中文摘要

近年来,由于对具有特定功能的分子基材料的开发,化学家们对配位化合物的 研究热情与日俱增。由于性质是由固体本身晶格堆积及空间对称性决定的,这就使得 对功能性配位化合物结构、性质以及两者之间的相关性的研究成为配位化学的一个热 点。配合物的结构受很多因素的影响,如配体的结构与性质、金属离子的配位需求和 特性、阴离子的几何构型及性质、溶剂、金属离子与配体的配比以及辅助配体等。通 过改变这些影响因素,有可能得到形态各异的化合物结构类型。

本文采用多吡啶基、羧基配体以及原子簇单体化合物与金属酸盐分别采用常规 溶液法、水热法、固相法合成了不同系列的多核过渡金属配合物、配位聚合物、原子 簇聚合物和超分子聚合物。文章分为四个部分分别对这四个系列化合物的合成、晶体 结构以及磁性质、三阶非线性光学性质进行了描述。(本文中所用到的配体列于下图)

一、 合成了配体 N,N'-双-(1,3,4-噻二唑)-2,6-吡啶基双甲酰胺(btapca),当用它与镧系 金属盐反应时,得到了八核的椭球状化合物 1-2,在此反应过程中,由于镧系金属 离子的存在,配体由 btapca 转变为 tbzcapc; 平行反应在配体 btapca 与过渡系金属 离子之间进行,分别得到了具有 3-6 个金属中心的多核过渡金属配合物 3-8,与上 述反应不同,配体 btapca 在反应过程中没有发生变化。

合成了配体 N,N'-双吡啶-2-吡啶基-2,6-双甲酰胺 (H₂pdcap),用它与 d¹⁰ 电子构型的金属离子反应分别得到了十核金属簇化合物 9、四核 Zn(II)化合物 10 和双核的 Hg(II)化合物 11。

在这些多核过渡金属配合物中, 化合物 1-2、9-11 表现出较好的三阶非线性光 学性质, 化合物 6-8 则分别具有不同的磁耦合效应。

二、 首先,采用水热合成法利用羧酸类配体与金属盐反应得到了一维、二维的配位 聚合物 12-15、四核 Zn(II)化合物 16 和双核的 Cu(II)化合物 17. 其中,14、15 为 混合配体的聚合物;17 是在配体 btapca 与 Cu(Ac)₂ 反应时高温高压条件下,btapca 转变成 dapc 而得到的。对于具有顺磁金属离子的聚合物 12,它表现出常规的反 铁磁耦合效应。

其次,使用溶液法得到了一些由双吡啶基配体构筑成的聚合物 18-24,其中 聚合物 18-21 在 DMF 溶液中具有较强的三阶非线性折射效应。

另外,还意外地得到了通过 SO4²⁻ 连接而成的金属盐配位聚合物 25-26,均显示出新颖的结构类型。

三、 采用固相法合成得到了原子簇聚合物 27-29,聚合物 27-28 具有新颖的二维结构,29 具有一维链状结构。三者在 DMF 溶液中均表现出较强的三阶非线性折射效应,三阶非线性折射系数 n₂分别为-5.02× 10⁻¹⁷ m² W⁻¹、1.20×10⁻¹⁶ m² W⁻¹和 4.34×10⁻¹⁷m²W⁻¹,超极化率y 分别是 3.39×10⁻²⁸、1.02×10⁻²⁶ esu 和 3.24×10⁻²⁷esu.

四、 于室温下,采用溶液法得到了超分子聚合物 30,它具有氢键连接的三维的笼状 超分子结构,用 Z-扫描法对该化合物的 DMF 溶液进行三阶非线性光学性质测定, 结果表明化合物 30 显示出较好的三阶非线性自散焦现象,三阶非线性折射系数 *n*₂是-2.95×10⁻¹⁷ m²w⁻¹, 三阶非线性极化率χ⁽³⁾是 1.06×10⁻¹⁰ esu.



(N,N'-bis-(1,3,4-thio-biazole)-2,6-pyridyldicarboxamide) (btapca)









N-{4'-[(pyridin-3-ylcarbonyl)amino]-1,1'-biphenyl-4-yl}nicotinamide (pabna)



btapca

6-(1,2,4-oxadiazol-5-yl)pyridine-2-carboxylate

(dapc)

本文中所用到的配体

Abstract

The chemistry of novel metal-organic hybrid coordination polymers has been the subject of intensively researched area in recent years, due to their interesting topologies and unexpected properties for potential applications. Recent advances in this field have led to many ordered coordination networks formed through the deliberate selection of functionalized organic ligands and coordination geometries of transition metal ions. And many of them are regarded as promising materials for applications in catalysis, separation, gas storage, and molecular recognition.

In this manuscript, we use poly-pyridyl and carboxylate based ligands to synthesized four series of supramolecular complexes by different synthetic methods, they are polynuclear metal complexes, coordination polymers, cluster polymers and supramolecular complexes, respectively. And we further studied their magnetic and third order nonlinear optical (NLO) properties.

In Chapter II, the ligand N,N'-bis-(1,3,4-thio-biazole)-2,6-pyridyldicarboxamide (btapca) has been synthesized and its coordination properties toward La(III) and Ce(III) in the presence of air have been investigated. The complexes $[Ln_8(tbzcapc)_{12}(H_2O)_{24}]\cdot 6(DMF)$ (Ln = La 1, Ce 2; tbzcapc = 6-[2-N-(1,3,4-thiabiazole)carboxamido]-2-pyridylcarboxylic) show octameric ellipsoid structure. We found the starting ligand btapca had been altered into tbzcapc during the formation process of $[Ln_8(tbzcapc)_{12}(H_2O)_{24}]\cdot 6(DMF)$. The NLO

properties of complexes 1 and 2 were investigated *via Z*-scan techniques. It is interesting that the two isostructural complexes show completely different NLO properties. Complex 1 shows NLO refractive effects without absorption. While complex 2 possesses NLO absorptive behavior without refraction.

reactions of different transition The metals with multidentate ligand N,N'-bis(-1,3,4-thiobiazole)-2,6-pyridyldicarboxamide (btapca) afford six new polynuclear complexes: hexanuclear complexes $\{[Zn_6(O)_2(btapca)_4] \cdot 3(DMF) \cdot 2(H_2O)\} = 3$ and $\{[Zn_6(O)_2(btapca)_4] \cdot (DMF) \cdot (MeOH) \cdot (H_2O)\}$ 4, pentanuclear complexes $\{[Zn_5(OH)_2(btapca)_4] \cdot 4(DMF) \cdot (H_2O)\}$ 5, $\{[Co_5(OH)_2(btapca)_4] \cdot 4(DMF) \cdot (MeOH) \cdot (H_2O)\}$ 6 and $\{[Ni_5(OH)_2(btapca)_4] \cdot 4(DMF) \cdot (MeOH)\}7,$ and trinuclear complex {[Fe₃(OH)(btapca)₃]·2(DMF)·2(MeOH)} 8. A dominant characteristic of these polynuclear complexes is that there are μ_3 - or μ_4 -oxygen atoms in the metal polyhedrons. The hexanuclear complexes 3 and 4 show similar octahedral features based on zinc centers. The five metal centers in complexes 5, 6 and 7 arrange in two triangles having one common vertex. While, as for complex 8, three iron(II, III) atoms form a plane with a μ_3 -OH⁻ in the center. We also report the magnetic properties of complexes 6, 7 and 8. Complex 6 exhibits intramolecular antiferromagnetic exchange, while the analogous complex 7 is dominated by

very strong intramolecular ferromagnetic coupling. The trinuclear complex $[Fe_3(OH)(btapca)_4]$ 8 shows comparable weak antiferromagnetic coupling.

The ligand 2,6-(2-pyridyl) dicarboxamido-pyridine (pdcap) has been synthesized and its coordination properties toward Ag, Zn and Hg in the presence of air have been investigated. The structure of $[Ag_{10}(pdcap)_4] \cdot 5H_2O$ (9) was proven to assume columniform fashion. $[Zn_4O(pdcap)_3] \cdot 6H_2O$ (10) consists of three pdcap ligands and four zinc atoms sharing a single oxygen center. In $[Hg_2(pdcap)_2]$ (11), the two pdcap ligands helically go around the mercury centers with the length of double helix of 3.157Å. Multiple competing molecular interactions (metal-ligand, π -stacking and metal-metal) give rise to a range of different molecular architectures. Moreover, we find cluster 9 exhibit very large NLO absorptive and refractive effects, and clusters 10 and 11 only show strong refractive properties. The values are better than the reported cluster compounds.

In the Chapter III, a series of metal carboxylate complexes have been synthesized by treating N,N-dipyridin-2-ylpyridine-2,6-dicarboxamide (H₂pdcap), pyridine-2,5-dicarboxylate acid (2,5-H₂pda), and phenanthroline (phen) with metal salts under hydrothermal conditions. Carboxylate groups as building blocks are used to link adjacent metal centers forming 1D coordination polymeric chains [Mn₂(2,6-pda)₂(H₂O)₃]_∞ (12) (2,6-pda = pyridine-2,6-dicarboxylate), 2D sheet [Pb(2,6-pda)]_∞ (13), the 2D hybrid porous coordination polymer [Cd(phen)(2,5-pda)]_∞ (14), 1D hybrid zigzag chains

 $\{[Zn(phen)(2,5-pda)] \cdot H_2O\}_{\infty}$ (15), tetranuclear metallamacrocyclic complex $\{[Zn(2,5-pda)(H_2O)_2][Zn(2,5-pda)(H_2O)_3]\}_2$ (16) and dinuclear complex $[Cu(dapc)(H_2O)](17)$. Their thermal properties were studied through TG-DT analyses. The magnetic measurement on polymer 12 reveals that there exists typical antiferromagnetic exchange between Mn centers with $-J = 0.2 \text{ cm}^{-1}$.

We determined the third-order nonlinear optical (NLO) properties of coordination polymers $[Mn(SO_4)(4,4'-bpy)(H_2O)_2]_n$ (18), $[Mn(N_3)_2(4,4'-bpy)]_n$ (19), $[\{Mn(NCS)_2(4,4'-bpy)(H_2O)_2\}(4,4'-bpy)]_n$ (20) and $[Mn(N_3)_2(bbp)_2]$ (21) by Z-scan technique. Polymers 18 and 19 show strong self-defocusing effects. Their third-order NLO susceptibility $\chi^{(3)}$ are 5.0×10^{-12} esu in a 4×10^{-4} g·cm⁻³ DMF solution for 18 and 1.2×10^{-11} esu in a 1.6×10^{-3} g·cm⁻³ DMF solution for 19, respectively. These data are comparable to those of cluster polymers. Polymer 20 exhibits weaker self-defocusing behavior than polymer 18 and 19. Polymer 21 shows self-focusing effect, with $\chi^{(3)}$ of 4.78×10^{-12} esu. The crystal structure of polymer 18 shows that the compound exhibits three-dimensional (3-D) layered structure. Every layer is formed in the *ac* plane by connecting Mn centers via bridging by ligands to generate parallel -Mn-bpy-Mn- chains, whereas between adjacent layers the -Mn-bpy-Mn- chains have an angle of 45° . -Mn-bpy-Mn- chains in different layers are joined by zigzag -Mn-SO₄²⁻ -Mn- SO₄²⁻ - chains leading to the 3-D framework.

Polymer 22-24 all show linear structures.

Two new polymeric metal complexes based on sulfate ions and metal atoms are synthesized under the gentle conditions. In the two complexes, sulfate ions act as bridging ligands in μ_3 - and μ_4 -SO₄² fashions simultaneously. This feature is very rare. Complex 25 [Mn(SO₄)(DMF)(H₂O)]_∞ has a two-dimension structure, and every sheet is single layered. Complex 26 [Cd₂(SO₄)₂(DMF)(H₂O)₄]_∞ also exhibits a two-dimension construction, but possesses double-layer sheets. Besides SO₄ anions, DMF molecules as terminal ligands coordinate to metal centers in both complexes, arranging on two sides of every polymeric sheet. Furthermore, two pseudo-three-dimension frameworks can be seen, which are supported by hydrogen bonding between adjacent sheets.

In Chapter IV, two novel cluster polymers {[NMe₄]₂[MoOS₃Cu₃(μ_2 -I)₃]}_n 27, {[NMe₄]₂[WOS₃Cu₃(μ_2 -I)₃]}_n 28 and {[NEt₄][Ag₂I₃]}_n (29) have been prepared. Bithiometalates MO₂S₂²⁻ (M = Mo,W), CuI, Me₄NBr and 4,4'-trimethylene-dipyridine(tdp) reacted in solid state under low-heating temperature resulting in these two clusters. X-ray diffraction analysis reveals that polymers 27 and 28 have the same two-dimensional network structures, which are formed from nest-shaped units along crystallographic b and c directions. I atoms take on a μ_2 -fashion in bridging all the units. Polymers 29 shows a linear structure, which is also linked through I atoms. Their third-order non-linear optical (NLO) properties were determined by Z-scan techniques. Both compounds possess very strong NLO refractive effect with n_2 value of -5.02×10^{-17} m² W⁻¹ for 27 and 1.20 ×10⁻¹⁶ m² W⁻¹ for 28,

respectively. Different from routine work, there is an alternation from cluster polymer 27 to 28 in their optical properties: 27 shows self-defocusing behavior, while 28 gives self-focusing effect. Effective third-order NLO susceptibilities $\chi^{(3)}$ were calculated to be 4.90 $\times 10^{-11}$ esu 27 and 1.48×10^{-9} esu 28. The corresponding hyperpolarizabilities γ are 3.39 $\times 10^{-28}$ and 1.02×10^{-26} esu, respectively. Polymer 29 shows a very strong self-focusing behavior with efficient third-order NLO susceptibility $\chi^{(3)}$ of 6.0×10^{-11} esu.

In Chapter V, inorganic-organic supramolecular compound $[Fe(NCS)_6][(Hbpy)(H_2bpy)(bpy)]$ (30) exhibits three-dimensional solid state structure constituted by hydrogen bonds N···H-N and S···H-C. $[Fe(NCS)_6]^{3-}$ groups form tetragonal prisms with the dimensions of 10.3×10.8 Å, the bpy units occupy these prisms. Crystal data: monoclinic, space group cc, a = 22.382(5)Å, b = 12.837(3)Å, c = 15.856(3)Å, $\beta = 113.48(3)^{\circ}$, Z = 4, R = 0.0508. The compound in DMF solution has very strong third-order non-linear optical behavior with refractive index n₂ of -2.95×10⁻¹⁷m²w⁻¹ and third-order non-linear optical susceptibility $\chi^{(3)}$ of 1.06×10^{-10} esu.

分子基功能性配合物材料:配位化学及其光学、 磁性质的研究

第一章 前 言

1-1 超分子化学概述

超分子化学的概念和术语是在 1978 年[1]引入的,其定义的表述是: 正如基于共 价键存在着分子化学领域,基于分子有序体和分子间价键而存在着超分子化学。然而 对超分子作全面概述的则是 J.-M. Lehn 于 1987 年提出,[2] 超分子化学(Supramolecular Chemistry)即"超越分子范畴的化学"是研究分子间相互作用缔合而形成复杂有序且 具有特定功能的分子聚集体的科学,这种分子聚集体简称超分子。





图1 从分子化学到超分子化学:分子、超分子、分子和超分子器件

"确定"(Fixation)、识别(recognition)和配位(coordination),构成了超分子化学的基础。超分子物种具有非常确定的结构、构象、化学热力学、动力学和分子动力学性质。不同类型的相互作用力代表了不同程度的强度、取向、以及对距离和角度的依赖性。这些作用力包括金属离子配位键、静电引力、氢键、范德华相互作用和给体-受体相互作用等。超分子化合物中的组分被命名为受体和底物

超分子化学是一门高度交叉的学科,超分子物种具有比分子本身复杂得多的化学、 物理和生物学特征,并通过分子间(非共价)键合作用聚集、组织在一起的。这个相 对年轻的领域已被定义和概念化成一个结构严谨的体系,其基础涉及到有机化学及构 造分子的合成线路、配位化学及金属离子-配体复合物、物理化学及对相互作用力的 实验和理论研究、生物化学及一切起源于底物缔合和识别的生物进过程、材料科学及

- 6

固体的机械性质。出于化学、生物学和物理的交汇点的超分子化学研究可从多种学科中汲取营养,因而具有广阔的发展前景是它的主要特点。超分子化学与凝聚态物理有 渊源关系,并在大分子有序体生物学的基础上扩展,现已发展成了超分子科学。因此, 超分子化学作为包含物理和生物现象的化学学科的前沿领域,已得到快速发展,为化 学学科的发展开辟了新天地。新现象、新理论、新概念、新方法以及新的合成策略不 断涌现[3-4]。

1-2 自组装过程

自组装是指通过一些或许多组分的自发连接而朝空间限制的方向发展,形成在分子、共价键或超分子、非共价键层次上分立或连续的实体的过程。无机的自组装包括 由有机配体和金属离子自发形成的结构确定的金属-超分子结构。金属离子一方面像 结合剂一样把配体结合在一起;另一方面,又作为中心把配体定位在方位上。在自发 过程中,充分利用了两类组分的结构和配位性质,另外,根据它们的性质还利用了它 们的氧化-还原性、光化学性和化学功能性等性质。从多重亚单元出发,为了用控制 的方式得到特定的结构,其重点在于设计配体和选择金属离子,以从多重亚单元产生 按被控方式而确定的结构。金属离子作为超分子体系的组分和自组装的桥梁,它提供 (1)一套配位几何构型;(2)从弱到非常强的某个范围的结合强度,及从不稳定到 惰性的某个范围的形成和解离动力学;(3)多种光化学的、电化学的和反应的性质; 另外,它们允许超分子结构可逆的组装-反组装,表现为相互作用为点可以转变。随 着对自组装过程指导能力的增长,通过自组装已得到许多多核金属簇合物,它们具有 多样的几何构型,这对生物无机或材料科学具重要的意义。另外,自组装还广泛应用 于有机超分子结构、自我识别、超分子合成、辅助作用及复制、纳米化学等。

1-3 超分子化学中的配位化学

作为化学前沿领域之一的超分子结构化学,如配位聚合物、金属超分子等都是当 今国际上非常热门的课题。其中配位聚合物以金属与配体互相作用构造一维、二维、 三维具有丰富拓扑结构和复杂镶嵌程度的新颖结构为特点,为合成具有特定光、电、 磁以及主客体识别、能量、信息存储、传输及其催化等物理、化学性质的有序固体材 料提供理论依据。金属超分子以各种超分子作用力构造一定结构的金属配合物大分 子,如环状、簇状、穴状、螺旋状、蜂窝状、类石英状以及轮烷、索烷、分子结等新 型结构为特点,为超分子器件、超分子催化、超分子分离、传输试剂、分子发动机、 分子开关、光电探针等的设计提供新思路[5-7]。

配位化学是在无机化学基础上发展起来的一门交叉学科。自从 Werner 创立配位化 学至今 100 多年以来,随着现代测试技术的发展及量子力学理论技术的应用,现代配 位化学以惊人的速度得到了迅猛发展,成为化学、物理学、生命科学、材料科学、信 息科学等多种学科的研究热点。它不仅与化学的其他分支,如有机化学、物理化学、 分析化学等,相互交叉、综合,而且不断向其他学科如物理学、材料科学及生命科学 等延伸和渗透,形成了许多富有生命力的崭新的边缘学科领域[8-13]。

1-3.1 配位聚合物的概念

配位聚合物是有机配体与金属离子以配位键方式结合而成的一维、二维或三维 结构的聚合物或零维的寡聚物。作为超分子化学的一个分支,它综合了有机化学和配 位化学的特点,是无机、有机、固态、材料化学的交叉科学。

利用配位键组装、构筑超分子结构是配位聚合物形成的核心,它使得整个结构 既具有稳定的空间结构,同时又具有不同于共价键的具有一定动力学活性的特点。由 于对配位聚合物的研究具有高度的交叉性,涉及到有机化学(通过有机方法设计并合 成配体)、配位化学(有机配体与金属结合成配合物)、物理化学(对非共价键作用力 的实验和理论研究)和生物化学(所有底物识别、键合的开始过程),配位聚合物通 常表现出一些独特的化学、物理性质,因此目前人们对配位聚合物的研究兴趣除了集 中于其特殊的拓扑结构之外[14],还更多地关注它们性质方面的研究,诸如分子磁性、 光学性质、催化性、气体吸附等,配位聚合物在材料化学方面有很广泛的应用前景 [15]。

1-3.2 配位聚合物的分类及结构特点

1-3.2.1 以配位键连接的配位聚合物

这一化合物类型在配位聚合物中占主导地位,即金属离子与双齿或多齿的配体利 用配位键来组装配位聚合物。由于金属离子特定的配位数和配位几何构型,以及桥连 配体多种多样的桥连方式,使得配位聚合物表现出种类繁多的结构类型,以双吡啶类

配体连接的结构最为典型,大致可分为:一维、二维和三维的结构类型(图2)。

(1) 一维结构:包括直线链、Zigzag链、正炫链、间隔环链、螺旋链、梯子型、铁轨型、索烃结构等。如直线链状结构[Cu(4,4'-bpy)(BF₄)₂(H₂O)₂]·(4,4'-bpy)[16]、 [Mn(4,4'-bpy)(NCS)₂(H₂O)₂]·(4,4'-bpy) [17]、[Ag(pz)(NO₃)] [18]; Zigzag 链状结构 [Cu(4,4'-bpy)(MeCN)₂](BF₄) [19]、[Cu(dmp)(4,4'-bpy)](BF₄)·MeCN [20]; 正炫链状结构 [Ag(bbp)](CF₃SO₃)·EtOH [21]; 间隔环链状结构[Ag₂(bix)₃](NO₃)₂ [22]、 α-[Co(dpe)_{1.5}(NO₃)₂] [23]; 螺旋链状结构[Ag(bbp)](CF₃SO₃) [21]、 [Cu(pzca)(Me₂CO)_{0.5}](BF₄) [24]; 梯子型结构[Co(4,4'-bpy)_{1.5}(NO₃)₂]·MeCN [25]、 [Cu₂(bpbd)₃(MeCN)₂](PF₆)₂ [26]; 铁轨型 结构 [Ni(4,4'-bpy)_{2.5}(H₂O)₂](ClO₄)₂·1.5(4,4'-bpy)·2H₂O [27]等。

(2) 二维结构:有四方格型、砖墙型、交错型、蜂巢网型等。如具有四方格结构的[Cd(4,4'-bpy)₂(NO₃)₂]·2C₆H₄Br₂ [28]、[Cu₂(C₃H₂O₄)₂(H₂O)(4,4'-bpy)]·H₂O [29]、[M(4,4'-bpy)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂·(2,4'-bpy)₂·H₂O, M=Zn, Cd [30]; 砖 墙 型 的[Cd(dpb-F₄)_{1.5}](NO₃)₂ [31]; 交错型的[Co(py₂S)Cl₂][32]、[Zn(bix)₂](NO₃)₂·4.5H₂O [33]; 蜂巢网型的[Cu(4,4'-bpy)Cl] [34]、[Cu₂(pzca)₃](ClO₄)₂·2Me₂CO [24]、[Ag(hmta)](ClO₄) [35]等。

(3) 三维结构: 脚手架型、金刚石型、隧道型等。例如[Ag(4,4'-bpy)₂](CF₃SO₃)

[36] 、 $[Cu(4,4'-bpy)_2](PF_6)$ [37] 、 $[Cu(dpe)_2](NO_3)_2 \cdot 3C_6H_6 \cdot 2MeOH$ [38-40] 、 $[Cu(bim)_{2.5}](ClO_4)_2 \cdot 2MeOH$ [41]、 $[Ag(tz)](CF_3SO_3) \cdot H_2O[42]$ 等。

(缩 写 : bbp=1,3-bis(4-pyridyl)propane; bim=1,2-bis(imidazolyl)ethane; bix=1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)- benzene; bpbd=1,4-bis(4-pyridyl)butadiyne; 4,4'-bpy = 4,4'-bipyridine; dmp = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline; dpb = 1,4-bis(4-pyridyl)benzene; dpe = 1,2-bis(4-pyridyl)-ethane; hmta = hexamethylenetetramine; $py_2S = 4,4'$ -dipyridyl sulfide; pz = pyrazine; pzca = pyrazinecarboxamide; tz = 1,3,5-triazine.)

这一类配位聚合物的结构受诸多因素的影响,如配体的配位方式、抗衡离子、溶 剂、金属离子的配位构型等,因此它们的结构可以通过选择配体的化学结构(可能产 生特定的分子之间的相互作用)、金属离子、无机阴离子和金属离子与配体的比例来 加以控制和调整[43-45]。不难看出,在格子状的结构中,通常是由四面体或八面体配 位构型的金属离子与刚性较强的线性配体组装而成;当这样的配体一端或两端由配位 点时,则会形成梯子状或轨道状的结构。而使用柔性较强的配体时,就倾向于得到螺 旋状的结构,并且根据柔性强度的不同,又可能得到不同构型的结构骨架(如图 3 所示)。另一方面,金属离子的配位构型也会很大程度上影响整体结构的排布,例如 具有四面体配位构型的 Ag(I)、Cu(I)金属离子更多情况下会形成格子状的结构;而 Cu(II)离子通常采用八面体或四角锥配位构型,则形成更为复杂的高维的结构;对于 具有 d¹⁰ 电子构型的八面体配位构型的 Cd(II)、Zn(II)离子等通常能够形成交错型的结 构。

配位聚合物独特的结构使它具备了一般寡核配合物所不具备的特殊性质,配位聚 合物中具有大量按一定几何构型规整排列的金属离子,它们彼此相互作用的累积可能 在整个配位聚合物的宏观上表现出来。例如,物质的磁性质是由于邻近原子间相互作 用所导致的,并不是单个分子或原子的性质,而是一种整体的相互作用,拥有大规模 规整排列的金属离子的配位聚合物可以模拟天然磁性材料中的这种磁相互作用。铼的 化合物只有通过金属离子与配体之间的电子传递才能表现出光致发光的性能,利用这 类配位聚合物则可以开发发光材料。再如,具有较大空腔的结构有可能容纳客体分子, 并且由于空腔结构的亲水能力不同可有选择性地进行客体分子(离子)吸附和交换, 这使得利用配位聚合物可以合成新型纳米材料,使它们在吸附、催化等方面具有很好 的应用前景。

1-3.2.2 以弱作用力自组装的配位聚合物

此类聚合物是由单核或多核的金属配合物通过适当的有机分子之间的弱相互作 用(包括氢键、π…π相互作用、原子间相互作用)形成的配位聚合物[46-48]。即使 氢键的强度弱于共价键和配位键,但是氢键具有很好的方向性和一定的灵活性,较容 易预测组装后分子的结构。在这里我们引入"超分子合成子" 的概念,这一概念是 Corey 在 1967 年首先提出的,传统意义上的"超分子合成子"是指有机合成中目标 产



分子基功能性配合物材料: 配位化学及其光学、磁性质的研究







砖墙型

四方格型

Q

蜂窝型





脚手架型

金刚石型

图2 常见配位聚合物的几种几何构型

物的核心结构。在以弱作用力自组装的配位聚合物中,我们用它来描述构筑超分子配

合物的有效途径,常见的一些"超分子合成子"列于图 4 中,它反映了互补的功能团间的相互作用及空间安排,也是超分子反向合成的核心。

分子外形和大小,特别是氢键给体和受体位置的排列对超分子阵列的合理镶嵌 十分关键,二维和三维结构的建立要求在组分分子中存在两个或更多的能形成氢键的 亚单元,这些亚单元的排列决定了最终的超分子结构。当两个亚单元结合成为一单个 基团,将拥有两个识别面,称作Janus分子,即是一个双面的氢键识别单元。每个识 别位点可以是单齿的、双齿的或三齿的,这取决于它是包含1个、2个还是3个氢键 给体(D)或受体(A)中心。D和A中心阵列的选择或多或少地允许严格的对目标 超分子结构的程序化,同时也要考虑其他因素,如空间效应和溶剂化。有目的地控制 分子间作用力(氢键、给体-受体效应等)和通过互补单体组分的自组装(或通过侧 链基团的缔合)形成主链(或侧链)超分子高聚物[49-50],图5显示了一些聚合超结 构的不同类型,它们代表了不同的超分子种类及分子聚合物化学的步骤。运用这种策 略在超分子聚合物的组装过程中,不同分子的功能团可以有数目众多的分子间相互作 用模式,这些模式间是相互竞争的,实际上只有极少数几种识别模式是可以实际完成 的。

有机分子之间的弱相互作用参与形成的固体的性质有时会优于单纯由配位键所形成的配位聚合物。如含氢键的材料可溶性较好,这有利于合成方法的改进,控制晶体 生长以及结构的表征[51]。另外由氢键形成的网状结构要比配位聚合物更容易容许环 境的变化[52],因而有可能在主客体化学方面有所应用,而刚性较大的配位聚合物在 这方面的应用前景就很逊色[53]。

1-3.2.3 含原子簇单元的有机-无机混杂聚合物(原子簇聚合物)

在超分子化合物中除了上述由配位键和氢键连接的两种化合物之外,还有一种化 合物一原子簇聚合物由于在催化和生物过程中的重要性也一直是人们关注的焦点之 一,同时这类化合物通常在可见光区表现出较强的非线性光学效应,因此在光学材料 方面的应用前景也非常广阔[54]。正如其名称所描述的,原子簇聚合物是原子簇与超 分子的有效组合,亚单元之间通过配位键相连,不同于配位聚合物的是被连接的结点 不是单个的金属离子而是原子簇单元,多个原子簇单元通过配体的连接延伸为一维、 二维或三维的结构。

原子簇聚合物由原子簇结点、桥连配体、构筑类型这三个要素构成[55],根据聚 合度的不同可分为单体原子簇、零维多聚体、一维链状、二维平面和三维网架结构。 原子簇单元的结构类型、有机配体的空间构型和功能团、金属的配位构型以及溶剂分 子的大小等都可能引起结构的改变。原子簇单体是构筑原子簇聚合物的基本单元,图 6显示出了十五种常见的原子簇单体,在这些单体中,硫属原子(S,Se)具有孤电子对 可作为电子给体,不饱和的金属中心可作为受体,这些因素均提供了有利于形成聚合 物的条件。周围起桥连作用的配体可以是卤素离子、CN⁻、NCS⁻或有机配体等。有机 配体的空间构型对整体结构的影响是非常显著的,虽然通过有机配体连接的原子簇聚

合物的报道为数并不多,但从已知的化合物中我们不难看出,鳌合类的配体如 2,2'-bpy 等两个配位点同时与一个金属中心配位往往会阻止结构的进一步延伸,如二 聚体[MI(2,2'-bpy)₂][MOS₃Cu₃I₂(2,2'-bpy)] [56] (图7a);空间位阻较大的配体也会阻止 结构的延伸,例如只有一个配位点的 py 环作为配体时,由于较大的空间位阻,也只 是形成了一维的长链{[MOS₃Cu₃(CN)(py)₃]•0.5C₆H₆}_n (M=Mo, W) [57] (图7b)。当使 用 4,4'-bpy 时,由于两个 N 原子相距较远,在它的桥连作用下原子簇聚合物形成 了二维的结构{[NEt₄][Mo₂O₂S₆Cu₆I₃(4,4'-bpy)₅](MeOH)(H₂O)}_n [58] (图7c)。另外,溶 剂分子的大小也会影响聚合结构的形成,即溶剂分子的体积越小越易形成维数较高的 结构。例如化合物{[NMe₄]₂[MOS₃Cu₃(µ₂-I)₃]}_n (M=Mo, W)[59]和[NEt₄]₄[Mo₂O₂S₆I₆Cu₆] [60], [NMe₄]的空间位阻较小因此可以形成二维的聚合物(图7d),由于[NEt₄]的位阻较 大,故形成了二聚体(图7e)。





图3 不同角度的单元组装成不同的结构类型

.





1

lł

ŧ

.







15

<u>;</u>o=















-



H3 H₂ Ĥ, H, Ĥ, Ġ, H₂ Ĥ, ĥ, Ë, 25





图5 超分子聚合物化学范围的一个方面

目前,对原子簇聚合物的合成已取得了一些进展,已有不少具有新颖结构和性质 的原子簇聚合物被报道,但是对于这来化合物合成的研究仍具有很大的挑战性。这类 化合物具有非常复杂的空间结构,此外还具有复杂的热力学和动力学性质,因此对于 这类化合物的研究需要有新的化学可能性的突破,这不仅仅包括有机配体的设计与合 成、金属中心的立体构型取向,还包括合成条件的选择与创新。这将会给探索新型材 料的研究开辟一条崭新的道路。

1-4 超分子体系的应用

配位化学作为一门独立的学科,已迅猛发展成为无机化学中占主导地位的分支,现代配位化学已经成为化学、物理学、生命科学、材料科学、信息科学等多种学科的研究热点,主要集中在两方面:生物无机化学和新型材料科学[61-63]。

在生命科学领域,主要研究生命体系中的配位化学过程,由于金属蛋白和金属酶 体积庞大,结构复杂,直接得到准确的结构信息和构效关系十分困难,因此通过模拟 生命体系内的环境研究其生物活性就显得简单有效,对于阐明活性中心结构,理解其 与生物功能的关系,以及生物工程的实施都有重要意义。

在材料科学领域,具有新型光、电、磁性质的分子材料,如分子铁磁体、非线性 光学材料、分子导体和超导体等,发展非常迅速,表现出诱人的前景。国际上先进的

美、日、欧共体等国以及一些跨国公司均将此研究引入各自的高科技发展规划而予以 重点资助。



1-4.1 在磁性材料方面的应用

分子基(铁)磁体是指在一定临界温度(T_c)下具有自发磁化作用的分子化合物。 与以往的合金类铁磁体比较,它具有体积小、比重轻、易于加工成型等优越性,适于 作航天材料、电磁屏蔽材料、信息存储材料等[64]。按组成的不同,分子型铁磁体可 分为有机分子磁体、无机分子磁体和有机-无机杂化分子磁体,其中与配位化合物有 关的是有机-无机杂化分子磁体。在配位化合物中,顺磁金属离子之间经由桥基的电 子会产生磁相互作用(称为超交换作用),这种作用是决定耦合体系各种性质的关键。 1926年,Heisenberg提出,对于基态均为非简并的两个顺磁离子,表示它们之间磁相 互作用的自旋Hamilton算符为 $\hat{H} = -2J\hat{S}_I\hat{S}_2$,其中J为自旋磁交换积分,J>0表示顺磁 离子间为铁磁性相互作用,J<0表示顺磁离子间为反铁磁性相互作用。对磁相互作 用研究的目





的不仅在于体系的表征,更重要的是了解耦合机理,寻找磁性与结构之间的关系,以 指导分子磁工程的实施,及设计与合成具有预期耦合作用的磁性分子。配合物分子的 磁性除了与顺磁离子本身性质密切相关外,还取决于传导自旋相互作用的超交换通道 即桥连配体的性质,桥连基团对配合物的磁性具有调节作用,作为桥连基团的配体不 仅要具有良好的配位能力,而且供体原子间的距离应当尽可能的短,以利于缩短所连 接的顺磁中心离子之间的距离,从而使分子轨道更好地重叠,同时桥连配体应具有良 好的传递电子的能力。当前常用的桥连配体主要有 CN⁻、C₂O₄²⁻、[N(CN)₂]⁻、N₃⁻ 以及 SCN⁻ 等,其中具有三间结构的 CN⁻ 键长短,具有良好的传输电子的功能,并且 C 端和 N 端都具有良好的配位能力,易于连接过渡金属形成扩展结构,是目前发现的 传递离子间磁相互作用的最理想的配体,所以自从发现普鲁氏蓝在 5.6K[65-66]具有 铁磁相变以来,氰根桥连的双金属配位聚合物一直在分子基磁化学的研究中扮演者重 要的角色。另外,氧原子桥(包括氧离子、羟基、烷氧基等)多核配合物(尤其是铁 和锰的配合物、有些含有羧酸根或其它桥基)也被广泛地研究。

1-4.2 在非线性光学材料方面的应用

60 年代红宝石激光器的产生为广泛探索光学现象提供了强大的光源,使得在 1961 年 Franken 等人首次发现了倍频效应,从而开创了由线性光学走向非线性光学的新时 期。非线性光学材料在频率转换、光束转换、光束畸变消除、图像放大与变换、光信 息处理与光信号控制、光受限与阈值检测、全光学连接、光计算机、光存储、光纤通 信与器件等各个方面得到越来越多的应用。由于其广泛而重要的应用价值,几十年来

寻求优良的非线性光学材料一直是材料化学家们研究的热点之一。

材料的非线性光学(NLO)响应归根结底是由构成它的生色团分子的非线性光学 性所决定的,因此,探索新型的高非线性光学活性生色团就成为材料研究工作最为重 要和首先要解决的一个课题。非线性的研究经历了无机晶体材料、半导体材料、有机 材料、高分子材料和金属有机材料的探索。对于二阶非线性光学应用来说,极化聚合 物成为一类最具潜力的新型材料,聚合物薄膜可通过施加强电场诱导其中所含的非线 性光学活性生色团取向而显示出大的宏观二阶非线性光学效应。近年来,人们把目光 开始投向对配位化合物三阶非线性的研究。对于光转换器件、数据传输,以及对眼睛 和光敏器件的保护都要求分子具有强的三阶非线性,对材料的三阶非线性的研究虽不 如二阶非线性的全面和系统,但三阶非线性材料已表现出强大的应用前景。尤其是对 于具有 d¹⁰ 电子构型的金属配合物的研究越来越深入,如 Ag^I、Zn^{II}、Cd^{II}、Hg^{II}等的 金属配合物。这一类金属的 d 轨道充满电子, 其电子基态不像 d¹⁻⁹ 电子构型的金属受 到配位场稳定化能的影响,所以配合物中金属的配位数和立体结构也不受配位场作用 的限制。对于配合物的激发态, d¹⁻⁹ 电子构型的未充满 d 轨道之间的电子跃迁产生配 位场的激发态, 而 d¹⁰ 电子构型的金属配合物不存在 d-d 跃迁, 这些体系的光谱学和 光化学取决于其它类型激发态的性质[67-69],并且分子结构的空间构型对化合物的非 线性也有很大的影响。

电子极化度很大的有机和无机物质可能呈现出显著的光学非线性(NLO),它不仅 源于分子的内在特性,还与它们在材料(固体、粉末、单层或多层膜)中的排列有关。 设计具有 NLO 活性的分子、超分子和材料,涉及分子和超分子工程。在分子水平上, 寻求高极化性,使超极化系数 β 的二次方和 γ 的立方增大。在超分子水平上,必须 实现高度的组织。在材料水平上,上述两个特征对于具有显著的二级 NLO 效应是必 不可少的,而且由于分子组分自身或它们在凝聚相的排列,结构必须是非中心对称的。 另一方面,中心对称物种具有三级而非二级 NLO 性质。另外,化合物的基态极化后 可发生分子间电荷转移,也可能会有 NLO 效应。因此可通过基本结构类型和取代基 的很多改变或多或少的控制它们的极化、极化度、电荷转移度及吸收带等。如果能够 将设计 NLO 活性分子与选择性控制分子间反应结合起来,就会得到具有超分子特征 的新奇 NLO 材料。

1-5 本课题的选题意义及本研究所取得的进展

1-5.1 选题意义

配位化学是在无机化学基础上发展起来的一门交叉学科,它不仅与化学的其他分支,如有机化学、物理化学、分析化学等,相互交叉、综合,而且不断向其他学科如物理学、材料科学及生命科学等延伸和渗透。对配位化学的研究主要集中在以揭示金属离子和生命体系相互作用为目的的生物配位化学[62]和以开发新颖光学、电学和磁性分子材料为主要目的的功能配位化学[70-72]。

与通过共价键连接的有机化合物不同,配位化合物是通过配位键以及分子间弱的 作用力构筑而成,因此它具有其它类型一些化合物无法比拟的一些特性,如配位聚合 物结构的稳定性、超分子聚合物结构的灵活性、原子簇聚合物结构的新颖性等,同时 由于金属离子的存在,还具有光活性、磁性、催化、吸附与吸收等性质,从而使得这 类化合物在开发新型光学材料、分子基磁体材料、主客体识别等方面都具有很好的应 用前景。

在超分子的构筑过程中,氦原子芳杂环、氰基取代的芳香配体、含氦及氮、氧席 夫碱配体、含氮、氧氨基酸配体、含磷、硫配体等是最为普遍的基本构筑单元,并且 得到了许许多多不同类型的有序结构,诸如一维结构直线链、Zigzag链、正炫链、间 隔环链、螺旋链、梯子型、铁轨型、索烃结构等;二维四方格型、砖墙型、交错型、 蜂巢网型等结构;三维结构脚手架型、金刚石型、隧道型等,如 Stuart R. Batten等报 道了具有大的空洞的聚合物 [{Cu₂(O₂CCH₃)₄}₃(tpt)₂]·2MeOH [73](图8a),Rosseinsky 等报道了具有三维的脚手架结构[74](图8b)等,同时,含有不同金属中心的化合物 拥有不同的光、电、磁性质,如含稀土金属离子的配合物通常表现出非常好的光学活 性,含有顺磁金属离子的配合物则通过超交换作用表现出良好的磁性质,而含有*d*¹⁰ 电子构型的金属配合物往往表现出奇特的非线性光学效应。

虽然目前这一领域的发展已空前的繁荣,人们不仅合成到种类繁多的、形态各异 的有序结构,并对它们的化学、物理性质进行了深入地探讨,开辟了与材料科学交叉

的新领域,但是对于这类化合物单晶的合成仍存在很大的挑战性。基于这一点,进一步研究由有机配体构筑而成的配位化合物的超分子组装、结构及性质也是很必要的。 以金属离子、预设定的金属离子块、预设定的配体、阴离子、溶剂分子等作为组装基 元,运用自组装策略(定向成键、对称作用、弱连接、超分子合成子等)构筑零维、 一维、二维及三维等有序超分子聚合物,进一步研究这些配合物的拓扑结构及与其性 能之间的关系,为超分子化学的发展添砖加瓦。







с



b



е



f

图 8 一些已报道的化合物的结构(c-f[75])

1-5.2 取得的进展

本文采用多吡啶基、羧基配体以及原子簇单体化合物与金属盐分别采用常规溶液 法、水热法、固相法合成了不同系列的多核过渡金属配合物、配位聚合物、原子簇聚 合物和超分子聚合物,并且分别对它们的晶体结构以及磁性质、三阶非线性光学性质 进行了初步的研究与分析。结果表明:

- 具有多吡啶基基团的含多个配位点的配体较易形成多核过渡金属配合物,并且 其中一些化合物表现出良好的三阶非线性光学性质;
- 2、含有羧基的配体与金属盐在水热条件反应可得到高维有序的结构类型,并且具有非常强的热稳定性;
- 3、固相合成法不失为一种合成原子簇聚合物的有效途径,通常原子簇聚合物表现 出优秀的三阶非线性光学效应。

参考文献:

- [1] J.-M. Lehn, Pure Appl. Chem., 1978, 50, 871.
- [2] J.-M. Lehn, Supramolecular Chemistry-Scope and Perspective Molecules, Supermolecules, and Molecular devices (Nobel Lecture), Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 89-112.
- [3] (a) T. J. Pinnavaia, M. F. Thorpe, Eds. Access in Nanoporous Materials, Plenum: New York, 1995, 111; (b) T. Bein, Ed. Supramolecular Architecture: Synthetic Control in Thin
 - Films and Solids; American Chemical Society: Washington, DC, 1992; (c) J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, Eds. Inclusion Compounds, Oxford University Press: New York, Vol. 5, 1991; (d) J. Michel, Ed. Molecular Chemistry, Kluwer: Dordecht, the Netherlands, 1997; (e) D. Klempner, L. H. Sperling, L. A. Utracki, Eds. Interpenetrating Polymer Networks; American Chemical Society: Washington, DC, 1994; (f) L. Echegoyen, A. E. Kaifer, Eds. Physical Supramolecular Chemistry; Kluwer: Dordecht, 1996; (g) G. R. Fleischaker, S. Colonna, P. L. Luisi, Eds. Self-Production of Supramolecular Structures. From Synthetic Structures to Models of Minimal Living Systems, 1994; (h) G. Tsoucaris, Ed. Current Challenges on Large Supramolecular Assemblies: Dordrecht: Boston: Kluwer Academic Publishers, 1999; (i) Principles of Physical Chemistry: Understanding Atoms, Molecules and Supramolecular Machines; Wiley, 1999; (j) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, Strategies for the Construction of Supramolecular Compounds through Coordination Chemistry, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 2001, 40, 2022-2026.
- [4] (a) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, Chem. Rev., 2000, 100, 853-913; (b) C. S. Lent, Science, 2000, 288, 1597-1599; (c) M. D. Ward, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A, 2000, 96, 345-349; (d) M. Albrecht, Chem. Soc. Rev., 1998, 27, 281-287; (e) R. V. Slone, K. D.

Benkstein, S. Bélanger, J. T. Hupp, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, Coord. Chem. Rev., 1998, 171, 221-243.

- [5] J.-M. Lehn, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34, 321-323; (b) N. Armaroli, V. Balzani, F. Barigelletti et al., J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 5211-5217; (c) J. A. Osaheni, S. A. Jenekhe, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 7389-7398; (d) W. F. Jager, J. C. D. Jong, B. D. Lange et al, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34, 348-350; (e) T. Jorgensen, T. K. Hansen, J. Becher, Chem. Soc. Rev., 1994, 41-51; (f) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 9759-9760; (g) L. Zellkovlch, J. Libman, A. Shanzer, Nature, 1995, 374, 790-792; (h) N. Armaroli, V. Balzani, J. P. Collin et al., J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 4397-4408; (i) 陈慧兰, 无机化学学报, 2001, 17, 1-8.
- [6] (a) K. M. Shokat, K. M. Ko, T. S. Scanlan et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1990, 29, 1296-1303; (b) V. Balzani, M. Cornez-Lopez, J. F. Stoddart, Acc. Chem. Res., 1998, 31, 405-414; (c) J. P. Sauvage, Acc. Chem. Res., 1998, 31, 611-619; (d) N. C. Seeman, Moac, W. Sun et al., Nature, 1999, 397, 144-146; (e) T. R. Kelly, H. D. Silva, R. A. Silva, Nature, 1999, 401, 150-152; (f) N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. Van Delden et al., Nature, 1999, 401, 152-155; (g) V. Bermudeg, N. Capron, T. Case et al., Nature, 2000, 406, 608-611.
- [7] (a) J.-M. Lehn, Comprehensive Supramolecular Chemistry, Pergamon Press: Oxford, U.K., 1996; (b) A. Terfort et al., Science, 1997, 276, 235-238; (c) M. Fujita, S. Y. Yu, T. Kusukawa et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1998, 37, 2082-2085; (d) S. I. Stup, V. LeBonheur, K. Walker et al., Science, 1997, 276, 384-389; (e) P. J. Stang,
 - Organometallics, 1997, 16, 3094-3096; (f) S. R. Batten, R. Robson, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1998, 37, 1460-1494.
- [8] A. F. Williams, C. Floriani, A. E. MeMerbach, Eds., Perspectives in Coordination Chemistry, VCH, Weinheim, 1992.
- [9] P. N. Prasad, D. J. Williams, Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers, Wiley, New York, 1992.
- [10] D. Gatleschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio, Eds., Molecular Magnetic Materials, NATO ASI Series, Kluwer, Dordrecht, Netherlands, 1991.
- [11] O. Kahn, Molecular Magnetism, New York: VCH Publishers, 1993.
- [12] T. Ishiguro, K. Yamaji, Organic Superconductors, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [13] K. Bechgard, Structure and Properties of Molecular Crystals, Elsevier Science Publishers, B. V. Amsterdam, 1990.
- [14] (a) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, Chem. Rev., 1995, 95, 2725; (b) W. A. Herrman, N. W. Huber, O. Runte, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34, 2187; (c) A. Stein, S. W. Keller, T. E. Mallouk, Science, 1993, 259, 1558.
- [15] (a) M. Fujita, Y. J. Kown, S. Washizu, K. Ogura, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 1151; (b)
 W. Lin, O. R. Evans, R. G. Xiong, Z. Wang, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 13272; (c) O.

M. Yaghi, H. Li, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 10401; (d) O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 9096; (e) G. B. Garder, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, Nature, 1995, 374, 792; (f) G. B. Garder, Y. H. Kiang, S. Lee, A. Asgaonkar, D. Venkataraman, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 6946; (g) O. Kahn, Y. Pei, M. Verdguer, J. P. Renard, J. Sletten, J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 782; (h) K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura, D. Hashizume, Y. Ohashi, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 1803; (i) H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 6974.

- [16] A. J. Blake, S. J. Hill, P. Hubberstey, W.-S. Li, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1997, 913.
- [17] M.-X. Li, G.-Y. Xie, Y.-D. Gu, J. Chen, P.-J. Zheng, Polyhedron, 1995, 14, 1235.
- [18] R. G. Vranka, E. L. Amma, Inorg. Chem. 1966, 5, 1020.
- [19] A. S. Batsanov, M. J. Begley, P. Hubberstey, J. Stroud, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1996, 1947.
- [20] A. J. Blake, S. J. Hill, P. Hubberstey, W. S. Li, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, 909.
- [21] L. Carlucci, G. Ciani, D. W. v. Gudenberg, D. M. Proserpio, Inorg. Chem. 1997, 36, 3812.
- [22] B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 2952.
- [23] T. L. Hennigar, D. C. MacQuarie, P. Losier, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, Angew. Chem. 1997, 109, 1044, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, 36, 972.
- [24] M. Munakata, L. P.Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, K.Moriwaki, S. Kitagawa, Inorg. Chem. 1997, 36, 5416.
- [25] P. Losier, M. J. Zaworotko, Angew. Chem. 1996, 108, 2957; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996, 35, 2779.
- [26] A. J. Blake, N. R. Champness, A. Khlobystov, D. A. Lemenovskii, W.-S. Li, M. Schröder, Chem. Commun. 1997, 2027.
- [27] O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, Inorg. Chem. 1997, 36, 4292.
- [28] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 1151.
- [29] J. Li, H. Zeng, J. Chen, Q. Wang, X. Wu, Chem. Commun. 1997, 1213.
- [30] M.-L. Tong, B.-H. Ye, J.-W. Cai, X.-M. Chen, S. W. Ng, Inorg. Chem. 1998, 37, 2645.
- [31] M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 7287.
- [32] O.-S. Jung, S. H. Park, D. C. Kim, K. M. Kim, Inorg. Chem. 1998, 37, 610.
- [33] B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, Angew. Chem. 1997, 109, 2430; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, 36, 2336.
- [34] O. M. Yaghi, G. Li, Angew. Chem. 1995, 107, 232; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34,207.
- [35] L. Carlucci, G. Ciani, D. W. v. Gudenberg, D. M. Proserpio, A. Sironi, Chem. Commun. 1997, 631.

- [36] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994, 2755.
- [37] L. R. MacGillivray, S. Subramamian, M. J. Zaworotko, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994, 1325.
- [38] K. N. Power, T. L. Hennigar, M. J. Zaworotko, Chem. Commun. 1998, 595.
- [39] M. O'Keeffe, Z. Kristallogr. 1991, 196, 21.
- [40] M. O'Keeffe, Nature 1998, 392, 879.
- [41] L. P. Wu, Y. Yamagiwa, T. Kuroda-Sowa, T. Kamikawa, M. Munakata, Inorg. Chim. Acta. 1997, 256, 155.
- [42] M. Bertelli, L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, J. Mater. Chem. 1997, 7, 1271.
- [43] (a) M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, K. Moriwaki, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 5416; (b) M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, 70, 1727.
- [44] T. Kuroda-Sowa, T. Horino, M. Yamamoto, Y. Ohno, M. Maekawa, M. Munakata, Inorg. Chem., 1997, 36, 6382.
- [45] Y. Suenaga, S. G. Yan, L. P. Wu, I. Ino, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, M. Munakata, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, 1121.
- [46] G. R. Desiraju, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34, 2311.
- [47] A. D. Burrows, M. P. Mingos, A. J. White, D. J. Williams, Chem. Commun., 1996, 97.
- [48] M. J. Zaworotko, Chem. Soc. Rev., 1994, 283.
- [49] J. M. Lehn, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 1993, 69, 1.
- [50] M. Antonietti, S. Heinz, Nachr. Chem. Tech. Lab., 1992, 40, 308.
- [51] (a) M. M. Chowdhry, D. M. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, 1996, 899; (b) Z. N. Chen, H. X. Zhang, K. B. Yu, K. C. Zheng, H. Cai, B. S. Kang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1133; (c) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 1801; (d) C. B. Aakeroy, A. M. Batty, *Cryst. Eng.*, 1998, 1, 39.
- [52] (a) V. A. Russel, M. D. Ward, Chem. Mater., 1996, 8, 1654; (b) C. B. Aakeroy, Acta Crystallogr., Sect. B, 1997, 53, 569; (c) S. Subramanian, M. Zaworotko, Coord. Chem. Rev., 1994, 137, 357.
- [53] P. Brunet, M. Simard, J. D. Wuest, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 2737.
- [54] G. Sakane, T. Shibahare, H.W. Hou, X.Q. Xin, S. Shi, Inorg. Chem., 1995, 34, 4785.
- [55] Y. Niu, H. Zheng, H. Hou, X. Xin, Coord. Chem. Rev., 2004, 248, 169-183.
- [56] H. W. Hou, H. G. Ang, S. G. Ang, Y. T. Fan, M. K. M. Low, W. Ji, Y. W. Lee, Inorg. Chim. Acta., 2000, 299, 147.
- [57] H. Hou, H. Zheng, H. G. Ang, Y. Fan, M. K. M. Low, Y. Zhu, W. Wang, W. Ji, W. T. Wong, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 2953-2957.

[58] Q. F. Zhang, Y. Y. Niu, W. H. Leung, Y. L. Song, I. D. Williams, X. Q. Xin, Chem. Commun. 2001, 1126.

- [59] H. Hou, Y. Wei, Y. Song, Y. Zhu, Y. Fan, Inorg. Chim. Acta., 2004, 357, 421-428.
- [60] H. Hou, D. Long, X. Xin, X. Huang, B. Kang, P. Ge, W. Ji, S. Shi, Inorg. Chem., 1996, 35, 5363-5367.
- [61] F. Williams, C. Floriani, A. E. MeMerbach, Eds. Perspectives in Coordination Chemistry, VCH, Weinheim, 1992.
- [62] S. J. Lippard, J. M. Berg, Principles of Bioinorganic Chemistry, University Science Books, California, 1994.
- [63] D. W. Bruce, D. O'Hard, Eds. Inorganic Materials, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [64] 程鹏,廖代正,王耕霖,多金属耦合体系的分子磁工程,化学通报,1994,2,9.
- [65] R. M. Bozorth, H. J. Williams, D. E. Walsh, Phys. Rev., 1956, 103, 572.
- [66] A. N. Holden, B. T. Matthias, P. W. Anderson, et al., Phys. Rev., 1956, 102, 1463.
- [67] F. Basolo, R. G. Pearson, Mechanism of Inorganic Chemistry, Wiley, New York, 1967.
- [68] H. H. Schmidtke, H. O. A. Hill, P. Day, Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry, Interscience, London, 1986.
- [69] A. W. Adamson, F. Fleischauer, Concepts of Inorganic Photochemistry, Wiley Interscience, New York, 1975.
- [70] F. Ciardelli, E. Tsuchida, D. Wohrle, Macromolecular-Metal Complexes, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [71] P. Day, Coord. Chem. Rev., 1999, 190-192, 827.
- [72] C. T. Chen, K. S. Suslick, Coord. Chem. Rev., 1993, 128, 293.
- [73] S. R. Batten, B. F. Hoskins, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, Chem. Commun., 2000, 1095-1096.
- [74] T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, Chem. Commun., 2001, 1222-1223.
- [75] R. Robson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2000, 3735–3744.

第二章 多核配合物的合成、晶体结构及其非线性和磁性研究

2-0 简介

Whitesides 对自组装的定义原是来源于生物现象,[1] 但是在现代配位化学中,自 组装得到了广泛的应用.[2] 在传统的对超分子自组装的研究中, 氢键是最常见的, 近 年来金属-配体间的强相互作用引起了人们的极大兴趣, 因此配位化学便得到了长足 的发展, 尤其是具有复杂结构的多核类配位化合物, 更是以其特殊的魅力吸引着众多 化学工作研究者.[3-5] 这些化合物通常具有一些复杂的性质, 这些性质可能是由于金 属-金属之间直接或间接的作用产生, 也可能是因为配体配位点的定位和识别或者是 金属离子按照自身的配位规则来读取配位信息而产生.[6] 所以多核类化合物在催化、 电子导体、分子基磁体、主-客体化学等方面都有很好的应用前景,[7] 为设计合成具 有希望特性的新材料、生产分子型设备和机器开拓了一条新途径.[8-10]

目前已有许许多多的具有新颖结构和性质的过渡系多核金属配合物被报道,如轮状的六核铕化合物,[11] 三核的镧化合物,[12] 大环状钐簇合物[13]以及三维圆筒状化合物等.[14] 另外还有四方、螺旋状、笼状、囊状、管状等结构.[15-25] 为了得到这样的化合物,选择合适的配体成为了这项研究工作的核心内容. 众所周知,多吡啶基在配位化合物的自组装过程中是非常有用的,[26]并且许多含多吡啶基类的配体在合成多核类化合物中的作用已被证实. 例如由烷氧基-二嗪配体得到了一系列的高核数的配合物,^[6] 具有悬垂支链的配体 1,4,7-tris(acetophenoneoxime)-1,4,7-triazacyclononane与金属离子形成了 Cu^{II}, Co^{IIIII}, Ni₄^{II}, Mn₃^{II,III} 化合物,[27] 由螯合配体 1,2-bis(2,2'-bipyridine-6-yl)ethane 也得到了一系列 Mn 的化合物.[23] 在多核类化合物中,桥连氧原子是非常常见的,因为它较短的桥连距离,使得顺磁金属离子之间的超交换作用显得较为突出. 因为多核类化合物这些特殊的结构特征,以及它们在各方面的潜在的应用前景,而使得化学家们对这类化合物给予了极大的重视. 我们也在这方面做了许多工作,合成了一些多吡啶基类的配体,由这些配体与不同的金属离子反应得到了一些具有新颖结构的多核类化合物,并且对这些化合物的非线性光学和磁性进行了初步的探究.

2-1 八核镧系金属配合物的合成、晶体结构及其非线性

2-1.1 实验部分

2-1.1.1 试剂及仪器

所有试剂均从 Aldrich 公司购买, 并直接使用. C、H、N 元素分析用 PE 240C 型元素分析仪测试; 质谱在 Brüker Esquire 3000 型质谱仪上进行测试; 核磁在 Bruker

DPX-400 型 NMR 仪上进行测试.

2-1.1.2 配体 N.N'-双-(1.3.4-噻二唑)-2.6-吡啶基双甲酰胺(btapca)的合成

2.6-吡啶二甲酸(1.67g, 10mmol)直接溶于 20ml SOCl,反应溶液回流直至白色粉 末完全溶解. 将残余的 SOCI, 减压下蒸出.将反应中间产物 2,6-吡啶二甲酰氯溶于 10mL 干燥的吡啶, 然后将 2-氨基噻二唑(2.02g, 20mmol)的吡啶溶液冰浴搅拌下逐滴 加入到上述溶液中,加毕持续搅拌 4 小时,得到白色沉淀.减压抽滤白色沉淀并用水 和甲醇依次洗涤,干燥后得到产物 2.25g (产率 70%). 元素分析(%): (计算 值)C₁₁H₇N₇O₂S₂: C, 39.64; H, 2.12; N, 29.41. (实验值): C, 39.84; H, 2.27; N, 28.11. ¹H NMR (400MHz, DMSO): $\delta = 8.39$ (q, H), $\delta = 8.50$ (d, 2H), $\delta = 9.36$ (s, 2H), $\delta = 13.73$ (d, 2H). Positive-ion, ESI-MS: m/z: 333.9 [btapca + H].









Scheme 1

2-1.1.3 八核配合物[Lns(tbzcanc)12(H2O)24]-6(DMF)1-2 的合成.

Ln(NO₃)₃·9H₂O (Ln = La, Ce)与 0.5 摩尔等量的 btapca 在 DMF 和 MeOH 的混合 溶液中反应、两个月后分别得到化合物[Lng(tbzcapc)12 (H2O)24]·6(DMF) (Ln = La, 1; Ce, 2)的淡黄色的单晶, 产率: 30% 1, 25% 2.¹H NMR (400MHz, DMSO): 1: δ = 7.96 (d, H), $\delta = 8.03$ (q, 12H), $\delta = 8.22$ (d, 5H), $\delta = 8.40$ (q, H), $\delta = 8.51$ (d, 2H), $\delta = 8.74$ (s, 4H), $\delta = 8.74$ 9.04 (s, H), $\delta = 9.36$ (s, H), $\delta = 13.73$ (s, 2H); 2: $\delta = 7.95$ (s, 3H), $\delta = 9.22$ (s, 2H), $\delta = 9.71$ (s, 3H), δ , 10.38~10.90 (br, 2H), δ = 11.45 (s, 2H).

2-1.1.4 单晶结构测定.

化合物单晶在 Rigaku RAXIS-IV 型面探仪上,采用 MoKa 射线,各衍射数据在18± 1℃ 下收集, 晶胞单元参数从所收集到的衍射点得到并进行修正, 在整个数据收集过 程中不存在明显衰减. 结构均使用 SHELXS-97 [28] 程序通过直接法解得,并由傅立 叶技术扩展,按各向异性进行休整,最后采用全矩阵最小二乘法使用 SHELXL-97[29] 程序进行修正. 用直接法得到全部非氢原子坐标, 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法 得到, 由全矩阵最小二乘法优化, 所有非氢原子(无序原子除外)经过各向异性修正. 晶体参数列于附表 2.

2-1.1.5 非线性性能测定

样品的 DMF 溶液置于 1 mm 的石英比色皿中,已线性极化了的激光束 Ω = 532 nm; pulse widths = 7 ns)通过一个 25-cm 聚焦的凸透镜聚焦后照射到样品上、测试化合物 非线性光学性质. 激光脉冲有一个带O-开关的Nd-YAG倍频激光器产生, 脉冲宽度是

7 ns, 光斑半径是 35 ± 5 μm. 入射和透射光脉冲能量有两台激光精密检测器(RjP-735 能量探针)通过 IEEE 界面连接到一台计算机上同时测量.[30]

2-1.2 结果与讨论

2-1.2.1 [Ln₈(tbzcapc)₁₂(H₂O)₂₄]·6(DMF) (Ln = La, 1; Ce, 2)的合成.

2-1.2.2 [Ln₈(tbzcapc)₁₂(H₂O)₂₄]·6(DMF) (Ln = La, 1; Ce, 2)的晶体结构.

如图1所示,化合物1的结构由椭球状的单元堆积而成,在各椭球单元之间充满着 溶剂分子.每一个椭球单元包含有八个 La(III)离子、十二个配体以及配位水分子.一 些键长、键角数据列于表 2. 晶体结构分析表明 1 的结构单元是一个新颖的椭球状 [Lag(tbzcapc)₁₂(H₂O)₂₄]有一个 C₃对称轴.六个 La(1)离子,每一个与三个配体配位,构 成准赤道平面;另外两个 La(2)离子位于轴向位置.椭球单元沿 C₃轴被压缩, La(2)…La(2A)的距离是 6.876Å.所有的 La(1)并不是严格地在一个平面上,La(2)…La(1) 的平均距离是 7.144Å,相邻的两个 La(1)之间的距离是 6.674 Å.每一个 La 原子通过 三个配体上的羧基同时与另三个 La 原子相连.图 2清楚地表明了椭球状的结构,如果 以 La(2)…La(2A)(6.876 Å),La(1)…La(1E)(12.585 Å),La(1B)…La(1D)(12.585 Å)作为 近似椭球体的三个直径,体的体积计算为~638 Å³.



图 1 中性结构单元[Lag(tbzcapc)12(H2O)24]的结构

图 2 从[001] 晶面上看的球状模型图

Ln 金属离子的配位环境也是值得注意的.图 3 描述出了 Ln 中心的配位模式. 为了便于描述,我们将该化合物定义为环状结构[(H₂O)₁₂La₂(tbzcapc)₁₂La₆(H₂O)₁₂],在 此结构中六个 La(1)(tbzcapc)₂ 部分通过六个桥链羧基连接到一起形成一个大环,在 大环的



图 3 La 原子的配位情况

上下两边分别连接着 La(2)离子,从而形成了一个闭合的椭球体(图 1). La(1) 和 La(2) 均是九配位,九配位多面体有两种可能的基态构型,一个是具有 D_{3h} 对称性的三面封顶的三角锥构型,另一种是具有 C_{4v} 对称性的单面封顶的反四角锥构型. La(1)周围的配位多面体可以描述为扭曲的单面封顶的反四角锥,每一个 La(1)与来自三个配体的N(1),N(5),O(2),O(3),O(4),O(6),O(5A) 以及来自水分子的O(7),O(8)配位. La(2) 周围的配位多面体可以描述为扭曲的三面封顶的三角锥,九个配位的氧原子分别来自三个羧基和六个水分子. 配体 tbzcapc 中的羧基在整个结构中起桥链作用.在La(1)(tbzcapc)₂中的两个配体,一个羧基连接La(1) 和 La(2),另外一个连接两个La(1)原子. La(1)-O 的平均距离(2.542 Å)与 La(2)-O 的平均距离(2.587 Å)相近,比 La(1)-N的距离(2.678 Å)短.这些键长与[La₃(μ_3 -trenterpy)₂(OTf)₄ (H₂O)₂]⁵⁺ [12] 阳离子中相应的键长均相近.

以往已报到过不同结构的镧系金属配合物,如具有环状结构的 Eu^{III},[11,33,34] La^{III} 和 Sm^{II} 的化合物,[13,35] 具有类金刚烷中心的阳离子[Ln₄(μ_3 -OH)₄]⁸⁺.[32] 在八核簇 合物[La₈L¹₈] (L¹=4-(1,3,5-benzene-tricarbonyl)-tris(3-methyl -1-phenyl-2-pyrazolin-5-one) [35]中,三个鳌合的吡唑啉酮单元与八个镧中心配位,得到了具有三维高对称性的环 状的簇合物. Mazzanti 等人最近也报道了一个新颖的轮状结构[Euc(EuL₂)₆]⁹⁺ (HL = 2,2':6',2"-terpyridine-6-carboxylic acid),在这个结构中,六个 EuL₂ 部分通过六个羧基 连接得到环状结构,并且中心包含一个八面体配位的 Eu(III)阳离子.[11] 而本文报道 的化合物[Ln₈(tbzcapc)₁₂(H₂O)₂₄]与以往报道的镧系金属配合物存在很大的不同,呈现 出非常新颖的椭球状的结构类型. 我们将这个结构与[Ln₁₅(μ_3 -OH)₂₀(μ_5 -X)]²⁴⁺ (Ln = Eu, Nd, Gd, Pr, Eu; X = Cl, Br)[36]比较时,发现阳离子[Ln₁₅(μ_3 -OH)₂₀(μ_5 -X)]²⁴⁺中Ln 原 子通过氧原子连接,并受卤离子的支撑,而在化合物[Ln₈(tbzcapc)₁₂(H₂O)₂₄]中仅仅是 氧原子起到桥联作用. 每一个 tbzcapc 配体不仅通过三个原子于一个 Ln 原子配位, 而 且还通过羧基桥连其它的 Ln 原子. 通过以上的描述和讨论, 我们断定八核椭球状化 合物[Ln₈(tbzcapc)₁₂(H₂O)₂₄]的结构是非常新颖的.

2-1.2.3 非线性光学性质

我们选用波长为 532 nm 的激光束对化合物 1 和 2 在 DMF 溶液中的三阶非线性光 学性质通过 Z-扫描法进行测定.结果表明化合物 1 没有 NLO 吸收效应,但是具有很强的 NLO 折射效应,而化合物 2 具有 NLO 吸收效应,却没有 NLO 折射效应.

NLO吸收性质是在开孔条件下测得,可由下述公式(1)和(2)来描述:[30(a)]

 $T(Z) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q(Z)} \int_{\infty}^{\infty} \ln[1 + q(Z)] e^{\tau^2} d\tau$ ⁽¹⁾

$$q(Z) = \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \alpha_{2} \frac{I_{0}}{1 + (Z/Z_{0})^{2}} e^{[-2(r/\omega_{0})^{2} - (r/t_{0})^{2}]} \frac{1 - e^{-\alpha_{0}L}}{\alpha_{0}} r dr dt$$
(2)

式中 Z 是样品到焦点的距离, α_0 和 α_2 分别是线性和非线性吸收系数, L 是样品厚度, I_0 是射线在焦点处的强度; $Z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$ 其中 ω_0 是激光束在处的光斑半径, λ 是激光束波长, r 是半径坐标; t 是时间; t_0 是脉冲宽度. 图 4 描述了化合物 2 的 NLO 吸收性质, 吸收 强度随入射光强度的增强而增强, 黑点是实验值, 实线是理论拟合值, 表明理论拟合 值与实验值基本吻合. 化合物 2 的非线性吸收系数 a_2 计算得到为 6.8×10^{-10} mW⁻¹(在 2.0×10^{-4} mol dm⁻³ DMF 溶液中), 这个数值比已报道的有机金属化合物、半导体、富勒 烯都要好.^[37]

NLO 折射性质是在闭孔条件下测得,可由公式(3)来表达:

$$T(Z,S) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_0 cn_0 \pi \int |E_a(r,t,z)|^2 r dr dt}{S \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I_0 \pi w_0^2}{2} e^{-((t/t_0)^2} dt}$$
(3)

$$E_{a}(r,t,z) = \frac{2\pi}{i\lambda(l-z)} e^{[i\pi r^{2}/\lambda(l-z)]} \int_{0}^{\infty} E(r',t,z) J_{0} \frac{2\pi r}{\lambda(l-z)} e^{[i\pi r'/\lambda(l-z)]} r' dr$$
(4)
$$E(r',t,z) = 2\sqrt{\frac{I(r',t,z)}{\varepsilon_{0}cn_{0}}} e^{\{(kn_{2}/\alpha_{2})In[1+q(r',t,z)]\}}$$
(5)

式中 e_0 和c分别是真空中光的介电常数和速度; n_0 和 n_2 分别是线性和非线性折射系数; $S = 1 - exp[-2(r_a/\omega_a)^2]$ 是线性孔透过率.





图 4 开孔条件下化合物 2 在 2.0×10⁻⁴ mol dm⁻³DMF 溶液中的 Z-扫描数据, 黑点是实验值, 实线是理论拟合值.

图 5 闭孔条件下化合物 1 在 2.0×10⁻⁴ mol dm⁻³ DMF 溶液中的 Z-扫描数据黑点是实验值,实线 是理论拟合值.

图 5 给出了化合物 1 的 NLO 折射数据,表明化合物 1 具有正的 NLO 折射性质,表现出强的自聚焦效应,有效三阶 NLO 折射系数 n_2 为 1.4×10^{-11} esu.

非常有趣的是结构相同的化合物 1 和 2 却表现出完全不同的 NLO 性质, 化合物 1 没有 NLO 吸收效应, 但是具有很强的 NLO 折射效应, 而化合物 2 具有 NLO 吸收效 应, 却没有 NLO 折射效应. 许多结构相同的化合物具有相似的 NLO 性质, 我们也见 到了一些具有不同 NLO 性质的结构相同的化合物, 但是它们非线性性质的变化只是 从自散焦到自聚焦, 例如簇合物[MoOS₃Cu₃I(py)₅] 和 [WOS₃Cu₃I(py)₅],[38] 前者具 有自散焦性质, 而后者表现出自聚焦行为; 簇合物[NEt₄]₃[MoOS₃(CuBr)₃(μ_2 -Br)][39] 和[NEt₄]₃[WOS₃(CuBr)₃(μ_2 -Br)][40]包含有不同的重原子, 分别表现出自散焦和自聚 焦效应; 而[NEt₄]₃[WOS₃(CuBr)₃(μ_2 -Br)][40]和[NEt₄]₃[WOS₃(CuI)₃(μ_2 -I)][41]虽然有相 同的重原子 W, 但是不同的卤素原子使得它们也具有不同的 NLO 效应, [NEt₄]₃[WOS₃(CuBr)₃(μ_2 -Br)]是自聚焦而[NEt₄]₃[WOS₃(CuI)₃(μ_2 -I)] 是自散焦; 对于原 子 簇 聚 合 物 {[NMe₄]₂[MoOS₃Cu₃(μ_2 -I)]}_n 和 {[NMe₄]₂[WOS₃Cu₃(μ_2 -I)]]₁_n 是自 素.[42] 在化合物 1 和 2 中, 它们的 NLO 性质从吸收变化到了折射, 这与以往的情况 是不同的.

郑州大学 2004 年博士学位论文

2-2 Zn, Co, Ni, Fe 多核配合物的合成、晶体结构及其磁性研究

2-2.1 实验部分

2-2.1.1 试剂及仪器

所有试剂均从 Aldrich 公司购买, 并直接使用. C、H、N 元素分析用 PE 240C 型元素分析仪测试; 质谱在 Brüker Esquire 3000 型质谱仪上进行测试; 核磁在 Bruker DPX-400 型 NMR 仪上进行测试; 红外光谱在 BRUKER TENSOR 27 型红外光谱上使用 KBr 压片进行测试.

2-2.1.2 六核配合物{[Zn₆(O)₂(btapca)₄]·3(DMF)·2(H₂O)} (3)的合成

配体 btapca 的 DMF 溶液 5mL (0.1 mmol, 0.0333g)逐滴加入到 5mL Zn(NO₃)₂·6H₂O (0.2 mmol, 0.0595g)的甲醇溶液中.反应混合溶液置于空气中室温下,两周后溶液自 然挥发至原来体积的 30%时,长出无色透明的单晶(产率 30%). IR(KBr pellets): 3082, 1625, 1667, 1293 cm⁻¹. Anal. Cald. for C₅₃H₄₅N₃₁O₁₅S₈Zn₆ (%) (Fw: 2004.90): C, 31.72; H, 2.24; N, 21.65. Found: C, 31.51; H, 2.31; N, 21.22.

2-2.1.3 六核配合物{[Zn₆(O)₂(btapca)₄]·(DMF)·(MeOH)·(H₂O)} (4) 的合成

配体 btapca 的 DMF 溶液 5mL (0.1 mmol, 0.0333g)逐滴加入到 5mL Zn(OAc)₂·2H₂O (0.2 mmol, 0.0439g)的甲醇溶液中.反应混合溶液置于空气中室温下几天后长出无色 透明的单晶(产率 46%). IR(KBr pellets): 3450, 1626, 1467, 1427, 1376, 1070, 959, 885, 529 cm⁻¹. Anal. Cald. for C₄₈H₃₃N₂₉O₁₃S₈Zn₆ (%) (Fw: 1872.73): C, 30.76; H, 1.76; N, 21.68. Found: C, 30.95; H, 1.58; N, 22.01.

2-2.1.4 五核配合物{[Zn5(OH)2(btapca)4]·4(DMF)·(H2O)} (5) 的合成

配体 btapca 的 DMF 溶液 5mL (0.1 mmol, 0.0333g)逐滴加入到 5mL ZnI₂ (0.2 mmol, 0.0638g)的 THF 溶液中. 过滤后得到亮黄色的反应溶液, 置于空气中两周后得到无色 透明的单晶(产率 25%).IR(KBr pellets): 3445, 3095, 1639, 1538, 1466, 1444, 1377, 1075, 959, 889 cm⁻¹. Anal. Cald. for C₅₆H₅₂N₃₂O₁₅S₈Zn₅ (%) (Fw: 1996.63): C, 33.66; H, 2.60; N, 22.44. Found: C, 33.36; H, 2.83; N, 22.37.

2-2.1.5 五核配合物{[Cos(OH)2(btapca)4]·4(DMF)·(MeOH)·(H2O)}(6)的合成

配体 btapca 的 DMF 溶液 5mL (0.1 mmol, 0.0333g)逐滴加入到 5mL CoCl₂·6H₂O (0.2mmol, 0.0476g)的甲醇溶液中, 混和溶液放置于室温, 四天之后从红色的溶液中长 出深红色的晶体(产率 52%). IR(KBr pellets): 3435, 3069, 1709, 1667, 1612, 1437, 1366, 1077, 954, 888 cm⁻¹. Anal. Cald. for C₅₇H₅₂Co₅N₃₂O₁₇S₈ (%) (Fw: 2008.44): C, 34.06; H, 2.59; N, 22.31. Found: C, 35.22; H, 2.27; N, 22.65.

2-2.1.6 五核配合物{[Ni₅(OH)₂(btapca)₄]·4(DMF)·(MeOH)} (7) 的合成

配体 btapca 的 DMF 溶液 5mL (0.1 mmol, 0.0333g)逐滴加入到 5mL Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.1mmol, 0.0291g)的甲醇溶液中, 混和溶液放置于室温, 数天后长出棕灰色的晶体 (产率 33%). IR(KBr pellets): 3442, 3075, 1637, 1598, 1465, 1360, 1074, 959, 889 cm⁻¹. Anal. Cald. for C₅₇H₅₄N₃₂Ni₅O₁₅S₈(%) (Fw: 1977.35): C, 34.59; H, 2.73; N, 22.66. Found: C, 34.89; H, 2.57; N, 22.74.

2-2.1.7 三核配合物{[Fe3(OH)(btapca)3]·2(DMF)·2(MeOH)} (8) 的合成

配体 btapca 的 DMF 溶液 5mL (0.1 mmol, 0.0333g)与 FeCl₂·4H₂O 的 5mL(0.2 mmol, 0.0398g)的甲醇溶液相混合,得到深红色溶液放置于室温,一周后得到深红色晶体(产率 62%). IR(KBr pellets): 3452, 3079, 1636, 1422, 1358, 1283, 1158, 1043, 959, 888 cm⁻¹. Anal. Cald. for C₄₁H₃₈Fe₃N₂₃O₁₁S₆(%) (Fw: 1388.85): C, 35.42; H, 2.74; N, 23.18. Found: C, 35.12; H, 2.80; N, 23.52.

2-2.1.8 单晶结构测定.

化合物单晶在 Rigaku RAXIS-IV 型面探仪上,采用 MoKα射线,各衍射数据在18± 1℃ 下收集. 晶胞单元参数从所收集到的衍射点得到并进行修正. 在整个数据收集过 程中不存在明显衰减. 结构均使用 *SHELXS-97* [28] 程序通过直接法解得,并由傅立 叶技术扩展,按各向异性进行休整,最后采用全矩阵最小二乘法使用 *SHELXL-97*[29] 程序进行修正. 用直接法得到全部非氢原子坐标,氢原子坐标由差值 Fourier 合成法 得到,由全矩阵最小二乘法优化,所有非氢原子(无序原子除外)经过各向异性修正. 晶体参数列于附表 2.

2-2.1.9 磁性测定

变温磁化率是在 Quantum Design MPMS-5 SQUID 磁化仪上测定,温度范围 5-300K, 场强为 500G; 抗磁性校正由 Pascal 常数计算得到.[43]

2-2.1.10 穆斯鲍尔谱测定

64.8 mg的化合物8的样品的穆斯鲍尔谱在以Rh为基质⁵⁷Co为光源的条件下,在 Austin S-600型穆斯鲍尔谱仪上室温进行测定,并以α-Fe作为基准物质.

2-2.2 结果与讨论

2-2.2.1 合成

化合物 3-8 由配体 N,N'-bis(-1, 3, 4-thiobiazole)-2, 6-pyridyldicarboxamide (btapca) 与不同的金属盐 MX₂ (M = Zn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Fe^{II}; X = NO₃, OAc, Cl, I)在甲醇和 DMF 的 混合溶液中反应得到.

Zn(NO₃)₂·6H₂O 与 btapca 反应生成六核的化合物 {[Zn₆(O)₂(btapca)₄]·3(DMF)·

2(H₂O)} 3, 将 Zn(NO₃)₂·6H₂O 换成 Zn(OAc)₂·2H₂O 在同样条件下却得到具有不同晶胞 类型,却有着相同结构类型的化合物{[Zn₆(O)₂(btapca)₄]·(DMF)·(MeOH)·(H₂O)} 4. 不 同的是, ZnI₂ 与 btapca 在 THF-DMF 混合溶液中反应却得到了结构类型完全不同于 3 和 4 的五核的化合物{[Zn₅(OH)₂(btapca)₄]·4(DMF)·(H₂O)} 5. 相继地,我们还得到了 与 化 合 物 5 有 着 相 似 " 蝴 蝶 结 " 状 结 构 类 型 的 化 合 物 {[Co₅(OH)₂(btapca)₄]·4(DMF)·(MeOH)·(H₂O)} 6 和 {[Ni₅(OH)₂(btapca)₄]·4(DMF) ·(MeOH)}7. 当用 FeCl₂·4H₂O 与 btapca 反应时,我们得到了具有平面结构的化合物 {[Fe₃(OH)(btapca)₃]·2(DMF)·2(MeOH)} 8. 配体与各种金属离子的反应情况总结于下:



Scheme 2

2-2.2.2 化合物{[Zn₆(O)₂(btapca)₄]·3(DMF)·2(H₂O)} (3)的晶体结构

图6是化合物3的晶体结构图, 六个Zn(II)离子由四个配体相连构成了化合物3的 结构骨架.

六个Zn(II)离子显示出两种配位环境.处于中间的Zn(3)和 Zn(4)以四面体构型进行配位,与之相配位的是来自于两个 btapca 配体的两个 N 原子,另外还有 O(9)和 O(10).Zn(3)-N(O)键长在 1.979(9)-2.022(14)Å 范围内,键角 N-Zn(3)-O 在 109.5-117.2°范围内变化.Zn(4)周围的键长、键角与 Zn(3)周围的相近,分别在 1.964(9)-2.00(2)Å 和 107.7(5)-115.8(5)°范围内变化.Zn(3)…Zn(4)距离为 2.802(2)Å,此距离说明 Zn(3)与 Zn(4)之间存在较强的相互作用,像这样短的 Zn…Zn 距离在 Zn 的多核化合物中是不 多见的.[44-50]

另外四个 Zn 原子 Zn(1)、Zn(2)、Zn(5)和 Zn(6)通过 O(9)和 O(10)与 Zn(3)、Zn(4) 相连. 这四个 Zn 原子均是五配位,具有四角锥配位构型.在 Zn(5)的配位多面体中 N(17)、N(18)、N(19)、O(10)处于基面上,最小二乘偏差是 0.1274Å,N(23)占据顶点 位置. Zn(6)的配位情况与 Zn(5)相同. Zn(1)…Zn(2)(3.129(3) Å)和 Zn(5)…Zn(6)(3.144(3) Å)距离较 Zn(3)…Zn(4)长,但是与文献中已报道的 Zn…Zn 距离(3.0-4.4Å)相比,[44-50]

说明 Zn(1)…Zn(2)和 Zn(5)…Zn(6)之间还是存在比较强的相互作用.

将六个锌原子看作一个整体,整个结构可描述为一个近似的八面体,通过 Zn(3)和 Zn(4)有一个准四重轴.基面由 Zn(1)、Zn(2)、Zn(5)、Zn(6)组成最小二乘偏差是 0.0540 Å,四条边分别为 3.129、3.144、4.995、5.161Å,Zn(3)和 Zn(4)占据两个顶点位置.化 合物 3 的结构骨架还可以描述成共边的双四面体,两个氧原子分别位于两个小四面体 的中心,Zn(3)…Zn(4)是两个小四面体的共用边,四个配体以四螺旋的方式缠绕在 Zn₆O₂中心的外围.所有的不对称单元通过氢键堆积成三维空间结构.在晶胞 *a* 方向,每一个[Zn₆(O)₂(btapca)₄]基团通过 O(2)…S(7)、O(2)…H-C(7)氢键连接;在 *b* 方向,有 氢键 O(3)…H-C(33); *c* 方向上是 O(8)…H-C(28) and O(1)…H-C(17).这些氢键作用的距 离在 2.375-3.140Å 之间,是较弱的分子间范德华相互作用,尽管这些作用较弱,但在 化合物晶体结构的稳定性方面可能起到了一定的作用,然而溶剂分子 DMF 和 H₂O 与 [Zn₆(O)₂(btapca)₄]基团并无相互作用,分布在结构的空隙中.





图 6 化合物 3 的六核骨架

图 7 化合物 5 的五核骨架

2-2.2.3 化合物{[Zn₆(O)₂(btapca)₄]·(DMF)·(MeOH)·(H₂O)} (4)的晶体结构

化合物 4 具有与化合物 3 相同的晶体结构, 却有着不同的空间群. Zn-N 距离在 2.020(6)-2.284(6)Å、1.972(6)-1.996(6)Å 范围内变化, Zn-O 距离在 1.939(5)-1.989(5)Å 范围内变化. 相应的这些距离比化合物 3 的略微短一些. Zn…Zn 距离最短为 2.8103Å, 最长为 3.1456Å.

与化合物3相同, 化合物4的不对称单元也是通过氢键O(4)…H(47)、O(13)…H(11)、O(2)…H(7)和S(6)…H(5)堆积成三维的结构, 氢键距离在2.470和2.934Å之间. 除此之外, 还存在一些原子-原子相互作用O(13)…O(12)、O(1)…S(6)和S(8)…N(14).

六核化合物 3 和 4 的结构是非常新颖的, 与已报道的 Zn 的多核配合物的结构均有 不同之处. 例如, 在六核笼状 Zn(II)化合物[Zn₆Cl₄(3,5-Me₂PzH)₈(PhPO₃)₄], 六个 Zn 原 子中心排列成椅式构型.[45] 四核化合物[Zn₂L($\mu_{1,1}$ -HCO₂)($\mu_{1,3}$ -HCO₂)]₂(ClO₄)₂ (L = 2,6-bis(N-2-(2'-pyridylethul)-formimidoyl)-4-methylphenol)[44] 包 含 两 个 双 核 的 [Zn₂L($\mu_{1,1}$ -HCO₂)($\mu_{1,3}$ -HCO₂)]⁺次单元, 通过氧原子连接到一起. 对于三核的化合物 [Zn₃Cl(3,5-Me₂Pz)₄(t-BuPO₃)₂],[45] 呈现出平面的结构类型. 而三核的化合物 [LZn₃(NH₃)₃(H₂O)₃]Cl·H₂O^[51]则呈现出螺旋桨形状的结构. 对于本文描述的六核化合 物3和4,其结构类型完全不同,它有一个八面体状的结构构型。

2-2.2.4 化合物{[Zn5(OH)2(btapca)4]·4(DMF)·(H2O)} (5)的晶体结构

化合物 5 有一个"蝴蝶结"状的五核中心骨架 Zn₅(μ₃-OH)₂,在此骨架中两个有 Zn 原子组成的三角形共用一个顶点 Zn(2). 三角形的三边分别为 3.413、3.269、3.269 Å, 近似一个等边三角形. 图 7 是化合物 5 的结构图, 从图中可看出通过中心 Zn(2)原子有 一个 4(1)/n 对称轴.

Zn(1)与来自于三个配体的 N(3)、N(4)、N(5)、O(3)、N(2)、N(7)相配位, N(3)、N(4)、 N(5)、O(3)构成赤道平面, N(2)、N(7)位于两个顶点位置. Zn(2)同样也是六配位, 四个 N 原子在赤道平面上,两个氧原子分别占据两个轴向位置、Zn(2)-O 距离 (1.940(11)-2.041(8) Å) 略微比 Zn(1)-N 距离(2.029(6)-2.451(9)Å)长, Zn(2)-N(2.293(8) Å) 介于 Zn(1)-N 距离的范围之内. O(3)偏离平面 Zn(1)-Zn(1A)-Zn(2) 0.1751 Å, Zn-O-Zn 键角为 110.4(4)-119.2(6)°. Zn-O、 Zn-N 键长与已报道的距离相近 (1.92-2.42Å).[10,46,47,52-54]

考虑到氢键的作用, 化合物 5 的堆积结构则呈现出笼状. 溶剂分子 DMF 和 H₂O 位 于笼子的空腔中, 但没有参与氢键连接. 氢键在 O(2)…H(1)和 O(1)…H(11)之间形成, 距离分别为 2.561 和 2.557Å, 另外存在原子间相互作用 O(2)…S(1)(3.180Å).

2-2.2.5 化合物[Cos(OH)2(btapca)4](DMF)4(MeOH)(H2O)(6) 的晶体结构

化合物 6 的结构如图 8 所示, 五核的骨架与化合物 5 的相似, 通过中心 Co(2)原子 也有一个 4(1)/n 对称轴, 每个不对称单元包含有两个分子单元. 每一个金属三角平面 的中心有一个µ3-OH, 并且四个配体缠绕在周围将五个 Co 原子连接在一起, 这种连 接方式与配位聚合物{[Co5(OH)2{1,2,4,5-(O2C)4C6H2}2(H2O)4]·xH2O}n[55]中的结构单 元相类似. 五个 Co 原子共用四个配体. Co(1)同时与三个配体和两个氧原子配位, Co(2) 则同时与四个配体和两个氧原子相连. 两个 Co3 三角形通过 Co(2)被连接在一起, 三 个边长分别为 3.346、3.359、3.359Å, 两个三角形之间的二面角为 90.0°. 较长的 Co(1B)…Co(1A)和 Co(1B)…Co(1)的距离是 6.288Å. 因此可假设在 Cos 中心有一个 S2 轴. 在四核 [Co₄O₄(O₂CR)₂(bpy)₄]³⁺阳离子中,[56] Co…Co 之间的距离在 2.874(1)-2.641(1)Å 的范围内, 如此短的距离是因为 Co 之间全是通过氧原子桥连的. 而在三核 $[L_2Co_2^{III}Co^{II}]^{2+}$ (H₃L=1,4,7-tris (acetophenoneoxime)-1,4,7-triazacyclononane) 阳离子中,[27] Co…Co 距离就相对较长, 分别是 3.402(2)和 6.805(4)Å. 通常情况下, Co…Co距离在2.4-3.5Å范围内变化,[57-60] 而化合物6中的Co…Co距离(大约 3.3 Å) 即在此范围内,

化合物 6 还可以描述为四个 Co(btapca)碎片通过 Co(2)连接在一起. 中心 Co(2)原 子同时与来自不同配体的 N(2)、N(2A)、N(2B)、N(2C)以及µ3-O(3)和µ3-O(3B)相连, 四个 N 原子位于赤道平面上,两个氧原子分别占据两个轴向的位置. 键角

O(3)-Co(2)-O(3B) (158.0(3)°)远比正八面体中的角度要小, Co(2)-O(3)距离(2.021(7)Å) 也比阳离子[L2Co2^{III}Co^{III}]²⁺[27]中的 Co-O 距离(2.082(3) Å)要短一些. 以上键长、键角 扭曲的现象与轴向 Jahn-Teller 扭曲相一致. Co(II) d 轨道上的七个电子以 $t_{2g}^{5}e_{g}^{2}$ 的高 自旋态排布,可能发生 Jahn-Teller 扭曲, 但因为 t2g 轨道的分裂能级比 eg 轨道小, 所以 对结构的影响并不是很大. 化合物 6 的反铁磁效应更进一步的证明了 Co 中心原子的 高自旋 d⁷ 电子组态.

每一个 Co(1)原子都是八面体配位, 配位原子分别是 N(3)、N(4)、N(5)、N(6)、N(1)、 O(3). 在 Co(1B)原子周围, N(1A)和 N(6C)占据两个轴向位置, N(3B)、N(4B)、N(5B)、 O(3B)位于赤道平面上. Co(1)-N(O)距离在 1.998(10)-2.262(5)Å 范围内, 这与 Co(II)的 高自旋电子组态相吻合. 所有结构单元松散的沿 a 方向堆积, 单元之间仅有弱的 O(1)…S(2)(3.228Å)原子间相互作用. 溶剂分子占据单元之间的空隙部分.





图 8 化合物 6 的五核结构骨架

图 9 化合物 7 的五核结构骨架

2-2.2.6 化合物{[Ni5(OH)2(btapca)4]·4(DMF)·(MeOH)} (7)的晶体结构

与化合物 5 和 6 的结构类似, 化合物 7 同样具有一个五核的[Ni₅(OH)₂(btapca)₄]结 构中心,同样地通过 Ni(2)原子也有 4(1)/n 对称轴,每一个不对称单元包含有两个分 子式单元. 如图 9 所示, 四个配体围绕在[Nis(OH)2]中心周围形成了五核的化合物 7. 相邻的两个 Ni(1)之间的距离是 3.444Å, Ni(1)…Ni(2)间的距离是 3.287Å. 与化合物 5 和 6 相比, 化合物 5 中, Zn(1)…Zn(2)的距离(3.2Å)比 Zn(1)…Zn(1)距离(3.4Å)略短; 而 在化合物 6 中, Co(1)…Co(2)和 Co(1)…Co(1)距离相近,均是 3.3 Å. Ni(1)-N(amide)距离在 2.129(7)~2.151(7) Å 范围内, Ni(2)-N(thiazole)距离相对较长(2.276(7)Å), 而 Ni-N(try)距离 就短的多(1.966(7)Å).在各结构单元之间,存在有弱的原子间相互作用 O(1)…S(2)(3.236Å)和 S(1)…H(7) (2.941Å),将化合物7连接成一个在 ac 平面上呈现出 隧道状结构, 溶剂分子充满于隧道中.

尽管化合物 7 与 5 和 6 的结构骨架类似, 但是仍然存在明显的差别. 在化合物 5 和 6 中, μ3-OH 都是无序地存在, 而在 7 中, μ3-OH 不存在无序, Ni(1)-O(μ3)的距离是 2.041(6) Å, Ni(2)-O_(µ3)的距离是 1.703(10) Å. Ni(1)-O_(µ3)-Ni(2)桥长度约为 3.74 Å, 这样 短的距离非常有利于金属离子之间进行超交换作用.
目前已有许多 Ni 的化合物被报道, 在这些化合物中, Ni 原子的个数从 2 到 8 不等. 如八核的环状化合物[Ni₈(DPKOH-2H)₄(H₂O)₈](BF₄)₈·16H₂O[61]; 四核的 Ni(II)化合物 格子状的四核化合物 较为常见, [27,62-66] 如 [2×2] [Ni₄(POAP-H)₄(H₂O)₄](NO₃)₄·8H₂O (POAP = alkoxy-diazine),[64] 双核二聚体化合物 (ICIMP=2-(N-isopropyl-N-((1-methyl $[Ni_4(ICIMP)_2(Ph_2Ac)_2(urea)(H_2O)][ClO_4]_2[65]$ imidazolyl)methyl)aminomethyl)-6-(N-carboxylmethyl)-N-((1-methylimidazolyl)methyl)a minomethyl)-4-methylphenol), 呈长方形排列的四核阳 离子 $[\{(L^2)Ni_2(\mu-pydz)(N_3)_2\}_2]^{2+}(L^2=N,N'-bis(2-thio-3-aminomethyl-5-tert-butylbenzyl)-propa$ ne-1,3-diamine)),[66] 四聚体 [Ni₄L₃(H₂O)][ClO₄]₂·2H₂O(H₂L=bis(3-propionyloxy) -1,5-diaza-cyclooctane),[63] 还有金刚烷状的 [Ni(dpk·OH)(N3)]4·2H2O (dpk = di-2-pyridylketone)[62]和平面三角形状的[Ni4(HL)3]²⁺ [27]等等; 另外双核的 Ni(II)化 合物也报道过不少. [67-69] 然而对于五核的 Ni(II)化合物的报道却非常有限. 我们曾 见到过五核的 Ni(II) 化合物 [Nis(bptz)s(CH3CN)10][SbF6]10 (bptz = 3,6-bis(2-pyridyl)1,2,4,5-tetrazine),[70] 但是它的结构与本文所提到的化合物 7 截然不 同, [Ni₅(bptz)₅(CH₃CN)₁₀][SbF₆]₁₀呈现出环状结构, 而化合物7表现出新颖的"蝴蝶结" 状,两个三角平面共用一个顶点. 与以上已报道 Ni(II)化合物的比较中我们发现,在这 些化合物中都无一例外的以 O 作为桥, 并且都有着相似的 Ni…Ni 距离和 Ni-O-Ni 角 度.

2-2.2.7 化合物{[Fe3(OH)(btapca)3]·2(DMF)·2(MeOH)} (8)的晶体结构

化合物 8 的晶体结构如图 10 所示, 三个 Fe 原子以等腰三角形状排列, 在 Fe3 三角

形的中心有一个μ₃-OH 桥基. 在[Fe3(OH)(btapca)3]单元中, 通过 Fe(2)和中心 O(4)有 一个 C₂ 对称轴, 三个配体通过氦原子与金属 Fe 离子配位,并且由桥连μ₃-OH 支撑起 金属三角平面. Fe^{II}(1)-Fe^{II}(1A)、Fe^{II}(1)-Fe^{III}(2)、Fe^{II}(1A)-Fe^{III}(2)的距离分别是 3.261、 3.227、3.227Å, 这样的距离恰在文献报道的范围之内.[71,72] 在化合物 8 的结构中, μ₃-O(4)同时连接了 Fe(1)、Fe(1A)和 Fe(2), Fe-O 键长分别为 1.878(3), 1.878(3), 1.853(7) Å. 在含有μ₃-O 的三核的 Fe 化合物中, 1.853(7)Å 的键长距离是典型的 Fe³⁺-O²键的距 离.^[73] 加之,从对化合物 8 中的μ₃-O-Fe 键长与化合物[Fe₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(C₅H₅N)₃] (μ₃-O-Fe³⁺ 1.85, at 295K)[74] 中的相应的键长的比较中,我们也推测出 Fe(2)原子的氧 化态为+3 价. 根据化合物中性原则,我们也进一步推测出两个 Fe(1)原子的化合价为 +2 价.

化合物8中的Fe(II)和Fe(III)离子均具有扭曲的八面体配位构型,分别与配体上的 五个氦原子及一个µ3-O 配位,每一个Fe 原子都同时与三个配体相连.例如,在Fe(1) 原子周围,与之相配位的有来自第一个配体的N(3)、N(4)、N(5),来自第二个配体的 N(2A),来自第三个配体的N(8),另外还有µ3-O(4),µ3-O(4)和N(4)(py)处于相反的位置. N(3)、N(4)、N(5)、O(4)占据四个赤道位置,这四个原子具有很好的共面性,其最小二 乘偏差是 0.0015Å. Fe(1)几乎处于配位平面的中心,偏离平面约 0.0019 Å. 另外来自 另外两个配体的N(2A)和N(8)占据两个轴向位置,构成了完整的配位八面体.Fe-N 键

长在 2.085(9)-2.229(6)Å 范围内. 三个配体相互交错像一个中国结, 三个 Fe 原子在三 个顶点通过µ3-O 相连. 结果使得 Fe…Fe 距离非常短, 这非常有利于金属离子中心之 间的超交换作用. 化合物 8 的堆积表现为一个大笼状的结构, 所有的 [Fe3(OH)(btapca)3]单元之间通过氢键连接, 氢键距离为2.468Å [O(1)…H(11)]和2.535Å [O(3)…H(1)]. DMF、MeOH 溶剂分子填充在笼中, 与[Fe3(OH)(btapca)3]形成氢键 O(5)…H(6) (2.526Å).



2-2.2.8 化合物 6-8 的磁性研究

化合物 6-8 的磁性数据是在磁场强为 500G 的条件下,测定其变温磁化率₂ 而获得.因为 Zn(II)离子没有单电子,所以化合物 3-5 表现为反磁性.

如图11所示, $\chi_{\rho}T$ 值逐渐从3.36 cm³ K mol⁻¹(241K)减小至0.97 cm³ K mol⁻¹(5K), 表 现出反铁磁耦合及八面体配位Co(II)中心的自旋-轨道耦合现象,因此化合物6室温下 的有效磁矩 $\mu_{eff}(5.15\mu_{B})$ 比纯自旋的高自旋Co(II)的大(3.87 μ_{B} ; $\mu_{so} = [4S(S+1)]^{1/2}$; S = 3/2). 从241 到261 K, $\chi_{\rho}T$ 值逐渐从3.36减小至3.24 cm³ K mol⁻¹,出现不正常现象,这可能与 化合物结构中的溶剂分子冻结有关.从261到299K, $\chi_{\rho}T$ 值逐渐从3.24增大到3.32 cm³ K mol⁻¹.有效磁矩 μ_{eff} 实验值与计算得到的自旋向量和轨道向量独立存在时的值相一 致[5.20 μ_{B} ; $\mu_{Is} = [L(L+1)+4S(S+1)]^{1/2}$; L = 3, S = 3/2],这说明轨道角动量对⁴ T_{1g} 基态项 的贡献.磁化率的倒数 χ_{ρ}^{-1} 在85K $\leq T \leq 242$ K溫度区间内随温度呈线性变化,而且符 合Curie-Weiss定律,得到Curie常数C = 3.71 cm³ K mol⁻¹, Curie温度 θ = -37K,更进一 步证明化合物6的反铁磁交换作用.在高于242K和低于85K的实验温度范围内, χ_{ρ}^{-1} 随 温度的变化出现明显弯曲.

化合物 6 中,存在三种磁交换路径,它们分别是:(i)通过µ₃-OH 桥的 Co^{II}-Co^{II} 相互 作用;(ii)通过 N_(thiazole)-N_(thiazole)(5.89Å)桥的 Co^{II}-Co^{II} 相互作用;(iii)通过 N_(amide)-C-N_(thiazole)(7.077Å)桥的 Co^{II}-Co^{II} 相互作用.考虑到化合物结构特征,自旋中心 离子在三角形或四面体的排布中一般会发生反铁磁耦合.[75,76] 当不成对电子在三角形或四面体单元中排列成 120°或 109°时,自旋向量和为零,因此表现出反铁磁耦 合.[75] 在 Co₃O 自旋中心, Co-O-Co 角度是 113°, 刚好与反铁磁现象相一致.

郑州大学 2004 年博士学位论文



图 11 化合物 6 的χ_pT 和χ_p⁻¹ 随温度的变化率 (χ_p 是顺磁磁化率)

图 12 化合物 7 的_{Xp}T 和_{Xp}⁻¹ 随温度的变化率 (Xp是顺磁磁化率)

对化合物 7 的磁性研究是在 5~302K 温度区间内进行的,如图 12 所示.磁化率的 倒数 χ_p^{-1} 在 302-5K 温度区间内符合 Curie-Weiss 定律,随温度呈线性变化, Curie 常数 C = 5.07 cm³ K mol⁻¹, Curie 温度 θ = +2K, 是典型的铁磁超交换作用. $\chi_p T$ 从 302 到 50 K, 随温度的降低不断从 5.11 cm³ K mol⁻¹ 增大到 5.46 cm³ K mol⁻¹.从 50 到 44 K,略微降 至 5.43 cm³ K mol⁻¹.进一步降温, $\chi_p T$ 值迅速增至 6.25 cm³ K mol⁻¹(6K),随后又开始减 小.在 50K 左右, $\chi_p T$ 出现一个小峰,这可能与分子氧有关.以上试验结果说明化合物 7 中金属中心间为铁磁耦合.室温时的有效磁矩是 6.4 μ_B ,与纯自旋的 Ni₅ 有效磁矩 (6.32 μ_B)相一致.

尽管化合物 7 与化合物 6 有着相同结构骨架,但是它们却有着不同的磁交换作用, 我们将其归因于磁交换中心的不同.金属中心通过包括配体 btapca 和µ3-O 在内的不 同路径进行超交换作用.通常情况下,Ni-O-Ni 角度为 120°将导致反铁磁效应.[77] 对 于共面的双八面体 Ni 化合物,Ni-X-Ni 角度为(90 ± 14°)是铁磁相互作用的一个特 征.[63,66,78] 然而,化合物 7 中,Ni-O-Ni角度是 115.1(5)和 122.5(2)°,超出了(90 ± 14°) 范围,它却也表现出铁磁相互作用.因此,尽管通过µ3-O 桥的磁交换路径非常短,但 通过配体 btapca 的磁交换仍应起到主导作用.通过配体 btapca 的弱磁交换作用使得化 合物 7 整体表现出铁磁行为.而且 Ni 八面体配位场的扭曲也一定程度上减弱了铁磁 耦合作用[Ni-N 键长从 1.966(7)变化到 2.276(7)Å,Ni-O 键长是 2.041(6)和 1.704(10) Å]. 不同的键长将直接导致 *d*_{x2-v2}轨道的重叠,因而影响磁耦合的程度.

化合物 8 的 $\chi_p T$ 和 χ_p^{-1} 随温度变化的曲线如图 13 所示, χ_p 是顺磁磁化率. 随着温度 的降低, $\chi_p T$ 从 3.14 cm³ K mol⁻¹ 降至 0.67 cm³ K mol⁻¹, 这样的变化情况与反铁磁相互 作用相一致. χ_p^{-1} 随温度的变化在 110-300K 之间符合 $\chi_p = C/(T-\theta)$ 表达式, Curie 常数 C = 3.30 cm³ K mol⁻¹, Curie 温度 θ = -49K. 110K 以下, 数据曲线有明显的弯曲. 化合物 8 的有效磁矩 μ_{eff} 是 5.0 μ_B , 说明 Fe^{II} (S = 2)和 Fe^{III} (S = 5/2)中心均处于高自旋态. 负的 θ 值说明在混合价 Fe^{II}-Fe^{III} 磁交换中心之间存在反铁磁耦合.

在化合物 8 中, Fe 原子之间的磁交换相互作用主要是通过μ₃-O 桥. 尽管 N-C-N 桥 也提供了另外一条超交换路径(Fe-N-C-N-Fe: 7.04Å), 但与μ₃-O 桥相比, 它的作用可 以忽略不计(Fe-O-Fe: 3.73Å). 三个 Fe⁻⁻⁻Fe 距离(大约 3.2Å)仅相差 0.04Å, Fe-O-Fe 的平

均键角为 120°. 在 Fe-O_µ 三角平面上的 Fe-O-Fe 角度与磁性结构有一定关系, 典型的 钝角角度 120°体现出反铁磁相互作用.

化合物 8 的 Mössbauer 谱显示出与一些三核混价的具有氧原子中的化合物相似的 特征,[79] 同时也表现出一些不同之处.^[80-81] 化合物 8 在室温下的 Mössbauer 谱中的双 峰积分比例远小于 2:1, 说明电子在三个 Fe 原子之间存在一定程度的离域, 异能位 移、四级分裂分别为 $\delta_I = 0.27 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_{QI} = 1.75 \text{ mm s}^{-1}$, $\delta_{II} = 0.72 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_{QII} = 2.63 \text{ mm s}^{-1}$ (图 14).



2-3 d¹⁰ 过渡金属多核配合物的合成、晶体结构及其 NLO 性质研究

2-3.1 实验部分

2-3.1.1 试剂及仪器

所有试剂均从 Aldrich 公司购买, 并直接使用. C、H、N 元素分析用 PE 240C 型元 素分析仪测试; 质谱在 Brüker Esquire 3000 型质谱仪上进行测试; 核磁在 Bruker DPX-400 型 NMR 仪上进行测试.

2-3.1.2 配体 N,N'-双吡啶-2-吡啶基-2,6-双甲酰胺(H2pdcap)的合成

2,6-吡啶二甲酸(1.67g, 10mmol)直接溶于 20ml SOCl₂,反应溶液回流直至白色粉 末完全溶解. 将残余的 SOCl₂ 减压下蒸出.将反应中间产物 2,6-吡啶二甲酰氯溶于 10mL 干燥的吡啶, 然后将 2-氨基吡啶(1.90g, 20mmol)的吡啶溶液冰浴搅拌下逐滴加 入到上述溶液中,加毕持续搅拌 4 小时,得到白色沉淀. 减压抽滤白色沉淀并用水和 甲醇依次洗涤,干燥后得到产物 4.21g (产率 70%). 元素分析(%): (计算值) $C_{17}H_{13}N_5O_2$: C, 63.95; H, 4.08; N, 21.94. 实验值: C, 63.14; H, 4.51; N, 21.81. ¹H NMR (400MHz, DMSO): δ = 7.25 (q, 2H), δ = 7.93 (h, 2H), δ = 8.31 (h, 3H), δ = 8.41 (d, 2H), δ = 8.50 (d, 2H). Positive-ion, ESI-MS: m/z: 319.9 [pdcap + H⁻].



Scheme 3

2-3.1.3 化合物[Ag10(pdcap)4]·5H2O (9)的合成。

化合物9是由0.1 mmol的AgNO3(0.0169g)与0.5摩尔当量的配体H2pdcap(0.0161 g, 0.05 mmol)在 THF(1mL)、H₂O (1mL)、DMF (4mL)的混合溶液中反应得到. 反应溶 液于室温下自然挥发,几天后长出亮黄色化合物单晶.产率: 63%. 元素分析(%): (计 算值) C68H54Ag10N20O13: C, 33.47; H, 2.21; N, 11.48. 实验值: C, 33.01; H, 2.12; N, 11.03.

2-3.1.4 化合物[Zn₄O(pdcap)₃]·6H₂O (10)的合成

5mL 配体 H₂pdcap (0.0161 g, 0.05 mmol)的 DMF 溶液逐滴加入到 5mL Zn(Ac)2·2H2O (0.1 mmol, 0.0219 g)的甲醇溶液中,反应溶液放置于室温,一周后长出 无色的化合物单晶. 产率: 46%.元素分析(%): (计算值) C51H45N15O13Zn4: C, 45.76; H, 3.36; N, 15.70. 实验值: C, 44.98; H, 3.21; N, 15.38.

2-3.1.5 化合物[Hg₂(pdcap)₂] (11)的合成

5mL 配体 H₂pdcap (0.0161 g, 0.05 mmol)的 DMF 溶液逐滴加入到 5mL Hg(Ac)2·2H2O (0.1 mmol, 0.0354 g)的甲醇溶液中,反应溶液放置于室温,两天后长出 无色的化合物单晶. 产率: 40%.元素分析(%): (计算值) C34H22Hg2N10O4: C, 39.47; H, 2.13; N, 13.54. 实验值: C, 38.95; H, 2.00; N, 13.27.

2-3.1.6 单晶结构测定.

化合物单晶在Rigaku RAXIS-IV型面探仪上,采用MoKa射线,各衍射数据在18± 1℃ 下收集. 晶胞单元参数从所收集到的衍射点得到并进行修正. 在整个数据收集过 程中不存在明显衰减. 结构均使用 SHELXS-97 [28] 程序通过直接法解得, 并由傅立 叶技术扩展, 按各向异性进行休整, 最后采用全矩阵最小二乘法使用 SHELXL-97[29] 程序进行修正. 用直接法得到全部非氢原子坐标, 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法 得到, 由全矩阵最小二乘法优化, 所有非氢原子(无序原子除外)经过各向异性修正. 晶体参数列于附表 2.

2-3.1.7 非线性性能测定

样品的 DMF 溶液置于 1 mm 的石英比色皿中,已线性极化了的激光束($\lambda = 532$ nm; pulse widths = 7 ns)通过一个 25-cm 聚焦的凸透镜聚焦后照射到样品上,测试化合物 非线性光学性质. 激光脉冲有一个带Q-开关的Nd-YAG 倍频激光器产生, 脉冲宽度是

7 ns, 光斑半径是 35 ± 5 μm. 入射和透射光脉冲能量有两台激光精密检测器(RjP-735 能量探针)通过 IEEE 界面连接到一台计算机上同时测量.[30]

2-3.2 结果与讨论

2-3.2.1 十核金属簇化合物[Ag10(pdcap)4]·5H2O(9)的晶体结构

AgNO3 与 0.5 摩尔当量的 H₂pdcap 在 THF、DMF 与水的混合溶液中反应生成了十 核的银簇合物[Ag10(pdcap)4]·5H2O (9), 经过 X-射线衍射对其单晶结构进行分析, 解得 其结构如图 15(a)所示. 它的结构骨架是一个中性的十核银的聚集体[Ag10(pdcap)4], 呈现出新颖的有壳层的柱状结构类型. 十个 Ag 原子构成了柱状结构的中心, 周围被 四个 pdcap 配体所包围构成壳层部分.中心柱由三个银的多面体堆积而成, 这三个银 的多面体其中两个是不规则的四面体, 另外一个是扭曲的八面体(图 15(b)). 两个四面 体 Ag1-Ag6A-Ag2-Ag3 和 Ag1A-Ag6-Ag2A-Ag3A 位于柱的两端,不规则的八面体 Agl-Ag6A-Ag1A-Ag6-Ag4-Ag5 夹在两四面体的中间,与那两个四面体有共边 Ag1-Ag6A 和 Ag1A-Ag6. 在四面体 Ag1-Ag2-Ag3-Ag6A 中,四个边长在 2.8305(14)-3.0230(13) Å 范围内, 与四面体 Ag1A - Ag2A- Ag3A- Ag6 相同. 对于八面体 Ag1-Ag6-Ag1A-Ag6A-Ag4-Ag5, 它的边长即 Ag…Ag 距离要短一些,在 2.6510(13)-2.9335(11) Å 范围内. 2.6510(13)和 2.6554(13) Å 的 Ag…Ag 距离比金属银的 相应的距离(2.88Å)还要短,说明 Ag…Ag 之间存在较强的相互作用。 2.8305(14)-2.9335(11)Å的距离与 2.88Å 接近,不同地, 3.0224(13)和 3.0230(13)Å的距 离介于 2.88Å 和银原子的双倍的 van der Waals 半径(3.44 Å)之间, 所以仍存在弱的金 属-金属相互作用.



图 15 (a) 十核化合物[Ag₁₀(pdcap)₄]·5H₂O(9)的 (b) 银原子组成的中心柱状骨架有两种多面体 晶体结构. 堆积而成.

在十核的结构单元[Ag10(pdcap)4]中,有六个晶胞独立的银原子 Ag(2,3)、Ag(4,5)和 Ag(1,6). Ag2 和 Ag3 位于柱的顶端,它们分别与来自配体的三个氦原子配位. Ag2 与 N3、N4、N10 配位,构成三角形的配位平面,共面性偏离 0.0488Å,另外三个 Ag…Ag

金属键(Ag2…Ag1, Ag2…Ag6A, Ag2…Ag3)构成完整的Ag2的配位环境,整体呈现出三 角锥状. Ag4和Ag5位于柱的中间,分别与两个N原子配位,同时与Ag1、Ag1A、Ag6、 Ag6A 相连形成反三角双锥的多面体构型. Ag1和 Ag6 有第三种配位构型,对于 Ag1 而言,有 N1、N9、Ag2、Ag3、Ag4、Ag5、Ag6、Ag6A 与之相连,形成反四角双锥 的配位构型.考虑到化合物电中性原理,我们推断十个银原子集体表现出+8 价的化 合价,从而与四个配体的-8 价相平衡.

进一步研究配体的配位情况,我们发现每一个配体都是一个五齿的构筑单元,其 中N1、N2、N3、N5 以端基形式与 Ag 配位,而 N4 则作为μ2-桥原子配位.每一个配 体中的三个吡啶环不共面,彼此有轻微的扭曲,正因为配体的扭曲,而排除位阻方面 的影响,从而形成十核的结构单元.四个配体以螺旋状围绕在金属柱外部,并且配体 之间有很密集的脸对脸π-π相互作用,对应共轭环的距离在 3.345-3.640Å 范围内. 另 外,在各十核的单元之间还存在有弱的 Ag…O 原子间相互作用, Ag3…O2 距离为 3.096Å; Ag2…O4 距离是 3.086Å.

2-3.2.2 四核锌化合物[Zn4O(pdcap)3]·6H2O (10)的晶体结构

化合物[Zn₄O(pdcap)₃]·6H₂O (10)具有一个四核的金属中心骨架,图 16 描绘出了 Zn 原子的排布情况以及配体的配位情况. 化合物 10 中含有三个配体和四个锌原子,并 且四个锌原子共用一个µ₄-O. 所有的 Zn-O_{central} 键长几乎相等,分别为 1.956(6)、 1.942(6)、1.941(5)、1.952(6)Å, Zn-O_{central}-Zn 的平均键角为 109.4°. Zn₄O⁶⁺ 中心近似一 个正四面体, Zn…Zn 距离从 3.117 到 3.240Å 不等,与四核的氨基甲酸酯的锌化合物[82] 相一致.

更为有趣的是四个锌原子具有两种配位构型. Zn3 与三个 N 原子和一个 O 原子配 位,形成配位四面体 ZnN₃O. Zn1、Zn2、Zn4 则都是五配位的扭曲的四角锥构型 ZnN₄O, 包括四个 N 原子和一个 O 原子. Zn3-N (2.009(8)-2.016(8)Å)键长比 Zn1-N、Zn2-N、 Zn4-N (2.034(7)-2.279(8)Å)键长略短,这归因于它们不同的配位多面体构型.



图 16 化合物[Zn₄O(pdcap)₃]·6H₂O (10)的晶体结构

2-3.2.3 二核汞化合物[Hg2(pdcap)2] (11)的晶体结构

图 17(a)给出了化合物 11 的晶体结构, 在[Hg2(pdcap)2]单元中, 两个 Hg 原子有两

种不同的配位构型. Hg(1)具有扭曲的三角锥配位构型,分别与 N(1)、N(3)、N(9)和 N(8)配位. Hg(2)则具有线性的配位构型,键角 N(7)-Hg(2)-N(6)是 173.3(5)°. 另外一方面, [Hg₂(pdcap)₂]单元中的两个配体 pdcap 也表现出两种不同的连接方式,但均作为 η^3 -配体. 从键长数据我们发现 Hg-N_(amino) (av. 2.076Å)键长比 Hg-N_(py) (2.68 Å)短得多. Hg(1)…Hg(2)距离是 3.157Å,比 Hg…Hg 的 van de Waals 半径(3.24 Å)要短,说明在两个 Hg 原子之间存在弱的相互作用.目前,除了有机汞化合物之外,[83]关于含 Hg 的 多核化合物的报道非常少.[84] 而且,两个 pdcap 配体以双螺旋方式与 Hg 中心相连,双螺旋连的长度是 3.157Å. 在[0 1 0]晶面上,所有的双核[Hg₂(pdcap)₂]单元沿 *a* 方向 排列成 zigzag 状,彼此之间有弱的 Hg…O(av. 3.246 Å)相互作用(图 17(b)). Zigzag 连的角度为 90°.并且氢键 H(27)…O(3)和 H(12)…O(2)也同时加强了结构堆积的稳定性.



2-3.2.4 化合物 9-11 的非线性光学性研究

化合物 9-11 的非线性光学性是通过 2-扫描法以 7 ns 的脉冲间隔用 532 nm 的激光 光束在 DMF 溶液中测得的. 实验结果表明十核的银化合物 9 同时表现出强的 NLO 吸 收和折射效应, 而化合物 10 和 11 却仅表现出 NLO 折射效应. 需要指出的是测得的 NLO 效应与化合物的激发态和双光束的吸收都有关系.[85]

NLO 吸收是通过 Z-扫描法在开孔条件下测得的, 有公式(1)和(2)计算得到:[30(a)]

$$T(Z) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q(Z)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q(Z)] e^{\tau^2} d\tau$$
(1)

$$q(Z) = \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \alpha_{2} \frac{I_{0}}{1 + (Z/Z_{0})^{2}} e^{\left[-2(\gamma/\omega_{0})^{2} - (t/t_{0})^{2}\right]} \frac{1 - e^{-\alpha_{0}L}}{\alpha_{0}} r dr dt$$
(2)

图 18(a)是化合物 9 的 NLO 吸收效应图,因为光的投射率是样品位置 z 的函数,所以 吸收随入射光强的增强而加强.由实验值拟合得到理论值,说明所测得的 NLO 效应 具有很明显的三阶性.图中黑点代表实验值,实线为由 Z-扫描理论拟合得到的理论值. 很明显理论值与实验值基本吻合.在浓度为 4.1×10⁴ mol dm⁻³ 的 DMF 溶液中非线性

郑州大学 2004 年博士学位论文

吸收系数 a₂ 计算得到为 1.4×10⁻⁹ mW⁻¹. 这个值比已报道簇合物的非线性吸收系数 a₂ 要好.[86]

NLO 折射性质是在闭孔条件测得,图 18(b)、19、20 分别描述了化合物 9-11 的非 线性折射效应,并由公式(3)计算得到:[30(a)]

$$T(Z,S) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon_0 c n_0 \pi \int_0^{\infty} |E_a(r,t,z)|^2 r dr dt}{S \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I_0 \pi \omega_0^2}{2} e^{-((t/t_0)^2} dt}$$
(3)

$$E_{a}(r,t,z) = \frac{2\pi}{i\lambda(l-z)} e^{[i\pi r^{2}/\lambda(l-z)]} \int_{0}^{\infty} E(r',t,z) J_{0} \frac{2\pi r}{\lambda(l-z)} e^{[i\pi r'/\lambda(l-z)]} r' dr$$
(4)

$$E(r',t,z) = 2\sqrt{\frac{I(r',t,z)}{\varepsilon_0 c n_0}} e^{\{(kn_2 / \alpha_2) In[1+q(r',t,z)]\}}$$
(5)

图中黑点代表实验值, 实线为由 Z-扫描理论拟合得到的理论值. 由计算得到化合物 9-11 的非线性折射系数分别为 2.2×10⁻¹¹ esu、1.2×10⁻¹¹ 和 1.3×10⁻¹¹ esu.

这三个化合物具有不同的 NLO 性质. 化合物 9 同时表现出强的 NLO 吸收和折射效应, 而化合物 10 和 11 却仅表现出 NLO 折射效应, 这可能与重原子效应有关. 因为重原子效应的存在, 使得 NLO 效应发生了转变,[30(a)] 这种转变在许多方面都有很好的应用.



图 18(a) 化合物 9 在浓度为 4.1×10⁻⁴ mol dm⁻³ 的 DMF 溶液中非线性吸收效应图

图 18(b) 化合物 9 的非线性折射效应图,图中 黑点代表实验值,实线为由 Z-扫描理论拟合得 到的理论值.



图 19 化合物 10 在浓度为 7.5×10⁻⁴ mol dm⁻³ 的 DMF 溶液中非线性折射效应图,图中黑点代表 实验值,实线为由 Z-扫描理论拟合得到的理论 值.

图 20 化合物 11 在浓度为 9.7×10⁻⁴ mol dm⁻³ 的 DMF 溶液中非线性折射效应图,图中黑点代表 实验值, 实线为由 Z-扫描理论拟合得到的理论 值.

参考文献

- [1] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, Science, 1991, 254, 1312-1319.
- [2] G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, Chem. Rev. 2000, 100, 3483-3537.
- [3] Fatin-Rouge, N.; Tóth, É.; Perret, D.; Backer, R. H.; Merbach, A. E.; Bünzli, J. C. G. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 10810.
- [4] Caravan, P.; Comuzzi, C.; Crook, W.; McMurry, T. J.; Choppin, G. R.; Woulfe, S. R. Inorg. Chem., 2001, 40, 2170.
- [5] Y. B. Dong, M. D. Smith, H. C. Z. Loye, Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, 4271-4273.
- [6] L. K. Thompson, L. Zhao, Z. Xu, D. O. Miller, W. M. Reiff, Inorg. Chem. 2003, 42, 128-139.
- [7] E. Colacio, M. Ghazi, H. Stoeckli-Evans, F. Lloret, J. M. Moreno, C. Pérez, Inorg. Chem., 2001, 40, 4876-4883.
- [8] Monographs in Supramolecular Chemistry; J. F. Stoddard, Ed.; Royal Society of Chemistry; Cambridge, UK, 1989, 1991, 1994-1996; Vols. 1-6.
- [9] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, Chem. Rev. 1995, 95, 2725-2828.
- [10] D. B. Amabilino, M. Asakawa, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Belohradský, A. Credi, M. Higuchi, F. M. Raymo, T. Shimizu, J. F. Stoddart, M. Venturi, K. Yase, New J. Chem. 1998, 22, 959-972.
- [11] Bretonnière, Y.; Mazzanti, M.; Wietzke, R.; Pécaut, J.; Olmstead, M. M. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 9012.
- [12] Bretonnière, Y.; Mazzanti, M.; Wietzke, R.; Pécaut, J. Chem. Commun. 2000, 1543.
- [13] Ganesan, M.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A. Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 766.

- [14] Johnson, D. W.; Xu, J.; Saalfrank, R. W.; Raymond, K. N. Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 2882.
- [15] S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, Chem. Rev. 2000, 100, 853-908.
- [16] (a) K. S. Jeong, Y. L. Cho, J. U. Song, H. Y. Chang, M. G. Choi, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 10982-10983. (b) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. Lin, C. A. Murillo, Chem. Commun., 1999, 841-842. (c) S. M. Woessner, J. B. Helms, J. F. Houlis, B. P. Sullivan, Inorg. Chem., 1999, 38, 4380-4381. (d) S. S. Sun, A. S. Silva, I. M. Brinn, A. J. Lees, Inorg. Chem., 2000, 39, 1344-1345.
- [17] (a) R. V. Slone, K. D. Benksrein, S. Bélanger, J. T. Hupp, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, Coord. Chem. Rev., 1998, 171, 221-243. (b) S. Bélanger, J. T. Hupp, C. L. Stern, R. V. Slone, D. F. Watson, T. G. Carrell, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 557-563. (c) S. Bélanger, J. T. Hupp, Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 2222-2224.
- [18] (a) Y. Zhang, S. Wang, G. D. Enright, S. R. Breeze, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 9398-9399. (b) K. Onitsuka, S. Yamamoto, S. Takahashi, Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 174-176.
- [19] Y. L. Cho, H. Uh, S. Y. Chang, H. Y. Chang, M. G. Choi, I. Shin, K. S. Jeong, J. Am. Soc. Chem. 2001, 123, 1258-1259.
- [20] (a) M. Fujita, Chem. Soc. Rev. 1998, 27, 417-425; (b) D. L. Caulder, K. N. Raymond, Acc. Chem. Res. 1999, 32, 975-982.
- [21] (a) R. D. Schnebeck, E. Freisinger, F. Glahé, B. Lippert, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 1381-1390; (b) F. Würthner, A. Sautter, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 2000, 445-446; (c) A. J. Blake, N. R. Champness, A. N. Khlobystov, S. Parsons, M. Schröder, Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 2317-2320; (d) K. D. Benkstein, J. T. Hupp, C. L. Stern, Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 2891-2893.
- [22] (a) N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Nature*, 1999, 398, 794-796; (b)
 B. Olenuyuk, J. A. Whiteford, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *Nature*, 1999, 398, 796-799;
 (c) A. Ikeda, M. Yoshimura, H. Udzu, C. Fukuhara, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 4296-4297; (d) N. P. Tatjana, M. Scherer, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 1239-1242; (e) M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 6311-6312.
- [23] E. C. Sãnudo, V. A. Grillo, M. J. Knapp, J. C. Bollinger, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 2441-2450.
- [24] (a) M. Soler, P. Artus, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, Inorg. Chem. 2001, 40, 4902-4912; (b) R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 1804-1816; (c) S. Wang, K. Folting, W. E. Streib, E. A. Schmitt, J. K. McCusker, D. N. Hendrickson, G. Christou, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991, 30, 305-306; (d) J. K. McCusker, J. B. Vincent, E. A. Schmitt, M. L. Mino, K. Shin, D. K.

Coggin, P. M. Hagen, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3012-3021.

- [25] (a) A. Bino, M. Ardon, D. Lee, B. Spingler, S. J. Lippard, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 4578-4579. (b) E. Y. Tshuva, D. Lee, W. Bu, S. J. Lippard, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 2416-2417. (c) S. C. Burdette, S. J. Lippard, Coord. Chem. Rev., 2001, 216-217, 333-361. (d) S. C. Burdette, S. J. Lippard, PNAS Perspectives, 2003, 100, 3605-3610. (e) D. Lee, S. J. Lippard, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 4611-4612.
- [26] A. Kamiyama, T. Noguchi, T. Kajiwara, T. Ito, Inorg. Chem. 2002, 41, 507-512.
- [27] V. Pavlishchuk, F. Birkelbach, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, Inorg. Chem. 2002, 41,4405-4416.
- [28] Sheldrick, G. M. Acta Crystallogr.Sect. A 1990, 46, 467.
- [29] Sheldrick, G. M. SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, 1997.
- [30] (a)Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T. H.; Hagan, D. J.; Stryland, E. W. V. IEEE J. Quantum Electron. 1990, 26, 760. (b) Hou, H. W.; Xin, X. Q.; Liu, J.; Chen, M. Q.; Shi, S. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994, 3211.
- [31] Mikami, K.; Terada, M.; Matsuzawa, H. Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 3554.
- [32] Wang, R.; Liu, H.; Carducci, M. D.; Jin, T.; Zheng, C.; Zheng, Z. Inorg. Chem. 2001, 40, 2743.
- [33] Pernin, C. G.; Ibers, J. A. Inorg. Chem. 1997, 36, 3802.
- [34] Evans, W. J.; Greci, M. A.; Ziller, J. W. Inorg. Chem. 2000, 39, 3213.
- [35] Xu, J.; Raymond, K. N. Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 2745.
- [36] Wang, R.; Selby, H. D.; Liu, H.; Carducci, M. D.; Jin, T.; Zheng, Z.; Anthis, J. W.; Staples, R. J. Inorg. Chem. 2002, 41, 278.
- [37] (a) Wang, Y.; Cheng, L. T. J. Phys. Chem. 1992, 96, 1530. (b) Guha, S.; Frazier, C. C.; Porter, P. L.; Kang, K.; Finberg, S. Opt. Lett. 1989, 14, 952. (c) Ghosal, S.; Samoc, M.; Prasad, P. N.; Tufariello, J. J. J. Phys. Chem. 1990, 94, 2847. (d) Guha, S.; Frazier, C. C.; Porter, P. L.; Kang, K.; Finberg, S. E. Opt. Lett. 1989, 14, 952. (e) Blau, W. J.; Byrne, H. J.; Cardin, D. J.; Davey, A.P. J. Mater. Chem. 1991, 1, 245. (f) Hou, H. W.; Meng, X. R.; Song, Y. L.; Fan, Y. T.; Zhu, Y.; Lu, H. J.; Du, C. X.; Shao, W. H., Inorg. Chem., 2002, 41, 4068.
- [38] Ge, P.; Tang, S. H.; Ji, W.; Shi, S.; Hou, H. W.; Long, D. L.; Xin, X. Q.; Lu, S. F.; Wu, Q. J. J. Phys. Chem. B, 1997, 101, 27.
- [39] Shi, S.; Chen, Z. R.; Hou, H. W.; Xin, X. Q.; Yu, K. B. Chem. Mater., 1995, 7, 1519.
- [40] Chen, Z. R.; Hou, H. W.; Xin, X. Q.; Yu, K. B.; Shi, S. J. Phys. Chem., 1995, 99, 8717.
- [41] Hou, H. W.; Liang, B.; Xin, X. Q.; Yu, K. B.; Ge, P.; Ji, W.; Shi, S. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996, 92, 2343.
- [42] Hou, H. W.; Wei, Y. L.; Song, Y. L.; Fan, Y. T.; Zhu, Y. Inorg. Chim. Acta, 2003, ASAP

article.

- [43] R. L. Carlin, Magnetochemistry, Springer, Berlin, Heideberg, New York, Tokyo, 1986.
- [44] B. H. Ye, X. Y. Li, L. D. Williams, X. M. Chen, Inorg. Chem. 2002, 41, 6426-6431.
- [45] V. Chandrasekhar, S. Kingsley, B. Rhatigan, M. K. Lam, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 1030-1032.
- [46] W. N. Lipscomb, N. Sträter, Chem. Rev. 1996, 96, 2375-2434.
- [47] D. E. Wilcox, Chem. Rev. 1996, 96, 2435-2458.
- [48] N. Sträter, W. N. Lipscomb, T. Klabunde, B. Krebs, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1996, 35, 2024-2055.
- [49] X. M. Chen, Y. X. Tong, T. C. W. Mak, Inorg. Chem. 1994, 33, 4586-4588.
- [50] P. Chaudhuri, C. Stckheim, K. Wieghardt, W. Deck, R. Gregorzik, H. Vahrenkamp, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 1992, 331, 1451-1457.
- [51] I. S. Müller, R. Robson, Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, 4357-4359.
- [52] M. Dey, C. P. Rao, P. Saarenketon, K. Rissanen, E. Kolehmainen, Eur. J. Inorg. Chem. 2002, 2207-2215.
- [53] D. Walther, T. Döhler, N. Theyssen, H. Görls, Eur. J. Inorg. Chem. 2001, 2049-2060.
- [54] O. P. Anderson, A. L. Cour, A. Dodd, A. D. Garrett, M. Wicholas, Inorg. Chem. 2003, 42, 122-127.
- [55] S. O. H. Gutschke, D. J. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, Eur. J. Inorg. Chem. 2001, 2739-2741.
- [56] D. Katerina, D. B. Angelica, E. C. Thomas, R. L. Arnold, C. George, Chem. Commun.
 - 2001, 1284-1285.
- [57] X. Fan, R. Cao, M. Hong, W. Su, D. Sun, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001, 2961-2962.
- [58] T. A. Chesnokova, E. V. Zhezlova, K. A. Kornev, Y. V. Fedotova, L. N. Mushtina, G. A. Domrachev, J. Organomet. Chem. 2002, 642 (1-2), 20-31.
- [59] K. Yamamoto, S. Nakazawa, A. Matsufuji, T. Taguchi, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001, 251-258.
- [60] V. Schwartz, R. Prins, X. Wang, W. M. H. Sachtler, J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 7210-7217.
- [61] Z. Q. Xu, L. K. Thompson, V. A. Milway, L. Zhao, T. Kelly, D. O. Miller, Inorg. Chem., 2003, 42, 2950-2959.
- [62] Z. E. Serna, M. G. Barandika, R. Cortés, M. K. Urtiaga, G. E. Barberis, T. Rojo, J. Chem. Soc, Dalton Trans. 2000, 29-34.
- [63] M. Du, X. H. Bu, Y. M. Guo, L. Zhang, D. Z. Liao, J. Ribas, Chem. Commun., 2002, 1478-1479.
- [64] L. K. Thompson, C. J. Matthews, L. Zhao, Z. Xu, D. O. Miller, C. Wilson, M. A. Leech, J. A. K. Howard, S. L. Heath, A. G. Whitteker, R. E. P. Winpenny, J. Solid State Chem.,

2001, *159*, 308-320.

- [65] H. Carlsson, M. Haukka, E. Nordlander, Inorg. Chem., 2002, 41, 4981-4983.
- [66] B. Kersting, G. Steinfeld, D. Siebert, Chem. Eur. J., 2001, 7, 4253-4258.
- [67] A.Escuer, M. Font-Bardía, E. Peňalba, N. Sanz, X. Solans, R. Vicente, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 3115-3119.
- [68] A.Escuer, C. J. Harding, Y. Dussart, J. Nelson, V. McKee, R. Vicente, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 223-227.
- [69] I. Castro, M. L. Calatayud, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1997, 811-817.
- [70] C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, J. M. Koomen, D. H. Russell, K. R. Dunbar, J. Am. Chem. Soc., 2001,123, 773-774.
- [71] K. S. Gavrilenko, A. Vértes, G. Vanko, L. F. Kiss, A. W. Addison, T. Weyhermüller, V. V. Pavlishchuk, Eur. J. Inorg. Chem. 2002, 3347-3355.
- [72] D. B. D. Amico, D. Boschi, F. Calderazzo, S. Ianelli, L. Labella, F. Marchetti, G. Pelizzi,
 E. G. F. Quadrelli, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, 300-302, 882-891.
- [73] S. G. Shova, I. G. Kadelnik, M. Gdanec, Yu. A. Simonove, T. K. Zhovmir, V. M. Meriacre, G. Filotti, K. I. Turte, Zh. Strukt. Khim. 1998, 39, 917-933.
- [74] C. Wilson, B. B. Iversen, J. Overgaard, F. K. Larsen, G. Wu, S. P. Palii, G. A. Timco, N. V. Gerbeleu, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 11370-11379.
- [75] S. R. Marshall, A. L. Rheingold, L. N. Dawe, W. W. Shum, C. Kitamura, J. S. Miller,
 - Inorg. Chem., 2002, 41, 3599-3601.
- [76] J. E. Greedan, J. Mater. Chem., 2001, 11, 37-53.
- [77] B. N. Figgis, E. S. Kucharski, M. Vrtis, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 176-181.
- [68] K. K. Nanda, L. K. Thompson, J. N. Bridson, K. Nag, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 1337-1338 and references therein.
- [79] V. Coropceanu, V. Schünemann, C. Ober, M. Gerdan, A. X. Trautwein, J. Köhler, R. W. Saalfrank, Inorg. Chim. Acta 2000, 300-302, 875-881.
- [80] R. D. Cannon, R. P. White, Progr. Inorg. Chem. 1988, 36, 195-298, zit. Lit.
- [81] C. C. Wu, H. G. Jang, A. L. Rheingold, P. Gütlich, D. N. Hendrickson, Inorg. Chem. 1996, 35, 4137-4147.
- [82] McCowan, C. S.; Groy, T. L.; Caudle, M. T. Inorg. Chem., 2002, 41, 1120.
- [83] (a) Enders, M.; Ludwig, G.; Pritzkow, H. Eur. J. Inorg. Chem., 2002, 539; (b) Lee,
 - K.-M.; Chen, J. C. C.; Lin, I. J. B. J. Organometa. Chem., 2001, 617-618, 364.
- [84] Brückner, C.; Retting, S. J.; Dolphin, D. Inorg. Chem., 2000, 39, 6100.
- [85] Ji, W.; Du, H. J.; Shi, S. J. Opt. Soc. Am., 1995, 12, 876.
- [86] (a) Chen, Z. R.; Hou, H. W.; Xin, X. Q.; Yu, K. B.; Shi, S. J. Phys. Chem., 1995, 99, 8717. (b) Hou, H. W.; Liang, B.; Xin, X. Q.; Yu, K. B.; Ge, P.; Ji, W.; Shi, S. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996, 92, 2343.

第三章 配位聚合物的合成、晶体结构及其非线性和磁性研究

3-0 简介

近年来,具有新颖结构的金属-有机杂化配位聚合物化学一直是无机化学研究工作 者所研究的热点课题,[1-5]因为这一类化合物不仅具有新颖的拓扑结构,而且在应用 领域还表现出令人意想不到的一些特性.[6-9]现已有非常多关于配位聚合物的报道, 大部分都是由精心选择的有机配体和具有不同配位构型的过渡金属离子组合而形 成.[10-13]而且许多配位聚合物被认为在催化、分离、气体储运和分子识别等方面均 有很好的应用前景.[14-19]合成这类化合物的一个有效的途径就是首先选择好的配 体,各种配体以不同的方式与金属离子配位,例如使用具有鳖合作用的配体,就有可 能得到结构较为坚固的聚合物.[20]

文献里曾用过许多含 N 或 O 的多齿的配体, 联吡啶类[21-32]、N,N'-双取代的草酰 胺 的 衍 生 物 ,[33] 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid,[14] 3,4-toluenediamine -N,N,N',N'-tetraacetate 和 4-chloro-1,2-phenylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetate 等.[34] 通 过 联 吡 啶 类 配 体 连 接 的 聚 合 物 举 不 胜 举 , 如 [Co(bpe)_{1.5}(NO₃)₂](bpe=1,2-trans-bis(4-pyridyl)ethene),[21,27] [Cu₂(bpbd)₃(MeCN)₂] (PF₆)₂ (bpbd=1,4-bis(4-pyridyl)butadiyne),[21,30] [Mn(bbi)₃](BF₄)₂ (bbi=N'N-butylenes bisimidazole),[21,31] [Ag₂(bbp)₄](CF₃SO₄)₂·bbp, [Ag (bbp)](CF₃SO₄)·EtOH 和 [Ag

(bbp)](CF₃SO₄)[21,32] 等.

除了含吡啶基的配体之外, 羧基以其多样的配位形式(如单齿端基、单齿桥连、双 齿螯合、双齿桥连等)而被广泛地用于配体的设计与合成中.[14] 羧基各式各样的配位 方式更加增强了化合物结构的稳定性. 另一方面, 羧基本身的负电性刚好与阳离子的 正电性相补偿从而减缓了抗衡离子效应.[14] 同时羧基具有很好的柔韧性, 通常能形 成新颖的化合物结构. 除此之外, 分子间的一些弱的相互作用诸如氢键和π-π堆积作 用等, 都更进一步的增强了结构的稳定性.[35-37] 由于羧基的以上特性, 它被广泛应 用于配位聚合物的合成与单晶的获得.

另外,除了有机化合物可以作为配体之外,事实上,无机阴离子配体 SO4²·由于它 富集的电子对和稳定的空间构型,使它在配位化学中的作用也是不容忽视的. SO4²·具 有多样的配位模式:单齿、双齿(鳖合、μ-桥连)、三齿(μ-桥连)、四齿(μ-桥连).

在合成配位聚合物单晶的过程中,配体固然必不可少,然而合成方法的选择业尤 为重要.分子自组装是最为常见的方法之一.将小分子或结构基元(即模块)组装成有 序的高级结构通常采用以配位键的方式将含金属离子的模块桥连成各种多维的配位 聚合物,和通过分子间的弱作用(即氢键、π-π堆积、范德华力、疏水亲脂作用、静电 作用等)将低维的模块组装成高维结构,或两者兼之.可采用水和有机溶剂或混合溶 剂作为反应介质在不同的反应温度或温度梯度条件下培养单晶,也可以通过溶剂扩 散法制备单晶.近几年来,水热合成法也逐步被引入到配位聚合物的合成中来,水热

分子基功能性配合物材料: 配位化学及其光学、磁性质的研究

反应是在密闭条件下进行,在 100-250℃ 范围内和因此产生的压力下,从可溶性或部 分不溶性的反应前体一锅反应组装出最终产物.水热反应不受外界环境变化的影响, 而且反应条件稳定,所以越来越受到研究工作者的关注.

3-1 水热法合成的配位聚合物晶体结构及其磁性研究

3-1.1 实验部分

3-1.1.1 试剂及仪器

所有试剂均从 Aldrich 公司购买, 并直接使用. C、H、N 元素分析用 PE 240C 型元 素分析仪测试: 质谱在 Brüker Esquire 3000 型质谱仪上进行测试: 核磁在 Bruker DPX-400型 NMR 仪上进行测试; 红外光谱在 BRUKER TENSOR 27 型红外光谱上使 用 KBr 压片进行测试; 热分析使用 Perkin-Elmer DT-TG 7 分析仪

3-1.1.2 一维聚合物[Mn₂(2,6-pda)₂(H₂O)₃]_∞(12)的合成

将 MnSO₄(0.2 mmol)、*N*,*N*-dipyridin-2-ylpyridine-2,6-dicarboxamide (H₂pdcap) (0.1mmol)和二次蒸馏水(6mL)置于一个封闭的 20mL 不锈钢反应釜中,加热至 180°C 持续 15h,自然冷却至室温后,得到无色单晶(产率: 30%).元素分析(%),计算值: C₁₄H₁₀Mn₂N₂O₁₁ (Fw:492.12) (%): C, 34.14; H, 2.03; N, 5.69. 实验值: C, 33.90; H, 2.05;

N, 5.88. IR(KBr, cm⁻¹): 3363(m), 1632(m), 1593(s), 1441(m), 1396(m), 1376(m), 722(m).

3-1.1.3 二维聚合物[Pb(2,6-pda)]。(13)的合成

将 Pb(Ac)₂·3H₂O(0.2 mmol)、*N*,*N*-dipyridin-2-ylpyridine-2,6-dicarboxamide (H₂pdcap) (0.1mmol)和二次蒸馏水(6mL)置于一个封闭的 20mL 不锈钢反应釜中,加热至 180°C 持续 15h,自然冷却至室温后,得到无色单晶(产率:70%).元素分析(%),计算 值:C₇H₃NO₄Pb (Fw:372.29) (%): C, 22.56; H, 0.81; N, 3.76. 实验值: C, 22.98; H, 1.01; N, 3.88. IR(KBr, cm⁻¹): 3447(m), 1612(s), 1426(s), 1384(s), 1273(w), 1019(w), 914(w), 768(w), 729(m), 664(w), 423(w).

3-1.1.4 二维聚合物[Cd(phen)(2,5-pda)]。(14)的合成

将 Cd(Ac)₂·2H₂O(0.1mmol)、 phen (0.1mmol)、 2,5- pyridyl-dicarboxylate acid (2,5-H₂pda) (0.1mmol)和二次蒸馏水(6mL)置于一个封闭的 20mL 不锈钢反应釜中,加 热至 160°C 持续 36h,自然冷却至室温后,得到无色单晶(产率: 90%).元素分析(%), 计算值:C₁₉H₁₁CdN₃O₄ (Fw:457.71) (%): C, 49.81; H, 2.40; N, 9.18. Found: C, 49.50; H, 2.75; N, 9.45. IR(KBr, cm⁻¹): 3424(m), 1619(s), 1387(s), 1359(s), 1515(m), 847(m), 825(m), 768(m), 727(m).

3-1.1.5 一维聚合物{[Zn(phen)(2,5-pda)]·H₂O}。(15)的合成

将 Zn(Ac)₂·3H₂O (0.1mmol)、phen (0.1mmol)、2,5- pyridyl-dicarboxylate acid (2,5-H₂pda) (0.1mmol)和二次蒸馏水(6mL)置于一个封闭的 20mL 不锈钢反应釜中,加 热至 160°C 持续 36h,自然冷却至室温后,得到无色单晶(产率: 90%).元素分析(%), 计算值: C₁₉H₁₃N₃O₅Zn (Fw:428.69) (%): C, 53.19; H, 3.03; N, 9.80. Found: C, 53.44; H, 2.93; N, 9.36. IR(KBr, cm⁻¹): 3473(m), 1645(s), 1610(s), 1425(m), 1354(s), 848(m), 767(m), 727(m), 528(w).

3-1.1.6 四核化合物{[Zn(phen)(2,5-pda)]·H₂O}_∞(16)的合成

将 Zn(Ac)₂·3H₂O (0.1mmol)、2,5- pyridyl-dicarboxylate acid (2,5-H₂pda) (0.1mmol) 和二次蒸馏水(6mL)置于一个封闭的 20mL 不锈钢反应釜中,加热至 160°C 持续 60h, 自然冷却至室温后,得到无色单晶(产率: 20%).元素分析(%),计算 值:C₁₄H₁₁N₂O₁₃Zn₂ (Fw:545.99) (%): C, 30.77; H, 2.01; N, 5.13. Found: C, 30.25; H, 2.46; N, 4.82. IR(KBr, cm⁻¹): 3410(m), 1040(w), 827(w), 761(w), 543(w).

3-1.1.7 双核化合物[Cu(dapc)(H₂O)]₂ (17)的合成

将 Cu(Ac)₂·6H₂O(0.1mmol)、N,N'-bis-(1,3,4-thio-biazole)-2,6-pyridyldicarboxamide (btapca)(0.1mmol)和二次蒸馏水(6mL)置于一个封闭的 20mL 不锈钢反应釜中,加热至 180°C 持续 60h,自然冷却至室温后,得到蓝色单晶(产率:10%).

3-1.1.8 单晶结构测定.

化合物单晶在 Rigaku RAXIS-IV 型面探仪上,采用 MoKα射线,各衍射数据在18± 1℃ 下收集. 晶胞单元参数从所收集到的衍射点得到并进行修正. 在整个数据收集过 程中不存在明显衰减. 结构均使用 SHELXS-97 [28] 程序通过直接法解得,并由傅立 叶技术扩展,按各向异性进行体整,最后采用全矩阵最小二乘法使用 SHELXL-97[29] 程序进行修正. 用直接法得到全部非氢原子坐标,氢原子坐标由差值 Fourier 合成法 得到,由全矩阵最小二乘法优化,所有非氢原子(无序原子除外)经过各向异性修正. 晶体参数列于附表 2.

3-1.1.9 磁性测定

变温磁化率是在 Quantum Design MPMS-5 SQUID 磁化仪上测定, 温度范围 5-300K, 场强为 500G; 抗磁性校正由 Pascal 常数计算得到.[43]

3-1.2 结果与讨论

3-1.2.1 合成

化合物 12-17 都是通过水热法合成得到. 在化合物 12-16 中, 羧基采取以下四种配 位模式(Scheme 4).

分子基功能性配合物材料: 配位化学及其光学、磁性质的研究



聚合物 12 和 13 分别是由金属盐 MnSO₄ 和 Pb(Ac)₂·3H₂O 与配体 H₂pdcap 以 2:1 的 比例反应得到. 在水热条件下, 配体 H₂pdcap 发生水解转变成 2,6-pda 同时生成一维聚 合物 [Mn₂(2,6-pda)₂(H₂O)₃]_∞ (12) 和二维聚合物 [Pb(2,6-pda)]_∞ (13). 但是,如果 2,6-H₂pda 直接与金属盐反应却得不到任何晶体. 并列试验分别在 160、170、180°C 下进行,均未得到晶体.

聚合物 14 和 15 则是由 Cd(Ac)₂·2H₂O 和 Zn(Ac)₂·3H₂O 分别与 phen、2,5-H₂pda 以 1:1:1 的比例在 160°C 时反应得到.聚合物 14 表现出二维结构,而聚合物 15 却有一维 zigzag 链状结构.当仅用 2,5-H₂pda 作为桥连配体时,它与醋酸锌反应生成了四核金属 大环状的化合物{[Zn(2,5-pda)(H₂O)₂][Zn(2,5-pda)(H₂O)₃]}₂(16).

更为有趣的是,在 180°C 的水热条件下,配体 N,N'-bis-(1,3,4-thio-biazole) -2,6-pyridyldicarboxamide (btapca)也发生了转变,并与醋酸铜生成了双核化合物 17.

以上描述说明另一种配体的引入会很大程度上影响化合物分子的形成和晶体的堆积,这可能是与桥连基团的空间排布、芳香环之间的π-π堆积作用有关.水热合成法己 被广泛应用于配位聚合物的合成,许多因素都会影响产品化合物的单晶结构,如反应 时间、温度、pH 值以及反应物的摩尔比.

3-1.2.2 一维聚合物[Mn₂(2,6-pda)₂(H₂O)₃]_∞(12)的晶体结构

链状聚合物[Mn₂(2,6-pda)₂(H₂O)₃]_∞ (12)是由双核 Mn 结构单元延展而成,如图 21 所示. Mn(1)和 Mn(2)都是七配位, Mn(1)同时与一个 py 环上的 N、四个羧基上的桥基 O 原子、一个水分上的桥基 O 和一个水分子上的端基 O,构成一个扭曲的五角双锥配 位构型.赤道平面由 O(5)O(5A)N(1)O(1)O(10)构成,最小二乘偏差为 0.0407Å. O(3)和 O(11)分别占据两个轴向位置,键角 O(3)-Mn(1)-O(11)是 163.85(17)°,小于 180°. Mn(2) 有着与 Mn(1)相似的配位环境, N(2)O(3)O(10)O(7)O(7B)构成赤道平面,O(1)和 O(9)分 别是两个顶点. Mn-O(N)键长在 2.127(4)-2.500(4)Å 范围内.

在聚合物 12 中, 每条链中的 Mn 离子都以准线形排列, Mn(2)…Mn(1)…Mn(1A)和 Mn(1B)…Mn(2B)…Mn(2C)角度相同, 是 138.6°. 每一对 Mn(1)…Mn(2)中, Mn(1)、Mn(2) 之间的距离是 3.357Å,这个距离比报道的羧基桥连的配位聚合物 $[Mn(C_5H_6NO_3)_2]_{\infty},[38]$ $[Mn(C_{14}H_{11}N_2O_{4.5})]_{\infty},[39]$ $[Mn(C_{19}H_{16}N_3O_5)]_{\infty},[40]$ 和 $[(adipate)Mn(bpe)]_{\infty}$ (bpe = 1,2-bis(4-pyridyl)ethane) [9(a)]中的 Mn…Mn 距离都要短,甚至比一些多核化合物 $[Mn_3(\mu-ClCH_2COO)_6(bpy)_2](bpy=2,2'-bipyridine),$ $[Mn_2(\mu-ClCH_2COO)_2(phen)_4](ClO_4)_2\cdot 2CH_2Cl_2$ (phen=phenanthroline)[40] 和

郑州大学 2004 年博士学位论文

 $[Mn_2(baib)(O_2Cph)_3(NCS)] \cdot dmf$ (baib = 1,3-Bis[(2-dimethylaminoethyl)iminomethyl] benzene) [41] 中的 Mn…Mn 距离还要短. 每一 Mn(1)…Mn(2) 金属对中的两个 Mn 原子 通过 O(10)、O(1)、O(3)连接, Mn(1)…Mn(2)金属对之间通过µ2-O 连接成为无限的长连. Mn(1) 与 Mn(1A) 通过 O(5) 和 O(5A) 连接, Mn(1)…Mn(1A) 距离是 3.696Å, Mn(1A)-O(5)-Mn(1)键角是 109.31(14)°. Mn(2)…Mn(2B)之间有 O(7)、O(7B)相连, Mn(2)…Mn(2B)距离是 3.701Å, Mn(2)-O(7)-Mn(2B) 键角是 109.24(14)°. Mn(1)…Mn(2) 之间的 Mn…Mn (3.696Å 和 3.701Å)距离比 Mn(1)…Mn(2)之内的距离(3.357Å)长的多. 一维…[Mn(1)…Mn(2)]…[Mn(2)…Mn(1)]…[Mn(1)…Mn (2)]…长连以这种连接方式在 b 方向形成.

在聚合物 12 中, 2,6-pda 作为一个三齿配体同时与三个 Mn 原子配位. O(1A)、O(5) 作为单原子桥基授体以 η^1 : μ_2 方式连接两个 Mn 原子. 来自水分子的 O(9)和 O(11)作为 端基配体与 Mn 配位, 并且进一步在链与链之间形成氢键. O(9)…O(2)距离是 2.732、 2.787Å, O(11)…O(4)距离是 2.794、2.732Å. 氢键连接的二维结构如图 22 所示. 每个结 构单元中的吡啶环几乎平行,两个平面的二面角为 16.9°, 平面之间的最短距离是 3.578Å, 在π…π堆积作用的范围之内.[15,42] 但长链之间并不存在明显的π…π堆积作 用.





方式.

图 22 氢键连接的二维结构.

3-1.2.3 二维聚合物[Pb(2,6-pda)]。(13)的晶体结构

聚合物 13 的二维平面结构是由不对称单元[Pb(2,6-pda)]延伸得到(图 23). Pb 是六 配位, 其中一个 N 和两个 O 来自于一个 2,6-pda 配体, 另外三个 O 来自于其它的 2,6-pda 配体. Pb-O 键长在 2.397(6)-2.808Å 范围内, 与化合物 Pb2{PMIDA}·1.5H2O (H₄PMIDA = H₂O₃PCH₂N(CH₂CO₂H)₂)[19] (2.331(9)-2.876(9)Å)的 Pb-O 键长相近. Pb-N 键长(2.492(8)Å)则比文献中所报道的较短.^[19,34,43] Pb 中心的配位构型呈半球状, 说明 Pb 原子含有立体化学活性的孤电子对.[19,34]

2,6-pda 在聚合物 13 中是四齿配体. 如图 24 所示, N(1H)以端基形式与 Pb(1H)配位; O(4H)以η¹:µ2 方式桥连 Pb(1L)和 Pb(1H); O(2H)以η²:µ2 方式桥连 Pb(1H)和 Pb(1A);

O(2H)和O(1A)又同时鳌合于 Pb(1A).两个O(4)原子在两个 Pb 原子之间形成双氧桥构成菱形环,从而在[1 0 0]晶面上形成二维的平面.在菱形环中,Pb(1L)-O(4H)(2.808Å)比 Pb(1L)-O(4L) (2.397(6)Å)距离长得多,说明 Pb(1L)和 O(4H)的相互作用较弱.而且,O(4L)…O(4H)、Pb(1H)…Pb(1L)之间分别存在弱的原子间相互作用,作用距离分别是 2.791Å、4.412Å.Pb(1H)…Pb(1L)距离比沿 b 方向的Pb(1H)…Pb(1B) (4.881Å)和 Pb(1H)…Pb(1I) (5.551Å)距离都要短,但与文献中所报道的相近.[43]除了与 Pb 原子形成配位键的五个氧原子之外,O(3)与 Pb(II)也存在弱的相互作用,作用距离为 3.660Å.

在各 2D 平面之间,还存在氢键连接,这些氢键作用相对较弱,O(1)…H(4)、 C(4)…O(1)氢键距离分别是 2.469、3.317Å,氢键键角是 128.8°.由于氢键的存在,整 个结构可看作是三维.另外,π…π作用在整个结构的堆积中也起着不可忽视的作用, 最短作用距离为 3.756Å.





图 23 聚合物[Pb(2,6-pda)]。(13)中的 2D 平面

03E U4E U3FOF W04F

图 24 聚合物[Pb(2,6-pda)]。(13)中,四齿配体 2,6-pda 的配位模式.

3-1.2.5 二维聚合物[Cd(phen)(2,5-pda)]。(14)的晶体结构

单晶 X-射线衍射分析表明聚合物 14 具有二维孔状结构,如图 25 所示,它是由双核的结构单元延伸而成.结构单元中的两个 Cd 原子有一个反演中心(图 26),每个 Cd 都处于扭曲的八面体配位环境中.在 Cd(1A)周围,N(1A)、N(3A)、O(3A)、O(3C)存在于赤道平面,N(2A)、O(2AA)位于轴向的两个顶点.Cd(1C)也是六配位,并且其配位多面体的赤道平面与 Cd(1A)周围配位多面体的赤道平面共面.Cd-O 键长在 2.231(2)-2.343(2)Å范围内,Cd-N 键长略长在 2.352(2)-2.398(2)Å范围内,这些数据与化合物 [Cd(bpdc)·H₂O]_n[14] (H₂bpdc = 2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic Acid)和 [Cd₂(C₂O₄)₂·6H₂O][44]的相近.Cd 原子配位八面体的赤道平面上,*cis*-键角在 68.15(7)-159.64(8)°范围内,而轴向的键角是 163.39(9)°,远偏离于 180°.在两个 Cd 原子之间,两个O(3)原子以_{µ2}-桥基的方式同时连接两个 Cd 原子,Cd…Cd 距离是 3.763Å,这个距离比报道的 Cd 化合物中相应的距离短得多(3.908(1)、5.812(1)Å).[8,45]

在二维结构的形成中, 羧基扮演着非常重要的角色. 2,5-pda 作为三齿配体, 以 O(3)、N(3)、O(2)为授体. O(3)以 η^1 : μ_2 配位方式连接两个 Cd 原子, 另一个羧基上的

O(2)以η¹模式与第三个 Cd 原子配位,从而形成了无限的 2D 平面.聚合物 14 的结构 呈孔状,有无数四边形构成.每一个四边形都由四个双核的单元通过 2,5-pda 连接而 成,四个金属原子顶点 Cd(1B)、Cd(1J)、Cd(1E)、Cd(1H)严格共平面,从而形成平面 结构,孔的大小为7.875×11.083Å²,两个对角线距离分别为13.233和13.950Å.由于空 间位阻的影响,两个 phen 环在孔内有一定程度的重叠.两个 phen 之间最短的原 子…原子距离是 3.741Å,证明了π…π堆积的存在.在相邻的两个平面之间,还存在更 强的π…π堆积,作用距离是 3.481Å.另外,在层与层之间还存在强的氢键作用, O…H-C 氢键距离为 2.492Å,进一步增加了结构堆积的稳定性.



3-1.2.6 一维聚合物{[Zn(phen)(2,5-pda)]·H₂O}。(15)的晶体结构

聚合物 15 是一个一维 zigzag 链状结构[Zn(phen)(2,5-pda)]. 如图 27 所示,每一个 Zn 原子处于一个反三角双锥的配位环境中,包括来自 phen 的两个 N 原子,来自 2,5-pda 的一个 N 原子和三个 O 原子. 这些配位原子构成三角锥的两个基面,两个面 之间的二面角是 24.3°, Zn 原子是两个三角锥的共同顶点. Zn-N 键的平均键长(2.143Å) 与同样有着混合配体的 Zn 聚合物中的相近,这些化合物如一维聚合物 [Zn(bpy)(tp)](bpy) (bpy = 2,2'-bipyridine, H₂tp = terephthalic acid) (2.132Å),[16] 二聚体 [Zn(dmit)(2,2'-bpy)]₂(2,2'-bpy=2,2'-bipyridine, dmit=1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) (2.136Å) [46]等. Zn-O 键长在 2.052(3)-2.322(3)Å 范围内. 每一个 2,5-pda 都是四齿配 体同时连接两个 Zn 原子,形成[Zn(2,5-pda)(phen)]_n长链(图 27). 相邻 2,5-pda 中的两 个吡啶环有二面角 86.9°,链中 Zn…Zn 角度为 81.5°.

沿晶胞 c 方向, zigzag 长链以层状排列(图 28). 吡啶环之间最短的原子间距离为 3.725Å, 说明长链之间有π…π堆积作用. 各层之间也存在π…π作用, 作用距离为 3.460Å, 氢键作用 C(12)-H(12)…O(3)将此结构延伸为三维的结构, C(12)…O(3)距离是 3.078Å, C(12)-H(12)…O(3)键角是 122.9°. 这些键长、键角数据均在文献报道的范围 之内(C…O 距离为 3.0-4.0Å, C-H…O 键角为 110-180°).[16,47]

3-1.2.7 四核金属大环化合物{[Zn(2,5-pda)(H₂O)₂][Zn(2,5-pda)(H₂O)₃]}₂ (16)的晶体结 构

四核化合物 16 是双核{[Zn(2,5-pda)(H₂O)₂][Zn(2,5-pda)(H₂O)₃]}次单元的二聚体, 如图 29 所示. 一个 2,5-pda 配体中的 N(1)、O(1)鳌合于 Zn(1), O(4)从端基配位于 Zn(2); 同时, 另一个 2,5-pda 配体中的 N(2)、O(5)鳌合于 Zn(2), O(6)从端基配位于 Zn(1A). Zn(1)…Zn(2)、Zn(1A)…Zn(2A)距离是 7.448Å, Zn(1)…Zn(2A)、Zn(2)…Zn(1A) 距离是 8.474Å. 这些 Zn…Zn 比文献中报道的距离长得多,四核化合物 [Zn₂L(µ_{1,1}-HCO₂)(µ_{1,3}-HCO₂)]₂(ClO₄)₂ (L=2,6-bis(N-2-(2'-pyridylethyl)-formimidoyl)-4methyl-phenol)(3.130(1)-6.053Å)[48]中的 Zn…Zn 距离在 3.130(1)-6.053Å 范围内四核,



图 27 每一个 2,5-pda 配体连接两个 Zn 原子形 图 28 沿 晶 胞 c 方 向 , zigzag 长 链 成[Zn(2,5-pda)(phen)]_n (15)一维链. [Zn(2,5-pda)(phen)]_n 以层状排列, 层之间形成氢 键.

氨基甲酸酯的化合物中 Zn…Zn 距离在 3.0-3.3Å 范围内,[49,50] 三核和六核的化合物 $[Zn_3Cl_2(3,5-Me_2Pz)_4(t-BuPO_3)_2]$ and $[Zn_6Cl_4(3,5-Me_2PzH)_8(phPO_3)_4]$ (t-BuPO_3 = tert-butylphosphonic acid, 3,5-Me_2Pz = 3,5-dimethylpyrazole)[51]中 Zn…Zn 距离在 3.855-4.408Å 范围内,以上比较说明化合物 16 有较大的孔洞,更值得注意的是在此大 的孔洞中间还不存在任何的小分子,因此该化合物在分子吸附或分子识别等方面可 能有潜在的应用价值.

在次单元中的两个 Zn 原子具有不同的配位构型. Zn(1)是六配位, O(1)、O(9)、O(10)、O(11)构成赤道平面, N(1)、O(8A)占据两个轴向位置, 键角 N(1)-Zn(1)-O(8A) 是 163.0(4)°. Zn(2)则具有四角锥的配位构型, 由 N(2)、O(4)、O(5)、O(12)、O(13)构成, 以 O(13)为四角锥的顶点. Zn(1)-O(2.014(9)-2.101(9)Å)与 Zn(2)-O(2.015(9) -2.076(9)Å)距离相近. Zn-N(2.193(10), 2.100(10)Å)键长与 Zn-O 也较为相近. Zn 原子周围的配位角度在 75.9(3)-172.7(4)°范围内.

化合物 16 中的四核金属大环又通过氢键和π…π作用连接成三维的结构,

O(13A)…O(1C)、O(13A)…O(2C)、O(9C)…O(5D)、O(9C)…O(3AA)、O(12D)…O(3A) 距离分别为 2.628Å、2.717Å、2.878Å、2.684Å 、2.816Å. π…π作用(3.214Å)在晶体的 堆积中也起着非常重要的作用(图 30).

3-1.2.8 化合物 12-16 的热分析

化合物 12-16 的热稳定性分析是通过对化合物的 TG-DT 分析在空气中以 10℃ min⁻¹ 的升温速率进行的.

聚合物 12 的 TG 分析与晶体组成相一致. 180℃以前没有失重;在 180-250℃之间, 化



图 29 化合物 16 的四核金属大环 图 30 化 合物 1 {[Zn(2,5-pda)(H₂O)₂][Zn(2,5-pda)(H₂O)₃]
}2
30 化 合物 16 的四核金属大环 图 30 化 合物 1
{[Zn(2,5-pda)(H₂O)₂][Zn(2,5-pda)(H₂O)₃]}
Honmutation

合物失去所有的配位水; 180-362℃之间, 有一平台; 362℃之后, 化合物连续失重, 直 到 688℃, 不再失重, 这一失重过程与配体 2,6-pda 的分解相吻合. 相应地, 在 447℃ 有一个很强放热峰. 最后残余物为 MnO (计算: 28.74%; 实验: 27.09%).

聚合物 13 不含任何形式的水分子, 所以一直到 393℃, 化合物没有发生失重现象. 到 530℃时, 重量减少至 55.87%(计算值: 55.65%), 可推测为残余物为 Pb. 在整个失重过程中, 相应地, 在 467.3℃ 有一个强的放热峰, 可归属为 2,6-pda 的完全分解.

聚合物 14 的 TG 曲线显示在 337-416°C 温度区间内有 38.68%(计算值: 39.35%)的 失重, 这一过程为 phen 的分解过程, 相应地 DT 曲线在 406°C 有一个弱的放热峰. 从 416°C 到 854°C, 样品重量由 54.02%稳定地失重到 26.93% (计算值: 28.07%), 为 2,5-pda 的分解过程, DT 曲线上在 449°C 和 840°C 分别有一个放热峰. 最后残余物是 CdO.

在 100°C 之前, 聚合物 15 即开始失重, 此为结晶水分子的失去过程. 直到 326°C, 样品才明显开始失重, 到 671°C 质量保持不变, 最后残余物为 ZnO(实验值:19.28%; 计算值: 19.19%), 相应地在 DT 曲线上 486°C 处有强的放热峰.

在化合物 16 的 TG 曲线上没有明显的平台,从 68℃ 到 489℃,样品连续失重 68.60%,此过程为 2,5-pda 的分解过程.最后残余物为 ZnO(实验值: 31.37%;计算值: 31.30%).在 350-489℃ 温度区间内,455℃ 时有一个非常强的放热峰,与 2,5-pda 的分

59

解相一致.

3-1.2.9 聚合物 12 的磁性研究

对聚合物 12 的磁性质研究是通过在 500G 的场强下 5-300K 的温度区间内对其变 温磁化率的测定而进行,实验测得的磁数据并用 Pascal 常数进行校正.[52] 聚合物 12 的摩尔磁化率随温度的变化曲线如图 31 所示. 从 300K 到 50K, $\chi_p T$ 平缓地从 4.51 cm³·K·mol⁻¹ 降低至 3.79 cm³·K·mol⁻¹, 随后急剧下降, 5K 时降至 1.24 cm³·K·mol⁻¹.

考虑到聚合物 12 的结构,用 Hamiltonian 算符 $H = -JS_1S_2$ 对数据作近似计算. Weng[53]等已对具有不同反铁磁自旋耦合的长链进行了量化计算,对于具有高自旋 态的 Mn(II) (S=5/2),其磁性质可用以下多项式来表达:[38,54]

$$\chi_{p}T = \frac{N\beta^{2}}{k_{B}}g^{2} \left(\frac{2.9167 + 208.04(|J|/k_{B}T)^{2}}{1 + 15.543(|J|/k_{B}T) + 2707.2(|J|/k_{B}T)^{3}}\right)$$

对实验值进行拟合, 得最佳拟合参数为 J = -0.2 cm⁻¹, g = 2.00 (固定), Chi-sqr = 6.77×10⁻³.

用 χ_p 的倒数 χ_p^{-1} 对T作图(图 31),可看出 χ_p^{-1} 随T的变化遵从Curie-Weiss 定律,得到 $C_m = 4.61 \text{ cm}^3 \cdot \text{K-mol}^{-1}$, $\theta = -11.11$ K,说明聚合物 12 中 Mn 原子之间存在反铁磁耦合.这一变化为一典型的高自旋态 Mn^{II}(S = 5/2)离子之间的反铁磁耦合现象.

磁化学的观点将磁性质与它的分子结构相联系.聚合物 12 一维的结构体系由 2,6-pda 连接而成,相邻两 Mn 原子间有较短的超交换距离(3.357, 3.696Å),这种超交换作用主要通过单原子µ2-O 进行. Mn…Mn 相互作用受很多因素的影响: Mn-O 距离、

O_{syn}-Mn-O_{syn}角度、Mn-O_{syn}-C角度、Mn-O-Mn角度以及桥的共面性,[40] 甚至很细微的变化都会引起 Mn…Mn 相互作用的变化. 在聚合物 12 中, Mn-O_{bidge} 键长 (2.185(4)-2.500(4) Å)较文献中报道的为长,[40,55-59] 但是磁交换距离较短(4.6Å), 对 磁交换作用很有益, 其中 *syn-syn* 羧基桥是磁活性的,[9(a)] O_{syn}-Mn-O_{syn}=136°与反铁磁耦合相一致. 桥联角 Mn-O-Mn 在 91.26(13)-109.31(14)°范围内, 也与反铁磁耦合相一致.



3-1.2.10 化合物[Cu(dapc)(H₂O)]₂17 的晶体结构

如图 32 所示, 化合物 17 的结构是次单元[Cu(dapc)(H₂O)]的二聚体, 整个结构有一个反演中心, 很明显配体由最初的 N,N'-bis-(1,3,4-thio-biazole)-2,6-pyridyl dicarboxamide 转变成为新配体 dapc. 次单元中, Cu 为五配位, 呈四角锥配位构型, 配体上的 O(1)、N(1)、



O(3)、N(3)位于锥体的基面上,来自于水分子的 O(4)在顶点位置.所有的键长和键角都在正常的范围之内. 化合物 17 的二聚体结构具有非常好的平面性,二聚体 [Cu(dapc)(H₂O)]₂各单元沿晶胞 *a* 方向堆积,彼此间有氢键连接,O…O 距离是 2.764Å, 此外,Cu 与相邻[Cu(dapc)(H₂O)]₂单元中的 N(2)有弱的原子间相互作用,作用距离是

3.448 Å(图 33 所示). 在 a 方向堆积起来的长链在 bc 平面内成平行排列(图 34), O…O 间相互作用距离均为 2.743 Å.



btapca

6-(1,2,4-oxadiazol-5-yl)pyridine-2-carboxylate (dapc)

Scheme 5



图 34 在 a 方向堆积起来的长链在 bc 平面内成平行排列

3-2 由联吡啶连接的配位聚合物的合成、晶体结构及其三阶非线性光学 性质研究







bbp



bpth



N-{4'-[(pyridin-3-ylcarbonyl)amino]-1,1'-biphenyl-4-yl}nicotinamide Scheme 6

- 3-2.1 实验部分
- 3-2.1.1 试剂及仪器

所有试剂均从 Aldrich 公司购买, 并直接使用. C、H、N 元素分析用 PE 240C 型元

素分析仪测试; 质谱在 Brüker Esquire 3000 型质谱仪上进行测试; 核磁在 Bruker DPX-400 型 NMR 仪上进行测试; 红外光谱在 BRUKER TENSOR 27 型红外光谱上使用 KBr 压片进行测试; 热分析使用 Perkin-Elmer DT-TG 7 分析仪

3-2.1.2 配位聚合物[Mn(SO₄)(4,4'-bpy)(H₂O)₂]_n(18)的合成

4,4'-bpy (78 mg, 0.5 mmol)溶于 3 ml 的 CH₃OH 中, 然后于室温下将 MnSO₄·H₂O (84.5mg, 0.5 mmol)的 5 ml 水溶液逐滴加入到上述 CH₃OH 溶液中. 无色透明的反应溶 液放置于室温, 两周后得到无色晶体(10 mg). IR spectra (KBr): v 1599, 1412, 811. 元 素分析(%), C₁₀H₁₂N₂O₆MnS, 计算值:C, 34.99; H, 3.50; N, 8.16. 实验值: C, 34.36; H, 3.62; N, 8.03.

3-2.1.3 配位聚合物[Mn(N₃)₂(4,4'-bpy)]_n(19)的合成

MnSO₄·H₂O (84.5 mg, 0.5 mmol)和 NaN₃ (65 mg, 1 mmol)先溶于 7 ml 的 H₂O, 后将 4,4'-bpy (78 mg, 0.5 mmol)的 CH₃OH (5 ml)溶液逐滴加入到上述水溶液中. 无色透明 的反应溶液放置于室温, 第二天长出黄色的晶体(33 mg). 元素分析(%), C₁₀H₈N₈Mn: 计算值:C, 40.68; H, 2.71; N, 37.97. 实验值: C, 40.16; H, 2.65; N, 37.37.

3-2.1.3 配位聚合物[{Mn(NCS)₂(4,4'-bpy)(H₂O)₂}(4,4'-bpy)]_n(20)的合成

MnSO₄·H₂O (84.5 mg, 0.5 mmol)和 KSCN (97 mg, 1 mmol) 先溶于 7 ml 的 H₂O, 后 将 4,4'-bpy (78 mg, 0.5 mmol)的 CH₃OH (5 ml)溶液逐滴加入到上述水溶液中. 无色透明的反应溶液放置于室温, 第二天长出黄色的晶体(30 mg). IR spectra (KBr): v 2100 cm⁻¹ (NCS). Anal. Calcd for C₂₂H₂₀N₆MnS₂O₂(%): C, 50.87; H, 3.85; N, 16.18. Found: C, 51.77; H, 3.92; N, 16.84.

3-2.1.4 配位聚合物[Mn(N₃)₂(bbp)₂]_n(21)的合成

bbp (79.01mg, 0.4mmol)和 NaN₃ (26.00mg, 0.4mmol)的 5ml 的甲醇混合溶液逐滴加入到 3ml 的 MnSO₄·H₂O (33.80mg, 0.2mmol)的水溶液中. 一周后, 从反应溶液中长出 浅黄色的化合物单晶. IR (KBr): 2100 cm⁻¹ (s, N₃⁻). Anal. Calcd. For C₂₆H₂₈MnN₁₀ (%): C, 58.26; H, 5.23; N, 26.14. Found: C, 59.03; H, 5.80; N, 25.88.

3-2.1.5 配位聚合物{[Co(SO4)(bpth)2(H2O)22·4H2O}n(22)的合成

将 CoSO₄·6H₂O(0.1mmol, 0.0259g)的 3ml 水溶液逐滴加入到配体 bpth (0.2mmol, 0.0516 g)的 5ml 甲醇溶液中,得到粉红色溶液放置于室温,一周后长出红色的化合物单晶. 产率: 80%.

3-2.1.6 配位聚合物{[Co(SO4)(bpth)(H2O)3]2}n(23)的合成

将 CoSO₄·6H₂O(0.1mmol, 0.0259g)的 3ml 水溶液逐滴加入到配体 bpth (0.1mmol, 0.0258 g)的 5ml 甲醇溶液中,得到粉红色溶液放置于室温,一周后长出红色的化合

物单晶. 产率: 60%.

3-2.1.7 配位聚合物{[HgI₂(pabna)]·2DMF} }n(24)的合成

将配体 N-{4'-[(pyridin-3-ylcarbonyl)aminol]-1,1'-biphenyl-4-yl}nicotinamide(pabna) (0.05mmol, 0.0187g)的 5ml DMF 溶液加入到 Hgl₂(0.1mmol, 0.0222g)的 1ml THF 溶液 中,反应混合溶液室温放置,两天后得到无色透明的单晶. 产率: 20%.

3-2.1.7 单晶结构测定.

化合物单晶在Rigaku RAXIS-IV 型面探仪上,采用 MoKα射线,各衍射数据在18± 1℃ 下收集. 晶胞单元参数从所收集到的衍射点得到并进行修正. 在整个数据收集过 程中不存在明显衰减. 结构均使用 SHELXS-97 [28] 程序通过直接法解得,并由傅立 叶技术扩展,按各向异性进行修正,最后采用全矩阵最小二乘法使用 SHELXL-97[29] 程序进行修正. 用直接法得到全部非氢原子坐标,氢原子坐标由差值 Fourier 合成法 得到,由全矩阵最小二乘法优化,所有非氢原子(无序原子除外)经过各向异性修正. 晶体参数列于附表 2.

3-2.1.8 非线性性能测定

样品的 DMF 溶液置于 1 mm 的石英比色皿中,已线性极化了的激光束($\lambda = 532$ nm;

pulse widths = 7 ns)通过一个 25-cm 聚焦的凸透镜聚焦后照射到样品上, 测试化合物 非线性光学性质. 激光脉冲有一个带 Q-开关的 Nd-YAG 倍频激光器产生, 脉冲宽度是 7 ns, 光斑半径是 35 ± 5 μm. 入射和透射光脉冲能量有两台激光精密检测器(RjP-735 能量探针)通过 IEEE 界面连接到一台计算机上同时测量.[30]

3-2.2 结果与讨论

3-2.2.1 配位聚合物[Mn(SO₄)(4,4'-bpy)(H₂O)₂]_n(18)的结构

聚合物 18 是由 MnSO₄和 4,4'-bpy 在 H₂O-CH₃OH 混合溶液中反应得到, 它的晶体 结构如图 35 所示.聚合物 18 的结构是一个基于 Mn(SO₄)(4,4'-bpy)(H₂O)₂ 结构单元(图 36)的二维结构. Mn 原子中心处于扭曲的八面体[MnN₂O₄]配位环境中,其中 O 原子分 别来自两个 SO₄和两个配位水分子, N 原子来自两个不同的 4,4'-bpy. 4,4'-bpy 是一个 刚性较强的配体,可以和金属离子结合生成各种新颖的聚合物结构,如金刚石状、蜂 窝状、格子状、梯状、砖墙状的结构等.聚合物 18 具有非常新颖的层状的二维结构,每 一个平面是一个三层的结构,每一个 4,4'-bpy 配体同时连接两个 Mn 原子形成长链相 互平行的-Mn-bpy-Mn-,各长链再由µ₂-SO₄通过连接 Mn 原子形成新颖的二维结构. 结构中有两种不同配位形式的 SO₄²,一种是µ₂-桥基,同时连接中间层和下层的两个 Mn 原子,另一种同时连接中间层和上层的两个 Mn 原子,形成-Mn-SO₄-Mn- SO₄-的 长链.



图 35 聚合物 18 的晶体结构

图 36 结构单元 Mn(SO₄)(4,4'-bpy)(H₂O)₂

聚合物 19 是 MnSO₄、NaN₃和 4,4'-bpy 在 H₂O-CH₃OH 溶液中反应得到的. 在聚 合物 19 中, Mn 原子也是八面体配位, 两个 4,4'-bpy 上的 N 和四个μ₂-N₃上的 N 原子. 4,4'-bpy 连接两个 Mn 原子形成平行的-Mn-bpy-Mn-bpy-长链, 再由μ₂-N₃连接成为三 维的结构.^[60] 聚合物 20 则是呈现出一维的-Mn-bpy-Mn-bpy-长链结构.[61]

郑州大学 2004 年博士学位论文



Scheme 7

3-2.2.2 配位聚合物[Mn(N₃)₂(bbp)₂] n (21)的晶体结构

聚合物 21 中, Mn 分别与四个来自配体 bbp 的 N 原子以及来自两个 N₃ 的 N 原子 配位, 其中 bbp 是桥连配体,将整个结构连接成一个二维的含有双平面的层状结构, 另外,在 py 环之间存在π-π堆积作用.



图 37 [Mn(N₃)₂(bbp)₂]_n 2D 菱形栅结构

配位中心 Mn(II)原子处于六配位的八面体环境中,四个 bbp 配体在赤道平面上, 彼此之间成 90°,两个 N₃"阴离子作为端基配体从轴向位置与 Mn(II)配位.由 bbp 连接 而成的二维构架呈菱形格子状,如图 37 所示,四个 Mn 原子占据菱形格子的四个顶点, 四个 bbp 配体构成四边.菱形的边长是 12.894Å,两个对角线距离分别是 21.489Å 和 14.256Å.较大的空腔说明该化合物在化学分离、催化等方面都有潜在的应用价值.

较为有趣的是聚合物 21 的层状结构中,每一层都有一个双平面的结构,两个平面 相互穿插形成双平面的一层,从而形成隧道状堆积结构,图 38 描述了聚合物 21 沿 *b* 方向的堆积结构.而且氢键 N…H-C(CH)的形成使得层状的二维结构成为一个准三维 的结构,平面内最近的 Mn-Mn 距离是 9.8Å,氢键键长为 3.425Å, N…H 距离是 2.612Å, 氢键键角是 146.4°. 另外π-π堆积作用使得整个结构更加稳定.



 $[Mn(N_3)_2(bbp)_2]_n 沿 b 轴方向的堆积结构.$ 图 38

目前有很多由 bbp 连接而成的聚合物结构,如正弦链状结构 [Ag(bbp)](CF₃SO₄)·EtOH 、 螺 旋 链 状 结 构 [Ag(bbp)](CF₃SO₄) 、 管 状 结 构 [Ag2(bbp)4](CF3SO4)2·bbp 等.[62,63] 这些结构都有 Ag 作为配位中心,与 [Mn(N₃)₂(bbp)₂]的配位不同. 双平面的结构[Co₂(4,4'-bpy)₃(NO₃)₄]·H₂O[64]由长链 {Co(4,4'-bpy)(NO₃)₂}通过 4,4'-bpy 连接而成. 二维结构[Zn(bix)₂](NO₃)_{2'}4.5H₂O [bix = 1,4-bis(imidazole-1-ylmethyl)-benzene][65]包含有相互交错的独立的两平面,在这一点 上与[Mn(N₃)₂(bbp)₂]相似.

3-2.2.3 配位聚合物 18-21 的非线性光学性质研究

聚合物18在280nm处有一个吸收峰,聚合物19和20在可见与近红外区没有吸收, 以上三个化合物在 300-800 nm 区间内几乎没有线性吸收.

聚合物 18-20 的 NLO 性质分别是在浓度为 4×10⁻⁴ g cm⁻³(18)、1.6×10⁻³ g cm⁻³(19)、 1.0 × 10⁻³ g cm⁻³(20)的 DMF 溶液中测得. 实验发现聚合物 18、19 表现出良好的 NLO 折射效应,聚合物 20 则表现出较弱的 NLO 折射效应,图 39、40、41 分别描绘了聚合 物 18-20 的 NLO 性质. 三个聚合物有着相似的非线性行为, 即都表现出自散焦效应. 图 38 中, 波峰与波谷间的 Z 方向的距离 $\Delta Z_{V,P}$ 为 22 mm, 归一化的透射率的谷与峰的 距离 $\Delta T_{\nu,P}$ 为 0.16. 在图 40 中, 相应的 $\Delta Z_{\nu,P}$ 、 $\Delta T_{\nu,P}$ 值分别为 22 mm 和 0.26. 图 41 中 的数据显示出轻微的无序,并且具有比聚合物 18、19 弱的 NLO 折射效应. 聚合物 18、 19 的三阶 NLO 极化率 $\chi^{(3)}$ 分别为 5 × 10⁻¹² esu 和 1.2 × 10⁻¹¹ esu. 这些值与二维的原子 簇 聚 合 物 [MoS₄Cu₆I₄(Py)₄] 和 一 维 的 原 子 簇 聚 合 物 {[MoOS₃Cu₃(CN)(Py)₃]·0.5C₆H₆}_n[66,67] 相近, 聚合物 18、19 是由 4,4'-bpy 连接的具 有强的三阶非线性的配位聚合物的第一个例子. 我们发现聚合物的三阶非线性与结 构有一定的关系,具有二维和三维结构的聚合物 18、19 都表现出较强的自散焦效应, 而一维的聚合物 20 则表现出较弱的自散焦效应.

对配位聚合物的研究过去几年来主要集中在合成、结构和磁性的研究、然而配位 聚合物在 NLO 材料方面也有很好的应用前景, 它综合了共轭聚合物和配位化合物两 方面的优点.

郑州大学 2004 年博士学位论文



图 41 配位聚合物 20 的 Z-扫描图

聚合物 21 的 UV-Vis 光谱显示在 350-1000nm 范围内仅有非常低的线性吸收. 在浓度为 1.2×10^{-3} mol dm⁻³ 的 DMF 溶液中,聚合物 21 的三阶非线性性质如图 42 所示,它 具有较强的非线性折射效应,并表现出自聚焦行为. 图 41 中, $\Delta Z_{\nu,P}$ 、 $\Delta T_{\nu,P}$ 值分别为 29 mm 和 0.18,折射系数 n_2 为 1.21×10^{-18} m² W⁻¹, 三阶 NLO 极化率 $\chi^{(3)}$ 为 4.78×10^{-12} esu. 聚合物 21 表现出自聚焦行为,这与聚合物 [Co(NCS)₂(bpms)₂]_n、 [{Mn(NCS)₂(4,4'-bpy)(H₂O)₂}(4,4'-bpy)]_n、 [Mn(SO₄)(4,4'-bpy)(H₂O)₂]_n 和 [Mn(N₃)₂(bbp)₂]_n均不相同.这些聚合物都是由联吡啶类配体连接而成,但是它们具有 不同的化合物结构,因此表现出不同的 NLO 性质,说明 NLO 性质会随着化合物的结 构而转变.

配位聚合物与有机聚合物、半导体、原子簇聚合物均有所不同.聚合物 21 具有非常稳定的骨架结构,因为配体 N₃和 bbp 都具有很强的配位能力,在 DMF 溶液中不容易被取代.

3-2.2.4 配位聚合物{[Co(SO4)(bpth)2(H2O)2]2·4H2O}n(22)的晶体结构

聚合物 22 具有一维的双链结构,其结构单元为不对称的两个 [Co(SO₄)(bpth)₂(H₂O)₂]·2H₂O次单元.如图 43 所示, Co(1)和 Co(2)中心具有相似的配

位八面体,由来自三个 bpth 配体的三个 N 原子、来自 SO₄ 的一个 O 原子以及来自水 分子的两个 O 原子构成. Co(1)和 Co(2)分别通过配体 bpth 连接而成各自的长链, 图 44 描述了由配体 bpth 连接 Co(1)形成的长链, Co(2)形成长链的情况与 Co(1)相同. 值 得注意的事,配体 bpth 在化合物结构中表现出两种配位形式,一种作为桥基配体连接 Co 原子中心形成长链,另一种则是以端基方式与 Co 配位,也正是由于端基 bpth 配体 的存在,提供了较大的空间位阻而使得整条长链呈螺旋状延伸.

SO₄ 虽然在长链的形成中没有太大的贡献, 然而它在双链结构的形成中却起着至 关重要的作用. 如图 45 所示, 含 Co(1)的长链和含 Co(2)的长链之间通过 SO₄桥连. 例 如, SO₄²⁻通过 O(1A)与 Co(1A)配位, 同时其它三个氧原子 O(2A)、O(3A)和 O(4A)分别 与含 Co(2)的长链上的 N(15A)、N(10A)、O(11A)通过原子间作用力相连, 作用距离 分别为 2.959Å、2.836Å 和 2.707Å. 由于这些原子间的相互作用, 一定程度上分散了 SO₄²⁻上的电子密度, 从而使得 S-O 键长受配位影响不大, 在 1.469-1.481 Å 之间.





图 43 不对称的两个[Co(SO₄)(bpth)₂(H₂O)₂]·2H₂O 次结构单元

图 44 由配体 bpth 连接 Co(1)形成的长链

郑州大学 2004 年博士学位论文



图 45 含 Co(1)的长链和含 Co(2)的长链之间通过 SO4 桥连形成双链结构.

3-2.2.5 配位聚合物{[Co(SO4)(bpth)(H2O)3]2}n(23)的晶体结构

与聚合物 22 相似的是,聚合物 23 的结构单元也是由两个不对称的次单元构成,不同的是次单元的构成却有差别. Co(1)和 Co(2)具有相似的配位八面体(图 46),均是由两个来自配体 bpth 的 N 原子、来自水分子的三个 O 原子和 SO₄ 种的一个 O 原子构成, Co(1)和 Co(2)分别各自成链,由配体 bpth 连接而成(图 47).



图 46 Co(1)和 Co(2)具有相似的配位八面体.

图 47 由配体 bpth 连接而成的一维长链.

含 Co(1)的长链和 Co(2)的长链同样也是通过 SO4²⁻的桥连作用形成双链结构(图 48), 但作用方式略有所不同, 原子间作用距离分别是 2.870Å、2.714Å 和 2.740Å.



图 48 含 Co(1)的长链和 Co(2)的长链通过 SO4²⁻的桥连作用形成双链结构

3-2.2.6 配位聚合物{[HgI₂(pabna)]·2DMF} }_n(24)的晶体结构

聚合物24的结构为简单的一维线形结构,即通过配体中吡啶环上的N原子连接金属中心原子,如图49所示.Hg(1A)分别与I(1A)、I(2A)、N(1A)和N(4B)配位,构成四面体配位中心.所有的长链平行地以层状排列(图50),较近的相邻两层中的长链排布方向相反,并且它们之间没有氢键作用,在相距较远的两层之间有通过DMF 溶剂分子形成的氢键.





图 50 聚合物{[HgI₂(pabna)]·2DMF} }_n(24) 的层状堆积结构.

3-3 由 SO₄²⁻ 连 接 的 具 有"金属 环"的金属 化合物 [Mn(SO₄)(DMF)(H₂O)]_∞ (25) 和[Cd₂(SO₄)₂(DMF)(H₂O)₄]_∞(26)的 合成及晶体结构

3-3.1 实验部分

3-3.1.1 化合物[Mn(SO4)(DMF)(H2O)]。(25)的合成

MnSO₄·H₂O (0.0169 g, 0.1 mmol)与 0.5 摩尔当量的 H₂pdcap (0.0161 g, 0.05 mmol) 在 THF (1mL)、water (1mL)、DMF (4mL)的混合溶液中反应得到无色的单晶. 产率: 30%. Anal. Cald. for C₃H₁₁MnNO₇S (%): C, 13.84; H, 4.23; N, 5.38. Found: C, 13.50; H, 4.12; N, 5.56.

3-3.1.2 化合物[Cd₂(SO₄)₂(DMF)(H₂O)₄]_∞ (26)的合成

CdSO4·8H2O (0.0770 g, 0.1 mmol)与 0.5 摩尔当量的 H2pdcap (0.0161 g, 0.05 mmol)

在 THF (1mL)、water (1mL)、DMF (4mL)的混合溶液中反应得到无色的单晶. 产率: 55%. Anal. Cald. for C₃H₁₅Cd₂NO₁₃S₂(%): C, 6.40; H, 2.67; N, 2.49. Found: C, 6.23; H, 2.50; N, 2.31.

3-3.1.3 单晶结构测定.

化合物单晶在 Rigaku RAXIS-IV 型面探仪上,采用 MoKα 射线,各衍射数据在18± 1℃ 下收集. 晶胞单元参数从所收集到的衍射点得到并进行修正. 在整个数据收集过 程中不存在明显衰减. 结构均使用 *SHELXS-97* [28] 程序通过直接法解得,并由傅立 叶技术扩展,按各向异性进行修正,最后采用全矩阵最小二乘法使用 *SHELXL-97*[29] 程序进行修正. 用直接法得到全部非氢原子坐标,氢原子坐标由差值 Fourier 合成法 得到,由全矩阵最小二乘法优化,所有非氢原子(无序原子除外)经过各向异性修正. 晶体参数列于附表.

3-3.2 结构与讨论

3-3.2.1 化合物[Mn(SO4)(DMF)(H2O)]。(25)的结构

化合物 25 的结构在[0 0 1]晶面上呈二维平面结构,由金属原子和硫酸根组成.中心 Mn 原子有扭曲的八面体配位构型由六个氧原子构成,一个来自DMF分子,两个来自水分子,三个来自硫酸根离子,如图 51 所示.O(6)、O(4)、O(1A)、O(3A)位于赤道平面上,O(5)和 O(2)占据两个轴向位置,键角 O(5)-Mn(1)-O(2)是 177.4(2)°. Mn-O 键长在 2.129(5)-2.249(5) Å 范围内,轴向的 Mn-O 平均距离(2.185 Å)比赤道平面上的平均距离(2.199 Å)略短,说明存在弱的 Jahn-Teller 扭曲.



图 51 中心 Mn 原子具有扭曲的八面体配位 图 52 [0 0 1]晶面上的二维结构包含有两种中 构型. 心对称的金属大环.

化合物 25 的二维平面如图 52 所示,两种中心对称的金属环 (八元环 -[Mn-O-S-O]₂-和十六元环--[Mn-O-S-O]₄-)在[0 0 1]平面上交替排列. SO₄²⁻ 是构成结构 的基本板块,它采用µ₃桥连方式同时与三个 Mn 原子配位,这一结构特点与已报道的 Cd(II) 聚 合 物 [Cd(dmtp)(SO₄)(H₂O)₂] (dmtp=5,7-dimethyl[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]

pyrimidine)[68]相似. 配位的 S-O 距离(1.462(5)、1.464(5)、1.476(5)Å)剩余的一个 S-O 距离(1.469(5)Å)差别不大,这一点与 SO₄²⁻连接而成的 Cu(II)化合物[69,70]不同,在 Cu(II)化合物中配位的 S-O 距离要长得多. μ_3 -SO₄²⁻的这种配位方式在聚合物 Mn(HL)(SO₄)(H₂O) (HL = syn-2pyridinealdoxime)[71] 中也有见到,但是在 Mn(HL)(SO₄)(H₂O)中只有一种金属环.

与化合物 Mn(HL)(SO₄)(H₂O)相似的是, DMF 作为端基配体分别分布于二维平面的 两边(图 53). 另外, DMF 中的 H_{CH3} 原子与硫酸根离子中的氧原子在平面之间形成氢键, O…H 氢键距离是 2.455Å, 氢键键角 O…H-C 是 165.8°.



图 53 由氢键连接的三维堆积结构

3-3.2.2 化合物[Cd₂(SO₄)₂(DMF)(H₂O)₄]_∞(26)的结构

.

与化合物 25 相似的是, 化合物 26 中的二维平面也是由金属原子和硫酸根构成. 如 图 54 所示, Cd 原子有两种配位环境, Cd(1)为八面体配位, 与之相配位的六个氧原子, O(1)来自于 DMF 分子, O(2)、O(3)、O(4)来自于水分子, O(5)来自于μ4-SO4²⁻, O(11A) 来自于μ3-SO4²⁻. O(1)、O(2)、O(3)、O(4)位于赤道平面并偏离平面 0.0187Å, Cd-O 距 离在 2.274(5)-2.338(4)Å 范围内, 轴向的 Cd-O 距离较短, 分别是 2.267(4)和 2.247(4)Å, 说明存在 Jahn-Teller 扭曲. Cd(2)也是处于一个扭曲的配位八面体中, 但与 Cd(1)有所 不同, 与 Cd(2)相配位的六个氧原子中一个来自于水分子, 五个来自于硫酸根 (三个 μ4-SO4²⁻, 两个 μ3-SO4²⁻), Cd(2)-O 距离在 2.259(4)-2.345(5)Å 范围内, 轴向键角 O(6A)-Cd(2)-O(12A) (164.07(17)°)比 O(5)-Cd(1)-O(11A) (158.60(16)°)大得多.

有趣的是化合物 26 中的二维平面是个双层的平面, DMF 配体排列于平面的两侧 (图 55), 这与化合物 25 是不同的. 如图 56 所示, 平面中的每一个单层由两种环组成 (八元环和十六元环), 在[0 0 1]晶面上, 两种环交替排列. 每一平面中的两个单层相互 平行, 单个层中多元环的排列成一定角度, 两个单层之间靠μ4-SO4²⁻中的氧原子连接. 硫酸根同时作为μ4 和μ3 两种桥连接 Cd 原子的例子是非常少见的(图 57). 由于μ4-SO4²⁻ 结构的特性, μ4-SO4²⁻中的 S-O 距离都很相近, 在1.459(4)-1.485(4)Å 范围内, 这样的距
郑州大学 2004 年博士学位论文

离比配位聚合物[Cd(μ_4 -SO₄)(bpy)]_n (bpy = 4,4'-bipyridine) (S-O(av.) 1.448 Å)[72]中相 应的距离要长一些.对于 μ_3 -SO₄^{2*}, 非配位的 O-S 键长(1.455(5)Å)比其它三个参与配 位的(av. 1.482 Å)略微长一些. 另外, 各平面之间通过许多氢键连接, 形成氢键的 H 和 O 均来自于 DMF 分子, O…H 距离是 2.526Å, 氢键键角 O…H-C 是 146.9°. 这些弱的 非共价键作用力使得整个机构的堆积呈现为一个准三维的骨架(图 55).



图 54 在化合物 26 中, Cd(1)和 Cd(2)具有两种配位环境.



图 55 化合物 26 中的二维平面是个双层的平面, DMF 配体排列于平面的两侧.





图 56 在[001]晶面上,平面中的每一个单 层由两种环组成(八元环和十六元环),两种环 交替排列.

图 57 硫酸根同时作为µ4 和µ3 两种桥连接 Cd 原子.

参考文献

- [1] J.-M. Lehn, Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives; VCH Publishers: New York, 1995.
- [2] P. J. Hagrman, D. Itagrman, J. Zubieta, Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 2638-2684.
- [3] S. R. Batten, R. Robson, Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37, 1460-1494.
- [4] Y. Cui, H. L. Ngo, P. S. White, W. Lin, Inorg. Chem., 2003, 42, 652-654.
- [5] C.-D. Wu, C.-Z. Lu, W.-B. Yang, H.-H. Zhuang, J.-S. Huang, Inorg. Chem., 2002, 41, 3302-3307.
- [6] A. J. Blake, N. K. Champness, P. Hubbersley, W. S. Li, M. A. Withersly, M. Schöder, Coord. Chem. Rev., 1999, 183, 117-138.
- [7] M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 1391-1397.
- [8] J. Tao, M.-L. Tong, X.-M. Chen, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2000, 3669-3674.
- [9] (a) P. S. Mukherjee, S. Konar, E. Zangrando, T. Mallah, J. Ribas, N. R. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 2695-2703. (b) F. Millange, C. Serre, G. Ferey, *Chem. Commun.*, 2002, 822-823. (c) S. Konar, P. S. Mukherjee, E. Zangrando, F. Lloret, N. Ray Chaudhuri, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 1561-1563.
- [10] X. Xue, X.-S. Wang, L.-Z. Wang, R.-G. Xiong, B. F. Abrahams, X.-Z. You, Z.-L. Xue, C.-M. Che, Inrog. Chem., 2002, 41, 6544-6546.
- [11] S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, Chem. Rev., 2000, 100, 853-908 and references therein.
- [12] Y. Cui, H. L. Ngo, W. Lin, Inrog. Chem., 2002, 41, 1033-1035.
- [13] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, S. Rizzato, Chem. Eur. J., 2002, 8, 1519-1526.
- [14] Y.-H. Liu, Y.-L. Lu, H.-C. Wu, J.-C. Wang, K.-L. Lu, Inrog. Chem., 2002, 41, 2592-2597 and references therein.
- [15] D. Guo, K.-L. Pang, C.-Y. Duan, C. He, Q.-J. Meng, Inrog. Chem., 2002, 41, 5978-5985.
- [16] X.-M. Zhang, M.-L. Tong, M.-L. Gong, X.-M. Chen, Eur. J. Inorg. Chem., 2003, 138-142.
- [17] M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 376-377.
- [18] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Acc. Chem. Res., 2001, 34, 319-330.
- [19] J.-G. Mao, Z. Wang, A. Clearfield, Inorg. Chem., 2002, 41, 6111.
- [20] (a) I. M. Müller, R. Robson, Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, 4357-4359. (b) B. F. Abrahams, P. A. Jachson, R. Robson, Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37, 2656-2659. (c) B. F. Abrahams, J. Coleiro, B. F. Hoskins, R. Robson, Chem. Commun., 1996, 603-604.
 [21] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1999, 38, 2638.

- [22] A. J. Blake, S. J. Hill, P. Hubberstey, W. S. Li, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1997, 913.
- [23] A. S. Batsanov, M. J. Begley, P. Hubberstey, J. Stroud, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1996, 1947.
- [24] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, 36, 1725.
- [25] M. L. Tong, B. H. Ye, J. W. Cai, X. M. Chen, S. W. Ng, Inorg. Chem., 1998, 37, 2645.
- [26] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 2755.
- [27] T. L. Hennigar, D. C. MacQuarie, P. Losier, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, 36, 972.
- [28] D. Hagrman, R. P. Hammond, R. C. Haushalter, J. Zubieta, Chem. Mater., 1998, 10, 2091.
- [29] D. Hagrman, R. C. Haushalter, J. Zubieta, Chem. Mater., 1998, 10, 361.
- [30] A. J. Blake, N. R. Champness, A. Khlobystov, D. A. Lemenovskii, W. S. Li, M. Schröder, Chem. Commun., 1997, 2027.
- [31] P. C. M. Duncan, D. M. L. Goodgame, S. Menzer, D. J. Williams, Chem. Commun., 1996, 2127.
- [32] L. Carlucci, G. Ciani, D. W. V. Gudenberg, D. M. Proserpio, Inorg. Chem., 1997, 36, 3812.
- [33] S.-Q. Zang, R.-J. Tao, Q.-L. Wang, N.-H. Hu, Y.-X. Cheng, J.-Y. Niu, D.-Z. Liao, Inorg.

Chem., 2003, 42, 761-766 and references therein.

- [34] J. Sanchiz, P. Esparza, D. Villagra, S. Domínguez, A. Mederos, F. Brito, L. Araujo, A. Sánchez, J. M. Arrieta, Inorg. Chem., 2002, 41, 6048-6055.
- [35] G. R. Desiraju, Crystal Engineering: The Design of Organic Solids; Elsevier; Amsterdam, 1989.
- [36] G. R. Desiraju, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34, 2311-2327.
- [37] M. Nakash, Z. Clyde-Watson, N. Feeder, S. J. Teat, J. K. M. Sanders, Chem. Eur. J., 2000, 6, 2112-2119.
- [38] S. O. H. Gutschke, D. J. Price, A. K. Powell, P. T. Wood, Inorg. Chem., 2000, 39, 3705-3707.
- [39] Z. Shi, L.-R. Zhang, S. Gao, G.-Y. Yang, J. Hua, L. Gao, S.-H. Feng, Inorg. Chem., 2000, 39, 1990-1993.
- [40] G. Fernández, M. Corbella, J. Mahía, M. A. Maestro, Eur. J. Inorg. Chem., 2002, 2502-2510.
- [41] M. Yamami, M. Tanaka, H. Sakiyama, T. Koga, K. Kobayashi, H. Miyasaka, M. Ohba, H. Õkawa, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1997, 4595-4601.
- [42] D. F. Shriver, P. Arkins, C. H. Langford, Inorganic Chemistry, 2nd ed.; W. H. Freeman and Company: New York, 1997.

- [43] L. K. Thompson, L. Zhao, Z. Xu, D. O. Miller, W. M. Reiff, Inorg. Chem., 2003, 42, 128-139.
- [44] P. Orioli, B. Bruni, M. D. Vaira, L. Messori, F. Piccioli, Inorg. Chem., 2002, 41, 4312-4314.

[45] G. Yang, H. G. Zhu, B. H. Liang, X. M. Chen, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, 580-585.

- [46] C.-M. Liu, D.-Q. Zhang, Y.-L. Song, C.-L. Zhan, Y.-L. Li, D.-B. Zhu, Eur. J. Inorg. Chem., 2002, 1591-1594.
- [47] G. R. Desiraju, Acc. Chem. Res., 1996, 29, 441-449.
- [48] B.-H. Ye, X.-Y. Li, lan D. Williams, X.-M. Chen, Inorg. Chem., 2002, 41, 6426-6431.
- [49] C. S. McCowan, T. L. Groy, M. T. Caudle, Inorg. Chem., 2002, 41, 1120-1127.
- [50] M. Alexiou, C. Dendrinou-Samara, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. P. Kessissoglou, Inorg. Chem., 2002, 41, 4732-4738.
- [51] V. Chandrasekhar, S. Kingsley, B. Rhatigan, M. K. Lam, A. L. Rheingold, Inorg. Chem., 2002, 41, 1030-1032.
- [52] R. L. Carlin, Magnetochemistry, Springer, Berlin, Heideberg, New York, Tokyo, 1986.
- [53] C. Y. Weng, Thesis, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, 1969.
- [54] W. Hiller, J. Strähle, A. Datz, A. Hamacik, W. Hatfield, L. E. ter Haar, P. Gütlich, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 329-335.
- [55] B. Albela, M. Corbella, J. Ríbas, I. Castro, J. Sletten, H. Stoeckli-Evans, Inorg. Chem., 1998, 37, 788-798.
- [56] R. L. Rardin, W. B. Tolman, S. J. Lippard, New J. Chem., 1991, 15, 417-430.
- [57] S. Ménage, S. E. Vitols, P. Bergerat, E. Codjovi, O. Kahn, J. J. Girerd, M. Guillot, X. Solans, T. Calvet, Inorg. Chem., 1991, 30, 2666-2671.
- [58] R. L. Rardin, P. Poganiuch, A. Bino, D. P. Goldberg, W. B. Tolman, S. Liu, S. J. Lippard, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 5240-5249.
- [59] V. Tangoulis, D. A. Malamatari, K. Soulti, V. Stergiou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, T. A. Kabanos, D. P. Kessissoglou, Inorg. Chem., 1996, 35, 4974-4983.
- [60] C. Liu, Y. Zhi, R. Xiong, L. Kai, X. You, Inorg. Chem. Commun., 1999, 2, 31.
- [61] M. X. Li, G.Y. Xie, Y. D. Gu, Polyhedron, 1995, 14, 1235.
- [62] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1999, 38, 2638.
- [63] L. Carlucci, G. Caini, D. W. V. Gudenberg, D. M. Proserpio, Inorg. Chem., 1997, 36, 3812.
- [64] P. Losier, M. J. Zaworotko, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1996, 35, 2779.
- [65] B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, Angew. Chem., 1997, 119, 2430; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, 36, 2336.
- [66] H. W. Hou, Y. T. Fan, C. X. Du, Y. Zhu, W. L. Wang, X. Q. Xin, M. K. M. Low, W. Ji, H. G. Ang, Chem. Commun., 1999, 647.

- [67] H. W. Hou, H. G. Zheng, H. G. Ang, Y. T. Fan, Y. Zhu, W. L. Wang, X. Q. Xin, M. K. M. Low, W. Ji, W. T. Wong, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 2953.
- [68] A. Rahmani, M. A. Romero, J. M. Salas, M. Quirós, G. A. de Cienfuegos, Inorg. Chim. Acta, 1996, 247, 51-55.
- [69] S. Kawata, S. Kitagawa, M. Enomoto, H. Kumagai, M. Katada, Inorg. Chim. Acta, 1998, 283, 80-90.
- [70] H. Hou, L. Xie, G. Li, T. Ge, Y. Fan, Y. Zhu, New J. Chem., 2004, 2, 191 199.
- [71] Y. Xu, W.-H. Bi, X. Li, D.-F. Sun, R. Cao, M.-C. Hong, Inorg. Chem. Commun., 2003, 6, 495-497.

.

.

-77

第四章 原子簇聚合物的合成、晶体结构以及三阶非线性 光学性质研究

4-0 简介

过渡金属 M-S 簇合物化学在近几十年中得到了很大的发展,[1] 因为这些簇合物在 光学材料、催化反应、生物过程中都有着潜在的应用价值.[2-4] 尤其是自此 1843 年 Cu-Mo-S 簇合物被发现在生物反刍现象中起着重要的作用,[5] 对 Cu(Ag)-Mo(W)-S 类 簇合物的研究便成了最热门的研究领域之一. 直到最近, 研究者开始关注这类簇合物 的光学性质, 尤其是它们的三阶非线性光学性质(NLO).[6-9] 非线性光学材料有很广 泛的应用, 它们不仅可以保护光敏物质和人类的眼睛免受高强度激光的危害, 而且在 光信号跟踪技术中也有重要的地位, 诸如光学计算机、宽带通信等.[1]

Cu(Ag)-Mo(W)-S 类簇合物适于作为非线性光学材料不仅是因为在这类簇合物中 有许多重原子存在,还因为这类簇合物中的组成金属原子均是三配位,这种配位模式 可使得结构有较好的稳定性.但是,对于简单的Cu(Ag)-Mo(W)-S 簇合物,在溶液中溶 剂分子很容易取代端基配体,这就会造成光衰减.通常情况下,光衰减产物与母体簇 合物相比有较弱的光限制效应.与简单的 Cu(Ag)-Mo(W)-S 簇合物相比,聚合物具有 较好的稳定性,因此,将簇合物基团引入到聚合物中就会增强原簇合物的结构稳定性, 即溶剂分子的取代行为将不再存在,从而消除光衰减效应.原子簇聚合物就集中了无 机簇合物和有机聚合物两者的优点,既有很强的热稳定性又有较好的光稳定性.基于 这个观点,我们努力合成一些原子簇聚合物以期寻求较为理想的非线性光学材料.

关于原子簇聚合物以及它们的 NLO 性质的报道目前已有不少. [1(a),10-14] 在 Cu(Ag)-Mo(W)-S 类簇合物当中,含有"双鸟巢"状单元的簇合物是一个非常有趣的分 支,因为它们可以与多齿的无机和有机配体自组装得到新颖的簇合物,例如 2-D 平面 {[NEt₄][Mo₂O₂S₆Cu₆I₃(4,4'-bipy)₅](MeOH)(H₂O)}_n,[15] 十 二 核 聚 体 {[Et₄N]₄Mo₄Cu₄S₁₂O₄[Cu(NSPPH₂)₂]₄}, [16] 以及簇合物 [MoOS₃Cu₃I(py)₅] 和 [WOS₃Cu₃I(py)₅].[17] 在本文中,我们将报道由 I-桥连接而成的"鸟巢状"原子簇聚合 物 {[NMe₄]₂[MOS₃Cu₃(μ_2 -I)₃]}_n (M = Mo 27, 和 W 28).

在合成 Cu(Ag)-Mo(W)-S 类簇合物的过程中, 我们还意外得到了由 I-桥连接而成的 一维的 Ag(I)原子簇聚合物{[NEt4][Ag2I3]}n(29), 这是不同于 Cu(Ag)-Mo(W)-S 类的簇 合物. 这类"多聚卤素-金属"化合物具有非常多样的固态结构, 既可以形成分离的不 同核数单元的构型, 也可以形成聚合的体系.[18] 这类化合物不仅在配位化学中有重 要的地位, 而且它们在分子磁体、固体导体、化学反应的液体介质、催化和光学材料 等方面都有很广泛的应用.[19] 目前已有很多关于这类化合物的报道.[20-22] 因为 Cu(I)原子的配位多样性和卤素离子的连接作用, Cu(I)-X 的结构化学已被研究得很 多.[23,24] Subramanian 和 Hoffmann 教授已对分别有二、三、四配位的链状、三角平 面、四面体构型进行了描述.[18]

在多数情况下, 卤素离子 X (X = Cl, Br, I)在 Cu 原子之间起到桥连作用, 例如 μ_2 、 μ_3 、四面体 μ_4 的配位构型都是很常见的, 但是四方锥 μ_4 配位却很少见, 这可能与 X 离 子的杂化有关.[18] X 离子的桥联能力和杂化模式会很大程度上影响结构的形成, 另一方面与金属离子也有很大关系. 在报道过的这类结构中, 含有 Cu 原子的较多, 相对地 含有 Ag、Au 的结构却非常少. 而且银的卤化物, AgF、AgCl、AgBr 都采取 NaCl 的结构类型, AgI 在通常温度和压力下呈现 wurtzite 结构类型.[25,26] 金的卤化物中, 只有 AuI 的结构是已知的, 此结构含有弯曲长连状结构, 由 Au 和 I 相互交替构成. 过去对 这类化合物的报道主要集中在结构的描述, 很少涉及性质方面的研究, 在本文中对于 化合物 27 不仅有结构的描述, 而且我们对它的三阶非线性光学性进行了进一步的研 究.

4-1 实验部分

4-1.1.1 试剂及仪器

起始原料(NH₄)₂MoO₂S₂和(NH₄)₂WO₂S₂根据文献合成得到.^[27]所有试剂均从 Aldrich 公司购买,并直接使用. C、H、N 元素分析用 PE 240C型元素分析仪测试; 红外光谱在 BRUKER TENSOR 27型红外光谱上使用 KBr 压片进行测试. UV-VIS 光 谱使用 HP-8453 型紫外仪上进行测定.

4-1.1.2 化合物{(NMe₄)₂[MoOS₃Cu₃(µ₂-I)₃]}_a (27)的合成

 $(NH_4)_2M_0O_2S_2$ (0.5mmol, 0.114g)、CuI (1mmol, 0.191g)和 Me₄NBr (1mmol, 0.154g)

的固体混合物被研磨均匀, 氦气气氛中于90°C加热9h. 反应混合物用10 ml的MeCN 萃取得到黑红色的溶液, 然后将 10 ml tdp (4,4'-trimethylene-dipyridine) (0.1mmol, 0.019g)的 MeCN 溶液逐滴加入到上述黑红色溶液中直至产生浑浊. 过滤后, 将滤液 置于室温, 一星期后长出黑红色的晶体. Found (%): C, 10.15, H, 2.86, N, 2.98%; Calc. for C₈H₂₄Cu₃I₃MoN₂OS₃: C, 10.35; H, 2.59; N, 3.02%. IR(KBr pellets): 515(ν_{Mo-μ} 3-s), 946(ν_{Mo-0}) cm⁻¹.

4-1.1.3 化合物{[NMe4]2[WOS3Cu3(µ2-I)3]}n(28)的合成

 $(NH_4)_2WO_2S_2$ (0.5mmol, 0.114g)、CuI (1mmol, 0.191g)和 Me₄NBr (1mmol, 0.154g) 的固体混合物被研磨均匀,氦气气氛中于 90°C 加热 9h. 反应混合物用 10 ml 的 MeCN 萃取得到橙色的溶液,然后将 10 ml tdp (4,4'-trimethylene-dipyridine) (0.1mmol, 0.019g) 的 MeCN 溶液逐滴加入到上述溶液中直至产生浑浊. 过滤后,将滤液置于室温,两星 期 后 长 出 橙 色 的 晶 体 . Found (%): C, 9.84, H, 2.50, N, 2.14%; Calc. for $C_8H_{24}Cu_3I_3N_2OS_3W$: C, 9.45; H, 2.36; N, 2.76%. IR(KBr pellets): 431($v_{W-\mu}3-s$), 933 and 949(v_{W-0}) cm⁻¹.

4-1.1.4 化合物{[NEt4][Ag2I3]}n (29)的合成

(NH4)2MoO2S2 (0.11 g, 0.5 mmol)、AgI (0.24 g, 1 mmol)和 Et4NI (0.26 g, 1 mmol)的

固体混合物被研磨均匀, 氦气气氛中于90°C加热9h. 反应混合物用10 ml的 MeCN 萃 取得到橙色的溶液, 然后将10 ml tdp (4,4'-trimethylene-dipyridine) (0.1mmol, 0.019g)的 MeCN 溶液逐滴加入到上述溶液中直至产生浑浊. 过滤后, 将滤液置于室温, 两星期 后长出红色的晶体(0.095 g). 产率: 30%. Anal. Calcd for C₈H₂₀Ag₂I₃N : C, 13.21; H, 2.75; N, 1.93. Found: C, 13.11; H, 2.90; N, 1.78.

4-1.1.5 单晶结构测定.

化合物单晶在Rigaku RAXIS-IV 型面探仪上,采用 MoKα射线,各衍射数据在18± 1℃ 下收集. 晶胞单元参数从所收集到的衍射点得到并进行修正. 在整个数据收集过 程中不存在明显衰减. 结构均使用 *SHELXS-97* [28] 程序通过直接法解得,并由傅立 叶技术扩展,按各向异性进行修正,最后采用全矩阵最小二乘法使用 *SHELXL-97*[29] 程序进行修正. 用直接法得到全部非氢原子坐标,氢原子坐标由差值 Fourier 合成法 得到,由全矩阵最小二乘法优化,所有非氢原子(无序原子除外)经过各向异性修正. 晶体参数列于附表.

4-1.1.6 非线性性能测定

样品的 DMF 溶液置于 1 mm 的石英比色皿中,已线性极化了的激光束(λ = 532 nm; pulse widths = 7 ns)通过一个 25-cm 聚焦的凸透镜聚焦后照射到样品上,测试化合物 非线性光学性质.激光脉冲有一个带 Q-开关的 Nd-YAG 倍频激光器产生,脉冲宽度是 7 ns,光斑半径是 35 ± 5 μm.入射和透射光脉冲能量有两台激光精密检测器(RjP-735

能量探针)通过 IEEE 界面连接到一台计算机上同时测量.[30]

4-2 结果与讨论

4-2.1 化合物{[NMe₄]₂[MOS₃Cu₃(μ_2 -I)₃]}_n (M = Mo(27), W(28))的合成

 $(NH_4)_2MO_2S_2$ (M = Mo, W)和 CuX (X = I, Br)分别与 Me4NBr、Et4NI、Et4NBr、 Bu4NBr 反应能得到不同的结构类型(Scheme 8). (NH4)_2MO_2S_2、CuI(CuBr)和 Me4NBr(Et4NBr)反应混合物用 MeCN 萃取分别可以得到金刚烷状簇合物 [NMe4]3[MOS3(CuI)3(μ_3 -I)] [31]、 半开状金刚烷簇合物[NEt4]3[MOS3(CuBr)3(μ_2 -Br)] [7,32] 和[NEt4]3[[WOS3(CuI)3(μ_2 -I)].[8] 当我们在(NH4)2MO_2S_2、CuI、Me4NBr反应混 合物的 MeCN 萃取液中加入 tdp (tdp = 4,4'-trimethylene-dipyridine)的 MeCN 溶液,得 到了二维含"鸟巢状"单元的原子簇聚合物{[NMe4]2[MOS3Cu3(μ_2 -I)3]}n(25). 当以 (NH4)2MO_2S_2、CuI 和 Et4NI (Et4NBr)作为起始反应物时,加入 2,2'-bpy 可得到 [MI(2,2'-bpy)2][MOS3Cu3I2(2,2'-bpy)] [33];加入 4,4'-bpy 得到{[NEt4][Mo_2O_2S_6Cu6I3 (4,4'-bpy)5](MeOH)(H_2O)}n[34];不加入任何有机基团,则得到"双鸟巢状"的簇合物 [NEt4]4[MoO_2S_6Cu6I4Br2] [35]和[NEt4]4[Mo_2O_2S_6Cu6I6].[6] 4-2.2 化合物{[NMe4]2[MOS3Cu3(µ2-I)3]}n (M = Mo(27), W(28))的晶体结构

原子簇聚合物 27 和 28 具有相同的结构类型, 它们的一些键长和键角分别列于 附表中. 在化合物 27 中, [NMe₄]⁺ 阳离子与预期的结构一致是四面体结构并具有正 常的键长和键角, [MoOS₃Cu₃(µ₂-I)₃]²⁻阴离子是一个四核原子簇单元(一个 Mo 原子、 三个 Cu



原子)(图 58). Mo 处于扭曲的 MoOS₃²⁻四面体的中心,分别与三个 S 和一个 O 原子配 位, Mo-O 键长(1.683(6) Å)是典型的 Mo=O 双键键长. Mo1-S1、Mo1-S2、Mo1-S3 距

离在 2.294-2.267Å 范围内, Cu-S 距离在 2.239-2.270Å 范围内, 这些数据与簇合物 $[Mo_2O_2S_6Cu_6I_6]^4$ ·[6]中相应的数据相近. 三个 Cu 原子均是四配位, 两个 S 和两个 I, 所 有 I 原子都作为 μ_2 -桥基. Cu-I 键根据其键长可分为三组: Cu2-I2、Cu1(3)-I3(1)和 Cu1(3)-I1(3), 它们的键长分别为 3.6、3.2、2.4Å. 整个阳离子单元看起来像一个"鸟巢", 所有的单元通过 μ_2 -I 被连接而成二维的结构. 沿晶胞 c 方向, 两个相邻的单元 以反位存在, 并由 μ_2 -II 和 μ_2 -I3 连接 Cu1 和 Cu3 向两边无限延伸, Cu3F-I1K、Cu1K-I3F 距离分别是 3.275、3.259Å. Cu1K-I1K-Cu3F 、Cu1K-I3F-Cu3F 角度分别是 73.7°和 73.9°. I2 在 b 方向与 Cu2 相连, 在此方向上, …Cu-I-Cu…长链便形成, 相邻的每两个 "鸟巢"单元处于同位, Cu2F-I2O 距离是 3.611Å, 比 Cu3-I1 和 Cu1-I3 距离较长, Cu2O-I2O-Cu2F 键角是 164.6°. 图 59 描述了由 μ_2 -I 连接而成的二维结构, 整个结构 的堆积情况如图 60 所示. 化合物 28 与 27 具有相同的结构. 与化合物 27 相比, 在化 合物 28 中 W=O 键长是 1.668 Å, 比 Mo=O 键长稍长. W-S 键长在 2.262-2.306 Å 范围 内, 三个 Cu-I 距离分别是 3.6, 3.2 和 2.4Å.

化合物{[NMe4]₂[MOS₃Cu₃(µ₂-I)₃]}_n (M = Mo, W)中的鸟巢状结构单元与双鸟槽簇 合物[NEt₄]₄[Mo₂O₂S₆I₆Cu₆] [6]的相似,两个鸟巢状单元处于反位并通过µ₂-I 连接.在 [NEt₄]₄[Mo₂O₂S₆I₆Cu₆] 中, Mo-S 距离在 2.256-2.274Å 范围内, Mo-Cu 距离在 2.633-2.700 Å 范围内, Cu-S 距离在 2.288-2.239 Å 范围内, Cu-I 在 2.433-2.517 Å 范围

81

内, Mo=O 键长是 1.69 Å, I_µ 2-Cu 是 2.984 Å. 相比较而言, 在化合物 {[NMe₄]₂[MOS₃Cu₃(µ₂-I)₃]}_n 的结构单元中, 相应的键长分别在 2.267-2.294、 2.651-2.659、2.239-2.270 和 2.412-2.441 Å 范围内, 但 I_{µ2}-Cu 距离(约 3.2 Å)比化合物 [NEt₄]₄[Mo₂O₂S₆I₆Cu₆]的略微长一些, 这些键长的变化可能与无限延伸的结构有关.





图 60 整个结构的堆积情况

一维的原子簇聚合物 {[MoOS₃Cu₃(CN)(py)₃]·0.5C₆H₆}_n 和 [WOS₃Cu₃(CN)(Py)₄]_n [11]有中性的鸟巢状结构单元, 平均 Mo-Cu 距离为 2.68 Å, W-Cu 距离为 2.72 Å, 较化

合物 27 和 28 中的稍长, 这是因为 CN 比 I 有强得多的配位能力, CN 能分散 Cu 原子 周围 的 电子 密度,因此 相应减弱了 其它键的强度.在三维原子簇聚合物 {[NEt₄]₂[MoS₄Cu₄(CN)₄]}_n和 {[NEt₄]₂[WS₄Cu₄(CN)₄]}_n [1(a)]中,阴离子单元 MS₄Cu₄ 通过 CN 相连, Mo-Cu、W-Cu 距离分别为 2.76 和 2.78 Å. 二维的原子簇聚合物 {[NEt₄][Mo₂O₂S₆Cu₆I₃(4,4'-bipy)₅](MeOH)(H₂O)}_n [34]是通过 4,4'-bpy 连接鸟巢状单 元而成.与以上原子簇聚合物相比,原子簇聚合物 27 和 28 不是靠 CN 或有机配体连 接,而是通过 I_{µ2}连接而成.尽管 I 离子在通常情况下的配位能力非常弱,但在原子簇 聚合物 27 和 28 的二维结构的形成中却起着非常重要的作用.

4-2.3 化合物{[NEt4][Ag2I3]}_n (29)的合成

有很多方法可以用来合成"多聚卤素-金属"化合物,大多数这类化合物都是由金属卤化物与 Q⁺X⁻(Q = Na, [NR₄]; X = Cl, Br, I)盐反应得到,还原法、加热溶液法、水热法均可用于这类化合物的合成.但是在一般情况下,只得到了 Cu 的化合物,而由于 AgI 的低溶解性很少有 Ag 化合物的报道.在本文中,我们避开这一劣势,采用固相法 在低热条件下得到了化合物{[NEt₄][Ag₂I₃]}_n (**29**).

4-2.4 化合物{[NEt₄][Ag₂I₃]}。(29)的晶体结构

化合物 29 如图 61 所示由聚合[Ag₂I₃]_n⁻ 阴离子和[NEt₄]⁺ 阳离子组成. 这个一维双 链由 Ag(1)、Ag(2)、I(1)、I(2)、I(3)构成(图 62). 整个结构骨架看起来像是由许多金 字塔状的多面体堆积而成, Ag 原子位于底面上, 整个长链由 I 离子连接 Ag 离子而成.

Ag(1)和 Ag(2)均采用扭曲的四面体配位构型. Ag 原子多面体的扭曲程度较轻微, Ag(1)-I 距离在 2.804-2.954 Å 范围内(av. 2.878 Å), Ag(2)-I 距离在 2.805 ~2.957 Å 范围 内(av. 2.878 Å), 键角 I-Ag(1)-I 和 I-Ag(2)-I 非常相近, Ag1 周围的 I-Ag-I 角在 100.25 -118.21 °范围内变化, Ag(2) 周围的 I-Ag-I 角在 100.21-118.20°范围内.



图 61 化合物 29 由聚合[Ag₂I₃]。⁻ 阴离子和[NEt₄]⁺ 阳离子组成.

分子基功能性配合物材料:配位化学及其光学、磁性质的研究



图 62 一维双链由 Ag(1)、Ag(2)、I(1)、I(2)、I(3)构成.

1 离子表现出两种桥连方式, I(1)采取 μ_4 -桥连方式, I(2)和 I(3)均采用 μ_2 -桥连方式. 在图 62 中, μ_4 -I 原子分别交替地在 Ag 原子平面的上方和下方,相应地 μ_2 -I 随之交替 出现在 Ag 原子平面的下方和上方. μ_4 -I-Ag 键长在 2.941-2.957 Å 范围内, μ_2 -I-Ag 键长 在 2.804-2.810 Å 范围内. 长链结构[Ag₂I₃]_n 有一个显著的特点就是锐角 Ag-I-Ag 键长 在 2.804-2.810 Å 范围内. 长链结构[Ag₂I₃]_n 有一个显著的特点就是锐角 Ag-I-Ag 的存 在. 在这一点上,它与卤素-铜化合物一致,正如 Willett 教授和他的同事所叙述的锐角 M-X-M 会导致较短的 Cu…Cu 距离,尤其是当 X = I 时. 起桥连作用的顺式 Ag-I-Ag 角在 66.3-81.9° 范围内,包含有 μ_4 -I 的键角在 66.2-77.2 ° 范围内,因此导致短的 Ag…Ag 距离. 在此长链体系中,沿长链方向的 Ag…Ag 距离是 3.679 Å,与长链垂直方 向的 Ag…Ag 距离是 3.230 Å,垂直方向的 Ag…Ag 距离比相应[Ag₂Cl₃]_n (3.348 Å)中的 短,同时又比[Ag₂Br₃] (3.078 Å)中的长.[36]

聚合的[Ag₂I₃][¬] 阴离子双链在平行于 *c* 轴的方向延伸, 长链由共边的 AgI₄ 四面体 堆积而成, [Ag₂I₃][¬]可看作是构成长链的结构单元. 所有长链相平行, 沿 *b* 方向以层状 堆积, [NEt₄]⁺阳离子分布在相邻的两层之间以保持电荷平衡. 从 *a* 方向可以很清楚地 看出堆积的层状结构(图 63). 另外, 在各个长链之间还存在着氢键, 分别存在于 CH₃ 和 I(1)、I(2)、I(3)之间, H⁻⁻⁻I(1)、H⁻⁻⁻I(2)、H⁻⁻⁻I(3)距离分别是 3.022、3.161、3.166 Å, 键 角 C-H⁻⁻⁻I 分别是 138.2°、158.7°、159.4°.



图 63 {[NEt4] [Ag2l3] },沿 a 方向堆积的层状结构

郑州大学 2004 年博士学位论文

4-2.5 化合物{[NMe4]2[MOS3Cu3(µ2-I)3]} (M = Mo(27), W(28))的非线性光学性

具有相同二维结构的两原子簇聚合物的电子吸收光谱也非常相似. 化合物 27 的 最强吸收峰出现在 267 nm 处, 413 nm 和 406 nm 处分别有两个非常弱的吸收峰. 化合物 28 的最强吸收峰出现在 266 nm 处, 在 335 nm 处有一个较弱的峰. 两个化合物在 532 nm 处的吸收均非常弱.

原子簇聚合物 27 和 28 的非线性光学性质是通过 Z-扫描法测得.[30] 非线性光学 折射性质是在闭孔条件下测得的. 尽管两个原子簇聚合物具有相似的结构, 但是两 者却表现出不同的非线性光学折射性质, 化合物 27 具有较强的自散焦效应, 化合物 28 却表现出较强的自聚焦行为, 如图 64 所示. 三阶非线性光学折射系数 n2 可由下式 计算得到:

$$n_{2}^{eff} = \frac{\lambda a_{0}}{0.812\pi I(1 - e^{-a_{0}L})} \cdot \Delta T_{V-P}$$

式中 L 是样品厚度, a_o是现行吸收系数, I 为入射光强度. 原子簇聚合物 27 和 28 的 ΔT_{v-p} 分别是-0.26 和 0.62, 相应的计算出两者的 n₂ 值分别为-5.02× 10⁻¹⁷ m² W⁻¹ 和 1.20×10⁻¹⁶ m² W⁻¹.

从 n₂ 值, 有效三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 由下式计算得到:

$$\left|\chi^{(3)}\right| = \left|\frac{cn_0^2}{80\pi}n_2\right|$$

v 是激光频率, ε_0 是介电常数, c 是真空中的光速, n_o 是样品的线性折射系数. 另外, $\chi^{(3)}$

还受溶液浓度的影响. 在1.08×10⁴ mol·dm⁻³ 的 DMF 溶液中, 27 的 $\chi^{(3)}$ 值计算为 4.90 × 10⁻¹¹ esu, 28 在 9.85 × 10⁻⁵ mol·dm⁻³ DMF 溶液中的 $\chi^{(3)}$ 值为 1.48 × 10⁻⁹ esu. 当浓度增 大时, 可得到较大的 $\chi^{(3)}$ 值. 由公式 $\chi^{(3)} = |\gamma| NF^4$ 得到超极化率 γ 分别是 3.39 × 10⁻²⁸(27)和 1.02 × 10⁻²⁶ esu (28), N 是簇合物的密度, $F^4 = 3.3$ 是场强校正因子.

原子簇聚合物 27 和 28 的非线性光学性质比已知的许多化合物都要强,一些化合物的 γ 值分别列于表 2,所列数据说明鸟巢状簇合物一般具有强的 NLO 效应.而且,结构的延伸也会导致较好的 NLO 性质.[7] 三维结构{[NEt₄]₂[MoS₄Cu₄(CN)₄]}_n 和 {[NEt₄]₂[WS₄Cu₄(CN)₄]}_n[1(a)] 既表现出比简单簇合物强的 NLO 效应.另一方面,重 原子效应会导致自旋-轨道耦合以及激发态的电子跃迁.[9,37] 众所周知的富勒烯 C₆₀ 和酞箐类化合物,较强的自旋-轨道耦合会增强激发态的 NLO 吸收,这一激发态与 T_1 - T_n 电子跃迁有关.[38,39] 重原子如 W 和 I 的引入会导致能级的更多分裂,因此提 供了较多的第一激发态的电子跃迁.[38] 原子簇聚合物{[NMe₄]₂[MoOS₃Cu₃(μ_2 -I)₃]}_n 28 具有较强的非线性光学效应,将会在非线性光 学材料方面有应用前景,而且簇合物 28(1.02 × 10⁻²⁶ esu)的非线性光学效应比簇合物 27(3.39 × 10⁻²⁸ esu) 还要强.

具 有 相 似 结 构 的 原 子 簇 聚 合 物 {[NEt₄]₂[MoS₄Cu₄(CN)₄]}_n 和 {[NEt₄]₂[WS₄Cu₄(CN)₄]}_n[1(a)] 具有相似的NLO性质, 而原子簇聚合物27和28虽然 也有相同的结构, 却表现出不同的NLO行为, 27表现出自散焦, 28表现出自聚焦, 这 可能是因为重原子效应, 这就是所谓的"光学转换". 对于簇合物[MoOS₃Cu₃I(py)₅]和

85

[WOS₃Cu₃I(py)₅],[40] 前者具有自散焦性质,后者则具有自聚焦性质;簇合物 [NEt₄]₃[MoOS₃(CuBr)₃(µ₂-Br)][32]和[NEt₄]₃[WOS₃(CuBr)₃(µ₂-Br)][7] 也含有不同的 重原子,它们分别表现出自散焦和自聚焦效应;[NEt₄]₃[WOS₃(CuBr)₃(µ₂-Br)][7] 和 [NEt₄]₃[WOS₃(CuI)₃(µ₂-I)][8] 相比,虽然两者都含有 W 原子,但是不同的卤素离子 (Br 和 1)也导致了不同的 NLO 效应,[NEt₄]₃[WOS₃(CuBr)₃(µ₂-Br)]为自聚焦, [NEt₄]₃[WOS₃(CuI)₃(µ₂-I)]是自散焦.因为重原子效应(W 28、Mo 27), 二者的非线性 折射性质由自散焦(27)转变为了自聚焦(28).



图 64 在闭孔条件下, (a) 化合物{[NMe₄]₂[MoOS₃Cu₃(µ₂-I)₃]}_n 27 在 1.08 × 10⁻⁴ mol dm⁻³ DMF 溶液 中表现出自散焦行为; (b) 化合物{[NMe₄]₂[WOS₃Cu₃(µ₂-I)₃]}_n 28 在 9.85 × 10⁻⁵ mol dm⁻³ DMF 溶液中表现出自聚焦行为.

Compounds	γ/esu	Ref.
${[NEt_4]_2[MoS_4Cu_4(CN)_4]}_n$	1.15×10 ⁻²⁹	l(a)
${[NEt_4]_2[WS_4Cu_4(CN)_4]}_n$	1.26×10 ⁻²⁹	1(a)
$[NEt_4]_3[WOS_3(CuI)_3(\mu_2-I)]$	2.8×10 ⁻²⁹	8
$[NEt_4]_3[WOS_3(CuBr)_3(\mu_2-Br)]$	1.6×10^{-28}	7
$[MoOS_3Cu_2(PPh_3)_3]$	9.8×10 ⁻²⁸	41
$[WOS_3Cu_2(PPh_3)_4]$	9×10 ⁻²⁹	41
[MoOS ₃ Cu ₃ (SCN)(py) ₅]	5.8×10 ⁻²⁷	42
$[WOS_3Cu_3(SCN)(py)_5]$	2.2×10 ⁻²⁷	42
$[(n-Bu)_4N]_2[MoOS_3(CuSCN)_3]$	4.8×10 ⁻²⁹	43
trans-[Mo(CO) ₄ (PPh ₃) ₂]	3.3×10 ⁻³²	44
cis-[Mo(CO) ₄ (PPh ₃) ₂]	1.7×10 ⁻³¹	44
C ₆₀	7.5×10 ⁻³⁴	45
C ₇₀	1.3×10 ⁻³³	45
$\{[NMe_4]_2[MoOS_3Cu_3(\mu_2-I)_3]\}_n$	3.39×10 ⁻²⁸	This work
$\{[NMe_4]_2[WOS_3Cu_3(\mu_2-I)_3]\}_n$	1.02×10 ⁻²⁶	This work

表1 一些化合物的 NLO 超极化率 / 值.

4-2.6 化合物{[NEt4][Ag2I3]}n (29)的非线性光学性

化合物{[NEt₄][Ag₂I₃]}_n(29)的 NLO 性质也是通过 Z-扫描法测得, 图 65 是该化合物 在浓度为 1.4×10^{-4} mol dm⁻³ 的 DMF 溶液中测得的 NLO 折射曲线, 说明了该化合物表 现出非常强的非线性自聚焦现象, 波峰与波谷的归一化的投射率差值 ΔT_{vp} 为 0.81, Z-轴方向的波峰与波谷差值 ΔZ 为 12, n_2 由计算得到为 $4.34 \times 10^{-17} \text{m}^2 \text{W}^{-1}$, γ 值为 $3.24 \times 10^{-27} esu$.

通过比较化合物 29 与以前已报道过的一些簇合物的 NLO 数据(表 14), 我们发现 化合物 29{[NEt4][Ag2I3]}_a具有较好的 NLO 性质. 经过分析它的化学成分和结构类型, 我们推断出以下原因: (1) 这个化合物的组成元素是重元素. Ag(I)和 I 的引入使得化合 物的能级中引入更多的次能级,因此允许更多的自旋允许的激发态-激发态跃迁而增 大σ 值.^[9] (2)因为高极性是有非线性光学性的关键,所以选择具有充满 d 电子壳层的 金属对增强化合物的非线性光学性是非常有用的. Ag(I)正好满足这一点,许多例子证 明含 Ag(I)的聚合物的 $\chi^{(3)}$ 值随聚合度的增加都有所加强. (3) 以前对有机聚合物和簇 合物的非线性的报道说明 $\chi^{(3)}$ 和γ 值均随着聚合度的增加而增大. 有效共轭长度增加 和MICT 激发态能量(ΔE)的降低, 会很大程度地增强化合物的三阶非线性. (4) 金属原 子周围配体的不对称排布会导致电子的不对称分布, 对于 NLO 性是所需要的. 尽管 Ag-I 键都是σ-键, 但是键长却都不相同,这一点对 NLO 性有利. (5) 金属-金属键有利 于簇合物或聚合物中电子的离域. 虽然 Ag…Ag (约 3.2 Å)较弱, 但它却是一定程度上 增强了三阶非线性光学效应.

1.6 -



图 65 在闭孔条件下, 化合物{[NEt4][Ag2I3]}n 29 在 1.4×10⁻⁴mol dm⁻³ DMF 溶液中表现出自聚焦

行为.

参考文献:

- (a) C. Zhang, Y. L. Song, Y. Xu, H. K. Fun, G. Y. Fang, Y. X. Wang, X. Q. Xin, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2000, 2823; (b) E. I. Stiefel, K. Matsumoto (Editors) Transition Metal Sulfur Chemistry: Biological and Industrial Significance, American Chemical Society, Washington, DC, 1996.
- [2] (a) A. Mueller, E. Dremanr, R. Joster, H. Bogge, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1981, 20, 934; (b) R. H. Holm, Chem. Soc. Rev., 1981, 10, 455.
- [3] M. K. M. Low, H. W. Hou, H.G. Zheng, W. T. Wong, G. X. Jin, X. Q. Xin, W. Ji, Chem. Commun., 1998, 505.
- [4] J. B. Howard, D. J. Low, Chem. Rev., 1996, 96, 2965.
- [5] W. S. Ferguson, A. H. Lewis, S. J. Walson, *Nature*, **1938**, *141*, 553.
- [6] H. W. Hou, D. L. Long, X. Q. Xin, X. X. Huang, B. S. Kang, P. Ge, W. Ji, S. Shi, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 5363.
- [7] Z. R. Chen, H. W. Hou, X. Q. Xin, K. B. Yu, S. Shi, J. Phys. Chem., 1995, 99, 8717.
- [8] H. W. Hou, B. Liang, X. Q. Xin, K. B. Yu, P. Ge, W. Ji, S. Shi, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996, 92, 2343.
- [9] S. Shi, W. Ji, S. H. Tang, J. P. Lang, X. Q. Xin, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 3615.
- [10] J. P. Lang, K. Tatsumi, H. Kawaguchi, J. M. Lu, P. Ge, W. Ji, S. Shi, Inorg. Chem., 1996, 35, 7924.
- [11] H. W. Hou, H. G. Zheng, H. G. Ang, Y. T. Fan, M. K. M. Low, Y. Zhu, W. L. Wang, X. Q. Xin, W. Ji, W. T. Wong, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1999, 2953.
- [12] Q. Huang, X. T. Wu, Q. M. Wang, T. Sheng, J. X. Lu, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1996, 35, 868.
- [13] H. W. Hou, Y. T. Fan, C. X. Du. Y. Zhu, W. L. Wang, X. Q. Xin, M. K. M. Low, W. Ji, H. G. Ang, Chem. Commun., 1999, 647.
- [14] J. M. Manoli, C. Potvin, F. Secheresse, S. Marzak, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1986, 1557.
- [15] Q. F. Zhang, Y. Y. Niu, W. H. Leung, Y. L. Song, I. D. Williams, X. Q. Xin, Chem. Commun., 2001, 1126.
- [16] Y. Y. Niu, Y. L. Song, H. G. Zheng, F. Li, H. K. Fun, X. Q. Xin, New J. Chem., 2001, 25, 945.
- [17] P. Ge, S. H. Tang, W. Ji, S. Shi, H. W. Hou, D. L. Long, X. Q. Xin, S. F. Lu, Q. J. Wu, J. Phys. Chem. B, 1997, 101, 27.
- [18] L. Subramanian and R. Hoffmann, Inorg. Chem., 1992, 31, 1021.
- [19] Y. Nakao, Chem. Lett., 1999, 433.
- [20] B. Scott, R. D. Willett, A. Saccani, F. Sandrolini, and B. L. Ramakrishna, Inorg. Chim. Acta, 1996, 248, 73.

- [21] R. P. Willett, Inorg. Chem., 1987, 26, 3423.
- [22] R. P. Hammond, M. Cavaluzzi, R. C. Haushalter, and J. A. Zubieta, Inorg. Chem. 1999, 38, 1288.
- [23] H. Place, B. Scott, and R. D. Willett, Inorg. Chim. Acta, 2001, 319, 43.
- [24] H. Place, B. Scott, G. S. Long, and R. D. Willett, Inorg. Chim. Acta, 1998, 279, 1.
- [25] B. R. Lawn, Acta Crystallogr., 1964, 17, 1341.
- [26] G. Burley, J. Phys. Chem., 1964, 68, 1111.
- [27] H. W. Hou, B. Liang, X. Q. Xin, K. B. Yu, P. Ge, W. Ji, and S. Shi, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996, 92, 2343.
- [28] Sheldrick, G. M. Acta Crystallogr. Sect. A 1990, 46, 467.
- [29] Sheldrick, G. M. SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, 1997.
- [30] (a)Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T. H.; Hagan, D. J.; Stryland, E. W. V. IEEE J. Quantum Electron. 1990, 26, 760. (b) Hou, H. W.; Xin, X. Q.; Liu, J.; Chen, M. Q.; Shi, S. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994, 3211.
- [31] H. W. Hou, X. Q. Xin, S. Shi, Coord. Chem. Rev., 1996, 153, 25.
- [32] S. Shi, Z. R. Chen, H. W. Hou, X. Q. Xin, K. B. Yu, Chem. Mater., 1995, 7, 1519.
- [33] H. W. Hou, H. G. Ang, S. G. Ang, Y. T. Fan, M. K. M. Low, W. Ji, Y. W. Lee, Inorg. Chim. Acta., 2000, 299, 147.
- [34] Q. F. Zhang, Y. Y. Niu, W. H. Leung, Y. L. Song, I. D. Williams, X. Q. Xin, Chem. Commun., 2001, 1126.
- [35] H. W. Hou, X. Q. Xin, J. Liu, M. Q. Chen, S. Shi, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1994, 3211.
- [36] G. Helgesson, and S. Jagner, Acta Crystallogr. C, 1988, 44, 2059.
- [37] Y. P. Sun, J. E. Riggs., Int. Rev. Phys. Chem., 1999, 18, 43.
- [38] C. Zhang, Y. L. Song, B. M. Fung, Z. L. Xue, X. Q. Xin, Chem. Commun., 2001, 843.
- [39] (a)L. W. Tutt, A. Kost, *Nature*, 1992, 356, 224; (b)D. G. Mclean, R. L. Sutherland, M. C. Brant, D. M. Brandelik, P. A. Fleitz, T. Pottenger, *Opt. Lett.*, 1993, 18, 858; (c)Y. L. Song, G. Y. Fang, Y. X. Wang, S. T. Liu, C. F. Li, L. C. Song, Y. H. Zhu, Q. M. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74, 332; (d)J. W. Perry, K. Mansour, I. Y. S. Lee, X. L. Wu, P. V. Bedworth, C. T. Chen, D. Ng, S. R. Mardar, P. Miles, T. Wada, M. Tian, H. Sasabe, *Science*, 1996, 273, 1533; (e)J. W. Perry, K. Mansour, S. R. Marder, K. J. Perry, D. Jr. Alvarez, L. Choong, *Opt. Lett.*, 1994, 19, 625.
- [40] P. Ge, S. H. Tang, W. Ji, S. Shi, H. W. Hou, D. L. Long, X. Q. Xin, S. F. Lu, Q. J. Wu, J. Phys. Chem. B, 1997, 101, 27.
- [41] S. Shi, H. W. Hou, X. Q. Xin, J. Phys. Chem., 1995, 99, 4050.
- [42] H. W. Hou, H. A. Ang, S. G. Ang, Y. T. Fan, M. K. M. Low, W. Ji, Y. W. Lee, Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, 1, 3145.

[43] S. Shi, W. Ji, W. Xie, T. C. Chong, H. C. Zheng, J. P. Lang, X. Q. Xin, Mater. Chem. Phys., 1995, 39, 298.

.

- [44] T. Zhai, C. M. Lawson, D. C. Gale, G. M. Gray, Opt. Mater, 1995, 4, 455.
- [45] Y. Wang, L. T. Cheng, J. Phys. Chem., 1992, 96, 1530.

.

90

郑州大学 2004 年博士学位论文

第五章 超分子化合物 [Fe(NCS)₆][(Hbpy)(H₂bpy)(bpy)](30)的合成、晶体结构 以及三阶非线性光学性质研究

5-0 简介

自从 Pederson 教授合成了冠醚以来, 超分子化学便作为一门学科迅速地发展起 来.[1] 研究者们之所以对合成超分子化合物具有这么大的兴趣, 主要归因于两个原 因.[2] 一方面, 这些超分子化合物的物理和化学性质与一些生物体系有关,[3] 因此在 催化、分子磁体、超导以及非线性光学材料等方面都有广泛的应用.[4-7]另一方面,超 分子化学的发展为合成化学打开了一个新局面, 使合成化学上升到了一个新的水 平.[8]

超分子化合物是由非共价键连接的一维或多维的空间聚集体,[9] 其中氢键是最主 要的分子间作用力之一.[10] 在超分子体系中存在多种类型的氢键作用, 如经典的 O-H…N 和 N…H-N 在超分子体系中非常常见,[11-14] 另外, 还有一些不太常见的作用 如 O…H-C 和 S…H-C 等在一些超分子结构中也起着非常重要的作用.[15]

目前,虽然已有很多关于超分子化合物的报道,但多属于有机化合物体系.无机-有机混杂超分子化合物是一种新类型的化合物, 它们是由无机络离子通过氢键作用形 成的无限延伸的结构,在本章中,我们将对这类的一些化合物进行描述.

5-1.1 试剂与仪器

所有试剂均从 Aldrich 公司购买, 并直接使用. C、H、N 元素分析用 PE 240C 型元 素分析仪测试: 红外光谱在 BRUKER TENSOR 27 型红外光谱上使用 KBr 压片进行 测试.

5-1.2 化合物[Fe(NCS)6][(H-bpy)(H-bpy-H)(bpy)](30)的合成

先将 KNCS (58.31 mg, 0.6 mmol)的水溶液逐滴加入到 Fe(NO3)·9H2O (80.81 mg, 0.2 mmol)的水溶液中,得到黑红色溶液,然后再加入 4,4'-bpy (46.86 mg, 0.3 mmol)的 甲醇溶液,最后溶液放置于室温,一周后长出黑红色的单晶(0.50mg). IR (KBr): 2100 cm^{-1} (s, NCS⁻); 1600 cm^{-1} (m), 800 cm^{-1} (s, C₅H₄N). Anal. Calcd. For C₃₆H₂₇FeN₁₂S₆ (%): C, 49.32; H, 3.08; N, 19.18. Found: C, 48.55; H, 4.23; N, 18.69.

5-1.3 单晶结构测定.

化合物单晶在Rigaku RAXIS-IV型面探仪上,采用MoKa射线,各衍射数据在18± 1°C 下收集. 晶胞单元参数从所收集到的衍射点得到并进行修正. 在整个数据收集过 程中不存在明显衰减. 结构均使用 SHELXS-97 [16] 程序通过直接法解得, 并由傅立 叶技术扩展, 按各向异性进行修正, 最后采用全矩阵最小二乘法使用 SHELXL-97[17]

程序进行修正. 用直接法得到全部非氢原子坐标, 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法 得到, 由全矩阵最小二乘法优化, 所有非氢原子(无序原子除外)经过各向异性修正. 晶体参数列于附表 2.

5-1.4 非线性性能测定

样品的 DMF 溶液置于 1 mm 的石英比色皿中,已线性极化了的激光束(λ = 532 nm; pulse widths = 7 ns)通过一个 25-cm 聚焦的凸透镜聚焦后照射到样品上,测试化合物 非线性光学性质.激光脉冲有一个带 Q-开关的 Nd-YAG 倍频激光器产生,脉冲宽度 是 7 ns,光斑半径是 35±5 μm.入射和透射光脉冲能量有两台激光精密检测器 (RjP-735 能量探针)通过 IEEE 界面连接到一台计算机上同时测量.[18]

5-2 结果与讨论

5-2.1 化合物[Fe(NCS)₆][(H-bpy)(H-bpy-H)(bpy)](30)的单晶结构

化合物 **30** 的结构单元由一个络离子[Fe(NCS)₆]³⁻和三个 bpy 基团组成(图 66). 三个 bpy 基团分别以 bpy、[Hbpy]⁺、[Hbpy]²⁺这三种形式存在, [Hbpy]²⁺位于 bpy 和[Hbpy]⁺ 中间. 这三个基团通过氢键 N…H-N 连接在一起, 成链状排列, 并且形成…ABAB…这 样的层状结构. 相邻两层中的长链相互垂直, 同一层中的链均平行(图 67). 相邻两层 之间约相距 3.5Å.



图 66 化合物 30 的结构单元 图 67 [(Hbpy)(H₂bpy)(bpy)]的层状结构

对于阴离子[Fe(NCS)₆]³⁻, Fe 处于八面体配位中心, NCS⁻通过氢键 S···H-C(CH)与 bpy 层相连形成三维的超分子结构. Fe、S(3)CN⁻、S(4)CN⁻ 处于 A 层, S(5)、S(2)形成 S···H-C 氢键连接上一层的 B 层, S(6)形成 S···H-C 氢键连接下一层的 B 层. S(5)CN⁻ 和 S(6)CN⁻ 几乎呈直线形, 键角 N(5)-Fe(1)-N(6)是 178.6(3)°, 接近 180°. S(1)CN⁻ 和 S(2)CN⁻ 也几乎呈直线形, 键角 N(1)-Fe(1)-N(2)是 179.5(2)°. 整个三维的超分子结构 由氢键连接而成, N···H-N 键长在 2.782-2.808 Å 范围内, 这种氢键作用较强, 在结构 中起着重要的作用. 相对地, 氢键 S···H-C 就弱一些, S 和H的距离在 2.875-2.97Å 范 围内, 但是它们在连接 bpy 组成的层时起着至关重要的作用. 另外还存在一些弱的原 子间相互作用 S(1)···S(2)、S(3)···S(5)、S(4)···S(5), 它们之间的距离在 3.546-3.639Å 范 围内. 图 68 描述了它们的相互作用和连接情况. 整个结构呈四棱柱状(图 69), Fe 原子 位于棱柱的边上, 空腔大小为 10.3 × 10.8Å.



图 68 氢键的形成.

图 69 四棱柱状的堆积结构

5-2.2 化合物[Fe(NCS)₆][(H-bpy)(H-bpy-H)(bpy)](30)的非线性光学性

化合物的 UV-vis 光谱表明分别在 280 nm 和 340 nm 处有两个吸收峰, 在 360-800nm 范围内有非常弱的线性吸收.

我们用 Z-扫描法用化合物的 DMF 溶液对其三阶非线性光学性质进行测定. 在闭 孔条件下测得的数据由下式计算:

$$n_{\gamma} = \frac{\lambda \alpha}{0.812\pi I (1 - e^{-\alpha_{\gamma} L})} \Delta T_{\nu - P}$$
(1)

从图 70 中不难看出, ΔZ_{V-P} 是 20 mm, ΔT_{V-P} 是 0.9. 结果表明化合物 **30** 在 DMF 溶 液中表现出非常强的三阶非线性光学折射性, 呈自散焦现象. 三阶非线性折射系数 *n*₂ 是-2.95×10⁻¹⁷ m²w⁻¹, 三阶非线性极化率χ⁽³⁾是 1.06×10⁻¹⁰ esu. 有一点值得注意的是, 化合物 **30** 的三阶非线性光学折射性质是在溶液中测得的, 所以有可能我们测得的数 据是溶剂和化合物综合作用的结果.



图 70 化合物[Fe(NCS)₆][(H-bpy)(H-bpy-H)(bpy)](30)的非线性折射图

参考文献:

- [1] A. Muller, H. Reuter, S. Dillinger, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34, 2328.
- [2] A. Reyes, J. NAJERA, R. Mendoza, E. Molinsigrau, E. Espinosa, H. Salgado, J. Tamariz, M. Soriano, K. Panneerselvam, Supramolecular Chem., 1999, 11, 17.
- [3] J. M. Lehn, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 1990, 29, 1304.
- [4] I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallauand, U. Schuchardt, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, 109, 1144.
- [5] H. Z. Kou, S. Gao, B.Q. Ma, D. Z. Liao, Chem. Commun., 2000, 713.
- [6] A. D. Burrows, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, Chem. Commun., 1996, 97.
- [7] A. D. Burrows, C. W. Chan, M. M. Chowdhry, J. E. McGrady, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, 1995, 329; S. Decurtin, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, J. Ensling, P. Gutlich, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 320.
- [8] P. D. Prince, J. W. Steed, Supramolecular Chem., 1998, 10, 155.
- [9] J. M. Lehn, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1989, 27, 89.
- [10] (a) I. Csöregh, E. Weber, T. Hens, Supramolecular Chemistry, 1998, 10, 133; (b) M. Mascal, Contempor. Org. Syn., 1994, 31.
- [11] S. Kawata, S. R. Breeze, S. Wang, J. E. Greesan, N. P. Raju, Chem. Commun., 1997, 717; R. H. Gröeneman, L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, Inorg. Chem., 1999, 38, 208.
- [12] J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, (Eds.) Comprehensive Supramolecular Chemistry, 1996, Vols. 1-10, Elsevier, Oxford.
- [13] (a) E. Weber, (Ed.) Supramolecular Chemistry I Directed Synthesis and Molecular Recognition (Top. Curr. Chem., 1993, Vol. 165), Springer, Berlin-Heidelberg; (b) E.
 Weber, (Ed.). Supramolecular Chemistry II - Host Design and Molecular Recognition (Top. Curr. Chem., 1995, Vol. 175), Springer, Berlin-Heidelberg.
- [14] D. Philip, J. F. Stoddart, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1996, 35, 1154.
- [15] S. Goswami, A. K. Mahapatra, Supramolecular Chemistry, 1999, 11, 25.
- [16] Sheldrick, G. M. Acta Crystallogr.Sect. A 1990, 46, 467.
- [17] Sheldrick, G. M. SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, 1997.
- [17] (a)Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T. H.; Hagan, D. J.; Stryland, E. W. V. IEEE J. Quantum Electron. 1990, 26, 760. (b) Hou, H. W.; Xin, X. Q.; Liu, J.; Chen, M. Q.; Shi, S. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994, 3211.

附表 1: 已发表及待发表的论文

- Hongwei Hou, Yongli Wei, Yinglin Song, Yaoting Fan, and Yu Zhu "The first Columniform Array of Silver(I, 0): Self-Assembly of A Decanuclear Silver Cluster and Nonlinear Optical Properties" (to be submitted for Inorg.Chem.) (English)
- Yongli Wei, Hongwei Hou, Yaoting Fan, and Yu Zhu
 "Transition Metal Ion Directed Self-Assembly of Polynuclear Coordination Complexes: Structural Characterization and Magnetic Properties" (have been accepted, Eur. J. Inorg.Chem.) (English)
- Hongwei Hou, Yongli Wei, Yinglin Song, Yaoting Fan, and Yu Zhu
 "The First Octameric Ellipsoid Lanthanides(III) Complexes: Crystal Structure and Nonlinear Optical Absorptive and Refractive Properties" (Inorg.Chem. 2004, 43, Iss.4, 1323 - 1327) (English)
- 4. Yongli Wei, Hongwei Hou, Yaoting Fan, and Yu Zhu "Construction of Series of New Supramolecules under Hydrothermal Conditions through

Dicarboxylic Acid: From Tetranuclear Metallamacrocyclic Ring to 1D and 2D Coordination Polymers" (to be submitted for Eur. J. Inorg.Chem.) (English)

5. Hongwei Hou, Yongli Wei, Yinglin Song, Yu Zhu, and Yaoting Fan "Two Novel Two-Dimensional Cluster Polymers {[NMe₄]₂[MOS₃Cu₃(μ₂-I)₃]}_n (M = Mo, W): Synthesis, Crystal Structure and Interesting Optical Alternation From Self-Defocusing to Self-Focusing" (INORG.CHIM.ACTA, 2004, 357, 421-428) (English)

6. Yongli Wei, Yinglin Song, Hongwei Hou, Yu Zhu, Yaoting Fan
"Self-Assembly and Third-Order Nonlinear Optical Property (NLO) of One-Dimensional Silver(I) Aggregation Bridged by Iodine Anions"
(Being in revision, J.Coord.Chem.) (English)

7. Yongli Wei, Yu Zhu, Hongwei Hou

"Two Novel Polymeric Metal Complexes with "Metallocrown" Rings Based on $SO_4^{2^-}$ Anions: Syntheses and Structural Characterizations of $[Mn(SO_4)(DMF)(H_2O)]_{\infty}$ and $[Cd_2(SO_4)_2(DMF)(H_2O)_4]_{\infty}$ " (to be submitted for Aus.J.Chem.) (English)

 Lixia Xie, Yongli Wei, Hongwei Hou, Yaoting Fan, Yu Zhu "Synthesis and crystal structures of three binuclear cobalt complexes"
 (J. Molecular Structure, 692 (2004) 201-207) (English)

9. Hou HW, Song YL, Xu H, Wei YL, Fan YT, Zhu Y, Li L, Du CX "Polymeric complexes with "Piperazine-Pyridine" building blocks: Synthesis, network structures, and third-order nonlinear optical properties" MACROMOLECULES 36 (4): 999-1008 FEB 25 2003 (English)

10. Wei YL, Song LQ, Hou HW, Fan YT

"Synthesis, crystal structure and magnetic property of a three-dimensional cagelike polymer $[Co(4, 4'-bpy)(NCS)_2(py)_2]_n$ " SCI CHINA SER B 45 (5): 503-508 OCT 2002 (English and Chinese)

11. Li G, Li RJ, Song YL, Xie LX, Wei YL, Fan YT, Hou HW

"Synthesis, crystal structure and third-order nonlinear optical properties of three-dimensional supramolecular complex $[MoO_2(OCH_2C_5H_4N)_2]$ "

ACTA CHIM SINICA 60 (7): 1258-1263 JUL 2002 (English)

12. Hou HW, Wei YL, Song YL, Zhu Y, Li L, Fan YT

"Two novel two-dimensional double-sheet layered manganese(II) coordination polymers: synthesis, crystal structures and third-order nonlinear optical properties" J MATER CHEM 12 (4): 838-843 2002 (English)

13. Wei YL, Zhu Y, Song YL, Hou HW, Fan YT

"A novel inorganic-organic tetragonal prism supramolecular compound [Fe(NCS)(6)][(Hbpy)(H(2)bpy)(bpy)]: crystal structure and non-linear optical properties"

INORG CHEM COMMUN 5 (2): 166-170 FEB 2002 (English)

- 14. Zhu Y, Wei YL, Zhang LP, Hou HW, Fan YT, Du CX "Synthesis, crystal structure and third-order non-linear optical properties of a novel supramolecular compound [H-2(C18H18N2O2)](SCN)(2)" ACTA CHIM SINICA 59 (7): 1026-1030 2001 (Chinese)
- 15. Hou HW, Wei YL, Fan YT, Du CX, Zhu Y, Song YL, Niu YY, Xin XQ "Third-order nonlinear optical properties of three Mn(II)-4,4 '-bpy coordination polymers

and crystal structure of three-dimensional network $[Mn(SO_4)(4, 4 - bpy)(H_2O)_2]_n$ " INORG CHIM ACTA 319 (1-2): 212-218 JUL 16 2001(English)

16. Niu YY, Hou HW, Wei YL, Fan YT, Zhu Y, Du CX, Xin XQ "A linear piperazine-pyridine ligand and its Hg coordination polymer" INORG CHEM COMMUN 4 (7): 358-361 JUL 2001(English)

.

·

-

97

No.	Formula	fw	space	T(K)	λ(Å)	Unit cell dii	nensions				
·····			group		•	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
-	C126 H138 Las N54 O66 S12	4960.90	R-3	291(2)	0.71073	26.731(4)	26.731(4)	21.435(4)	06	60	120
7	C176 H138 Ce8 N54 O66 S12	4970.58	R-3	291(2)	0.71073	26.680(4)	26.680(4)	21.388(4)	90	06	120
3	C ₅₃ H ₄₅ N ₃₁ O ₁₅ S ₈ Zn ₆	2004.90	p-1	291(2)	0.71073	14.634(3)	20.794(4)	12.904(3)	99.14(3)	96.24(3)	71.48(3)
4	C48H33N29O13S8Zn6	1872.73	P2 ₁ /n	291(2)	0.71073	13.112(3)	37.227(7)	14.510(3)	90	108.56(3)	90
S	C ₅₆ H ₅₂ N ₃₂ O ₁₅ S ₈ Zn ₅	1996.63	p4 ₂ /n	291(2)	0.71073	14.821(2)	14.821(2)	18.462(4)	90	90	90
9	C ₅₁ H ₅₂ Co ₅ N ₃₂ O ₁₇ S ₈	2008.44	p4 ₂ /n	291(2)	0.71073	14.805(2)	14.805(2)	18.421(4)	90	90	90
-	C51H54N32N15O15S8	1977.35	p4 ₂ /n	291(2)	0.71073	14.792(2)	14.792(2)	18.108(4)	06	90	90
∞	C41H38Fe3N23O11S6	1388.85	C2/c	291(2)	0.71073	15.981(3)	20.199(4)	19.513(4)	06	102.47(3)	06
6	CkeH54Ag10N20013	2438.01	P3(1)21	291(2)	0.71073	20.776(3)	20.776(3)	17.673(4)	06	90	120
10	C ₅₁ H ₄₅ N ₁₅ O ₁₃ Zn ₄	1337.50	Pī	291(2)	0.71073	10.036(2)	19.327(4)	19.382(4)	119.90(3)	90	90
11	C ₁₄ H ₂₂ N ₁₀ O ₄	1033.78	P2(1)/c	291(2)	0.71073	11.231(2)	20.994(4)	13.196(3)	06	91.34(3)	06
12	C ₁₄ H ₁₀ Mn ₂ N ₂ O ₁₁	492.12	p-1	291(2)	0.71073	8.2277(16)	13.182(3)	8.2269(16)	94.89(3)	107.19	85.08(3)
13	C ₇ H ₃ NO ₄ Pb	372.29	P2 ₁ /n	291(2)	0.71073	9.834(2)	5.5508(11)	14.372(3)	90	104.91(3)	90
14	C ₁₆ H ₁ ,CdN ₃ O ₄	457.71	C2/C	291(2)	0.71073	21.488(4)	10.875(2)	16.501(3)	90	115.83(3)	06
15	C ₁₆ H ₁₁ N ₁ O ₅ Zn	428.69	P21/c	291(2)	0.71073	12.710(3)	10.176(2)	13.658(3)	90	107.15(3)	90
16	C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O ₁₃ Zn ₂	545.99	p-1	291(2)	0.71073	7.1084(14)	11.495(2)	11.910(4)	107.28(3)	104.18(3)	90.19(3)
17	C ₁ ¢H ₁ ,Cu ₂ N ₆ O ₈	543.38	p2(1)/c	291(2)	0.71073	5.2801(11)	10.192(2)	17.163(3)	90	91.13(3)	90
18	C ₁₀ H ₈ MnN ₂ O ₆ S	456.34	Pna2 ₁	291(2)	0.71073	7.7840(16)	21.313(4)	9.6250(19)	06	90	90
51	C ₂₆ H ₂₈ Mn N ₁₀	535.52	C2/C	291(2)	0.71073	19.439(4)	7.1280(14)	21.489(4)	90	112.76(3)	90

98

.

• •

附表 2: 化合物的晶体数据

L论文	
尊士学位	
04年推	
朴 200	

称州天学 2004 年時工学位论人	$P_{na2_l} = 291(2) = 0.71073 = 17.660(4) = 12.938(3) = 29.493(6) = 90 = 90 = 90$	p-1 291(2) 0.71073 10.581(2) 11.706(2) 16.961(3) 76.09(3) 81.61(3) 87.66(3)	p-1 291(2) 0.71073 8.5312(17) 12.943(3) 16.920(3) 69.75(3) 75.69(3) 77.49(3)	p2(1)/n 291(2) 0.71073 10.899(2) 10.899(2) 10.899(2) 90 111.82(3) 90	C2/c 291(2) 0.71073 20.463(4) 5.3163(11) 27.170(5) 90 105.14(3) 90	P2(1)/c 291(2) 0.71073 18.145(4) 9.146(2) 14.306(3) 90 101.54(3) 90	P2(1)/c 291(2) 0.71073 18.289(4) 9.186(2) 14.324(3) 90 101.39(3) 90	P2(1)/c 291(2) 0.71073 12.581(3) 18.214(4) 7.3541(15) 90 90 90	cc [291(2)] 0.71073 [22.382 (5)] 12.837 (3)] 15.856 (3)] 90 [113.48 (3)] 90
私別ス	291(2) 0.710	291(2) 0.710	291(2) 0.710	291(2) 0.710	291(2) 0.710	291(2) 0.710	291(2) 0.710	291(2) 0.710	291(2) 0.710
	Pna2 ₁ p-1		p-1	p2(1)/n	C2/c	P2(1)/c	P2(1)/c	P2(1)/c	S
	1485.40	927.70	995.01	260.13	562.08	927.73	1015.64	726.69	875.91
	C ₅₂ H ₇₀ C0 ₂ N ₁₆ O ₁₆ S ₆	C26H40C02N8O14S4	$C_{30}H_{32}HgI_2N_6O_4$	C ₃ H ₁₁ MnNO ₇ S	C ₃ H ₁₅ Cd ₂ NO ₁₃ S ₂	C ₈ H ₂₄ Cu ₃ I ₃ N ₂ OS ₃ Mo	C ₈ H ₂₄ Cu ₃ I ₃ N ₂ OS ₃ W	C ₈ H ₂₀ Ag ₂ I ₃ N	C ₃₆ H ₂₆ Fe N ₁₂ S ₆
	22	23	24	25	26	27	28	29	30

.

.

子	I
	I
÷	
ж	I

		7	1.635	1.743	0000	_17<=h<=17	0060 / 1331	176/5/1222	R1 = 0.0768,	0.979	and
1112 200					0707	-1//-///-///			wR2 = 0.1947	-0.438	
(11)C.CCU4						0/-K/-1/	- (11111))				
						-21<=1<=21	0.0478]				
4037.7(11) 2	2		1.652	1.296	2034	0<=h<=17,	10257 / 3115	3115/2/272	R1 = 0.0580,	0.698	and
						-17<=k<=17,	[R(int) =		wR2 = 0.1594	-0.926	n
						-21<=1<=21	0.0463]				
3962.0(11) 2	6		1.657	1.459	2016	-17<=h<=17	10847 / 3304	3304 / 4 / 241	RI = 0.0832,	1.470	and
						0<=k<=17	[R(int) =		wR2 = 0.2615	-3.822 e.	
						-21<=1<=20	0.0442]				
6150(2) 4	4		1.501	0.973	2832	-18<=h<=14,	7745 / 4499	4499 / 0 / 347	R1 = 0.0737,	0.810	and
			-			-14<=k<=24,	[R(int) =		wR2 = 0.2000	-0.570	
						-22<=]<=22	0.0436]				•,
3	3					-23<=h<=20,	15369 / 6013	6013 / 0 / 504	$\frac{R1}{WR2} = 0.0410,$	0.719 -0.405	and
6606.4(18)			1.838	2.236	3528	-23<=k<=19,	[R(int) =				
						-19<=!<=19	0.0616]				
3259.3(11) 2	7	[1.363	1.520	1360	-11<=h<=11,	7812 / 7812	7812 / 0 / 749	RI = 0.0772,	0.942	and
						-22<=K<=18, 0<=[<=23	0.0000] = 0.0000]		WKZ = 0.2033	-0. /43	
4	4	I —				-14<=h<=14,	10150 / 5661	5661 / 0 / 452	R1 = 0.0677,	4.319	and
3110.6(11)			2.207	9.918	1944	-26<=k<=26, 0<= <=17	[R(int) = 0.0496]		wR2 = 0.1659	-2.165	
847.6(3) 2	7		1.928	1.558	492	0<=h<=10,-1	2911/2911	2911 / 0 / 279	RI = 0.0536,	1.055	and
						6<=k<=16,	[R(int) =		wR2 = 0.1283	-0.744	
						-10<= <=10	0.0000]				
758.1(3) 4	4	· _ •	3.262	22.231	664	0<=h<=12,-7	2088 / 1238	1238/0/119	RI = 0.0454,	2.707	and

分子基功能性配合物材料:配位化学及其光学、磁性质的研究

				- - r			r	- <u></u>		— — ,	. <u></u>	_	— r			<u>_</u>		· · · ·		·		
-3.214		0.665 and	-1.027		0.361 and	-0.493		1.690 and	-1.058		0.533 and	-0.653		}		0.198, -0.236		0.396, -0.369			2.618, -0.856	
wR2 = 0.1003		R1 = 0.0313,	wR2 = 0.0662		R1 = 0.0411,	wR2 = 0.0839		R1 = 0.0812,	wR2 = 0.2194		R1 = 0.0466,	wR2 = 0.1172		RI = 0.0773,	wR2 = 0.2091	RI = 0.0613,	wR2 = 0.0813	R1 = 0.0637,	wR2 = 0.1171		R1 = 0.1166,	wR2 = 0.3217
		3647 / 0 / 245			2716/2/257			2629 / 0 / 281			1649 / 0 / 154			}		2413/0/186		10235 / 1 / 829			6209 / 0 / 488	
[R(int) =	0.0566]	6272/3647	[R(int) =	0.0284]	4597/2716	[R(int) =	0.0306]	2629 / 2629	[R(int) =	0.0000]	2970 / 1649	[R(int) =	0.0370]	4398 / 1864		2413 / 2413	[K(Int) = 0.0000]	16104 / 10235	[R(int) =	0.0637]	6209/6209	[R(int)= 0.0000]
<=k<=7,	-18<=[<=18	-27<=h<=12,	-12<=k<=13,	-19<=[<=2]	0<=h<=16,	-13<=k<=13,	-17<=]<=16	, 8 <i></i>	0<=k<=13	-14<=]<=13	0<=h<=6,	-12<=k<=12,	-21<=1<=21			0<=h<=25,	0<≡K<=9, -27<=[<=25	-22<=h<=22,	u~~r~-10, -38<=l<≕38		-13<=h<=13,	-1.2~=K~=0, -21<=1<=20
 		1808			872	<u></u>		546			540			696		1116		3056			950	
		1.290	-		1.495			2.751			2.367					0.515		0.753			1.098	
		1.752			1.687			2.019			1.947			1.424		1.295		1.456			1.527	
		×		_	4			2			2					4		4			5	
		3470.5(12)			1687.9(6)			897.9(3)			923.4(3)			1596.8(6)		2745.8(9)		6739(2)			2017.3(7)	
		14			15			16			17			18		21		22			23	

郑州大学 2004 年博士学位论文

磁性质的研究
配位化学及其光学、

.

														_		
3.772, -3.212	1.400, -1.176			1.365, -1.473		3.209,-1.277			5.357, -2.155			1.076, -1.768			0.258, -0.351	
R1 = 0.1022, wR2 = 0.2483	RI = 0.0929,	WK2 = 0.2442	D1 - 0.0450	(40.0 - 1)	040110 - 7114	R1 = 0.0763,	wR2 = 0.1927		R1 = 0.0865,	wR2 = 0.2153		R1 = 0.0677,	wR2 = 0.1820		R1 = 0.0508,	wR2 = 0.1048
3626 / 0 / 389	1821 / 0 / 127			3129/0/191		4703 / 0 / 191			4512/0/191			3278 / 0 / 128			2833 / 2 / 509	
3626/3626 [R(int)= 0.0000]	3086 / 1821 [<i>R(int)</i> =	0.1230]	5342 / 3129	[<i>R(int)</i> =	0.0463]	7832 / 4706	[R(int) =	0.0401]	7360 / 4512	[R(int) =	0.0914]	5525 / 3278	[R(int) =	0.0604]	2833 / 2833	0.00001]
-9<=h<=9, 0<=k<=14, -17<=1<=18	0<=h<=13, -9<=k<=9,	-15<=]<=14	-6<=h<=26,	-6<=k<=6,	-35<= <=32	-23<=h<=23,	-11<=k<=11,	0<=]<=18	-23<=h<=22, -11<=k<=11	0<=1<=18		-15<=h<=0, -23<=k<=23	-9<=1<=-9		$0 \le h \le 28, 0$	$\geq K \geq 10, -19$
944	532			2176		1720			1848			1312			1796	
6.459	1.590			3.339		7.481			11.717			7.793			0.703	
1.966	1.789			2.617		2.649			2.860			2.864			1.392	
7	4		8			4			4			4			4	
1680.6(6)	966.0(3)	,		2853.2(10)		2326.1(8)			2359.1(8)			1685.2(6)			4178.1(15)	
24	25		26			27			28			29			30	

102

分子基功能性配合物材料:

郑州大学 2004 年博士学位论文

,

1	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
La(1)-O(3)	2.495(7)	O(3)-La(1)-O(2)	121.3(3)
La(1)-O(6)	2.525(7)	O(3)-La(1)-O(4)	88.7(3)
La(1)-O(8)	2.609(8)	O(3)-La(1)-N(5)	73.3(2)
La(1)-O(2)	2.530(8)	N(5)-La(1)-N(1)	113.6(2)
La(1)-O(4)	2.537(7)	O(1)-La(2)-O(1)#2	120.000(5)
La(1)-O(7)	2.639(9)	O(1)-La(2)-O(1)#3	120.000(3)
La(1)-N(5)	2.669(8)	O(1)-La(2)-O(9)#2	66.9(5)
La(1)-N(1)	2.679(9)	O(1)#3-La(2)-O(9)#2	139.3(6)
La(2)-O(1)	2.418(9)	O(1)-La(2)-O(9)	68.5(4)
La(2)-O(9)	2.649(15)	O(9)#2-La(2)-O(9)	82.1(8)
La(2)-O(10)	2.693(13)	O(1)-La(2)-O(10)	70.6(3)
O(5)#1-La(1)-O(3)	131.5(3)	O(6)-La(1)-O(2)	159.4(3)
O(5)#1-La(1)-O(6)	74.5(3)	O(3)-La(1)-O(6)	74.5(2)

附表 3: 化合物的键长和键角数据

2

Ce(1)-O(3)	2.472(6)	O(3)-Ce(1)-O(1)	122.7(2)
Ce(1)-O(6)	2.511(7)	O(3)-Ce(1)-O(6)	74.3(2)

Ce(1)-O(8)	2.588(7)	O(1)-Ce(1)-O(6)	158.0(2)
Ce(1)-N(5)	2.636(8)	O(3)-Ce(1)-O(4)	88.7(2)
Ce(1)-N(1)	2.644(8)	O(5)-Ce(1)-O(3)	131.5(3)
Ce(1)-O(1)	2.502(7)	O(5)-Ce(1)-O(1)	83.9(3)
Ce(1)-O(4)	2.519(7)	O(3)-Ce(1)-N(5)	73.1(2)
Ce(1)-O(5)	2.466(7)	Ce(2)-O(2)	2.412(9)
Ce(2)-O(9)	2.609(14)	Ce(2)-O(10)	2.670(13)

3

٠

Zn(1)-O(9)	1.947(9)	Zn(3)-Zn(4)	2.802(2)
Zn(2)-O(9)	1.940(9)	Zn(5)-Zn(6)	3.145(3)
Zn(3)-O(10)	1.979(9)	O(10)-Zn(3)-O(9)	89.5(4)
Zn(3)-O(9)	1.982(9)	O(9)-Zn(4)-O(10)	89.9(4)
Zn(4)-O(9)	1.965(9)	Zn(2)-O(9)-Zn(1)	107.2(4)
Zn(4)-O(10)	1.981(9)	Zn(2)-O(9)-Zn(4)	114.6(5)
Zn(5)-O(10)	1.925(9)	Zn(1)-O(9)-Zn(4)	114.1(4)
Zn(6)-O(10)	1.955(10)	Zn(2)-O(9)-Zn(3)	116.5(4)
Zn(1)-N(9)	2.014(12)	Zn(1)-O(9)-Zn(3)	113.6(5)

.

<u>,</u>	分子基功能性配合	物材料: 配位化学及其光学、磁性	质的研究	
Zn(1)-N(3)	2.337(12)	Zn(4)-O(9)-Zn(3)	90.5(4)	
Zn(2)-N(6)	2.020(12)	Zn(5)-O(10)-Zn(6)	108.3(4)	
Zn(2)-N(12)	2.277(13)	Zn(5)-O(10)-Zn(3)	116.8(5)	
Zn(3)-N(27)	1.992(12)	Zn(6)-O(10)-Zn(3)	111.7(4)	
Zn(4)-N(13)	1.995(15)	Zn(5)-O(10)-Zn(4)	113.5(4)	
Zn(5)-N(19)	2.218(13)	Zn(6)-O(10)-Zn(4)	115.9(5)	
Zn(6)-N(24)	2,255(11)	Zn(3)-O(10)-Zn(4)	90.1(4)	
4				
Zn(1)-O(10)	1.939(5)	Zn(1)- $Zn(2)$	3.1457(14)	
Zn(1)-N(2)	2.021(7)	Zn(3)-Zn(4)	2.8103(13)	
Zn(2)-O(10)	1.943(5)	Zn(5)-Zn(6)	3.0927(14)	
Zn(2)-N(5)	2.234(6)	Zn(5)-O(9)-Zn(6)	105.7(2)	
Zn(3)-O(9)	1.968(5)	Zn(5)-O(9)-Zn(3)	115.0(2)	
Zn(3)-N(27)	1.971(6)	Zn(6)-O(9)-Zn(3)	114.9(2)	
Zn(3)-O(10)	1.974(5)	Zn(5)-O(9)-Zn(4)	114.7(2)	
Zn(3)-N(13)	1.988(6)	Zn(6)-O(9)-Zn(4)	115.8(2)	
Zn(4)-O(9)	1.980(5)	Zn(3)-O(9)-Zn(4)	90.8(2)	
Zn(4)-O(10)	1.989(5)	Zn(1)-O(10)-Zn(2)	108.2(2)	
Zn(4)-N(6)	1.987(6)	Zn(1)-O(10)-Zn(3)	113.6(2)	
Zn(4)-N(16)	1.996(6)	Zn(2)-O(10)-Zn(3)	116.2(2)	
Zn(5)-O(9)	1.940(5)	Zn(1)-O(10)-Zn(4)	114.2(2)	
Zn(5)-N(26)	2.260(6)	Zn(2)-O(10)-Zn(4)	113.7(2)	
Zn(6)-O(9)	1.941(5)	Zn(3)-O(10)-Zn(4)	90.3(2)	

5				
Zn(1)-O(3)	1.940(11)	O(3)-Zn(1)-N(4)	154.7(4)	
Zn(1)-N(4)	2.029(6)	O(3)-Zn(1)-O(3)#1	27.2(5)	
Zn(1)-O(3)#1	2.041(12)	N(4)-Zn(1)-O(3)#1	174.2(3)	
Zn(1)-N(2)#1	2.128(7)	O(3)-Zn(1)-N(2)#1	107.0(4)	
Zn(1)-N(5)	2.167(6)	N(4)-Zn(1)-N(2)#1	96.5(3)	
Zn(1)-N(3)	2.215(6)	O(3)#1-Zn(1)-N(2)#1	84.2(3)	
Zn(1)-N(7)#2	2.451(9)	O(3)-Zn(1)-N(5)	109.8(3)	
Zn(2)-O(3)#3	2.018(8)	N(4)-Zn(1)-N(5)	76.8(3)	
Zn(2)-O(3)#1	2.018(8)	O(3)#3-Zn(2)-O(3)#1	161.0(4)	
Zn(2)-O(3)#2	2.018(8)	O(3)#3-Zn(2)-O(3)#2	27.0(5)	
Zn(2)-O(3)	2.018(8)	O(3)#1-Zn(2)-O(3)#2	161.0(4)	
Zn(2)-N(6)	2.293(8)	O(3)#3-Zn(2)-O(3)	161.0(4)	

郑州大学 2004 年博士学位论文

-

Zn(2)-N(6)#3	2.293(8)	O(3)#1-Zn(2)-O(3)	27.0(5)
Zn(2)-N(6)#2	2.293(8)	O(3)#3-Zn(2)-N(6)	74.5(4)
Zn(2)-N(6)#1	2.293(8)	O(3)#1-Zn(2)-N(6)	86.9(4)
Zn(1)-O(3)-Zn(2)	119.2(6)	Zn(1)-O(3)-Zn(1)#1	110.4(4)
6			
Co(1)-O(3)#1	1.998(10)	O(3)#1-Co(1)-O(3)	31.5(4)
Co(1)-O(3)	2.016(9)	O(3)#1-Co(1)-N(4)	169.0(2)
Co(1)-N(4)	2.020(4)	O(3)-Co(1)-N(4)	159.3(3)
Co(1)-N(3)	2.160(4)	O(3)#1-Co(1)-N(3)	94.8(2)
Co(1)-N(5)	2.168(4)	O(3)-Co(1)-N(3)	113.2(2)
Co(1)-N(6)#1	2.197(5)	O(3)-Co(2)-O(3)#3	158.0(3)
Co(1)-N(1)#2	2.262(5)	O(3)-Co(2)-O(3)#2	158.0(3)
Co(2)-O(3)	2.021(7)	O(3)#3-Co(2)-O(3)#2	31.2(4)
Co(2)-O(3)#3	2.021(7)	O(3)-Co(2)-O(3)#1	31.2(4)
Co(2)-O(3)#2	2.021(7)	O(3)#3-Co(2)-O(3)#1	158.0(3)
Co(2)-O(3)#1	2.021(7)	O(3)#2-Co(2)-O(3)#1	158.0(3)
Co(2)-N(2)	2.238(4)	O(3)-Co(2)-N(2)	105.9(2)
Co(2)-N(2)#1	2.238(4)	O(3)#3-Co(2)-N(2)	73.3(3)
Co(2)-N(2)#3	2.238(4)	O(3)#2-Co(2)-N(2)	96.0(3)

O(3)#1-Co(2)-N(2)

84.7(2)

7			
Ni(1)-N(4)	1.966(7)	Ni(2)-N(2)#3	2.276(7)
Ni(1)-O(3)	2.041(6)	Ni(2)-N(2)#1	2.276(7)
Ni(1)-N(5)	2.129(7)	Ni(2)-N(2)	2.276(7)
Ni(1)-N(3)	2.131(7)	O(3)#2-Ni(2)-O(3)	180.000(1)
Ni(1)-N(6)#1	2.140(7)	O(3)#2-Ni(2)-N(2)#2	97.23(17)
Ni(1)-N(1)#2	2.151(7)	O(3)-Ni(2)-N(2)#2	82.77(17)
Ni(2)-O(3)#2	1.704(10)	O(3)#2-Ni(2)-N(2)#3	97.23(17)
Ni(2)-O(3)	1.704(10)	O(3)-Ni(2)-N(2)#3	82.77(17)
Ni(2)-N(2)#2	2.276(7)	N(2)#2-Ni(2)-N(2)#3	165.5(3)
N(4)-Ni(1)-O(3)	175.0(2)	N(4)-Ni(1)-N(6)#1	93.3(3)
N(4)-Ni(1)-N(5)	78.5(3)	O(3)-Ni(1)-N(6)#1	91.7(2)
O(3)-Ni(1)-N(5)	100.8(3)	N(5)-Ni(1)-N(6)#1	93.6(3)
N(4)-Ni(1)-N(1)#2	92.5(3)	N(5)-Ni(1)-N(1)#2	91.1(3)
O(3)-Ni(1)-N(1)#2	82.5(2)	N(3)-Ni(1)-N(1)#2	86.6(3)
8			

2.238(4)

Co(2)-N(2)#2

•

105

Fe(1)-O(4)	1.878(3)	Fe(2)-O(4)-Fe(1)#1	119.76(18)
Fe(1)-N(4)	2.085(6)	Fe(2)-O(4)-Fe(1)	119.76(18)
Fe(1)-N(5)	2.132(6)	Fe(1)#1-O(4)-Fe(1)	120.5(4)
Fe(1)-N(3)	2.141(6)	O(4)-Fe(1)-N(4)	179.6(2)
Fe(1)-N(8)	2.226(6)	O(4)-Fe(1)-N(5)	104.1(2)
Fe(1)-N(2)#1	2.229(6)	N(4)-Fe(1)-N(5)	76.0(2)
Fe(2)-O(4)	1.853(7)	O(4)-Fe(1)-N(2)#1	91.8(2)
Fe(2)-N(11)	2.085(9)	N(4)-Fe(1)-N(2)#1	88.5(2)
Fe(2)-N(10)	2.131(6)	N(5)-Fe(1)-N(2)#1	90.3(2)
Fe(2)-N(10)#1	2.131(6)	N(3)-Fe(1)-N(2)#1	89.0(3)
Fe(2)-N(6)	2.209(5)	O(4)-Fe(2)-N(10)	104.31(18)
Fe(2)-N(6)#1	2.209(5)	N(11)-Fe(2)-N(10)	75.69(18)
O(4)-Fe(1)#1	1.878(3)	O(4)-Fe(2)-N(10)#1	104.31(18)
9			
Agl-Ag5	2.6554(13)	Ag1-Ag6	2.8657(12)
Agl-Ag4	2.8764(13)	Ag1-Ag3	2.9015(13)
103 106	2 0220(12)	And And	2 (510(12)

分子基功能性配合物材料:配位化学及其光学、磁性质的研究

Agl-Ag5	2.6554(13)	Ag1-Ag6	2.8657(12)
Agl-Ag4	2.8764(13)	Agl-Ag3	2.9015(13)
Ag3-Ag6	3.0230(13)	Ag4-Ag6	2.6510(13)
Ag2-N10	2.203(8)	Ag1-N1	2.320(11)
Ag3-N8	2.314(10)	Ag3-N9	2.358(8)
Ag5-N2	2.279(10)	Ag6-N6	2.336(11)
Ag2-Ag3	2.8305(14)	Ag2-Ag6	2.9052(13)
Agl-Ag2	3.0224(13)	Ag5-Ag6	2.8774(14)
Ag2-N3	2.290(10)	Ag2-N4	2.366(8)
Agl-N9	2.419(9)	Ag3-N5	2.205(8)
Ag4-N7	2.253(11)	Ag5-N2	2.279(10)
Ag6-N4	2.409(9)	Ag5-Ag1-Ag4	84.74(4)
Ag5-Ag1-Ag6	62.68(3)	Ag6-Ag1-Ag3	132.38(4)
Ag5-Ag1-Ag3	121.16(3)	Ag6-Ag1-Ag2	8.37(3)
Ag4-Ag1-Ag2	110.29(3)	N9-Ag1-Ag5	151.4(3)
NI-AgI-Ag5	79.6(3)	Nl-Agl-Ag4	144.7(3)
N9-Ag1-Ag6	145.1(2)	N9-Ag1-Ag3	51.6(2)
NI-AgI-Ag3	137.4(3)	N9-Ag1-Ag2	75.4(2)
N1-Ag1-Ag2	97.6(3)	N3-Ag2-Ag6	75.7(3)
N3-Ag2-Ag3	139.0(3)	N10-Ag2-Ag1	74.8(3)
N4-Ag2-Ag6	53.2(2)	Ag6-Ag1-Ag4	54.99(3)
N4-Ag2-Ag1	111.2(2)	Ag4-Ag1-Ag3	77.52(3)
10			

Zn1-Zn3	3.1191(17)	Zn2-Zn3	3.1195(18)		
Zn2-07	1.942(6)	Zn3-O7	1.941(5)		
Zn1-N10	2.050(7)	Zn1-N2	2.246(8)		
Zn2-N13	2.045(8)	Zn2-N14	2.255(7)		
Zn3-N6	2.014(8)	Zn3-N11	2.016(8)		
Zn4-N9	2.236(8)	Zn4-N7	2.270(7)		
Zn3-Zn4	3.1171(19)	Zn1-O7	1.956(6)		
Zn4-O7	1.952(6)	Zn1-N3	2.050(8)		
Zn1-N4	2.279(8)	Zn2-N1	2.045(7)		
Zn2-N12	2.276(7)	Zn3-N5	2.009(8)		
Zn4-N15	2.034(7)	Zn4-N8	2.053(8)		
Zn4-Zn3-Zn1	62.64(4)	Zn4-Zn3-Zn2	62.59(4)		
O7-Zn1-N3	139.9(3)	O7-Zn1-N10	112.0(3)		
O7-Zn1-N2	100.8(3)	N3-Zn1-N2	75.3(3)		
O7-Zn1-N4	93.1(3)	N3-Zn1-N4	74.6(3)		
N2-Zn1-N4	146.7(3)	O7-Zn1-Zn3	36.66(16)		
N10-Zn1-Zn3	139.2(2)	N2-Zn1-Zn3	112.6(2)		
Zn1-Zn3-Zn2	62.39(4)	N10-Zn1-N4	106.8(3)		
N3-Zn1-N10	108.1(3)	N3-Zn1-Zn3	107.0(2)		
N10-Zn1-N2	95.8(3)	N4-Zn1-Zn3	64.0(2)		
11					
Hg1-N9	2.081(12)	Hgl-N3	2.096(12)		
Hg1-Hg2	3.1568(11)	Hg2-N7	2.060(10)		
N9-Hg1-N3	177.9(5)	N9-Hg1-N8	68.7(5)		
N9-Hg1-N1	127.9(5)	N3-Hg1-N1	54.2(5)		
N9-Hg1-Hg2	88.6(4)	N3-Hg1-Hg2	90.6(4)		
N1-Hg1-Hg2	103.9(3)	N7-Hg2-N6	173.3(5)		
N6-Hg2-Hg1	85.9(4)	Hgl-N1	2.690(14)		
Hg1-N8	2.675(14)	N8-Hg1-N1	77.1(5)		
Hg2-N6	2.066(11)	N8-Hg1-Hg2	56.1(3)		
N3-Hg1-N8	112.4(5)	N7-Hg2-Hg1	87.4(3)		
12					
Mn(1)-O(11)	2.127(4)	Mn(2)-O(1)	2.188(4)		
Mn(1)-O(3)	2.185(4)	Mn(2)-O(7)#2	2.265(4)		
Mn(1)-O(5)#1	2.262(3)	Mn(2)-O(7)	2.274(3)		
Mn(1)-O(5)	2.268(3)	Mn(2)-O(10)	2.285(4)		

.

•

Mn(1)-O(10)	2.287(4)	Mn(2)-N(2)	2.298(4)
Mn(1)-N(1)	2.300(4)	Mn(2)-O(3)	2.500(4)
Mn(1)-O(1)	2.499(4)	O(5)-Mn(1)#1	2.262(3)
Mn(2)-O(9)	2.127(4)	O(7)-Mn(2)#2	2.265(4)
O(11)-Mn(1)-O(3)	163.85(17)	O(9)-Mn(2)-O(7)	83.28(17)
O(11)-Mn(1)-O(5)#1	89.04(17)	O(1)-Mn(2)-O(7)	87.72(14)
O(3)-Mn(1)-O(5)#1	100.74(14)	O(9)-Mn(2)-O(10)	91.85(17)
O(3)-Mn(1)-O(5)	87.76(14)	O(1)-Mn(2)-O(10)	73.73(14)
O(5)#1-Mn(1)-O(5)	70.69(14)	O(7)#2-Mn(2)-O(10)	153.99(13)
O(11)-Mn(1)-O(10)	91.79(17)	O(7)-Mn(2)-O(10)	83.50(13)
O(3)-Mn(1)-O(10)	73.79(14)	O(9)-Mn(2)-N(2)	104.74(18)
O(5)#1-Mn(1)-O(10)	154.13(13)	O(1)-Mn(2)-N(2)	90.77(15)
O(5)-Mn(1)-O(10)	83.72(13)	Mn(2)-O(1)-Mn(1)	91.26(13)
O(11)-Mn(1)-N(1)	104.71(18)	Mn(1)-O(3)-Mn(2)	91.29(13)
O(9)-Mn(2)-O(1)	163.81(17)	Mn(1)#1-O(5)-Mn(1)	109.31(14)
O(9)-Mn(2)-O(7)#2	88.85(17)	Mn(2)#2-O(7)-Mn(2)	109.24(14)

分子基功能性配合物材料:配位化学及其光学、磁性质的研究

14			
Cd(1)-O(2)#1	2.231(2)	O(2)-Cd(1)#3	2.231(2)
Cd(1)-O(3)#2	2.2408(19	O(3)-Cd(1)#2	2.2408(19)
Cd(1)-O(3)	2.343(2)	N(1)-C(5)	1.357(4)
Cd(1)-N(1)	2.352(2)	N(2)-C(10)	1.331(4)
Cd(1)-N(2)	2.380(2)	N(2)-C(6)	1.348(4)

Pb(1)-O(4)	2.397(6)	Pb(1)-O(1)	2.705(8)
Pb(1)-N(1)	2.492(8)	O(1)-C(1)#1	1.249(12)
Pb(1)-O(2)#1	2.512(6)	O(2)-C(1)	1.285(13)
Pb(1)-O(2)	2.641(6)	O(2)-Pb(1)#2	2.512(6)
O(4)-Pb(1)-N(1)	66.5(2)	O(2)#1-Pb(1)-O(2)	77.33(14)
O(4)-Pb(1)-O(2)#1	80.4(2)	O(4)-Pb(1)-O(1)	81.8(2)
N(1)-Pb(1)-O(2)#1	73.0(2)	N(1)-Pb(1)-O(1)	119.1(2)
O(4)-Pb(1)-O(2)	128.9(2)	O(2)#1-Pb(1)-O(1)	50.6(2)
N(1)-Pb(1)-O(2)	63.2(2)	O(2)-Pb(1)-O(1)	115.4(2)
C(1)-O(2)-Pb(1)#2	96.5(5)	C(1)#1-O(1)-Pb(1)	88.4(7)
C(1)-O(2)-Pb(1)	119.7(6)	Pb(1)#2-O(2)-Pb(1)	142.6(3)

1.1
			······································
Cd(1)-N(3)	2.398(2)	N(3)-C(14)	1.340(3)
O(2)#1-Cd(1)-O(3)#2	104.34(9)	O(2)#1-Cd(1)-N(3)	88.85(9)
O(2)#1-Cd(1)-O(3)	96.93(9)	O(3)#2-Cd(1)-N(3)	136.95(7)
O(3)#2-Cd(1)-O(3)	69.65(8)	O(3)-Cd(1)-N(3)	68.15(7)
O(2)#1-Cd(1)-N(1)	92.79(9)	N(1)-Cd(1)-N(3)	94.30(8)
O(3)#2-Cd(1)-N(1)	124.98(8)	N(2)-Cd(1)-N(3)	91.38(9)
O(3)-Cd(1)-N(1)	159.64(8)	C(13)-O(2)-Cd(1)#3	117.3(2)
O(2)#1-Cd(1)-N(2)	163.39(9)	C(19)-O(3)-Cd(1)#2	127.47(17)
O(3)#2-Cd(1)-N(2)	86.71(8)	C(19)-O(3)-Cd(1)	121.72(17)
O(3)-Cd(1)-N(2)	98.57(8)	Cd(1)#2-O(3)-Cd(1)	110.35(8)
15			
Zn(1)-O(1)	2.052(3)	N(1)-C(1)	1.330(4)
Zn(1)-N(3)	2.120(3)	O(1)-C(13)	1.272(5)
Zn(1)-O(4)#1	2.124(3)	O(2)-C(13)	1.229(4)
Zn(1)-N(2)	2.151(3)	O(3)-C(19)	1.247(5)
Zn(1)-N(1)	2.159(3)	O(3)-Zn(1)#2	2.322(3)
Zn(1)-O(3)#1	2.322(3)	O(4)-C(19)	1.269(5)
Zn(1)-C(19)#1	2.539(4)	O(4)-Zn(1)#2	2.124(3)
O(1)-Zn(1)-N(3)	79.03(10)	O(1)-Zn(1)-N(1)	104.73(10)
O(1)-Zn(1)-O(4)#1	103.05(12)	N(3)-Zn(1)-N(1)	94.10(11)
N(3)-Zn(1)-O(4)#1	97.85(11)	O(4)#1-Zn(1)-N(1)	151.37(11)
O(1)-Zn(1)-N(2)	90.63(11)	N(2)-Zn(1)-N(1)	77.65(11)
N(3)-Zn(1)-N(2)	164.80(10)	O(1)-Zn(1)-O(3)#1	157.80(10)
O(4)#1-Zn(1)-N(2)	95.30(11)	N(3)-Zn(1)-O(3)#1	89.79(11)
N(2)-Zn(1)-O(3)#1	103.52(11)	O(4)#1-Zn(1)-O(3)#1	59.20(11)
C(5)-N(1)-Zn(1)	113.1(2)	N(1)-Zn(1)-O(3)#1	95.07(10)
C(10)-N(2)-C(6)	118.1(3)	C(1)-N(1)-C(5)	117.2(3)
C(10)-N(2)-Zn(1)	128.3(3)	C(1)-N(1)-Zn(1)	129.4(2)
16			
Zn(1)-O(8)#1	2.014(9)	Zn(1)-N(1)	2.193(10)
Zn(1)-O(10)	2.058(9)	Zn(2)-O(13)	2.015(9)
Zn(1)-O(1)	2.130(8)	Zn(2)-O(4)	2.024(8)
Zn(1)-O(11)	2.145(11)	Zn(2)-O(12)	2.069(8)

郑州大学 2004 年博士学位论文

Zn(1)-O(9)	2.181(9)	Zn(2)-O(5)	2.076(9)
O(8)-Zn(1)#1	2.014(9)	Zn(2)-N(2)	2.100(10)
O(8)#1-Zn(1)-O(10	101.0(4)	O(11)-Zn(1)-N(1)	93.6(4)
O(8)#1-Zn(1)-O(1)	87.2(3)	O(9)-Zn(1)-N(1)	91.7(4)
O(10)-Zn(1)-O(1)	168.2(4)	O(13)-Zn(2)-O(4)	108.0(4)
O(8)#1-Zn(1)-O(11)	88.4(4)	O(13)-Zn(2)-O(12)	105.5(4)
O(10)-Zn(1)-O(11)	94.1(4)	O(4)-Zn(2)-O(12)	90.9(4)
O(1)-Zn(1)-O(11)	94.6(4)	O(13)-Zn(2)-O(5)	103.7(4)
O(8)#1-Zn(1)-O(9)	87.9(4)	O(4)-Zn(2)-O(5)	147.4(4)
O(10)-Zn(1)-O(9)	80.4(4)	O(12)-Zn(2)-O(5)	87.9(3)
O(1)-Zn(1)-O(9)	91.5(4)	O(13)-Zn(2)-N(2)	103.4(4)
O(11)-Zn(1)-O(9)	172.7(4)	O(4)-Zn(2)-N(2)	85.8(3)
O(8)#1-Zn(1)-N(1)	163.0(4)	O(12)-Zn(2)-N(2)	150.4(4)
O(10)-Zn(1)-N(1)	95.7(4)	O(5)-Zn(2)-N(2)	79.5(3)
O(1)-Zn(1)-N(1)	75.9(3)		

分子基功能性配合物材料:配位化学及其光学、磁性质的研究

17

Cu(1)-N(3) 1.945(4) N(3)-Cu(1)-N(1) 172.34(17)

Cu(1)-N(1)	1.948(4)	N(3)-Cu(1)-O(1)	99.76(15)
Cu(1)-O(1)	2.029(3)	N(1)-Cu(1)-O(1)	80.14(15)
Cu(1)-O(3)	2.032(4)	N(3)-Cu(1)-O(3)	99.64(16)
Cu(1)-O(\$)	2.221(5)	N(1)-Cu(1)-O(3)	79.14(16)
C(1)-C(2)	1.467(7)	O(1)-Cu(1)-O(3)	157.59(15)
O(3)-C(1)	1.343(6)	N(3)-Cu(1)-O(4)	95.69(18)
O(3)-N(3)#1	1.371(5)	N(1)-Cu(1)-O(4)	91.97(17)
N(2)-C(8)#1	1.347(6)	O(1)-Cu(1)-O(4)	91.25(17)
N(3)-C(8)	1.329(6)	O(3)-Cu(1)-O(4)	97.87(17)
N(2)-C(1)	1.340(6)	C(7)-O(1)-Cu(1)	115.2(3)
C(8)-N(3)-O(3)#1	105.7(4)	C(1)-O(3)-N(3)#1	105.4(4)
C(1)-N(2)-C(8)#1	102.0(4)	C(1)-O(3)-Cu(1)	113.7(3)
N(3)-C(8)-N(2)#1	113.6(4)	N(3)#1-O(3)-Cu(1)	140.2(3)
18			
Mn(1)-O(1)	2.192(6)	Mn(1)-O(2)	2.256(6)
Mn(1)-O(4)	2.205(6)	Mn(1)-N(1)	2.292(7)
S(1)-O(3)	1.459(6)	S(1)-O(4)	1.472(6)
S(1)-O(6)	1.457(7)	Mn(1)-O(3)	2.150(6)

S(1)-O(5)	1.452(8)	Mn(1)-N(2)	2.273(7)
O(1)-Mn(1)-O(2)	82.4(2)	O(1)-Mn(1)-O(3)	169.6(3)
O(3)-Mn(1)-O(4)	102.1(3)	O(1)-Mn(1)-N(2)	90.5(3)
O(1)-Mn(1)-N(2)	89.0(3)	O(2)-Mn(1)-O(3)	88.7(3)
O(2)-Mn(1)-O(4)	168.8(2)	O(1)-Mn(1)-N(1)	87.7(3)
O(2)-Mn(1)-N(2)	88.9(3)	O(3)-Mn(1)-O(4)	102.1(3)
O(3)-Mn(1)-N(1)	94.5(3)	O(3)-Mn(1)-N(2)	85.5(3)
O(4)-Mn(1)-N(1)	88.7(3)	O(4)-Mn(1)-N(2)	94.5(3)
N(1)-Mn(1)-N(2)	176.7(3)	O(4)-S(1)-O(3)	108.9(4)
O(4)-S(1)-O(5)	109.3(5)	Mn(1)-O(4)-S(1)	147.1(4)

郑州大学 2004 年博士学位论文

.

21

•

•

•

Mn(1)-N(1)	2.1811(17)	Mn(1)-N(1)#1	2.1811(17)	
Mn(1)-N(5)	2.2969(17)	Mn(1)-N(5)#1	2.2969(17)	
Mn(1)-N(4)#1	2.3414(15)	Mn(1)-N(4)	2.3414(15)	
N(1)-Mn(1)-N(1)#1	180.00(14)	N(1)-Mn(1)-N(5)	89.08(6)	
N(1)#1-Mn(1)-N(5)	90.92(6)	N(1)-Mn(1)-N(5)#1	90.92(6)	
N(1)#1-Mn(1)-N(5)#1	89.08(6)	N(5)-Mn(1)-N(5)#1	180.00(6)	
N(1)-Mn(1)-N(4)#1	87.53(6)	N(1)#1-Mn(1)-N(4)#1	92.47(6)	
N(5)-Mn(1)-N(4)#1	92.11(6)	N(5)#1-Mn(1)-N(4)#1	87.89(6)	
N(1)-Mn(1)-N(4)	92.47(6)	N(1)#1-Mn(1)-N(4)	87.53(6)	
22				
Co(1)-O(1)	2.124(6)	Co(1)-N(8)	2.140(7)	
Co(1)-O(6)	2.148(5)	Co(1)-N(1)	2.154(6)	
Co(1)-O(5)	2.155(6)	Co(1)-N(5)	2.174(6)	
Co(2)-O(12)	2.132(5)	Co(2)-N(9)	2.145(6)	
Co(2)-N(13)	2.148(8)	Co(2)-O(11)	2.149(6)	
Co(2)-O(7)	2.151(6)	Co(2)-N(16)	2.177(7)	
O(1)-Co(1)-N(8)	175.7(2)	O(1)-Co(1)-O(6)	89.0(2)	
N(8)-Co(1)-O(6)	86.8(3)	O(1)-Co(1)-N(1)	91.1(3)	
N(8)-Co(1)-N(1)	93.0(3)	O(6)-Co(1)-N(1)	172.9(3)	
O(1)-Co(1)-O(5)	87.4(2)	N(8)-Co(1)-O(5)	91.5(3)	
O(6)-Co(1)-O(5)	86.3(2)	N(1)-Co(1)-O(5)	86.6(2)	
O(12)-Co(2)-N(9)	171.6(3)	O(12)-Co(2)-N(13)	88.9(3)	
N(9)-Co(2)-N(13)	92.9(3)	O(12)-Co(2)-O(11)	85.8(2)	
N(9)-Co(2)-O(11)	85.9(2)	N(13)-Co(2)-O(11)	91.5(3)	

			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
O(12)-Co(2)-O(7)	88.3(2)	N(9)-Co(2)-O(7)	89.8(2)
N(13)-Co(2)-O(7)	177.1(2)	O(11)-Co(2)-O(7)	87.6(2)
O(12)-Co(2)-N(16)	93.7(2)	N(9)-Co(2)-N(16)	94.3(2)
23			
Co(1)-O(7)	2.105(6)	Co(1)-O(6)	2.116(6)
Co(1)-O(1)	2.131(6)	Co(1)-O(5)	2.133(6)
Co(1)-N(1)	2.143(7)	Co(1)-N(4)	2.156(7)
Co(2)-O(14)	2.083(6)	Co(2)-O(12)	2.109(6)
Co(2)-N(8)	2.143(8)	Co(2)-O(8)	2.152(6)
Co(2)-N(5)	2.161(8)	Co(2)-O(13)	2.163(6)
O(7)-Co(1)-O(6)	92.2(3)	O(7)-Co(1)-O(1)	91.6(2)
O(6)-Co(1)-O(1)	88.4(2)	O(7)-Co(1)-O(5)	82.7(2)
O(6)-Co(1)-O(5)	174.1(2)	O(1)-Co(1)-O(5)	88.8(2)
O(5)-Co(1)-N(4)	93.2(3)	N(1)-Co(1)-N(4)	95.3(3)
O(14)-Co(2)-O(12)	175.5(3)	O(14)-Co(2)-N(8)	90.6(3)
O(12)-Co(2)-N(8)	91.6(3)	O(14)-Co(2)-O(8)	87.8(3)
O(12)-Co(2)-O(8)	88.3(2)	N(8)-Co(2)-O(8)	88.4(3)
O(14)-Co(2)-N(5)	89.4(3)	O(12)-Co(2)-N(5)	94.2(3)

分子基功能性配合物材料;配位化学及其光学、磁性质的研究

N(1)-Hg(1)-N(4)#1	84.9(8)	N(1)-Hg(1)-I(1)	103.4(6)
N(4)#1-Hg(1)-I(1)	104.9(5)	N(1)-Hg(1)-I(2)	106.7(6)
N(4)#1-Hg(1)-I(2)	103.1(5)	I(1)-Hg(1)-I(2)	140.21(9)
25			
Mn(1)-O(2)	2.129(5)	S(1)-O(3)	1.462(5)
Mn(1)-O(3)#1	2.156(5)	S(1)-O(1)	1.464(5)
Mn(1)-O(1)#2	2.168(5)	S(1)-O(7)	1.469(5)
Mn(1)-O(6)	2.233(5)	S(1)-O(6)	1.474(5)
Mn(1)-O(4)	2.241(6)	O(2)-C(3)	1.235(10)
Mn(1)-O(5)	2.249(5)	O(3)-Mn(1)#3	2.156(5)
O(1)-Mn(1)#4	2.168(5)	O(2)-Mn(1)-O(1)#2	97.7(2)
O(2)-Mn(1)-O(3)#1	90.8(2)	O(3)#1-Mn(1)-O(1)#2	97.3(2)
O(2)-Mn(1)-O(4)	91.3(2)	O(2)-Mn(1)-O(6)	92.2(2)
O(3)#1-Mn(1)-O(4)	92.0(2)	O(3)#1-Mn(1)-O(6)	175.0(2)

Hg(1)-N(4)#1

Hg(1)-I(2)

2.46(2)

2.642(3)

24

Hg(1)-N(1)

Hg(1)-I(1)

-

2.505(19)

2.657(2)

O(1)#2-Mn(1)-O(4)	167.0(2)	O(1)#2-Mn(1)-O(6)	86.21(19)
O(6)-Mn(1)-O(4)	84.1(2)	O(6)-Mn(1)-O(5)	90.27(19)
O(2)-Mn(1)-O(5)	177.4(2)	O(4)-Mn(1)-O(5)	88.1(2)
O(3)#1-Mn(1)-O(5)	86.64(19)	C(3)-O(2)-Mn(1)	133.1(6)
O(1)#2-Mn(1)-O(5)	83.3(2)	S(1)-O(6)-Mn(1)	133.4(3)
26			
Cd(1)-O(11)#1	2.247(4)	Cd(1)-O(4)	2.319(5)
Cd(1)-O(5)	2.267(4)	Cd(1)-O(1)	2.338(4)
Cd(1)-O(2)	2.274(5)	Cd(2)-O(6)#2	2.259(4)
Cd(1)-O(3)	2.282(5)	Cd(2)-O(8)	2.271(5)
Cd(2)-O(9)	2.274(4)	Cd(2)-O(7)#4	2.333(5)
Cd(2)-O(12)#3	2.313(4)	Cd(2)-O(13)	2.345(5)
S(1)-O(7)	1.459(4)	S(1)-O(6)	1,484(5)
S(1)-O(8)	1.474(4)	S(1)-O(5)	1.485(4)
S(2)-O(10)	1,455(5)	S(2)-O(11)	1.478(4)
S(2)-O(12)	1.482(4)	O(7)-Cd(2)#2	2.333(5)
S(2)-O(9)	1.487(5)	O(11)-Cd(1)#1	2.247(4)
O(6)-Cd(2)#4	2.259(4)	O(12)-Cd(2)#5	2.313(4)
O(11)#1-Cd(1)-O(5)	158.60(16)	O(5)-Cd(1)-O(3)	96.4(2)
O(11)#1-Cd(1)-O(2)	97.25(17)	O(2)-Cd(1)-O(3)	89.3(2)
O(5)-Cd(1)-O(2)	101.60(17)	O(11)#1-Cd(1)-O(4)	82.96(17)
O(11)#1-Cd(1)-O(3)	93.9(2)	O(5)-Cd(1)-O(4)	78.68(16)
O(3)-Cd(1)-O(4)	88.1(2)	O(2)-Cd(1)-O(4)	177.38(18)
O(11)#1-Cd(1)-O(1)	85.09(17)	O(3)-Cd(1)-O(1)	173.4(2)
O(5)-Cd(1)-O(1)	86.74(16)	O(4)-Cd(1)-O(1)	98.25(17)
O(2)-Cd(1)-O(1)	84.37(17)	O(6)#2-Cd(2)-O(8)	105.44(18)
O(6)#2-Cd(2)-O(9)	103.64(17)	O(8)-Cd(2)-O(12)#3	90.11(17)
O(8)-Cd(2)-O(9)	83.35(18)	O(9)-Cd(2)-O(12)#3	81.21(16)
O(6)#2-Cd(2)-O(12)#3	3 164.07(17)	O(6)#2-Cd(2)-O(7)#4	95.33(17)
$\mathbf{x} = \mathbf{x} + \mathbf{x} + \mathbf{y}$			

郑州大学 2004 年博士学位论文

27			
O(1)-Mo(1)	1.683(6)	I(2)-Cu(2)	2.4121(13)
Mo(1)-S(3)	2.267(2)	I(3)-Cu(3)	2.4405(15)
Mo(1)-S(2)	2.275(2)	Cu(1)-S(1)	2.269(3)
Mo(1)-S(1)	2.294(2)	Cu(1)-S(2)	2.262(2)
Mo(1)-Cu(3)	2.6585(15)	Cu(2)-S(2)	2.239(2)
Mo(1)-Cu(2)	2.6514(13)	Cu(2)-S(3)	2.246(2)

.

.

.

•

.

Mo(1)-Cu(1)	2.6542(14)	Cu(3)-S(3)	2.257(2)
l(1)-Cu(1)	2.4277(15)	Cu(3)-S(1)	2.270(2)
O(1)-Mo(1)-S(3)	111.0(2)	S(2)-Cu(2)-Mo(1)	54.67(6)
O(1)-Mo(1)-S(2)	111.0(2)	S(3)-Cu(2)-Mo(1)	54.39(6)
S(3)-Mo(1)-S(2)	107.01(8)	I(2)-Cu(2)-Mo(1)	179.05(6)
O(1)-Mo(1)-S(1)	112.1(2)	S(3)-Cu(3)-S(1)	108.79(9)
S(3)-Mo(1)-S(1)	107.61(9)	S(3)-Cu(3)-I(3)	122.73(7)
S(2)-Mo(1)-S(1)	107.82(8)	S(1)-Cu(3)-I(3)	126.45(8)
O(1)-Mo(1)-Cu(3)	124.8(2)	S(3)-Cu(3)-Mo(1)	54.18(6)
S(3)-Mo(1)-Cu(3)	53.84(6)	S(1)-Cu(3)-Mo(1)	54.80(6)
S(2)-Mo(1)-Cu(3)	124.19(7)	I(3)-Cu(3)-Mo(1)	170.79(7)
S(1)-Mo(1)-Cu(3)	53.94(6)	Cu(1)-S(1)-Cu(3)	113.34(11)
O(1)-Mo(1)-Cu(2)	125.6(2)	Cu(1)-S(1)-Mo(1)	71.14(7)
S(3)-Mo(1)-Cu(2)	53.64(6)	Cu(3)-S(1)-Mo(1)	71.26(7)
S(2)-Mo(1)-Cu(2)	53.40(6)	Cu(2)-S(2)-Mo(1)	71.60(7)
S(1)-Mo(1)-Cu(2)	122.26(8)	Cu(2)-S(2)-Cu(1)	111.96(10)
Cu(3)-Mo(1)-Cu(2)	89.78(4)	Mo(1)-S(2)-Cu(1)	71.60(7)
O(1)-Mo(1)-Cu(1)	125.2(2)	Cu(3)-S(3)-Mo(1)	71.97(7)
S(3)-Mo(1)-Cu(1)	123.71(7)	Cu(3)-S(3)-Cu(2)	112.66(9)
S(2)-Mo(1)-Cu(1)	53.96(6)	Mo(1)-S(3)-Cu(2)	71.97(7)

分子基功能性配合物材料:配位化学及其光学、磁性质的研究

S(1)-Mo(1)-Cu(1)	54.00(7)	Cu(3)-Mo(1)-Cu(1)	91.09(5)
Cu(2)-Mo(1)-Cu(1)	89.36(5)	S(1)-Cu(1)-S(2)	109.15(9)
S(1)-Cu(1)-I(1)	126.83(8)	S(2)-Cu(1)-I(1)	121.49(8)
S(1)-Cu(1)-Mo(1)	54.87(6)	S(2)-Cu(1)-Mo(1)	54.43(6)
I(1)-Cu(1)-Mo(1)	168.74(6)	S(2)-Cu(2)-S(3)	109.03(8)
S(2)-Cu(2)-I(2)	125.39(7)	S(3)-Cu(2)-I(2)	125.51(7)
28			
O(1)-W(1)	1.668(12)	I(2)-Cu(2)	2.431(2)
W(1)-S(3)	2.262(3)	I(3)-Cu(3)	2.432(2)
W(1)-S(2)	2.270(3)	Cu(1)-S(1)	2.288(4)
W(1)-S(1)	2.306(3)	Cu(1)-S(2)	2.298(4)
W(1)-Cu(3)	2.677(2)	Cu(2)-S(1)	2.294(4)
W(1)-Cu(2)	2.680(2)	Cu(2)-S(3)	2.302(4)
W(1)-Cu(1)	2.682(2)	Cu(3)-S(3)	2.254(3)
I(1)-Cu(1)	2.441(2)	Cu(3)-S(2)	2.260(4)
O(1)-W(1)-S(3)	111.2(4)	S(1)-Cu(2)-W(1)	54.58(9)
O(1)-W(1)-S(2)	109.8(3)	S(3)-Cu(2)-W(1)	53.36(9)

.

.

·

S(3)-W(1)-S(2)	107.10(12)	I(2)-Cu(2)-W(1)	166.52(10)
O(1)-W(1)-S(1)	111.5(3)	S(3)-Cu(3)-S(2)	107.72(13)
S(3)-W(1)-S(1)	108.74(12)	S(3)-Cu(3)-I(3)	126.28(12)
S(2)-W(1)-S(1)	108.31(12)	S(2)-Cu(3)-I(3)	125.90(11)
O(1)-W(1)-Cu(3)	125.2(3)	S(3)-Cu(3)-W(1)	53.78(9)
S(3)-W(1)-Cu(3)	53.51(9)	S(2)-Cu(3)-W(1)	53.95(9)
S(2)-W(1)-Cu(3)	53.60(9)	I(3)-Cu(3)-W(1)	178.11(8)
S(1)-W(1)-Cu(3)	123.29(11)	Cu(1)-S(1)-Cu(2)	114.9(2)
O(1)-W(1)-Cu(2)	124.9(3)	Cu(1)-S(1)-W(1)	71.43(11)
S(3)-W(1)-Cu(2)	54.75(9)	Cu(2)-S(1)-W(1)	71.25(11)
S(2)-W(1)-Cu(2)	125.22(10)	Cu(3)-S(2)-W(1)	72.45(10)
S(1)-W(1)-Cu(2)	54.17(10)	Cu(3)-S(2)-Cu(1)	113.75(15)
Cu(3)-W(1)-Cu(2)	90.62(6)	W(1)-S(2)-Cu(1)	71.90(10)
O(1)-W(1)-Cu(1)	123.1(4)	Cu(3)-S(3)-W(1)	72.71(10)
S(3)-W(1)-Cu(1)	125.68(10)	Cu(3)-S(3)-Cu(2)	113.4(2)
S(2)-W(1)-Cu(1)	54.53(9)	W(1)-S(3)-Cu(2)	71.89(11)
S(1)-W(1)-Cu(1)	53.98(9)	Cu(3)-W(1)-Cu(1)	90.84(6)
Cu(2)-W(1)-Cu(1)	92.15(6)	S(1)-Cu(1)-S(2)	107.97(14)
S(1)-Cu(1)-I(1)	126.19(12)	S(2)-Cu(1)-I(1)	123.13(11)
S(1)-Cu(1)-W(1)	54.60(10)	S(2)-Cu(1)-W(1)	53.57(9)

郑州大学 2004 年博士学位论文

29			
I(1)-Ag(2) #1	2.941 (2)	I(3)-Ag(2) #2	2.809 (2)
I(1)-Ag(1)	2.943 (2)	Ag(1)-I(2) #2	2.804 (2)
I(1)-Ag(1) #2	2.954 (2)	Ag(1)-I(1) #1	2.954 (2)
I(1)-Ag(2)	2.957 (2)	Ag(1)-Ag(2) #1	3.230 (2)
I(2)-Ag(1) #1	2.804 (2)	Ag(2)-I(3) #1	2.809 (2)
I(2)-Ag(1)	2.810 (2)	Ag(2)-I(1)#2	2.941 (2)
I(3)-Ag(2)	2.805 (2)	Ag(2)-Ag(1) #2	3.230 (2)
Ag(2)#1-I(1)-Ag(1)	66.60(4)	I(2)#2-Ag(1)-Ag(2)#1	120.85(6)
Ag(2)#1-I(1)-Ag(1)#2	112.21(5)	I(2) -Ag(1)-Ag(2)#1	120.85(6)
Ag(1) -I(1)-Ag(1)#2	77.19(3)	I(1) -Ag(1)-Ag(2)#1	56.66(4)
Ag(2)#1-I(1)-Ag(2)	77.18(3)	I(1)#1-Ag(1)-Ag(2)#1	56.92(4)
Ag(1) - I(1) - Ag(2)	112.24(5)	I(3) -Ag(2)-Ag(3)#1	118.20(6)
Ag(1)#2-I(1)-Ag(2)	66.25(4)	I(3) -Ag(2)-I(1)#2	100.69(5)
Ag(1)#1-I(2)-Ag(1)	. 81.87(4)	I(3)#1 -Ag(2)-I(1)#2	109.66(6)

^

.

I(1)-Cu(1)-W(1)	169.05(10)	S(1)-Cu(2)-S(3)	107.77(14)
S(1)-Cu(2)-I(2)	127.06(12)	S(3)-Cu(2)-l(2)	121.65(12)

Ag(2) -I(3)-Ag(2)#2	81.89(4)	I(3) - Ag(2) - I(1)	115.11(6)
I(2)#2-Ag(1)-I(2)	118.21(6)	I(3)#1 -Ag(2)-I(1)	100.21(5)
I(2)#2-Ag(1)-I(1)	100.66(5)	I(1)#2 -Ag(2)-I(1)	113.47(5)
I(2) - Ag(1) - I(1)	109.66(6)	I(3) -Ag(2)-Ag(1)#2	120.92(6)
(2)#2-Ag(1)-I(1)#1	115.09(6)	I(3)#1 -Ag(2)-Ag(1)#2	120.80(6)
(2) -Ag(1)-I(1)#1	100.25(5)	I(1)#2 -Ag(2)-I(1)#2	56.74(4)
(1) -Ag(1)-I(1)#1	113.48(5)	I(1) -Ag(2)-I(1)#2	56.83(4)
\$0			
Fe(1)-N(1)	2.037(6)	N(1)-Fe(1)-N(5)	92.0(2)
Fe(1)-N(5)	2.065(6)	N(1)-Fe(1)-N(4)	89.3(2)
Fe(1)-N(4)	2.082(6)	N(4)-Fe(1)-N(3)	179.0(3)
Fe(1)-N(3)	2.082(7)	N(1)-Fe(1)-N(6)	89.1(2)
Fe(1)-N(6)	2.107(5)	N(5)-Fe(1)-N(6)	178.6(3)
Fe(1)-N(2)	2.140(5)	N(1)-Fe(1)-N(2)	179.5(2)

分子基功能性配合物材料:配位化学及其光学、磁性质的研究

化合物[re(NCS)6][(HDPy/(H2DPy/(DPy)] 30 中的一些氢键键式(A)、键用()

.

.

Atoms involved		Distances			Angles
	Donor	Acceptor	D-H	H···A	∠ D-H…A

N(9)-H(9B) ··· N(8)	2.812	1.268	1.567	165.18
N(10)-H(10B) ··· N(11)	2.782	1.476	1.729	120.25
N(12)-H(12B) … N(7)	2.808	1.337	1.522	158.12
C(11A)-H(11A)N(6B)	3.485	0.930	2.561	172.1
C(5)-H(5) N(5)	3.200	0.930	2.427	140.6
C(22)-H(22) … S(2)	3.677	0.930	2.913	140.3
C(1)-H(1) ··· S(6)	3.719	0.930	2.875	151.5
C(15)-H(15) … S(2)	3.857	0.930	2.934	172.3
S(1) S(2)	3.546			
S(3) ······ S(5)	3.639			
S(4) S(6)	3.590			

.

致 谢

本论文是在我的导师侯红卫教授的悉心指导下完成的。论文至始至终 都凝聚着侯老师的心血和汗水。在我硕博连读的五年里,侯老师不仅在工 作和学习上对我严格要求悉心指导,而且在生活上也给予我极大的帮助。 侯老师渊博的知识、严谨求实治学的态度,使我受益匪浅,侯老师宽以待 人、严以律己、热诚助人的高尚品格使我终身难忘。正是侯老师五年来的 言传身教,才使我在学业和科学素质方面取得了很大进步。借此机会我对 我的恩师五年来对我的栽培和关怀表示衷心的感谢。

朱玉老师、杜晨霞老师帮助完成了晶体结构的测定,在此表示由衷地感谢。

在本论文完成的过程中得到了樊耀亭老师、张鸿云老师、牛云垠老师、 韩华云老师、孟祥茹老师和徐虹老师的大力支持和帮助,我在此表示感谢。

同时我也深深地感谢本课题组的同学们的热情帮助和支持,他们是:
谢黎霞、李林科、陈茜茹、刘志山、丁德刚、米立伟、肖博、刘亚茹、武
杰、王宇飞等同学,在这里我向他们致以诚挚的感谢。

 $\mathcal{T}_{\mathbf{r}_{\mathbf{r}}}$