

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520060153198

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

3d 金属配合物的组装、结构与磁性研究

Assembly, Structures, Magnetic Properties of 3d Complexes

柏 跃 玲

指导教师姓名: 陶 军 教 授

龙 腊 生 教 授

郑 兰 荪 院 士

Prof. Joel S Miller

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2009 年 11 月

论文答辩日期: 2009 年 11 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 11 月



Assembly, Structures, Magnetic Properties of 3d Complexes

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

By

Yue-Ling Bai

Supervised by

Prof. Jun Tao, La-Sheng Long, Lan-Sun Zheng & Joel S. Miller

Department of Chemistry

Xiamen University

November, 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（陶军 教授）课题(组)的研究成果，获得（陶军 教授）课题(组)经费或实验室的资助，在（陶军 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）：柏跃玲

2009年 11 月 25 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）：柏跃玲

2009年11月25日

目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
本论文所用的有机配体及缩写	V
测试方法与仪器	VI
第一章 绪 论	1
1.1 引言	1
1.2 分子基磁性材料的研究进展	2
1.3 配位聚合物的自组装和设计组装	13
1.4 本论文的选题背景及研究内容	21
参考文献	22
第二章 H₂Rppz-Mn^{III} 低维配合物的设计组装、结构与磁性	39
2.1 μ_3 -O中心的三核锰的自组装、结构和磁性	40
2.2 醋酸根桥连三核锰基元一维链的设计组装、结构和磁性	51
2.3 甲酸根/叠氮根桥连三核锰基元一维链的设计组装、结构和磁性	70
本章小结	83
参考文献	84
第三章 H₂Rppz-Cu^{II}或Co^{II/III} 配合物的自组装、结构与磁性	107
3.1 二十一核和十六核铜簇的自组装、结构和磁性	108
3.2 十八核金属环为基元的二维混合价钴配合物的自组装和结构	118
本章小结	124
参考文献	124
第四章 五核金属簇为基元的三维配合物的设计组装、结构与磁性	135
本章小结	148
参考文献	148
第五章 NiAs 型混合价铁的自旋交叉配合物的自组装、结构与磁性	155
本章小结	163
参考文献	164

第六章 磁有序的 Fe-CN 配合物的设计组装与磁性	173
本章小结.....	187
参考文献.....	187
第七章 总结和展望	191
附录：在学期间发表的论文	194
致谢	195

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 Related Abbreviations	V
Measurements and Instruments	VI
Chapter I Introduction	1
1.1 Preface.....	1
1.2 Progress of research on molecule-based magnetic materials.....	2
1.3 Self-assembly and designed assembly of coordination polymer.....	13
1.4 The background and research contents.....	21
Reference.....	22
Chapter II Designed Assembly, Structures and Magnetic Properties of Low-dimensional H₂Rppz-Mn^{III} Complexes	39
2.1 Self-assembly, structures and magnetic properties of μ_3 -O center trinuclear Mn ^{III} complexes.....	40
2.2 Designed assembly, structures and magnetic properties of 1D chains based on Mn ^{III} ₃ O units connected by acetate bridges.....	51
2.3 Designed assembly, structures and magnetic properties of 1D chains based on Mn ^{III} ₃ O unites connected by formate/azide bridges.....	70
Conclusion.....	83
References.....	84
Chapter III Self-assembly, Structures and Magnetic Properties of H₂Rppz-Cu^{II} or Co^{II/III} Complexes	107
3.1 Self-assembly, structures and magnetic properties of Cu ₂₁ and Cu ₁₆ Clusters.....	108
3.2 Self-assembly and structures of 2D mixed-valence cobalt complexes based on 18-member metal-cycle units.....	118
Conclusion.....	124
References.....	124
Chapter IV Designed Assembly, Structures and Magnetic Properties of 3D Complexes Based on Pentanuclear Clusters	135
Conclusion.....	148
References.....	148

Chapter V Self-assembly, Structure and Magnetic Properties of A Mixed-Valence Iron Spin-Crossover Complex With NiAs Topology	155
Conclusion.....	163
References.....	164
Chapter VI Synthesis and Magnetic Properties of Magnetic Ordering Fe-CN Complexes	173
Conclusion.....	187
References.....	187
Chapter VII Summary and Outlook	191
Appendix	194
Acknowledgements	195

摘 要

金属功能配合物被誉为无机、有机杂化材料和复合材料的粘结剂，设计组装具有预定结构乃至预期功能的金属配合物，进而获得所需的分子基材料仍然是当今合成与材料化学领域里最富有意义的研究课题之一。这不仅是因为它们通常拥有迷人的拓扑结构，更是因为它们通常还表现出奇特的光、电、磁、催化和吸附等具有潜在应用的性能。

本文主要探讨自组装和设计组装具有不同结构和性质的功能及复合功能的单链磁体、一维铁磁性链、多核金属簇及多维配位聚合物，并对它们相关的磁学性质进行了表征和研究。此外，还引入量子化学的知识，从配合物的结构模型入手，结合配合物的磁性测试结果，初步探讨了配合物结构与性能的关系及规律。内容如下：

第一章为前言，较系统地介绍了分子基磁性材料的研究进展及多功能配位聚合物的自组装和设计组装，提出了相关的科学问题，并探讨了本课题的选题背景及研究进展。

第二章，首先设计合成了三个苯酚吡唑类有机化合物(H_2Rppz , $R = H, Me, Cl$)，以此系列化合物为构筑基元与 Mn^{II} 离子进行分子自组装，得到了五个(1-5)以 μ_3-O^2 为中心的近似平面的三核锰以及十二个(6-17)以此三核锰为次级结构单元，通过不同的阴离子桥(OAc^- , $HCOO^-$, N_3^-)在不同的反应溶剂甲醇或乙醇中将此三核锰分子单元组装成具有不同磁学性质的一维链，而一维链18并没有像其它的化合物那样以三核锰为构筑单元，而是以单个的锰离子为构筑基元。对所有化合物进行了磁性测试及理论计算，初步探讨了磁性和结构的关系。另外，通过对比简单的讨论了不同的阴离子桥或溶剂对这些一维链结构与磁性的影响。

第三章，描述的是 H_2Rppz 和 Cu^{II} 离子通过自组装的方式得到了两个结构新颖的高核铜簇 Cu_{21} (19)和 Cu_{16} (20)，并采用Quantum Monte Carlo的方法对两个铜簇的磁性测试结果进行了理论计算与拟合。另外， H_2Rppz 和 Co^{II} 离子也通过自组装的方式反应得到了21和22两个以十八元金属“心”形环为构筑基元的2D配位聚合物。

第四章，描述的是首先通过自组装的方式合成得到了两个五核四面体形金属簇23和24，然后根据交错合成法和SBUs的概念选择合适的有机桥 $TCNQ^-$ 与此五核金属簇进行组装，成功得到了两个具有金钢石型拓扑结构的三维双重穿插聚合

物**25**和**26**,并通过质谱实验证实了五核金属簇在被组装前在溶液中依然可以保持其结构不变。另外,对组装前和组装后的化合物的磁性进行了实验上和理论上的对比研究。

第五章,描述的是通过自组装的方式合成得到了一个具有NiAs型拓扑结构的混合价铁的配位聚合物**27**,该聚合物表现出了自旋交叉的性质。通过对其不同温度的穆斯堡尔谱、电子云密度和不同压力下的磁化率测试研究证实了其自旋交叉性质的存在,另外,研究发现该配合物还表现出了热滞现象与压力之间的非线性关系。

第六章,描述的是Fe^{II}与系列含CN基有机物在无水无氧的条件下通过自组装的方式得到了六个磁有序的化合物**28-33**,而且由于CN基有机物结构和位阻的不同,这六个化合物磁有序的温度也不同,有的高达102°C,而有的则低至6.5°C。

第七章,本论文的总结和展望。

关键词: 单链磁体; 簇合物; 次级结构单元; 自旋交叉; 磁性拟合

Abstract

Functional coordination complexes are well reputed as the bond between organic-inorganic materials and composite materials. How to design and synthesize of metal-based coordination polymers with the predicted molecular structures and the properties, and then further get the molecular-based materials based on them is still one of the most important subjects in current synthesis and material chemistry due to their intriguing topological structures and unique luminescent, electronic, magnetic, catalytic and adsorbent properties.

The aim of this work is to investigate how to self-assembly and designed assembly some functional coordination complexes with different structures and the desired properties, such as single-chain magnets, clusters and multidimensional polymers. Moreover, according to magnetic measurement results and structural models, some simple discussions about the relationship between structures and magnetism are carried on based on the quantum chemistry. The dissertation is divided into seven chapters:

In chapter one, the basic content of molecular-based materials, especially molecular-based magnetic materials, and self-assembly and designed assembly of some multifunctional coordination polymers, were concisely introduced. In addition, the research background and the related results of this dissertation were discussed.

In chapter two, five trinuclear manganese complexes (**1-5**) featuring the nearly planar $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}]$ triangular structure and other twelve 1D chains (**6-12**) based on the $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}]$ triangular units connected by different anion bridges were synthesized and characterized. However, chain **18** does not based on the $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}]$, but based on single Mn^{III} ion. Here, Magnetic studies were performed on all compounds and the magnetic data were reproduced through an isosceles triangle (J_1, J_2). The relationship between structures and magnetism were discussed based on magnetic results and theoretical model. Furthermore, the effect of different anion bridges or solvents on the structure and magnetism were discussed simply.

In chapter three, two high nuclear copper clusters, tricornic Cu_{21} (**19**) and cycle Cu_{16} (**20**) were synthesized and characterized and quantum Monte Carlo study (QMC) was carried out based on the ALPS (Algorithms and Libraries for Physical Simulations) project in order to simulate the magnetic behavior of these two copper clusters. In addition, two 2D cobalt polymers (**21-22**) based on the 18-members

“heart” cycle were also synthesized and characterized.

In chapter four, first, two pentanuclear tetrahedral clusters (**23-24**) were synthesized and characterized, and then according to the concepts of the SBUs and designed assembly, we selected TCNQ⁻ as the organic linkers to realize step-by-step assembly and got two 2-fold interpenetrated diamond networks (**25-26**) successfully. The results of the mass spectrum experiments indicated the tetrahedral structures are still stable before assembling into 3D frameworks in solution. Moreover, Magnetic data and the fitted results based on tetrahedral model are consistent.

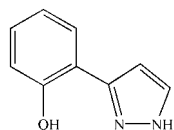
In chapter five, a three-dimensional mixed-valence iron complex **27** with NiAs-type topology showed spin-crossover behavior was characterized via variable temperature crystal structures, temperature-difference map, Mössbauer spectra and magnetic susceptibilities, moreover, the pressure effects on the transition behavior were also studied and a nonlinear hysteretic behavior of $T_c(P)$ vs P was observed in this compound.

In chapter six, six magnetic ordering complexes $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^-)(\text{NCR})_x[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ ($\text{L} = \text{TCNQ}, \text{TCNQF}_4, \text{HCBd}, \text{DDQ}; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) (**28-33**) were synthesized in a drybox. Magnetic results show their ordering temperatures are different, some higher than 102°C, and some lower than 6.5°C.

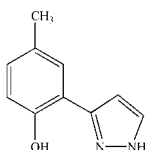
In chapter seven, summary and outlook.

Keywords: Single-Chain Magnets (SCMs); Clusters; Second Building Units (SBUs); Spin-Crossover; Magnetic Simulations.

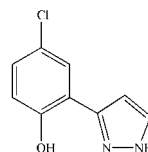
本论文所用的有机配体及缩写



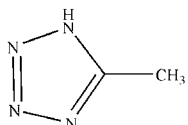
2-(1H-Pyrazol-3-yl)phenol (H₂ppz)



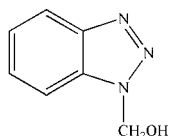
4-Methyl-2-(1H-Pyrazol-3-yl)phenol (H₂Meppz)



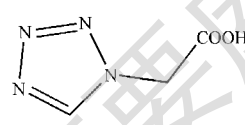
4-Chloro-2-(1H-Pyrazol-3-yl)phenol (H₂Clppz)



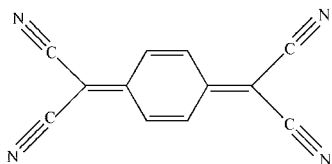
5-Methyl-1,2,3,4-Tetrazole (Hmt)



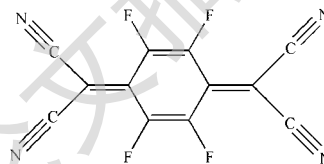
1H-Benzotriazole-1-methanol (Hbtzm)



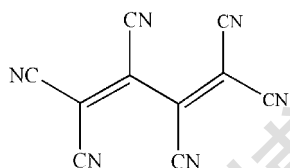
1H-1,2,3,4-Tetrazole-1-acetic acid (Htza)



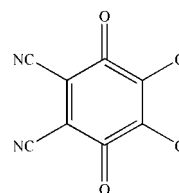
7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ)



perfluoro-7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQF₄)



1,1,2,3,4,4-hexacyanobutenediide (HCBD)



2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (DDQ)

测试方法和仪器

1 元素分析

C、H、N的含量分析是用CE instruments EA1110元素分析仪。

2 红外光谱

红外光谱是在 Nicolet AVATAR FT-IR 360 或Bruker Tensor 37红外光谱仪上测试。波数范围为 $4000-400\text{cm}^{-1}$ ，样品采用KBr压片。

3 热稳定性分析

样品的测试是在SDT Q600或TA Instruments TA-MS 2050型热重分析仪上进行的，参照样：空白，保护气体： N_2 。

4 单晶结构分析

晶体的 X 射线衍射数据采用Bruker Smart CCD衍射仪和Oxford diffraction衍射仪测定，用石墨单色器单色化的 $\text{Mo-K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)或 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)作为入射光源，结构解析和精修都是用SHELXTL-97程序完成。

5 磁性分析

磁性测试采用Quantum Design MPMS-XL5 SQUID和Quantum Design PPMS-9 ac/dc 磁测量仪完成。

6 质谱分析

采用德国 Bruker 公司，Bruker-Esquire HCT，电离源采用电喷雾电离(ESI)。

7 Mössbauer 分析

采用Oxford MS-500型Mössbauer谱仪，以 ^{57}Fe 核六线谱作为谱仪的速度标定，辐射源为 ^{57}Co 。

8 粉末衍射(XRD)分析

粉末衍射采用Rigaku 1GC2 型号的Miniflex 或 θ -2 θ Bruker AXS D8 衍射仪完成， $\text{Cu-K}\alpha$ 射线($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)作为入射光源。而高分辨结构解析的粉末衍射是在美国Brookhaven国家实验室的Beam Line X3B1仪器上完成的。

第一章 绪论

1.1 引言

配位化学自创立以来,始终处于无机化学的研究前沿。它不仅与有机化学、物理化学和分析化学等其它学科相互交叉、融合,而且还不断向生命科学、材料科学及环境科学等领域延伸和渗透,可以说它已成为一门研究具有广义配位作用的多层次的交叉学科,并沿着广度、深度和应用三个方向飞速发展^[1-7]。近二、三十年来,配位化学的研究热点主要集中在以开发具有新颖的光学、电学和磁学以及多功能性质的分子基材料为主要目的功能配位化学^[8-12]和以揭示金属离子在生命体系中的功能与作用为主要研究内容的生物无机化学。而以分子为基础的,通过分子剪裁实现分子设计和分子组装的金属功能配合物,在分子与离子交换、吸附与选择性催化、光电子与磁性材料等多方面具有潜在的应用价值。随着以电子、信息、新能源、生物以及新材料等为代表的高新技术日益发展,具有特殊物理、化学和生物学功能的这类配合物更是得到蓬勃的发展。而十多年来,超分子化学和配位聚合物的晶体工程发展十分迅速,它们为化学科学提供了新的观念、方法和道路,也使得自组装和定向设计组装具有预定结构的分子建筑乃至预期功能的金属配合物以及分子基材料成为可能^[13-21]。

分子基材料(molecular-based materials)是以分子为基础,由分子单元组装而成的,在电子、离子或光子的作用下能完成特定功能的化学体系。与构成传统无机材料的零维原子或离子不同,当分子聚集成固体时,它们的排列次序及组合的方式,对体系的功能有着重大影响。单个的分子只能表现由多种原子组成的一定分子结构的性能,而由众多分子以一定方式形成聚集体,即分子基材料,则能够通过分子的排列和相互作用表现出特殊的光、电、磁等物理及化学性能。分子基材料作为一种新型的软材料,其最吸引人的地方就在于可以通过选择适当的分子及不同的组装方式来制备具有特定功能的宏观物质。目前它的主要研究领域包括:分子基磁性材料、类分子筛材料、非线性光学材料、半导体和光导体材料、超导体和导电高聚物乃至分子器件等。其中,金属功能配合物由于兼具无机化合物和有机化合物的特性,以及其组成的复杂性、金属和配体种类的多样性、配位环境的可调性,使之成为分子基材料中最具潜在应用前景的一类体系,而同时金属配合物型的磁体也是分子基磁性材料中的一个重要分支。

1.2 分子基磁性材料

近年来,在材料科学和生命科学的推动下,以开壳层分子(含有未成对电子的分子)及开壳层分子聚集体的磁性质为研究内容的边缘学科—分子磁学进入了一个快速发展的新时期,成为跨越物理、化学、材料科学和生命科学等诸多学科的最为活跃的前沿研究领域之一。其实,磁学本身并不是一个新的研究领域,它是物理学中较为古老的主要分支学科之一。物理磁学的研究对象主要是合金与金属氧化物等非分子化合物的宏观磁性,而分子磁学是处于物理磁学与化学之间的交叉领域,它的主要研究对象是开壳层分子化合物,开壳层分子中至少含有一种自旋载体(含未成对电子的顺磁金属离子或自由基),如大多数过渡金属配合物、有机自由基化合物等。因此,分子磁学的基本内容就是研究这些开壳层分子体系的磁行为,包括分子的微观磁性及分子聚集体的宏观磁性等^[22]。

随着对分子磁学的研究以及材料科学的发展,分子基磁性材料(molecule-based magnetic materials)作为一种新型的软材料,受到越来越广泛的关注,成为科学家们非常重视的新兴研究领域。分子基磁性材料,也被称为分子磁性材料,是指由分子组装而成,在临界温度(T_c)下具有自发磁化作用的化合物,它的出现使从前只能在特殊条件下才能得到的功能材料有可能通过溶液化学来得到^[23]。1967年,Wickman发现了第一个分子基磁体^[24],但直到1986年Miller等人才将二茂铁衍生物 $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2]$ (Cp^* 为五甲基环戊二稀)与四氰基乙烯自由基(TCNE)经电荷转移合成了第一个分子铁磁体 $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)][\text{TCNE}]$ ^[25]。从此,分子基磁体才引起人们的广泛关注,并由此揭开了对分子基磁性材料研究的序幕。

传统的合金或氧化物磁体以单原子或离子为基体,磁性来自于化学键传递的磁相互作用,其制备采用冶金学或其他物理方法;而分子基磁体以分子或离子为构件,临界温度下三维磁有序化的动力来源于分子间的磁耦合相互作用,其制备通常采用常规的有机或无机化学合成方法。相对固体材料来说,分子基磁体中没有伸展的离子键、共价键和金属键,因而较易得到化合物的单晶,有利于进行结构性能关系的研究及对磁性机制的理论研究。分子磁体作为高度有序的分子体系还具有许多传统磁体无法比拟的优点,它具有结构多样性,易于用化学方法对分子进行修饰和剪裁而改变其磁性;磁性能多样性;可以将磁性和其他如机械、光、电等特性相结合;可以用常温或低温的方法进行合成;易于加工成形,可以

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