

Lib

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 20520090153315

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

手性金属簇合物的合成、结构与性质研究

Synthesis, Structures and Properties of

Chiral Polymetallic Clusters

郑 勇

指导教师姓名: 龙腊生教授

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2012年06月

论文答辩时间: 2012年06月

学位授予日期: 2012年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012年06月



Synthesis, Structures and Properties of Chiral Polymetallic Clusters

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

By
Yong Zheng

Supervised by
Prof. La-Sheng Long

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2012

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的指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其它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（龙暗生教授）课题(组)的研究成果，获得（龙暗生教授）课题(组)经费或实验室的资助，在（龙暗生教授）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）：郑勇
2012年06月12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等到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）：郑勇

2012年06月12日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

中文摘要	I
英文摘要	III
本论文所用的有机配体及缩写	V
测试方法和仪器	VI
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 手性金属簇合物的涵义	2
1.3 手性金属簇合物的研究意义和研究现状	2
1.3.1 手性过渡(3d)金属簇合物	4
1.3.2 手性稀土-过渡(3d-4f)金属簇合物	9
1.3.3 手性稀土(4f)金属簇合物	11
1.4 本论文的选题背景与研究内容	13
参考文献:	14
第二章 手性 3d 金属簇合物的合成、结构及性质	23
2.1 手性 Mn ₃ 簇的单晶到单晶结构转变研究	24
2.2 手性 Mn ₁₂ 簇的合成、结构及磁性	30
本章小结	35
参考文献:	36
第三章 手性 3d-4f 金属簇合物的合成、结构及性质	43
3.1 手性 Ln ₃ Mn ₆ 簇的合成、结构及磁性	44
3.2 手性 Ln ₃ Mn ₆ 簇分步自组装构筑手性配位聚合物	54
本章小结	65
参考文献	66
第四章 手性 4d-4f 金属簇合物的合成、结构及性质	85
4.1 S ₄ 对称性 Ln ₆ Mo ₄ 簇合物晶体的对称性调控	86
4.2 手性 Ln ₁₂ Mo ₄ 簇的合成、结构及磁热性质	104
本章小结	111
参考文献:	112
第五章 总结和展望	137
在学期间发表的论文	139
致 谢	141

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Organic Ligands and Abbreviations Used in This Paper	V
Measurements and Instruments	VI
Chapter I Introduction	1
1.1 Preface.....	1
1.2 The chirality of polymetallic clusters.....	2
1.3 Introduction of researches about chiral polymetallic clusters.....	2
1.3.1 Chiral 3 <i>d</i> polymetallic clusters.....	4
1.3.2 Chiral 3 <i>d</i> -4 <i>f</i> polymetallic clusters.....	9
1.3.3 Chiral 4 <i>f</i> polymetallic clusters.....	11
1.4 The background and research contents	13
References.....	14
Chapter II Synthesis, Structures and Properties of Chiral 3<i>d</i> Clusters	23
2.1 Single-crystal-to-single-crystal transformation of a chiral Mn ₃ cluster...24	
2.2 Synthesis, structure and magnetic properties of a chiral Mn ₁₂ cluster...30	
Conclusion.....	35
References.....	36
Chapter III Synthesis, Structures and Properties of Chiral 3<i>d</i>-4<i>f</i> Clusters	43
3.1 Synthesis, structures and magnetic properties of Ln ₃ Mn ₆ clusters.....44	
3.2 Stepwise assembly of chiral coordination polymers from Ln ₃ Mn ₆ clusters.....54	
Conclusion.....	65
References.....	66
Chapter IV Synthesis, Structures and Properties of Chiral 4<i>d</i>-4<i>f</i> Clusters	85
4.1 Manipulation over the symmetry of crystals consisting of S ₄ symmetric Ln ₆ Mo ₄ clusters....	86
4.2 Synthesis, structures and magnetocaloric effect of Ln ₁₂ Mo ₄ clusters...104	

Conclusion.....	111
References.....	112
Chapter V Summary and Outlook.....	137
Appendix.....	139
Acknowledgments.....	141

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

手性金属簇合物因结合了手性化合物和金属簇合物各自已有的性质,有可能同时呈现出光、电、磁、热和催化当中的两种及其以上的性质,是一类潜在的多功能材料。因此,合理地设计与合成这类具有多功能性质的化合物具有十分重要的意义。然而,目前文献中报道的手性金属簇合物并不多,其性质和应用还有待丰富和拓展。在此背景下,我们进行了以手性金属簇合物的合成、结构与性质研究为题的论文工作。在本论文中,我们探索了 $3d$ 、 $3d-4f$ 和 $4d-4f$ 三个系列的手性金属簇合物的合成与组装规律,解析了它们的单晶结构并主要研究了它们的磁学性质。主要内容如下:

一、手性 $3d$ 金属簇合物。以单一手性希夫碱 H_3L^1 为桥连配体,合成了具有 C_3 对称性的手性金属簇合物 Mn_3 (**1**), 并且通过单晶-单晶结构转变的方式得到了类似结构的手性金属簇合物 Mn_3 (**2**)。同时,利用单一手性希夫碱配体 H_3L^2 和非手性的第二配体(Hdhap),得到了具有 D_3 对称性的手性金属簇合物 Mn_{12} (**3**)。磁性研究表明,化合物 **2** 具有铁磁耦合作用,没有明显的磁各向异性;而化合物 **3** 整体上表现出反铁磁耦合作用,并表现出磁各向异性。

二、手性 $3d-4f$ 金属簇合物。首先,根据“金属配体法”策略,利用单一手性希夫碱配体 H_3L^1 桥连 Ln^{III} 离子和 Mn^{III} 离子,得到了同构的手性金属簇合物 Ln_3Mn_6 (**4-8**)。CD 光谱及质谱研究表明,这些手性 Ln_3Mn_6 簇合物在碱性溶液中具有稳定的稳定性。然后,采用分步自组装的办法,分别用异烟酸配体和甲酸钠将簇合物 **4**、**5** 和 **8** 连接成了具有 Kagome 拓扑结构的 2D 手性配位聚合物(**9-11**) 以及具有 *srs*- SiO_2 拓扑结构的 3D 手性配位聚合物(**12-14**), 实现了以手性 $3d-4f$ 金属簇合物为节点的配位聚合物的分步自组装。

三、手性 $4d-4f$ 金属簇合物。利用 $4d$ 金属酸根阴离子能同时与金属离子和有机配体(*rac*- H_3L^3)配位的特点,将其引入到高核稀土金属簇合物的合成中,得到

了两类结构新颖的 $4d-4f$ 金属簇合物： S_4 对称性的 Ln_6Mo_4 和 C_3 对称性的 $\text{Ln}_{12}\text{Mo}_4$ 。结构分析表明，通过改变有机胺阳离子的大小，可使非手性的 Ln_6Mo_4 阴离子簇结晶为中心晶体(15-17)，也可使之以外消旋聚集体形式结晶为手性晶体(18、19 和 20、21)。手性金属簇合物 $\text{Ln}_{12}\text{Mo}_4$ (22-24) 结晶为中心晶体，具有截角四面体的骨架结构。在这类结构中，单个的 MoO_4^{2-} 离子不仅可以作为配体用氧原子桥连 Ln^{III} 离子，而且能够作为金属中心以 Mo 原子和有机配体配位，是一个双功能结构单元。这一发现既丰富了 Mo 元素的配位化学，又为合成高核稀土金属簇合物提供了新的思路。值得一提的是，化合物 15 和 18 表现出单分子磁体行为；而化合物 17、19 和 22 则具有较大磁熵变化。

关键词：手性金属簇合物；金属簇合物；手性；结构调控；磁性

Abstract

Chiral polymetallic clusters are potential multifunctional materials that display optical, electrical, magnetic, thermal and catalytic properties and/or other synergetic effects, due to the integration of chirality and special properties of metal clusters. Thus, rational design and synthesis of chiral polymetallic clusters are of key importance for the application of the materials. However, not only a few of chiral polymetallic clusters have been explored so far, but also rational design and synthesis of chiral polymetallic clusters remain a great challenge. Accordingly, we focus our research on the rational design and synthesis of chiral polymetallic clusters and investigation on the magnetic properties of these clusters, resulting in three types of chiral polynuclear cluster, *viz.* $3d$, $3d-4f$ and $4d-4f$ metal clusters, as follows:

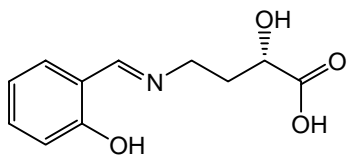
Firstly, a chiral C_3 -symmetric cluster of Mn_3 (**1**) was synthesized based on the enantiopure Schiff-base ligand (H_3L^1 , (*S,E*)-4-(2-hydroxybenzylideneamino)-2-hydroxybutanoic acid). And a similar chiral cluster of Mn_3 (**2**) was generated through a single-crystal-to-single-crystal (SCSC) transformation from Mn_3 (**1**). By the combination of an enantiopure Schiff-base ligand (H_3L^2 , (*S,E*)-4-(1-(3,5-dichloro-2-hydroxyphenyl)ethylideneamino)-2-hydroxybutanoic acid) and achiral co-ligand (Hdhap, 1-(3,5-dichloro-2-hydroxyphenyl)ethanone), a chiral cluster Mn_{12} (**3**) in D_3 symmetry was obtained. While **2** behaves ferromagnetic property without anisotropic, **3** shows antiferromagnetic behavior with obvious magnetic anisotropy.

Secondly, based on the concept of metalloligand, five isostructural enantiopure sandwich-type $Ln^{III}_3Mn^{III}_6$ clusters (**4-8**) were synthesized with enantiopure Schiff-base ligand H_3L^1 . Both circular dichroism (CD) spectra and electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) demonstrated the high stability of **4-8** in basic organic solution. By utilizing isonicotinate and sodium formate as linkers, three two-dimensional homochiral coordination polymers (**9-11**) with Kagome topology and three three-dimensional homochiral coordination polymers (**12-14**) with *srs*- SiO_2 topology were constructed in a stepwise assembly fashion from clusters **4**, **5** and **8**, respectively. Preliminary magnetic test indicates that the magnetic nature of the precursor was transformed into the final coordination polymers.

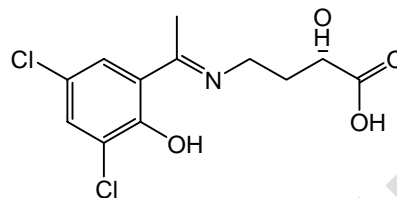
Finally, by taking the advantage of oxometalates, which can not only act as a ligand to coordinate to the metal centers, but also function as a metal centre to be coordinated by organic ligands, Two types of unprecedented $4d-4f$ clusters, *viz.* Ln_6Mo_4 and $\text{Ln}_{12}\text{Mo}_4$, were synthesized by the corporation of oxomolybdate and racemic Schiff-base ligand (H_3L^3 , (*E*)-2-((2,3-dihydroxypropylimino)methyl)phenol). The S_4 -symmetric anionic clusters of Ln_6Mo_4 can crystallize into both centrosymmetric crystal (**15-17**) and chiral crystals as conglomerate (**18-19** and **20-21**), only depending on the size of counter cations. This observation shows a special approach to chiral compounds from achiral resources. The C_3 -symmetric clusters of $\text{Ln}_{12}\text{Mo}_4$ (**22-24**) feature a truncated tetrahedron core $\{\text{Ln}_{12}\}$ capped by four MoO_4^{2-} anions. And it was firstly found that discrete tetrahedral MoO_4^{2-} anions can directly coordinate by organic ligands, and act as both a ligand and a metal centre in the formation of metal clusters. More significantly, while **15** and **18** are potential single-molecule magnet, **17**, **19** and **22** exhibit a large magnetocaloric effect. This work not only helps us to understand the coordination chemistry of the MoO_4^{2-} anion, but also provides new insights into the synthesis of high-nuclearity lanthanide-transition metal clusters with enhanced magnetic properties.

Keywords: cluster; chirality; polynuclear coordination complexes; structural manipulation; magnetism

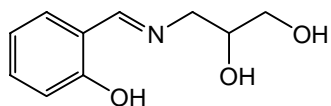
本论文所用的有机配体及缩写



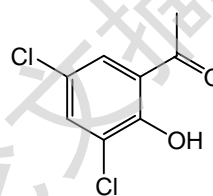
(*S,E*)-4-(2-hydroxybenzylideneamino)-
2-hydroxybutanoic acid
(H_3L^1)



(*S,E*)-4-(1-(3,5-dichloro-2-hydroxyphenyl)
ethylideneamino)-2-hydroxybutanoic acid
(H_3L^2)



(*E*)-2-((2,3-dihydroxypropylimino)methyl)phenol
(*rac*- H_3L^3)



1-(3,5-dichloro-2-hydroxyphenyl)ethanone
($Hdhap$)

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.

廈門大學博碩士論文摘要庫