

多核金属作为 $S_{2O}_8^{2-}$ 的配位聚合物的合成结构及性质研究

李佳

指导教师

陶军教授

厦门大学

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520110153696

UDC _____

厦门大学

博士学位论文

多核金属作为 SBU 的配位聚合物的合成、
结构及性质

Syntheses, Structures and Properties of Porous Coordination

Polymers with Polynuclear as SBUs

李佳

指导教师姓名: 陶 军 教授

郑 兰 荪 院 士

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2016 年 4 月

论文答辩日期: 2016 年 5 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 04 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库



**Syntheses, Structures and Properties of Porous Coordination
Polymers with Polynuclear as SBUs**

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Doctor Philosophy

By

Jia Li

Supervised by

Prof. Jun Tao

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

May, 2016

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

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 多孔配位聚合物.....	2
1.2 多孔配位聚合物的分类.....	3
1.3 多孔配位聚合物的潜在应用.....	9
1.4 多孔配位聚合物对CO ₂ 气体吸附方面的性能优化.....	16
1.5 本论文的选题背景与研究内容.....	21
参 考 文 献.....	23
第二章 七核金属簇为基元的三维配位聚合物的自组装、磁性及吸附性质.....	35
2.1 实验部分.....	36
2.2 结果与讨论.....	40
2.3 本章小结.....	50
参 考 文 献.....	50
第三章 四核金属簇为基元的三维配位聚合物的设计组装、磁性及吸附性质.....	55
3.1 实验部分.....	57
3.2 结果与讨论.....	59
3.3 本章小结.....	69
参 考 文 献.....	69
第四章 纳米尺寸的二十四核轮状金属簇为基元的三维配位聚合物的设计组装、磁性.....	73
4.1 实验部分.....	74
4.2 结果与讨论.....	77
4.3 本章小结.....	85
参 考 文 献.....	85

第五章 多核金属簇与三角形配体自组装的三维配位聚合物的设计合成、结构及性质	88
5.1 金属有机框架结构通过后合成吸附金属簇引起的单晶到单晶转变.....	88
5.2 六核镍阴离子有机框架的设计合成及性质测试.....	104
参 考 文 献.....	115
第六章 一系列Bio-MOF的设计合成及其吸附性质的研究	122
6.1 实验部分.....	124
6.2 结果与讨论.....	127
6.3 本章小结.....	141
参 考 文 献.....	141
第七章 总结与展望	144
附录 在学期间发表的主要论文	147
致 谢	148

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter I Introduction	1
1.1 Porous Coordination Polymers (PCPs).....	2
1.2 Classification of Porous Coordination Polymers (PCPs).....	3
1.3 Potential application of Porous Coordination Polymers (PCPs).....	9
1.4 Performance optimization in terms of CO ₂ gas adsorption.....	16
1.5 Background and Research Contents	21
References.....	23
Chapter II Self-assembly, Structures and Properties of 3D Complexes Based on Heptanuclear Clusters	23
2.1 Experimental Section.....	36
2.2 Results and Discussion	40
2.3 Conclusions.....	50
References.....	50
Chapter III Designed Assembly, Structures and Properties of 3D Complexes Based on Ni^{II}₄ Clusters	55
3.1 Experimental Section.....	57
3.2 Results and Discussion	59
3.3 Conclusions.....	69
References.....	69
Chapter IV Magnetic Nanosized {M^{II}₂₄}-Wheel Based Coordination Polymers (M = Co, Ni)	73
4.1 Experimental Section.....	74
4.2 Results and Discussion	77
4.3 Conclusions.....	85
References.....	85

Chapter V Self-assembly, Structures and Properties of 3D Complexes Based on Triangular carboxylic ligands	88
5.1 Metal-organic frameworks displaying single – crystal – to – single crystal transformation through postsynthetic uptake of metal clusters	88
5.2 An anion metal–organic framework with gas sorption properties and selective separation of small hydrocarbons	104
References.....	115
Chapter VI Designed Assembly, Structures and Properties of 3D Bio-MOFs.....	122
6.1 Experimental Section	124
6.2 Results and Discussion	127
6.3 Conclusions.....	141
References.....	141
Chapter VII Summary and Outlook.....	144
Apperndix: List of Pubications.....	147
Acknowledgments	148

摘要

近年来, 多孔配位聚合物在气体储存、分离以及复合光、电、磁等多功能领域具有诱人的前景而备受关注。本论文主要探索自组装和设计组装具有不同结构和性质的功能以及复合功能的多孔金属簇合物, 并对他们相关的磁学以及吸附性质进行了表征和研究。初步探讨了配合物的结构与性能的关系及规律。内容如下:

第一章为前言, 介绍了本论文的研究背景, 重点介绍了多孔配位聚合物在气体储存、分离以及复合磁学性质方面的研究背景, 总结了可以提高二氧化碳以及轻烃小分子吸附性能的可行方法, 最后介绍了本论文选题依据和研究进展。

第二章通过合理组合异烟酸(Hina)和间苯二甲酸(H₂ip)以及 5-苯基-间苯二甲酸(H₂Pip), 在水热条件下获得了四例同构的由七核金属簇为单元的八连接配位聚合物。系统的比较了四例配合物在磁性以及吸附性能上的差异。

第三章是在第二章的基础上, 通过相同的合成方法, 继续更换具有不同取代基的间位羧基配体, 得到了一例四核镍簇为基元的三维配合物并对其磁性以及吸附性能进行了全面的研究。在气体吸附方面, 配合物 **5** 具有更大的比表面积, 更高的气体吸附能力以及 C₂ 类碳氢化合物对甲烷的选择性; 磁性方面, 还表现出自旋玻璃态的性质以及磁滞回线, 自旋倾斜角度也增加到 1.65°。这意味着通过具有功能基团的有机配体设计合成具有功能化的表面来提高配合物的性能是非常高效可行的方法。

第四章通过溶剂热反应合成和表征了三例同构的三维配合物, 它们是第一例以直径为 2nm 车轮状 M^{II}₂₄ 金属簇作为 SBUs 构筑的三维配合物, 车轮状的 SBUs 不仅具有美观的结构而且通过增加有机配体上的取代基实现了对配合物的结构的微调, 并且成功的改变了配合物的磁性。

第五章分为两个部分, 第一部分介绍了一例单晶到单晶的转变并且研究了转变的机理。笔者首先合成了 3 例同构但是结构上具有微小差别的氧心三核金属簇 (Co₃O(CO₂)₆) 为 SBUs 的两重穿插的三维 MOF 材料, 它们通过单晶到单晶转变得到了相同的以六核金属簇 Co₆O₂(CO₂)₈ 作为 SBUs 的新的二重穿插的三维配合物 **10**。通过仔细比照合成方法以及质谱分析我们找到了转变的机理, 发现这

例出乎意料的转变是通过溶液中自由的 Co_3O 单元实现的。因此，本方法不仅提供了一个真正的路径来构造 SBU 合成 MOFs 材料，而且也是一例新型的 SCSC 变换和 PSM 方法，能够有效地在固体状态调整 MOFs 材料的结构以及物理化学性质。第二部分是在第一部分的基础上设计的，通过硫酸根阴离子桥联两个三核镍单元形成了一个新的六核镍 (II) 单元，采用相似的三角形 TATB 配体作为连接体合成的一例具有阴离子框架的 MOFs 材料 **11**，合成方法上采用了溶剂热反应直接合成的方法，该配合物与配合物 **10** 具有相似的六核金属单元以及相似的结构，但是表现出更好的框架稳定性。虽然也是双重穿插结构，该配合物表现出很好的对 H_2 、 CO_2 和轻质烃类的吸附性质以及 C_2H_2 、 C_2H_4 和 C_2H_6 对 CH_4 的高选择性。另一方面，磁性研究表明该配合物为弱铁磁性，而且具有自旋倾斜和磁滞回线。

第六章使用各种生物学上相容的分子(例如核碱基和核苷酸)为主，线性羧酸配体为辅助配体，初步探索了二价铜和三价铁的 Bio-MOF 的合成条件。通过水热以及溶剂热的方法成功的合成了 5 例三维配合物，并对其中一例平面七核铜簇的配合物进行了气体吸附性质的研究。

第七章对全文进行了简要的总结以及展望。

关键词：多孔配位聚合物 簇 磁性 吸附 单晶到单晶转变 后合成

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.