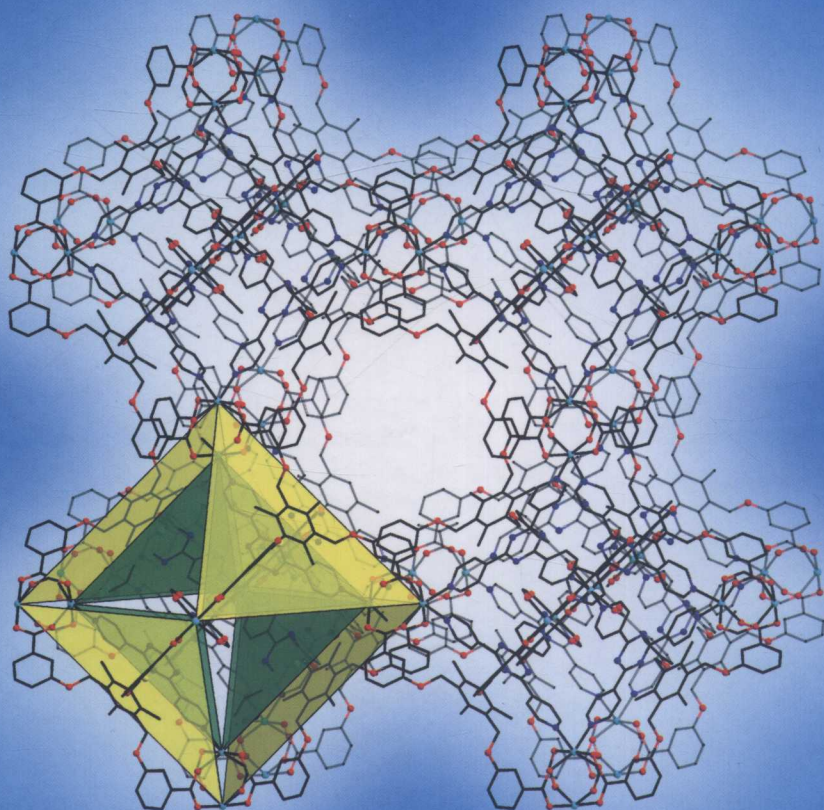




# 配位聚合物化学

(上册)

卜显和 © 主编



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

# 配位聚合物化学

(上册)

卜显和 主编



科学出版社

北京

## 内 容 简 介

近年来,我国在配位聚合物化学领域取得了非常重要的研究进展,在国际上也具有很大影响。本书由我国当前活跃在配位聚合物领域科研一线的学者和专家撰写,旨在反映近年来我国配位聚合物化学的研究进展。本书主要结合撰写专家们所取得的代表性研究成果,系统介绍配位聚合物的合成、结构、性能及应用的研究热点和最新动态。在撰写过程中,对所涉及的部分国外同行的工作也进行了概述。全书以配位聚合物概述(第0章)起始,主体内容包括合成篇、结构篇、性能与应用篇,共3篇45章,基本覆盖了目前配位聚合物化学的研究范畴,实用性强,反映了当前该领域的研究前沿与现状。本书不仅阐明了配位聚合物化学的科学内涵和学科发展方向,也反映了我国学者的学术水平和我国在配位聚合物化学研究中近年来取得的显著进步。

本书可供高等院校和科研部门从事配位化学、晶体工程、超分子科学、材料科学及相关专业的教师、研究生与科研工作者阅读参考,也可作为大学生拓宽知识面的参考书。

---

### 图书在版编目(CIP)数据

配位聚合物化学 / 卜显和主编. —北京: 科学出版社, 2019.7

ISBN 978-7-03-060762-1

I. ①配… II. ①卜… III. ①配位聚合-聚合物 IV. ①O631.5

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第043691号

---

责任编辑: 朱丽 李明楠 高微 / 责任校对: 杜子昂

责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 蓝正设计

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号  
邮政编码: 100717  
<http://www.sciencep.com>

北京虎彩文化传播有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2019年7月第一版 开本: 880×1230 1/16

2020年3月第二次印刷 印张: 47 1/2

字数: 1 372 000

定价: 398.00元(上、下册)

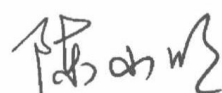
(如有印装质量问题, 我社负责调换)

# 序

配位聚合物由于结构的多样性和丰富多彩的性能，已成为配位化学、晶体工程、材料科学等领域的研究前沿与热点，在催化、吸附分离、荧光、非线性光学、磁学、传感检测、能源等领域有广阔的应用前景。当前，我国很多学者及其研究团队在配位聚合物研究领域做出了非常重要的工作，也有一些相关的配位化学以及金属有机框架方面的著作出版，但国内迄今尚未有全面、系统介绍配位聚合物合成、结构与性能等各方面进展的著作。

由卜显和教授主编，我国当前活跃在配位聚合物领域科研一线的学者和专家撰写的《配位聚合物化学》，以配位聚合物的设计—合成—性能—潜在应用为主线，系统介绍了配位聚合物从功能导向的设计合成，到配位聚合物材料的性能测试，再到应用的研究进展，较全面地反映了国内外配位聚合物化学的最新研究进展。

我相信该书能够为从事相关研究的教师和研究生提供有益的启发和重要的参考价值，从而有助于推动配位聚合物化学研究的发展。



2019年3月15日

# 前 言

配位聚合物 (coordination polymer) 是一类由金属离子和有机配体之间通过配位键自组装形成的具有一维链状、二维层状或三维网络结构的配合物的统称。由于其多样的结构和独特的性能, 配位聚合物的设计与合成、结构、功能特性的研究与应用探索已成为配位化学、晶体工程、材料科学等领域研究的前沿与热点, 其研究跨越了无机化学、有机化学、配位化学、材料化学、合成化学等多个学科门类, 并在催化、吸附分离、发光、非线性光学、磁学、检测、能源等方面表现出广阔的应用前景。国内以中山大学陈小明院士为代表的多个课题组在这方面做出了非常出色的研究工作, 也出版了系列关于配合物、配位化学及金属有机框架方面的著作, 包括 1991 年张祥麟编著的《配合物化学》, 2000 年由游效曾、孟庆金、韩万书主编的《配位化学进展》, 2013 年由刘伟生主编的《配位化学》及 2017 年陈小明、张杰鹏等编著的《金属-有机框架材料》等, 主要针对的是配位化学、配合物化学或具有特殊孔道结构的三维配位聚合物的研究进展, 但国内迄今还没有一部专门系统介绍配位聚合物化学各方面进展的著作。

为了促进配位化学、配位聚合物化学及金属有机框架材料的深入发展, 并全面反映国内外科学工作者在配位聚合物领域的研究进展和所做的贡献, 我们感到有必要出版一部比较全面、系统地反映配位聚合物研究进展的书籍, 对配位聚合物的设计合成、结构特点、性能与应用的研究现状进行系统、全面地总结, 为从事配位聚合物化学研究的人员提供参考。多年来我们也一直从事这方面的研究工作, 包括配位聚合物的设计合成、结构与性能等。在国内多个从事配位聚合物研究的课题组的大力支持下, 在系统文献调研工作的基础上, 我们尝试编写了本书。

本书分为上、下册, 共三篇: 合成篇、结构篇、性能与应用篇。合成篇共 14 章, 主要涉及配位聚合物的通用合成方法与策略、特殊结构配位聚合物的设计合成, 特定组成、尺寸与功能配位聚合物的设计合成; 结构篇共 11 章, 主要包括配位聚合物的晶体工程与拓扑结构、配位聚合物的特殊结构及特定组成配位聚合物的结构; 性能与应用篇内容比较多, 共 20 章, 内容涵盖了配位聚合物的光学性能及应用, 配位聚合物的电、磁学性能及应用, 配位聚合物的催化性能及应用, 多孔配位聚合物的吸附性能及应用, 以及配位聚合物在爆炸物安全与检测、电池材料、农药检测和去除中的应用等方面。本书所有内容均通过研究实例和图片直观地加以描述, 力求做到既有规律总结, 又有具体实例, 对全面系统了解和掌握配位聚合物的合成方法、结构特征以及各种性能与应用具有重要的指导意义。

本书由南开大学卜显和教授任主编, 渤海大学王秀丽教授任副主编, 由从事相关研究的三十几

个课题组共同参与编写完成(每章的具体编写人员见章末)。本书在编写过程中得到各位撰写专家和学者的鼎力支持,从选材、撰写、修改到书稿的清样审核,付出了艰辛的劳动。在此,对各位撰写专家和学者表示崇高的敬意和衷心的感谢!特别感谢吴新涛院士、洪茂椿院士、高松院士、陈小明院士及陈邦林教授等的大力支持!感谢科学出版社的朱丽编辑和李明楠编辑在出版过程中所付出的一切努力!感谢南开大学代婧伟老师在本书审稿、统稿过程中所付出的努力与贡献。此外,还要感谢参与本书撰写和统稿工作的主编的团队成员和学生们。尽管我们十分努力,但由于编者和作者水平有限,疏漏和不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

本书的出版得到国家科学技术学术著作出版基金资助,也得到了南开大学化学学院和课题组全体研究生们的大力支持和帮助,在此一并表示感谢。

卜显和

2019年3月15日

# 目 录

序	
前言	
第 0 章 配位聚合物概述	001
0.1 配位聚合物的定义	001
0.2 配位聚合物的历史	001
0.3 典型的配位聚合物	003
0.3.1 IRMOF 系列	003
0.3.2 HKUST-1 系列	006
0.3.3 MIL 系列	007
0.3.4 ZIF 系列	009
0.3.5 UiO 系列	015
0.3.6 PCP 系列	016
0.3.7 PCN 系列	018
0.4 配位聚合物合成方法	021
0.4.1 传统合成方法	021
0.4.2 宏量合成方法	021
0.5 配位聚合物发展展望	022
参考文献	023

## 合 成 篇

第 1 章 配位聚合物合成概述	029
1.1 合成配位聚合物的各种原料组分	029
1.1.1 金属离子及金属簇次级构筑单元	029
1.1.2 配体	030
1.1.3 溶剂	032
1.1.4 模板剂、矿化剂等	033
1.2 合成配位聚合物的方法	033
1.2.1 固态反应法	033
1.2.2 溶液法	033
1.2.3 水热(溶剂热)法	034
1.2.4 升华法	034
1.2.5 微波辅助合成法	034
1.2.6 声化学合成法	035
1.2.7 电化学合成法	035
1.3 合成配位聚合物的策略	035
1.3.1 天然矿物结构模拟策略	036
1.3.2 分步组装策略	036
1.3.3 相同框架结构同系物合成策略	036
1.3.4 后修饰及结构基元取代策略	037
1.4 影响配位聚合物合成的因素	037
1.4.1 溶剂的影响	037
1.4.2 温度的影响	038

1.4.3 酸碱度的影响	038
1.4.4 抗衡离子的影响	038
1.4.5 模板的影响	038
参考文献	038
<b>第 2 章 模板法构筑多孔配位聚合物</b>	<b>040</b>
2.1 阳离子型模板	041
2.1.1 金属离子	041
2.1.2 有机胺阳离子	043
2.1.3 金属配合物阳离子	046
2.2 阴离子型模板	047
2.2.1 简单无机阴离子	047
2.2.2 多酸阴离子	050
2.3 中性分子模板	051
2.3.1 有机溶剂	051
2.3.2 离子液体	052
2.3.3 <i>N</i> -杂环化合物	052
2.3.4 羧酸分子	053
2.3.5 金属卟啉	054
2.3.6 碘分子	055
2.3.7 水分子	056
2.4 共模板效应	057
2.5 自模板效应	058
2.6 总结	060
参考文献	060
<b>第 3 章 金属有机框架的后合成修饰功能调控</b>	<b>063</b>
3.1 后合成修饰的定义、特点、分类及研究现状简况	064
3.1.1 后合成修饰的定义及特点	064
3.1.2 后合成修饰的分类	065
3.1.3 后合成修饰研究现状简况	066
3.2 共价后合成修饰	067
3.2.1 含支链/悬挂基团 MOF 的共价后合成修饰	067
3.2.2 有机配体后合成消除	073
3.2.3 无支链/悬挂基团 MOF 的共价后合成修饰	075
3.3 配位后合成修饰	076
3.3.1 发生于次级构筑单元的配位后合成修饰	076
3.3.2 发生于配体的配位后合成修饰	078
3.4 后合成替换	080
3.4.1 后合成金属离子交换	080
3.4.2 后合成有机配体替换	084
3.5 串联后合成修饰	088
3.6 国内后合成修饰研究进展	091
3.7 后合成修饰的影响因素	096
3.7.1 框架稳定性	096
3.7.2 孔穴相容性	097
3.7.3 溶剂	097
3.7.4 反应温度	098
3.7.5 晶体尺寸	098
3.7.6 后合成替换影响因素	098
3.8 后合成修饰的表征方法	099
3.8.1 共价后合成修饰表征方法	100

3.8.2 配位后合成修饰表征方法	101
3.8.3 后合成替换表征方法	101
3.8.4 其他表征方法	103
3.9 总结与展望	104
参考文献	106
<b>第4章 配位聚合物中心金属的晶态分子反应</b>	<b>112</b>
4.1 引言	112
4.2 单晶到单晶的转变和“溶剂诱导”的重结晶过程	113
4.3 一价中心金属离子交换	117
4.4 二价中心金属离子交换	119
4.4.1 配位构型的限制	121
4.4.2 热力学因素	122
4.4.3 动力学因素	123
4.4.4 二价中心金属交换合成配位聚合物的意义	124
4.5 三价和四价中心金属离子交换	131
4.6 中心金属离子交换机理	133
4.7 中心金属离子自旋态改变	136
4.8 中心金属离子氧化态改变	139
4.9 总结	145
参考文献	145
<b>第5章 穿插/缠绕配位聚合物的设计合成</b>	<b>152</b>
5.1 引言	152
5.2 新型分子辨化合物的可控设计合成	152
5.2.1 概述	152
5.2.2 不同类型的分子辨化合物	153
5.2.3 小结	157
5.3 影响穿插/缠绕配位聚合物可控合成的主要因素	158
5.3.1 概述	158
5.3.2 主要的影响因素	159
5.3.3 小结	171
参考文献	171
<b>第6章 多壁金属有机框架的构筑与研究进展</b>	<b>176</b>
6.1 引言	176
6.2 双壁金属有机框架	177
6.2.1 三角形配体构筑的双壁金属有机框架	177
6.2.2 直线形配体构筑的双壁金属有机框架	184
6.2.3 四边形配体构筑的双壁金属有机框架	186
6.3 三壁金属有机框架	187
6.3.1 直线形配体构筑的三壁金属有机框架	187
6.3.2 三角形配体构筑的三壁金属有机框架	189
6.4 多壁多孔配位聚合物的应用及发展前景	191
参考文献	196
<b>第7章 具有动态行为的柔性配位聚合物及其应用</b>	<b>199</b>
7.1 柔性配位聚合物的结构及调控	199
7.1.1 柔性配位聚合物的结构基础	200
7.1.2 柔性配位聚合物动态行为的实现条件	201
7.1.3 柔性配位聚合物动态行为的调控	203
7.1.4 柔性配位聚合物的理论计算研究	203
7.2 柔性配位聚合物的表征	205
7.3 具有不同动态行为和性质的柔性配位聚合物的构筑	206

7.3.1 具有吸附分离性能的柔性配位聚合物的构筑	207
7.3.2 具有识别检测性能的柔性配位聚合物的构筑	210
7.3.3 具有客体捕获与释放性能的柔性配位聚合物的构筑	212
参考文献	214
<b>第 8 章 配位聚合物纳/微米材料</b>	<b>218</b>
8.1 配位聚合物纳/微米材料的常用合成方法	218
8.1.1 水热/溶剂热法	218
8.1.2 室温直接沉淀法	220
8.1.3 微波合成法	224
8.1.4 超声波合成法	226
8.1.5 微乳液法	229
8.1.6 其他合成方法	231
8.2 配位聚合物纳/微米材料的应用	231
8.2.1 气体吸附与分离	231
8.2.2 传感	234
8.2.3 催化	236
8.2.4 生物应用	238
8.2.5 材料模板	238
8.2.6 其他应用领域	241
8.3 配位聚合物纳/微米材料的发展前景	242
参考文献	242
<b>第 9 章 联吡啶镉配位聚合物的合成及应用</b>	<b>245</b>
9.1 引言	245
9.2 联吡啶镉盐的性质	245
9.3 联吡啶镉盐在配位化学组装中的优势	246
9.3.1 联吡啶镉配体的多样性	246
9.3.2 联吡啶镉配体的可设计性	247
9.3.3 联吡啶镉配体可控定向组装配位聚合物	250
9.3.4 联吡啶镉阳离子模板导向合成配位聚合物	252
9.4 联吡啶镉配位聚合物的应用	254
9.4.1 光致变色	254
9.4.2 客体分子吸附响应	258
9.4.3 光学开关	263
9.4.4 气体吸附和分离	268
9.5 结论与展望	273
参考文献	273
<b>第 10 章 多孔生物配位聚合物的设计合成</b>	<b>277</b>
10.1 引言	277
10.2 生物金属有机框架的设计	277
10.2.1 基于氨基酸、多肽和蛋白质的 BioMOF 的合成与结构	278
10.2.2 基于卟啉和金属卟啉 BioMOF 的合成与结构	285
10.2.3 基于核碱基合成的 BioMOF	288
10.3 BioMOF 的主客体化学与应用展望	297
10.3.1 BioMOF 的主客体化学	297
10.3.2 BioMOF 在生物领域中的应用	301
10.3.3 BioMOF 的发展前景与展望	305
参考文献	306
<b>第 11 章 纳米尺度生物配位聚合物的设计与构建</b>	<b>311</b>
11.1 引言	311
11.2 设计与构建	312

11.2.1 “金属-氨基酸”生物配位聚合物·····	312
11.2.2 “金属-肽”生物配位聚合物·····	318
11.2.3 “金属-蛋白质”生物配位聚合物·····	319
11.2.4 “金属-核碱基”生物配位聚合物·····	321
11.3 手性及螺旋结构调制·····	323
11.3.1 手性·····	323
11.3.2 螺旋结构调制·····	324
11.4 前景与挑战·····	325
11.4.1 无机纳米材料的合成·····	325
11.4.2 生物应用·····	328
参考文献·····	329
<b>第 12 章 柔性配体配位聚合物的合成及性能</b> ·····	<b>335</b>
12.1 基于柔性配体的配位聚合物的设计合成与结构·····	336
12.1.1 基于柔性配体的配位聚合物的结构多样性·····	336
12.1.2 基于柔性配体的配位聚合物的设计和合成·····	339
12.1.3 基于柔性配体的手性配位聚合物·····	344
12.1.4 由柔性配体诱导的动态配位聚合物·····	347
12.2 基于柔性配体配位聚合物的应用·····	350
12.2.1 基于柔性配体配位聚合物的气体吸附·····	350
12.2.2 基于柔性配体配位聚合物的异相催化·····	355
12.2.3 基于柔性配体配位聚合物的质子传导·····	359
参考文献·····	362
<b>第 13 章 镧系-过渡金属-氨基酸簇合物的控制组装、结构及性能</b> ·····	<b>370</b>
13.1 引言·····	370
13.2 氨基酸的配位化学和配位模式·····	370
13.3 第二配体对组装的影响·····	372
13.3.1 含单齿咪唑配体的三棱柱异金属簇合物·····	373
13.3.2 含双齿乙酸配体的三十核八面体簇合物·····	373
13.3.3 双齿配体乙酸对组装的影响·····	375
13.4 反应物对比对组装的影响·····	377
13.4.1 由两个 $\text{Cu}(\text{Gly})_2$ 桥连 $[\text{La}_6\text{Cu}_{24}]$ 簇形成的一维化合物·····	377
13.4.2 由三个 $\text{Cu}(\text{Gly})_2$ 桥连 $[\text{Ln}_6\text{Cu}_{24}]$ 簇形成的二维化合物 ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$ )·····	379
13.4.3 由五个 $\text{Cu}(\text{Gly})_2$ 桥连 $[\text{Sm}_6\text{Cu}_{24}]$ 簇形成的三维化合物·····	380
13.4.4 由六个 $\text{Cu}(\text{Pro})_2$ 桥连 $[\text{Nd}_6\text{Cu}_{24}]$ 簇形成的三维化合物·····	382
13.5 结晶条件对组装的影响·····	384
13.6 镧系金属对组装的影响·····	386
13.6.1 由三个稀土离子桥连四个 $\text{Cu}(\text{Gly})_2$ 形成的一维化合物 ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$ )·····	386
13.6.2 由三个 $\text{Cu}(\text{Gly})_2$ 桥连 $[\text{Ln}_6\text{Cu}_{22}]$ 簇形成的三维化合物 ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$ )·····	388
13.6.3 由六个 $\text{Cu}(\text{Gly})_2$ 桥连 $[\text{Er}_6\text{Cu}_{24}]$ 簇形成的三维化合物·····	390
13.7 铜-稀土金属-甘氨酸化合物的碎片组装动态化学·····	393
13.8 过渡金属离子对组装的影响·····	396
13.8.1 与过渡金属钴或镍形成的七核八面体簇化合物·····	397
13.8.2 与过渡金属钴、镍或锌形成的七核三棱柱簇化合物·····	398
13.9 其他因素的影响·····	400
13.10 总结·····	400
参考文献·····	400
<b>第 14 章 多酸基多孔金属有机框架材料</b> ·····	<b>406</b>
14.1 多酸基金属有机框架材料的背景介绍·····	406
14.2 多酸基金属有机框架材料的合成·····	407
14.2.1 多酸基金属有机框架晶态材料的合成·····	407

14.2.2 多酸负载型金属有机框架材料的合成	408
14.3 三维开放式多酸基多孔金属有机框架及其应用	409
14.3.1 多酸基金属有机框架单晶材料及其应用	409
14.3.2 多酸负载型金属有机框架材料及其应用	424
参考文献	429

## 结 构 篇

第 15 章 配位聚合物的结构概述	437
15.1 配位聚合物的结构特点	437
15.2 配位聚合物的分类	438
15.2.1 从空间维度分类	438
15.2.2 从配体种类分类	438
15.3 配位聚合物的结构设计	441
15.3.1 结构设计的原理	441
15.3.2 金属离子的选择	441
15.3.3 配体的选择	442
15.4 配位聚合物的结构表征	442
15.4.1 X 射线结构分析	442
15.4.2 红外光谱分析	443
15.4.3 紫外-可见吸收光谱分析	443
15.4.4 热重分析	443
15.4.5 X 射线光电子能谱分析	443
15.4.6 质谱分析	444
15.4.7 核磁共振分析	444
参考文献	444
第 16 章 配位聚合物的晶体工程	447
16.1 晶体工程简介	447
16.2 非共价相互作用	447
16.2.1 范德瓦耳斯力	448
16.2.2 氢键	448
16.2.3 $\pi$ - $\pi$ 作用	449
16.2.4 配位键	450
16.2.5 非共价作用力的晶体学分析	454
16.3 配位聚合物的结构与构筑	460
16.3.1 概念与术语	460
16.3.2 网络与结构	462
16.4 总结与展望	478
参考文献	479
第 17 章 配位聚合物的拓扑结构	483
17.1 拓扑网络的基本概念及拓扑网络表示方法	483
17.1.1 拓扑网络的基本概念	484
17.1.2 拓扑网络的表示方法	484
17.2 拓扑网络的分类	490
17.2.1 一维拓扑结构	491
17.2.2 二维拓扑结构	492
17.2.3 三维拓扑结构	495
17.3 拓扑网络分析软件简介	502
17.3.1 Diamond 软件简化拓扑结构	502
17.3.2 Topos 软件简化拓扑结构	505
17.3.3 Olex 软件简化拓扑结构	521

17.4 总结	523
参考文献	524
<b>第 18 章 高连接的配位聚合物</b>	<b>527</b>
18.1 引言	527
18.2 单节点的高连接拓扑网	529
18.2.1 奇数连接的拓扑网 (7-连接和 9-连接)	529
18.2.2 8-连接的拓扑网	529
18.2.3 10-连接的拓扑网	532
18.2.4 12-连接的拓扑网	533
18.2.5 14-连接的拓扑网	535
18.3 双节点的高连接拓扑网	535
18.3.1 (3, 8)-连接的拓扑网	535
18.3.2 (3, 9)-连接的拓扑网	536
18.3.3 (3, 12)-连接的拓扑网	537
18.3.4 (3, 24)-连接的拓扑网	538
18.3.5 (3, 36)-连接的拓扑网	539
18.3.6 (4, 8)-连接的拓扑网	539
18.3.7 (4, 9)-连接的拓扑网	540
18.3.8 (4, 12)-连接的拓扑网	541
18.3.9 其他双节点的高连接拓扑网	542
18.4 三节点的高连接拓扑网	545
18.4.1 (3, 4, 6)-连接的拓扑网	545
18.4.2 (4, 8, 16)-连接的拓扑网	546
18.4.3 (3, 4, 8)-连接的拓扑网	546
18.4.4 (3, 6, 12)-连接的拓扑网	547
18.4.5 (3, 8, 12)-连接和(3, 12, 12)-连接的拓扑网	547
参考文献	547
<b>第 19 章 具有穿插结构的配位聚合物</b>	<b>551</b>
19.1 相同结构基元穿插得到的配位聚合物	551
19.1.1 1D $\rightarrow$ 2D/3D	551
19.1.2 2D $\rightarrow$ 2D/3D	553
19.1.3 3D $\rightarrow$ 3D	554
19.2 不同种网络穿插得到的配位聚合物	559
19.2.1 1D + 2D $\rightarrow$ 3D	559
19.2.2 1D + 3D $\rightarrow$ 3D	559
19.2.3 2D + 2D $\rightarrow$ 3D	560
19.2.4 2D + 3D $\rightarrow$ 3D	561
19.2.5 3D + 3D $\rightarrow$ 3D	561
19.3 总结与展望	562
参考文献	563
<b>第 20 章 配位聚合物材料结构缺陷</b>	<b>567</b>
20.1 引言	567
20.2 配位聚合物材料中的自然结构缺陷	568
20.2.1 晶体位错	568
20.2.2 配体或金属缺失	569
20.2.3 局部结构缺失	569
20.2.4 部分穿插	569
20.3 配位聚合物结构缺陷的表征	570
20.3.1 显微技术	570

20.3.2	光谱技术	573
20.3.3	单晶 X 射线衍射技术	575
20.3.4	酸碱电位滴定	576
20.3.5	对晶体缺陷的理论计算研究	576
20.4	配位聚合物材料中的人为结构缺陷	577
20.4.1	配位聚合物材料中人为结构缺陷的生成	577
20.4.2	MOF 结构内的关联缺陷和有序缺陷	585
20.5	对配位聚合物结构缺陷研究的展望	590
	参考文献	591
<b>第 21 章</b>	<b>金属多氮唑框架</b>	<b>596</b>
21.1	引言	596
21.2	金属多氮唑框架的配位与结构化学	596
21.3	咪唑阴离子配位模式	598
21.3.1	与线形配位的金属离子组装链状结构	598
21.3.2	与四面体配位的金属离子组装沸石型多孔结构	599
21.4	吡唑阴离子配位模式	604
21.4.1	基于簇的三维框架	605
21.4.2	基于链的三维框架	607
21.5	三氮唑阴离子配位模式	609
21.5.1	1,2,3-三氮唑配位模式	609
21.5.2	1,2,4-三氮唑配位模式	612
21.6	其他配位模式	614
21.7	总结	615
	参考文献	615
<b>第 22 章</b>	<b>硼咪唑框架材料的结构</b>	<b>623</b>
22.1	硼咪唑框架材料的发展	623
22.2	硼咪唑框架材料的合成策略	625
22.2.1	BIF 材料的构筑策略	625
22.2.2	BIF 的电荷平衡	626
22.2.3	BIF 配体的合成	627
22.3	硼咪唑框架材料主要分类	628
22.3.1	基于 4-连接硼咪唑配体构筑的 BIF	628
22.3.2	基于 3-连接硼咪唑配体构筑的 BIF	631
22.4	硼咪唑框架材料的应用及发展前景	634
22.4.1	BIF 负载贵金属纳米粒子的研究	634
22.4.2	利用 BIF 合成 BCN 多孔材料	636
	参考文献	637
<b>第 23 章</b>	<b>稀土-过渡金属簇聚物及配聚物</b>	<b>641</b>
23.1	稀土配位聚合物概述	641
23.2	稀土-铜簇聚物	641
23.3	稀土-镉配聚物	649
23.4	稀土-银配聚物	651
23.5	稀土-锌配聚物	653
23.6	稀土-锰配聚物	655
23.7	稀土-镍配聚物	655
	参考文献	656
<b>第 24 章</b>	<b>多孔羧酸配位聚合物的设计组装与结构</b>	<b>658</b>
24.1	多孔羧酸配位聚合物概述	658
24.1.1	研究历史	658

24.1.2 设计合成策略·····	660
24.1.3 合成方法·····	664
24.2 多孔羧酸配位聚合物的设计合成与结构·····	667
24.2.1 手性与非中心对称结构·····	667
24.2.2 分子筛拓扑结构·····	671
24.2.3 大孔道的结构·····	675
24.2.4 低密度的结构·····	680
24.2.5 稳定的多孔结构·····	685
参考文献·····	689
<b>第 25 章 多酸为无机配体构筑的配位聚合物结构</b> ·····	<b>701</b>
25.1 引言·····	701
25.2 以 Keggin 型多酸为无机配体构筑的配位聚合物·····	703
25.2.1 Keggin 型多酸与中性配体结合构筑的配位聚合物·····	704
25.2.2 Keggin 型多酸与阴离子配体结合构筑的配位聚合物·····	708
25.2.3 Keggin 型多酸与现场生成配体结合构筑的配位聚合物·····	711
25.3 以 Wells-Dawson 型多酸为无机配体构筑的配位聚合物·····	713
25.3.1 Wells-Dawson 型多酸与中性配体结合构筑的配位聚合物·····	713
25.3.2 Wells-Dawson 型多酸与阴离子配体结合构筑的配位聚合物·····	716
25.3.3 Wells-Dawson 型多酸与现场生成配体结合构筑的配位聚合物·····	717
25.4 以 Lindqvist 型多酸为无机配体构筑的配位聚合物·····	717
25.5 以 Anderson 型多酸为无机配体构筑的配位聚合物·····	719
25.5.1 Anderson 型多酸与中性配体结合构筑的配位聚合物·····	720
25.5.2 Anderson 型多酸与阴离子配体结合构筑的配位聚合物·····	721
25.6 以多钼酸盐为无机配体构筑的配位聚合物·····	723
25.6.1 多钼酸盐与中性配体结合构筑的配位聚合物·····	724
25.6.2 多钼酸盐与阴离子配体结合构筑的配位聚合物·····	729
25.6.3 多钼酸盐与现场生成配体结合构筑的配位聚合物·····	730
25.7 以多钨酸盐为无机配体构筑的配位聚合物·····	731
25.7.1 多钨酸盐与中性配体结合构筑的配位聚合物·····	732
25.7.2 多钨酸盐与阴离子配体结合构筑的配位聚合物·····	734
25.8 以多钒酸盐为无机配体构筑的配位聚合物·····	735
25.8.1 多钒酸盐与中性配体结合构筑的配位聚合物·····	737
25.8.2 多钒酸盐与阴离子配体结合构筑的配位聚合物·····	738
25.9 以 $P_2Mo_5$ 和 $P_4Mo_6$ 型多酸为无机配体构筑的配位聚合物·····	739
25.9.1 $P_2Mo_5$ 和 $P_4Mo_6$ 型多酸与中性配体结合构筑的配位聚合物·····	740
25.9.2 $P_2Mo_5$ 和 $P_4Mo_6$ 型多酸与现场生成配体结合构筑的配位聚合物·····	740
参考文献·····	742

## 0.1 配位聚合物的定义

配位聚合物 (coordination polymer, CP) 是由桥连配体和金属离子通过配位键形成的具有高度规整的无限网络结构的配合物。因为组成、结构的多样化及历史等原因,除了配位聚合物及其延伸的多孔配位聚合物 (porous coordination polymer, PCP) 之外,多种术语曾经被用于描述相关化合物,包括金属有机材料 (metal-organic material)、微孔金属配位材料 (microporous metal coordination material, MMCM)、配位网络 (coordination network) 和金属有机框架 (metal-organic framework, MOF) 等。2013年,关于配位聚合物的术语建议由国际纯粹与应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 正式发表<sup>[1]</sup>。根据这一建议,配位聚合物定义为:经配位实体延伸的具有一维、二维或三维结构重复单元的配位化合物,具有高度规整的无限网络结构。配位实体 (coordination entity) 指的是由中心原子或离子与几个配体分子或离子以配位键相结合而形成的复杂分子或离子结构单元。配位实体经一维延伸且由两个及以上互相连接的链、环、螺旋,或者经配位实体在二维、三维伸展的配位聚合物,称为配位网络。MOF 则是同时含有有机配体并具有潜在孔洞的配位网络,因此,配位聚合物的涵盖范围最广,配位网络是配位聚合物的子集,MOF 则是配位网络的子集<sup>[2]</sup>。将晶体工程学 (crystal engineering) 应用于配位聚合物的合成,在设计配位网络时,可将光、电、热、磁和生物等性质引入配位骨架中,结合无机和有机组分各自的优势,制备具有双功能或多功能的复合分子基材料。因此,作为新型功能性材料,配位聚合物的设计与合成、结构及功能特性的研究与开发已经成为配位化学、超分子化学、晶体工程学和材料科学发展的前沿领域之一。

## 0.2 配位聚合物的历史

最早的人造配位聚合物,可以追溯到18世纪初德国人第斯巴赫 (Johann Jacob Diesbach) 发现的、俗称普鲁士蓝的亚铁氰化铁  $\{\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\}$  (图 0-1)。普鲁士蓝是混合 Fe(II) 和 Fe(III) 的典型三维配位聚合物,其中每个铁离子采用八面体构型,与六个氰基配体配位<sup>[3]</sup>。此后,配位聚合物长时期并没有引起大家广泛的关注,只有零星的报道,这类化合物在这一阶段发展很缓慢。

20世纪80年代,人们对这些材料的兴趣越来越大,特别是在分子基磁性材料研究领域。然而,直到1989年 Robson 课题组的一份简短的通讯<sup>[4]</sup>和随后1990年一份完整的论文发表<sup>[5]</sup>,配位聚合物的研究才受到了广泛的重视。Robson 将 Wells 关于无机化合物网络结构的研究成果拓展到配位聚合物领域 (图 0-2),方便了人们对拓扑网络的分析和理解<sup>[6]</sup>。

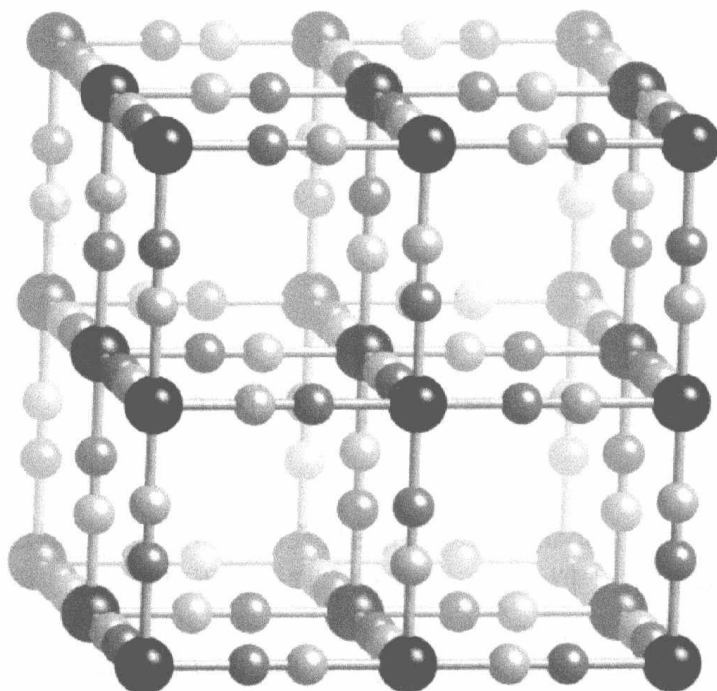


图 0-1 普鲁士蓝三维网络结构

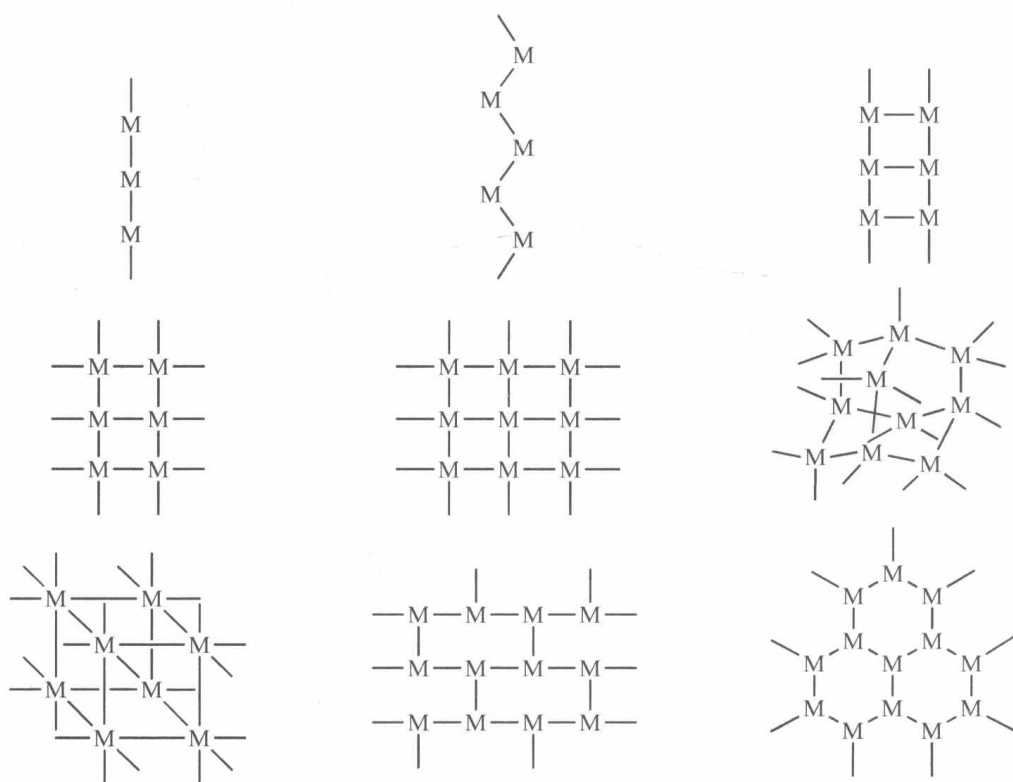


图 0-2 一些配位聚合物的网络结构示意图

Robson 合成了多种三维网络的氰基配位聚合物，它们具有大的孔道和孔穴，在离子交换方面展示了潜在的应用前景，他开创性的工作为配位聚合物的发展做出了重要贡献。

进入 20 世纪 90 年代，配位聚合物的研究以惊人的速度发展，受到了国内外科学工作者的广泛重视。构筑配位聚合物的配体从最初的含氮原子的配体拓展到以含氧、含硫、含磷的配体及其混合