

学校编码: 10384
学号: 20520061151904

分类号_____密级_____
UDC_____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

配体取代基、金属离子和溶剂对配位聚合物结构的影响
The Influences of substituent of ligand, Metal ion and Solvent
on the Structure of Coordination Polymer

周 东 生

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 7 月

论文答辩时间: 2009 年 7 月

学位授予日期: 2009 年 7 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 substituent of ligand, Metal ion and Solvent
on the Structure of Coordination Polymer**

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

Master of Science

By

Dong-Sheng Zhou

Directed by

Associate Prof. Shi-Yao Yang

Department of Chemistry

Xiamen University

July, 2009

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):

2009年7月21日

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）：

2009 年 7 月 21 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
本文中有关化合物的缩写符号.....	V
第一章 绪 论.....	1
1.1 配位聚合物的研究现状.....	1
1.2 羧酸配位聚合物的研究简介.....	2
1.3 配位聚合物的组成.....	5
1.4 配位聚合物的应用.....	6
1.5 配位聚合物的合成及结构影响因素.....	7
1.6 本文选题依据、研究内容及目标.....	10
第二章 配体取代基对配位聚合物结构的影响.....	13
2.1 前言.....	13
2.2 间苯二甲酸的 5 位取代基（-H, -OH, - <i>tert</i> -Bu）对锌离子配位聚合物结构的影响.....	13
2.3 间苯二甲酸的 5 位取代基（-H, -OH, -NO ₂ , - <i>tert</i> -Bu）对铜离子配位聚合物结构的影响.....	23
2.4 本章小结.....	29
第三章 金属离子对配位聚合物结构的影响.....	31
3.1 前言.....	31
3.2 金属离子（Mn ²⁺ , Zn ²⁺ ）对配位聚合物结构的影响.....	31
3.3 金属离子（Mn ²⁺ , Co ²⁺ ）对配位聚合物结构的影响.....	38
3.4 本章小结.....	43

第四章 溶剂对配位聚合物结构的影响	44
4.1 前言	44
4.2 实验部分	44
4.3 结果与讨论	48
4.4 Ni ²⁺ 与 1,4-萘二酸、2,6-萘二酸的两个配合物的合成与表征	53
4.5 本章小结	58
第五章 全文工作总结与展望	58
参考文献	61
附录 I 配位聚合物的部分键长 (Å) 和键角 (°)	71
附录 II 在学期间发表论文	83
致 谢	84

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Content

Abstract in Chinese	I
Abstract	III
List of Abbreviations	V
Chapter 1 Introduction	1
1.1 The current research situation of the coordination polymer.....	1
1.2 The introduction of the carboxylic acids coordination polymer	2
1.3 The composition of the coordination polymer.....	5
1.4 The application of the coordination polymer	6
1.5 Synthesis and influence factor of coordination polymer	7
1.6 Foundation and goal of this work.....	10
Chapter 2 The Influence of substituent of ligand on the structure of the coordination polymer	13
2.1 Introduction.....	13
2.2 Influence of the 5-substituent of isophthalic acid (-H, -OH, - <i>tert</i> -Bu) on the structures of Zn ²⁺ ion coordination polymers.....	13
2.3 Influence of the 5-substituent of isophthalic acid (-H, -OH, -NO ₂ , - <i>tert</i> -Bu) on the structures of Cu ²⁺ ion coordination polymers.....	23
2.4 Brief summary.....	29
Chapter 3 Influence of metal ion on the structure of the coordination polymer	31
3.1 Introduction.....	31
3.2 Influences of metal ion (Mn ²⁺ , Zn ²⁺) on the structures of the coordination	

polymers.....	31
3.3 Influences of metal ion (Mn^{2+}, Co^{2+}) on the structures of the coordination polymers.....	38
3.4 Brief summary.....	43
Chapter 4 Influence of solvent on the structure of the coordination polymer.....	44
4.1 Introduction.....	44
4.2 Experiment.....	44
4.3 Results and discussions.....	48
4.4 Syntheses and structural characterization of coordination polymers of Ni^{2+} ion and 1,4-naphthalenedicarboxylic acid or 2,6-naphthalenedicarboxylic acid.....	58
4.5 Brief summary.....	58
Chapter 5 Conclusions and prospects.....	59
References.....	61
Appendix I.....	71
Appendix II.....	83
Acknowledgements.....	84

摘 要

本文采用锌、锰、铜、钴、镍离子和芳香羧酸配体在水热、溶剂热等合成条件下，合成了 18 个配位聚合物，对其晶体结构和相关性质进行了分析测试，并根据反应条件与合成产物之间的关系，讨论了配体取代基、金属离子及溶剂对配位聚合物组装规律的影响。本论文内容包括以下六个方面：

1. 以 Zn^{2+} 为中心离子，在吡啶参与下，通过改变间苯二甲酸的 5 位取代基在水热条件下合成得到三个不同的配位聚合物。结果表明，当羧酸苯环上的 5 位取代基从 $-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 到 $-\text{tert-Bu}$ ，产物中锌离子的配位数逐渐减小，产物维数逐渐降低，配体非配位基团位阻增大导致了金属配位数和产物维数的不同。
2. 以 Cu^{2+} 为中心离子，通过改变间苯二甲酸的 5 位取代基在溶剂热条件下合成得到四个不同的配位聚合物。结果表明，当羧酸苯环上的 5 位取代基从 $-\text{OH}$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{NO}_2$ 到 $-\text{tert-Bu}$ ，反应产物结构分别从球状结构到 2D 平面结构，取代基亲水性减小、位阻增大引起了次级结构单元与配体在空间排列上不同，导致聚合物结构的不同。
3. 采用 5-叔丁基间苯二甲酸 (H_2tbip) 和 4,4'-联吡啶 ($4,4'\text{-bpy}$) 为配体，改变金属离子在水热反应条件下进行自组装、合成了两个不同的配位聚合物。结果表明， Mn^{2+} 采取六配位方式，而 Zn^{2+} 采取四配位和六配位两种方式，反应产物结构分别为 1D 链和 2D 平面结构。金属离子不同、金属离子半径不同，导致了配位数目不同，获得不同结构的配位聚合物。
4. 采用 4,4'-联苯二甲酸为配体，通过改变金属离子在溶剂热反应条件下进行自组装，合成得到两个不同的配位聚合物。由于 Mn^{2+} 与 Co^{2+} 金属离子半径不同、配位数目不同，分别得到了 3D 网络结构与 2D 平面结构。
5. 以 2-硝基对苯二甲酸和钴离子在不同溶剂 (DMSO 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMA}$ 、 H_2O) 中合成了三个不同的配位聚合物。实验结果表明，溶剂的配位能力、极性以及位阻的不同导致配位聚合物网络结构发生变化。
6. 以 2,6-萘二酸和锰离子在不同溶剂 (DMA 、 NMP) 中合成得到两个同构的配位聚合物。结果表明， DMA 与 NMP 在配位能力、极性、位阻等方面相似，从而对产物的结构具有相似的影响，导致相同结构的生成。

关键词：配位聚合物；组装规律；晶体结构

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

In this work, 18 coordination polymers have been synthesized with Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions and aromatic carboxylates by hydrothermal, solvothermal and other methods, and the structures and properties of the products have also been investigated. The influences of substituent of ligand, metal ion and solvent on the assembly rules of coordination polymers have been systematically discussed based on the relationship between reaction conditions and products. The thesis includes six aspects as following:

1. Three coordination polymers have been synthesized with Zn^{2+} ion at the presence of pyridine, by changing the substituents at the 5-position of isophthalic acid under hydrothermal condition. The result shows that when the 5-position of isophthalic acid is substituted with $-\text{OH}$ or $-\text{tert-Bu}$, the average coordination number of Zn^{2+} ions and the dimensionalities of these products decrease gradually. It seems reasonable to conclude that the tendency is caused by the increase in steric effect of the substituents.
2. Four coordination polymers have been synthesized with Cu^{2+} ion, by changing the substituents at the 5-position of isophthalic acid under solvothermal condition. The result shows that when the 5-position of isophthalic acid was substituted with $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$ or $-\text{tert-Bu}$, the structures of these products change from sphere to two-dimension plane structure. It seems reasonable to conclude that the tendency is caused by the decrease in hydrophilicity and the increase in steric hindrance of the substituents, which markedly change the orientations between the secondary building units and ligands.
3. Two coordination polymers have been synthesized with 5-*tert*-butylisophthalic acid and 4,4'-bipyridine through self-assemblies under hydrothermal condition by changing metal ions. The result shows that Mn^{2+} ion adopts six-coordinate mode, whereas the Zn^{2+} ion adopts four-coordinate or six-coordinate modes, the structure of Mn^{2+} product is 1D chain, and the structure of Zn^{2+} product is 2D

layer, respectively. The differences in the radii and the coordination modes of Mn^{2+} ion and Zn^{2+} ion, result in different structures of coordination polymers.

4. Two coordination polymers have been synthesized with 4,4'-biphenylcarboxylic acid by self-assemblies under solvothermal condition by changing metal ions. The results show that the differences in the radii and the coordination modes of Mn^{2+} ion and Co^{2+} ion, result in 3D net structure of Mn^{2+} ion and 2D layer structure of Co^{2+} ion, respectively.
5. Three coordination polymers have been synthesized with Co^{2+} ion and 2-nitroterephthalic acid in different solvents (DMSO, water and mix-solvents of H_2O and DMA). The results show that polarity, coordination capability and steric hindrance of solvents determine the structures of the coordination polymers.
6. Two coordination polymers with iso-structures have been synthesized with 2,6-naphthalenedicarboxylic acid and Co^{2+} ion in different solvents (DMA and NMP). The results show that coordination polymers synthesized in DMA or NMP have the similar structures, because the two kinds of solvents have similar polarity, coordination capability and steric hindrance, they have similar structure directing effect on coordination polymers.

Key Words: Coordination Polymer; Assembly Rule; Crystal Structure

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 hip	5-hydroxyisophthalic acid (5-羟基间苯二甲酸)
H ₂ ip	isophthalic acid (间苯二甲酸)
H ₂ tbip	5-tert-butylisophthalic acid (5-叔丁基间苯二甲酸)
H ₂ nip	5-nitroisophthalic acid (5-硝基间苯二甲酸)
H ₂ nbdc	2-nitroterephthalic acid (2-硝基对苯二甲酸)
H ₂ bpdc	4,4'-biphenylcarboxylic acid (4,4'-联苯二甲酸)
1,4-H ₂ ndc	1,4-naphthalenedicarboxylic acid (1,4-萘二酸)
2,6-H ₂ ndc	2,6-naphthalenedicarboxylic acid (2,6-萘二酸)
NMP	N-methyl-pyrrolidone (N-甲基吡咯烷酮)
DMA	N,N-dimethylacetamide (N,N-二甲基乙酰胺)
DMSO	Dimethyl sulfoxide (二甲亚砜)
PY	pyridine (吡啶)
4,4'-bpy	4,4'-bipyridine (4,4'-联吡啶)
1	$[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{ip})_4(\text{py})_6]_n$
2	$\{[\text{Zn}_2(\text{hip})_2(\text{py})_4]_2 \cdot (\text{py})\}_n$
3	$[\text{Zn}(\text{tbip})(\text{py})_2]_n$
4	$\{[\text{Cu}_{24}(\text{hip})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{dma})_8] \cdot (\text{DMA})_3\}_n$
5	$\{[\text{Cu}_2(\text{ip})_2(\text{nmp})_2] \cdot 1/2(\text{NMP})\}_n$
6	$[\text{Cu}_2(\text{nip})_2(\text{dma})_2]_n$
7	$[\text{Cu}_2(\text{tbip})_2(\text{dme})_2]_n$
8	$\{[\text{Mn}(\text{tbip})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot 1/2(4,4'\text{-bpy})\}_n$
9	$[\text{Zn}_5(\mu_3\text{-OH})_2(\text{tbip})_4(4,4'\text{-bpy})]_n$
10	$[\text{Mn}_3(\text{bpdc})_3(\text{dma})_4]_n$
11	$\{[\text{Co}_3(\text{bpdc})_3(\text{dma})_4] \cdot (\text{DMA})_2\}_n$

12	$[\text{Co}_3(\text{nbdc})_3(\text{dmsO})_4]_n$
13	$[\text{Co}(\text{nbdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$
14	$[\text{Co}(\text{nbdc})(\text{H}_2\text{O})]_n$
15	$[\text{Mn}_3(\text{bpdc})_3(\text{dma})_4]$
16	$[\text{Mn}_3(\text{bpdc})_3(\text{nmp})_4]$
17	$\{[\text{Ni}_4(1,4\text{-ndc})_3(\mu_3\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3\}_n$
18	$\{[\text{Ni}(2,6\text{-ndc})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{NMP})\}_n$

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.

厦门大学博硕士论文摘要库