偏差因子为 $R_1 = 0.0935$, $wR_2 = 0.2215$, $\omega = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1524P)^2 + 0.0000P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $S = 0.914$ 。最终差值电子密度的最高峰为 $2.554\text{ e}/\text{\AA}^3$,最低峰为 $-3.947\text{ e}/\text{\AA}^3$ 。

2.1.3.2 晶体结构的描述

配合物[Cu(L)₃Hg(SCN)₄]的晶体学数据见表 2-2,非氢原子坐标及热参数见表 2-3,主要键长和键角列于表 2-4。图 2-2 2-3 分别为配合物 1 的分子结构图和晶胞堆积图。

表 2-2 [Cu(L)₃Hg(SCN)₄]的晶体数据和结构参数
Tab. 2-2 Crystal data and structure refinement for[Cu(L)₃Hg(SCN)₄]

Empirical formula	C ₁₆ H ₁₈ Hg N ₁₀ Cu S ₄ (1)
Formula weight	742.76
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P21/c
Unit cell dimensions	$a = 8.4530(17)\text{Å}, \alpha = 83.04(3)^\circ$ $b = 9.870(2)\text{Å}, \beta = 79.49(3)^\circ$ $c = 15.051(3)\text{Å}, \gamma = 88.40(3)^\circ$
Volume	1225.5(4) Å ³
Z, Calculated density	2, 2.013 Mg/m ³
Absorption coefficient	7.490 mm ⁻¹
F(000)	714
θ rang	1.39 to 24.97°
Limiting indices	-1 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected/ unique	5072 / 4148 [R(int) = 0.0919]
Completeness to θ	96.5%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/ restraints / parameters	4148 / 0 / 293
Goodness-of-fit on F^2	0.957
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0884, wR2 = 0.2038
R indices (all data)	R1 = 0.2083, wR2 = 0.2602
Extinction coefficient	0.0061(16)
Largest diff. peak and hole	2.544 and -3.947 e/Å ³

表 2-3 [M(L)₃Hg(SCN)₄]的非氢原子坐标 ($\times 10^4$) 及热参数 ($\text{Å}^2 \times 10^3$)
Tab. 2-3 Atomic coordinates($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$)
for[Cu(L)₃Hg(SCN)₄]

	x	y	z	U(eq)
[Cu(Me-Im) ₃ Hg(SCN) ₄] (1)				
Hg(1)	2380(2)	10715(1)	3160(1)	51(1)
Cu(1)	5000	5000	5000	38(1)
S(1)	3049(13)	8859(8)	2173(6)	70(2)
S(2)	-336(9)	11747(7)	3079(4)	49(2)
S(3)	2481(12)	9681(7)	4753(4)	67(2)
S(4)	4699(11)	12477(8)	2515(4)	65(2)
N(1)	1750(60)	9790(40)	640(20)	123(17)
N(2)	110(30)	12950(19)	1257(15)	51(6)
N(3)	3980(40)	7230(30)	4324(17)	75(8)

N(4)	5010(30)	14020(30)	3870(14)	49(6)
N(5)	7200(30)	5681(16)	4526(13)	38(5)
N(6)	9730(20)	5786(18)	3848(11)	34(5)
C(1)	2190(40)	9460(30)	1340(40)	98(16)
C(2)	-70(30)	12420(20)	2011(16)	37(6)
C(3)	3370(30)	8260(20)	4478(17)	43(7)
C(4)	4900(30)	13340(30)	3361(17)	43(7)
C(5)	8370(30)	4970(20)	4105(13)	33(6)
C(6)	7760(40)	6980(20)	4486(17)	50(8)
C(7)	9330(40)	7040(30)	4070(20)	63(8)
C(8)	11240(40)	5370(30)	3340(17)	60(9)
Cu(2)	10000	5000	0	40(1)
N(7)	7920(20)	4296(17)	-204(12)	32(4)
N(8)	5780(30)	3057(18)	-146(13)	39(5)
N(9)	8800(30)	6094(19)	983(13)	41(5)
N(10)	8000(30)	7830(20)	1654(15)	60(7)
C(9)	4560(30)	1970(30)	174(19)	58(8)
C(10)	5800(30)	4050(20)	-850(17)	45(7)
C(11)	7060(30)	4790(30)	-877(17)	50(7)
C(12)	7110(30)	3240(30)	205(16)	47(7)
C(13)	7750(40)	9260(30)	1890(20)	71(10)
C(14)	7290(30)	6730(30)	2215(17)	39(6)
C(15)	7830(30)	5660(30)	1779(16)	48(7)
C(16)	8890(40)	7440(30)	922(19)	64(9)

表 2-4 [Cu(L)₃Hg(SCN)₄]的部分键长和键角

Tab. 2-4 Selected bond lengths (Å) and angles(°)for [Cu(L)₃Hg(SCN)₄]

Compuond [Cu(Me-Im) ₃ Hg(SCN) ₄]			
Hg(1)-S(1)	2.487(7)	N(5)-C(5)	1.30(3)
Hg(1)-S(2)	2.501(7)	N(5)-C(6)	1.37(3)
Hg(1)-S(3)	2.502(6)	N(6)-C(7)	1.34(3)
Hg(1)-S(4)	2.627(7)	N(6)-C(5)	1.38(3)
Cu(1)-N(5)	1.964(18)	Cu(1)-N(4)#3	2.04(2)
S(1)-Hg(1)-S(2)	112.8(3)	S(1)-Hg(1)-S(3)	106.5(2)
S(2)-Hg(1)-S(3)	110.2(2)	C(1)-S(1)-Hg(1)	99.0(12)
S(1)-Hg(1)-S(4)	102.7(2)	C(2)-S(2)-Hg(1)	101.2(8)
S(2)-Hg(1)-S(4)	111.9(2)	C(3)-S(3)-Hg(1)	96.6(7)
S(3)-Hg(1)-S(4)	112.5(3)	C(4)-S(4)-Hg(1)	106.5(7)
N(5)-Cu(1)-N(4)#1	91.0(8)	C(5)-N(5)-C(6)	105.8(19)

N(5)#2-Cu(1)-N(4)#4	89.0(8)	C(7)-N(6)-C(5)	108(2)
N(6)-C(7)-C(6)	106(2)	N(5)-C(5)-N(6)	110.2(18)
N(7)-Cu(2)-N(9)#5	89.2(8)	C(7)-C(6)-N(5)	110(2)
N(7)-Cu(2)-N(9)	90.8(8)	C(16)-N(9)-C(15)	108.7(19)
N(7)-Cu(2)-N(9)#4	89.2(8)	C(16)-N(10)-C(14)	110(2)
N(7)-Cu(2)-N(9)	90.8(8)	N(9)-C(15)-C(14)	108(2)

对称码: #1 $x, -y+1/2, z-1/2$ #2 $-x+1, -y+1, -z+1$ #3 $-x+1, -y+2, -z+1$ #4 $x, y+1, z$ #5 $-x+2, -y+1, -z$

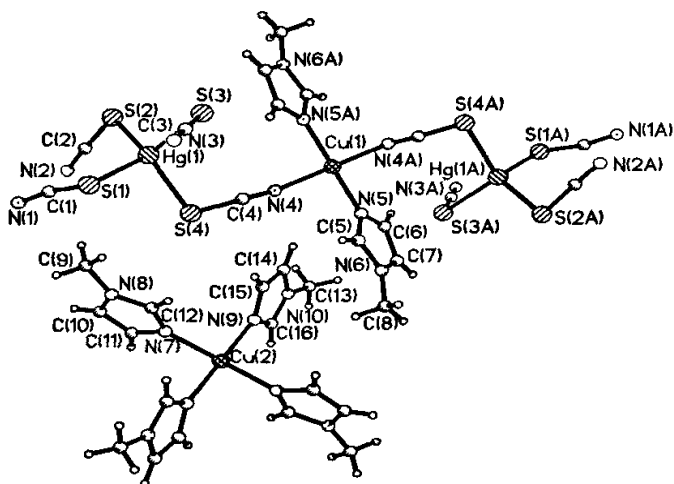


图 2-2 $[\text{Cu}(\text{Me-lm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_2]$ 的单元结构图

Fig. 2-2 ORTEP plot (50% probability) of the coordination environment in compound 1, showing the atomic labeling scheme.

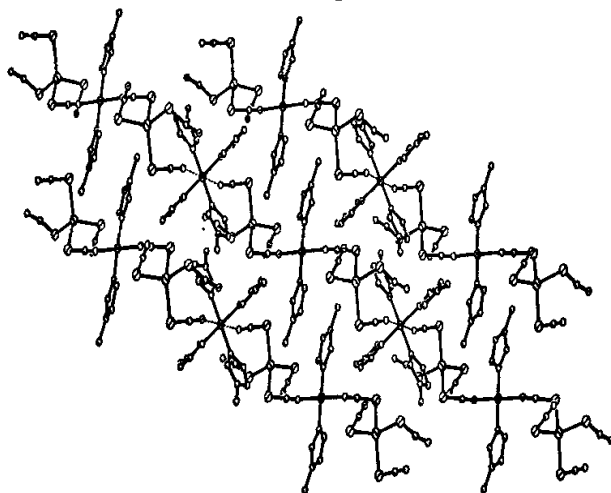


图 2-3 配合物 1 的的晶胞堆积图

Fig. 2-3 A view of the crystal packing down the a axis for the compound 1

配合物 1 为不对称结构，晶体中包括两个 $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 阴离子，一个 $[\text{Cu}(\text{Me-Im})_2]^{2+}$ 阳离子及一个 $[\text{Cu}(\text{Me-Im})_4]^{2+}$ 阳离子。Cu1 原子处于拉长的八面体配位环境。赤道位置由两个来自甲基咪唑的 N 原子和两个来自桥接硫氰根的 N 原子占据，轴向位置则被另外两个桥接的硫氰根 N 原子占据。每个 Cu1 原子通过四个硫氰根同两个汞原子相连，形成一维链结构。Cu2 原子也处于拉长的八面体配位环境，其赤道位置被四个来自甲基咪唑的 N 原子 N7, N9, N7A, N9A 占据，轴向位置则被另外来自硫氰根的两个 N2 原子占据。因此，配合物 1 中存在两种不同配位的铜原子 Cu1 和 Cu2。所有的 Hg 原子均与四个 SCN^- 中的 S 原子配位形成四面体结构。对 Cu1 和 Cu2 原子，它们同赤道 N 原子的距离范围分别为 1.964(8) Å 到 2.045(8) Å 和 1.991(8) Å 到 2.041(8) Å，同轴向 N 原子的距离则分别为 2.504(8) Å 和 2.609(8) Å。由于姜泰勒效应的存在，Cu1 和 Cu2 原子同轴向 N 原子的距离要大于同赤道 N 原子的距离。这些键长均同以往文献报道的具有相似配位环境的键长相一致^[122-125]。配合物 1 中汞原子通过三个桥接的硫氰根，沿 b 轴形成具有 Hg-Cu1-Hg-Cu2 结构的一维金属链。分子内相邻的 Hg...Cu1 和 Hg...Cu2 距离分别为 6.492 Å 和 6.534 Å，最近的 Hg...Hg, Cu1...Cu2 和 Cu...Cu 分子间距离分别为 6.258 Å, 7.931 Å and 12.814 Å。

2.1.4 $[\text{Cu}(\text{L})_3\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 的 ESR 谱研究

配合物 $[\text{Cu}(\text{Me-Im})_3\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 在室温下的 ESR 谱见图 2-4。因为 Hg^{2+} 具有 d^{10} 电子结构，不具有顺磁性，所以 $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 本身没有 ESR 活性。在配合物 1 中，由于零场效应的存在，如果零场分裂为轴向，四重态和六重态之间的跃迁将会产生两种共振信号： $g = 2$ 时的高场和 $g > 4$ 时的低场^[126-128]。配合物 1 的 ESR 图谱表明两种 g 值的存在，即 g_{\parallel} 和 g_{\perp} 。从图中可以清楚的分辨出基态为 $d_{x^2-y^2}$ ($g_{\parallel} > g_{\perp}$) 还是 d_z^2 ($g_{\perp} > g_{\parallel} \approx 2.00$)。图中有两个明显的峰，一个峰对应 g_{\perp} 值 2.1783，另一个峰对应 g_{\parallel} 值 2.5658。因此，我们可以推测基态为带有未配对电子的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道，且其配位环境为八面体或四方锥^[129-130]。这同晶体中 Cu^{2+} 的八面体环境一致。对轴对称晶体， $G = (g_{\parallel} - 2) / (g_{\perp} - 2)$ 。 g 值的大小可以反映铜中心的交换作用的强弱，如果 $G > 4$ ，则交换作用可以忽略，如果 $G < 4$ 则表明铜中心存在较强的交换作用。配合物 1 的 G 值为 3.17，表明在配合物 1 中铜中心之间存在较强的交换作用。

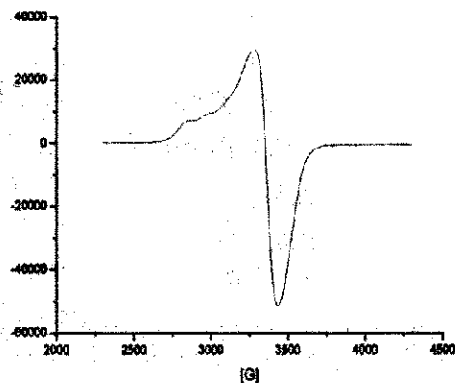


图 2-4 室温下配合物 1 的 ESR 谱图

Fig. 2-4 Polycrystalline X-band ESR spectra of complexes 1 at room temperature.

2.1.5 [Cu(L)₃Hg(SCN)₄]的热性能研究

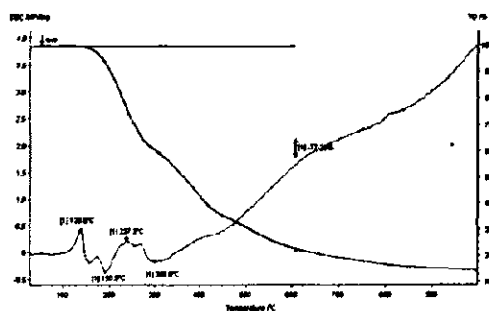
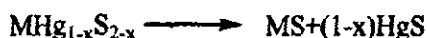


图 2-5 配合物 1 的 DSC/TG 曲线

Fig. 2-5 DSC/TG Curve of 1

配合物 1 在 N₂ 中的 DSC/TG 曲线如图 2-5 所示。配合物 1 在 138°C 以下是稳定的，在此温度以上开始分解。在 138°C 到 300.5°C 之间存在几个放热峰，从 138°C 到 1050°C 之间，化合物缓慢分解，失重约为 86%，对应于 3(Me-Im)+3/2(CN)₂+1/2N₂+CS₂+HgS (理论失重为 87.13%)。最终产物为 CuS。DSC 中给出了几条热量交换峰，对应着每一步的分解过程。

这样可能的分解机制为：



2.1.6 [Cu(L)₃Hg(SCN)₄]的紫外性能研究

如图 2-6 所示, 配合物 1 的固体紫外光谱在约 240nm 处有一强吸收峰, 为咪唑配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 由于 Hg^{2+} 具有 d^{10} 电子结构, 因此不会出现 $d-d$ 跃迁谱带, 化合物在 380nm 左右的弱吸引峰为配体向 Cu(II)离子的跃迁 (LMCT), 化合物在 500-800nm 以上的宽吸收峰为 Cu(II)离子的 $d-d$ 电子跃迁。

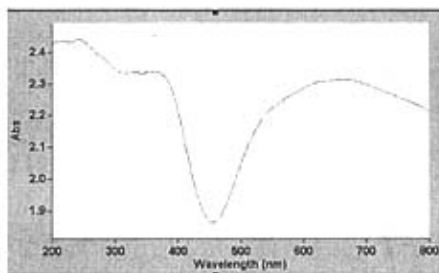


图 2-6 配合物 1 的固体紫外吸收

Fig. 2-6 Solid ultraviolet-visible spectrum of 1

2.2 [Mn(Im)₂Hg(SCN)₄]的制备、结构及性能研究

2.2.1 [Mn(Im)₂Hg(SCN)₄] (2) 的合成

称取 NH_4SCN (3.0 g, 40 mmol) 和 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3.4 g, 10 mmol), 混合后加到 30 ml 水中, 加热搅拌至溶解得到无色透明溶液。然后将 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液 (1.98 g, 10 mmol) 和咪唑 (4.08 g, 60 mmol) 同时倒入上述溶液中回流搅拌 6 小时, 静置, 将所得粉红色溶液过滤, 在室温下缓慢挥发, 约三周后析出无色块状晶体。元素分析(%), $\text{C}_{10} \text{H}_8 \text{Hg Mn N}_8 \text{S}_4$, 理论值: C, 19.25%; H, 1.29%; N, 17.96%; S, 20.55%。实测值: C, 19.38%; H, 1.18%; N, 18.03%; S, 20.29%。

2.2.2 [Mn(Im)₂Hg(SCN)₄]的晶体结构

2.2.2.1 晶体结构的测定

将尺寸为 $0.35 \times 0.25 \times 0.20$ mm 的单晶置于 Siemens P4 X 射线四圆衍射仪上。用经过石墨单色器单色化的 Mo-K_α 射线 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 射线作为入射射线, 在 $2.56 \leq \theta \leq 24.98^\circ$ 的范围内, 以 ω 扫描方式共收集衍射强度数据 1803 个, 其中独立衍射点 1803 个 ($R(\text{int}) = 0.0000$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观察衍射点 1661 个用于结构计算, 全部强度数据均经过 L_p 因子和经验吸收因子校正。晶体结构由直接法解出, 配合物的所有

非氢原子的坐标用矩阵最小二乘法进行各相异性温度因子修正。氢原子坐标按理想几何位置插入。这些氢原子的坐标和各向同性温度因子参加结构计算，但不参加修正。全矩阵最小二乘精修基于 F^2 ，精修参数数目为 218 个。最终偏离因子 $R_1 = 0.0533$ ， $wR_2 = 0.1321$ 。所有计算在 PIV 微机上用 SHELXFL 结构解析程序进行。

2.2.2.2 晶体结构的描述

配合物 $[\text{Mn}(\text{Im})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (2) 的晶体学数据见表 2-5，非氢原子坐标及热参数见表 2-6，主要键长和键角列于表 2-7。图 2-7 和图 2-8 分别为配合物的分子结构图和晶胞堆积图。

表 2-5 $[\text{Mn}(\text{Im})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 的晶体数据和结构参数

Tab. 2-5 Crystal data and structure refinement for $[\text{Mn}(\text{Im})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

Empirical formula	$\text{C}_{10} \text{H}_8 \text{Hg Mn N}_8 \text{S}$
Formula weight	624.01
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, Pc
Unit cell dimensions	$a = 8.8380(18)\text{Å}$, $b = 7.9580(16)\text{Å}$, $\beta = 121.58(2)^\circ$ $c = 16.075(5)\text{Å}$,
Volume	$963.2(4)\text{Å}^3$
Z, Calculated density	2, 2.152 Mg/m^3
Absorption coefficient	9.059 mm^{-1}
$F(000)$	586
θ rang	2.56 to 24.98°
Limiting indices	$0 \leq h \leq 10$, $-9 \leq k \leq 0$, $-19 \leq l \leq 16$
Reflections collected/ unique	1803 / 1803 [R(int) = 0.0000]
Completeness to θ	99.4 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/ restraints / parameters	1803 / 3 / 218
Goodness-of-fit on F^2	1.054
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0533$, $wR_2 = 0.1321$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0586$, $wR_2 = 0.1374$
Extinction coefficient	0.016(2)
Largest diff. peak and hole	2.788 and -2.680 e/Å^3

表 2-6 $[\text{Mn}(\text{Im})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 的非氢原子坐标 ($\times 10^4$) 及热参数 ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

Tab. 2-6 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for $[\text{Mn}(\text{Im})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

	x	y	z	U(eq)
Hg(1)	-6108(1)	3389(1)	-2347(1)	46(1)

Mn(1)	-317(4)	-1950(3)	-1582(2)	34(1)
S(1)	5384(7)	-4622(9)	-909(5)	70(2)
S(2)	642(7)	-4092(10)	1619(4)	62(2)
S(3)	-4829(8)	-6312(7)	-3478(4)	50(1)
S(4)	-6004(9)	266(8)	-2008(7)	75(2)
N(1)	-980(20)	-1050(20)	-3024(12)	44(4)
C(3)	-2320(50)	370(50)	-4430(20)	103(12)
N(3)	1170(30)	380(18)	-812(13)	46(4)
C(6)	2970(70)	2180(40)	270(30)	113(15)
N(5)	2190(30)	-3265(18)	-1282(16)	48(4)
N(6)	210(30)	-2980(20)	-159(13)	49(4)
N(7)	-1840(30)	-4320(20)	-2263(14)	56(4)
N(8)	-2820(30)	-740(30)	-1809(14)	62(5)
C(1)	-2280(50)	100(60)	-3614(18)	128(19)
C(2)	-150(40)	-1390(30)	-3554(19)	62(7)
N(2)	-1110(40)	-600(40)	-4405(15)	90(8)
C(4)	620(50)	1920(30)	-1140(30)	78(9)
C(5)	2630(50)	540(30)	90(20)	93(12)
N(4)	1800(60)	3040(30)	-430(30)	100(12)
C(7)	3510(30)	-3750(20)	-1130(14)	38(4)
C(8)	440(30)	-3430(20)	577(14)	39(4)
C(9)	-3120(20)	-5130(20)	-2767(14)	37(4)
C(10)	-4140(30)	-230(20)	-1909(13)	44(4)

表 2-7 [Mn(Im)₂Hg(SCN)₄]的部分键长和键角

Table 2-7 Selected bond lengths (Å) and angles(°)for [Mn(Im)₂Hg(SCN)₄]

Hg(1)S(2)#1	2.516(5)	S(4)-C(10)	1.62(2)
Hg(1)-S(1)#2	2.529(5)	Mn(1)-N(8)	2.262(17)
Hg(1)-S(4)	2.536(6)	Mn(1)-N(5)	2.263(18)
Hg(1)-S(3)#3	2.606(6)	S(1)-C(7)	1.65(2)
Mn(1)-N(1)	2.194(16)	S(2)-C(8)	1.68(2)
Mn(1)-N(3)	2.235(16)	S(3)-C(9)	1.634(17)
Mn(1)-N(6)	2.237(17)	N(7)-C(9)	1.18(3)
Mn(1)-N(7)	2.239(19)	N(8)-C(10)	1.16(3)
N(5)-C(7)	1.13(3)	N(6)-C(8)	1.15(3)
S(2)#1Hg(1)S(1)#2	109.45(18)	N(3)-Mn(1)-N(5)	92.2(7)
S(2)#1-Hg(1)-S(4)	105.1(2)	N(6)-Mn(1)-N(5)	87.4(7)
S(1)#2-Hg(1)-S(4)	118.3(3)	N(7)-Mn(1)-N(5)	89.2(7)
S(2)#1-Hg(1)-S(3)#3	106.32(19)	N(8)-Mn(1)-N(5)	176.4(7)
S(1)#2-Hg(1)-S(3)#3	111.8(2)	C(7)-S(1)-Hg(1)#4	94.7(6)

S(4)-Hg(1)-S(3)#3	105.0(2)	C(8)-S(2)-Hg(1)#5	94.4(7)
N(1)-Mn(1)-N(3)	93.9(6)	C(9)-S(3)-Hg(1)#6	98.4(6)
N(1)-Mn(1)-N(6)	176.4(7)	C(10)-S(4)-Hg(1)	100.3(7)
N(3)-Mn(1)-N(6)	89.6(7)	C(1)-N(1)-Mn(1)	127.0(15)
N(1)-Mn(1)-N(7)	89.9(7)	C(2)-N(1)-Mn(1)	129.9(13)
N(3)-Mn(1)-N(7)	175.9(6)	C(4)-N(3)-Mn(1)	124(2)
N(6)-Mn(1)-N(7)	86.6(7)	C(5)-N(3)-Mn(1)	128.7(14)
N(1)-Mn(1)-N(8)	89.7(7)	C(7)-N(5)-Mn(1)	172.6(16)
N(3)-Mn(1)-N(8)	88.8(8)	C(8)-N(6)-Mn(1)	175.8(18)
N(6)-Mn(1)-N(8)	89.2(7)	C(9)-N(7)-Mn(1)	155.6(17)
N(7)-Mn(1)-N(8)	89.6(8)	C(10)-N(8)-Mn(1)	175(2)
N(1)-Mn(1)-N(5)	93.7(7)	N(5)-C(7)-S(1)	175.5(18)
N(7)-C(9)-S(3)	177.3(16)	N(6)-C(8)-S(2)	177(2)
N(8)-C(10)-S(4)	173(2)		

对称码: #1 x-1,-y,z-1/2 #2 x-1,y+1,z #3 x,y+1,z #4 x+1,y-1,z #5 x+1,-y,z+1/2 #6 x,y-1,z

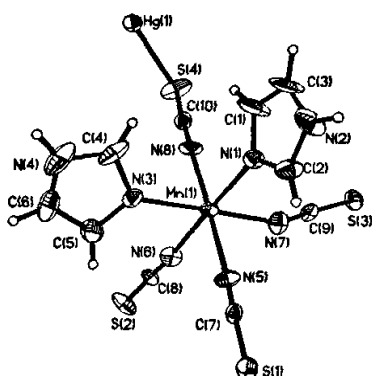


图 2-7 $[\text{Mn}(\text{lm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 的单元结构图

Fig.2-7 ORTEP plot (50% probability) of the coordination environment in $[\text{Mn}(\text{lm})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, showing the atomic labeling scheme.

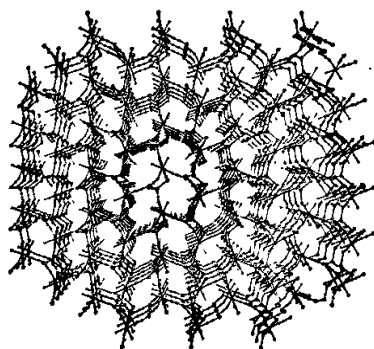


图 2-8 配合物 2 的晶胞堆积图

Fig. 2-8 A view of the crystal packing down the *a* axis for the compound 2

在配合物 2 的晶体结构中, 每个晶胞含两个结构单元: MnN_6 , HgS_4 , 晶体中硫氰根作为一个双齿配体发挥了桥联作用, 通过 N-Mn 键与 S-Hg 键将两金属原子 Hg, Mn 联系起来, 且分别以 Hg, Mn 为核形成 HgS_4 , MnN_6 两个配位单元, 以 -Mn-NCS-Hg- 为链在空间形成无限的三维网络结构。中心 Mn 原子与六个 N 原子配位, 形成轻微扭曲的八面体结构, 其中二个 N 原子来自于二个咪唑配体, 另外四个 N 原子来自桥接的 SCN^- 。中心 Hg 原子与四个 SCN^- 中的 S 原子配位形成四面体结构并通过 SCN^- -Mn 键与 Mn 原子相连, 从而形成具有六核结构的 24 元大环 $[\text{Hg}_3 \text{Mn}_3 (\text{SCN})_6]$ 。六个金属原子形成具有椅式结构的六边形 (图 2-8)。Hg-S 键键长范围为 $2.516(5)\text{\AA} \sim 2.606(6)\text{\AA}$, 同配合物中 1 中的 Hg-S 键键长相当。Hg-S-Hg 键角略偏离理想的四面体角度, 最大角度偏离发生在 Hg-S-Hg, 键角为 $118.3(3)^\circ$ 。Mn-N (硫氰根) 和 Mn-N (咪唑) 的平均键长分别为 $2.215(17)\text{\AA}$ 和 $2.250(19)\text{\AA}$ 。晶体中, 分子内相邻的 $\text{Hg}\cdots\text{Mn}$ 和 $\text{Mn}\cdots\text{Hg}$ 距离分别为 5.823\AA 和 6.258\AA 。

2.3 $[\text{M}(\text{L})_2(\text{SCN})_2]$ 的制备、结构及性能研究

我们利用 SCN^- 做为桥联配体, 与金属盐反应后, 加入辅助中性配体 L (L 为咪唑或 N-甲基咪唑), 共得到了四种配位聚合物: $[\text{Cd}(\text{Im})_2(\text{SCN})_2]$ (3), $[\text{Cd}(\text{N-MeIm})_2(\text{SCN})_2]$ (4), $[\text{Cu}(\text{Im})_2(\text{SCN})_2]$ (5) 及 $[\text{Cu}(\text{N-MeIm})_2(\text{SCN})_2]$ (6)。解析了配合物的单晶, 并对其电化学, 热稳定性等性能进行了研究。

2.3.1 $[\text{M}(\text{L})_2(\text{SCN})_2]$ 配合物的合成

1、 $[\text{Cd}(\text{Im})_2(\text{SCN})_2]$ (3) 的合成

将咪唑配体(0.34g, 5 mmol)加入 $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ (0.75 g, 2.5 mmol)的 40ml 水溶液中, 回流搅拌约半小时, 然后将混合液转入 50ml 聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 在 150°C 下恒温 24 小时, 降至室温, 可得无色菱形晶体。元素分析(%), $\text{C}_8 \text{H}_8 \text{Cd N}_6 \text{S}_2$, 理论值: C, 26.34%; H, 2.21%; N, 23.04%; S, 17.58%。实测值: C, 25.399%; H, 2.18%; N, 22.96%; S, 17.73%。

2、 $[\text{Cd}(\text{N-MeIm})_2(\text{SCN})_2]$ (4) 的合成

将 N-甲基咪唑配体(0.41g, 5 mmol)加入 $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ (0.75 g, 2.5 mmol)的 40ml 水溶液中, 回流搅拌约半小时, 然后将混合液转入 50ml 聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 在 150°C 下恒温 24 小时, 降至室温, 可得无色菱形晶体。元素分析(%), $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CdN}_6\text{S}_2$,

理论值: C, 42.84%; H, 4.31%; N, 29.97%。实测值: C, 42.29%; H, 4.27%; N, 29.33%。

3、[Cu(Im)₂(SCN)₂] (5) 的合成

将咪唑配体(0.34g, 5 mmol)加入 Cu(SCN)₂(0.75 g, 2.5 mmol)的 40ml 水溶液中, 回流搅拌约半小时, 然后将混合液转入 50ml 聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 在 150℃ 下恒温 24 小时, 降至室温, 可得蓝色块状晶体。元素分析(%), C₈ H₈ Cu N₆ S₂, 理论值: C, 38.08%; H, 3.20%; N, 33.31%。实测值: C, 38.46%; H, 3.36%; N, 31.18%。

4、[Cu(N-MeIm)₂(SCN)₂] (6) 的合成

将 N-甲基咪唑配体(0.41g, 5 mmol)加入 Cu(SCN)₂(0.45 g, 2.5 mmol)的 40ml 水溶液中, 回流搅拌约半小时, 然后将混合液转入 50ml 聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 在 150℃ 下恒温 24 小时, 降至室温, 可得蓝色块状晶体。元素分析(%), C₁₀ H₁₂ Cu N₆ S₂, 理论值: C, 42.84%; H, 4.31%; N, 29.97%。实测值: C, 42.58%; H, 4.28%; N, 29.87%。

2.3.2 [M(L)₂(SCN)₂] 的红外光谱分析

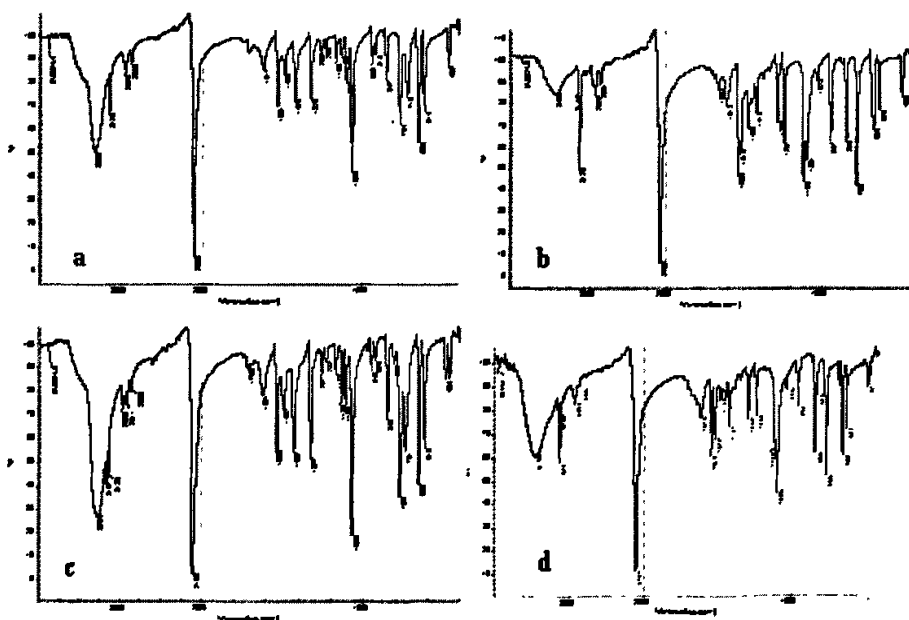


图 2-9 [M(L)₂(SCN)₂] 的红外光谱图. a: [Cd(Im)₂(SCN)₂]; b: [Cd(N-MeIm)₂(SCN)₂]; c: [Cu(Im)₂(SCN)₂]; d: [Cu(N-MeIm)₂(SCN)₂]

Fig. 2-9 FT-IR spectrum of [M(L)₂(SCN)₂].

图 2-9 所示, 配合物 3 和 5 的红外谱图较相似, 咪唑 N-H 伸缩振动峰分别出现在 3306 cm⁻¹ 和 3284 cm⁻¹ 处, 咪唑环 C-H 伸缩振动分别出现在 3129 和 3130 cm⁻¹; 配合物 4 和 6 的红外谱图较相似。因为咪唑氢被甲基取代, 因而没有了 N-H 伸缩振

动峰, 咪唑环 C—H 伸缩振动分别出现在 3120 和 3124 cm^{-1} ; 四种配合物中, SCN^- 的特征吸收峰分别出现在 2099, 2082, 2109 和 2101 cm^{-1} , 同 KSCN 相比均发生了明显的蓝移。

2.3.3 $[\text{M}(\text{L})_2(\text{SCN})_2]$ 的晶体结构

2.3.3.1 晶体结构的测定

单晶在 20°C 时采用石墨单色化的 Mo-K α ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$, $T=293 \text{ K}$) 射线, 全部衍射数据采用 SADABS 软件经 LP 因子和经验吸收校正。晶体结构使用 SHELXS-97 软件采用直接法解出, 所有非氢原子进行各项异性修正, 氢原子均经差值分析和各向同性修正得到。用 *International Tables for X-ray Crystallography* 程序进行原子的分散因子和反常色散校正。

配合物 3 的单晶在 $2.76^\circ < \theta < 25.97^\circ$ 范围内共收集衍射点 1309 个, 其中独立衍射点 1216 个。最终偏差因子为 $R_I = 0.0591$, $wR2 = 0.1972$, $\omega = 1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0.1495P)^2 + 0.3530P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $S = 1.241$ 。最终差值电子密度的最高峰为 $1.797 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 最低峰为 $-1.939 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 。

配合物 4 的单晶在 $2.63^\circ < \theta < 24.97^\circ$ 范围内共收集衍射点 1387 个, 其中独立衍射点 1250 个。最终偏差因子为 $R_I = 0.0233$, $wR2 = 0.0634$, $\omega = 1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0.0248)^2 + 0.5499P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $S = 1.187$ 。最终差值电子密度的最高峰为 $0.441 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 最低峰为 $-0.381 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 。

配合物 5 的单晶在 $2.86^\circ < \theta < 25.97^\circ$ 范围内共收集衍射点 1244 个, 其中独立衍射点 1157 个。最终偏差因子为 $R_I = 0.0258$, $wR2 = 0.0631$, $\omega = 1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0.0285)^2 + 0.3136P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $S = 1.083$ 。最终差值电子密度的最高峰为 $0.251 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 最低峰为 $-0.263 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 。

配合物 6 的单晶在 $2.72^\circ < \theta < 24.97^\circ$ 范围内共收集衍射点 2704 个, 其中独立衍射点 1252 个。最终偏差因子为 $R_I = 0.0412$, $wR2 = 0.0928$, $\omega = 1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0.0468)^2 + 0.6205P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $S = 1.018$ 。最终差值电子密度的最高峰为 $0.530 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 最低峰为 $-0.309 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 。

2.3.3.2 晶体结构的描述

配合物 $[\text{M}(\text{L})_2(\text{SCN})_2]$ 的晶体学数据见表 2-8 和 2-9, 非氢原子坐标及热参数见表 2-10, 主要键长和键角列于表 2-11。图 2-10 为配合物 3,4,5,6 的分子结构图和晶胞堆积图。

表 2-8 配合物 3 和 4 的晶体数据和结构参数

Tab. 2-8 Crystal data and structure refinement for 4 and 5

Empirical formula	$C_8H_8CdN_6S_2(3)$	$C_{10}H_{12}CdN_6S_2(4)$
Formula weight	364.73	391.88
Temperature	293(2) K	293(2)K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P21/c	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	$a = 7.7980(16)$ Å	$a = 0.58950(12)$ $\alpha = 110.98(3)^\circ$
	$b = 5.7730(12)$ Å,	$b = 0.78570(16)$
	$\beta = 108.97(3)^\circ$	$\beta = 106.49(3)^\circ$
	$c = 14.632(5)$ Å	$c = 10.88200(18)$ $\gamma = 95.08(3)^\circ$
Volume	$622.9(3)$ Å ³	$357.40(13)$ Å ³
Z, Calculated density	1, 1.944 Mg/m ³	1, 1.825
Absorption coefficient	2.074 mm ⁻¹	1.814
$F(000)$	356	194
θ rang	2.76 to 25.97°	2.63 to 24.97°
Limiting indices	$0 \leq h \leq 9, -7 \leq k \leq 0,$ $-18 \leq l \leq 17$	$0 \leq h \leq 6,$ $-17 \leq k \leq 0,$ $-13 \leq l \leq 12$
Reflections collected/ unique	1309 / 1216 [R(int) = 0.0904]	1387 / 1250 [R(int) = 0.0116]
Completeness to θ	100.0 %	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data/ restraints / parameters	1216 / 0 / 80	1250 / 0 / 89
Goodness-of-fit on F^2	1.241	1.187
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0591, wR2 = 0.1972$	$R1 = 0.0233, wR2 = 0.0634$
R indices (all data)	$R1 = 0.0639, wR2 = 0.2131$	$R1 = 0.0245, wR2 = 0.0646$
Extinction coefficient	0.091(14)	0.030(3)
Largest diff. peak and hole	1.797 and -1.939 e/Å ³	441 and -381

表 2-9 配合物 5 和 6 的晶体数据和结构参数

Tab. 2-9 Crystal data and structure refinement for 5 and 6

Empirical formula	$C_8H_8CuN_6S_2(5)$	$C_{10}H_{12}CuN_6S_2(6)$
Formula weight	315.86	343.92
Temperature	293(2) K	293(2)K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P21/c	Monoclinic, P21/c
Unit cell dimensions	$a = 7.6040(15)$ Å	$a = 5.7200(11)$ Å
	$b = 5.6900(11)$ Å	$b = 15.020(3)$ Å
	$\beta = 110.58(3)^\circ$	$\beta = 91.46(3)^\circ$
	$c = 14.726(5)$ Å	$c = 8.4340(17)$ Å
Volume	$596.5(3)$ Å ³	$724.4(2)$ Å ³

Z, Calculated density	2, 1.759	2, 1.577 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.166 mm ⁻¹	1.790 mm ⁻¹
F(000)	318	350
θ rang	2.86 to 25.97 °	2.71 to 26.95
Limiting indices	0<=h<=9, -7<=k<=0, -18<=l<=16	0<=h<=7, 0<=k<=18, -10<=l<=10
Reflections collected/ unique	1244 / 1157 [R(int) = 0.0244]	1723 / 1573 [R(int) = 0.0169]
Completeness to θ	99.9 %	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data/ restraints / parameters	1157 / 0 / 82	1573 / 0 / 89
Goodness-of-fit on F^2	1.083	0.971
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0258, wR2 = 0.0631	R1 = 0.0341, wR2 = 0.1005
R indices (all data)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0681	R1 = 0.0572, wR2 = 0.1139
Extinction coefficient	0.0068(18)	0.030(3)
Largest diff. peak and hole	0.251 and -0.263 e/Å ³	0.524 and -0.485 e/Å ³

 表 2-10 [M(L)₂(SCN)₂]的非氢原子坐标 ($\times 10^4$) 及热参数 ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

 Tab.2-10 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for

[M(L) ₂ (SCN) ₂]				
	x	y	z	U(eq)
[Cd(Im) ₂ (SCN) ₂](3)				
Cd(1)	5000	5000	0	31(1)
S(1)	5274(2)	2452(2)	-1616(1)	34(1)
N(1)	10866(9)	4371(13)	1439(5)	47(1)
N(2)	7924(6)	4096(10)	848(4)	35(1)
N(3)	6040(7)	-1775(8)	-617(4)	39(1)
C(1)	9351(12)	5439(15)	945(6)	41(2)
C(2)	8597(9)	2078(11)	1329(5)	44(2)
C(3)	10404(9)	2238(13)	1702(6)	54(2)
C(4)	5762(12)	-26(7)	-1033(6)	29(2)
[Cd(N-MeIm) ₂ (SCN) ₂](4)				
Cd(1)	0	0	5000	31(1)
S(1)	3291(2)	3176(1)	5636(1)	43(1)
N(1)	70(6)	2721(4)	10378(4)	37(1)
N(2)	465(5)	1203(4)	7870(4)	35(1)
N(3)	6792(6)	1505(5)	4451(4)	41(1)
C(1)	-967(8)	3719(6)	11674(5)	52(1)
C(2)	-955(7)	2063(6)	8661(5)	39(1)
C(3)	2283(7)	2250(6)	10702(5)	46(1)
C(4)	2494(7)	1323(6)	9154(5)	44(1)

C (5)	5332 (6)	2177 (5)	4934 (4)	31 (1)
[Cu(Im)₂(SCN)₂](5)				
Cu (1)	10000	0	0	28 (1)
S (1)	10357 (1)	-6882 (1)	-1667 (1)	37 (1)
N (1)	4233 (3)	-189 (5)	-1392 (2)	48 (1)
N (2)	7276 (3)	-641 (4)	-765 (2)	31 (1)
N (3)	10721 (3)	-2753 (4)	-596 (2)	34 (1)
C (1)	6465 (4)	-2626 (6)	-1264 (2)	48 (1)
C (2)	5872 (4)	788 (6)	-854 (2)	41 (1)
C (3)	4590 (4)	-2358 (6)	-1650 (3)	53 (1)
C (4)	10625 (3)	-4475 (5)	-1030 (2)	28 (1)
[Cu(N-MeIm)₂(SCN)₂](6)				
C (1)	6340 (7)	6877 (2)	5538 (4)	56 (1)
C (2)	3017 (6)	5923 (2)	4477 (4)	48 (1)
C (3)	2637 (6)	5445 (2)	3134 (4)	48 (1)
C (4)	6024 (5)	6043 (2)	2975 (3)	41 (1)
C (5)	9413 (5)	6125 (2)	-662 (3)	37 (1)
N (1)	5187 (4)	6298 (2)	4356 (3)	41 (1)
N (2)	4558 (4)	5518 (2)	2174 (3)	39 (1)
N (3)	7743 (4)	5765 (2)	-267 (3)	46 (1)
S (1)	11759 (2)	6620 (1)	-1254 (1)	62 (1)
Cu (1)	5000	5000	0	38 (1)

表 2-11 [M(L)₂(SCN)₂]的部分键长和键角

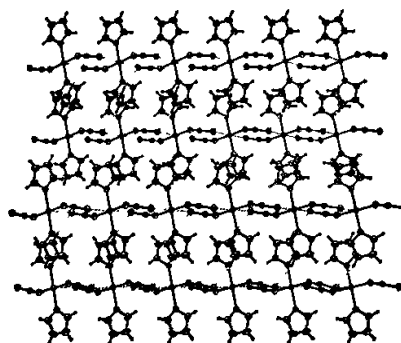
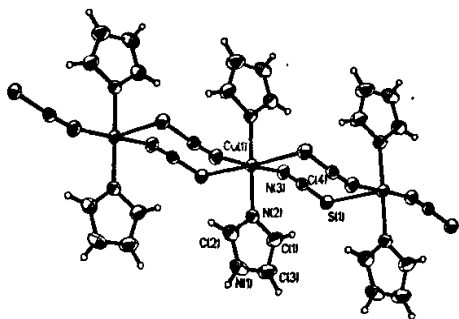
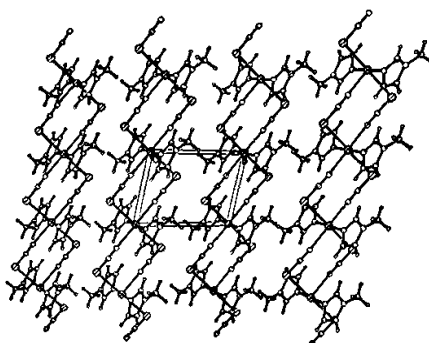
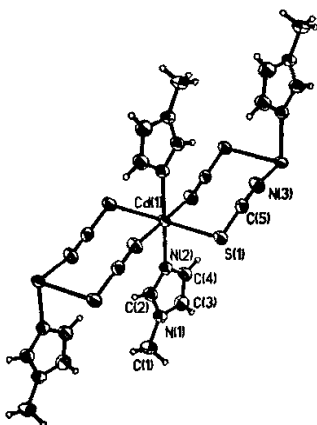
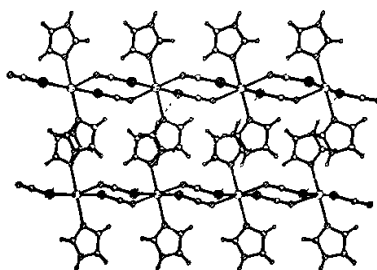
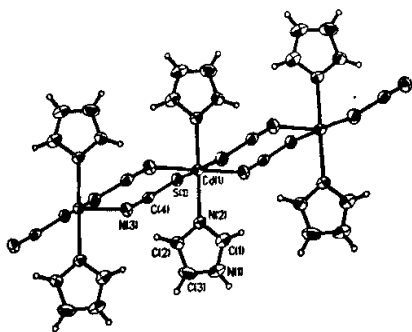
Tab. 2-11 Selected bond lengths (Å) and angles(°)for [M(L)₂(SCN)₂]

[Cd(Im)₂(SCN)₂](3)			
Cd(1)-N(2)	2.273(4)	Cd(1)-N(3)#2	2.328(5)
Cd(1)-S(1)	2.8500(17)	S(1)-C(4)	1.645(6)
N(1)-C(1)	1.320(12)	N(1)-C(3)	1.374(9)
N(2)-C(1)	1.326(10)	N(2)-C(2)	1.374(8)
N(3)-C(4)	1.162(8)	C(2)-C(3)	1.339(9)
N(2)#1-Cd(1)-N(3)#2	88.88(18)	N(2)-Cd(1)-N(3)#2	91.12(18)
N(2)#1-Cd(1)-S(1)	89.86(13)	N(2)-Cd(1)-S(1)	90.14(13)
N(3)#2-Cd(1)-S(1)	92.21(13)	N(3)#3-Cd(1)-S(1)	87.79(13)
N(3)#2-Cd(1)-S(1)#1	87.79(13)	C(4)-S(1)-Cd(1)	94.9(3)
C(1)-N(1)-C(3)	107.6(6)	C(1)-N(2)-C(2)	105.9(6)
C(1)-N(2)-Cd(1)	125.6(5)	C(2)-N(2)-Cd(1)	128.4(4)
C(4)-N(3)-Cd(1)#4	150.4(6)	N(1)-C(1)-N(2)	110.9(8)

基于咪唑及其衍生物的配位聚合物合成、表征及性能研究

N(3)-C(4)-S(1)	177.3(8)		
对称码: #1 -x+1,-y+1,-z	#2 -x+1,-y,-z	#3 x,y+1,z	#4 x,y-1,z
[Cd(N-Melm)₂(SCN)₂](4)			
Cd(1)-N(2)	0.2286(3)	Cd(1)-N(3) ⁱⁱ	0.2344(3)
Cd(1)-S(1)	0.27975(14)	S(1)-C(5)	0.1639(4)
N(1)-C(2)	0.1338(5)	N(1)-C(3)	0.1367(5)
N(1)-C(1)	0.1462(5)	N(2)-C(2)	0.1318(5)
N(2)-C(4)	0.1362(5)	N(3)-C(5)	0.1153(5)
N(2)-Cd(1)-N(3) ⁱⁱ	90.10(11)	N(2) ⁱ -Cd(1)-N(3) ⁱⁱⁱ	89.90(11)
N(2)-Cd(1)-S(1) ⁱ	91.77(9)	N(3) ⁱⁱⁱ -Cd(1)-S(1)	89.89(9)
N(3) ⁱⁱⁱ -Cd(1)-S(1) ⁱ	90.11(9)	N(2)-Cd(1)-S(1)	88.23(9)
C(5)-S(1)-Cd(1)	99.52(13)	C(5)-N(3)-Cd(1) ^{iv}	146.2(3)
N(3)-C(5)-S(1)	178.8(3)		
Cd(1)-N(2)	0.2286(3)	Cd(1)-N(3) ⁱⁱ	0.2344(3)
Cd(1)-S(1)	0.27975(14)	S(1)-C(5)	0.1639(4)
N(1)-C(2)	0.1338(5)	N(1)-C(3)	0.1367(5)
对称码: (i) -x,-y,-z+1; (ii) x-1, y, z; (iii) -x+1,-y,-z+1; (IV) x+1,y,z.			
[Cu(Im)₂(SCN)₂](5)			
Cu(1)-N(3)	1.965(2)	Cu(1)-N(2)	2.013(2)
S(1)-C(4)	1.632(3)	N(1)-C(2)	1.340(4)
N(1)-C(3)	1.347(4)	N(2)-C(2)	1.312(4)
N(2)-C(1)	1.370(4)	N(3)-C(4)	1.158(3)
C(1)-C(3)	1.345(4)	Cu-S	3.117
N(3)#1-Cu(1)-N(2)	90.04(9)	N(3)-Cu(1)-N(2)	89.96(9)
C(2)-N(1)-C(3)	108.0(2)	C(2)-N(2)-C(1)	105.1(2)
C(2)-N(2)-Cu(1)	125.8(2)	C(1)-N(2)-Cu(1)	129.07(19)
C(4)-N(3)-Cu(1)	161.3(2)	C(3)-C(1)-N(2)	110.1(3)
N(3)-C(4)-S(1)	176.7(2)		
对称码: #1 -x+2,-y,-z			
[Cu(N-Melm)₂(SCN)₂](6)			
Cu(1)-N(2)	2.013(2)	Cu(1)-N(3)	1.963(2)
C(2)-C(3)	1.354(4)	C(3)-N(2)	1.386(4)
C(2)-N(1)	1.369(4)	C(5)-N(3)	1.154(4)
C(4)-N(2)	1.324(4)	C(5)-S(1)	1.624(3)
C(4)-N(1)	1.327(4)	C(1)-N(1)	1.467(4)
C(1)-N(1)	1.467(4)	Cu-S	3.221
N(3)-Cu(1)-N(2)#1	90.12(10)	N(3)-Cu(1)-N(2)	89.88(10)
C(4)-N(2)-Cu(1)	127.0(2)	N(3)-C(5)-S(1)	178.8(3)

C(3)-N(2)-Cu(1)	128.4(2)	C(4)-N(1)-C(2)	107.1(3)
C(5)-N(3)-Cu(1)	167.8(2)	C(4)-N(1)-C(1)	127.0(3)
对称码: #1 -x+1,-y+1,-z			



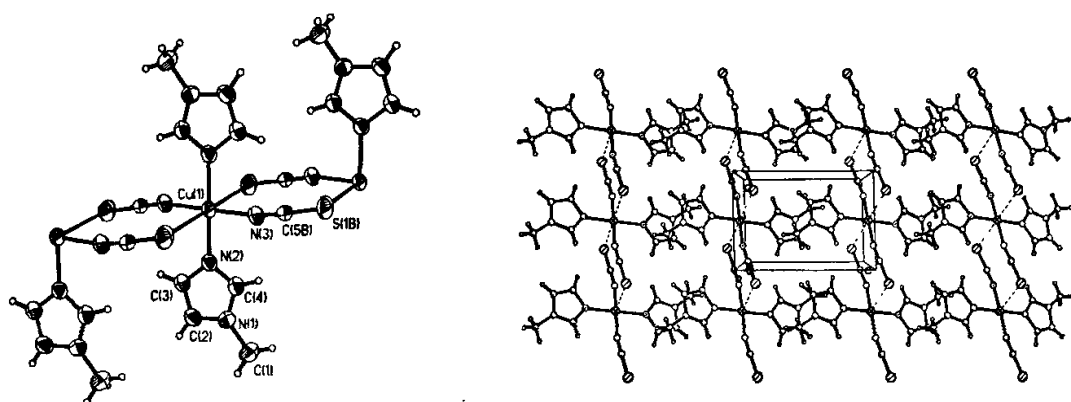


Fig. 2-10 ORTEP plot (50% probability) of the coordination environment and packing arrangement of compound 3, 4, 5 and 6.

在配合物 3,4,5,6 中, 每两个相邻的 M 原子通过两个 η -1,3-SCN⁻ 桥联, 形成一维交错链状结构。每两个 M 原子和连接它们的两个硫氰根离子组成具有 $(-N-C-S-M)_2$ 结构的八元环^[131-134]。

在配位聚合物 3 和 4 中, 每个 Cd 原子处于畸变的八面体配位环境中, 分别和两个咪唑 (N-甲基咪唑) 中的氮原子 [Cd-N = 2.273(4)Å(3), 2.286(3)Å(4)], 两个硫氰酸根离子中的 S 原子 [Cd-S = 2.8500(17)Å(3), 2.7975(14) Å(4)] 和另外两个硫氰酸根离子中的 N 原子 [Cd-N = 2.328(5)Å(3), 2.344(3)Å(4)] 配位, 形成 CdN₄S₂ 核。从以上数据可以看出配合物 4 中甲基的引入对 Cd 原子的配位环境影响较小。所有的这些数据均同文献报道的其它配合物中类似键键长相当^[135,136]。SCN⁻ 几乎呈直线型, N-C-S 的角度分别为 177.3(8)°(3) 和 178.8(3)°(4), S-C, C-N 的键长分别为 1.645(6) 和 1.162(8) Å(3), 1.639(4) 和 1.153(5) Å(4)。Cd-Cd 之间的距离分别为 5.773 和 5.765 Å。配合物 3,4 的重要区别在于, 配合物 3 分子间存在 N(1)-H(1A)···S(1) 氢键(表 2.12), 这些强的氢键将一维网络进而连接成为二维层状结构。而在配合物 4 中, 因为甲基的引入, 分子中没有典型的氢键存在, 一维金属链通过两种咪唑环之间的 $\pi \dots \pi$ 相互作用 [3.735 和 4.847Å] 进一步扩展成为三维超分子网络。

在配位聚合物 5 和 6 中, 每个 Cu 原子处于畸变的八面体配位环境中, 分别和两个咪唑 (N-甲基咪唑) 中的氮原子 [Cu-N = 2.013(2)Å(5), 2.013(2)Å(6)], 两个硫氰酸根离子中的 S 原子 [Cu-S = 3.117Å(5), 3.221 Å(6)] 和另外两个硫氰酸根离子中的 N 原子 [Cu-N = 1.965(2)Å(5), 1.963(2)Å(6)] 配位, 形成 CuN₄S₂ 核。同样, 甲基的引入对 Cu 原子的配位环境影响很小。值得一提的是, Cu-S 之间的键长 3.117 和 3.221 Å 小于范德华半径之和 (3.4 Å), 也小于已经报道的具有相似 Cu-S 键的配位聚合物, 比如, 在配位聚合物 [Cu(bipy)(η _{N,S}-NCS)₂]_n 中, Cu-S 键键长为 3.239(4)Å^[137]。SCN

几乎呈直线型，N-C-S 的角度分别为 176.7(2)°(5)和 178.8(3)°(6)，S-C，C-N 的键长分别为 1.632(3)和 1.158(3) Å(5)，1.624(3)和 1.154(4) Å(6)。配合物 5 分子间也存在 N(1)-H(1A)..S(1)氢键（表 2.12），这些强的氢键将一维网络进而连接成为二维层状结构。但和配合物 3 不同的是，配合物 5 分子间还存在 $\pi \dots \pi$ 堆积作用，其距离为 3.187 Å，对称码为：1-X,-Y,-Z。这种相互作用将二维层状结构进一步连接成三维超分子网络（图 2-12）。在配合物 6 中，一维金属链通过两种咪唑环之间的 $\pi \dots \pi$ 相互作用[3.743Å]进一步扩展成为三维超分子网络。

表 2-12 配合物 3,5 的分子间相互作用

Tab. 2-12 intermolecular interactions (Å, °) of compound 4 and 6

D-H...A	对称码	H...A	D...A	D-H...A
[Cd(IM)₂(SCN)₂] (3)				
N(1)-H(1A)..S(1)	2-x,1-y,-z	2.63	3.4614	163
[Cu(IM)₂(SCN)₂] (5)				
N(1)-H(1A)..S(1)	2-x,1-y,-z	2.5593	3.3986	165.43
C(2)-H(2)..N(3)	-x,-y,-z	2.5010	2.9379	108.96
Cg(1) .. Cg(1)	1-X,-1/2+Y,1/2-Z			4.619
Cg(1) .. Cg(1)	1-X,-Y,-Z			4.141

2.3.4 [M(L)₂(SCN)₂]的热性能研究

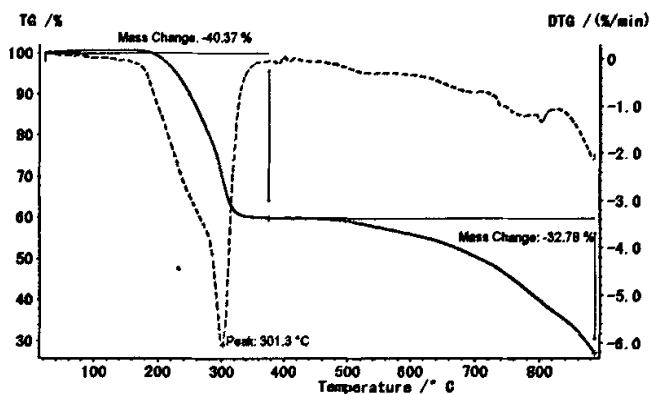


图 2-11 配合物 3 的 TG/DTG 曲线

Fig. 2-11 TG/DTG Curve of compound 3

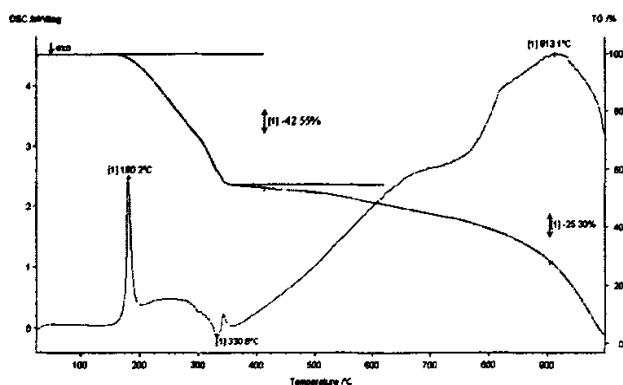


图 2.12 配合物 4 的 DSC/TG 曲线
Fig. 2.12 DSC/TG Curve of compound 4

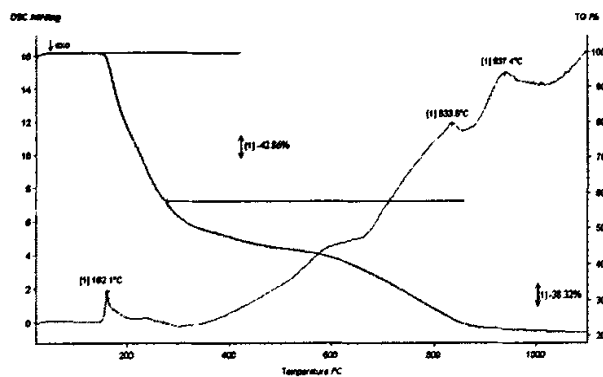


图 2-13 配合物 5 的 DSC/TG 曲线
Fig. 2-13 DSC/TG Curve of compound 5

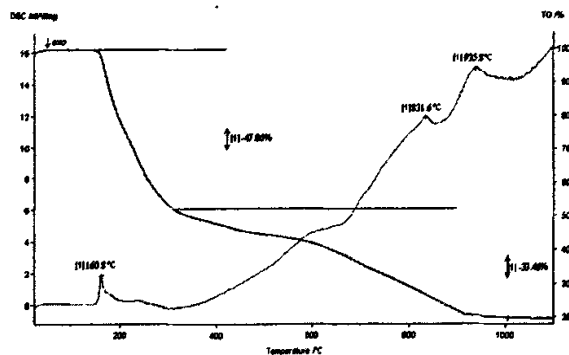


图 2-14 配合物 6 的 DSC/TG 曲线
Fig. 2-14 DSC/TG Curve of compound 6

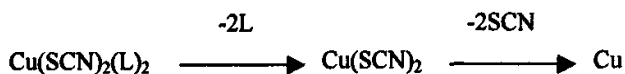
配合物 3 在 N_2 中的 TG/DTG 曲线如图 2-11 所示。由图可以看出，配合物 3 在约 $190^\circ C$ 下保持稳定，在 $190^\circ C$ 以上开始分解，在 $301.3^\circ C$ 分解速度达到最快，第一阶段分解质量损失（图中所示位置）为 40.37% ，可以认为是两个咪唑配体的失去（理

论值 37.33%)，第二阶段从约 380℃ 开始至 900℃，质量损失为 73.15%，虽然我们实验只测试到 900℃，但是根据图 2-12 配合物 4 的热重图我们可以推断，在第二阶段，除发生 SCN⁻ 的质量损失以外，Cd(SCN)₂ 还在 N₂ 的作用下生成 CdS 并在 N₂ 中升华。

配合物 4 在 N₂ 中的 DSC/TG 曲线如图 2-12 所示。由图可以看出，配合物 4 和配合物 3 具有相似的分解曲线，在 180.2℃ 下保持稳定，在 180.2℃ 以上开始分解，并出现一强放热峰，330.8℃ 出现另一弱放热峰，显示第一分解阶段结束，第一阶段质量损失为 42.55%，可以认为是两个甲基咪唑的失去（理论值 41.81%），第二阶段从约 330.8℃ 开始至 1000℃ 以上，1000℃ 时质量损失已经达到约 96%，因此我们可以推测，在第二阶段，除发生 SCN⁻ 的质量损失以外，Cd(SCN)₂ 还在 N₂ 的作用下生成 CdS 并在 N₂ 中升华，913.1℃ 为其反应温度。

配合物 5 在 N₂ 中的 DSC/TG 曲线如图 2-13 所示。由图可以看出，配合物 5 在 162.1℃ 下保持稳定，在 162.1℃ 以上开始分解，第一阶段分解质量损失（从 162.1℃ 至图中所示位置，约 270℃）为 42.86%，可以认为是两个咪唑配体的失去（理论值 43.1%）；第二阶段至温度 1000℃，质量损失为 38.32%，可以认为是两个 SCN⁻ 配离子的失去（理论值 36.77%），最后重量保持恒定，推测为金属铜（理论值 20.12%）。

配合物 6 在 N₂ 中的 DSC/TG 曲线如图 2-14 所示。由图可以看出，配合物 6 的分解曲线同配合物 5 极为相似，在 160.8℃ 下保持稳定，在 160.8℃ 以上开始分解，第一阶段分解质量损失（从室温至图中所示位置，约 320℃）为 47.06%，可以认为是两个甲基咪唑配体的失去（理论值 47.75%）；第二阶段至温度 1000℃，质量损失为 33.46%，可以认为是两个 SCN⁻ 配离子的失去（理论值 33.78%），最后重量保持恒定，推测为金属铜（理论值 18.48%）。从以上的 TG 分析，我们可以对配合物 5 和 6 得出以下的分解公式：



2.3.5 [M(L)₂(SCN)₂] 的电化学性能研究

配合物 3 和 4 的循环伏安如图 2-15 所示显示，工作电极为玻碳电极；参比电极为甘汞电极；辅助电极为铂电极。富集时间，2 S。左图中，配合物 3 在 -700mV 处存在一明显的还原峰，归属于二价 Cd(II) 离子的还原峰，除此之外，没有其它峰出现，表明该反应为不可逆反应。配合物 4 在 -800mV 处存在一明显的还原峰，归属于二价 Cd(II) 离子的还原峰，除此之外，没有其它峰出现，表明此反应为不可逆反

应。

配合物 **5** 和 **6** 的循环伏安如图 2-16 所示，工作电极为玻碳电极；参比电极为甘汞电极；辅助电极为铂电极。富集时间，10 S。由图可以看出，配合物 **5** 在 -0.50~+0.40V 电位扫描范围内，Cu(II)循环伏安曲线出现了一对稳定的氧化还原峰。其阳极峰和阴极峰分别为 $E_{pa} = 0.042V$ ， $E_{pc} = -0.165V$ ，峰电位差为 207mv；配合物 **6** 在 -0.60~+1.0V 电位扫描范围内，Cu(II)循环伏安曲线出现了一对稳定的氧化还原峰。其阳极峰和阴极峰分别为 $E_{pa} = 0.452V$ ， $E_{pc} = -0.035V$ ，峰电位差为 487mv，显示准可逆电化学特征。从峰电位可知，**5** 和 **6** 的氧化还原峰应为 Cu(II)还原为 Cu(0)的电极反应过程^[200]，其电极反应为：

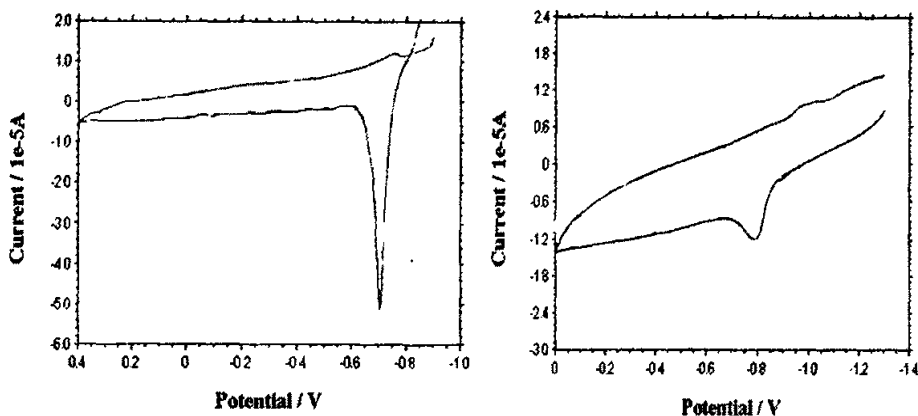
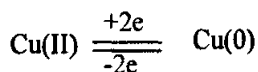


图 2-15 配合物 **3**(左)和 **4**(右)的循环伏安曲线

Fig. 2-15 Cyclic voltammogram of compound **3**(left) and **4**(right)

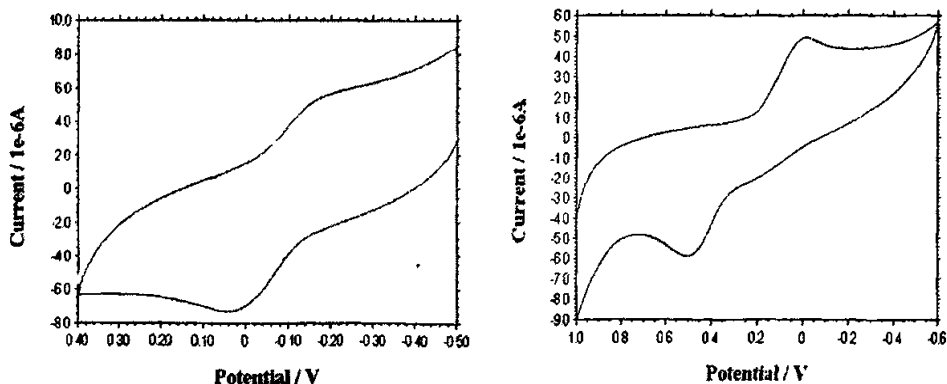


图 2-16 配合物 **5**(左)和 **6**(右)的循环伏安曲线

Fig. 2-16 Cyclic voltammogram of compound **5**(left) and **6**(right)

2.4 [M(L)₄(SCN)₂]配合物的制备、结构及性能研究

SCN⁻作为单齿配体,与金属盐反应后,加入辅助中性配体L(L为N-乙烯基咪唑),得到了配合物[Cd(N-VIm)₄(SCN)₂](7)、[Ni(N-VIm)₄(SCN)₂](8)及[Mn(N-VIm)₄(SCN)₂](9)。解析了配合物的单晶结构,并对其电化学、热稳定性等性能进行了研究。

2.4.1 [M(L)₄(SCN)₂]配合物的合成

[Cd(N-VIm)₄(SCN)₂](7)的合成

将N-乙烯基咪唑(1.88g,20mmol)加入CdCl₂·2.5H₂O(1.14g,5mmol)和KSCN(0.98g,10mmol)的40ml乙酸乙酯溶液中,回流搅拌半小时,将混合液转入50ml聚四氟乙烯内衬的高压釜中,150℃下恒温24小时,降至室温,得无色菱形晶体。元素分析(%),C₂₂H₂₄CdN₁₀S₂,理论值:C,43.63%;H,3.97%;N,23.14%;S,10.58%。实测值:C,43.61%;H,3.98%;N,23.16%;S,10.58%。

[Ni(N-VIm)₄(SCN)₂](8)的合成

将N-乙烯基咪唑(1.88g,20mmol)加入NiSO₄·6H₂O(1.81g,5mmol)和KSCN(0.98g,10mmol)的40ml乙醇溶液中,回流搅拌半小时,将混合液转入50ml聚四氟乙烯内衬的高压釜中,150℃下恒温24小时,降至室温,得蓝色菱形晶体。元素分析(%),C₂₂H₂₄NiN₁₀S₂,理论值:C,47.88%;H,4.35%;N,25.39%;S,11.61%。实测值:C,47.89%;H,4.34%;N,25.16%;S,11.58%。

[Mn(N-VIm)₄(SCN)₂](9)的合成

将N-乙烯基咪唑(1.88g,20mmol)加入MnCl₂·4H₂O(0.99g,5mmol)和KSCN(0.98g,10mmol)的40ml水溶液中,回流搅拌半小时,将混合液转入50ml聚四氟乙烯内衬的高压釜中,150℃下恒温24小时,降至室温,得无色块状晶体。元素分析(%),C₂₂H₂₄MnN₁₀S₂,理论值:C,48.21%;H,4.38%;N,25.57%;S,11.69%。实测值:C,48.23%;H,4.40%;N,25.55%;S,11.68%。

2.4.2 [M(L)₄(SCN)₂]的晶体结构

2.4.2.1 晶体结构的测定

单晶在20℃时采用石墨单色化的Mo-Kα(λ=0.071073nm,T=293K)射线,全部衍射数据采用SADABS软件经LP因子和经验吸收校正。晶体结构使用SHELXS-97软件采用直接法解出,所有非氢原子进行各项异性修正,氢原子均经差值分析和各

向同性修正得到。用 International Tables for X-ray Crystallography 程序进行原子的分散因子和反常色散校正。

配合物 7 的单晶在 $2.32^\circ < \theta < 25.98^\circ$ 范围内共收集衍射点 2874 个，其中独立衍射点 2689 个。最终偏差因子为 $R_1=0.0404$, $wR_2=0.1008$, $\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0725P)^2+0.2682P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.015$ 。最终差值电子密度的最高峰为 $0.634e/\text{Å}^3$ ，最低峰为 $-0.935e/\text{Å}^3$ 。

配合物 8 的单晶在 $1.47^\circ < \theta < 25.96^\circ$ 范围内共收集衍射点 5593 个，其中独立衍射点 5257 个。最终偏差因子为 $R_1=0.0804$, $wR_2=0.1949$, $\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.1113P)^2+2.6610P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.020$ 。最终差值电子密度的最高峰为 $0.611e/\text{Å}^3$ ，最低峰为 $-1.655e/\text{Å}^3$ 。

配合物 9 的单晶在 $2.34^\circ < \theta < 26.97^\circ$ 范围内共收集衍射点 3134 个，其中独立衍射点 2941 个。最终偏差因子为 $R_1=0.0487$, $wR_2=0.1248$, $\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0873P)^2+0.1178P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.017$ 。最终差值电子密度的最高峰为 $0.392e/\text{Å}^3$ ，最低峰为 $-0.365e/\text{Å}^3$ 。

2.4.2.2 晶体结构的描述

配合物 $[M(L)_4(SCN)_2]$ 的晶体学数据见表 2-13，非氢原子坐标及热参数见表 2-14，主要键长和键角列于表 2-15。图 2-17 为 7,8,9 的分子结构和晶胞堆积图。

表 2-13 $[M(L)_4(SCN)_2]$ 的晶体数据和结构参数

Tab.2-13 Crystal data and structure refinement for $[M(L)_4(SCN)_2]$

Empirical formula	$C_{22}H_{24}CdN_{10}S_7(7)$	$C_{22}H_{24}NiN_{10}S_7(8)$	$C_{22}H_{24}MnN_{10}S_7(9)$
Formula weight	605.03	551.34	547.57
Temperature	293(2)K	293(2)K	293(2)K
Wavelength	0.71073Å	0.71073Å	0.71073Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P21/c	Triclinic, P-1	Monoclinic, P21/c
Unit cell dimensions	$a = 8.5850(17)\text{Å}$ $b = 9.0990(18)\text{Å}$ $\beta = 100.14(3)^\circ$ $c = 17.823(4)^\circ$	$a = 9.6400(19)\text{Å}$ $\alpha = 109.46(3)^\circ$ $b = 10.242(2)\text{Å}$ $\beta = 90.16(3)^\circ$ $c = 14.705(3)\text{Å}$ $\gamma = 100.16(3)^\circ$	$a = 8.6010(17)\text{Å}$, $b = 9.0180(18)\text{Å}$, $\beta = 101.79(3)^\circ$ $c = 17.733(4)\text{Å}$,
Volume	$1370.5(5)\text{Å}^3$	$1344.5(5)\text{Å}^3$	$1349.5(5)\text{Å}^3$
Z, Calculated density	2, 1.466Mg/m^3	2, 1.362Mg/m^3	2, 1.348Mg/m^3
Absorption coefficient	0.979mm^{-1}	0.907mm^{-1}	0.674mm^{-1}
$F(000)$	612	572	566
θ rang	2.32 to 25.98°	1.47 to 25.96	2.34 to 26.97°

Limiting indices	0<=h<=10, 0<=k<=11, -21<=l<=21	0<=h<=11, -12<=k<=12, -18<=l<=18	0<=h<=10, 0<=k<=11, -22<=l<=22
Reflections collected/ unique	2874 / 2689 [R(int) = 0.0198]	5593 / 5257 [R(int) = 0.0337]	3134 / 2941 [R(int) = 0.0259]
Completeness to θ	100.0 %	100.0 %	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data/ restraints /parameters	2689 / 1 / 161	5257 / 0 / 308	2941 / 0 / 161
Goodness-of-fit on F^2	1.105	1.020	1.017
Final R indices [$I > 2\sigma$ (I)]	R1 = 0.0404, wR2 = 0.1008	R1 = 0.0804, wR2 = 0.1949	R1 = 0.0487, wR2 = 0.1284
R indices (all data)	R1 = 0.0612, wR2 = 0.1149	R1 = 0.1433, wR2 = 0.2345	R1 = 0.0719, wR2 = 0.1454
Extinction coefficient	0.215(8)	0.0023(18)	0.089(6)
Largest diff. peak and hole	0.634 and -0.935 e/Å ³	0.611 and -1.655e/Å ³	0.392 and -0.365e/Å ³

表 2-14 [M(L)₄(SCN)₂]_n 的非氢原子坐标($\times 10^4$)及热参数($\text{Å}^2 \times 10^3$)

Tab.2-14 Atomic coordinates($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters($\text{Å}^2 \times 10^3$) for [M(L)₄(SCN)₂]_n

	x	y	z	U(eq)
[Cd(N-VIm) ₄ (SCN) ₂](7)				
Cd	5000	0	0	47(1)
S(1)	4423(2)	597(2)	2665(1)	91(1)
N(1)	3931(5)	364(5)	1106(2)	70(1)
N(2)	5953(4)	2419(4)	14(2)	54(1)
N(3)	7194(5)	4386(5)	-290(2)	68(1)
N(4)	7371(4)	-593(4)	801(2)	53(1)
N(5)	9176(4)	-1622(4)	1674(2)	57(1)
C(1)	4149(5)	484(5)	1747(2)	48(1)
C(2)	6558(5)	3076(5)	-526(2)	61(1)
C(3)	6194(5)	3359(5)	618(3)	66(1)
C(4)	6969(7)	4561(6)	438(3)	76(2)
C(5)	7929(8)	5334(7)	-777(5)	98(2)
C(6)	8558(9)	6532(8)	-566(5)	133(3)
C(7)	7620(5)	-1491(5)	1388(2)	54(1)
C(8)	9964(5)	-745(6)	1245(3)	65(1)
C(9)	8844(5)	-121(5)	715(3)	61(1)
C(10)	9812(6)	-2563(6)	2287(3)	76(2)

基于咪唑及其衍生物的配位聚合物合成、表征及性能研究

C(11)	11287(7)	-2647(7)	2580(3)	100(2)
[Ni(N-VIm)₄(SCN)₂](8)				
Ni(1)	5000	0	0	50(1)
S(1)	867(2)	2077(3)	776(2)	87(1)
N(1)	3251(7)	950(7)	234(4)	64(2)
N(3)	3710(9)	-3101(8)	1313(5)	80(2)
N(2)	4057(6)	-1415(7)	687(4)	60(2)
N(5)	7598(6)	2754(6)	2474(4)	50(1)
N(4)	5947(6)	1413(6)	1352(4)	53(1)
C(6)	3209(10)	-4777(10)	2133(7)	85
C(5)	4025(14)	-4254(13)	1576(9)	122(4)
C(3)	2605(12)	-2496(12)	1510(8)	99(3)
C(4)	2799(9)	-1440(11)	1143(7)	87(3)
C(2)	4562(10)	-2412(9)	822(7)	76(2)
C(11)	9297(9)	4411(8)	3718(6)	68(2)
C(10)	8991(8)	3395(8)	2904(5)	56(2)
C(8)	6330(8)	3002(8)	2836(5)	57(2)
C(9)	5328(8)	2177(8)	2142(5)	58(2)
C(7)	7300(7)	1787(8)	1588(5)	57(2)
C(1)	2270(7)	1420(8)	464(5)	52(2)
Ni(2)	0	0	5000	40(1)
S(2)	3353(2)	3733(2)	4537(2)	85(1)
N(6)	1136(6)	1786(6)	4808(4)	55(2)
N(8)	-1142(8)	-2380(10)	2047(5)	86(2)
N(7)	-583(6)	-860(6)	3503(4)	52(1)
N(10)	3853(6)	-1436(6)	4179(4)	53(1)
N(9)	1789(5)	-956(5)	4705(4)	46(1)
C(17)	-1881(10)	-4607(11)	1352(8)	87
C(16)	-1504(15)	-3603(17)	1210(12)	157(6)
C(14)	-760(9)	-1121(11)	1936(7)	79(2)
C(15)	-402(8)	-211(9)	2816(5)	64(2)
C(13)	-1036(9)	-2176(9)	3013(6)	74(2)
C(22)	5618(9)	-595(11)	3267(7)	87(3)
C(21)	5169(8)	-1360(9)	3761(6)	67(2)
C(19)	3322(8)	-2358(8)	4647(6)	66(2)
C(20)	2070(8)	-2053(8)	4953(6)	61(2)
C(18)	2891(7)	-619(7)	4240(5)	50(2)

C(12)	2049(7)	2588(6)	4678(5)	45(2)
[Mn(N-VIm)₄(SCN)₂](9)				
Mn	0	5000	0	43(1)
S(1)	-703(1)	4389(1)	2623(1)	84(1)
N(1)	-915(3)	4618(3)	1054(1)	61(1)
N(2)	-913(3)	7368(3)	2(1)	52(1)
N(3)	-2154(3)	9347(3)	309(2)	64(1)
N(4)	2353(3)	5592(3)	772(1)	48(1)
N(5)	4193(3)	6646(3)	1655(1)	55(1)
C(1)	-813(3)	4493(3)	1705(2)	46(1)
C(2)	-1502(3)	8028(3)	539(2)	57(1)
C(3)	-1965(4)	9532(4)	-429(2)	75(1)
C(4)	-1197(4)	8332(4)	-614(2)	62(1)
C(5)	-2884(5)	10311(4)	790(3)	93(1)
C(6)	-3538(6)	11491(6)	602(4)	128(2)
C(7)	2626(3)	6505(3)	1356(2)	52(1)
C(8)	4963(3)	5746(4)	1231(2)	62(1)
C(9)	3826(3)	5108(3)	691(2)	57(1)
C(10)	4850(4)	7602(4)	2278(2)	76(1)
C(11)	6345(5)	7710(5)	2573(2)	94(1)

表 2-15 [M(L)₄(SCN)₂]的部分键长和键角

Tab.2-15 Selected bond lengths (Å) and angles(°)for [M(L)₄(SCN)₂]

[Cd(N-VIm)₄(SCN)₂](7)			
Cd-N(4)	2.334(3)	N(3)-C(5)	1.445(9)
Cd-N(1)	2.340(4)	N(5)-C(10)	1.419(5)
Cd-N(2)	2.347(3)	C(5)-C(6)	1.245(7)
S(1)-C(1)	1.615(4)	C(10)-C(11)	1.284(7)
N(1)-C(1)	1.130(5)		
N(4)-Cd-N(4)#1	180.0(2)	N(4)-Cd-N(2)	86.90(12)
N(4)-Cd-N(1)	86.94(13)	N(1)-Cd-N(2)	92.66(14)
N(4)#1-Cd-N(1)	93.06(13)	N(2)#1-Cd-N(2)	180.00(17)
N(4)#1-Cd-N(1)#1	86.94(13)	C(1)-N(1)-Cd	147.8(4)
N(1)-Cd-N(1)#1	180.00(18)	C(2)-N(2)-Cd	127.0(3)
N(4)-Cd-N(2)#1	93.10(12)	C(7)-N(4)-Cd	129.2(3)
N(4)#1-Cd-N(2)#1	86.90(12)	C(7)-N(5)-C(10)	124.4(4)
N(1)-Cd-N(2)#1	87.34(14)	N(1)-C(1)-S(1)	177.7(4)
N(1)#1-Cd-N(2)#1	92.66(14)	C(6)-C(5)-N(3)	123.6(8)

对称码: #1 -x+1,-y,-z

[Ni(N-VIm)₄(SCN)₂](8)

Ni(1)-N(1)	2.066(6)	Ni(2)-N(6)	2.065(5)
Ni(1)-N(2)	2.113(6)	Ni(2)-N(9)	2.106(5)
Ni(1)-N(4)	2.118(5)	Ni(2)-N(7)	2.113(6)
S(1)-C(1)	1.616(7)	S(2)-C(12)	1.625(6)
N(1)-C(1)	1.137(8)	N(6)-C(12)	1.156(8)
N(5)-C(10)	1.428(9)	N(10)-C(21)	1.412(9)
C(6)-C(5)	1.314(14)		

N(1)#1-Ni(1)-N(1)	180.0(3)	C(9)-N(4)-Ni(1)	129.5(5)
N(1)#1-Ni(1)-N(2)	90.5(3)	N(6)#2-Ni(2)-N(6)	180.00(18)
N(1)-Ni(1)-N(2)	89.5(3)	N(6)#2-Ni(2)-N(9)	90.4(2)
N(2)-Ni(1)-N(2)#1	180.0(4)	N(6)-Ni(2)-N(9)	89.6(2)
N(1)#1-Ni(1)-N(4)	90.3(2)	N(9)-Ni(2)-N(9)#2	180.0(3)
N(1)-Ni(1)-N(4)	89.7(2)	N(6)#2-Ni(2)-N(7)#2	89.9(2)
N(2)-Ni(1)-N(4)	89.7(2)	N(6)-Ni(2)-N(7)#2	90.1(2)
N(2)#1-Ni(1)-N(4)	90.3(2)	N(9)-Ni(2)-N(7)#2	92.3(2)
N(4)-Ni(1)-N(4)#1	180.0(4)	N(9)#2-Ni(2)-N(7)#2	87.7(2)
C(1)-N(1)-Ni(1)	171.2(6)	N(7)#2-Ni(2)-N(7)	180.0
C(2)-N(2)-Ni(1)	127.4(6)	C(12)-N(6)-Ni(2)	162.1(6)
C(4)-N(2)-Ni(1)	128.8(6)	C(13)-N(7)-Ni(2)	126.2(6)
C(7)-N(4)-Ni(1)	125.7(5)	N(6)-C(12)-S(2)	177.9(6)
N(1)-C(1)-S(1)	179.2(7)		

对称码: #1 -x+1,-y,-z #2 -x,-y,-z+1

[Mn(N-VIm)₄(SCN)₂](9)

Mn-N(1)	2.202(2)	N(1)-C(1)	1.148(3)
Mn-N(4)	2.264(2)	N(3)-C(5)	1.449(5)
Mn-N(2)	2.275(2)	C(5)-C(6)	1.218(6)
S(1)-C(1)	1.618(3)		

N(1)#1-Mn-N(1)	180.00(14)	N(2)#1-Mn-N(2)	180.00(11)
N(1)#1-Mn-N(4)#1	87.26(9)	C(1)-N(1)-Mn	154.9(2)
N(1)-Mn-N(4)#1	92.74(9)	C(2)-N(2)-Mn	127.75(19)
N(4)#1-Mn-N(4)	180.00(10)	C(7)-N(4)-Mn	128.48(18)
N(1)-Mn-N(2)	87.81(9)	C(7)-N(5)-C(10)	124.6(3)
N(1)-Mn-N(2)#1	92.19(9)	N(1)-C(1)-S(1)	177.4(3)
N(4)-Mn-N(2)	92.50(8)	C(6)-C(5)-N(3)	126.5(6)
N(4)-Mn-N(2)#1	87.50(8)	C(11)-C(10)-N(5)	124.4(4)

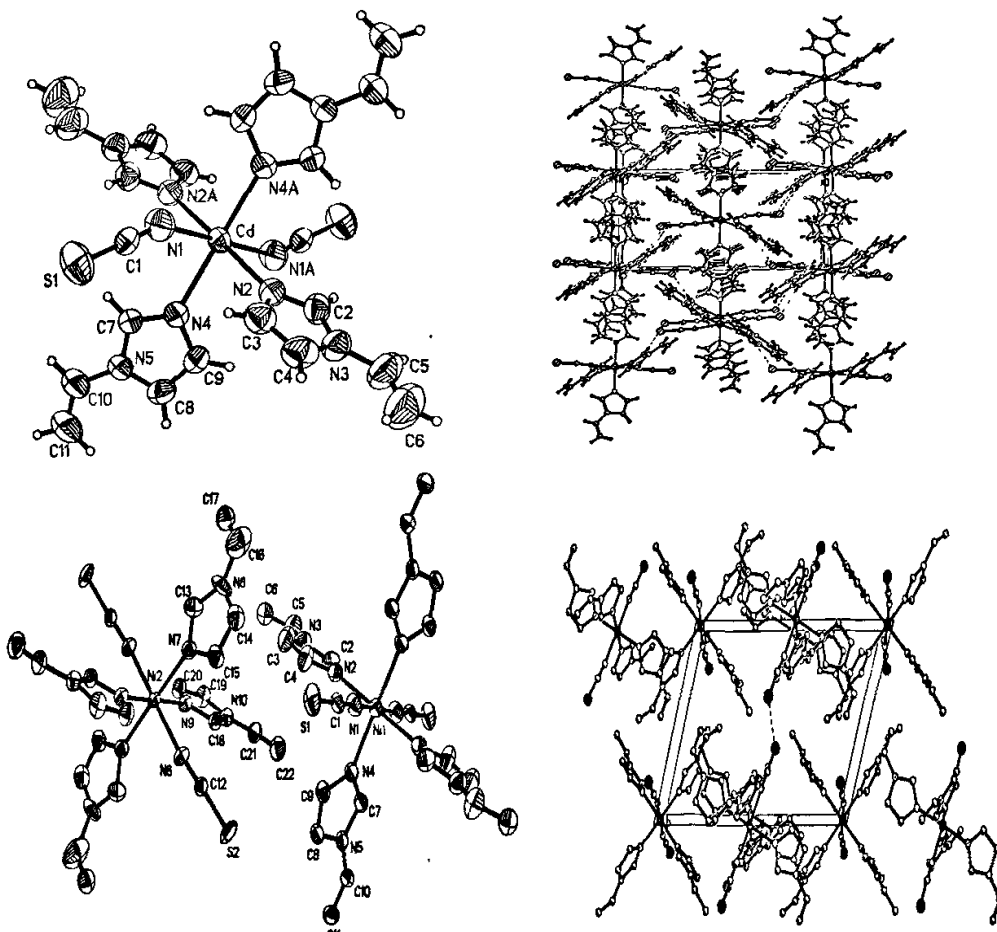
对称码: #1 -x,-y+1,-z

如图 2-17, 在配合物 7 中, 每个 Cd 原子与六个 N 原子配位, 其中四个 N 原子来自 N-乙烯基咪唑, 另外两个来自采用单核配位模式的 SCN^- , 形成具有轻微扭曲八面体结构的 CdN_6 核。配合物的赤道面被四个来自 N-乙烯基咪唑的 N 原子占据, 其键长分别为 $\text{Cd-N}(2)=2.347(3)\text{\AA}$, $\text{Cd-N}(4)=2.334(3)\text{\AA}$, 这些值均同以往文献报道的 $[\text{Cd}(\text{N-MeIm})_4\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_n[\text{Ag}(\text{CN})_2]_n$ 中 Cd-N 键键长相当^[138], 但大于典型的 $[\text{Cd}(\text{L})_2(\text{SCN})_2]_n$ 配合物(L 为 N-甲基咪唑或咪唑)中 Cd-N(N-甲基咪唑或咪唑)键键长^[139,140]; 轴向位置则由两个 SCN^- 中的 N 原子占据, 其键长为 $\text{Cd-N}(1)=2.340(4)\text{\AA}$, 也大于典型 $[\text{Cd}(\text{L})_2(\text{SCN})_2]_n$ 配合物中 Cd-N(SCN)键键长。以 Cd 为中心的键角值处于正常的八面体键角范围, 因为对称的原因, 反式角度均为 180° , 顺式角度也接近 90° , 其范围为 $86.90(12)^\circ$ 到 $93.10(12)^\circ$ 。四个咪唑环呈平面结构, SCN^- 几乎呈直线型, $\text{N}(1)\text{-C}(1)\text{-S}(1)=177.7(4)^\circ$, 但 Cd-N-C-S 键有明显弯曲, $\text{C}(1)\text{-N}(1)\text{-Cd}$ 角度为 $147.8(4)^\circ$ 。晶体中存在弱的 C-H...N 和 C-H...S 分子间氢键及 C-H... π 超分子作用(表 6-4)。N(1)分别与 C(2)和 C(8)原子之间形成分子间氢键, 电子给体和受体之间的距离分别为 $3.299(6)\text{\AA}$ [C(2)]、 $3.601(6)\text{\AA}$ [C(8)]; S(1) 和 C(7)原子之间也存在分子间氢键, 电子给体和受体之间的距离为 $3.741(5)\text{\AA}$, 对称码为 $-x+1, +y-1/2, -z+1/2$; 另外, 在 C-H 和咪唑环之间存在 C-H... π 超分子相互作用, C(11)原子、C(6)同咪唑环之间的距离为 3.7105\AA 、 3.8620\AA , 这些相互作用力均提高了配合物晶体的稳定性(表 2-16)。

在配合物 8 中, 每个晶胞中包含两个不对称的结构单元 $[\text{Ni}(1)(\text{N-VIm})_4(\text{SCN})_2]$ 和 $[\text{Ni}(2)(\text{N-VIm})_4(\text{SCN})_2]$, 每个 Ni 原子与六个 N 原子配位, 其中四个 N 原子来自 N-乙烯基咪唑, 另外两个来自采用单核配位模式的 SCN^- , 形成具有轻微扭曲八面体结构的 NiN_6 核(图 6-3)。在 Ni(1)配位单元中, 配合物的赤道面被四个来自 N-乙烯基咪唑的 N 原子占据, 其键长分别为 $\text{Ni}(1)\text{-N}(2)=2.113(6)\text{\AA}$, $\text{Ni}(1)\text{-N}(4)=2.118(5)\text{\AA}$, 轴向位置则由两个 SCN^- 中的 N 原子占据, 其键长为 $\text{Ni-N}(1)=2.066(6)\text{\AA}$ 。在 Ni(2)配位单元中, 配合物的赤道面被四个来自 N-乙烯基咪唑的 N 原子占据, 其键长分别为 $\text{Ni}(2)\text{-N}(7)=2.113(6)\text{\AA}$, $\text{Ni}(2)\text{-N}(9)=2.106(5)\text{\AA}$, 轴向位置则由两个 SCN^- 中的 N 原子占据, 其键长为 $\text{Ni}(2)\text{-N}(6)=2.065(5)\text{\AA}$ 。这些值均同以往文献报道的具有相似配位环境中的键长相当^[141]。以 Ni 为中心的键角值处于正常的八面体键角范围, 偏离角度最大的为 $\text{N}(9)\text{-Ni}(1)\text{-N}(7)=93.3(2)^\circ$ 。 SCN^- 几乎呈直线型, $\text{N}(1)\text{-C}(1)\text{-S}(1)=179.2(7)^\circ$, $\text{N}(6)\text{-C}(12)\text{-S}(2)=177.9(6)^\circ$, Cd-N-C-S 键有明显弯曲, $\text{C}(1)\text{-N}(1)\text{-Ni}(1)=171.2(6)^\circ$, $\text{C}(12)\text{-N}(6)\text{-Ni}(2)=162.1(6)^\circ$ 。晶体中存在弱的 C-H...N 和 C-H...S 分子间氢键及 C-H... π 超分子作用(表 2-16)。C(2)与 N(1)原子之间形成分子内氢键 C(2)-H(2A)...N(1), 电子给体和受体之间的距离为 3.0904\AA , D-H...A 的角度为 113° , H...A 为 2.61\AA ; S(1) 和 C(7)、C(10)原子之间也存在分子间氢键, 电子给体和受体

之间的距离分别为 3.6376Å、3.6006Å，对称码为 $1+x,y,z$ ；另外，在 C-H 和咪唑环之间存在 C-H... π 超分子相互作用，C(22)原子同咪唑环之间的距离为 3.7301Å，这些相互作用力提高了晶体的稳定性。

在配合物 9 中，每个 Mn 原子与六个 N 原子配位，其中四个 N 原子来自 N-乙烯基咪唑，另外两个来自采用单核配位模式的 SCN^- ，形成具有轻微扭曲八面体结构的 MnN_6 核。配合物的赤道面被四个来自 N-乙烯基咪唑的 N 原子占据，其键长分别为 $\text{Mn-N}(2)=2.275(2)\text{Å}$ ， $\text{Mn-N}(4)=2.264(2)\text{Å}$ ，轴向位置则由两个 SCN^- 中的 N 原子占据，其键长为 $\text{Mn-N}(1)=2.202(2)\text{Å}$ 。以 Mn 为中心的键角值处于正常的八面体键角范围，因为对称的原因，反式角度均为 180° ，顺式角度也接近 90° ，其范围为 $87.26(9)^\circ$ 到 $92.74(9)^\circ$ 。四个咪唑环呈平面结构， SCN^- 几乎呈直线型， $\text{N}(1)\text{-C}(1)\text{-S}(1)=177.4(3)^\circ$ ，但 Cd-N-C-S 键有明显弯曲， $\text{C}(1)\text{-N}(1)\text{-Cd}$ 角度为 $154.9(2)^\circ$ 。晶体中不存在典型的氢键，但在 C-H 和咪唑环之间存在 C-H... π 相互作用，C(11)原子、C(6)同咪唑环之间的距离分别为 3.6818Å、3.8720Å；另外，咪唑环之间也存在弱的 π ... π 相互作用(3.7491 Å)，这些相互作用力均提高了配合物晶体的稳定性(表 2-16)。



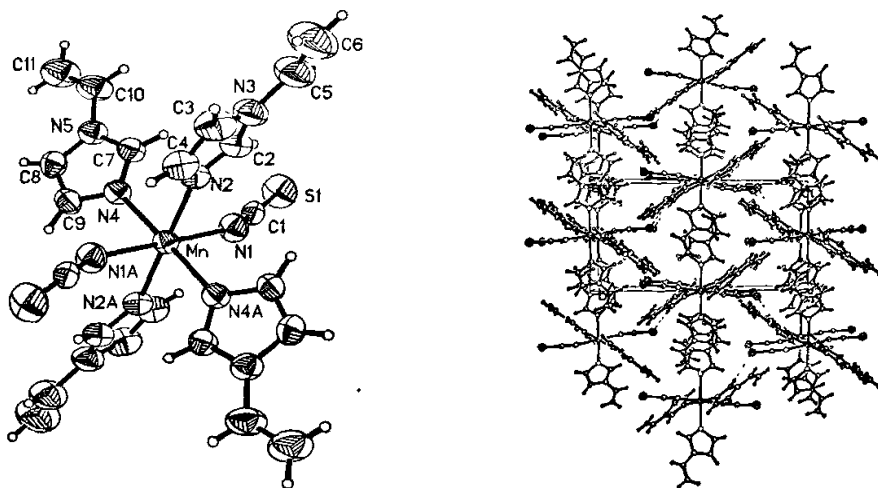


图 2-17 配合物 7、8、9(由上至下)的晶体结构图(左)及晶胞堆积图(右)

Fig.2-17 ORTEP plot (50% probability) of the coordination environment (left) and packing arrangement (right)of compound 7,8,9

表 2-16 [M(L)₄(SCN)₂]的分子内和分子间相互作用

Tab.2-16 Intra- and intermolecular interactions (Å, °) of [M(L)₄(SCN)₂]

D-H...A	对称码	H...A	D...A	D-H...A
[Cd(N-VIm)₄(SCN)₂](7)				
C(2)-H(2A)..N(1)	-x+1,-y,-z	2.806(4)	3.299(6)	119.32
C(8)-H(8A)..N(1)	x+1,+y,+z	2.705(4)	3.601(6)	162.10
C(11)-H(11C)..Cg(1)	2-x,-1/2+y,1/2-z	2.86	3.7105	154.00
C(6)-H(6A)..Cg(1)	x,1+y,z	2.99	3.8620	156.00
*Cg(1): N(4)-C(7)-N(5)-C(8)-C(9).				
[Ni(N-VIm)₄(SCN)₂](8)				
C(2)-H(2A)..N(1)		2.61	3.0904	113
C(7)-H(7A)..S(1)	1+x,y,z	2.86	3.6376	142
C(10)-H(10A)..S(1)	1+x,y,z	2.79	3.6006	147
C(22)-H(22B)-Cg(3)	1+x,y,z	2.85	3.7301	159
*Cg(3): N(7)-C(13)-N(8)-C(14)-C(15).				
[Mn(N-VIm)₄(SCN)₂](9)				
C(6)-H(6A)-Cg(2)	-x,2-y,-z	2.99	3.8720	158
C(11)-H(11C)-Cg(2)	1-x,1/2+y,1/2-z	2.83	3.6818	153
*Cg(2): N(4)-C(7)-N(5)-C(8)-C(9).				

2.4.3 [M(L)₄(SCN)₂]的热性能研究

配合物[Cd(N-VIm)₄(SCN)₂]在 N₂ 中的 TG/DTG 曲线如图 2-18 所示。由图可见，该配合物在 100℃ 以下保持稳定，在此温度以上开始分解。在 160.4℃ 和 345.9℃ 出

现两次快速分解，第一阶段分解质量损失（从 100℃ 至图中所示位置，约 380℃）为 61.42%，可以认为是四个 N-乙烯基咪唑配体的失去（理论值 62.15%）；虽然实验只测试到 600℃，但根据配合物以前类似配合物的 TG 分析我们可以判断，在第二阶段发生的质量损失可以认为是两个 SCN⁻ 配离子的失去（理论值 19.17%），最后质量保持恒定，推测为金属镉（理论值 18.51%）。

配合物 $[\text{Ni}(\text{N-VIm})_4(\text{SCN})_2]$ 在 N_2 中的 TG/DTG 曲线如图 2-19 所示。由图可见，该配合物在 160℃ 以下保持稳定，在此温度以上开始分解。在 172.0℃、241.6℃ 和 271.8℃ 处出现三次快速分解，第一阶段分解质量损失（从 160℃ 至图中所示位置，约 340℃）为 68.48%，可以认为是四个 N-乙烯基咪唑配体的失去（理论值 68.20%）；第二阶段至温度 600℃，质量损失为 20.88%，可认为是两个 SCN⁻ 配离子的失去（理论值 21.04%），最后质量保持恒定，推测为金属镍（理论值 10.70%）。

从以上的 TG 分析，我们可以得出以下的分解公式：

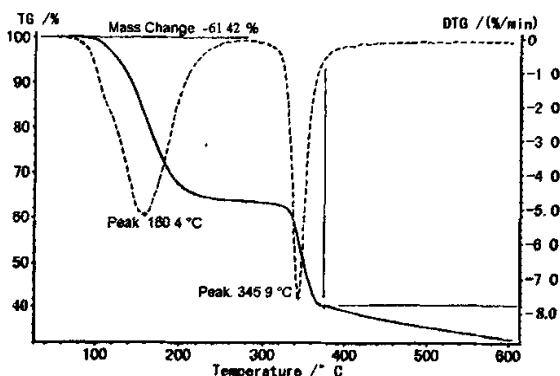
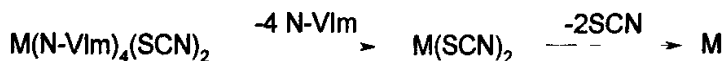


图 2-18 $[\text{Cd}(\text{N-VIm})_4(\text{SCN})_2]$ 的 TG/DTG 曲线
Fig.2-18 TG/DTG curve of $[\text{Cd}(\text{N-VIm})_4(\text{SCN})_2]$

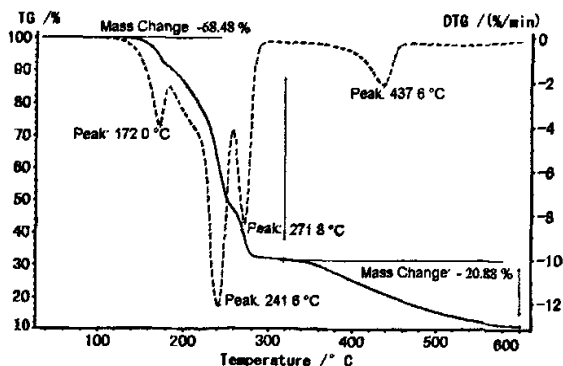


图 2-19 $[\text{Ni}(\text{N-VIm})_4(\text{SCN})_2]$ 的 TG/DTG 曲线
Fig.2-19 TG/DTG curve of $[\text{Ni}(\text{N-VIm})_4(\text{SCN})_2]$

2.4.4 [M(L)₄(SCN)₂]的电化学性能研究

配合物[Cd(N-EIm)₄(SCN)₂]的循环伏安如图 2-20 所示，工作电极为玻碳电极；参比电极为甘汞电极；辅助电极为铂电极。富集时间，2S。扫描速率,10mV·s⁻¹。由图可见，配合物 14 在-0.5~-1.1V 电位扫描范围内，Cd(II)循环伏安曲线出现了一对稳定的氧化还原峰。其阳极峰和阴极峰分别为 E_{pa}= -0.783V, E_{pc}= -0.939V, 峰电位差为 156mv, 显示准可逆电化学特征。从峰电位可知，配合物 14 的氧化还原峰应为 Cd(II)还原为 Cd(I)的电极反应过程，其电极反应为：

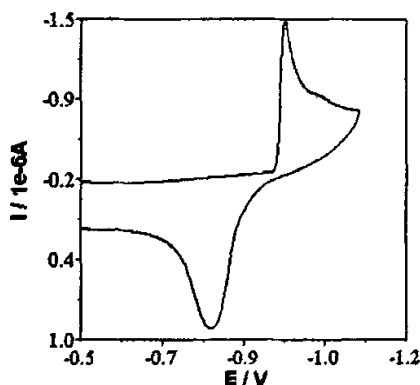
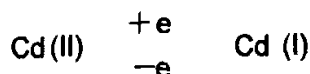


图 2-20 [Cd(N-VIm)₄(SCN)₂]的循环伏安曲线
Fig.2-20 Cyclic voltammogram of [Cd(N-VIm)₄(SCN)₂]

2.5 [Cu(L)₃(SCN)₂]配合物的制备、结构及性能研究

利用 SCN⁻作为桥联配体，与金属盐反应后，加入辅助中性配体 L (L 为 N-乙基咪唑)，得到配合物[Cu(N-EIm)₃(SCN)₂](10)，解析了配合物的单晶结构，并对其热稳定性能进行了研究。

2.5.1 [Cu(N-EIm)₃(SCN)₂](10)配合物的合成

将 N-乙基咪唑 (1.44g,15mmol) 加入 CuCl₂·2H₂O(0.85g,5mmol) 和 KSCN(1.47g,15mmol)的 40ml 乙醇溶液中，回流搅拌半小时，将混合液转入 50ml 聚四氟乙烯内衬的高压釜中，150℃下恒温 24 小时，降至室温，得蓝色块状晶体。元素分析(%), C₃₄H₄₈Cu₂N₁₆S₄, 理论值: C, 43.58%; H, 5.13%; N, 23.93%; S, 13.67%。实测值: C, 43.60%; H, 5.11%; N, 23.93%; S, 13.69%。

2.5.2 [Cu(N-EIm)₃(SCN)₂]的晶体结构

2.5.2.1 晶体结构的测定

单晶在 20°C 时采用石墨单色化的 Mo-K α ($\lambda=0.71073\text{nm}$, $T=293\text{K}$)射线, 在 $1.65^\circ < \theta < 25.96^\circ$ 范围内共收集衍射点 4655 个, 其中独立衍射点 4359 个 ($R(\text{int})=0.0282$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观察衍射点 3007 个用于结构计算。全部衍射数据采用 SADABS 软件经 LP 因子和经验吸收校正。所有非氢原子进行各项异性修正, 氢原子均经差值分析和各向同性修正得到。最终偏差因子为 $R_1=0.0613$, $wR_2=0.1576$, $\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.1191P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.046$ 。最终差值电子密度的最高峰为 $0.856\text{e}/\text{\AA}^3$, 最低峰为 $-0.891\text{e}/\text{\AA}^3$ 。用 International Tables for X-ray Crystallography 程序进行原子分散因子和反常色散校正。

2.5.2.2 晶体结构的描述

配合物[Cu(N-EIm)₃(SCN)₂]的晶体学数据见表 2-17, 非氢原子坐标及热参数见表 2-18, 主要键长和键角如表 2-19。图 2-21 为配合物 10 的分子结构和晶胞堆积图。

表 2-17 [Cu(N-EIm)₃(SCN)₂]的晶体数据和结构参数
Tab.2-17 Crystal data and structure refinement for [Cu(N-EIm)₃(SCN)₂]

Empirical formula	C ₃₄ H ₄₈ Cu ₂ N ₁₆ S ₄ (8)
Formula weight	936.20
Temperature	293(2)K
Wavelength	0.71073Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 8.7707(18)Å, $\alpha=104.73(3)^\circ$ b = 10.712(2)Å, $\beta=104.84(3)^\circ$ c = 13.511(3) Å, $\gamma=102.52(3)^\circ$
Volume	1131.5(4)Å ³
Z, Calculated density	1, 1.374Mg/m ³
Absorption coefficient	1.169mm ⁻¹
F(000)	486
Crystal size	0.35×0.25×0.25mm
θ rang	1.65 to 25.96°
Limiting indices	0 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 16
Reflections collected/ unique	4655/ 4359 [R(int) =0.0282]
Completeness to θ	98.2%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

Data/restraints / parameters	4359 / 0 / 257
Goodness-of-fit on F^2	1.046
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0613, wR2 = 0.1576$
R indices (all data)	$R1 = 0.0973, wR2 = 0.2048$
Extinction coefficient	0.010 (3)
Largest diff. peak and hole	0.856 and -0.891 e/Å ³

表 2-18 [Cu(N-EIm)₃(SCN)₂]的非氢原子坐标($\times 10^4$)及热参数($\text{Å}^2 \times 10^3$)

Tab.2-18 Atomic coordinates($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters($\text{Å}^2 \times 10^3$) for [Cu(N-EIm)₃(SCN)₂]

	x	y	z	U(eq)
Cu (1)	0	10000	10000	38 (1)
Cu (2)	5000	10000	15000	45 (1)
S (1)	3120 (2)	8132 (2)	12671 (1)	49 (1)
S (2)	7610 (3)	13190 (2)	13618 (2)	95 (1)
N (1)	1584 (6)	9712 (5)	11663 (4)	55 (1)
N (2)	6025 (6)	11339 (5)	14411 (4)	52 (1)
N (3)	529 (5)	12007 (4)	10823 (3)	39 (1)
N (4)	1518 (6)	13934 (4)	12166 (4)	49 (1)
N (5)	2081 (5)	10474 (4)	9626 (3)	42 (1)
N (6)	4671 (5)	11476 (4)	9840 (4)	44 (1)
N (7)	3231 (5)	10894 (4)	15079 (3)	44 (1)
N (8)	1401 (6)	11665 (5)	15664 (4)	49 (1)
C (1)	2233 (6)	9083 (5)	12088 (4)	37 (1)
C (2)	6662 (7)	12102 (6)	14079 (5)	47 (1)
C (3)	1039 (7)	12582 (5)	11871 (4)	48 (1)
C (4)	1292 (8)	14243 (6)	11240 (5)	53 (1)
C (5)	669 (7)	13060 (5)	10415 (5)	50 (1)
C (6)	2291 (11)	14885 (6)	13281 (5)	77 (2)
C (7)	4129 (12)	15333 (9)	13611 (8)	124 (4)
C (8)	3533 (6)	11244 (5)	10323 (4)	43 (1)
C (9)	3898 (8)	10803 (7)	8764 (5)	63 (2)
C (10)	2302 (8)	10201 (7)	8652 (5)	64 (2)
C (11)	6367 (7)	12367 (7)	10340 (6)	62 (2)
C (12)	6476 (10)	13770 (7)	10321 (8)	100 (3)
C (13)	2486 (6)	10960 (6)	15811 (4)	47 (1)
C (14)	1432 (8)	12036 (7)	14781 (5)	58 (2)
C (15)	2577 (7)	11555 (6)	14424 (5)	53 (2)
C (16)	417 (7)	12014 (7)	16370 (5)	60 (2)
C (17)	1347 (10)	13299 (9)	17269 (7)	98 (3)

表 2-19 [Cu(N-EIm)₃(SCN)₂]的部分键长和键角

Tab.2-19 Selected bond lengths (Å) and angles(°) for [Cu(N-EIm)₃(SCN)₂]

Cu(2)-S(1)	3.055(15)	S(2)-C(2)	1.628(6)
Cu(1)-N(5)	2.012(4)	N(2)-C(2)	1.140(6)
Cu(1)-N(3)	2.040(4)	N(4)-C(6)	1.471(8)
Cu(1)-N(1)	2.453(5)	N(8)-C(16)	1.474(7)
Cu(2)-N(2)	1.971(5)	C(6)-C(7)	1.488(12)
Cu(2)-N(7)	2.003(4)	C(11)-C(12)	1.492(10)
S(1)-C(1)	1.645(5)	C(16)-C(17)	1.481(10)
N(5)-Cu(1)-N(5)#1	180.000(1)	C(3)-N(4)-C(4)	106.4(5)
N(5)-Cu(1)-N(3)	87.95(17)	C(3)-N(4)-C(6)	126.4(5)
N(5)-Cu(1)-N(3)#1	92.05(17)	C(4)-N(4)-C(6)	127.0(5)
N(5)-Cu(1)-N(1)	89.86(17)	C(8)-N(5)-C(10)	105.0(5)
N(5)#1-Cu(1)-N(1)	90.14(17)	C(8)-N(5)-Cu(1)	124.8(4)
N(3)-Cu(1)-N(1)	89.32(17)	C(10)-N(5)-Cu(1)	129.9(4)
N(3)-Cu(1)-N(1)#1	90.68(17)	C(8)-N(6)-C(11)	127.4(5)
N(1)-Cu(1)-N(1)#1	180.000(2)	C(9)-N(6)-C(11)	125.9(5)
N(2)-Cu(2)-N(7)	89.94(18)	C(13)-N(7)-Cu(2)	125.2(4)
N(2)#2-Cu(2)-N(7)	90.06(19)	C(15)-N(7)-Cu(2)	128.4(4)
N(7)-Cu(2)-N(7)#2	180.000(4)	C(13)-N(8)-C(16)	125.7(5)
N(2)-Cu(2)-N(2)#2	180.0(2)	C(14)-N(8)-C(16)	126.7(5)
C(1)-N(1)-Cu(1)	150.1(4)	N(1)-C(1)-S(1)	178.1(5)
C(2)-N(2)-Cu(2)	177.9(5)	N(2)-C(2)-S(2)	178.7(5)
C(3)-N(3)-C(5)	104.9(4)	N(4)-C(6)-C(7)	112.3(7)
C(3)-N(3)-Cu(1)	126.8(4)	N(6)-C(11)-C(12)	111.5(6)
C(5)-N(3)-Cu(1)	127.7(4)	N(8)-C(16)-C(17)	110.9(5)

对称码: #1 -x,-y+2,-z+2 #2 -x+1,-y+2,-z+3

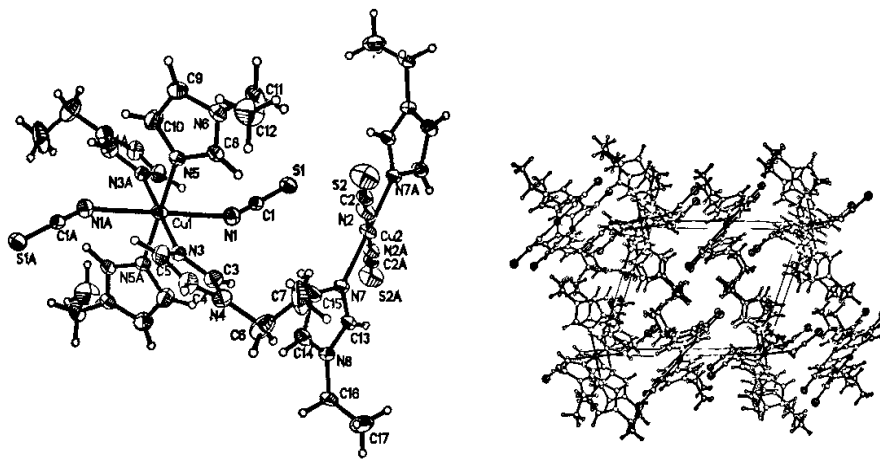


图 2-21 $[\text{Cu}(\text{N-Elm})_3(\text{SCN})_2]$ 的晶体结构图及晶胞堆积图

Fig.2-21 ORTEP plot (50% probability) of the coordination environment and packing arrangement of $[\text{Cu}(\text{N-Elm})_3(\text{SCN})_2]$

如图 2-21 所示, 在配合物 $[\text{Cu}(\text{N-Elm})_3(\text{SCN})_2]$ 晶体结构中, 每个晶胞中包含两个结构单元: $[\text{Cu}(\text{N-Elm})_4(\text{SCN})_2]$ 和 $[\text{Cu}(\text{N-Elm})_2(\text{SCN})_2]$, Cu(1) 和 Cu(2) 均处于拉长

的八面体结构的配位环境中。在 $[\text{Cu}(\text{N-EIm})_4(\text{SCN})_2]$ 中，每个 Cu(1)原子分别与来自四个 N-乙基咪唑的 N 原子和两个来自硫氰根的 N 原子配位，赤道位置被四个来自 N-乙基咪唑的 N 原子占据，其键长为 $\text{Cu}(1)\text{-N}(3)=2.040(4)\text{\AA}$ ， $\text{Cu}(1)\text{-N}(5)=2.012(4)\text{\AA}$ ，轴向位置由两个硫氰根的 N 原子占据，其键长为 $\text{Cu}(1)\text{-N}(1)=2.453(5)\text{\AA}$ 。由于 S(1)-Cu(2)之间弱键的存在， $\text{Cu}(1)\text{-N}(1)$ 键长大于以往文献报道的其他配合物中类似键键长^[120-121]。 CuN_6 核近似于理想八面体，由于对称的原因，反式角度均为 180° ，顺式角度也近似于 90° ，偏离值最大的键角为 $87.95(17)^\circ$ ，对应于 $\text{N}(5)\text{-Cu}(1)\text{-N}(3)$ 。在 $[\text{Cu}(\text{N-EIm})_2(\text{SCN})_2]$ 结构单元中，存在一个通过 Cu(2)原子和硫氰根的镜像面，Cu(2)原子处于畸变的八面体配位环境中，赤道位置分别被两个来自 N-乙基咪唑的 N 原子和两个来自硫氰根的 N 原子占据。 $\text{Cu}(2)\text{-N}(2)$ 和 $\text{Cu}(2)\text{-N}(7)$ 的键长分别为 $1.971(5)\text{\AA}$ 和 $2.003(4)\text{\AA}$ ，同已报道的 $[\text{Cu}(\text{Im})_2(\text{SCN})_2]$ 中键长相当^[142]。采用双齿配位模式的硫氰根中的 S 原子起到桥联作用，与轴向位置的 Cu(2)原子间存在弱配位键， $\text{Cu}(2)\text{-S}(1)$ 之间键长 $3.055(15)\text{\AA}$ ，小于范德华半径之和 $3.4(\text{\AA})$ ，也小于已经报道的具有相似 Cu-S 键配合物 $[\text{Cu}(\text{Im})_2(\text{SCN})_2]$ ^[142]。 SCN^- 几乎呈直线型， $[\text{Cu}(\text{N-EIm})_4(\text{SCN})_2]$ 和 $[\text{Cu}(\text{N-EIm})_2(\text{SCN})_2]$ 中 N-C-S 角度分别为 $178.1(5)^\circ$ 和 $178.7(5)^\circ$ 。同一聚合链上 Cu(1)...Cu(2)距离为 $7.049(2)\text{\AA}$ ，相邻链间 Cu...Cu 之间的最短距离为 $8.771(2)\text{\AA}$ 。分子中不存在典型的氢键， $[\text{Cu}(\text{N-EIm})_4(\text{SCN})_2]$ 和 $[\text{Cu}(\text{N-EIm})_2(\text{SCN})_2]$ 两个结构单元相互交错，形成锯齿形的无限一维金属链，通过咪唑环之间的 $\pi\cdots\pi$ 相互作用 $[3.9801\text{\AA}]$ 和弱的 Cu-S 键进一步扩展成为三维网络结构。

2.5.3 $[\text{Cu}(\text{N-EIm})_3(\text{SCN})_2]$ 的热性能研究

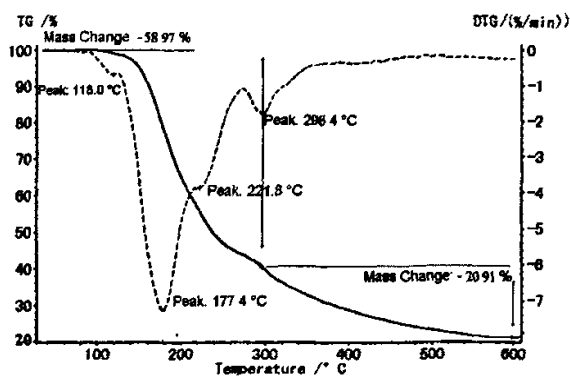
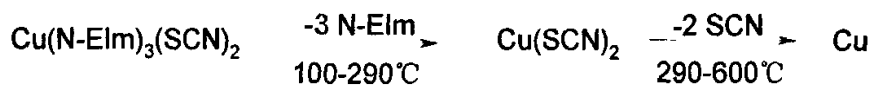


图 2-22 $[\text{Cu}(\text{N-EIm})_3(\text{SCN})_2]$ 的 TG/DTG 曲线
Fig.2-22 TG/DTG curve of $[\text{Cu}(\text{N-EIm})_3(\text{SCN})_2]$

配合物 $[\text{Cu}(\text{N-EIm})_3(\text{SCN})_2]$ 在 N_2 中的 TG/DTG 曲线如图 2-22 所示。由图可以看出，该配合物在 100°C 以下保持稳定，在此温度以上开始分解。在 118.0°C 、 177.4°C

和 221.8℃ 处出现三次快速分解，第一阶段分解质量损失（从 100℃ 至图中所示位置，约 290℃）为 58.97%，可以认为是三个 N-乙基咪唑配体的失去（理论值 61.53%）；第二阶段至温度 600℃，质量损失为 20.91%，可以认为是两个 SCN 配离子的失去（理论值 24.78%），最后质量保持恒定，推测为金属铜（理论值 13.67%）。从以上的 TG 分析，我们可以得出以下的分解公式：



3 芳香羧酸形成的配位聚合物

3.1 [Cu (TA) (N-MeIm)₂]的制备、结构及性能研究

3.1.1 [Cu (TA) (N-MeIm)₂] (11) 的合成

称取 CuCl₂·6H₂O (0.68g, 4mmol)和 N-MeIm (0.66g, 8mmol), 混合后加到 40 ml 水和 10ml 乙醇中, 于室温下搅拌约半小时。然后将所得到的深蓝色溶液加入到溶有对苯二甲酸二钠(0.84g, 4mmol)的乙醇和水的混合溶液中。回流搅拌 6 小时, 静置, 将蓝色溶液过滤, 在室温下缓慢挥发, 约三周后析出蓝色块状晶体。元素分析(%), C₁₆H₁₆CuN₄O₄, 理论值: C, 49.04%; H, 4.12%; N, 14.30%。实测值: C, 49.38%; H, 4.03%; N, 14.66%。

3.1.2[Cu (TA) (N-MeIm)₂]的晶体结构

3.1.2.1 晶体结构的测定

将尺寸为 0.30×0.25×0.25 mm 的单晶置于 Siemens P4 X 射线四圆衍射仪上。用经过石墨单色器单色化的 M_o-K_α 射线($\lambda = 0.71073\text{\AA}$)射线作为入射射线, 在 $2.36 \leq \theta \leq 24.96^\circ$ 的范围内, 以 ω 扫描方式共收集衍射强度数据 1618 个, 其中独立衍射点 1453 个($R(\text{int}) = 0.0373$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观察衍射点 1029 个用于结构计算, 全部强度数据均经过 L_p 因子和经验吸收因子校正。晶体结构由直接法解出, 配合物的所有非氢原子的坐标用矩阵最小二乘法进行各相异性温度因子修正。氢原子坐标按理想几何位置插入。这些氢原子的坐标和各向同性温度因子参加结构计算, 但不参加修正。全矩阵最小二乘精修基于 F², 精修参数数目为 115 个。最终偏离因子 $R_1 = 0.0406$, $wR_2 = 0.1052$ 。所有计算在 P IV 微机上用 SHELXFL 结构解析程序进行。

3.1.2.2 晶体结构的描述

配合物[Cu (TA) (N-MeIm)₂]11 的晶体学数据见表 3-1, 非氢原子坐标及热参数见表 3-2, 主要键长和键角列于表 3-3。图 3-1 和图 3-2 分别为配合物的分子结构图和晶胞堆积图。

表 3-1 [Cu (TA) (N-Melm)₂]的晶体数据和结构参数
Tab. 3-1 Crystal data and structure refinement for [Cu (TA) (N-Melm)₂]

Empirical formula	C ₁₆ H ₁₆ CuN ₄ O ₄
Formula weight	391.88
Temperature	293(2)K
Wavelength	0.71073Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	$a = 5.2930(11) \text{ \AA}$ $b = 14.679(3) \text{ \AA}, \beta = 104.84(3)^\circ$ $c = 11.007(3) \text{ \AA}$
Volume, Z	826.7(3), 4
Density (calculated)	1.574 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.351 mm ⁻¹
F(000)	402
Crystal size	0.35×0.25×0.25mm
Theta range for data collection	2.36 to 24.96°
Limiting indices	0≤h≤6, -17≤k≤0, -13≤l≤12
Reflections collected	1618
Independent reflections	1453 [R(int) = 0.0373]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	1453 / 0 / 115
Goodness-of-fit on F ²	1.101
Final R indices [I > 2σ(I)]s	R1 = 0.0406, wR2 = 0.1052
R indices (all data)	R1 = 0.0643, wR2 = 0.1168
Largest diff. peak and hole	0.763 and -0.664 e.Å ⁻³
Transmission factors	Tmin = 0.649, Tmax = 0.713
CCDC	264247

表 3-2 [Cu (TA) (N-Melm)₂]的非氢原子坐标 (×10⁴) 及热参数 (Å²×10³)

Tab. 3-2 Atomic coordinates(×10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²×10³) for [Cu (TA) (N-Melm)₂]

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	-5000	5000	5000	36(1)
O(1)	-4969(6)	4151(2)	7275(2)	55(1)
O(2)	-2517(5)	5163(2)	6618(2)	46(1)
N(1)	-2815(6)	4007(2)	4588(3)	42(1)
N(2)	236(6)	2970(2)	4777(3)	50(1)
C(1)	-2267(7)	4497(3)	9795(3)	39(1)
C(2)	803(7)	5345(3)	8993(3)	40(1)
C(3)	-1482(7)	4847(2)	8782(3)	33(1)
C(4)	-3142(7)	4694(3)	7472(3)	38(1)
C(5)	-569(8)	3703(3)	5277(4)	45(1)

C(6)	-3462(9)	3424(3)	3572(4)	55(1)
C(7)	-1616(9)	2789(3)	3696(4)	59(1)
C(8)	2571(9)	2431(3)	5324(5)	73(1)

表 3-3 [Cu(TA)(N-Melm)₂]的部分键长和键角

Tab. 3-3 Selected bond lengths (Å) and angles(°) for [Cu(TA)(N-Melm)₂]

Cu(1)-O(2)	1.938(3)	N(1)-C(6)	1.380(5)
Cu(1)-N(1)	1.984(3)	N(2)-C(5)	1.327(5)
O(1)-C(4)	1.229(5)	N(2)-C(7)	1.360(5)
O(2)-C(4)	1.275(5)	N(2)-C(8)	1.461(5)
N(1)-C(5)	1.314(5)	C(6)-C(7)	1.332(6)
O(2)-Cu(1)-N(1)	90.17(12)	C(6)-N(1)-Cu(1)	127.1(3)
O(2) ⁱ -Cu(1)-N(1)	89.83(12)	C(5)-N(2)-C(7)	106.6(3)
C(4)-O(2)-Cu(1)	111.6(2)	C(5)-N(2)-C(8)	126.6(4)
C(5)-N(1)-C(6)	104.9(3)	C(7)-N(2)-C(8)	126.8(4)
C(5)-N(1)-Cu(1)	127.8(3)	N(1)-C(5)-N(2)	112.1(3)

对称码: (i) -x-1, -y+1, -z+1.

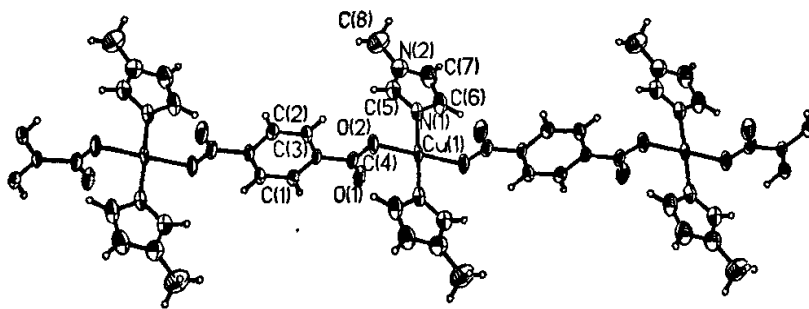


图 3-1 [Cu(TA)(N-Melm)₂]的分子结构图

Fig. 3-1 The structure of [Cu(TA)(N-Melm)₂], showing 50% probability displacement ellipsoids and the atom-numbering scheme.

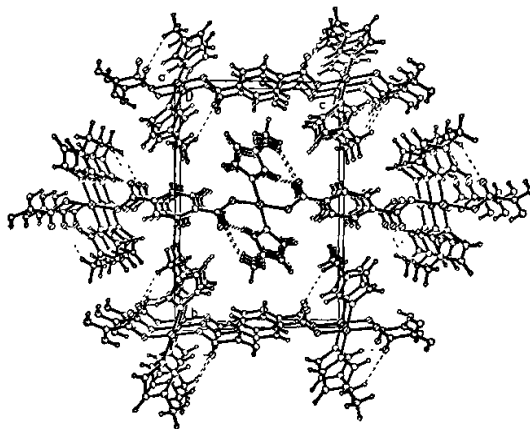


图 3-2 [Cu(ta)(N-Melm)₂] 的晶胞堆积图

Fig. 3-2 View of the crystal packing down the a axis

在配合物 11 的晶体中, $[\text{Cu}(\text{N-MeIm})_2]$ 分子单元被采用 $\mu_2-1, 4$ 配位模式的对苯二甲酸阴离子桥联形成一维聚合物链。每个 Cu 原子与两个甲基咪唑的两个氮原子以及来自两个采用单齿配位模式的羧酸氧原子形成具有 N_2O_2 核的平面正方形配位结构。 CuN_2O_2 核近似于理想正方形, 由于对称的原因, 反式角度均为 180° , 顺式的 N-Cu-O 角度分别为 $90.17(12)^\circ$ 和 $89.83(12)^\circ$ 。 $\text{Cu1-O}(2)$ 键长为 $1.938(3) \text{ \AA}$, $\text{Cu1-N}(1)$ 键长为 $1.984(3) \text{ \AA}$, 这些键长均同以往报道的具有相似配位环境的键长相一致^[143-146]。羧酸两个 C-O 键之间的距离差为 0.046 \AA , 显示 C(4)-O(1) 具有双键的特征。在晶体中, 聚合物骨架沿 c 轴延伸, 同一聚合链上 Cu-Cu 之间的距离为 $10.9242(2) \text{ \AA}$, 相邻聚合物链上的最短的 Cu-Cu 距离为 $5.2936(2) \text{ \AA}$, 均小于以前报道的对苯二甲酸桥联形成的一维配合聚合物中的相似距离^[147]。 CuN_2O_2 原子共面 (面 1), 甲基咪唑和苯环同面 1 形成的二面角分别为 $7.61(3)$ 和 $77.94(2)^\circ$ 。羧酸 COO 面同苯环和面 1 之间形成的二面角分别为 $12.39(3)$ and $89.38(2)^\circ$ 。晶体中存在弱的 C-H...O 分子内及分子间氢键及 C-H... π 超分子作用^[148-149]。O(2) 和 C(5) 原子之间形成 C-H...O 分子内氢键, 电子给体和受体之间的距离为 2.9359 \AA ; O(1) 和 C(5), C(8) 原子之间形成 C-H...O 分子间氢键, 电子给体和受体之间的距离分别为 3.2735 和 3.3539 \AA 。另外, 为了减少晶体中的自由体积, 相邻的聚合链之间相对滑动半个晶胞, 从而形成两种 C-H... π 超分子作用, 分别存在于 C8 原子同咪唑和苯环之间, 距离分别为 3.743 和 3.803 \AA 。

表 3-4 $[\text{Cu}(\text{TA})(\text{N-MeIm})_2]$ 的分子内和分子间相互作用

Tab. 3-4 inter- and intramolecular interactions (\AA , $^\circ$) of $[\text{Cu}(\text{TA})(\text{N-MeIm})_2]$

D-H...A	Symmetry codes	H...A	D...A	D-H...A
C(5)-H(5A)...O(1)	$1+x,y,z$	2.5210	3.2735	138.20
C(5)-H(5A)...O(2)		2.5107	2.9359	108.10
C(8)-H(8A)...O(1)	$1+x,y,z$	2.5025	3.3539	147.77
C(8)-H(8B)...Cg(1)	$1+X,Y,Z$	2.989	3.743	136.31
C(8)-H(8C)...Cg(2)	$X,1/2-Y,-1/2+Z$	2.894	3.803	158.34

*Cg(1): N(1)-C(5)-N(2)-C(7)-C(6);

Cg(2): C(1)-C(3)-C(2)-C(1)ⁱ-C(3)ⁱ-C(2)ⁱ ($i = 2-x,-y,1-z$).

3.1.3 [Cu (TA) (N-MeIm)₂]的热性能研究

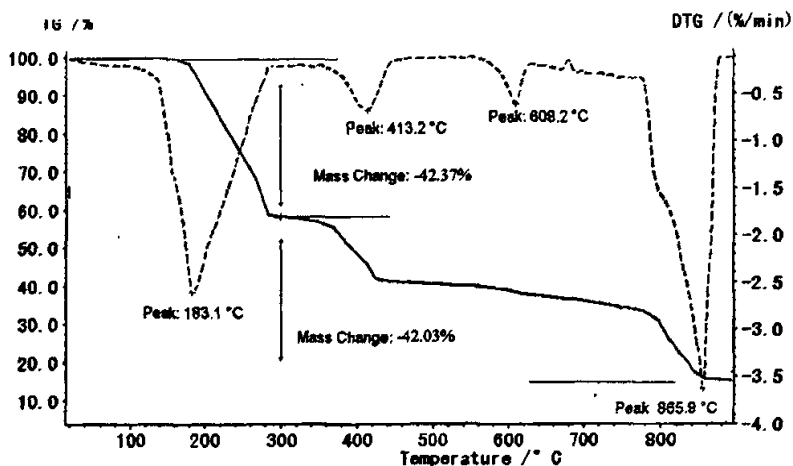
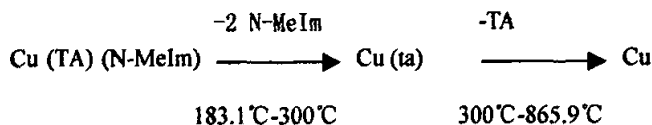


图 3-3 配合物 11 的 TG/DTG 曲线
Fig. 3-3 TG/DTG Curve of compound 11

配合物 11 在 N₂ 中的 TG/DTG 曲线如图 3-3 所示。由图可以看出，配合物 11 在 183.1°C 出现第一次快速分解，第一阶段分解质量损失（图中所示位置，约 300°C）为 42.37%，可以认为是两个 N-甲基咪唑配体的失去（理论值 41.90%）；第二阶段至温度 865.9°C，质量损失为 41.88%，可以认为是对苯二甲酸阴离子的失去（理论值 41.88%），最后重量保持恒定，推测为金属铜（理论值 16.22%）。从以上的 TG 分析，我们可以得出以下的分解公式：



3.2 [Zn (PHT) (N-MeIm)₂]的制备、结构及性能研究

3.2.1 [Zn (PHT) (N-MeIm)₂] (12) 的合成

称取 ZnCl₂ (0.55g, 4mmol)和 N-MeIm (0.66g, 8mmol)，混合后加到 40 ml 水和 10ml 乙醇中，于室温下搅拌约半小时。然后将所得到无色溶液加入到溶有邻苯二甲酸二钠(0.84g, 4mmol)的乙醇和水的混合溶液中。回流搅拌 6 小时，静置，将所得无色沉淀过滤，将无色溶液过滤，在室温下缓慢挥发，约三周后析出无色块状晶体。元素分析(%), C₁₆H₁₆ZnN₄O₄, 理论值: C, 48.81%; H, 4.10%; N, 14.23%。实测值: C, 48.68%; H, 4.03%; N, 14.52%。

3.2.2 [Zn (PHT) (N-MeIm)₂]的晶体结构

3.2.2.1 晶体结构的测定

将尺寸为 0.30×0.25×0.25 mm 的单晶置于 Siemens P4 X 射线四圆衍射仪上。用经过石墨单色器单色化的 M_{α} - K_{α} 射线($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)射线作为入射射线, 在 $1.42 \leq \theta \leq 26.97^\circ$ 的范围内, 以 ω 扫描方式共收集衍射强度数据 7722 个, 其中独立衍射点 7722 个($R(\text{int}) = 0.0000$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观察衍射点 4020 个用于结构计算, 全部强度数据均经过 L_p 因子和经验吸收因子校正。晶体结构由直接法解出, 配合物的所有非氢原子的坐标用矩阵最小二乘法进行各相异性温度因子修正。氢原子坐标按理想几何位置插入。这些氢原子的坐标和各向同性温度因子参加结构计算, 但不参加修正。全矩阵最小二乘精修基于 F^2 , 精修参数数目为 452 个。最终偏离因子 $R_1 = 0.0392$, $wR2 = 0.0814$ 。所有计算在 P IV 微机上用 SHELXFL 结构解析程序进行。

3.2.2.2 晶体结构的描述

配合物 [Zn (PHT) (N-MeIm)₂]12 的晶体学数据见表 3-5, 非氢原子坐标及热参数见表 3-6, 主要键长和键角列于表 3-7。图 3-4 和图 3-5 分别为配合物的分子结构图和晶胞堆积图。

表 3-5 [Zn (PHT) (N-MeIm)₂]的晶体数据和结构参数
Tab. 3-5 Crystal data and structure refinement for [Zn (PHT) (N-MeIm)₂]

Empirical formula	C ₃₂ H ₃₂ N ₈ O ₈ Zn ₂
Formula weight	787.40
Temperature	293(2)K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pccn
Unit cell dimensions	$a = 5.2930(11) \text{ \AA}$, $b = 14.679(3) \text{ \AA}$, $c = 11.007(3) \text{ \AA}$,
Volume, Z	7244(2), 8
Density (calculated)	1.444 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.383 mm ⁻¹
$F(000)$	3232
Crystal size	0.35×0.25×0.25mm
Theta range for data collection	1.42 to 26.97°
Limiting indices	$0 \leq h \leq 30, -20 \leq k \leq 0, 0 \leq l \leq 19$
Reflections collected	7722
Independent reflections	7722 [$R(\text{int}) = 0.0000$]

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	7722 / 0 / 452
Goodness-of-fit on F^2	1.017
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0392$, $wR2 = 0.0814$
R indices (all data)	$R1 = 0.1206$, $wR2 = 0.1014$
Largest diff. peak and hole	0.393 and -0.502 $e.\text{\AA}^{-3}$

表 3-6 [Zn(PHT)(N-Melm)₂]的非氢原子坐标 ($\times 10^4$) 及热参数 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Tab. 3-6 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for

[Zn(PHT)(N-Melm)₂]

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	5108(1)	1088(1)	2510(1)	35(1)
Zn(2)	7598(1)	-63(1)	1310(1)	41(1)
O(1)	3321(1)	1198(1)	3203(2)	50(1)
O(2)	3000(1)	790(2)	4406(2)	52(1)
O(3)	4390(1)	782(1)	3786(2)	47(1)
O(4)	4695(1)	1842(1)	3165(2)	47(1)
O(5)	5527(1)	1776(1)	1787(2)	45(1)
O(6)	5808(1)	656(1)	1262(1)	42(1)
O(7)	6888(1)	1116(2)	1709(2)	47(1)
O(8)	7179(1)	582(1)	542(2)	48(1)
N(1)	4606(1)	503(2)	1795(2)	39(1)
N(2)	3857(1)	132(2)	1303(2)	49(1)
N(3)	5614(1)	571(2)	3271(2)	38(1)
N(4)	6366(1)	274(2)	3811(2)	48(1)
N(5)	7098(1)	-769(2)	1892(2)	50(1)
N(6)	6354(1)	-1283(2)	2236(2)	64(1)
N(7)	8119(1)	709(2)	1734(2)	46(1)
N(8)	8881(1)	1241(2)	1942(2)	53(1)
C(1)	3288(1)	1232(2)	3969(3)	46(1)
C(2)	3580(2)	1854(2)	4421(2)	49(1)
C(3)	3321(2)	2302(3)	4998(3)	91(2)
C(4)	3571(2)	2916(3)	5387(4)	134(3)
C(5)	4078(2)	3084(3)	5198(4)	122(3)
C(6)	4334(2)	2640(3)	4627(3)	76(2)
C(7)	4094(1)	2012(2)	4246(2)	45(1)
C(8)	4409(1)	1499(2)	3694(2)	41(1)
C(9)	4687(2)	42(2)	1112(2)	51(1)
C(10)	4231(2)	-193(2)	811(3)	63(1)
C(11)	4103(1)	546(2)	1879(2)	40(1)
C(12)	3300(2)	39(3)	1228(3)	73(1)

C(13)	5536(2)	188(2)	4009(2)	47(1)
C(14)	5997(2)	4(2)	4346(2)	54(1)
C(15)	6119(1)	611(2)	3180(2)	40(1)
C(16)	6927(2)	227(3)	3906(3)	75(1)
C(17)	5793(1)	1380(2)	1278(2)	36(1)
C(18)	6086(1)	1826(2)	630(2)	37(1)
C(19)	5833(2)	2390(2)	178(2)	56(1)
C(20)	6071(2)	2765(3)	-478(3)	76(2)
C(21)	6571(2)	2575(3)	-677(3)	77(1)
C(22)	6832(2)	2011(2)	-229(2)	56(1)
C(23)	6595(1)	1640(2)	431(2)	38(1)
C(24)	6904(1)	1067(2)	941(2)	40(1)
C(25)	7185(2)	-1463(3)	2277(3)	89(2)
C(26)	6722(2)	-1778(3)	2486(4)	105(2)
C(27)	6593(2)	-692(2)	1879(3)	53(1)
C(28)	5795(2)	-1364(3)	2364(3)	90(2)
C(29)	8056(2)	1461(2)	2003(3)	57(1)
C(30)	8519(2)	1792(2)	2128(3)	66(1)
C(31)	8623(2)	607(2)	1703(2)	47(1)
C(32)	9440(2)	1315(2)	2011(3)	78(2)

表 3-7 [Zn (PHT) (N-Melm)₂]的部分键长和键角

Tab. 3-7 Selected bond lengths (Å) and angles(°)for [Zn (PHT) (N-Melm)₂]

Zn(1)-O(4)	1.989(2)	O(2)-C(1)	1.280(4)
Zn(1)-O(5)	1.989(2)	O(2)-Zn(2)#2	2.000(2)
Zn(1)-N(3)	2.011(3)	O(3)-C(8)	1.243(4)
Zn(1)-N(1)	2.013(3)	O(4)-C(8)	1.279(4)
Zn(2)-O(8)	1.991(2)	O(5)-C(17)	1.273(4)
Zn(2)-O(2)#1	2.000(2)	O(6)-C(17)	1.248(4)
Zn(2)-N(5)	2.013(3)	O(7)-C(24)	1.249(4)
Zn(2)-N(7)	2.016(3)	O(8)-C(24)	1.275(4)
O(1)-C(1)	1.247(4)	C(7)-C(8)	1.500(5)
O(4)Zn(1)O(5)	102.80(10)	C(11)-N(1)-Zn(1)	123.6(2)
O(4)-Zn(1)-N(3)	108.18(11)	C(9)-N(1)-Zn(1)	130.7(3)
O(5)-Zn(1)-N(3)	105.56(11)	C(15)-N(3)-Zn(1)	123.8(2)
O(4)-Zn(1)-N(1)	106.59(11)	C(13)-N(3)-Zn(1)	130.4(3)
O(5)-Zn(1)-N(1)	108.20(11)	C(27)-N(5)-Zn(2)	125.1(3)
N(3)-Zn(1)-N(1)	123.67(11)	C(25)-N(5)-Zn(2)	129.3(3)
O(8)-Zn(2)-O(2)#1	105.67(10)	C(31)-N(7)-Zn(2)	124.3(3)
O(8)-Zn(2)-N(5)	106.05(12)	C(29)-N(7)-Zn(2)	130.4(3)
O(2)#1-Zn(2)-N(5)	103.39(11)	O(1)-C(1)-O(2)	124.4(4)
O(8)-Zn(2)-N(7)	102.24(11)	O(1)-C(1)-C(2)	119.0(4)

O(2)#1-Zn(2)-N(7)	105.10(12)	O(2)-C(1)-C(2)	116.6(4)
N(5)-Zn(2)-N(7)	132.12(13)	O(3)-C(8)-O(4)	124.1(3)
C(1)-O(2)-Zn(2)#2	110.7(2)	O(3)-C(8)-C(7)	119.3(4)
C(8)-O(4)-Zn(1)	111.8(2)	O(4)-C(8)-C(7)	116.5(3)
C(17)-O(5)-Zn(1)	111.1(2)	O(7)-C(24)-O(8)	124.7(3)
C(24)-O(8)-Zn(2)	110.7(2)	O(7)-C(24)-C(23)	118.9(3)
O(6)-C(17)-O(5)	124.4(3)	O(8)-C(24)-C(23)	116.4(3)
O(6)-C(17)-C(18)	118.5(3)	C(26)-C(25)-N(5)	108.3(4)

对称码: #1 $x+1/2, -y, -z+1/2$ #2 $x-1/2, -y, -z+1/2$

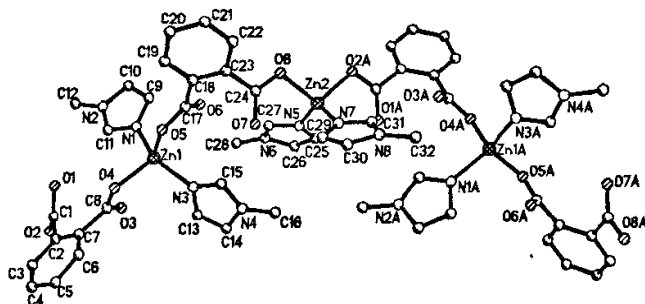


图 3-4 [Zn(PHT)(N-Melm)₂] 的分子结构图

Fig. 3-4 The structure of [Zn(PHT)(N-Melm)₂], showing 50% probability displacement ellipsoids and the atom-numbering scheme.

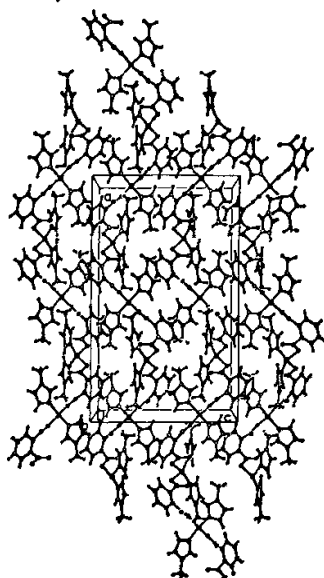


图 3-5 [Zn(PHT)(N-Melm)₂] 的晶胞堆积图

Fig. 3-5 View of the crystal packing down the *b* axis

在配合物 12 的晶体中, [Zn(N-Melm)₂] 分子单元被采用 $\mu_2-1, 2$ 配位模式的邻苯二甲酸阴离子桥联形成一维聚合物链。每个 Zn 原子与两个甲基咪唑的两个氮原子以及来自两个采用单齿配位模式的羧酸氧原子形成具有 ZnN₂O₂ 核的畸变四面体配位

结构。偏离角度最大分别为 N(3)-Zn(1)-N(1)[123.67(11)°] 和 N(5)-Zn(2)-N(7) [132.12(13)°]。平均的 Zn-O 键和 Zn-N 键长分别为 1.992(3)和 2.013 (4) Å。这些键长均同以往报道的具有相似配位环境的键长相一致^[150]。在晶体中，聚合物骨架沿 a 轴成之字型延伸，同一聚合链上 Zn-Zn 之间的距离为 7.035 Å，相邻链间 Zn-Zn 之间的最短距离为 9.454 Å。因为咪唑氮上的氢原子被甲基取代，因此，晶体中不存在典型的氢键，但存在大量的 C-H...O 分子内及分子间氢键（表 3-8），这些氢键的存在稳定了晶体的结构。

表 3-8 [Zn (PHT) (N-Melm)₂]的分子内和分子间相互作用

Tab. 3-8 inter- and intramolecular interactions (Å, °) of [Zn (PHT) (N-Melm)₂]

D-H...A	Symmetry codes	H...A	D...A	D-H...A
C(9)--H(9A)..O(6)		2.51	3.1030	122
C(11)--H(11A)..O(1)		2.27	3.1606	160
C(13)--H(13A)..O(3)		2.57	3.1666	122
C(15)--H(15A)..O(7)		2.33	3.2297	161
C(25)--H(25A)..O(1)		2.46	3.0824	124
C(27)--H(27A)..O(6)	1/2+x,1-y,1/2-z	2.34	3.2451	164
C(28)--H(28C)..O(4)	1/2-x,1/2-y,z	2.51	3.4476	165
C(29)--H(29A)..O(7)	1/2+x,1-y,1/2-z	2.51	3.1246	124
C(31)--H(31A)..O(3)		2.31	3.2102	163
C(32)--H(32C)..O(5)	-x,1/2+y,1/2-z	2.58	3.3054	133

4 其它配体形成的配合物

利用 1,10-邻菲罗啉($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$)作为配体,加入苯乙酸或邻苯二甲酸等其它配体与金属盐反应后得到了 3 种配合物 $[Cu(Phen) \cdot 2H_2O](PA) \cdot 3H_2O$ (13), $[Cd(C_{12}H_8N_2)_2Cl_2]_2 \cdot 0.5H_2O$ (14) 和 $[Zn(C_8H_4O_4)(C_{12}H_8N_2)(H_2O)_3] \cdot H_2O$ (15)。解析了配合物的单晶结构。

4.1 邻菲罗啉系列配合物的合成

1. $[Cu(Phen) \cdot 2H_2O](PA) \cdot 3H_2O$ (13) 的合成

称取苯乙酸 (1.36g, 10mmol) 和 NaOH(0.4g, 10mmol) 混合后加到 30ml 水中, 加热搅拌至溶解得到无色透明溶液。然后将 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (1.25g, 5mmol) 和邻菲罗啉 (1.98g, 10mmol) 同时倒入上述溶液中回流搅拌 6 小时, 静置, 将所得蓝色溶液过滤, 在室温下缓慢挥发, 约三周后析出无色块状晶体。元素分析(%), $C_{20}H_{25}CuN_2O_7$, 理论值: C, 51.18%; H, 5.33%; N, 5.97%。实测值: C, 51.16%; H, 5.36%; N, 5.60%。

2. $[Cd(Phen)_2Cl_2]_2 \cdot 0.5H_2O$ (14) 的合成

称取邻菲罗啉(3.60g, 20mmol)和 $CdCl_2 \cdot 0.5H_2O$ (2.28g, 10 mmol) 混合后加到 30ml 水中, 加热搅拌至溶解得到无色透明溶液。静置, 将所得无色溶液过滤, 在室温下缓慢挥发, 约二周后析出无色块状晶体。元素分析(%), $[Cd(C_{12}H_8N_2)_2Cl_2]_2 \cdot 0.5H_2O$ (%), 理论值: C, 52.15%; H, 3.10%; N, 10.14%。实测值: C, 51.16%; H, 3.36%; N, 10.60%。

3. $[Zn(C_8H_4O_4)(Phen)(H_2O)_3] \cdot H_2O$ (15) 的合成

称取邻苯二甲酸 (1.66g, 10mmol) 和 NaOH(0.80g, 20mmol) 混合后加到 40ml 水中, 加热搅拌至溶解得到无色透明溶液。然后将 $ZnCl_2$ (1.36g, 10mmol) 和邻菲罗啉 (1.66g, 10mmol) 同时倒入上述溶液中回流搅拌 6 小时, 静置, 将所得无色溶液过滤, 在室温下缓慢挥发, 约三周后析出无色块状晶体。元素分析(%), $C_{20}H_{18}ZnN_2O_8$, 理论值: C, 49.86%; H, 4.18%; N, 5.81%。实测值: C, 49.33%; H, 4.36%; N, 5.69%。

4.2 邻菲啰啉系列配合物的晶体结构

4.2.1 晶体结构的测定

单晶在 20°C 时采用石墨单色化的 Mo-K α ($\lambda = 0.071073$ nm, T=293 K)射线,全部衍射数据采用 SADABS 软件经 LP 因子和经验吸收校正。晶体结构使用 SHELXS-97 软件采用直接法解出,所有非氢原子进行各项异性修正,氢原子均经差值分析和各向同性修正得到。用 *International Tables for X-ray Crystallography* 程序进行原子的分散因子和反常色散校正。

配合物 13 的单晶在 $1.88^\circ < \theta < 26.00^\circ$ 范围内共收集衍射点 4196 个,其中独立衍射点 3945 个。最终偏差因子为 $R_1 = 0.0413$, $wR2 = 0.1109$, $\omega = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1524P)^2 + 0.0000P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $S = 1.063$ 。最终差值电子密度的最高峰为 $0.654 e/\text{\AA}^3$,最低峰为 $-0.732 e/\text{\AA}^3$ 。

配合物 14 的单晶在 $2.4^\circ < \theta < 26.4^\circ$ 范围内共收集衍射点 24803 个,其中独立衍射点 9093 个。最终偏差因子为 $R_1 = 0.0364$, $wR2 = 0.0647$, $\omega = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0218P)^2 + 0.0000P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $S = 1.033$ 。最终差值电子密度的最高峰为 $0.623 e/\text{\AA}^3$,最低峰为 $-0.984 e/\text{\AA}^3$ 。

配合物 15 的单晶在 $1.81^\circ < \theta < 26.42^\circ$ 范围内共收集衍射点 11462 个,其中独立衍射点 4216 个。最终偏差因子为 $R_1 = 0.0483$, $wR2 = 0.1293$, $\omega = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.06282P)^2 + 2.5651P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $S = 1.034$ 。最终差值电子密度的最高峰为 $0.428 e/\text{\AA}^3$,最低峰为 $-0.586 e/\text{\AA}^3$ 。

4.2.2 晶体结构的描述

配合物 $[\text{Cu}(\text{Phen})\cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{PA})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (13) $[\text{Cd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (14) 和 $[\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (15)的晶体学数据见表 4-1、4-2,非氢原子坐标及热参数见表 4-3,主要键长和键角见表 4-4。图 4-1、4-2、4-3 分别为配合物 13,14,15 的分子结构和晶胞堆积图。

表 4-1 $[\text{Cu}(\text{Phen})\cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{PA})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的晶体数据和结构参数

Tab.4-1 Crystal data and structure refinement for $[\text{Cu}(\text{Phen})\cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{PA})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Empirical formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{CuN}_2\text{O}_7$ (17)
Formula weight	468.96
Temperature	293(2)K
Wavelength	0.71073\text{\AA}
Crystal system, space group	Triclinic, P-1

	$a = 9.30350(2)\text{\AA}$
Unit cell dimensions	$\alpha = 73.46(3)^\circ$ $b = 10.0867(4)\text{\AA}, \beta = 76.25(3)^\circ$ $c = 11.5787(7)\text{\AA}, \gamma = 82.571(8)^\circ$
Volume	$1009.5(3)\text{\AA}^3$
Z, Calculated density	2, 1.543Mg/m^3
Absorption coefficient	1.128mm^{-1}
$F(000)$	488
θ rang	1.88 to 26.00°
Limiting indices	$0 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12,$ $-13 \leq l \leq 14$
Reflections collected/unique	4196/ 3945 [R(int) = 0.0187]
Completeness to θ	99.4 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/ restraints / parameters	3945 / 16 / 312
Goodness-of-fit on F^2	1.063
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0413, wR2 = 0.1109
R indices (all data)	R1 = 0.0489, wR2 = 0.1163
Extinction coefficient	0.048(4)
Largest diff. peak and hole	0.654 and $-0.732e/\text{\AA}^3$

表 4-2 配合物 (14) (15) 的晶体数据和结构参数

Tab.4-2 Crystal data and structure refinement for 14 and 15

Empirical formula	$\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{Cd}_2\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}$ (11)	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8\text{Zn}$ (12)
Formula weight	1105.43	481.75
Temperature	293(2)K	293(2)K
Wavelength	0.71073\AA	0.71073\AA
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c $a = 15.604(2)\text{\AA}$	Monoclinic, P2(1)/n $a = 7.5429(12)\text{\AA}$
Unit cell dimensions	$b = 17.189(3)\text{\AA}, \beta = 109.671^\circ$ $c = 17.640(3)\text{\AA}, \gamma = 82.571(8)^\circ$	$b = 13.654(2)\text{\AA}, \beta = 97.395(3)^\circ$ $c = 20.186(3)\text{\AA}$
Volume	$4455.0(12)\text{\AA}^3$	$2061.6(6)\text{\AA}^3$
Z, Calculated density	4, 1.648Mg/m^3	4, 1.552Mg/m^3
Absorption coefficient	1.242mm^{-1}	1.242mm^{-1}
$F(000)$	2200	992
θ rang	1.39 to 26.41°	1.81 to 26.42°
Limiting indices	$-19 \leq h \leq 18, -17 \leq k \leq 21,$ $-22 \leq l \leq 21$	$-8 \leq h \leq 9, -17 \leq k \leq 15,$ $-25 \leq l \leq 24$
Reflections collected/unique	24803 / 9093 [R(int) = 0.0477]	11462 / 4216 [R(int) = 0.0456]
Completeness to θ	99.6 %	99.2 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data/ restraints / parameters	9093 / 9 / 568	4216 / 12 / 280
Goodness-of-fit on F^2	1.033	1.034

基于咪唑及其衍生物的配位聚合物合成、表征及性能研究

Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0647	R1 = 0.0483, wR2 = 0.1293
<i>R</i> indices (all data)	R1 = 0.0984, wR2 = 0.0857	R1 = 0.0805, wR2 = 0.1459
Largest diff. peak and hole	0.623 and -0.618 e/Å ³	0.428 and -0.586 e/Å ³

表 4-3 配合物(13) (14) (15)的非氢原子坐标($\times 10^4$)及热参数($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Tab.4-3 Atomic coordinates($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 13,14, and 15

	x	y	z	U(eq)
[Cu(Phen)·2H₂O](PA)·3H₂O(13)				
Cu	1409 (1)	615 (1)	4394 (1)	25 (1)
N(1)	3305 (2)	181 (2)	3231 (2)	26 (1)
N(2)	2772 (2)	1724 (2)	4805 (2)	26 (1)
O(1)	649 (3)	2347 (2)	2895 (2)	45 (1)
O(2)	284 (2)	-823 (2)	4288 (2)	26 (1)
O(3)	847 (3)	2862 (2)	-1348 (2)	51 (1)
O(4)	948 (3)	1976 (2)	605 (2)	62 (1)
C(1)	3538 (3)	-570 (3)	2421 (3)	32 (1)
C(2)	4936 (3)	-776 (3)	1697 (3)	38 (1)
C(3)	6136 (3)	-216 (3)	1825 (3)	37 (1)
C(4)	5930 (3)	589 (3)	2671 (3)	30 (1)
C(5)	7101 (3)	1233 (3)	2878 (3)	36 (1)
C(6)	6825 (3)	1998 (3)	3706 (3)	34 (1)
C(7)	5356 (3)	2211 (3)	4391 (2)	28 (1)
C(8)	4989 (3)	3009 (3)	5247 (3)	35 (1)
C(9)	3540 (3)	3144 (3)	5848 (3)	39 (1)
C(10)	2457 (3)	2489 (3)	5609 (3)	33 (1)
C(11)	4199 (3)	1596 (3)	4200 (2)	25 (1)
C(12)	4487 (3)	760 (3)	3342 (2)	25 (1)
C(13)	1136 (3)	2917 (3)	-362 (3)	35 (1)
C(14)	1827 (3)	4222 (3)	-374 (3)	39 (1)
C(15)	3505 (3)	4049 (3)	-698 (3)	32 (1)
C(16)	4271 (4)	4620 (3)	-1887 (3)	38 (1)
C(17)	5801 (4)	4454 (3)	-2199 (3)	46 (1)
C(18)	6589 (4)	3735 (4)	-1327 (3)	48 (1)
C(19)	5840 (4)	3189 (3)	-140 (3)	43 (1)
C(20)	4301 (4)	3333 (3)	178 (3)	38 (1)
OW1	-39 (3)	4913 (2)	-3184 (2)	48 (1)
OW2	-180 (3)	688 (2)	-1842 (2)	48 (1)

OW3	1454 (3)	-3593 (2)	4493 (2)	46 (1)
[Cd(C₁₂H₈N₂)₂Cl₂]₂·0.5H₂O (14)				
Cd (1)	4398 (1)	2760 (1)	3189 (1)	37 (1)
Cd (2)	9325 (1)	2278 (1)	5603 (1)	39 (1)
Cl (1)	3045 (1)	3574 (1)	3181 (1)	48 (1)
Cl (2)	5674 (1)	3697 (1)	3351 (1)	64 (1)
Cl (3)	7946 (1)	1453 (1)	5510 (1)	65 (1)
Cl (4)	10521 (1)	1299 (1)	5729 (1)	104 (1)
N (1)	3567 (3)	1575 (2)	3373 (2)	43 (1)
N (2)	4955 (3)	2305 (2)	4530 (2)	39 (1)
N (3)	3779 (3)	2511 (2)	1794 (2)	39 (1)
N (4)	5224 (2)	1704 (2)	2824 (2)	35 (1)
N (5)	8444 (3)	3349 (2)	5841 (2)	37 (1)
N (6)	9958 (3)	2737 (2)	6953 (2)	43 (1)
N (7)	10179 (3)	3351 (2)	5250 (2)	47 (1)
N (8)	8754 (3)	2560 (2)	4210 (2)	39 (1)
C (1)	2906 (4)	1219 (3)	2807 (3)	70 (2)
C (2)	2510 (5)	541 (4)	2947 (4)	96 (2)
C (3)	2811 (5)	219 (3)	3694 (4)	88 (2)
C (4)	3508 (4)	576 (3)	4312 (3)	58 (2)
C (5)	3849 (5)	283 (3)	5117 (4)	76 (2)
C (6)	4507 (4)	655 (3)	5693 (4)	73 (2)
C (7)	4903 (4)	1351 (3)	5522 (3)	50 (1)
C (8)	5590 (4)	1762 (3)	6097 (3)	59 (2)
C (9)	5952 (4)	2412 (3)	5889 (3)	60 (2)
C (10)	5606 (3)	2665 (3)	5094 (3)	49 (1)
C (11)	4595 (3)	1649 (3)	4730 (3)	38 (1)
C (12)	3876 (3)	1262 (3)	4120 (3)	42 (1)
C (13)	3100 (3)	2909 (3)	1293 (3)	52 (1)
C (14)	2731 (4)	2744 (4)	478 (3)	68 (2)
C (15)	3070 (4)	2123 (3)	180 (3)	60 (2)
C (16)	3776 (3)	1675 (3)	691 (3)	43 (1)
C (17)	4144 (4)	1018 (3)	424 (3)	53 (1)
C (18)	4809 (4)	592 (3)	938 (3)	51 (1)
C (19)	5192 (3)	802 (2)	1762 (3)	39 (1)
C (20)	5908 (3)	389 (3)	2326 (3)	46 (1)
C (21)	6270 (3)	644 (3)	3092 (3)	46 (1)
C (22)	5907 (3)	1304 (3)	3322 (3)	42 (1)

基于咪唑及其衍生物的配位聚合物合成、表征及性能研究

C(23)	4864(3)	1461(2)	2047(3)	33(1)
C(24)	4126(3)	1899(2)	1508(3)	34(1)
C(25)	7700(3)	3631(3)	5308(3)	42(1)
C(26)	7196(3)	4234(3)	5469(3)	51(1)
C(27)	7482(3)	4551(3)	6219(3)	52(1)
C(28)	8261(3)	4263(3)	6813(3)	45(1)
C(29)	8606(4)	4573(3)	7608(3)	59(2)
C(30)	9351(4)	4287(3)	8150(3)	62(2)
C(31)	9839(4)	3646(3)	7955(3)	54(1)
C(32)	10610(4)	3323(4)	8506(3)	75(2)
C(33)	11039(4)	2726(4)	8275(3)	81(2)
C(34)	10687(4)	2443(3)	7487(3)	56(2)
C(35)	9526(3)	3337(3)	7178(3)	39(1)
C(36)	8726(3)	3652(2)	6590(3)	37(1)
C(37)	10864(4)	3736(3)	5750(3)	68(2)
C(38)	11302(4)	4345(4)	5515(4)	84(2)
C(39)	11001(5)	4565(4)	4731(4)	84(2)
C(40)	10274(4)	4168(3)	4167(3)	58(1)
C(41)	9943(4)	4354(3)	3337(3)	69(2)
C(42)	9248(4)	3960(3)	2816(3)	59(2)
C(43)	8814(3)	3349(3)	3099(3)	45(1)
C(44)	8075(4)	2935(3)	2588(3)	54(1)
C(45)	7707(4)	2354(3)	2895(3)	61(2)
C(46)	8066(3)	2182(3)	3708(3)	51(1)
C(47)	9129(3)	3143(2)	3917(3)	36(1)
C(48)	9885(3)	3562(3)	4469(3)	40(1)
O(1)	1847(4)	152(4)	5377(4)	175(3)

$[\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}(15)$

Zn(1)	2829(1)	6936(1)	388(1)	31(1)
O(1)	3307(3)	5850(2)	1094(1)	28(1)
O(2)	6103(4)	6163(2)	1541(2)	43(1)
O(3)	2269(4)	3987(2)	391(1)	32(1)
O(4)	482(4)	4129(2)	1183(1)	34(1)
O(5)	176(3)	6907(2)	540(1)	30(1)
O(6)	5544(3)	7054(2)	315(1)	32(1)
O(7)	2515(4)	5793(2)	-290(1)	32(1)
N(1)	3137(4)	8167(2)	998(2)	26(1)
N(2)	2317(4)	8029(2)	-332(2)	29(1)

C(1)	3538(6)	8223(3)	1653(2)	36(1)
C(2)	3757(6)	9117(4)	1995(2)	45(1)
C(3)	3548(7)	9961(4)	1646(3)	53(1)
C(4)	3106(6)	9945(3)	943(2)	43(1)
C(5)	2842(8)	10792(3)	532(3)	66(2)
C(6)	2372(8)	10722(3)	-132(3)	62(2)
C(7)	2170(6)	9790(3)	-452(2)	45(1)
C(8)	1704(7)	9665(4)	-1142(2)	55(1)
C(9)	1591(8)	8756(4)	-1405(2)	57(1)
C(10)	1912(7)	7947(3)	-990(2)	47(1)
C(11)	2448(5)	8943(3)	-66(2)	30(1)
C(12)	2901(5)	9017(3)	645(2)	30(1)
C(13)	4758(5)	5613(3)	1429(2)	27(1)
C(14)	4882(5)	4596(3)	1716(2)	26(1)
C(15)	6327(6)	4337(3)	2193(2)	36(1)
C(16)	6427(6)	3420(3)	2474(2)	45(1)
C(17)	5123(7)	2744(3)	2302(2)	47(1)
C(18)	3696(6)	2980(3)	1826(2)	39(1)
C(19)	3567(5)	3892(3)	1525(2)	25(1)
C(20)	1992(5)	4044(3)	992(2)	28(1)
O(8)	9696(4)	5933(2)	1693(1)	42(1)

表 4-4 配合物(13) (14) (15)的部分键长和键角

Tab.4-4 Selected bond lengths (Å) and angles(°)for (13) (14) (15)

[Cu(Phen)·2H ₂ O](PA)·3H ₂ O(13)			
Cu-O(2)	1.9412(17)	Cu-O(1)	2.259(2)
Cu-O(2)#1	1.9511(18)	Cu-Cu#1	2.9120(6)
Cu-N(2)	2.011(2)	O(2)-Cu#1	1.9511(18)
Cu-N(1)	2.030(2)		
O(2)-Cu-O(2)#1	83.14(8)	O(2)-Cu-Cu#1	41.70(5)
O(2)-Cu-N(2)	166.05(9)	O(2)#1-Cu-Cu#1	41.44(5)
O(2)#1-Cu-N(2)	96.36(8)	N(2)-Cu-Cu#1	136.15(6)
O(2)-Cu-N(1)	96.75(8)	N(1)-Cu-Cu#1	137.76(6)
O(2)#1-Cu-N(1)	171.11(8)	O(1)-Cu-Cu#1	99.37(7)
N(2)-Cu-N(1)	81.60(9)	C(1)-N(1)-Cu	130.06(19)
O(2)-Cu-O(1)	97.56(9)	C(12)-N(1)-Cu	112.28(17)
O(2)#1-Cu-O(1)	96.44(9)	C(10)-N(2)-Cu	128.55(19)
N(2)-Cu-O(1)	96.35(9)	C(11)-N(2)-Cu	113.29(17)
N(1)-Cu-O(1)	92.39(9)	Cu-O(2)-Cu#1	96.86(8)

[Cd(C ₁₂ H ₈ N ₂) ₂ Cl ₂] ₂ ·0.5H ₂ O (14)			
Cd1—N3	2.360 (4)	Cd2—N8	2.364 (4)
Cd1—N2	2.362 (4)	Cd2—N6	2.386 (4)
Cd1—N4	2.434 (3)	Cd2—N5	2.419 (3)
Cd1—N1	2.494 (4)	Cd2—Cl4	2.4657 (16)
Cd1—Cl2	2.5013 (14)	Cd2—N7	2.475 (4)
Cd1—Cl1	2.5293 (13)	Cd2—Cl3	2.5364 (14)
N3—Cd1—N2	150.23 (12)	N8—Cd2—N6	148.68 (13)
N3—Cd1—N4	69.93 (12)	N8—Cd2—N5	89.26 (12)
N2—Cd1—N4	88.25 (12)	N6—Cd2—N5	69.06 (13)
N3—Cd1—N1	86.52 (12)	N8—Cd2—Cl4	104.08 (10)
N2—Cd1—N1	68.41 (13)	N6—Cd2—Cl4	95.11 (10)
N4—Cd1—N1	76.74 (12)	N5—Cd2—Cl4	163.93 (10)
N3—Cd1—Cl2	105.44 (10)	N8—Cd2—N7	68.45 (13)
N2—Cd1—Cl2	95.06 (10)	N6—Cd2—N7	85.81 (13)
N4—Cd1—Cl2	92.19 (9)	N5—Cd2—N7	82.06 (12)
N1—Cd1—Cl2	160.05 (10)	Cl4—Cd2—N7	94.39 (11)
N3—Cd1—Cl1	92.66 (10)	N8—Cd2—Cl3	91.90 (10)
N2—Cd1—Cl1	102.33 (9)	N6—Cd2—Cl3	107.83 (10)
N4—Cd1—Cl1	157.87 (9)	N5—Cd2—Cl3	85.21 (9)
N1—Cd1—Cl1	89.02 (10)	Cl4—Cd2—Cl3	102.98 (6)
Cl2—Cd1—Cl1	105.97 (5)	N7—Cd2—Cl3	156.59 (10)
[Zn(C ₈ H ₄ O ₄)(C ₁₂ H ₈ N ₂)(H ₂ O) ₃].H ₂ O(15)			
Zn1—O1	2.055 (2)	Zn1—N2	2.086 (3)
Zn1—O5	2.063 (3)	O1—C13	1.253 (4)
Zn1—O7	2.070 (3)	O2—C13	1.259 (5)
Zn1—N1	2.078 (3)	O3—C20	1.260 (5)
Zn1—O6	2.079 (3)	O4—C20	1.254 (5)
O1—Zn1—O5	88.31 (10)	O7—Zn1—O6	92.35 (10)
O1—Zn1—O7	84.84 (11)	N1—Zn1—O6	86.73 (11)
O5—Zn1—O7	93.08 (10)	O1—Zn1—N2	179.33 (11)
O1—Zn1—N1	100.20 (11)	O5—Zn1—N2	91.21 (11)
O5—Zn1—N1	87.95 (11)	O7—Zn1—N2	94.74 (12)
O7—Zn1—N1	174.88 (11)	N1—Zn1—N2	80.23 (13)
O1—Zn1—O6	91.09 (10)	O6—Zn1—N2	89.44 (11)
O5—Zn1—O6	174.46 (10)	C13—O1—Zn1	128.6 (2)

对称码: #1 -x,-y,-z+1

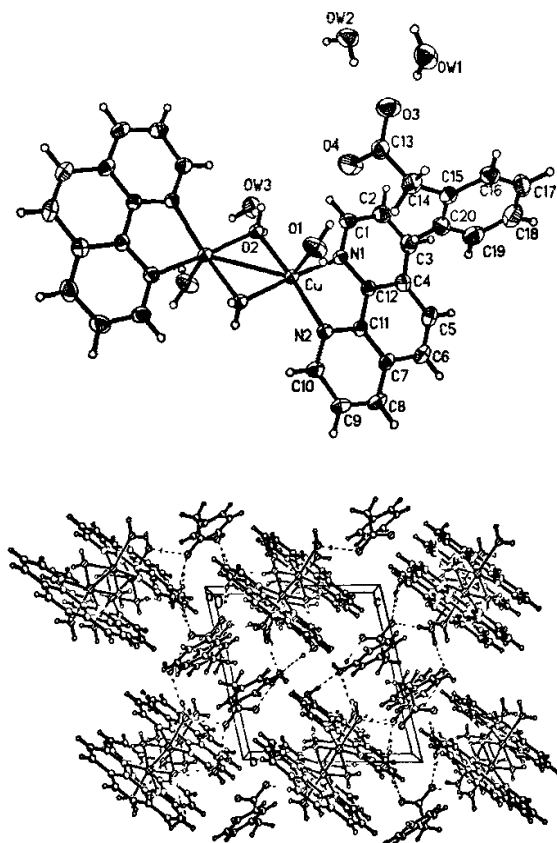


图 4-1 [Cu(Phen)·2H₂O](PA)·3H₂O 的晶体结构图及晶胞堆积图

Fig.4-1 ORTEP plot (50% probability) of the coordination environment and packing arrangement of [Cu(Phen)·2H₂O](PA)·3H₂O

如图 4-1 所示, 在配合物[Cu(Phen)·2H₂O](PA)·3H₂O 中, 每个晶胞中包括两个 [Cu(Phen)·2H₂O]⁺、两个苯乙酸阴离子(C₈H₇O₂⁻)以及六个未配位的水分子, 即每个 Cu 原子分别与一个邻菲罗啉的两个 N 原子、两个水分子的 O 原子以及另外一个 Cu 原子形成六配位的畸变四面体结构。Cu-N(1)、Cu-N(2)键键长分别为 2.030(2)Å、2.011(2)Å, Cu-O(1)、Cu-O(2)和 Cu-O(2)#1 键键长分别为 2.259(2)Å、1.9412(17)Å 和 1.9511(18)Å, Cu-Cu#1 键键长为 2.9120(6)Å。分子内 Cu...Cu 之间的距离为 2.912Å。晶体中存在大量典型的分子内、分子间氢键和较强的 π...π 相互作用(表 4-4)。对于分子内氢键, 电子给体和受体之间的距离分别为 2.8471Å [O(1)-H(1C)...O(1W)]、2.8905Å [O(1W)-H(1BW)...O(3W)]; 对分子间氢键, 电子给体和受体之间的距离分别为 2.7142Å [O(1W)-H(1AW)...O(3)]、2.7269Å [O(1)-H(1A)...O(4)]、2.7565Å [O(2W)-H(2AW)...O(4)]、2.8213Å [O(2)-H(2A)...O(2W)]、2.7511Å [O(2W)-H(2BW)...O(3)]、2.8298Å [O(3W)-H(3AW)...O(2)] 和

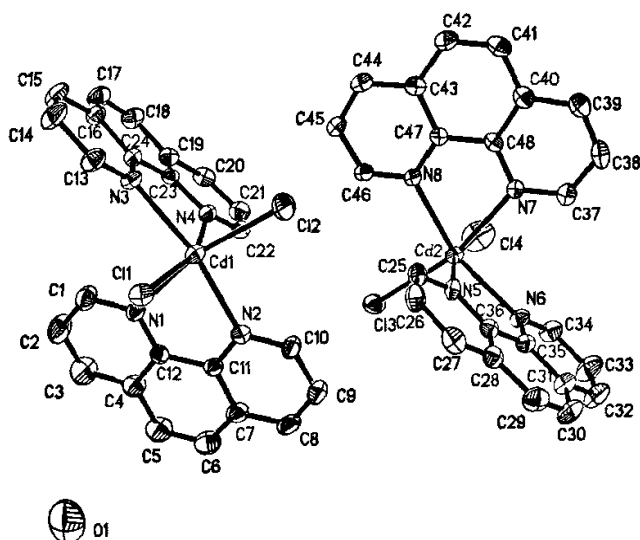
2.8090Å[O(3W)-H(3BW)...O(1W)]; O(2W)原子和 C(1)原子之间形成了弱的 C-H...O作用, 电子给体和受体之间的距离为 3.3707Å。此外, 分子中还存在着 C(2)原子和苯环之间的 C-H... π 超分子作用(3.4558Å)以及邻菲罗啉环之间较强的 π ... π 堆积作用, 这些相互作用进一步稳定了晶体结构。

表 4-4 [Cu(Phen):2H₂O](PA)·3H₂O 的分子内和分子间相互作用

Tab.4-4 Intra- and intermolecular interactions (Å, °) of [Cu(Phen):2H₂O](PA)·3H₂O

D-H...A	对称码	H...A	D...A	D-H...A
O(1W)-H(1AW)..O(3)	-1+x,y,z	1.88	2.7142	169
O(1)-H(1A)..O(4)	1-x,1-y,-z	1.90	2.7269	165
O(1)-H(1C)..O(1W)		2.02	2.8471	167
O(2W)-H(2AW)..O(4)	1-x,2-y,-z	1.95	2.7565	160
O(2)-H(2A)..O(2W)	x,-1+y,z	2.03	2.8213	157
O(2W)-H(2BW)..O(3)	-1+x,y,z	1.94	2.7511	160
O(1W)-H(1BW)..O(3W)		2.05	2.8905	169
O(3W)-H(3AW)..O(2)	x,1+y,z	2.00	2.8298	171
O(3W)-H(3BW)..O(1W)	-x,1-y,1-z	1.98	2.8090	169
C(1)-H(1B)-O(2W)	x,-1+y,z	2.54	3.3707	149
C(2)-H(2B)-Cg(9)	x,-1+y,z	2.68	3.4558	141
Cg(2)-Cg(5)	1-x,-y,1-z		3.4467	
Cg(3)-Cg(4)	1-x,-y,1-z		3.5356	
Cg(4)-Cg(5)	1-x,-y,1-z		3.6997	

*Cg (2): Cu-N(1)-C(12)-C(11)-N(2); Cg (3): N(1)-C(1)-C(2)-C(3)-C(4);
Cg (4): N(2)-C(10)-C(9)-C(8)-C(7); Cg (5): C(4)-C(5)-C(6)-C(7)-C(11);
Cg (9): C(15)-C(16)-C(17)-C(18)-C(19).



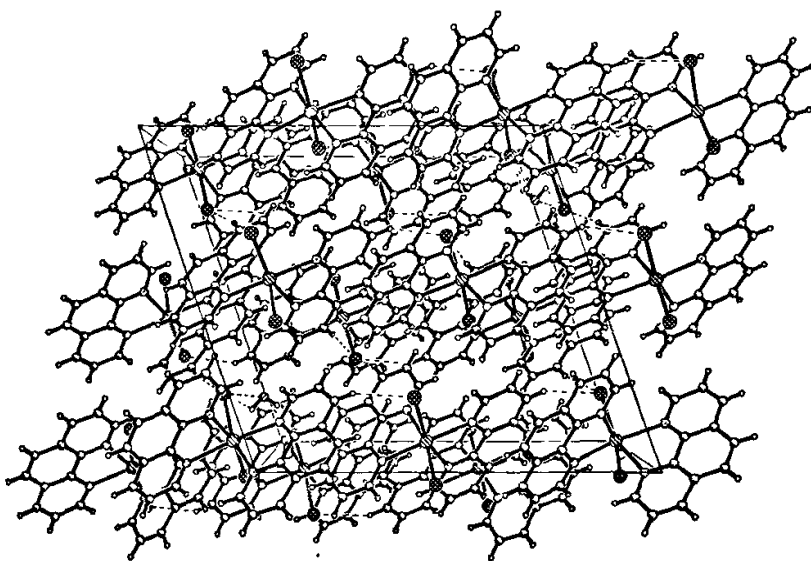
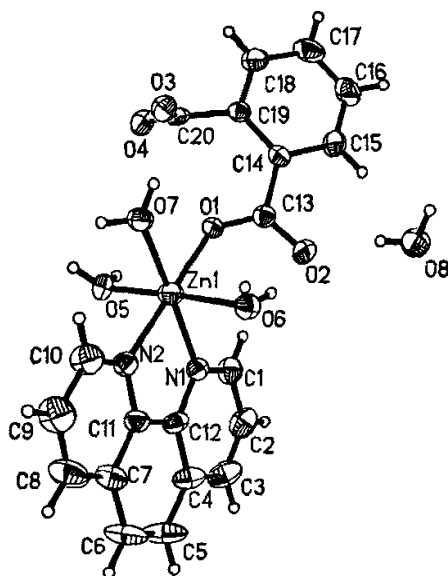


图 4-2 $[\text{Cd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构图及晶胞堆积图

Fig.4-2 ORTEP plot (50% probability) of the coordination environment and packing arrangement of $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (14)



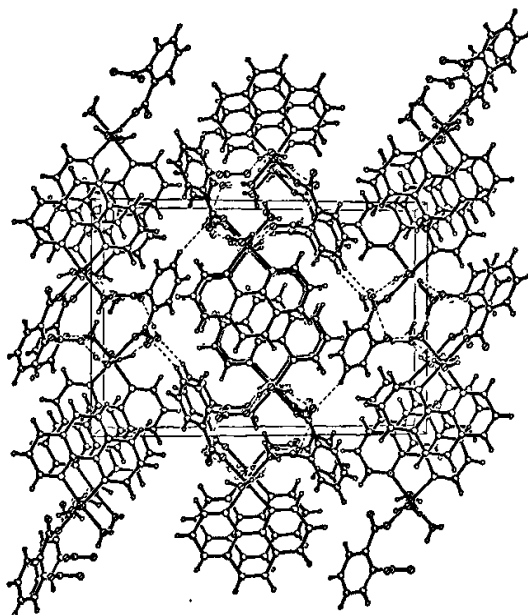

 图 4-3 $[\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构图及晶胞堆积图

 Fig.4-3 ORTEP plot (50% probability) of the coordination environment and packing arrangement of $[\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (15)

如图 4-2 所示, 配合物 $[\text{Cd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (14) 晶胞中包括两个独立不对称的 CdCl_2L_2 配合物和半个水分子。在两个独立配合物中 Cd 原子均同来自两个邻菲罗啉的四个 N 原子和两个氯原子配位, 呈扭曲的八面体配位结构。在两个不对称配合物中, 平均的 Cd-N(phen)键长分别为 2.413(4) 和 2.411(4)Å, 平均的 Cd-Cl 键长分别为 2.5153(14)和 2.5011(16)Å, 晶体中邻菲罗啉分子为平面结构。晶体中, 存在两种 $\pi\cdots\pi$ 堆积相互作用, 一种为 $\text{Cg1}\cdots\text{Cg2}^i$, 其距离为 3.644(7)Å[[Cg1 和 Cg2 分别为 N2/C7-C11 和 N3/C13-C16/C24 的平面中心, 对称码为: (i) X,1/2-Y,1/2+Z], 另一种为 $\text{Cg3}\cdots\text{Cg4}^{ii}$, 其距离为 3.734(9) Å[Cg3 和 Cg4 分别为 N8/C43-C47 和 N6/C31-C35 的平面中心, 对称码为: (ii) X,3/2-Y,1/2+Z]。这两种 $\pi\cdots\pi$ 相互作用使配合物沿 C 轴形成对称的梯形结构。另外, 分子中还存在典型的 O—H \cdots Cl 氢键 (表 4-5), 这些氢键的存在进一步稳定了晶体结构。

 表 4-5 $[\text{Cd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的分子内和分子间相互作用

 Tab.4-5 Intra- and intermolecular interactions (Å, °) of $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

D-H \cdots A	对称码	H \cdots A	D \cdots A	D-H \cdots A
O1—H1A \cdots Cl3i	1-x, -y, 1-z	2.79 (14)	3.230 (8)	113 (10)
O1—H1B \cdots Cl4ii	-1+x, y, z	2.28 (13)	3.075 (8)	154 (11)

如图 4-3 所示, 在配合物 $[Zn(C_8H_4O_4)(Phen)(H_2O)_3] \cdot H_2O$ (15)中, Zn 原子分别与两个来自邻菲罗啉的氮原子 $[Zn-N1 = 2.078(3), Zn-N2 = 2.086(3)\text{\AA}]$, 三个来自水分子的氧原子 $[Zn-O5 = 2.063(3), Zn-O6 = 2.079(3), Zn-O7 = 2.070(3)\text{\AA}]$, 一个来自邻苯二甲酸的氧原子配位 $[Zn-O1 = 2.055(2)\text{\AA}]$, 形成扭曲的八面体结构。分子中存在着典型的 O—H...Cl 氢键(表 4-6), 这些氢键的存在进一步稳定了晶体结构。

表 4-6 $[Zn(C_8H_4O_4)(C_{12}H_8N_2)(H_2O)_3] \cdot H_2O$ 的分子内和分子间相互作用
Tab. 4-6 Intra- and intermolecular interactions ($\text{\AA}, ^\circ$) of $[Zn(C_8H_4O_4)(C_{12}H_8N_2)(H_2O)_3] \cdot H_2O$

D-H...A	对称码	H...A	D...A	D-H...A
O5—H5A...O3	-x, 1-y, -z	1.90	2.744 (4)	172
O5—H5B...O8	-1+x, y, z	1.92	2.744 (4)	163
O6—H6A...O2		1.92	2.741 (4)	164
O6—H6B...O3	1-x, 1-y, -z	1.99	2.716 (4)	144
O7—H7A...O3		2.03	2.841 (4)	160
O7—H7B...O4	-x, 1-y, -z	1.87	2.706 (4)	167
O8—H8A...O2		1.87	2.706 (4)	170
O8—H8B...O4	1+x, y, z	1.95	2.763 (4)	160

4.3 $[Cu(Phen) \cdot 2H_2O](PA) \cdot 3H_2O$ 的热性能研究

配合物 $[Cu(Phen) \cdot 2H_2O](PA) \cdot 3H_2O$ 在 N_2 中的 TG/DTG 曲线如图 4-4 所示。由图可见, 该配合物在 73.3 $^\circ\text{C}$ 和 156.5 $^\circ\text{C}$ 有两个快速分解峰, 第一阶段分解质量损失为 17.53%, 可以认为是两个配位水和三个游离水的失去(理论值 19.19%); 第二阶段至温度 600 $^\circ\text{C}$, 质量损失为 66.54%, 可以认为是苯甲酸和邻菲罗啉的失去(理论值 67.38%), 最后质量保持恒定, 推测为金属铜(理论值 13.65%)。

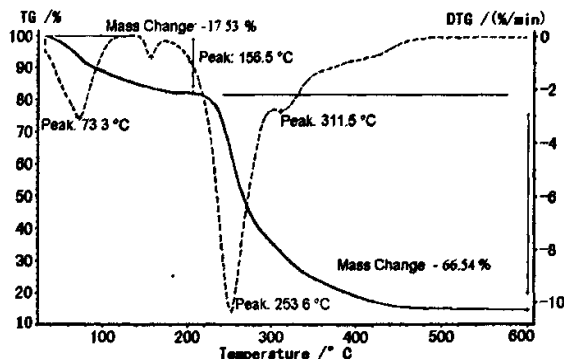


图 4-4 $[Cu(Phen) \cdot 2H_2O](PA) \cdot 3H_2O$ 的 TG/DTG 曲线
Fig.4-4 TG/DTG curve of $[Cu(Phen) \cdot 2H_2O](PA) \cdot 3H_2O$

结 论

1、设计并合成了一种 $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ 配阴离子，分别和 $\text{Mn}(\text{Im})_6^{2+}$ 及 $\text{Cu}(\text{N-MeIm})_6^{2+}$ 反应，得到了二种异双核配位聚合物 $[\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{Cu}(\text{Me-Im})_3]$ (1) 和 $[\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{Mn}(\text{Im})_2]$ (2)。配合物1为不对称分子，分子中包括两个 $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 阴离子，一个 $[\text{Cu}(\text{Me-Im})_2]^{2+}$ 阳离子及一个 $[\text{Cu}(\text{Me-Im})_4]^{2+}$ 阳离子；配合物2晶体中存在 HgS_4 , MnN_6 两个配位单元，以 $-\text{Mn-NCS-Hg-}$ 为链在空间形成无限的三维网络结构，晶体中存在具有六核结构的24元大环。

2、以 SCN^- 为基本构建单元，并加入辅助中性配体如甲基咪唑、乙基咪唑、乙烯基咪唑等，设计得到了 8 个配合物， $[\text{Cd}(\text{Im})_2(\text{SCN})_2]$ (3)、 $[\text{Cd}(\text{N-MeIm})_2(\text{SCN})_2]$ (4)、 $[\text{Cu}(\text{Im})_2(\text{SCN})_2]$ (5)、 $[\text{Cu}(\text{N-MeIm})_2(\text{SCN})_2]$ (6)、 $[\text{Cd}(\text{N-VIm})_4(\text{SCN})_2]$ (7)、 $[\text{Ni}(\text{N-VIm})_4(\text{SCN})_2]$ (8)、 $[\text{Mn}(\text{N-VIm})_4(\text{SCN})_2]$ (9)和 $[\text{Cu}(\text{N-EIm})_3(\text{SCN})_2]$ (10)。其中 3,4,5,6,10 为配位聚合物，7,8,9 为单核配合物。

3、分别采用邻苯二甲酸和对苯二甲酸为构建单元，设计并得到了两种一维链状配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{TA})(\text{N-MeIm})_2]$ (11) 和 $[\text{Zn}(\text{PHT})(\text{N-MeIm})_2]$ (12)；在配合物 11 的晶体中， $[\text{Cu}(\text{N-MeIm})_2]$ 分子单元被采用 $\mu_2-1, 4$ 配位模式的对苯二甲酸阴离子桥联形成一维聚合物链。在配合物 12 的晶体中， $[\text{Zn}(\text{N-MeIm})_2]$ 分子单元被采用 $\mu_2-1, 6$ 配位模式的邻苯二甲酸阴离子桥联形成一维聚合物链。

4、利用 1,10-邻菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)作为中性配体，加入苯乙酸或邻苯二甲酸等其它配体、与金属盐反应后得到了 3 种配合物 $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{H}_2\text{O}](\text{PA}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (13)、 $[\text{Cd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (14)、 $[\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (15)。解析了配合物的单晶结构。

参考文献

- [1] Swiegiers G F, Malefetse T J. New Self-Assembled Structural Motifs in Coordination Chemistry. *Chem. Rev.*, **2000**, 100(9): 3483-3538.
- [2] Rather B, Zaworotko M J. A 3D metal-organic network, $[\text{Cu}_2(\text{glutarate})_2(4,4'\text{-bipyridine})]$, that exhibits single-crystal to single-crystal dehydration and rehydration. *Chem. Commun.*, **2003**, 7: 830-831.
- [3] Kinoshita M. Ferromagnetism of Organic Radical Crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1994**, 33, 5718-5733.
- [4] Hoskins B F, Robson R, Slizys D A. A Hexaimidazole Ligand Binding Six Octahedral Metal Ions To Give an Infinite 3D a-Po-Like Network Through Which Two Independent 2D Hydrogen-Bonded Networks Interweave. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1997**, 36: 2752-2755.
- [5] Ohba M, Maruono N, Okawa H, et al. A New Bimetallic Ferromagnet, $[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, with a Rare Rope-Ladder Chain Structure. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116:11566-11567.
- [6] Ohba M, Fukita N, Okawa H. Magnetic characteristics of bimetallic assemblies, $[\text{Ni}(\text{en})_2]_2[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (en = $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; M = Fe, Mn, Cr or Co), with a one-dimensional rope-ladder chain structure. *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, **1997**, (10):1733-1738.
- [7] Ohba M, Okawa H, Ito T, et al. A two-dimensional bimetallic assembly, $[\text{Ni}(\text{pn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, with a square structure. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, (15): 1545-1546.
- [8] Ohba M, Okawa H, Fujita N, et al. Bimetallic Magnetic Material $[\text{Ni}(\text{diamine})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{X}$ with Two-Dimensional Network Extended by Fe(III)-CN-Ni(II) Linkages. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119: 1011-1019.
- [9] Björk N, Cassel A. Metal halide and pseudohalide complexes in dimethyl sulfoxide solution. II the crystal structure of bis (dimethylsulfoxide silver (I) perchlorate. *Acta Chem. Scandi.Ser. A.* **1976**, 30: 235-240.
- [10] Hoskins B F, Robson R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111:5962-5964.
- [11] Lehn J M. *Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspective*, VCH, **1995**
- [12] Lehn J M. Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives Molecules, Supramolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, 27: 89-112.
- [13] Lehn J M. Perspectives in Supramolecular Chemistry - From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1990**, 29:1304-1319.
- [14] Lehn J M, Rigault A. Helicates: Tetra- and Pentanuclear Double Helix Complexes of CuI and Poly (bipyridine) Strands. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, 27:1095-1097.
- [15] Kahn O, *Magnetism: A Supramolecular Function*, NATO ASI, Kluwer, **1996**.
- [16] Stang P J. Molecular Architecture: Coordination as the Motif in the Rational Design and Assembly of Discrete Supramolecular Species - Self-Assembly of Metallacyclic Polygons and Polyhedra. *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4:19-27.
- [17] Stang P J, Cao D H, Saito S, et al. Self-Assembly of Cationic, Tetranuclear, Pt(II) and Pd(II) Macrocyclic Squares. X-ray Crystal Structure of $[\text{Pt}^{2+}(\text{dppp})(4,4'\text{-bipyridyl})] \cdot 2\text{-OSO}_2\text{CF}_3]_4$.

- J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273-6283.
- [18] Stang P J, Cao D H. Transition Metal Based Cationic Molecular Boxes. Self-Assembly of Macrocyclic Platinum (II) and Palladium (II) Tetranuclear Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4981-4982.
- [19] Stang P J, Chen K, Arif A M. Modular Assembly of Hybrid Iodonium-Transition Metal Cationic Tetranuclear Macrocyclic Squares. Single Crystal Molecular Structure of $\{[(Et_3P)_2Pd(OTf)_2][(NC_5H_4C_6H_4)_2I(OTf)]\}$ *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*:8793-8797.
- [20] Stang P J, Chen K. Hybrid, Iodonium-Transition Metal, Cationic Tetranuclear Macrocyclic Squares *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*:1667-1668.
- [21] Eddaoudi M, Li H L, Yaghi O M. Highly Porous and Stable Metal-Organic Frameworks: Structure Design and Sorption Properties. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*:1391-1397.
- [22] Li H L, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, **1999**, *402*:276-279.
- [23] Li H L, Davis C E, Groy T L, et al. Coordinatively Unsaturated Metal Centers in the Extended Porous Framework of $Zn_3(BDC)_3 \cdot 6CH_3OH$ (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate). *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*:2186-2187.
- [24] Huang X, Li J, Fu H. The First Covalent Organic-Inorganic Networks of Hybrid Chalcogenides: Structures That May Lead to a New Type of Quantum Wells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8789-8790.
- [25] Gardner G B, Venkataraman D, Moore J S, et al. Spontaneous assembly of a hinged coordination network. *Nature*, **1995**, *374*, 792-795.
- [26] Fujita M, Kwon Y J, Sasaki O, et al. Interpenetrating Molecular Ladders and Bricks. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*:7287-7288.
- [27] Fujita M, Ogura D, Migazawa M, et al. Self-assembly of ten molecules into nanometre-sized organic host frameworks. *Nature*, **1995**, *378*:469-472.
- [28] Fujita M, Kwon Y J, Washizu S, et al. Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4, 4'-Bipyridine. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*(3); 1151-1152.
- [29] Jung O S, Park S H, Kim D C, et al. Novel Double-Stranded Chains vs Two-Layer Interwoven Sheets. Subtle Coligand Effects and Related Properties for $[Co(Py_2S)_2X_2]_n$ ($Py_2S = 4,4'$ -Dipyridyl Sulfide; $X = NCS, Cl$). *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*:610-611.
- [30] Chen C T, Suslick K S. One-dimensional coordination polymers: Applications to material science. *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *128*:193-322.
- [31] Lin W, Ma L, Wang Z. A Novel Octupolar Metal-Organic NLO Material Based on a Chiral 2D Coordination Network. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*(48):11249-11250.
- [32] Evans O R, Xiong R, Wang Z, et al. Crystal Engineering of Acentric Diamondoid Metal-Organic Coordination Networks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*: 536-538.
- [33] Kahn O. Chemistry and Physics of Supramolecular Magnetic Materials, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*(10): 647-657.
- [34] Hoskins B F, Robson R. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[N(CH_3)_4][Cu^I Zn^{II}(CN)_4]$ and $Cu^I[4,4',4'',4''']$ -tetracyanotetraphenyl methane]BF₄.XC₆H₅NO₂. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*(4):1546-1554.

- [35] Sato O, Lyoda T, Fujishima A, et al. Electrochemically tunable magnetic phase transition in a high- T_c chromium cyanide thin film. *Science*, 1996, 271:49-51.
- [36] Kou H Z, Zhou B C. Structure and magnetic studies of cyano-bridged complexes. *Chinese J. of Inorg. Chem.*, 2004, 20 (5): 497-507.
- [37] Yaghi O M, Li H, Davis C, et al. Synthetic Strategies, Structure Patterns and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids. *Acc. Chem. Res.*, 1998, 31(8), 474-484.
- [38] Marioka K, Murase N, Yamamoto H. Chiral helical Lewis acids for asymmetric Diels-Alder catalysts. *J. Org. Chem.*, 1993, 58(11), 2938-2939.
- [39] Kondo M, Yoshitomi T, Seki K, et al. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: $\{[M_2(4, 4'-bpy)_3(NO_3)_4] \cdot xH_2O\}_n$ ($M = Co, Ni, Zn$). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, 36:1725-1727.
- [40] Bu W M, Ye L, Yang GY, et al. A three-dimensional neutral framework of anovel decavanadium cluster bridged by an AsO_4 tetrahedron: $[AsV^{IV}_8V^VO_{26}(\mu-H_2O)] \cdot 8H_2O$. *Chem. Commun.*, 2000,(14):1279-1280.
- [41] Noro S, Kitazawa S, Kondo M, et al. A New Methane Adsorbent, Porous Coordination Polymer $\{CuSiF_6(4,4'-bipyridine)_2\}_n$. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 2082-2084.
- [42] Bellitto C, Federici F. Synthesis, X-ray Powder Structure, and Magnetic Properties of the New, Weak Ferromagnet Iron(II) Phenylphosphonate. *Inorg. Chem.*, 2000, 39(8), 1803-1808.
- [43] Kitagawa Y, Tanaka N, Hata Y. Three-dimensional structure of Cu, Zn-SOD from spinach at 2.0 resolution. *J. Biochem.*, 1991, 109:477-485.
- [44] Djinic K, Coda A. Three-dimensional structure of *Xenopus laevis* Cu,Zn superoxide dismutase b determined by X-ray crystallography at 1.5 Å resolution. *Acta Cryst. D: Biol. Crystallor.* 1996, D52: 176-188.
- [45] Rypniewski W, Mangani S, Bruni B. Crystal structure of reduced bovine erythrocyte superoxide dismutase at 1.9 angstroms resolution. *J. Mol. Biol.*, 1995, 251(2): 282-296.
- [46] Ohtsu H, Shinobu I, Nagatomo S, et al. Characterization of imidazolate-bridged Cu(II)-Zn(II) heterodinuclear and Cu(II)-Cu(II) homodinuclear hydroperoxo complexes as reaction intermediate models of Cu,Zn-SOD. *Chem. Commun.*, 2000, 1051-1052.
- [47] Inoue K, Hayamizu T, Iwamura H. Assemblage and Alignment of the Spins of the Organic Trinitroxide Radical with a Quartet Ground State by Means of Complexation with Magnetic Metal Ions. A Molecule-Based Magnet with Three-Dimensional Structure and High TC of 46 K. *J. Am. Chem. Soc. Comm.*, 1996, 118:1803-1806.
- [48] Zheng S L, Tong M L, Yu X L. et al. Syntheses and structures of six chain-, ladder- and grid-like co-ordination polymers constructed from μ -hexamethylenetetramine and silver salts. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 586 – 592.
- [49] Wu C D, Lu C Z, Wu D M. Hydrothermal synthesis of two new zinc coordination polymers with mixed ligands. *Inorg. Chem. Commun.*, 2001,4(10): 561-564.
- [50] Wei N, Murthy N N, Tyeklar Z. Copper(I) complexes with pyridyl- and imidazolyl- containing tripodal tetradentate ligands and their reactions with dioxygen. *Inorg. Chem.*, 1994, (33): 1177-1183.
- [51] Kirchner C, Krebs B. Pentacoordinate zinc complexes of imidazole nitrogen donors as structural models for the active site in enzymes: preparation and crystal structures of $(\mu_3-2,2'-biimidazole)_4$ tetrakis(2,2'-biimidazole)dizinc(II) tetraeperchlorate trihydrate and bis(2,2'-biimidazole)(formato)zinc(II) perchlorate. *Inorg. Chem.*, 1987, (26): 3569-3576.

- [52] 魏文德. 有机化工原料大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999, 8: 922-924.
- [53] 蒋宗林, 鄢家明, 谢如刚, 等. 双咪唑的新法合成[D]. 四川大学学报(自然科学版), 1998, 35(4): 616-618.
- [54] András Horváth. Hofmann - Type Elimination in the Efficient N-Alkylation of Azoles: Imidazole and Benzimidazole[J]. Synthesis, 1993: 102-106.
- [55] Khabnadideh S, Rezaei Z, Khalafi-Nezhad A, et al. Synthesis of N-Alkylated Derivatives of Imidazole as Antibacterial Agents[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2003, 13: 2863-2865.
- [56] 宋光富, 彭黔荣, 杨敏, 等. 1-烷基-2-甲基咪唑衍生物的高效简便合成[J]. 化学研究与应用, 2006, 18(5): 542-545.
- [57] 陈丽. 取代咪唑-Cu(I)配合物对 2-萘酚及其衍生物的催化氧化偶联[D]. 四川大学硕士学位论文, 2004, 05: 22-25.
- [58] 李璠, 吴爱芝, 李恒欣, 等. 咪唑类 Schiff 碱配体及其含 Mn 配合物的合成及表征[J]. 化学研究与应用, 2002, 14(5): 569-572.
- [59] 姚景才, 郭金波. 咪唑基配位聚合物[J]. 中州大学学报, 2003, 20(4): 113-120.
- [60] 王党辉, 杨一心, 赵天成, 等. 氯化苯并咪唑镧配合物的光致发光性质[J]. 西北大学学报, 2005, 35(6): 735-738.
- [61] 廖奕. 吡啶基咪唑类金属有机配合物的稳定性及光谱性质的理论研究[D]. 东北师范大学硕士学位论文, 2003, 03: 5-10.
- [62] Yu G, Shen D Z, Liu Y Q, et al. Fluorescence stability of 8-hydroxyquinoline aluminum[J]. Chem. Phys., 2001, 333: 207-211.
- [63] 郑颖. 含杂环咪唑衍生物的合成及化学发光反应考察[D]. 鞍山科技大学硕士学位论文, 2005, 03: 24-27.
- [64] 赵军. 三[(N-甲基-2-苯并咪唑)甲基]胺及其双铁核双桥配合物的合成和催化活性研究[J]. 甘肃农业大学学报, 1997, 32(4): 318-321.
- [65] 莫婉玲, 黄荣生, 熊辉. CuCl/非咯啉/甲基咪唑催化甲醇/乙醇氧化羰化一步合成碳酸甲乙酯[J]. 催化学报, 2004, 25(3): 243-247.
- [66] 朱莉, 廖展如. 钴配合物的合成表征及超氧化物歧化酶活性的研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2001, 23(4): 63-66.
- [67] 赵永生. 咪唑化合物在铜表面的成膜机理[J]. 化工学报, 2004, 55(4): 660-665.
- [68] 延玺, 武延隽, 朱守荣, 等. 大环钴咪唑配合物的抗菌活性[J]. 中国药物化学杂志, 1999, 9(3): 1-3.
- [69] 杨鲁勤, 阎世平, 白令君, 等. 苯并咪唑双铜配合物合成表征和生物活性[J]. 化学研究与应用, 1995, 7(1): 27-32.
- [70] 黄筱玲, 尹传奇, 董新荣, 等. 植物病毒病化学防治剂的探寻-1,5-含氟(硝基)苯并咪唑基苯氧乙酸衍生物的合成及抗植物病毒活性[J]. 武汉大学自然科学学报, 1995, 41(2): 142-148.
- [71] 李新平, 马红钗. 咪唑类抗真菌药物与其他药物的相互作用[J]. 中国临床药理学杂志, 2003, 12(5): 320-324.
- [72] Christianson D W, Alexander R S. Carboxylate-histidine-zinc interaction in p rotein structure and

- function[J]. *J Am Chem Soc*, **1989**, 111: 6412-6414.
- [73] Lesburg C A, Christianson D W. X-ray crystallographic studies of engineered hydrogen bond networks in a protein-zinc binding site[J]. *J Am Chem Soc*, **1995**, 117: 6838-6839.
- [74] 衡林森, 龙建林. 3-羟基-4-(1-咪唑基)-3-环丁烯-1, 2-二酮合铜(II)的合成、表征及催化氧化性能研究[J]. *达县师范高等专科学校学报*, **2001**, 11(4):93-95.
- [75] 肖蓉. 多咪唑双核铜酶模拟物的合成和催化安息香及酚类的高选择性氧化[D]. 四川大学博士学位论文, **2004**, 04:28-35.
- [76] 陈强. 1,1-三[3-(2-苯并咪唑基)-2-氧杂丙基]丙烷镍配合物合成及结构测定[J]. *化学学报*, **2002**, 60(2):1527-1530.
- [77] 赵春梅, 杨高升, 洪瑾. [M(Im)₂X₂]型配合物的 Far-IR 和 Raman 光谱的理论研究[J]. *无机化学学报*, **2005**, 21(2):151-166.
- [78] Holm R H, Kennepohl P, Solomon E I. Structural and functional aspects of metal sites in biology[J]. *Chem Rev*, **1996**, 96 :2239-314.
- [79] 杨仕平, 梁炳泉, 苏兆雄, 等. N-[1-甲基-2-咪唑基]-1-亚甲叉]-β-丙氨酸铜配合物的合成及晶体结构[J]. *中山大学学报*, **2000**, 39(6):187-192.
- [80] 施秉义. 超氧化物歧化酶的生物学意义[J]. *生物科学动态*, **1984**, 5:21.
- [81] 丁克祥. SOD 临床研究集[M]. 北京: 原子能出版社, **1992**:3.
- [82] Joan selverstone Valentine. Duartemota de Freitas. Copper Zinc Supperoxide Dismutase[J]. *J Chem Educa*, **1985**, 62:990-994.
- [83] 孙云, 尹宇新, 陈克, 等. 锰超氧化物歧化酶模型化合物的合成、表征及量子计算[J]. *天津师范大学学报*, **2005**, 25(1):12-15.
- [84] 刘生桂. 苯并咪唑类化合物及其配合物的合成与表征[D]. 广西师范大学硕士学位论文, **2000**, 05:5.
- [85] 宋艳丽. 含咪唑的 SOD 拟酶分子组装体系的制备及其对 O₂·的作用[D]. 华中师范大学硕士学位论文, **2006**, 05:37.
- [86] 潘克华. 含组氨酸和苯并咪唑的 SOD 拟酶分子组装体系的制备及对 O₂的作用[D]. 华中师范大学硕士学位论文, **2005**, 05:9-20.
- [87] Rypniewski W R, Mangani S, Bruni B, et al. Crystal structure of reduced bovine erythrocyte superoxide dismutase at 1.9 angstroms resolution [J]. *JMolBiol*, **1995**, 251(2):282-296.
- [88] 孙云, 陈克, 刘小兰. N,N,N,N-四(2-苯并咪唑亚甲基)-2-羟基-1,3-二氨基丙烷的量子化学研究及拟 SOD 模型化合物的合成[J]. *天津师范大学学报*, **2004**, 24(2):5-10.
- [89] 孙云, 马明, 孙美丽, 等. 超氧化物歧化酶模型化合物-N,N-二(2-苯并咪唑亚甲基)苯胺 Cu(II)配合物的晶体结构及量子化学计算[J]. *天津师范大学学报*, **2005**, 25(4):9-13.
- [90] 金祥林, 姜亦佳, 章仕伟, 等. 咪唑桥联四氮大环双铜配合物合成和晶体结构[J]. *物理化学学报*, **1995**, 11(10):932-938.
- [91] 李琳, 苗志伟. 二(2-苯并咪唑亚甲基)胺配合物的合成[J]. *天津化工*, **1999**(1):9-12.
- [92] 杨频, 宋宇飞. 金属配合物键合 DNA 的研究进展[J]. *化学进展*, **2000**, 12:32240.
- [93] O'Donoghue K A , Kelly M. Unusual photo physical switching in a Ru(II) diimine DNA probe caused by amide functionalisation[J]. *Dalton Trans*, **2004**, (1):13-15.
- [94] 郭茂林, 杨频. 金属有机配合物对 DNA 的断链作用[J]. *高等学校化学学报*,

- 1995,16(7):1014-1015.
- [95] 徐华.染料小分子及咪唑锰配合物与脱氧核糖核酸作用的电化学及光谱研究[D]. 青岛科技大学硕士学位论文,2005,04:59-65.
- [96] 张芳.铜(II)-苏氨酸-咪唑混配配合物的合成及其与 DNA 作用的光谱研究[J]. 中国海洋大学学报,2005,36(8):468-452.
- [97] 王艳.Nd(C₅H₈NO₃)₂(C₃H₅N₂)₂CL₃·4H₂O 固体配合物的热分解及非等温动力学研究[J]. 湖北民族学院学报, 2006,24(1):76-80.
- [98] 石少明.三类具有抑菌活性配合物的合成、晶体结构及生物活性的研究[D]. 广西师范大学硕士研究生学位论文,2005,05:4-20.
- [99] 王艳.发光稀土氨基酸咪唑配合物的制备及性质研究[D]. 西北大学硕士学位论文, 2004.05:9-15.
- [100] 杨一心, 赵天成, 白晋涛, 等.丙氨酸咪唑钐的三维荧光激发和发射光谱[J]. 光子学报,2002,31(9):1166-1170.
- [101] 李伟,黄新慰.六次甲基四胺和对苯二甲酸与 Co(II)(Im)₄(NO₃)₂ 配合物的合成及晶体培养[J]. 广东化学,2004,(8):21-23.
- [102] 孙选举, 朱修亮, 杜勇, 等.咪唑银晶体罕见的空间缠绕结构及性质[J]. 武汉科技学院学报,2003,16(2):36-40.
- [103] 金凤.含咪唑类配位聚合物的设计、合成、晶体结构和性质研究[D]. 安徽大学硕士学位论文,2005,5: 2-14.
- [104] 黄晓春, 李丹, 童叶翔, 等.多聚咪唑锌[Zn(Im)₂]_n的合成与晶体结构[J]. 中山大学学报, 1998,37(6):56-60.
- [105] Zurowska B, Mrozinski J, Julve M. et al. Structural, Spectral, and Magnetic Properties of End-to-End Di-*μ*-thiocyanato-Bridged Polymeric Complexes of Ni(II) and Co(II). X-ray Crystal Structure of Di-*μ*-thiocyanatobis(imidazole)nickel(II). *Inorg. Chem.*, 2002, 41: 1771-1777.
- [106] Wu L P, Yoshiro Y, Takayoshi K S. et al. Synthesis and Structure of a Three-dimensional Copper(II) Co-ordination Polymer with 1,2-Bis(imidazol-1'-yl)ethane. *Inorg. Chim. Acta.*, 1997,256:155-159.
- [107] Loreto B, Ian B, Patrick C M D. et al. Anion-dependence of the polymeric structures of manganese(II) complexes of N,N'-butylenebis(imidazole). *Polyhedron*, 1998,17 (20):3613-3623.
- [108] Abrahams B F, Hoskins B F, Robson R. et al. a-polonium coordination networks constructed from bis(imidazole) ligands. *Cryst. Eng. Comm.*, 2002,4(79):478-482.
- [109] Ma J F, Lui J F, Xing Y. et al. Networks with hexagonal circuits in co-ordination polymers of metal ions (ZnII, CdII) with 1,1'-(1,4-butanediyl)bis(imidazole) *J. Chem.Soc., Dalton Trans.*, 2000, 2403-2407.
- [110] Ma J F, Yang J, Zheng G L. et al. A Porous Supramolecular Architecture from a Copper(II) Coordination Polymer with a 3D Four-Connected 8⁶ Net *Inorg.Chem.*,2003,42(23):7531-7534.
- [111] Hoskins B F, Robson R, Slizys D A. An Infinite 2D Polyrotaxane Network in Ag₂(bix)₃(NO₃)₂ (bix = 1,4-Bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene) *J. Am.Chem.Soc.*, 1997,119:2952.
- [112] Shen H Y, Liao D Z, Jiang Z H. Crystal structure of a new quasi-two-dimensional compound containing 1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)-benzene (bix) and MnII ions. *Acta Chem.Scand.*,

- 1999,53:387-390.
- [113] Hong K L, Sun W Y, Tiang W X. et al. Assembly of supermolecular complexes with tripodal ligand titmb and tib: a 2D rhombic grid network assembled from 2-connected tib. *J. Chem.Soc., Dalton Trans.*, **2002**,3886-3891.
- [114] Hong K L, Hu J, Wang T W. et al. Synthesis and crystal structures of silver(I), palladium(II), zinc(II) and cobalt(II) complexes of the ditopic ligand 1,3-bis(imidazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene *J. Chem.Soc.Dalton Trans.* **2001**, 3534-3540.
- [115] Sui B, Fan J, Okamura T. et al. Anion exchange properties of a two-dimensional coordination framework of cadmium(II) with 1,3-bis(imidazol-1-ylmethyl)-5-methylbenzene. *New J Chem.*, **2001**, 25:1379-1381.
- [116] Wan S Y, Li Y Z, Okamura T. et al. Syntheses, Structures, and Properties of Two-Dimensional Honeycomb Networks from the Assembly of the Tripodal Ligand 2,4,6-Tris[4-(imidazol-1-ylmethyl)phenyl]-1,3,5-triazine with Metal Salts. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**,3783-3789.
- [117] Fan J, Zhu H F, Okamura T. et al. Novel One-Dimensional Tubelike and Two-Dimensional Polycatenated Metal-Organic Frameworks *Inorg. Chem.*, **2003**, 42: 158-162.
- [118] Wang S Y, Fan J, Okamura T. et al. 2D 4.8² Network with threefold parallel interpenetration from nanometer-sized tripodal ligand and lead(II) nitrate. *Chem.Commun.*, **2002**, 2520-2521.
- [119] Fan J, Sun W Y, Okamura T. et al. First example of a dumbbell-like architecture containing M3L2 cages and terephthalate anions. *New J. Chem.*, **2002**, 26:199-201.
- [120] Koolhaas G J A A, Diressen W L, Reedijk J. Synthesis, Characterization, and Single-Crystal EPR Studies of Three Dinuclear Copper(II) Complexes and One Mixed-Valence Tetranuclear Copper(I)-Copper(II) Cluster with an Asymmetric Imidazole-Containing Tripodal Ligand with Copper(II)-Copper(II) Distances between 3.35 and 3.63 Å *Inorg.Chem.*,**1996**,35:1509.
- [121] Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Third ed. John Wiley and Sons, **1987**.
- [122] Li D F, Gao S, Zheng L M, Sun W Y, Okamura T, Ueyama N, Tang W X. A novel Cu(II)-W(V) bimetallic assembly magnet $\{[\text{Cu}(\text{en})_2]_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (en = ethylenediamine) with cube-like W_8Cu_{12} units from a coordinated anion template self-assembly reaction. *New J. Chem.*, **2002**, 26: 485-489.
- [123] Kou H Z, Wang H M, Liao D Z, Cheng P, Jiang Z H, Yan S P, Huang X Y, Wang G. L. A New One-Dimensional Bimetallic Complex: $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})$. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Behaviour. *Aust. J. Chem.*, **1998**, 51: 661-666.
- [124] Shen X P, Gao S, Yin G, Yu K B, Xu Z. Crystal structure and magnetic behavior of a three-dimensional cyano-bridged assembly $[\text{CuL}^1]_2[\text{Cr}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}^1 = 3,10$ -dipropyl-1,3,5,8,10,12-hexaazacyclotetradecane) *New J. Chem.*, **2004**, 28: 996-999.
- [125] Thetiot F, Triki S, Pala J S. $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tn})]_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\} \cdot \text{KCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (tn = 1,3-diaminopropane): a two-dimensional bimetallic layered material with "Cu₄Fe₃" defective cubane units. *New J. Chem.*, **2002**, 26: 196-198.
- [126] Escuer A, Vicente R, Ribas J, Costa R, Solans X. New nickel(II)-copper(II) heterodinuclear complexes with hexa- and pentacoordinated nickel(II) ions. Magnetostructural correlations *Inorg. Chem.* **1992**, 31: 2627-2633.
- [127] Vicente R, Escuer A, Ribas J. Magnetic relationship in new Ni^{II}---Cu^{II}---Ni^{II} trinuclear complexes according to nickel(II) geometry. *Polyhedron* **1992**, 11: 857-862.

- [128] Gao E Q, Tang J K, Liao D Z, Jiang Z H, Yan S P, Wang G L. Oxamato-Bridged Trinuclear $Ni^{II}Cu^{II}Ni^{II}$ Complexes with Irregular Spin State Structures and a Binuclear $Ni^{II}Cu^{II}$ Complex with an Unusual Supramolecular Structure: Crystal Structure and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **2001**, 40: 3134-3140.
- [129] Escuer A, Vicente R, Ribas J, Costa R, Solans X. New nickel(II)-copper(II) heterodinuclear complexes with hexa- and pentacoordinated nickel(II) ions. Magnetostructural correlations. *Inorg. Chem.* **1992**, 31: 2627-2633.
- [130] Hathaway B J. The correlation of the electronic properties and stereochemistry of mononuclear $\{CuN_{4-6}\}$ chromophores. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1196-1199.
- [131] Ram G G, William P H, Marc J O, et al. Preparation and spectral characterization of cadmium(II) thiocyanate complexes of tricyclohexyl-, triphenyl- and tri-*m*-tolylphosphines and the crystal and molecular structure of the tri-*m*-tolylphosphine complex. *Inorg. Chem.*, **1981**, 20: 3924-3928.
- [132] Taniguchi M, Ouchi A. The crystal and molecular structure of bis(dibenzylamine)bis(thiocyanato)cadmium(II), $Cd(SCN)_2[(C_6H_5CH_2)_2NH]_2$. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, 60: 1192-1194.
- [133] Taniguchi M, Sugita Y, Ouchi A. The crystal and molecular structures of bis(2-methylpyridine)-, and bis(3-methylpyridine)bis(3-methylpyridine) bis (thiocyanato) cadmium(II) in polymeric forms, $[Cd(SCN)_2(CH_3C_5H_4N)_2]_n$. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, 60: 1321-1326.
- [134] Doyle B, Fred B S, Teodora P S. Copper(I) cyanide-thiomorpholine (3/1). *Acta Cryst.*, **1999**, C55: 2014-2016.
- [135] Du M, Chen S T, Bu X H. $\{[Cd(bpo)(SCN)_2] \cdot CH_3CN\}_n$: A Novel Three-Dimensional (3D) Noninterpenetrated Channel-Like Open Framework with Porous Properties. *Cryst. Growth Des.*, **2002**, 2(6):625-629.
- [136] Taniguchi M, Shimoi M, Ouchi A. The crystal and molecular structure of bis(4-methylpyridine)bis(thiocyanato)cadmium(II) in Polymeric form, $[Cd(SCN)_2(CH_3C_5H_4N)_2]_n$. *Bull. chem. soc. jpn.*, **1986**, 59, 2299-2302.
- [137] Carmen D, Joan R, Nuria S, Xavier S, Merce F B. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of *catena*-poly $\{[(2,2'$ -bipyridyl)copper]-di- μ -thiocyanato $\}$ and bis(2,2'-bipyridyl)thiocyanatocopper(II) perchlorate. *Inorg. Chim. Acta.*, **1999**, 286, 169-174.
- [138] Flook R j, Freeman h C, Huq f, Rosalky j m. The crystal and molecular structure of *catena*- μ -dichloro-bisimidazolecadmium(II)[J]. *Acta Cryst*, **1973**, B29:903-906.
- [139] Nassimbeni L R, Rodgers A L. The crystal and molecular structure of polymeric- μ -dichloro-imidazolocadmium(II)[J]. *Acta Cryst.* **1976**, B32: 257-260.
- [140] Zoeteman.M, Bouwman E, de Graaff, et.al. Synthesis and spectroscopy of copper(II) compounds of a chelating imidazole-thioether ligand. Molecular structures of (1,5-bis(4-imidazolyl)-3-thiapentane)dichlorocopper(II), (1,5-bis(4-imidazolyl)-3-thiapentane)bis(thiocyanato-N)copper(II), and bis(μ -chloro)(1,5-bis(4-imidazolyl)-3-thiapentane)copper(II) bis(perchlorate)[J]. *Inorg. Chem*, **1990**, 29: 3487-3492.
- [141] Liu, F.Q., Jian, F.F., Lu, L.D., et.al. Diisothiocyanatobis(2-methyl-1H-imidazole)cobalt(II)[J]. *Acta. Cryst.* **2005**, E61: m425-m426.
- [142] Bie, H. Y, Yu, J. H, Xu, J. Q, et.al. Synthesis, structure and non-linear optical property of a copper(II) thiocyanate three-dimensional supramolecular compound[J]. *Mol. Struct.* **2003**, 660: 107-112.
- [143] Laura D, Atta M, Joel S M. Observation of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Coupling in

- 1-D and 2-D Extended Structures of Copper (II) Terephthalates. *Inorg. Chem.* **1999**, 38:5072-5077.
- [144] Evangelos G B, Anastasios PB, Jerzy M, Panayotis J R, Constantinos A T. Crystal structure, magnetic properties, and orbital interactions of the $[(\mu\text{-terephthalato})\text{(ethylenediamine)}\text{diaquocopper(II)}]$ zigzag chain. *Inorg. Chem.* **1988**, 27: 529-532.
- [145] Battaglia L P, Corradi A B, Marcotrigiano G, Menabue L, Pellacani G C. Role of the tosyl group in the coordination ability of N-protected amino acids. 3. Ternary complexes of copper(II) with N-tosylglycine and aromatic amines. Crystal and molecular structure of bis(N-tosylglycinato)bis(N-methylimidazole)copper(II). *Inorg. Chem.*, **1983**, 22: 1902-1906.
- [146] Basturkmen M, Kisakurek D, Driessen W, Gorter S, Reedijk J. Transition metal compounds of chlorophenols: synthesis, characterization and single-crystal X-ray structures of (*N,N,N',N'*-tetramethyl-ethylenediamine) bis(2,4,6-trichlorophenolato) cobalt(II) and bis(*N*-methylimidazole)bis (2,6-dichlorophenolato)copper(II). *Inorg. Chim. Acta.* **1998**, 271: 19-23.
- [147] Zhang X M, Tong M L, Gong M L, Lee H K, Luo L, Li K J, Tong Y X, Chen X M. Syntheses, Crystal Structures, and Physical Properties of Dinuclear Copper(I) and Tetranuclear Mixed-Valence Copper(I,II) Complexes with Hydroxylated Bipyridyl-Like Ligands. *Chemistry-A. European Journal.* **2002**, 8: 3187-3194.
- [148] Glusker, J. P.; Lewis, M.; Rossi, M. *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*; VCH: New York, **1994**. pp631-634.
- [149] Hunter R H, Haueisen R H, Irving A. The First Water-Dependent Liquid Clathrate: X-Ray Evidence in the Solid for a C-H... π (Heteroarene) ...H-C Interaction. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 566-568.
- [150] Baca S G, Filippova I G, Gerbeleu N V, Simonov Y A, Gdaniec M, Timco G A, Gherco O A, Malaestean Y L. Zinc(II) carboxylates with imidazole and 2-methylimidazole: unprecedented cyclic dimer and polynuclear coordination polymers based on bridging phthalate ions. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 344:109-116.

致 谢

本文是在导师刘光焯教授的指导下完成的，他严谨的工作作风、渊博的知识和务实的工作态度，使我受益匪浅。

承蒙陈柱兰老师的亲切关怀和中肯建议，特别是给我以极大的精神鼓励，使我能成功地完成该论文。

特别感谢青岛科技大学新材料研究重点实验室刘法谦博士，虽有繁忙的工作，仍抽出时间给予我学术上的指导和帮助，为我完成论文提供重要指导。

感谢在读期间工作单位的领导和同事给予的大力支持。

感谢我的家人及朋友，他们的关心永远是我前进的动力。

攻读硕士学位期间发表的学术论文目录

- [1] Tetrakis(1-ethyl-1H-imidazole- κ N³ diisothiocyanatocobalt(II). Acta Cryst., 2006, E62:m2881–m2882.
- [2] 耐候聚丙烯的微观结构分析, 橡塑技术与装备, 2003,29 (8), 4–7
- [3] PDBS80 阻燃 ABS 的研究, 橡塑技术与装备, 2005,31 (10), 32–35。