

学校编码: 10384
学号: 20520061151899

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

溶剂、配体和金属离子对配位聚合物结构的影响及新
型多孔配位聚合物的合成

**The Influences of Solvents, Ligands and Metal ions on the
Structures of Coordination Polymers and the Syntheses of
Novel Porous Coordination Polymers**

袁 洪 波

指导教师姓名: 杨 士 姚 副教授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2009 年 6 月

论文答辩时间: 2009 年 7 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 7 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

**The Influences of Solvents, Ligands and Metal ions on the
Structures of Coordination Polymers and the Syntheses of
Novel Porous Coordination Polymers**

A Thesis Submitted to the Graduates School in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of
Master of Science

By

Hong-bo Yuan

Directed by

Associate Prof. Shi-Yao Yang

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2009

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 配位聚合物的发展简介.....	1
1.2 配位聚合物的组成.....	2
1.3 配位聚合物的合成方法.....	4
1.4 影响配位聚合物结构的因素.....	4
1.5 配位聚合物的应用.....	6
1.6 羧酸多孔配位聚合物.....	6
1.7 本文选题依据、研究内容及目标.....	11
第二章 溶剂对配位聚合物结构的影响.....	13
2.1 前言.....	13
2.2 DMF 溶剂与 DMF+EtOH 混合溶剂对配位聚合物结构的影响.....	13
2.3 DMA 溶剂与 NMP 溶剂相同的溶剂诱导效应.....	21
2.4 本章小结.....	37
第三章 配体几何构型对配位聚合物结构的影响.....	39
3.1 前言.....	39
3.2 实验部分.....	40
3.3 结果和讨论.....	43

3.4 本章小结.....	48
第四章 金属离子对配位聚合物结构的影响.....	50
4.1 前言.....	50
4.2 实验部分.....	50
4.3 结果和讨论.....	52
4.4 本章小结.....	55
第五章 新型三维多孔配位聚合物的合成与研究.....	56
5.1 前言.....	56
5.2 实验部分.....	56
5.3 结果和讨论.....	60
5.3 本章小结.....	63
第六章 全文工作总结与展望.....	64
参考文献.....	66
附录 I 配位聚合物的部分键长(\AA)和键角($^{\circ}$).....	75
附录 II 在学期间发表论文.....	92
致 谢.....	93

Content

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 The development of the coordination polymer	1
1.2 The composition of the coordination polymer	2
1.3 The synthesis methods of the coordination polymer	4
1.4 The influence factors of coordination polymer	4
1.5 The applications of coordination polymer	6
1.6 Carboxylate coordination polymer	6
1.7 Bases, content, target of the thesis	11
Chapter 2 Influence of solvents on the structures of the coordination polymers	13
2.1 Introduction	13
2.2 Influence of DMF solvent and DMF+EtOH mixsolvent on structures of coordination polymers	13
2.3 The same structure-directing-effect of DMA and NMP	21
2.4 Brief summary	37
Chapter 3 Influence of ligands on the structures of the coordination polymers	39
3.1 Introduction	39

3.2 Experiment section	40
3.3 Results and discussions.....	43
3.4 Brief summary.....	48
Chapter 4 Influence of metal ions on the structures of the coordination polymers	50
4.1 Introduction	50
4.2 Experiment section.....	50
4.3 Results and discussions.....	52
4.4 Brief summary	55
Chapter 5 The Synthesis and study of Novel Porous Coordination Polymers.....	56
5.1 Introduction	56
5.2 Experiment section.....	56
5.3 Results and discussions.....	60
5.4 Brief summary	63
Chapter 6 Conclusions and prospects	64
References	66
Appendix I	75
Appendix II	92
Acknowledgement.....	93

摘 要

本文采用锰、锌、铜离子和羧酸配体在溶剂热合成，挥发合成等条件下，通过设计合成得到了 20 个配位聚合物，对其晶体结构和相关性质进行了分析测试，并讨论了溶剂、配体及金属离子对配位聚合物组装规律的影响。本论文内容包括以下五个方面：

1. 采用锰离子与 2,5-噻吩二甲酸在相同的温度下，仅仅由于在溶剂中引入乙醇，分别得到了两个配位聚合物 MMn1 和 MMn2，这两个配位聚合物是超分子异构体。MMn1 和 MMn2 的磁性测试结果显示，锰离子间存在着反铁磁作用。
2. 采用 2,5-噻吩二甲酸和不同的金属合成了 9 个配位聚合物。结果表明：由于 DMA 和 NMP 的结构性质相似，在噻吩二甲酸反应体系中总是得到相同的骨架。MMn3 的磁性测试结果显示，锰离子间存在着反铁磁作用。MCu1 和 MCu2 的热重测试结果显示，MCu1 和 MCu2 都具有良好的热稳定性。
3. 采用两种不同的直线型配体：4,4'-联苯二甲酸(H₂bpdC) 和 1,4-萘二甲酸(1,4-H₂ndc)，弯折型配体：间苯二甲酸(H₂ip)、三角型配体：均苯三甲酸(H₃btc) 在相同的合成温度和溶剂下，与锌离子合成得到了配位聚合物 MZn4, MZn5, MZn6 和 MZn7。由于配体的几何构型不同，导致的次级单元结构也不相同，再与配体组装形成不同的配位聚合物框架。
4. 采用锰离子和锌离子，在相同的合成温度和合成溶剂下，得到了两个结构不同的配位聚合物 MMn6 和 MZn8。结果表明：金属离子的半径不同，配位数不同，得到的配位聚合物结构也不相同。
5. 采用锌离子和噻吩二甲酸以及均苯三甲酸为原料，合成了三个具有新型拓扑结构的多孔配位聚合物 MZn9、MZn10 和 MZn11。MZn9 的固体手性测试展示了整个样品中正旋构象的产物为主产物。

关键词：配位聚合物，组装规律，晶体结构

Abstract

In this work, 20 coordination polymers have been designed and synthesized with Mn(II), Zn(II), Cu(II) ions and carboxylic acid ligands by solvent-thermal syntheses, diffusion syntheses and other methods, and the structures and properties of the crystals have also been characterized. The influences of solvents, ligands and metal ions on the assembly rules of coordination polymers have been systematically discussed. The thesis includes the following five parts:

1. Two supramolecular isomers of Mn(II) thiophenedicarboxylate coordination polymers (MMn1 and MMn2), have been synthesized respectively with or without ethanol in the solvent at the same temperature. Magnetic measurements of MMn1 and MMn2 show the antiferromagnetic interactions between the Mn(II) ions.
2. Nine coordination polymers of metal ions and H₂tdc have been synthesized. The results indicate that because of the similar structure and property of DMA and NMP, same structures were obtained in thiophenedicarboxylic acid reaction systems. Magnetic measurements of MMn3 show the antiferromagnetic interactions between the Mn(II) ions. Thermodynamic properties measurements show the good thermal stability of MCu1 and MCu2.
3. Four coordination polymers (MZn4, MZn5, MZn6 and MZn7) have been synthesized with Zn(NO₃)₂ and carboxylate ligands with different shapes (H₂bpdc and 1,4-H₂ndc: different linearity, H₂ip: bent, H₃btc: triangle) at the same temperature and solvent. Because of the various shapes of ligands, various of SBUs are obtained, and further more form to various network with ligands.
4. Two different coordination polymers (MMn6 and MZn8) have been synthesized by H₂tdc and different metal ions at the same temperature and solvent. The results indicate different metal ions with different ions radii and coordinated behavior result in different metal-organic-frameworks.
5. Three porous coordination polymers (MZn9, MZn10 and MZn11) which have novel topology structures have been synthesized with Zn(II), H₂tdc and H₃btc. Solid chirality measurements of MZn9 show the product of positive conformation is main product.

Key Words: Coordination Polymers, Assembly Rules, Crystal Structures

本文中有关化合物的缩写符号

缩写符号	英文名称/分子式 (中文名称)
H ₂ tdc	2,5-thiophenedicarboxylic acid (2,5-噻吩二甲酸)
H ₂ ip	isophthalic acid (间苯二甲酸)
1,4-H ₂ ndc	1,4-naphthalenedicarboxylic acid (1,4-萘二甲酸)
H ₂ bpdc	4,4'-bipheledicarboxylic acid (4,4'-联苯二甲酸)
H ₃ btc	1,3,5-benezetricarboxylic acid (均苯三甲酸)
NMP	N-methyl-pyrrolidone (N-甲基吡咯烷酮)
DMA	N,N-dimethylacetamide (N,N-二甲基乙酰胺)
DMF	N,N-dimethylformamide (N,N-二甲基甲酰胺)
DMSO	Dimethyl sulfoxide (二甲亚砜)
py	pyridine (吡啶)
MMn1	$[\text{Mn}_2(\text{tdc})_2(\text{dmf})_2]_n$
MMn2	$[\text{Mn}_3(\text{tdc})_3(\text{dmf})_3]_n$
MMn3	$[\text{Mn}(\text{tdc})(\mu_2\text{-dma})]_n$
MMn4	$[\text{Mn}(\text{tdc})(\mu_2\text{-nmp})]_n$
MMn5	$[\text{Mn}(\text{tdc})(\mu_2\text{-dmsO})]_n$
MMn6	$\{[\text{Mn}_3(\text{tdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{dioxane}] \cdot 2\text{DIOXANE}\}_n$
MZn1	$\{[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{dma})_2] \cdot 2\text{DMA} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$
MZn2	$\{[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{nmp})_2] \cdot 2\text{NMP} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$
MZn3	$[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{py})_2]_n$
MZn4	$\{[\text{Zn}_3(\text{bpdc})_3(\text{nmp})_2] \cdot 4\text{NMP}\}_n$
MZn5	$\{[\text{Zn}(1,4\text{-ndc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NMP}\}_n$
MZn6	$\{[\text{Zn}_4\text{O}(\text{ip})_3(\text{nmp})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{NMP}\}_n$
MZn7	$\{[\text{Zn}_2(\text{OH})(1,3,5\text{-btc})(\text{nmp})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NMP}\}_n$
MZn8	$\{[\text{Zn}_3(\text{tdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.5\text{DIOXANE}\}_n$
MZn9	$\{[\text{Zn}_9(\text{tdc})_6(\text{OH})_6(\text{NH}_3)_6] \cdot 8\text{DMF}\}_n$

MZn10	$\{[\text{Zn}_5(\text{OH})_2(\text{tdc})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$
MZn11	$\{[\text{Zn}_3(1,3,5\text{-bte})_2(\text{nmp})_3] \cdot 2\text{NMP}\}_n$
MCu1	$\{[\text{Cu}(\text{tdc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMA}\}_n$
MCu2	$\{[\text{Cu}(\text{tdc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NMP}\}_n$
MCu3	$[\text{Cu}(\text{tdc})(\text{NH}_3)_2]_n$

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库