

摘 要

当前, 配位化学已成为现代化学研究的一个重要领域, 并与现代物理学、生命科学、材料科学、环境科学等一级科学都有紧密的联系和交叉渗透同时, 又与化学中各二级学科交叉渗透, 形成多个新兴交叉学科. 在工业生产和生活中, 也得到了广泛应用, 如鞣革, 石油化工和精细化工中用的催化剂等. 配位化学的发展将有效促进 21 世纪化学领域的进步. 徐光宪先生用了一个很生动地比喻, 他把 21 世纪的化学比作一个人, 那么物理化学、理论化学和计算化学是脑袋, 分析化学是耳目, 配位化学是心腹, 无机化学是左手, 有机化学和高分子化学是右手, 材料科学(包括光、电、磁功能材料, 结构材料, 催化剂及能转化材料等等)是左腿, 生命科学是右腿. 通过这两条腿使化学学科坚实地站在国家目标的地坪上.

我们在本文中报道了二茂铁双磺酸和二茂铁双琥珀酸配体与过渡金属形成的系列配位化合物. 众所周知, 二茂铁双磺酸常被应用于修饰电极和新型表面活性剂的制备开发, 而磺酸类配体的磺酸根与磷酸类配体的磷酸根结构相似, 性能相近, 具有多个配位点和配位模式, 可被广泛应用于合成多孔材料, 作为分子筛材料补充, 应用于催化和吸附材料的研究. 同时, 从我们合成的聚合物 **1-6** 的晶体结构, 我们可以看出, 此种材料不但具有较大的空腔, 同时还具有多个微孔, 这很有效的提高了此类材料的选择性. 此外, 金属中心与弱配体溶剂水的配位更加增强了其选择性. 这一切均表明, 此类材料具有极大的潜在应用价值在合成高效绿色催化剂方面. 需要指出的是, 在聚合物 **1-5** 中, 二茂铁双磺酸配体并没有配位, 而是通过多齿氧与配位水分子形成氢键构筑多维符合结构, 唯有在聚合物 **6** 中, 配体参与配位, 形成二维三明治结构.

二茂铁双琥珀酸配体则分别与 Zn、Co、Mn、Pb 等形成了 5 个配位化合物 **7-11**, 配和物 **7, 8, 9** 为以单核配位化合物为母体形成的三维超分子化合物, 聚合物 **10** 是依靠 $\pi-\pi$ 堆积作用形成一维麻花状结构, 聚合物 **11** 是在有机小分子配体 Phen 参与下, 形成的二维网状结构. 一般的, 有机小分子配体, 如 Phen, Py, en 等均具有一定碱性, 因此, 在此类化合物的参与下, 可改变原有溶液的 PH 值, 形成聚合物.

另外, 我们还报道了两个简单配位化合物和一个由二茂铁单甲酸与钾离子形

成的八核簇和物 12-14. 通过量化研究, 我们发现中心金属钾原子通过 p 轨道与配体形成配键, 由于中心金属离子之间相互作用力强, 使得电子高度离域, 这样中心金属离子对前线轨道的贡献很大, 中心金属离子间存在着较强的作用力, 其 Wiberg 键级为 K4-K7 0.0745, K5-K7 0.0961, K6-K7 0.0630, K78-K79 0.0745, K75-K79 0.0634, K76-K79 0.0961. 我们还注意到, 074 不同于其它氧原子, Mulliken 电荷密度极大, 为-1.8403, 而其它氧原子则处于为-0.4181 和-0.6118 之间. 通过对比, 不难看出, 中心氧原子电荷为 $[\text{core}]2\text{S}^22\text{p}^6$, 而其它氧原子则为 $[\text{core}]2\text{S}^22\text{p}^5$, 说明中心氧原子通过从钾原子簇中获得两个电子, 使得电荷平衡, 形成稳定结构, 同时这又有助于多核钾簇稳定存在, 而其它氧原子则通过与多核钾簇形成配位键而稳定存在, 中心氧原子与钾原子形成的是共价键而不是配位键. 通过对电荷居分布的计算, 对于说明化合物稳定性, 及成键方式有重要意义.

关键词: 配位化合物 二茂铁 晶体结构 量子化学

Abstract

Currently, coordination chemistry has been a most important field in the research of modern chemistry and also has a closely contact with modern physics, life, material, and environment science. At the same time, it gets in touch with the other subordinate subjects in chemistry and this leads to many new cross-subjects. It has been widely used in industry and living, such as tonnages, petrochemistry, and catalysts. Coordination chemistry should promote the development the chemistry in 21 century. As the living comparison, which was put forward by famous chemist-Xu Guangxian, said that if 21 century could be considered as a human being, the physical chemistry, theoretic chemistry, and quantum chemistry should be looked as head, analytical chemistry should be looked as ears and eyes, coordination chemistry should be looked as heart, inorganic chemistry is left hand, organic chemistry and macromolecular chemistry must be right hand, material science ought to be right leg, and life science must be left leg.

In the paper, a series of ferrocenyl complexes have been reported, including six polymers of 1,1'-ferrocenyldisulphonates (**1-6**) and five coordination compounds of 1,1'-ferrocenyldisuccinic acids (**7-11**). It is well known that 1,1'-ferrocenyldisulphonates have been applied in the decoration of electro rods and new style surfactant. Meanwhile, considering the similarities of the structure and the properties between phosphonates and sulphonates, both of them can be employed to synthesis of porous materials, which are widely used in the research of catalysts and absorbents, by the result of their multiple coordination knots and many coordination modes. It can be clearly seen from the crystal structures of polymers **1-6** that they have not only micro pores, but also micro pores, so this kind materials can be used as the supplementary of molecular sieves and must have significant help to improve the catalysis efficiency. It should be pointed out that only the oxygen donors in polymer **6** coordinated to control metal ions, and give rise to a 2D sandwich-like framework, while in the others structures, the solvent aqua have take place of ligand 1,1'-ferrocenyldisulphonates to coordination to transition metal atoms.

Coordination compounds **7-11** were fabricated through the reaction ligand 1,1'-ferrocenyldisuccinic acids with transition metals Zn, Co, Mn, Pb. Compounds **7-9** are 3D supramolecular which based on simple mononuclear coordination complexes. However, polymer **10** is a 1D infinite hinge-like chains structure by the interaction of $\pi - \pi$ stacking and polymer **11** has a 2D network structure.

Additionally, we also report two simple complexes and a octanuclear metal cluster $[\text{K}_8\text{O}(\text{FcCOO})_6]$ in this article. By the quantum calculation, we found that the eight K ions interacting strongly with each other the outer p orbitals, the Wiberg bond orders of K-K are K4-K7 0.0745, K5-K7 0.0961, K6-K7 0.0630, K78-K79 0.0745, K75-K79 0.0634, K76-K79 0.0961, and all of the K atoms contribute most to the frontier orbits. Also, we noticed that the Mulliken electron charge of central oxygen atom (O74) is by far larger than those of other oxygen atoms. We believe that the electron distribution of central oxygen is $[\text{core}]2\text{S}^22\text{p}^6$, while that of the other is $[\text{core}]2\text{S}^22\text{p}^5$. It indicates that the central oxygen atom interacts with K atoms through covalent bond, but the others depended on coordination bonds. The application of quantum calculation will explore a new way to check the stabilities of coordination compounds, especially of polynuclear metal clusters.

Keywords: coordination compounds, ferrocene, crystal structure, and quantum chemistry

郑 重 声 明

本人的学位论文是在导师指导下独立撰写并完成的，学位论文没有剽窃、抄袭等违反学术道德、学术规范的侵权行为，否则，本人愿意承担由此产生的一切法律责任和法律后果，特此郑重声明。

学位论文作者（签名）： 米立伟

2005 年 5 月 24 日

第一章 前 言

现在, 配位化学与现代物理学、生命科学、材料科学、环境科学等一级科学都有紧密的联系和交叉渗透。同时, 又与化学中各二级学科交叉渗透, 如与理论化学的交叉产生“理论配位化学”—配位场理论, 配合物的分子轨道理论, 配合物的分子力学、从头计算等。与物理化学的交叉产生“物理配位化学”, 包括“结构配位化学”、“配合物的热力学和动力学”。在均相和固体表面的配位作用是催化科学的基础。配合物在分析化学、分离化学和环境科学中有广泛的应用。配位化学是无机化学和有机化学的桥梁。它们间的交叉产生“金属有机化学”, “簇合物化学”, “超分子化学”等。配位化学与高分子化学交叉产生“配位高分子化学”。配合物是无机-有机杂化和复合材料的粘结剂。配位化学与生物化学交叉产生“生物无机化学”, 进一步将发展成“生命配位化学”, 包括“给体-受体化学”, “配位药物化学”, 再与理论化学及计算化学交叉产生“药物设计学”等。配位化学与材料化学交叉产生“功能配位化学”。配位化学与纳米科学技术交叉产生“纳米配位化学”[1, 2]。

当代的配位化学沿着广度、深度和应用三个方向发展。在深度上表现在有众多诺贝尔奖获得者研究与此领域相关, 如Werner创建了配位化学, Ziegler和Natta的金属烯烃催化剂, Eigen的快速反应, Lipscomb的硼烷理论, Wilkinson和Fischer发展的有机金属化学, Hoffmann 的等瓣理论, Taube研究配合物和固氮反应机理, Cram, Lehn 和Pedersen在超分子化学方面的贡献, Marcus的电子传递过程。在以他们为代表的开创性成就的基础上, 配位化学在其合成、结构、性质和理论的研究方面取得了一系列进展。在广度上表现在配位化学与其它学科的相互交叉渗透, 形成诸多交叉学科和边缘学科。在应用方面, 结合生产实践, 配合物的传统应用继续得到发展, 例如金属簇合物作为均相催化剂, 在能源开发中C1化学和烯烃等小分子的活化, 螯合物稳定性差异在湿法冶金和元素分析、分离中的应用等。随着科技的高速发展, 具有特殊物理、化学和生物化学功能的配合物在国际上一定会得到蓬勃的发展[4, 6]。

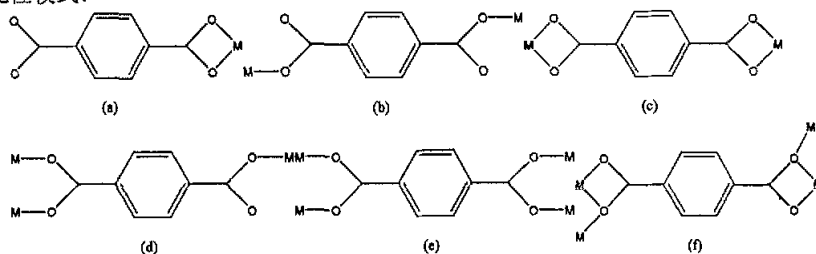
配位聚合物属于配位化合物, 由过渡金属和有机配体自组装而形成, 利用配位键组装、构筑超分子结构是配位聚合物形成的核心, 这使得整个结构既具有稳定的空间结构, 同时又具有不同于共价键的具有一定动力学活性的特点, 不同于 Si-O 类的无机聚合物。但是由于配位聚合物溶解度小, 又很难获得好的晶体, 因而限制了它们的发展。最近人们通过在体系中引入易溶的基团, 较好地克服了合成方面的困难, 促进了这类化合物的迅速发展[7, 8]。配位聚合物具有性质独特、结构多样化、含有大量的重金属离子、不寻常的光电效应、可使用的众多的过渡金属离子等特点, 所以它们在非线性光学材料、磁性材料、超导材料及催化等诸多方面都有极好的应用前景[9-14]。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[15], 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[16].

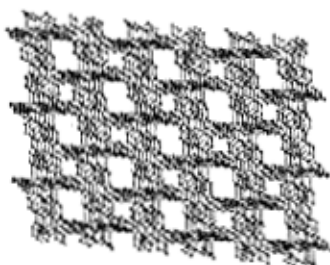
目前关于配位聚合物方面的论文已有很多, Robson 教授在1998年就对它们进行过总结[17]. 他根据聚合物框架结构的不同将其分为三大类: 一维链状聚合物, 二维网状聚合物和三维网状聚合物. 这种分类方法使人能够对配位聚合物的空间结构一目了然, 但从配位聚合物的合成角度来看, 未免有些不足. 在配位聚合物的合成过程中, 有机配体起着关键作用, 配体种类的不同不仅直接影响到聚合物的合成, 而且还涉及到聚合物的空间结构问题. 因此, 将含不同有机配体的聚合物加以分类研究, 对配位聚合物的合成及其空间结构的研究将有一定的指导意义. 根据有机配体种类的不同将现有的配位聚合物分为五大类(1)含氮杂环类配体的配位聚合物; (2)含有CN 有机配体的聚合物; (3)含氧有机配体的聚合物; (4)通过两种配体与一种金属组装而成的配位聚合物; (4)两种以上的金属与相应的配体组装而成的聚合物[18]. 本文中, 我们主要研究了含氧有机配体的聚合物和通过两种配体与一种金属组装而成的配位聚合物.

1 羧酸类配位化合物:

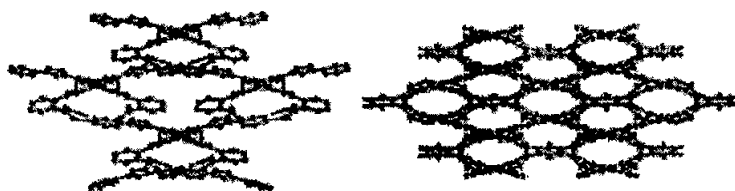
羧基配合物大多具有结构多样化和不寻常的光电效应等特点, 使得此类化合物在磁性材料, 非线性光学材料、超导材料和催化等领域都显示出诱人的应用前景, 研究人员已发表了关于此类配合物磁性、催化和生物活性的研究的多篇报道[19]. 该类配位聚合物的研究, 不仅有助于了解配合物在生物体内所引起的各种生物功能, 为寻找新的抗癌药物提供了有用的信息, 同时也对设计理想的分子铁磁体材料也具有非常重要的价值. 最简单的有机单羧酸配体是乙酸, 有机双羧酸配体是草酸, 但使用较多羧酸配体是长链脂肪酸和有机芳香多酸, 包括丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸和对苯二甲酸、间苯二甲酸、均苯三甲酸、苯四甲酸. 这些配体可与过渡金属、稀土金属自组装合成各种形状的配位聚合物. 下面我们列举出了近期美国著名杂志 *Crystal Growth & Design* 上的以羧酸配体为构筑块研究的几个比较有代表性的晶体结构(图2, 3, 4, 5, 6) [20-22]. 下图给出了双羧酸配体(以对苯二甲酸为例)的配位模式:



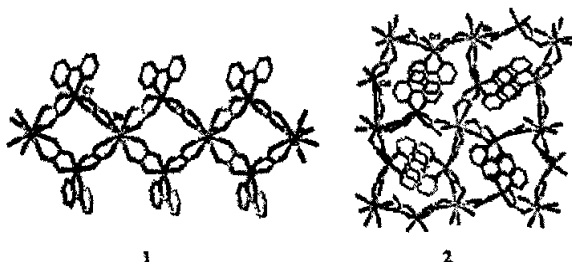
图(1) 对苯二甲酸可能存在的配位模式



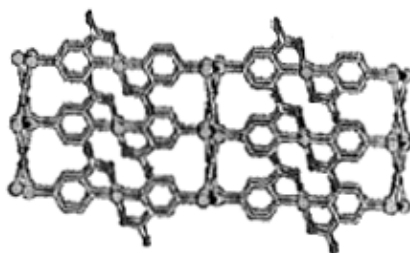
图(2) 1,6-吡啶二甲酸与镍在 4,4'-bpy 存在下形成的三维结构



图(3) 有机芳香羧酸形成的多孔结构



图(4) 草酸根又有有机小分子配体形成的一维链状和二维网状聚合物



图(5) 铜与吡啶羧酸形成的混合价金属聚合物

我们课题组系统的研究了二茂铁羧酸类配合物的合成和性能，先后报道了五个镧系二茂铁单甲酸钠二聚物。在这些配合物中，两个二茂铁单甲酸根以三齿桥联的方式连接两个镧系离子，形成了双核中心，六个二茂铁单甲酸根与中心镧系离子螯合配位，每个镧系离子分别与来自二茂铁单甲酸根和配位溶剂分子的九个氧原子配位，形成了一个不规则的多面体。其中，La 的二聚物 $\{[\text{La}_2(\mu_2-\eta^2\text{-OOCFc})_2(\text{OOCFc})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{HOOCFc}\}$ 除了含有与其它二聚物一样的双核中心外，还含有两个结晶的二茂铁单甲酸分子，这是它的独特之处。尽

管已有不少二茂铁单甲酸基配合物被合成出来, 但至到目前, 尚没有见到把此类配体引入到镧系配合物中的报道. 对它们的磁性研究发现: 在 Gd 的二聚物 $\{[\text{Gd}_2(\mu_2-\eta^2\text{-OOCFc})_2(\text{OOCFc})_4(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{MeOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ 结构, 并发现 Gd(III) 离子之间存在着不寻常的铁磁偶合作用, 相对比的是, 已报道的大量同双核 Gd 二聚物多表现为反铁磁作用. 又利用二茂铁单甲酸钠分别与 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 的反应, 得到了一维的链状配位聚合物 $\{[\text{Pb}_2(\text{FcCOO})(\eta^2\text{-FcCOO})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-FcCOO})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-FcCOO})(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot 1.5\text{CH}_3\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ 和锌的四聚物 $[\text{Zn}_4(\mu_2\text{-FcCOO})_6(\mu_4\text{-O})]$. 进而, 二茂铁单甲酸钠在有机桥联配体的存在下, 与 Pb(II) 或 Zn(II) 作用, 得到了多个新型配位聚合物——二茂铁在侧链的配位聚合物 $[\text{Pb}(\text{FcCOO})(\mu_2\text{-FcCOO})(\text{bpe})]_n$, $\{[\text{Zn}(\text{FcCOO})_2(\text{bpt})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$, $[\text{Zn}(\text{FcCOO})(\eta^2\text{-FcCOO})(\text{bbp})]_n$ 等, 还得到了一个锌的双核配合物 $[\text{Zn}_2(\mu\text{-OOCFc})_4(3\text{-PyCOOCH}_3)_2]$. 采用类似于二茂铁单甲酸钠与金属离子的反应路线, 使 3-一二茂铁基-2-丁烯酸钠及邻羧基苯甲酰二茂铁钠与 Pb(II)、Zn(II) 或 Cd(II) 进行反应, 又得到了六个新颖的配位聚合物 $[\text{Pb}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCCH}=(\text{CH}_3)\text{CFc})_2\cdot \text{MeOH}]_n$, $\{[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-OOCCH}=(\text{CH}_3)\text{CFc})_4(\text{bpe})]\cdot 2\text{MeOH}\}_n$, 在聚合物 $\{[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-OOCCH}=(\text{CH}_3)\text{CFc})_4(\text{bpe})]\cdot 2\text{MeOH}\}_n$ 中, 多个 3-一二茂铁基-2-丁烯酸根对称桥联两个 Zn(II) 所形成的双核建筑块被有机桥联配体连接, 形成了无限的一维长链. 通过研究我们发现: 在引入二茂铁基到配位聚合物的过程中, 羧基二茂铁是一类便于调控、相对比较容易参与聚合物构筑的配体. 首次合成了由有机配体桥联金属离子形成主链, 二茂铁基在侧链的这一类新型配位聚合物. 同时, 又合成和制备了系列二茂铁二甲酸与稀土的配位聚合物, 并进一步测定其磁性[23-28].

2 磺酸类配位化合物:

磷酸具有多种配位模式和多个配位中心, 因而此类聚合物大多具有类似与分子筛的多孔结构, 可作为分子筛替代品被广泛的应用于催化材料和气体吸附材料, 从而受到了广泛中重视, 成为当前配位化学和材料科学研究的一个焦点领域[29, 30]. 考虑到磺酸结构、性能与磷酸的极大类似性, 合成和制备新型磺酸类聚合物具有巨大的潜在应用价值. 目前, 国际上对此类配合物研究较多的是加拿大的 Shimizu, George K. H. 教授, 美国的 Ward, M. D. 教授和我国的中山大学, 南京大学和福建物质结构所. Shimizu, George K. H. 教授课题组利用苯磺酸、吡啶磺酸、4, 5-二羟基-1, 3-二苯磺酸, 均三苯甲基磺酸等作为配体, 利用分子识别和自组装反应, 构筑了诸多碱土金属和银的磺酸配合物, 其中部分化合物可以用作很好的气体吸附剂[31], 同时也开展了对磺酸类化合物的二次球形构筑 (Second Sphere Coordination) 研究[32]. Ward, M. D. 在研究磺酸配体超分子化学方面作了很多工作, 合成了一系列新颖的超分子化合物, 并通过对框架组分的改变, 成功的实现了对孔洞的形状、大小及物理-化学性质的调控. 这在晶体工程中是很难的[33]. 我国科学家利用芳香族有机双磺酸作为配体, 在乙二胺、2, 2'-联吡啶等有机小分子配体的参与下, 合成了

系列铜和镉的芳香磺酸配位聚合物[34]。此外,英国的 Raston, Colin L. 教授研究组对磺酸基杯芳烃的分子识别也进行了深入透彻的研究[35]。研究表明,此类化合物在晶体工程和气体吸附材料方面具有极其重要的研究价值,同时也在催化材料和非线性光学材料方面具有巨大潜在研究意义。图 8-12 列出了当前磺酸类配位化合物研究的焦点工作[36, 37]。

单磺酸基金属配合物(图 6)和双磺酸基金属配合物的配位模式(图 7):

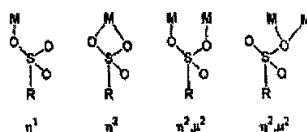


图 6

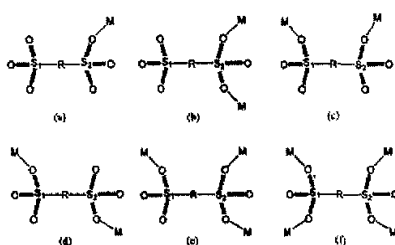
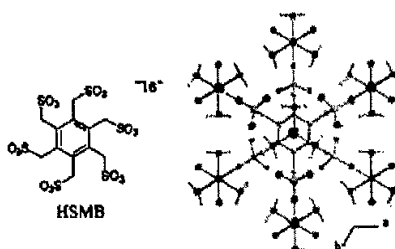
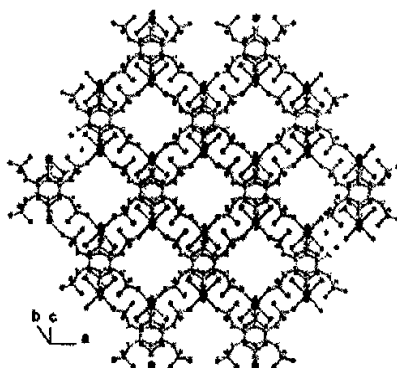


图 7



图(8) HSMB形成的二次球形构筑结构单元图 (Al, pink; S, yellow; O, red; C, grey; H, white)



图(9)具有多孔道结构的(7.1 到 7.6 Å) HSMB形成的二次球形构筑的固体堆积图

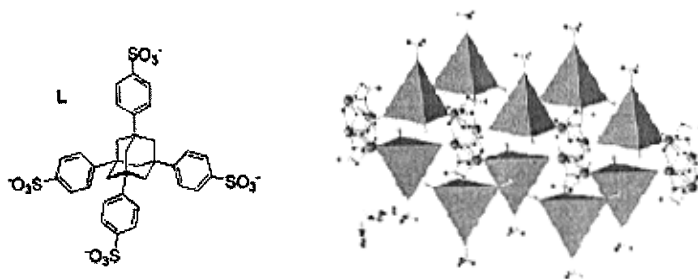


图 (10) Ag(I) 与配体L形成的聚合物

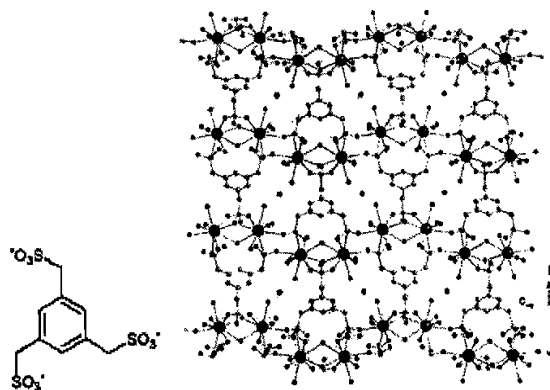


图 (11) 氧桥联的Ba与L形成的二维聚合物

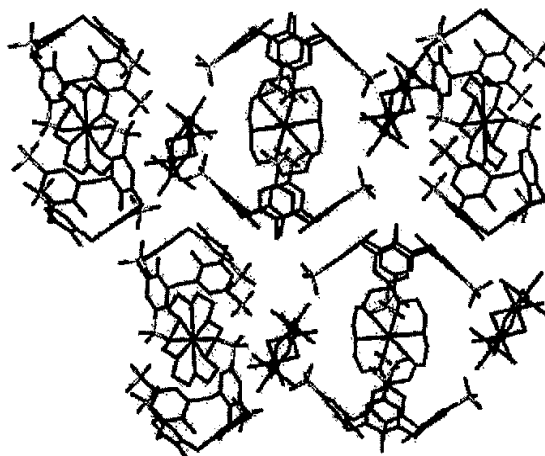


图 (12) 磺酸杯芳烃对钎氧化合物的分子识别

自从 Kealy 和 Pauson 各自独立的发现二茂铁以来, 这种金属有机化合物就以其独特的结构和性能引起了人们极大的关注. 当二茂铁的茂环与主族元素 (如硅、磷、砷、锡、碲和硒等) 相连, 或当二茂铁的茂环上接有含 S、P、N、O、Si、Se、Te 等杂原子的取代及时, 由于这些杂原子上有孤对电子, 成为潜在的供电子体, 它们能够与 Ru、Rh、Pd、Au、

Ni、Co 等过渡金属螯合形成具有催化活性的化合物,还可与稀土金属离子形成具有特殊功能的金属有机配合物.值得指出的是,在多年二茂铁基配合物的研究基础上,我们发现二茂铁基团的引入,可以有效的改变化合物结构,改良化合物性能[38].如二茂铁甲酸与 Gd 形成的二聚物, Gd(III) 离子之间存在着不寻常的铁磁偶合作用,相对比的是,已报道的大量同双核 Gd 二聚物多表现为反铁磁作用;制备的吡啶基二茂铁配合物的非线性光学效应接近或优于一些 NLO 性能优良的簇合物;此外,我们利用二茂铁基希夫碱 1,2-双(二茂铁亚氨基)乙烷和 Ag(I) 或 Hg(II) 离子进行反应,制得了不常见的二茂铁基希夫碱金属有机配合物,采用 Z-扫描技术,测定其三阶非线性光学性能,结果表明:在 DMF 溶液中,这两个配合物都表现出强的非线性吸收和折射效应,它们的分子超极化率 γ 值分别为 2.68×10^{-30} esu 和 1.44×10^{-30} esu,比已报道的芳基和乙烯基二茂铁衍生物的 γ 值要大几个数量级.因此,二茂铁磺酸类配体不但磺酸类配体所具有的多种配位模式和多个配位中心,而且还结合二茂铁基自身的特点,势必拓宽此类配合物的应用范围.

目前为止,还没有课题组开展对于二茂铁磺酸类配合物的研究.随着今后该领域研究工作的不断深入,此类配合物必将引起更多化学工作者的兴趣和重视.并且它们的应用范围将会得到进一步的拓展,在材料、合成和生物等领域的巨大潜在作用是必将日益受到人们的重视,其应用前景也将更为广阔.

3. 本课题的选题意义及本研究所取得的进展

二茂铁基金属有机配合物,除了含有具有热、化学稳定性、独特立体化学构型的二茂铁基团外,还引入了其它的金属离子,这些金属离子所具有的价电子数多变和空的 d-轨道(对过渡金属离子)、f-轨道(对稀土金属离子),从而使得这些二茂铁基配合物在作为光电功能材料方面具有更大的优势,此外,这些配合物还可以作为液晶材料、均相催化剂以及抗癌试剂等等.

关于二茂铁羧酸类配合物的报道已有很多,但研究大多是一些较为简单二茂铁单羧酸类配体,如二茂铁单甲酸,二茂铁丙烯酸和二茂铁丁烯酸,以及二茂铁双甲酸的研究,对较为复杂的二茂铁双羧酸配体研究很少.我们认为研究较为复杂的二茂铁羧酸,将有助于进一步考察此类化合物的构-效关系,更好的开发利用此类材料.因此,在本文中我们考察了以 1,1'-二茂铁双琥珀酸为配体所形成的配合物的合成和性能.

金属磺酸配合物可作为多孔分子筛的补充材料,用于催化材料和气体吸附材料方面具有很高的潜在研究意义.此外,二茂铁基团的引入,可以有效的改变化合物结构,改良化合物性能[38].因此,对二茂铁磺酸类配合物的研究势必拓宽金属磺酸类配合物的应用范围,我们相信此类配合物的研究必将日益受到化学家、物理学家和材料学家的重视,其应用前景也将更为广阔.

本文采用二茂铁羧酸基、磺酸基配体以及二茂铁基- β -二酮配体与金属盐采用常规溶液法,在温和的条件下合成了不同系列的过渡金属配合物、配位聚合物和超分子聚合物,并

且分别对它们的晶体结构以及三阶非线性光学性质、量子化学进行了初步的研究与分析。结果表明:

- (1) 二茂铁磺酸是弱配体, 配位能力与水相当, 在极性溶剂存在下, 很难独自形成配位聚合物。
- (2) 引入 2,2'-联吡啶、邻啡罗啉等有机小分子配体, 可以有效改变二茂铁双磺酸的配位方式, 得到复杂的聚合物。
- (3) 对多核簇和物的前线轨道研究发现, 原子簇存在着较强的金属-金属键, 并且电子离域, 对前线轨道贡献很大。

参考文献:

- [1] 徐光宪 21 世纪的配位化学是处于现代化学中心地位的二级学科 北京大学学报(自然科学版), 2002, (38):149-152.
- [2] 孟庆金 戴安邦 配位化学的尝试与现代化 无机化学学报, 1995, (11):219-227.
- [3] 安邦 配位化学, 科学出版社(1987). (b) 游效曾 配位化合物的性质和结构, 科学出版社(1992).
- [4] 游效曾 我国配位化学进展 化学通报, 1999, (10):7-9.
- [5] 游效曾 超分子化学和分子器件 化学通报, 1992, (12):24-26.
- [6] 游效曾 孟庆金 韩万书 配位化学进展高等教育出版社(2001).
- [7] Dougherty D. A., Science, 1996, 271: 163.
- [8] Müller A., Reuter H., Dillinger S., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34: 2328.
- [9] Gatteschi D. Adv. Mater., 1994, (6):635.
- [10] Stumpf H. O., Ouahab L., Pei Y., Grandjean D., Kahn O. Science, 1993, (261):447.
- [11] Ohba M., Maruono N., Okawa H., Enoki T., Latour J. M. J. Am. Chem. Soc., 1994, (116):11566.
- [12] Ohba M., Fukita N., Okawa H. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1997, 1733.
- [13] Ohba M., Okawa H., Ito T., Ohto A., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 1545.
- [14] Ohba M., Okawa H., Fukita N., Hashimoto, Y. J. Am. Chem. Soc., 1997, (119):1011.
- [15] Lu L., Gerardo M., Crisci G., Niu T. Y. Inorg. Chem., 1997, (36):5140.
- [16] Leonard R., Subramanian S. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1994, 1325.
- [17] Batten S. R., Robson R. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1998, (37):1460.
- [18] 张琳萍 侯红卫 樊耀亭 程凤宏 配位聚合物 无机化学学报, 2000, (16):1-12.
- [19] (a) Fujita, W.; Awaga, K. J. Am. Chem. Soc. 2001, (123): 3601. (b) Hagrman, P. J.; Hagrman, D.; Zubieta, J. Angew. Chem. Int. Ed. 1999, (38): 2638. (c) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, Shin-ichiro. Angew. Chem., Int. Ed. 2004, (43): 2334.

- [20] Ghosh S. K., Ribas J., Bharadwaj P. K., *Crystal growth & design* 2005, (5):623-629.
- [21] Du Miao, Zhang Zhihui, Zhao Xiaojun, *Crystal growth & design* ASAP(DOI: cg049595q).
- [22] Marinescu G., Andruh M., Julve M., Lloret F., Llugar R., Uriel S., Vaissermann J. *Crystal growth & design* 2005, (5):261-267.
- [23] Zhang Xianmin Fang Ruiqin, *Inorg.Chem. ASAP* (DOI: ic050118m).
- [24] Li Gang, Song Yinglin, Hou Hongwei, Li Linke, Fan Yaoting, Zhu Yu, Meng Xiangru, Mi Liwei, *Inorg. Chem.* 2003, (42):913-920.
- [25] Hou Hongwei, Li Gang, Li Linke, Zhu Yu, Meng Xiangru, Fan Yaoting, *Inorg. Chem.* 2003, (42): 428-435.
- [26] Li Gang, Hou Hongwei, Zhu Yu, Meng Xiangru, Mi Liwei, Fan Yaoting *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, (5): 929-932.
- [27] Hou Hongwei, Li Gang, Song Yinglin, Fan Yaoting, Zhu Yu, Zhu Lu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 2325-2332.
- [28] Li Gang, Hou Hongwei, Li Linke, Meng Xiangru, Fan Yaoting, Zhu Yu, *Inorg. Chem.* 2003, (42): 913-920.
- [29] Meng Xiangru, Li Gang, Hou Hongwei, Han Huayun, Fan Yaoting, Zhu Yu, Du Chenxia, *J. Organomet. Chem.* 2003, (689):1218-1229.
- [30] Krishnamohan Sharma C. V., Clearfield A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, (122): 4394.
- [31] (a) Alberti G., Casciola M., Costantino U., Vivani R., *Adv. Mater.*, 1996, (8): 291. Dalrymple S. A., Shimizu G. K. H., *Chem. Eur. J.*, 2002, (8): 3010. (b) Côté A. P., Shimizu G. K. H. *Coord. Chem. Rev.* 2003, (245): 49-64. (c) Dalgarno S. J., Hardie M. J., Makha M., Raston C. L., *Chem. Eur. J.*, 2003, (9): 2834.
- [32] Côté A. P., Shimizu G. K. H., *Chem. Commun.*, 2001, 251. (b) Hoffart D. J., Côté A. P., Shimizu G. K. H. *Inorg. Chem.*, 2003, (42): 8603.
- [33] Holman K. T., Pivovar A. M., Swift J. A., Ward M. D., *Acc. Chem. Res.* 2001, (2): 107.
- [34] Cai J. W., *Coord. Chem. Rev.*, 2004, (248): 1061. (b) Cai J. W., Chen C. H., Feng X. L., Liao C. Z., Chen X. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2370.
- [35] Atwood J. L., Barbour L. J., Hardie M. J., Raston C. L. *Coord. Chem. Rev.*, 2001, (222): 3-32.
- [36] Dalrymple S. A., Shimizu G. K. H. *Chem. Commun.*, 2002, 2224-2225.
- [37] Hoffart D. J., Côté A. P., Shimizu G. K. H. *Inorganic Chemistry*, 2003, (42): 8603-8605.
- [38] (a) 李纲 山西大学博士论文 2003. (b) 孟祥茹 郑州大学博士论文 2004.

第二章 二茂铁双磺酸配位聚合物的合成和晶体结构

金属磺酸基配位化合物具有多种配位模式和多个配位中心, 结构大多具有类似与多孔分子筛, 可作为分子筛替代品被广泛的应用于催化材料和气体吸附材料, 从而受到了广泛中重视, 成为当前配位化学和材料科学研究的一个焦点领域[1]。目前, 国际上对此类配合物研究较多的是苯磺酸、吡啶磺酸、4,5-二羟基-1,3-二苯磺酸, 均三苯甲基磺酸等 [2-4] 和芳香族有机双磺酸配体[5]。研究表明, 此类化合物在晶体工程和气体吸附材料方面具有极其重要的研究价值, 同时也在催化材料和非线性光学材料方面具有巨大潜在研究意义。

需要指出的是, 研究磺酸类和磺酸类配体之所以可以作为合成多孔分子筛补充材料, 制备新型催化和气体吸附材料, 是因为这类材料的共同特征是具备较大的孔隙。一般来说, 联吡啶类和双羧酸类聚合物大多也具备较大的孔隙, 但是由于这类化合物大多配位饱和, 起主要作用的往往是单纯的孔隙, 而不是中心金属离子。再者, 传统的分子筛结构是多孔硅酸盐, 它们在催化和吸附机理上类同于联吡啶类和双羧酸类聚合物。磺酸类配合物之所以可以作为分子筛的补充材料, 这可以从以下两方面考虑: (1) 在结构上, 此类化合物具有多孔结构, 而且不同于联吡啶类和双羧酸类聚合物, 在引入桥联配体后, 不仅具有较大的孔隙, 而且由于磺酸氧配位的多种模式, 还具有微孔结构, 这进一步增大了其选择性。(2) 小分子气体, 如 CO, N₂, NO, 乙烯和乙炔等, 多为 π 配体, 过渡金属的引入, 可以有效提高此类催化反应和对此类化合物吸附的选择性。

本文中, 我们以较复杂的 1,1'-二茂铁双磺酸作为配体, 在有机桥联配体的存在下, 于过渡金属自组装构筑了六个结构新颖的配位聚合物, 并表征了聚合物 2 和 6 的非线性光学行为。

1. 实验部分

1.1 试剂及测试仪器

1.1.1 试剂:

常用试剂从商业渠道购买, 均为分析纯品。

配体 1, 1'-二茂铁双磺酸及其钠盐均参照文献制备[6]。

有机桥联配体 1,4-双(1-苯并咪唑)丁烷(1,1'-(1,4-butanediyl)bis-1*H*-benzimidazole, **bbbm**)和配体对二(1,2,4-三氮唑甲基)苯 (1,4-bis(triazol-1-ylmethyl)benzene) 参照文献制备[7]。其它的有机桥联配体: 4,4'-联吡啶(4,4'-bipyridine, **bpy**), 4,4'-三亚甲基-双吡啶(4,4'-trimethylene-dipyridine, **bbp**) 均从 Aldrich 公司购买。

1.1.2 测试仪器:

红外光谱在 Nicolet NEXUS 470-FTIR 光谱仪上, 用 KBr 压片在 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内摄谱. UV/VIS 光谱采用 HP 8453 分光光度计. 元素分析采用意大利 MOD 1106 元素分析仪测定. ^1H NMR 采用 Bruker DPX 400 超导核磁仪测定.

1.2 晶体结构的测定:

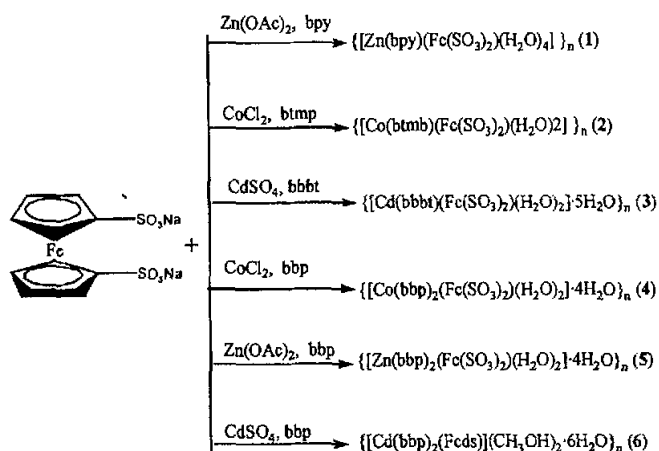
配合物 1~6 的晶体学参数见表 1. 选用大小适当的单晶样品, 在 Rigaku RAXIS-IV 面探仪上, 采用经石墨单色器单色化的 Mo-K α 射线($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) 进行 X 射线测量. 各衍射数据在 293(2)K 下收集. 晶体结构采用直接法解出, 并且用傅立叶技术扩展, 按各向异性进行修正. 最后采用全矩阵最小二乘法, 依据可观察的衍射数据和可变参数进行校正. 所有数据经 L_p 因子校正.

用直接法得到的全部非氢原子坐标, 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到, 结构参数由全矩阵最小二乘法优化, 氢原子采用各项同性热参数外, 其它原子均采用各向异性热参数法. 所有的计算均使用 SHELX-97 程序[8]. 重要的键长和键角参数参见表 2.

1.3 三阶非线性光学性质的测定:

样品的 DMF 溶液置于 1 mm 的石英比色皿中, 一束线性激光 ($\lambda = 532\text{ nm}$) 透过一个 25 cm 焦距的凸透镜聚焦后照射在样品上. 激光脉冲由一个带 Q 开关的 Nd:YAG 倍频激光器产生, 脉冲宽度是 7ns, 焦点处光斑半径为 $(3.0 \pm 0.5)\text{ }\mu\text{m}$, 入射和透射光脉冲能量由 RJP 735 型双探头能量计测量, 通过 IEEE 界面连接到计算机上同时测量[9].

1.4 聚合物 1-6 的合成:



1.4.1 配位聚合物 $\{[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{Fc}(\text{SO}_3)_2)(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ (1) 的合成

把 $\text{Fc}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ (33.4mg, 0.1mmol) 和 4,4'-联吡啶 (15.6mg, 0.1mmol) 的甲醇溶液 (10mL) 缓慢滴加入 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (23.6 mg, 0.1mmol) 的溶液 (4mL), 然后把得到的浅黄色混合溶液置于暗处, 几天后发现红色单晶生成, 该晶体在空气中不稳定, 易变形. 产率: 61%.

元素分析的测定值为: C, 37.47; H, 3.70%, 按 $C_{20}H_{24}FeN_2O_{10}S_2Zn$ 计算的理论值为: C, 37.63; H, 3.76%.

1.4.2 配位聚合物 $\{[Co(btmb)(Fc(SO_3)_2)(H_2O)_2]\}_n$ (2) 的合成

把 $Fc(SO_3Na)_2$ (33.4mg, 0.1mmol) 和对二(1,2,4-三氮唑甲基)苯(24.2mg, 0.1mmol)的甲醇溶液(10mL)缓慢滴加入 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (23.8mg, 0.1mmol)的溶液(4mL), 然后把得到的浅黄色混合溶液置于暗处, 几天后发现红色单晶生成, 该晶体在空气中不稳定, 易变形. 产率: 47%. 元素分析的测定值为: C, 37.47; H, 3.70%, 按 $C_{36}H_{44}CoFeN_{12}O_{10}S_2$ 计算的理论值为: C, 37.63; H, 3.76%.

1.4.3 配位聚合物 $\{[Cd(bbbt)(Fc(SO_3)_2)(H_2O)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ (3) 的合成

先把 $Fc(SO_3Na)_2$ (33.4mg, 0.1mmol)的甲醇溶液 4 mL 滴加入 $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ (26.6 mg, 0.10 mmol)的 4 ml 水溶液中, 再向此混合液中滴加 1,4-二-(1-H-苯并三氮唑基)丁烷(28.0 mg, 0.10mmol)的 5 mL 甲醇溶液, 然后搅拌均匀, 过滤出现的少量沉淀, 滤液置于暗处. 一周后, 有红色单晶生成, 产物的晶体在空气中稳定. 产率: 57%. 元素分析测定值为 C, 38.47; N, 6.33%, 按 $C_{28}H_{40}CdFeN_4O_{13}S_2$ 计算为 C, 38.49; H, 3.33; N, 6.41 %.

1.4.4 配位聚合物 $\{[Co(bbp)_2(Fc(SO_3)_2)(H_2O)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (4) 的合成

先把 $Fc(SO_3Na)_2$ (33.4mg, 0.1mmol)的甲醇溶液 4 mL 滴加入 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (23.8mg, 0.1mmol)的 4 mL 甲醇液中, 再向此混合液中滴加 bbp (19.6 mg, 0.10mmol) 的 6 mL 甲醇溶液, 搅拌均匀后, 过滤出现的沉淀, 滤液置于暗处. 数日后, 有红色单晶生成. 产率: 42%. 元素分析测定值为 C, 46.37; N, 6.02%, 按 $C_{36}H_{48}CoFeN_4O_{12}S_2$ 计算为 C, 46.63; N, 6.17 %.

1.4.5 配位聚合物 $\{[Zn(bbp)_2(Fc(SO_3)_2)(H_2O)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (5) 的合成

先把 $Fc(SO_3Na)_2$ (33.4mg, 0.1mmol) 的甲醇溶液 (4 mL) 滴加入 $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ (11.8 mg, 0.05 mmol)的甲醇(4 mL)溶液中, 再向此混合液中滴加 bbp (19.6 mg, 0.10 mmol)的甲醇(5 mL)溶液, 搅拌后, 过滤出现的沉淀, 滤液置于暗处. 三日后, 有红色单晶生成. 产率: 58%. 元素分析测定值为 C, 47.09; N, 6.04%, 按 $C_{36}H_{48}FeN_4O_{12}S_2Zn$ 的计算为 C, 47.26; N, 6.13%.

1.4.6 配位聚合物 $\{[Cd(bbp)_2(Fcds)] \cdot (CH_3OH)_2 \cdot 6H_2O\}_n$ (6) 的合成

先把 $Fc(SO_3Na)_2$ (33.4mg, 0.1mmol) 的甲醇溶液 (4 mL) 滴加入 $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ (26.6 mg, 0.10 mmol)的水(4 mL)溶液中, 再向此混合液中滴加 bbp (19.6 mg, 0.10mmol)的甲醇(5 mL)溶液, 搅拌后, 过滤出现的沉淀, 滤液置于暗处. 三日后, 有红色单晶生成. 产率: 58%. 元素分析测定值为 C, 44.27; N, 5.54%, 按 $C_{38}H_{56}CdFeN_4O_{14}S_2$ 的计算为 C, 44.49; N, 5.46 %.

2. 结果讨论:

2.1 化合物 1~6 晶体结构:

表 1 二茂铁磺酸配位聚合物 1-6 的晶体学参数

Complex	1	2	3
formula	$C_{20}H_{24}FeN_2O_{10}S_2Zn$	$C_{36}H_{44}CoFeN_{12}O_{10}S_2$	$C_{28}H_{40}CdFeN_4O_{13}S_2$
fw	637.75	983.73	873.01
crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
crystal size (mm)	0.20x0.18x0.15	0.20x0.18x0.16	0.20x0.18x0.17
space group	C2/c	P2(1)/c	P2(1)/n
a (Å)	17.855(4)	13.240(3)	12.604(3)
b (Å)	12.213(2)	19.339(4)	13.509(3)
c (Å)	13.351(3)	8.7760(18)	20.867(4)
α (°)	90	90	90
β (°)	121.27(3)	107.90(3)	100.26(3)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	2488.4(9)	2138.4(7)	3496.1(12)
Dc (Mg m ⁻³)	1.772	1.528	1.659
Z	4	2	4
μ (mm ⁻¹)	1.702	0.895	1.211
No. of reflens e	4584	5610	8914
data/restraints/paramet ers	2461 / 0 / 182	3306 / 2 / 293	5253 / 0 / 464
R	0.0584	0.0707	0.0500
R _w	0.1222	0.2007	0.1219
GOF on F ²	1.119	1.081	1.059
$\Delta\rho_{\min}$ and $\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	-0.569 and 0.551	-0.550 and 0.661	-0.566 and 0.756
Complex	4	5	6
formula	$C_{36}H_{48}CoFeN_4O_{12}S_2$	$C_{36}H_{48}FeN_4O_{12}S_2Zn$	$C_{38}H_{56}CdFeN_4O_{14}S_2$
fw	907.68	914.12	1025.24
crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic

crystal size (mm)	0.20x0.18x0.12	0.20x0.16x0.16	0.20x0.18x0.16
space group	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a (Å)	9.5100(19)	9.5045(19)	11.257(2)
b (Å)	9.977(2)	10.008(2)	11.830(2)
c (Å)	11.716(2)	11.740(2)	10.914(2)
α (°)	96.33(3)	96.51(3)	111.80(3)
β (°)	107.86(3)	107.80(3)	107.36(3)
γ (°)	102.96(3)	103.03(3)	110.67(3)
V (Å ³)	1011.7(3)	1015.7(3)	1097.7(4)
Dc (Mg m ⁻³)	1.490	1.494	1.551
Z	1	1	1
μ (mm ⁻¹)	0.937	1.115	0.978
No. of reflens e	2892	2987	3425
data/restraints/paramet ers	2892 / 1 / 281	2987 / 1 / 273	3425 / 0 / 275
R	0.0600	0.0553	0.0567
R _w	0.1545	0.1550	0.1564
GOF on F ²	1.043	1.084	1.094
$\Delta\rho_{\min}$ and $\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	-0.563 and 0.643	-0.549 and 0.619	-1.130 and 0.839

表 2 二茂铁磺酸配位聚合物 1~6 的重要的键长 (Å) 和键角 (deg)

Polymer 1					
Zn(1)-O(4)	2.083(3)	Zn(1)-O(4)#2	2.083(3)	Zn(1)-O(5)	2.138(3)
Zn(1)-O(5)#2	2.138(3)	Zn(1)-N(1)#2	2.162(3)	Zn(1)-N(1)	2.162(3)
O(4)-Zn(1)-O(4)#2	91.10(16)	O(4)-Zn(1)-O(5)	90.64(13)	O(4)#2-Zn(1)-O(5)	85.96(13)
O(4)-Zn(1)-O(5)#2	85.96(13)	O(4)#2-Zn(1)-O(5)#2	90.64(13)	O(5)-Zn(1)-O(5)#2	175.15(18)
O(4)-Zn(1)-N(1)#2	176.85(12)	O(4)#2-Zn(1)-N(1)#2	91.53(12)	O(5)-Zn(1)-N(1)#2	91.27(12)
O(5)-Zn(1)-N(1)	92.28(13)	O(5)#2-Zn(1)-N(1)	91.27(12)	N(1)#2-Zn(1)-N(1)	85.88(17)
O(5)#2-Zn(1)-N(1)#2	92.28(13)	O(4)-Zn(1)-N(1)	91.53(12)	O(4)#2-Zn(1)-N(1)	176.85(12)
Polymer 2					
Co(1)-O(4)#2	2.090(4)	Co(1)-O(4)	2.090(4)	Co(1)-N(1)	2.153(4)
Co(1)-N(1)#2	2.153(5)	Co(1)-N(6)#3	2.177(4)	Co(1)-N(6)#4	2.177(4)
O(4)#2-Co(1)-O(4)	180.000(1)	O(4)#2-Co(1)-N(1)	91.03(19)	O(4)-Co(1)-N(1)	88.97(19)

O(4)#2-Co(1)-N(1)#2	88.97(19)	O(4)-Co(1)-N(1)#2	91.03(19)	N(1)-Co(1)-N(1)#2	180.000(1)
O(4)#2-Co(1)-N(6)#3	91.42(18)	O(4)-Co(1)-N(6)#3	88.58(18)	N(1)-Co(1)-N(6)#3	86.72(18)
N(1)#2-Co(1)-N(6)#3	93.28(18)	O(4)#2-Co(1)-N(6)#4	88.58(18)	O(4)-Co(1)-N(6)#4	91.42(18)
N(1)-Co(1)-N(6)#4	93.28(18)	N(1)#2-Co(1)-N(6)#4	86.72(18)	N(6)#3-Co(1)-N(6)#4	180.0
Polymer 3					
Cd(1)-N(1)	2.256(4)	Cd(1)-N(4)#1	2.256(4)	Cd(1)-O(9)	2.338(5)
Cd(1)-O(8)	2.350(5)	Cd(1)-O(7)	2.353(6)	Cd(1)-O(10)	2.358(5)
N(1)-Cd(1)-N(4)#1	177.90(17)	N(1)-Cd(1)-O(9)	92.26(17)	N(4)#1-Cd(1)-O(9)	89.65(17)
N(1)-Cd(1)-O(8)	91.96(18)	N(4)#1-Cd(1)-O(8)	88.91(19)	O(9)-Cd(1)-O(8)	89.8(2)
N(1)-Cd(1)-O(7)	89.29(19)	N(4)#1-Cd(1)-O(7)	88.83(19)	O(9)-Cd(1)-O(7)	177.3(3)
O(8)-Cd(1)-O(7)	88.0(3)	N(1)-Cd(1)-O(10)	90.83(18)	N(4)#1-Cd(1)-O(10)	88.41(18)
O(9)-Cd(1)-O(10)	87.0(2)	O(8)-Cd(1)-O(10)	175.79(19)	O(7)-Cd(1)-O(10)	95.2(2)
Polymer 4					
Co(1)-O(4)	2.069(4)	Co(1)-O(4)#1	2.069(4)	Co(1)-N(1)	2.205(4)
Co(1)-N(1)#1	2.205(4)	Co(1)-N(2)#2	2.218(4)	Co(1)-N(2)#3	2.218(4)
O(4)-Co(1)-O(4)#1	180.0(3)	O(4)-Co(1)-N(1)	88.38(17)	O(4)#1-Co(1)-N(1)	91.62(17)
O(4)-Co(1)-N(1)#1	91.62(17)	O(4)#1-Co(1)-N(1)#1	88.38(17)	N(1)-Co(1)-N(1)#1	180.000(2)
O(4)-Co(1)-N(2)#2	90.69(16)	O(4)#1-Co(1)-N(2)#2	89.31(16)	N(1)-Co(1)-N(2)#2	93.69(15)
N(1)#1-Co(1)-N(2)#2	86.31(15)	O(4)-Co(1)-N(2)#3	89.31(16)	O(4)#1-Co(1)-N(2)#3	90.69(16)
N(1)-Co(1)-N(2)#3	86.31(15)	N(1)#1-Co(1)-N(2)#3	93.69(15)	N(2)#2-Co(1)-N(2)#3	180.00(8)
Polymer 5					
Zn(1)-O(4)#1	2.118(3)	Zn(1)-O(4)	2.118(3)	Zn(1)-N(1)#1	2.212(4)
Zn(1)-N(1)	2.212(4)	Zn(1)-N(2)#2	2.223(4)	Zn(1)-N(2)#3	2.223(4)
O(4)#1-Zn(1)-O(4)	180.000(1)	O(4)#1-Zn(1)-N(1)#1	91.37(14)	O(4)-Zn(1)-N(1)#1	88.63(15)
O(4)#1-Zn(1)-N(1)	88.63(14)	O(4)-Zn(1)-N(1)	91.37(14)	N(1)#1-Zn(1)-N(1)	180.000(1)
O(4)#1-Zn(1)-N(2)#2	90.35(14)	O(4)-Zn(1)-N(2)#2	89.65(14)	N(1)#1-Zn(1)-N(2)#2	86.69(14)
N(1)-Zn(1)-N(2)#2	93.31(14)	O(4)#1-Zn(1)-N(2)#3	89.65(14)	O(4)-Zn(1)-N(2)#3	90.35(14)
N(1)#1-Zn(1)-N(2)#3	93.31(14)	N(1)-Zn(1)-N(2)#3	86.69(14)	N(2)#2-Zn(1)-N(2)#3	180.000(1)
Polymer 6					
Cd(1)-N(1)	2.351(4)	Cd(1)-N(4)#1	2.351(4)	Cd(1)-N(2)#2	2.357(4)
Cd(1)-N(2)#3	2.357(4)	Cd(1)-O(1)#1	2.361(4)	Cd(1)-O(1)	2.361(4)
N(1)-Cd(1)-N(1)#1	180.0(3)	N(1)-Cd(1)-N(2)#2	94.37(15)	N(1)#1-Cd(1)-N(2)#2	85.63(15)
N(1)-Cd(1)-N(2)#3	85.63(15)	N(1)#1-Cd(1)-N(2)#3	94.37(15)	N(2)#2-Cd(1)-N(2)#3	180.000(1)
N(1)-Cd(1)-O(1)#1	92.64(15)	N(1)#1-Cd(1)-O(1)#1	87.36(15)	N(2)#2-Cd(1)-O(1)#1	86.86(15)
N(2)#3-Cd(1)-O(1)#1	93.14(15)	N(1)-Cd(1)-O(1)	87.36(15)	N(1)#1-Cd(1)-O(1)	92.64(15)
N(2)#2-Cd(1)-O(1)	93.14(15)	N(2)#3-Cd(1)-O(1)	86.86(15)	O(1)#1-Cd(1)-O(1)	180.000(1)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms; For 1: #1 -x, -y + 1, -z #2 -x + 1, -y + 1, -z #3 -x + 1, -y + 1, -z + 1. For 2 and 3: #1 x, y - 1, z - 1 #2 x, y + 1, z + 1. For 4: #1 x, y + 1, z #2 x, y - 1, z. For 5: #1 -x, y - 1/2, -z + 1/2 #2 -x, y + 1/2, -z + 1/2. For 6: #1 -x, y - 1/2, -z + 1/2 #2 -x, y + 1/2, -z + 1/2.

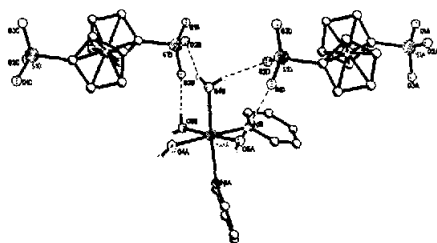
2.1.1 聚合物 $\{[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{Fc}(\text{SO}_3)_2)(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ (1) 的晶体结构:

图 (1) 聚合物 1 的结构单元图 (略去氢原子)

磺酸类有机配体是弱的路易斯酸, 极易形成氢键. 我们在图 1 中可以看到, 在这翱翔的大鹏状的结构单元中, 中心锌原子处于四个溶剂水分子和分别来自两个不同的桥联配体 4, 4'-bpy 上的氮原子构成的不规则的八面体中心. 其中两个氮原子分别处于中心锌原子两侧, 它们与中心原子的距离相等, 都为 2.162 Å, 夹角为 85.87°. 同时, 由于受到二茂铁磺酸与配位水分子所形成的分子间氢键的影响, 其它的四个水分子与中心锌原子的距离却不相等, 分别为 2.084 和 2.138 Å, 夹角为 90.63 和 91.15°, 接近于直角, 这可能是由于二茂铁基团较大的位阻造成的. 配体与溶剂水分子所形成氢键较强, 距离处于 1.947 和 2.205 Å 之间, 这可以同先前报道的有机芳香性磺酸的聚合物的文献[10].

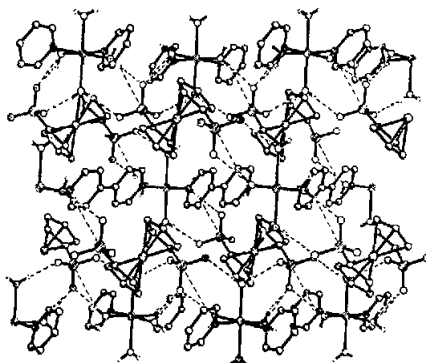


图 (2) 聚合物 1 的固体堆积图 (略去氢原子)

刚性桥联配体 4, 4'-联吡啶与过渡金属配位能力很强, 在固体堆积图 2 中, 可以看到沿 *b* 轴方向, 桥联配体与中心锌原子形成一维锯齿状无限长链. 填充在相邻两链之间的二茂铁磺酸根互相平行, 磺酸根上的三个氧同时与两条链上的不同的配位水分子上的氢原子形成了氢键, 自组装形成了一个复杂的一维-三维复合结构.

2.1.2 聚合物 $\{[\text{Co}(\text{btmb})(\text{Fc}(\text{SO}_3)_2)(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (2) 的晶体结构:

六配位的中心钴原子与四个对二(1, 2, 4-三氮唑甲基)苯和两个溶剂水分子配位, 由于来自四个不同的 btmb 上的氮原子同处于一个平面, 并且与中心钴原子形成配位键距离几乎相等, 分别为 2.153(5) 和 2.177(4) Å, 两个氧原子与中心钴原子形成配位键距离也相等,

为 2.090(4) Å, 这样锌处于一个稍为压扁的八面体中心. 配体 btmb 不同于刚性配体 4,4'-bpy, 相邻两个相互扭曲, 形成王冠形绞合结构. 同时, 由于配体 btmb 的结构较大, 这种绞合结构可以形成较大的孔隙.

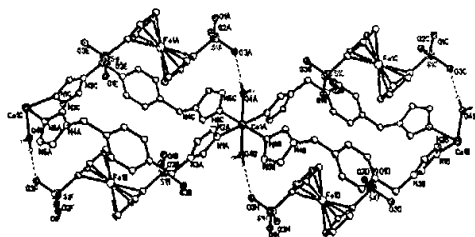


图 (3) 聚合物 2 的晶体结构图 (略去氢原子)

聚合物 2 的多孔结构还可以清楚地从图 4 中看到. 在固体堆积图中, 我们可以看到, 相对两链互相平行, 二茂铁双磺酸根处于两个由 btmb 弯曲形成环的中央位置. 通过磺酸根上的氧, 分别与相邻两链上不同的配位水分子形成氢键, 键长处于 1.873 和 2.279 Å 之间. 由于双磺酸配体特殊的识别作用, 使得聚合物 2 形成了一个三明治形的二维聚合物.

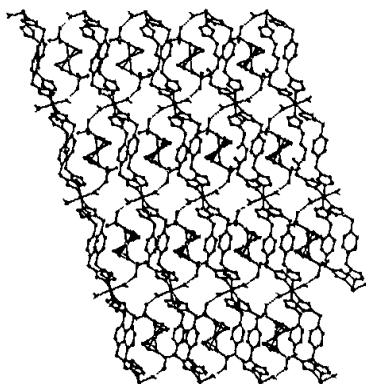


图 (4) 聚合物 2 的固体堆积图

2.1.3 聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{bbbt})(\text{Fc}(\text{SO}_3)_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) 的晶体结构:

如图 5 所示, Cd(II) 的空间几何构型为一个滑翔的飞机状, 桥联配体在机身, 与中心离子形成聚合物, 二茂铁磺酸根在机翼位置, 通过氢键与“机身”相连. 也就是说, 中心 Cd(II) 处于由两个桥联配体丁烷苯并三氮唑和四个溶剂水所构成的八面体中心位置, 二茂铁磺酸者通过氢键与配位水分子相互作用, 形成一个以为一维-三维混合聚合物. 在它的固体堆积结构中 (图 6), 我们可以看到, 存在着不同的孔洞, 也就是说, 可以使得大小不同的分子通过, 这就增加了这个分子在催化和吸附过程中的选择性和活性, 为研制先进材料提供极大的可能性, 我们相信, 随着研究的进一步深入, 此类化合物一定会得到极大的应

用.

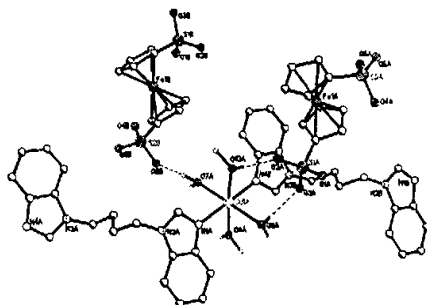


图 (5) 聚合物 3 的晶体结构图 (略去氢原子)

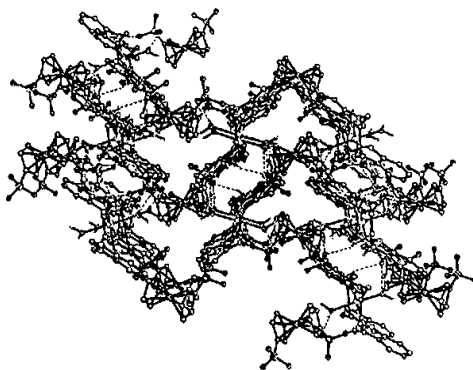


图 (6) 聚合物 3 的固体堆积图

2.1.4 聚合物 $\{[\text{Co}(\text{bbp})_2(\text{Fc}(\text{SO}_3)_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) 的晶体结构:

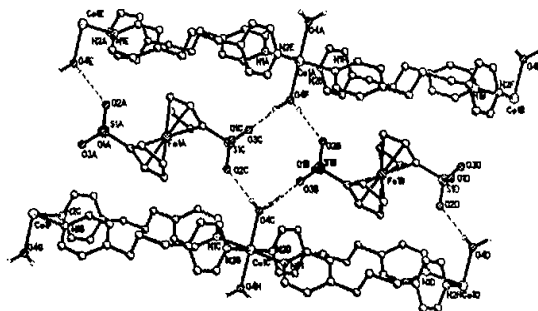


图 (7) 聚合物 4 的晶体结构图 (略去氢原子)

众所周知, 柔性配体丙烷吡啶经常被应用于复杂的晶体构造中, 来构筑多维结构和较大环形空腔. 在此, 我们利用二茂铁双磺酸根特殊的分子识别, 在丙烷吡啶的参与下, 与过渡金属钴自组装成为一个大孔洞结构的聚合物 (固体堆积图如下). 在它的结构基元中, 我们可以清晰的看到, 中心钴处在一个由四个氮原子和两个氧原子组成的八面体中心, 由于受到氢键作用的大小不一, 氮原子与中心钴原子的键长并不完全相等, 而是略有差别, 一

个为 2.218(4) Å, 另一个为 2.205(4) Å, 而氧与与中心钴原子的键长却完全相等, 为 2.069(4) Å. 这样的话, 钴原子所处的这个八面体是个略微压扁的八面体. 同上面聚合物一样, 二茂铁磺酸根填充在双联中心, 以每个磺酸根上一个氧分别与相邻两链上配位水分子形成强的氢键, 键长处于 1.837 和 2.226 Å 之间. 相对两链互相绞合, 沿 *a* 轴方向无限生长. 二茂铁磺酸根及相对的桥联配体丙烷吡啶相互平行, 使得晶体生长长程有序, 空腔中无溶剂分子, 而且, 从固体堆积图的 (001) 面来看, 此聚合物沿 *b* 轴方向, 有多个较大的空洞. 因此, 可以断定, 此化合物可能具有较大的应用价值.

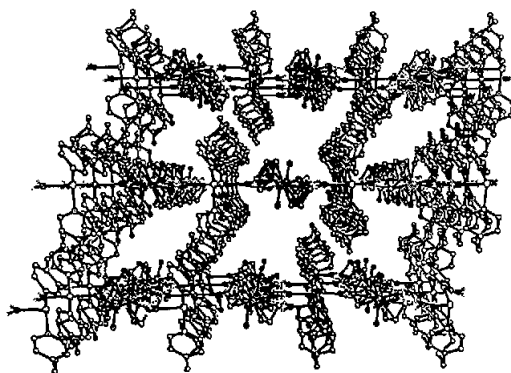


图 (8) 聚合物 4 的固体堆积图

2.1.5 聚合物 $\{[\text{Zn}(\text{bbp})_2(\text{Fc}(\text{SO}_3)_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5) 的晶体结构:

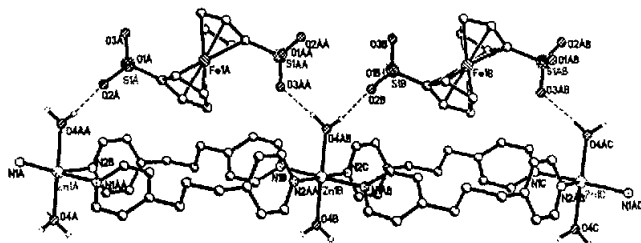


图 (9) 聚合物 5 的晶体结构图 (略去氢原子)

由于所有配体相同, 中心金属离子均为六配位, 聚合物 5 的晶体结构类同于聚合物 4 的晶体结构. 在这个单晶结构中, 二茂铁双磺酸根的分子识别和丙烷吡啶的参与, 对于其成为一个大孔洞结构有很大帮助 (固体堆积图如下). 在它的结构基元中, 我们可以清晰的看到, 中心锌原子处在一个由四个氮原子和两个氧原子组成的八面体中心. 由于受到氢键作用的大小不一, 氮原子与中心锌原子的键长并不完全相等, 而是略有差别, 一个为 2.212(4) Å, 另一个为 2.223(4) Å, 而氧与与中心锌原子的键长却完全相等, 为 2.118(3) Å. 这样的话, 由于中心锌原子半径较小, 它与氮和氧所形成的键长几乎相等, 同时, 二面角 $\text{O}(4)\text{---}\text{Zn}(1)\text{---}\text{O}(4)$ 180.000(1)°, 所以的这个八面体是个规则的八面体. 同上面聚合物一样, 二茂铁磺酸根填充在双联中心, 像王冠上的顶戴. 每个磺酸根上一个氧分别与相邻两

链上配位水分子形成强的氢键, 键长处于 1.837 和 2.226 Å 之间. 相对两链互相绞合, 沿 *a* 轴方向无限生长. 二茂铁磺酸根及相对的桥联配体丙烷吡啶相互平行, 使得晶体生长长程有序, 空腔中无溶剂分子, 而且, 从固体堆积图的 (0 0 1) 面来看, 此聚合物沿 *b* 轴方向, 有多个较大的空洞, 因此, 可以断定, 此化合物可能具有较大的应用价值.

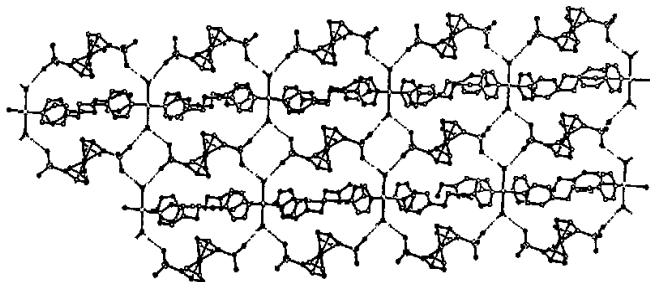
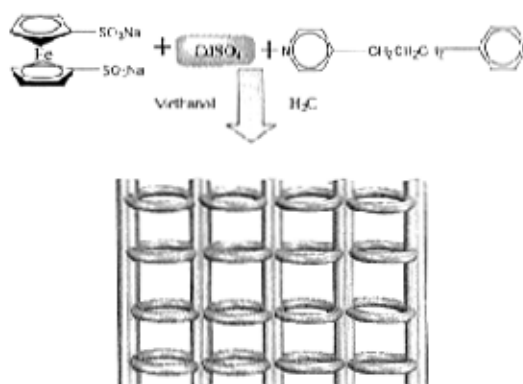
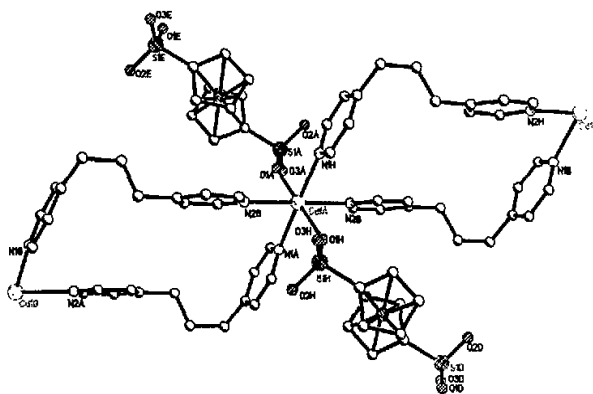


图 (10) 聚合物 5 的固体堆积图

2.1.6 聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{bbp})_2(\text{Fcds})] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (6) 的晶体结构:

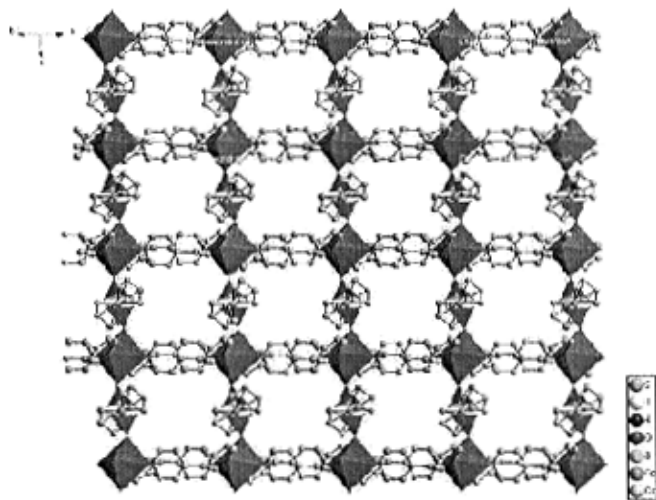


Scheme 1 $\{[\text{Cd}(\text{bbp})_2(\text{Fcds})] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$



图(11) 聚合物6的结构单元图(略去氢原子)

正如图 11 中所示, 聚合物的单元结构像一个绽开的花瓣, 非常漂亮. 中心 Cd(II)离子处于拉伸的八面体[CdN₄O₂]环境中, 这个环境分别有来自于丙烷吡啶基团的四个氮原子和来自于不同磺酸根的两个单齿氧给体. 在这个结构单元中, Cd-N 键长处于 2.351(4) 和 2.357(4)Å 之间, 而两个 Cd-O 距离相等, 为 3.361(4) Å. 环绕着中心 Cd(II)离子的四个氮原子共平面. 在这个结构单元中, 主要的键角有 O1-Cd-O1a 180°, N1-Cd1-N2 94.37(15)° 和 N1-Cd1-N2a 85.63(15)°.



图(12) 从(1 0 0)面俯瞰的固体堆积图

聚合物 6 的二维纳米多孔网状结构可用下图描述, 这种结构基于[Cd(bbp)₂(SO₃FcSO₃)] (Fc=ferrocene)构筑块. 在图中, 这些纳米空洞可以很清晰的被识别出来. 在图中, 铬原子处于由四个氮原子和两个氧原子构成的八面体中心, 硫原子出于其自身和相连的三个氧原子构成的四面体的顶点位置, 也就是说, 磺酸根形成了一个较为规则的四面体. 相邻的两个 Cd(II)离子被桥联配体丙烷吡啶连接起来, 形成了一条双股铰链结构, 在结构单元图中, 我们故意多画上两个铬原子就是为了更清楚了解这种结构. 这条链沿 *b* 轴方向无限延伸. 在链中, 丙烷吡啶以其特有的柔性采取了一种反式扭曲构象, 处于对面位置的两个芳香环相互平行. 这条链上, 相邻的两个 Cd...Cd 距离为 8.388 Å. 另外, 配体二茂铁双磺酸的作用又形成了一条无限延伸的长链, 其中相邻的两个 Cd...Cd 距离为 11.072Å. 这两条链相互交织, 构成二维网状结构. 在这个结构中, 存在着许多有相邻的被配体二茂铁双磺酸桥联和相邻的被丙烷吡啶桥联的四个铬原子构成的格子(11.830×11.072Å²).这种结构可以被示意图清楚展现出来. 在这里, 我们必须强调, 这是第一个由二茂铁双磺酸制备的复杂的具有纳米空穴结构的聚合物.

2.2 三阶非线性光学性能:

配位聚合物 $\{[\text{Co}(\text{btmb})(\text{Fc}(\text{SO}_3)_2)(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ (2) 和 $\{[\text{Cd}(\text{bbp})_2(\text{Fc}(\text{SO}_3)_2)] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (6) 的三阶非线性光学性能是在 DMF 溶液中, 采用 Z-扫描技术测定的, 样品的测试浓度及其它的测试结果见表 3。

在开孔条件下, 测试了非线性吸收, 非线性吸收系数 α_2 可用积分方程 (1)[11]:

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

其中

$$q(Z) = \int_0^L \int_0^{\omega_0} \alpha_2 \frac{I_0}{1+(Z/Z_0)^2} e^{[-2(r/\omega_0)^2 - (t/t_0)^2]} \frac{1-e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} r dr dt \quad (2)$$

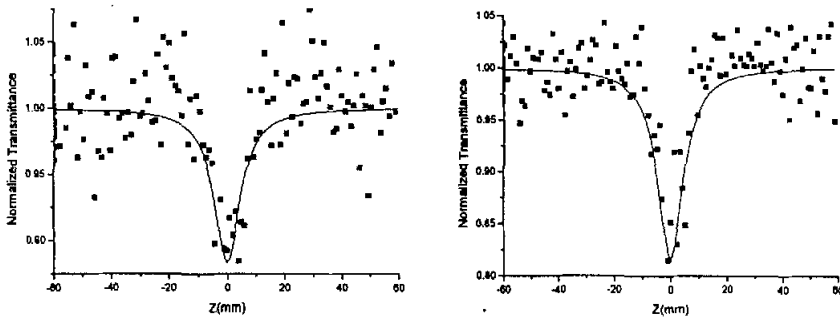
拟合 $S=1$ 的 Z-扫描实验曲线得到。这里, Z 为样品距焦点的距离, α_0 为样品的线性吸收系数, L 为样品池的厚度, I_0 为激光的功率密度, $Z_0 = \pi\alpha_0^2/\lambda$, ω_0 为光斑半径, λ 为激光的波长, t_0 代表脉冲宽度。

在闭孔条件下, 测试了样品的非线性折射效应, 非线性折射系数可由公式 (3) 计算得到

$$n_2 = \frac{\lambda\alpha_0}{0.812\pi I(1-e^{-\alpha_0 L})} \Delta T_{V-P} \quad (3)$$

其中 ΔT_{V-P} 表示归一化透过率曲线的峰值与谷值之差, I 表示入射激光在焦点位置的轴上功率密度 ($4.2 \times 10^{12} \text{ W/m}^2$), α_0 表示样品的线性吸收系数, L 是样品池的厚度 (1 mm), λ 是入射激光波长 (532 nm)。

图 13 和 14 分别为配合物 2 和 6 的非线性吸收曲线。从图 13 可以发现, 2 的归一化散射值在聚焦点处降到了 88%。在图 14 上, 6 的归一化散射值在聚焦点处降到了 82%。从它们的非线性吸收曲线可发现, 这些配合物的非线性吸收并不是很强。



图(13) 聚合物 2 的 NLO 吸收

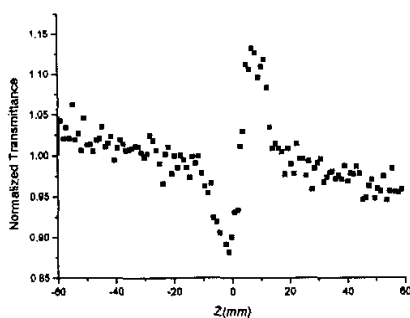
图(14) 聚合物 6 的 NLO 吸收

从非线性折射图 15 和 16 可以发现, 2 和 6 都呈自散焦效应.

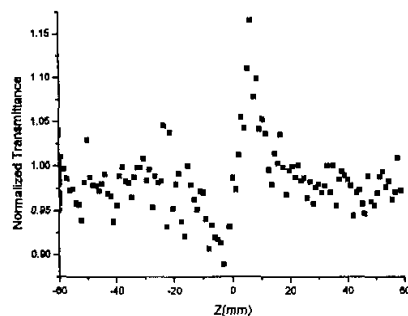
三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$ 可按公式(4)计算:

$$|\chi^{(3)}| = \sqrt{\left| \frac{9 \times 10^8 \varepsilon_0 n_0^2 c^2}{2\nu} \alpha_2 \right|^2 + \left| \frac{cn_0^2}{80\pi} n_2 \right|^2} \quad (4)$$

其中, ε_0 为真空介电常数, c 为光速. 按照 α_2 和 n_2 值计算的 $\chi^{(3)}$ 值分别为 2: 1.75×10^{-12} esu, 6: 2.60×10^{-12} esu.



图(15) 聚合物 2 的 NLO 折射 (自散焦)



图(16) 聚合物 6 的 NLO 折射 (自散焦)

参考文献:

- [1] Dalrymple S. A., Shimizu G. K. H., Chem. Eur. J., 2002, (8): 3010. (b) Côté A. P., Shimizu G. K. H. Coord. Chem. Rev. 2003, (245): 49-64. (c) Dalgarno S. J., Hardie M. J., Makha M., Raston C. L., Chem. Eur. J., 2003, (9): 2834.
- [2] (a) Côté A. P., Shimizu G. K. H., Chem. Commun., 2001, 251. (b) Hoffart D. J., Côté A. P., Shimizu G. K. H. Inorg. Chem., 2003, (42): 8603. (b) Hoffart D. J., Côté A. P., Shimizu G. K. H. Inorganic Chemistry, 2003, (42): 8603-8605. (c) Dalrymple S. A., Shimizu G. K. H. Chem. Commun., 2002, 2224-2225.
- [3] Holman K. T., Pivovar A. M., Swift J. A., Ward M. D., Acc. Chem. Res. 2001, (2): 107.
- [4] Atwood J. L., Barbour L. J., Hardie M. J., Raston C. L. Coord. Chem. Rev., 2001, (222): 3-32.
- [5] Cai J. W., Coord. Chem. Rev., 2004, (248): 1061. (b) Cai J. W., Chen C. H., Feng X. L., Liao C. Z., Chen X. M. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, 2370.
- [6] Knox G. R., Pauson P. L. J. Chem. Soc. 1958, (12): 692-696.

- [7] Meng, X. R.; Song, Y. L.; Hou, H. W.; Fan, Y. T.; Li, G. Zhu, Y., *Inorg. Chem.* 2003, (42): 1306.
- [8] Sheldrick, G. M. SHELX-97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [9] (a) H. W. Hou, X. Q. Xin, J. Liu, M. Q. Chen and S. Shi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1994, 3211-3214. (b) M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quant. Electron.* 1990, (26): 760-769.
- [10] (a) Cai Jiwen, Chen Caihong, Feng Xiaohong, Liao Chenghhu, Chen Xiaohing, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2370-2375. (b) Cai Jiwen, Chen Caihong, Liao Chenghhu, Yao Junhua, Hu Xiaopeng, Chen Xiaoming, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1137-1142. (c) Zhou Jinsen, Cai Jiwen, Wang Li, Ng Seikweng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2004, 1493-1497.
- [11] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quant. Electron.* 1990, (26): 760-769.

第三章 二茂铁双琥珀酸配合物的合成和性能研究

由于二茂铁及其衍生物的独特结构和巨大的应用价值, 如何把二茂铁引入到其它的分子体系中, 从而能够得到一些新型的含二茂铁基的化合物是当前人们研究的一个焦点领域[1-6]。众所周知, 二茂铁羧酸衍生物是一类有效的构筑块, 具有多种配位模式, 并能与大多数过渡金属离子和稀土金属离子作用。人们对二茂铁单甲酸及其钠盐以及二茂铁双甲酸作为配体的研究相对较多, 但是已经报道的大多数含二茂铁单甲酰基配合物都为简单的配位化合物, 如单核、双核、三核以及六核配合物[7-20], 配位聚合物为数不多。二茂铁双甲酰基的配合物也大多为多核体系, 含二茂铁双甲酰基的配位聚合物也并不多。另外, 还需要强调的是, 即使在这些报道的化合物中, 有晶体数据的化合物也很少, 尤其是二茂铁基配位聚合物的晶体数据更少, 大多是采用元素分析、红外、核磁数据等对化合物加以表征。到目前为止, 设计及制备的含二茂铁基的配位聚合物还十分有限, 还需要合成更多的二茂铁基配位聚合物, 进一步研究它们的性能及可能的应用, 深入揭示构效关系。

我们希望能进一步把复杂的二茂铁羧酸配体引入配位聚合物中, 所以, 在本文中, 我们采用二茂铁双琥珀酸钠、二茂铁双琥珀酸氢钠与金属盐进行反应外, 还加入了有机小分子配体如 2,2'-联吡啶、邻啡罗啉等, 使它们和二茂铁双琥珀酸根共同与金属盐自组装, 从而合成了新颖的配位聚合物。

1. 实验部分

1.1 实验仪器及试剂:

所用试剂均为分析纯, 使用前未进一步纯化。

1, 1'-双二茂铁琥珀酸及其钠盐均参照文献制备[21]。

红外光谱用 KBr 压片在日本 Shimadzu IR-435 型红外光谱仪上测定; 晶体结构用日本理学 RAXIS-IV 面探仪收集数据。

1.2 晶体结构的测定:

配合物 7-11 的晶体学参数参见表 1。选用单晶样品, 在 Rigaku RAXIS-IV 面探仪上, 采用经石墨单色器单色化的 Mo-K α 射线 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 进行 X 射线测量。各衍射数据在 293(2)K 下收集。晶体结构采用直接法解出, 并且用傅立叶技术扩展, 按各向异性进行修正。最后采用全矩阵最小二乘法, 依据可观察的衍射数据和可变参数进行校正。所有数据经 L_p 因子校正。

用直接法得到的全部非氢原子坐标, 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到, 结构参数由全矩阵最小二乘法优化, 除氢原子采用各项同性热参数外, 其它原子均采用各向异性热参数法。所有的计算均使用程序 SHELX-97[22]。重要的键长及键角参数见表 2。

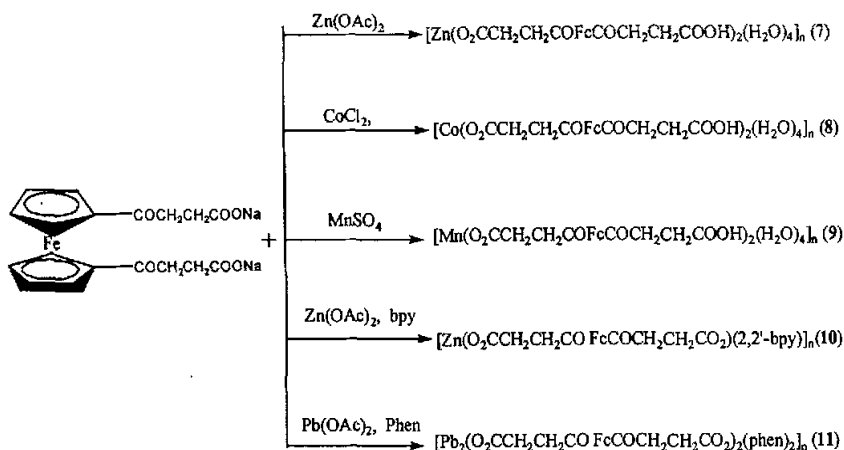
1.3 量子化学计算:

计算方法和模型:密度泛函理论(DFT) 将复杂的 N 电子波函数 $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 及其对应的薛定谔方程转化为简单的电子密度函数 $\rho(r)$ 及其对应的计算体系. 在核处于静态的假设下, 原则上可以计算原子、分子等体系的能量和结构等各种性质. 由于泛函理论考虑了电子自旋相关效应, 其精度通常要比不考虑电子自旋的 Hartree-Fock 方法好. LYP 泛函是 DFT 中被广泛使用的一个梯度校正泛函, 在此基础上加入三参数杂化泛函, 成为 B3LYP 方法. 我们采用 B3LYP 密度泛函方法, 在 Lan12dz 水平上对分子的几何构型进行优化; 同时采用 TD-DFT 方法计算体系的垂直激发能, 该方法得到普遍的认可. 并对计算得到的电子光谱进行了归属. 计算工作均使用 Gaussian98W 程序, 在 Intel Pentium IV 3.20G 微机上完成.

1.4 三阶非线性光学性质的测定:

样品的 DMF 溶液置于 1 mm 的石英比色皿中, 一束线性激光 ($\lambda = 532$ nm) 透过一个 25 cm 焦距的凸透镜聚焦后照射在样品上. 激光脉冲由一个带 Q 开关的 Nd:YAG 倍频激光器产生, 脉冲宽度是 7 ns, 焦点处光斑半径为 $(3.0 \pm 0.5) \mu\text{m}$, 入射和透射光脉冲能量由 RJP 735 型双探头能量计测量, 通过 IEEE 界面连接到计算机上同时测量[23].

1.5 配位化合物 7-11 的合成:



(1) 配位化合物 $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (7) 的合成

把 1, 1'-双二茂铁琥珀酸氢钠(40.8mg, 0.1 mmol) 的甲醇溶液(6 mL)滴加入 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11.8mg, 0.05 mmol)的甲醇溶液中(4 mL). 然后把得到的红色混合溶液置于暗处, 几天后发现红色单晶生成, 该晶体在空气中不稳定, 易变形. 产率: 38%. IR (cm^{-1} , KBr): 2925m, 1666s, 1531s, 1455m, 1406s, 1379s, 1299m, 1255m, 1171m, 1084m, 832m, 481m.

(2) 聚合物 $[\text{Zn}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{-}\eta^3)(2,2'\text{-bpy})]_n$ (8) 的合成

首先把 2,2'-bpy (7.8 mg, 0.05 mmol)的甲醇溶液 4 mL 滴加入 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11.8mg, 0.05 mmol) 的 4 mL 甲醇溶液中, 再向此混合液中滴加 1, 1'-双二茂铁琥珀酸氢钠(21.5mg, 0.05

mmol)的甲醇溶液(5 mL), 搅匀后, 过滤出现的沉淀, 滤液置于暗处. 两周后, 有深红色单晶生成. 产率: 43.5%. IR (cm^{-1} , KBr): 2925m, 1666s, 1530s, 1455m, 1406s, 1379s, 1255m, 1225m, 1084m, 832m, 481m.

(3) 配位化合物 $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (9) 的合成

把 1, 1'-双二茂铁琥珀酸氢钠(40.8mg, 0.1 mmol) 的甲醇溶液(6mL)滴加入 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (16.9mg, 0.1mmol) 的甲醇溶液中(10mL). 然后把得到的红色混合溶液置于暗处, 几天后发现红色单晶生成, 该晶体在空气中不稳定, 易变形. 产率: 34%. IR (cm^{-1} , KBr): 2925m, 1705m, 1666s, 1530s, 1455m, 1406s, 1379s, 1299m, 1255m, 1170m, 1084m, 481m.

(4) 配位化合物 $[\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (10) 的合成

把 1, 1'-双二茂铁琥珀酸氢钠(40.8mg, 0.1 mmol) 的甲醇溶液(6mL)滴加入 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (28.8mg, 0.1mmol) 的甲醇溶液中(10mL). 然后把得到的红色混合溶液置于暗处, 几天后发现红色单晶生成, 该晶体在空气中不稳定, 易变形. 产率: 23%. IR (cm^{-1} , KBr): 2925m, 1705m, 1666s, 1530s, 1455m, 1406s, 1379s, 1299m, 1255m, 1170m, 1084m, 481m.

(5) 聚合物 $[\text{Pb}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2-\eta^2-\mu_2)_2(\text{phen})_2]_n$ (11) 的合成

首先把 phen(mg, 0.05 mmol)的甲醇溶液 4 mL 滴加入 $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (19.0 mg; 0.05 mmol)的 4 mL 甲醇溶液中, 再向此混合液中滴加 1, 1'-双二茂铁琥珀酸钠(21.5mg, 0.05 mmol)的甲醇溶液(5 mL), 搅匀后, 过滤出现的沉淀, 滤液置于暗处. 两周后, 有深红色单晶生成. 产率: 51%. IR (cm^{-1} , KBr): 2925m, 1666s, 1530s, 1455m, 1406s, 1379s, 1255m, 1225m, 1084m, 832m, 481m.

2. 结果与讨论

2.1 合成技巧:

首先要指出的是: 在避光的条件下进行配合物 7~11 的自组装反应, 对于制备含二茂铁基的金属-有机配合物是至关重要的. 研究发现: 茂环上含有吸电子取代基的二茂铁衍生物具有光不稳定性, 在溶剂中易光解, 会产生游离的 Fe^{2+} 离子和其它一些自由基, 这些活泼的中间体对氧、水、热和光非常敏感, 从而使后续的反应更为复杂. 对比实验表明: 如果把金属离子和 1, 1'-双二茂铁琥珀酸及其钠盐的甲醇混合液置于可见光下, 本来的红色透明溶液逐渐变为褐色溶液, 最后产生黑褐色的沉淀, 此沉淀无法确定其组成. 这是由于含有光活性羰基的二茂铁甲酸钠在光的作用下发生了光解, 因此得不到含有二茂铁基团的金属-有机配合物, 所以产物的单晶都是在暗处缓慢挥发溶剂而得到的.

从以上的实验我们注意到单晶的生长与各种因素, 如溶剂、温度等体系的酸碱性有一定的关系. 文献中报道的几种常用的培养单晶的有效方法有: 溶液中结晶法、界面扩散法、凝胶扩散法、水热法和溶剂热法、升华法. 在上面所培养得到的五个单晶中, 我们主要采用了溶液中结晶的方法. 要得到较为完美的单晶并测定出它的结构, 不断的尝试变换溶剂

和各种单晶生长条件是必须的。对于生成的一些配合物单晶来说，由于溶剂分子参与了最终的配合物生成，这些单晶可能会在空气中风化而无法在 X-射线衍射仪上收集数据，这就需要考虑用封管的方法把单晶封闭起来以测定它们的结构。

另外需要考虑的一个因素就是配体中配位原子的配位能力以及金属中心的配位形式对于形成各种构行配位聚合物的影响。

2.2 配合物 7-11 的晶体结构：

表 1 双二茂铁琥珀酸配位聚合物 7~11 的晶体学参数

Compound	7	8	9	10	11
formula	C ₂₈ H ₂₄ FeN ₂ O ₄ Zn	C ₁₈ H ₁₁ FeO ₄ Zn _{0.50}	C ₂₆ H ₁₂ Fe ₂ MnO ₁₆	C ₂₆ H ₁₂ Fe ₂ CoO ₁₆	C ₁₀ H ₁₆ FeN ₂ O ₇ Pb
fw	605.71	453.88	897.34	901.33	789.57
crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
crystal size (mm)	0.20x0.18x0.16	0.20x0.18x0.17	0.23x0.20x0.02	0.25x0.20x0.18	0.28x0.20x0.18
space group	C ₂	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	Pc
a (Å)	30.379(6)	7.3738(15)	5.685(5)	5.661(5)	13.525(3)
b (Å)	12.218(2)	21.907(4)	7.306(6)	7.283(6)	10.942(2)
c (Å)	7.2718(15)	5.7556(12)	21.740(19)	21.798(18)	9.1005(18)
α (°)	90	91.92(3)	83.885(12)	84.01(1)	90
β (°)	101.46(3)	102.29(3)	88.218(12)	88.19(1)	96.14(3)
γ (°)	90	83.70(3)	77.922(12)	77.91(1)	90
V (Å ³)	2645.3(9)	902.9(3)	876.66(130)	873.93(130)	1339.06(50)
Dc (Mg m ⁻³)	1.521	1.669	1.700	1.712	1.958
Z	4	2	1	1	2
μ (mm ⁻¹)	1.500	1.528	1.729	1.206	1.130
reflns	3744 / 2209	2659 / 2659	4802 / 4802	6400/4102	5447/3239
collected/unique	R(int)= 0.0565	R(int) = 0.0000	R(int)=0.0000	R(int)=0.0867	R(int)=0.0405
data/restraints/ parameters	2209 / 21 / 268	2659 / 0 / 252	4802 / 0 / 411	4102/0/314	3239/2/304
R ^a	0.1188	0.0763	0.0452	0.0733	0.048
R _w ^b	0.3074	0.2334	0.1047	0.112	0.0501
GOF on F ²	1.299	1.097	1.040	1.022	1.041
$\Delta\rho_{\min}$ and $\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	-0.951and1.973	-1.015 and 1.138	-0.481 and 0.551	-0.556 and 0.644	-1.111 and 0.809

表 2 配合物 6-10 的重要的键长(Å)和键角(°)参数

Polymer 7					
Zn(1)-O(5)#1	2.058(17)	Zn(1)-O(1)	2.063(14)	Zn(1)-N(2)	2.104(19)
Zn(1)-N(1)	2.12(3)	Zn(1)-O(6)#1	2.312(18)	Zn(1)-O(2)	2.33(2)

Zn(1)-C(18)#1	2.475(18)	Zn(1)-C(1)	2.48(2)		
O(5)#1-Zn(1)-O(1)	154.4(7)	O(5)#1-Zn(1)-N(2)	98.1(9)	O(1)-Zn(1)-N(2)	98.3(10)
O(5)#1-Zn(1)-N(1)	102.3(9)	O(1)-Zn(1)-N(1)	100.5(9)	N(2)-Zn(1)-N(1)	76.7(8)
O(5)#1-Zn(1)-O(6)#1	61.2(5)	O(1)-Zn(1)-O(6)#1	98.6(7)	N(2)-Zn(1)-O(6)#1	92.3(8)
N(1)-Zn(1)-O(6)#1	159.1(9)	O(5)#1-Zn(1)-O(2)	100.9(8)	O(1)-Zn(1)-O(2)	66.8(10)
N(2)-Zn(1)-O(2)	159.6(7)	N(1)-Zn(1)-O(2)	91.9(10)	O(6)#1-Zn(1)-O(2)	103.3(7)
O(5)#1-Zn(1)-C(18)#1	31.4(5)	O(1)-Zn(1)-C(18)#1	127.6(7)	O(6)#1-Zn(1)-C(18)#	30.0(4)
O(2)-Zn(1)-C(18)#1	106.0(7)				
Polymer 8					
Zn(1)-O(1)	2.286(8)	Zn(1)-O(1)#1	2.286(8)	Zn(1)-O(7)	2.308(9)
Zn(1)-O(7)#1	2.308(9)	Zn(1)-O(8)	2.312(9)	Zn(1)-O(8)#1	2.312(9)
O(1)-Zn(1)-O(1)#1	180.000(5)	O(1)-Zn(1)-O(7)	88.4(3)	O(1)#1-Zn(1)-O(7)	91.6(3)
O(1)-Zn(1)-O(7)#1	91.6(3)	O(1)#1-Zn(1)-O(7)#1	88.4(3)	O(7)-Zn(1)-O(7)#1	180.0(4)
O(1)-Zn(1)-O(8)	89.3(3)	O(1)#1-Zn(1)-O(8)	90.7(3)	O(7)-Zn(1)-O(8)	91.6(4)
O(7)#1-Zn(1)-O(8)	88.4(4)	O(1)-Zn(1)-O(8)#1	90.7(3)	O(1)#1-Zn(1)-O(8)#1	89.3(3)
O(7)-Zn(1)-O(8)#1	88.4(4)	O(7)#1-Zn(1)-O(8)#1	91.6(4)	O(8)-Zn(1)-O(8)#1	180.000(4)
Polymer 9					
Mn(1)-O(1)	2.177(2)	Mn(1)-O(1)#1	2.177(2)	Mn(1)-O(7)	2.190(2)
Mn(1)-O(7)#1	2.190(2)	Mn(1)-O(8)	2.214(2)	Mn(1)-O(8)#1	2.214(2)
O(1)-Mn(1)-O(1)#1	180.00(25)	O(1)-Mn(1)-O(7)	88.26(25)	O(1)#1-Mn(1)-O(7)	91.74(25)
O(1)-Mn(1)-O(7)#1	91.74(25)	O(1)#1-Mn(1)-O(7)#1	88.26(25)	O(7)-Mn(1)-O(7)#1	180.00(25)
O(1)-Mn(1)-O(8)	90.22(24)	O(1)#1-Mn(1)-O(8)	89.78(24)	O(7)-Mn(1)-O(8)	92.02(25)
O(7)#1-Mn(1)-O(8)	87.98(25)	O(1)-Mn(1)-O(8)#1	89.78(24)	O(1)#1-Mn(1)-O(8)#1	90.22(24)
Polymer 10					
Co(1)-O(1)	2.079(16)	Co(1)-O(1)#1	2.079(16)	Co(1)-O(7)	2.117(18)
Co(1)-O(7)#1	2.117(18)	Co(1)-O(8)	2.134(14)	Co(1)-O(8)#1	2.134(14)
O(1)-Co(1)-O(1)#1	179.98(24)	O(1)-Co(1)-O(7)	88.26(25)	O(1)#1-Co(1)-O(7)	88.93(23)
O(1)-Co(1)-O(7)#1	88.93(23)	O(1)#1-Co(1)-O(7)#1	88.26(25)	O(7)-Co(1)-O(7)#1	91.07(23)
O(1)-Co(1)-O(8)	90.85(24)	O(1)#1-Co(1)-O(8)	89.15(24)	O(7)-Co(1)-O(8)	89.37(24)
O(7)#1-Co(1)-O(8)	90.63(24)	O(1)-Co(1)-O(8)#1	89.78(24)	O(1)#1-Co(1)-O(8)#1	89.15(24)
Polymer 11					
Pb(1)-O(1)	2.487(40)	Pb(1)-O(5)	2.538(26)	Pb(1)-O(5)#1	2.549(19)
Pb(1)-N(1)	2.555(17)	Pb(1)-N(2)	2.538(26)		
O(1)-Pb(1)-N(2)	80.61(39)	O(1)-Pb(1)-N(2)	80.86(42)	O(5)#1-Pb(1)-N(2)	79.17(37)
O(1)-Pb(1)-N(2)	78.45(45)	O(1)#1-Pb(1)-N(5)	140.84(41)	N(1)-Pb(1)-N(2)	65.11(46)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: For 7: #1 -x, -y + 1, -z #2 -x + 1, -y + 1, -z #3 -x + 1, -y + 1, -z + 1. For 8 and 9: #1 x, y - 1, z - 1 #2 x, y + 1, z + 1. For 10: #1 x, y + 1, z #2 x, y - 1, z. For 11: #1 -x, y - 1/2, -z + 1/2 #2 -x, y + 1/2, -z + 1/2.

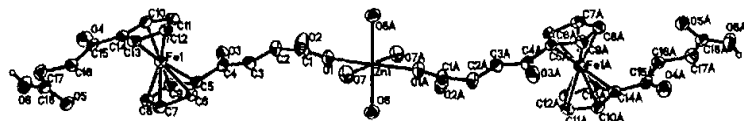
(1) 配位化合物 $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ 7 的晶体结构

图 1a 配合物 7 的结构单元图(略去氢原子)

配位化合物 7 的结构单元图参见图 1a. 中心离子 $\text{Zn}(\text{II})$ 处于一个稍微压扁的八面体配位环境中, 与占据赤道平面四个来自于 H_2O 分子的氧原子以及位于轴向位置的两个来自于两个配体 L 的氧原子配位. 其中, 配体 $\text{NaO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 只有以钠盐形式存在的羧酸根中的一个 O 以单齿的方式参与配位. $\text{Zn}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 键长 (2.308(9) Å、2.312(9) Å) 稍长于 $\text{Zn}-\text{O}_{\text{L}}$ 键长 (2.286(8) Å). $\text{Zn}(\text{II})$ 周围的键角在 $88.4(4)^\circ$ - $91.6(4)^\circ$ 范围内, 接近正八面体的键角.

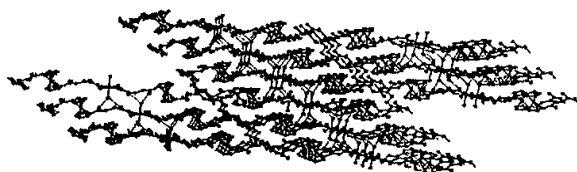


图 1b. 配合物 7 的固体堆积图

在配合物 7 中, 其结构单元中两个配体的未参与配位的羧基通过氢键作用, 首尾相连形成一维链状结构. 每链中相邻 $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$ 之间的距离分别为: 8.333 和 5.756 Å. 链与链之间又通过羧酸根中未配位的 O 与 H_2O 分子的 H 以及羰基中的氧与二茂铁中茂环上的 H 之间的氢键作用构成三维网状结构. 如图 1b.

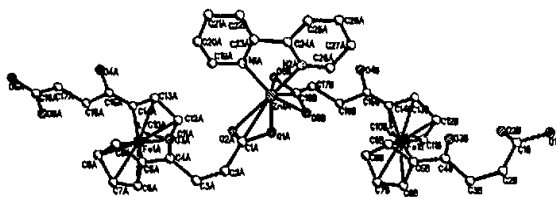
(2) 聚合物 $[\text{Zn}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{-}\eta^2\text{-(2,2'-bpy)})_2]_n$ 8 的晶体结构

图 2a 聚合物 8 的结构单元图(略去氢原子)

聚合物 8 的结构单元图见图 2a, 中心离子 $\text{Zn}(\text{II})$ 处于一个扭曲的八面体配位环境中, 分别与四个来自于两个 $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ 的 O 原子和两个来自于 2, 2' -bpy 的 N 原子配位. 其中, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ 和 2, 2' -bpy 均为双齿螯合配位.

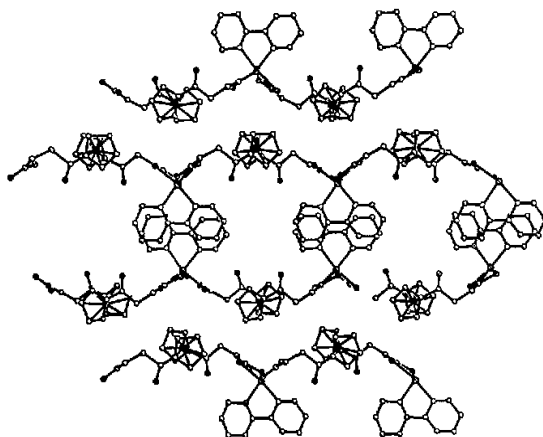


图2b 聚合物8的一维套环结构图

聚合物8先是由配体 $\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{-}\eta^2$ 桥连无数个Zn(II)在b方向形成弓形长链；这些弓形长链在c方向上，通过2,2'-bpy环之间的 $\pi\cdots\pi$ 作用以及氢键的弱作用呈面对面的交错排列成层状结构。这些层状单元又在a方向平行排列。

(3) 配位化合物 $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ 9 的晶体结构



图3a 配合物9的结构单元图(略去氢原子)

配位化合物9的结构单元图参见图3a，中心离子Mn(II)处于一个稍微压扁的八面体配位环境中，与占据赤道平面四个来自于 H_2O 分子的氧原子以及位于轴向位置的两个来自于两个配体L的氧原子配位。其中，配体 $\text{NaO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 只有以钠盐形式存在的羧酸根中的一个O以单齿的方式参与配位。Mn-O_{H₂O}键长(2.190(2)Å、2.214(2)Å)稍长于Mn-O_L键长(2.177(2)Å)。Mn(II)周围的键角在87.9(8)°-92.0(2)°范围内，接近正八面体的键角。

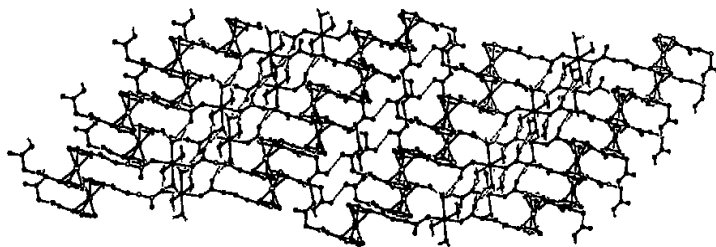


图3b 配合物9的固体堆积图

在配合物 9 中, 其结构单元中两个配体的未参与配位的羧基通过氢键作用, 首尾相连形成一维链状结构. 每链中相邻 $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ 之间的距离分别为: 8.044 和 7.302 Å. 链与链之间又通过羧酸根中未配位的 O 与 H_2O 分子的 H 以及羰基中的氧与二茂铁中茂环上的 H 之间的氢键作用构成三维网状结构. 如图 3b.

(4) 配位化合物 $[\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ 10 的晶体结构

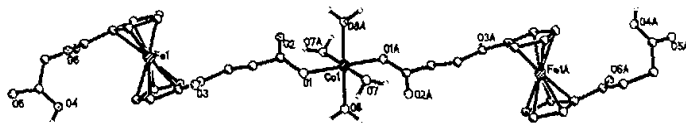


图 4a 配合物 10 的结构单元图(略去氢原子)

配合物 10 的结构与配合物 7 和 9 的结构类似. 配位化合物 3 结构单元图参见图 4a, 中心离子 $\text{Co}(\text{II})$ 处于一个近似的八面体配位环境中, 与四个占据赤道平面的来自于 H_2O 分子的氧原子 ($\text{Co}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$: 2.117(2)~2.134(1) Å) 以及位于轴向位置的两个来自于两个配体 L 的氧原子 ($\text{Co}-\text{O}_\text{L}$: 2.079(2) Å) 配位. 其中, 配体 $\text{NaO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 仅有左端的羧酸根中的一个 O 原子以单齿的方式参与配位. $\text{Co}(\text{II})$ 周围的键角在 $89.1(5)^\circ \sim 90.8(5)^\circ$ 范围内, 很接近正八面体的键角.

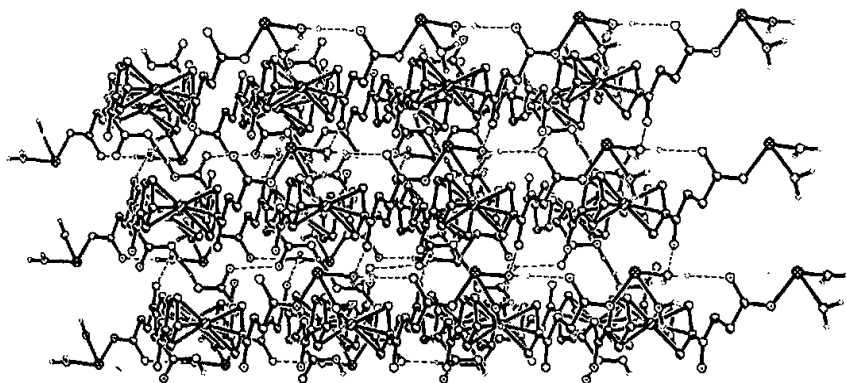


图 4b 配合物 10 的固体堆积图

在配合物 11 中, 其结构单元中两个配体的未参与配位的羧基通过氢键作用, 首尾相连形成一维链状结构. 每链中相邻 $\text{Co} \cdots \text{Co}$ 之间的距离分别是 5.661 和 7.283 Å. 链与链之间又通过羧酸根中未配位的 O 与配位 H_2O 中的 H 以及羰基中的氧与二茂铁中茂环上的 H 之间的氢键作用构成三维网状结构. 如图 4b.

(5) 聚合物 $[\text{Pb}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2-\eta^1-\mu_2)_2(\text{phen})_2]_n$ 11 的晶体结构

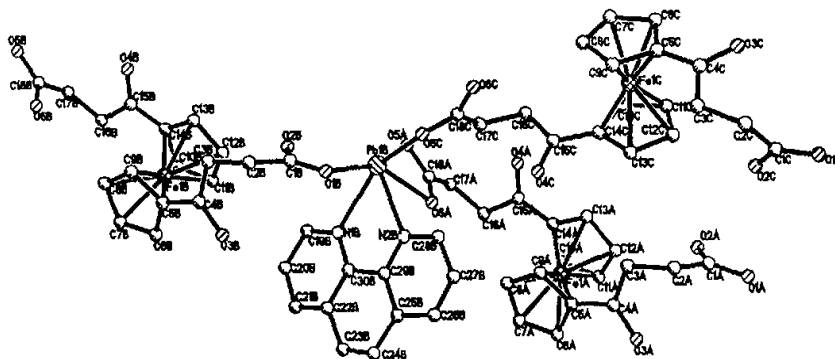


图 5a 聚合物 11 的结构单元图(略去氢原子)

如图 5a, 5b 所示, 中心 Pb 原子分别与来自邻菲啰啉的两个氮原子和来自双二茂铁琥珀酸的四个氧原子相连, 为六配位, 处于配位原子所形成的畸变的对顶三角双锥的顶点。由于中心 Pb 原子与相邻侧链上双二茂铁琥珀酸的氧的配位作用, 使得相邻两链形成双螺旋状结构, 整体构筑为二维网状结构。

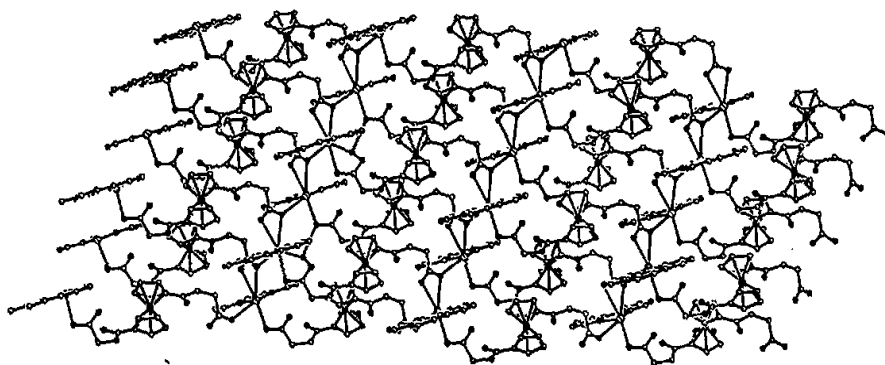


图 5b 聚合物 11 的二维网状图

2.3 能量和前沿轨道组成:

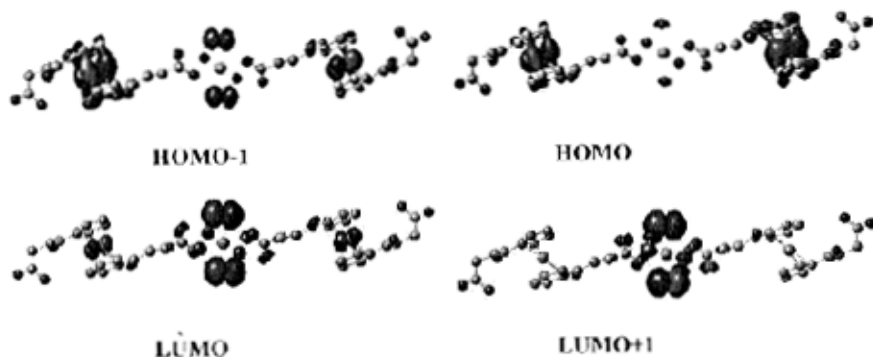
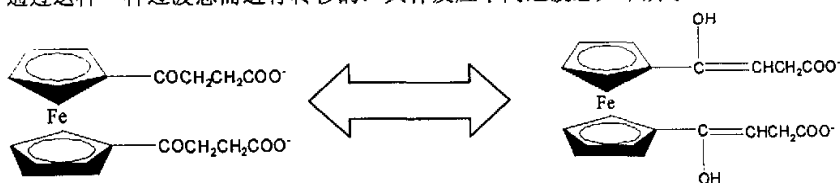
(1) $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]_n$ 7 的量子化学研究:

为了探讨化合物 $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]_n$ 的构象的稳定性和轨道布居, 用Gview/Builder 构建分子并用Gaussian 98W[24] 程序在B3LYP/LanL2dz基组水平上进行从头计算, 其中LanL2dz基组是有效核芯势 (ECP) 和价层双 ζ 基组, 对于此化合物的结构计算, 涉及 97个原子, 618个原子基函, 1627个初始高斯函数, 其中 α 电子占据211个轨道, β 电子占据211个轨道, 全部计算在P4 计算机上完成. 最高占据轨道 (HOMO) 能量为: $E_{\text{H}} = -0.25518$ a. u., 最低空轨道 (LUMO) 能量分别为 $E_{\text{L}} = -0.24492$ a. u., 可见它们的最高

占据轨道能级均较低,最高占据轨道与最低空轨道的能量间隙: $\Delta E = 0.01026$ a.u..从氧化还原或电荷转移的角度分析, HOMO 的能量值较低, $|\varepsilon_{\text{HOMO}}|$ 越大说明从HOMO 上电离一个电子困难, 因此, 化合物失去电子都较容易。

为探索标题化合物的电子结构与成键特征, 对化合物分子轨道进行系统分析, 用参与组合的各类原子轨道系数的平方和来表示该部分在分子轨道中的贡献, 并经归一化。把化合物原子主要可分为三大部分: 配位水分子, 配体和中心锌原子。通过考察, 我们可以断定, 中心锌原子对占据轨道贡献很小, 其贡献主要来自于配体双琥珀酸二茂铁, 配位水分子的贡献也不大。中心钴原子对前线轨道的贡献, 在次高占据轨道占0.21%, 最高占据轨道占0, 最低空轨道占0.01%, 次低空轨道占0.02%。计算结果如下图所示。

从前线轨道图上, 我们可以看出, 支链在电荷转移过程中贡献很大, 我们认为, 电荷是通过这样一种过渡态而进行转移的。具体反应中间过渡态如下所示:



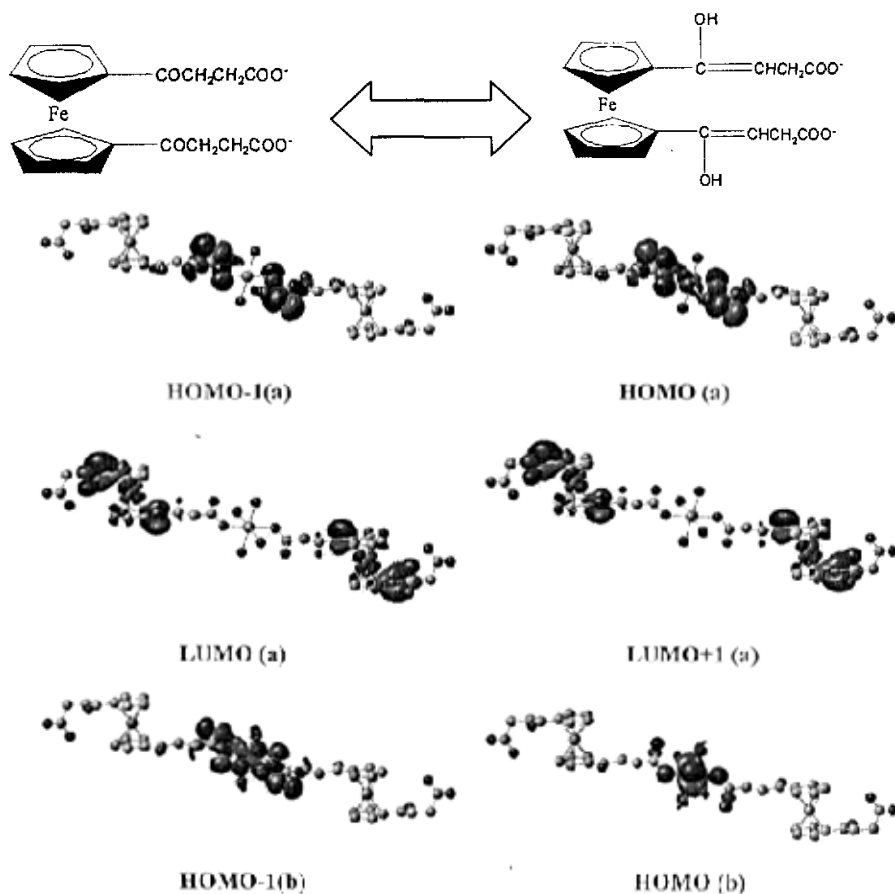
(2) $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]_n$ 9 的量子化学研究:

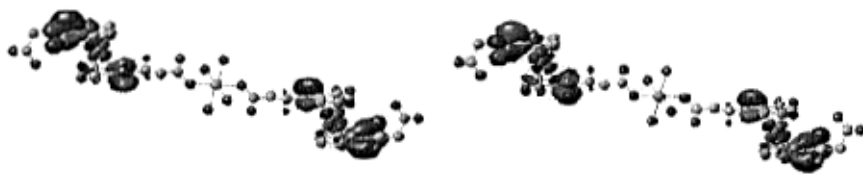
为了探讨化合物 $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFcCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]_n$ 的构象的稳定性和轨道布居, 用Gview/Builder 构建分子并用Gaussian 98W[24] 程序在B3LYP/LanL2dz基组水平上进行从头计算, 其中LanL2dz基组是有效核芯势(ECP)和价层双 ζ 基组, 对于此化合物的结构计算, 涉及 97个原子, 618个原子基函, 1627个初始高斯函数, 其中 α 电子占据217个轨道, β 电子占据216个轨道, 全部计算在P4 计算机上完成。结构单元的整体稳定与体系总能量和前线轨道的能量密切相关, 计算得到两种构象的总能量几乎相同, 最高占据轨道(HOMO) 能量为: $E_{\text{Ha}} = -0.23582$ a.u., $E_{\text{Hb}} = -0.23054$ a.u., 最低空轨道(LUMO) 能量分别为 $E_{\text{La}} = -0.08506$ a.u., $E_{\text{Lb}} = -0.06307$, 可见它们的最高占据轨道能级均较低, 最高占据轨道与最低空轨道的能量间隙: $\Delta E_{\text{a}} = 0.15076$ a.u., $\Delta E_{\text{b}} = 0.16747$ a.u., 表明两构象

的稳定性没有明显差异,从氧化还原或电荷转移的角度分析,HOMO 的能量值较低, $|\epsilon_{\text{HOMO}}|$ 越大说明从HOMO 上电离一个电子困难,因此,化合物失去电子都较难.

为探索标题化合物的电子结构与成键特征,对化合物分子轨道进行系统分析,用参与组合的各类原子轨道系数的平方和来表示该部分在分子轨道中的贡献,并经归一化.把化合物原子主要可分为三大部分:配位水分子,配体和中心锰原子.通过考察,我们可以断定,中心锰原子对前线轨道贡献很小,其贡献主要来自于配体双琥珀酸二茂铁,配位水分子的贡献也不大.中心钴原子对前线轨道的贡献,在次高占据轨道占1.97% (α 电子占据)和68.45% (β 电子占据),最高占据轨道占0.01%和0.44%,最低空轨道占0.01%和0.01%,次低空轨道占0.01%和0.01%.计算结果如下图所示,可以看出,锰原子的 d 轨道对最低空轨道组成贡献很大,也就是说,它的贡献使得电荷跃迁成为可能,此化合物可能具有可被应用前景.此外,化和物同氧配位,应为外轨型化合物,高自旋,这与计算结果相符合.考察 $d-d$ 跃迁,我们发现总自旋数改变的跃迁是禁阻的,这与我们计算结果相符合.

从前线轨道图上,我们可以看出,支链在电荷转移过程中贡献很大,我们认为,电荷是通过这样一种过渡态而进行转移的.具体反应中间过渡态如下所示:





LUMO (b)

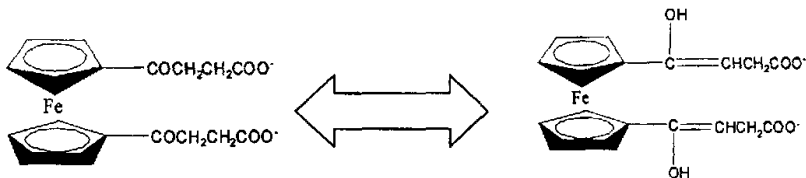
LUMO+1 (a)

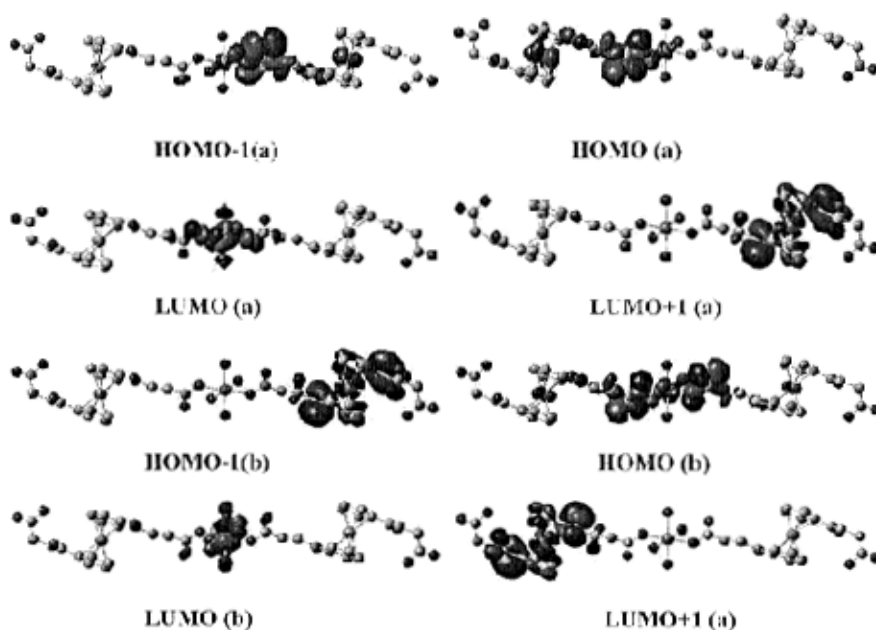
(3) $[\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFeCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]_n$ 10 的量子化学研究:

为了探讨化和物 $[\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{COFeCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]_n$ 的构象的稳定性和轨道布居, 用Gview/Builder构建分子并用Gaussian 98W[24]程序在B3LYP/LanL2dz基组水平上进行从头计算, 其中LanL2dz基组是有效核芯势(ECP)和价层双 ζ 基组, 对于此化合物的结构计算, 涉及 97个原子, 618个原子基函, 1627个初始高斯函数, 其中 α 电子占据218个轨道, β 电子占据217个轨道, 全部计算在P4 计算机上完成. 结构单元的整体稳定与体系总能量和前线轨道的能量密切相关, 计算得到两种构象的总能量几乎相同, 最高占据轨道(HOMO)能量为: $E_{\text{Ha}} = -0.22131 \text{ a.u.}$, $E_{\text{Hb}} = -0.21120 \text{ a.u.}$, 最低空轨道(LUMO)能量分别为 $E_{\text{La}} = -0.06355 \text{ a.u.}$, $E_{\text{Lb}} = -0.06348$, 可见它们的最高占据轨道能级均较低, 最高占据轨道与最低空轨道的能量间隙: $\Delta E_{\text{a}} = 0.15776 \text{ a.u.}$, $\Delta E_{\text{b}} = 0.14772 \text{ a.u.}$, 表明两构象的稳定性没有明显差异, 从氧化还原或电荷转移的角度分析, HOMO 的能量值较低, $|e \text{ HOMO}|$ 越大说明从HOMO 上电离一个电子困难, 因此, 化合物失去电子都较难.

为探索标题化合物的电子结构与成键特征, 对化合物分子轨道进行系统分析, 用参与组合的各类原子轨道系数的平方和来表示该部分在分子轨道中的贡献, 并经归一化. 把化合物原子主要可分为三大部分: 配位水分子, 配体和中心钴原子. 通过考察, 我们可以断定, 中心钴原子对占据轨道贡献很小, 其贡献主要来自于配体双琥珀酸二茂铁, 配位水分子的贡献也不大. 中心钴原子对前线轨道的贡献, 在次高占据轨道占2.30% (α 电子占据)和0.29% (β 电子占据), 最高占据轨道占2.59%和12.22%, 最低空轨道占72.65%和90.75%, 次低空轨道占0.02%和0.03%. 计算结果如下图所示, 可以看出, 钴原子的 d 轨道对最低空轨道组成贡献很大, 也就是说, 它的贡献使得电荷跃迁成为可能, 此化合物具有很高的应用前景. 此外, 化和物同氧配位, 应为外轨型化合物, 高自旋, 这与计算结果相符合.

从前线轨道图上, 我们可以看出, 支链在电荷转移过程中贡献很大, 我们认为, 电荷是通过这样一种过渡态而进行转移的. 具体反应中间过渡态如下所示:





2.4 三阶非线性光学性能:

配位聚合物 **8** 和 **11** 的三阶非线性光学性能是在 DMF 溶液中, 采用 Z-扫描技术测定的, 样品的测试浓度及其它的测试结果如下:

在开孔条件下, 测试了非线性吸收, 非线性吸收系数 α_2 可用积分方程[25] (1):

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

其中

$$q(Z) = \int_0^L \int_0^\infty \alpha_2 \frac{I_0}{1 + (Z/Z_0)^2} e^{[-2(\gamma/\omega_0)^2 - (t/t_0)^2]} \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} r dr dt \quad (2)$$

拟合 $S=1$ 的 Z-扫描实验曲线得到. 这里, Z 为样品距焦点的距离, α_0 为样品的线性吸收系数, L 为样品池的厚度, I_0 为激光的功率密度, $Z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$, ω_0 为光斑半径, λ 为激光的波长, t_0 代表脉冲宽度.

在闭孔条件下, 测试了样品的非线性折射效应, 非线性折射系数可由公式 (3) 计算得到

$$n_2 = \frac{\lambda \alpha_0}{0.812\pi I (1 - e^{-\alpha_0 L})} \Delta T_{V-P} \quad (3)$$

其中 ΔT_{V-P} 表示归一化透过率曲线的峰值与谷值之差, I 表示入射激光在焦点位置的轴上

功率密度($4.2 \times 10^{12} \text{ W/m}^2$), α_0 表示样品的线性吸收系数, L 是样品池的厚度 (1 mm), λ 是入射激光波长(532 nm).

图分别为配合物 **11** 的非线性吸收曲线. 从图 2.4.1 上, **11** 的归一化散射值在聚焦点处降到了 83%. 它的非线性吸收并不是很强.

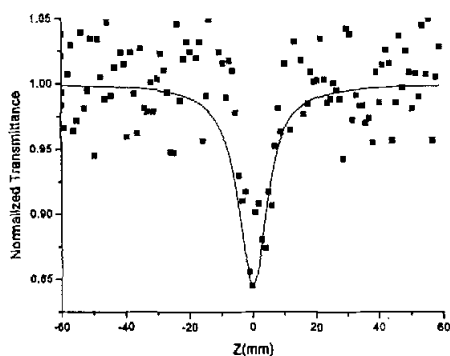


图 (2.4.1) 聚合物 **11** 的非线性吸收

从非线性折射图 2.4.2 和 2.4.3 上可以发现, **8** 和 **11** 都呈自散焦效应.

三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$ 可按公式 (4) 计算:

$$|\chi^{(3)}| = \sqrt{\left| \frac{9 \times 10^8 \varepsilon_0 n_0^2 c^2}{2\nu} \alpha_2 \right|^2 + \left| \frac{cn_0^2}{80\pi} n_2 \right|^2} \quad (4)$$

其中, ε_0 为真空介电常数, c 为光速. 按照 α_2 和 n_2 值计算的 $\chi^{(3)}$ 值分别为 **8**: $5.80 \times 10^{-13} \text{ esu}$ 和 **11**: $2.25 \times 10^{-12} \text{ esu}$.

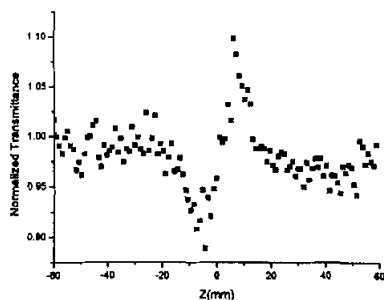


图 (2.4.2) 聚合物 **8** 的非线性折射

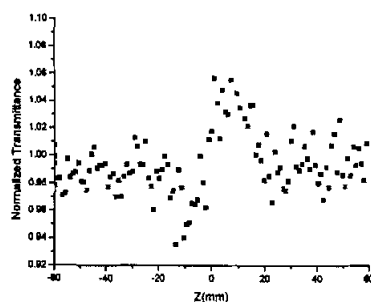


图 (2.4.3) 聚合物 **11** 的非线性折射

参考文献:

- [1] Togni, A.; Hayashi, T. *Ferrocenes. Homogenous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] Butler, L. R. *Polyhedron* 1992, (11): 3117.
- [3] Long, N. J. *Metallocenes*, Blackwell, Oxford, 1998.
- [4] Beer, P. D., Gale, P. A. and Chen, G. Z. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 1897.
- [5] Valério, C., Fillaut, J. L.; Ruiz, J., Guittard, J., Blais, J. C., Astruc, D. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, (119): 2588.
- [6] Carr, J. D., Coles, S. J., Hassan, W. W., Hursthouse, M. B., Malik, K. M. A., Tucker, H. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 57.
- [7] Sun, S. S.; Tran, D. T.; Odongo, O. S.; Lees, A. J. *Inorg. Chem.* 2002, (41): 132.
- [8] Moutet, J. C.; Eric, S. A.; Royal, G.; Tingry, S.; Ziessel, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002, 692.
- [9] Fang, C. J.; Duan, C. Y.; He, C.; Meng, Q. J.; Liu, Y. J.; Mei, Y. H.; Wang, Z. M. *Organometallics* 2001, (20): 2525.
- [10] Barranco, E. M.; Crespo, O.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Sarroca, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, 2523.
- [11] Sprigings, T. G.; Hall, C. D. *Organometallics* 2001, (20): 2560.
- [12] Constable, E. C.; Edwards, A. J.; Marcos, M. D.; Raithby, P. R.; Máñez, R. M.; Tendero, M. *J. L. Inorg. Chim. Acta* 1994, (224): 11.
- [13] Mata, J. A.; Uriel, S.; Llusar, R.; Peris, E. *Organometallics* 2000, (19): 3797.
- [14] Moriuchi, T.; Yoshida, K.; Hirao, T. *Organometallics* 2001, (20): 3101.
- [15] Carr, J. D.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E.; Munro, E. L.; Tucker, J. H. R.; Westwood, J. *Organometallics* 2000, (19): 3312.
- [16] Fang, C. J.; Duan, C. Y.; Guo, D.; He, C.; Meng, Q. J.; Wang, Z. M.; Yan, C. H. *Chem. Commun.* 2001, 2540.
- [17] Xue, W. M.; Kühn, F. E.; Herdtweck, E.; Li, Q. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 213.
- [18] Bhadbhade, M. M.; Das, A.; Jeffery, J. C.; McCleverty, J. A.; Badiola, J. A. N. B.; Ward, M. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1995, 2769.
- [19] Wong, W. Y.; Wong, W. T.; Cheung, K. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1995, 1379.
- [20] Sakanishi, S.; Bardwell, D. A.; Couchman, S.; Jeffery, J. C.; McCleverty, J. A.; Ward, M. D. *J. Organomet. Chem.* 1997, 528, 35.
- [21] Graham P. J., Lindsey R. V., Parshall G. W., Peterson M. L., Whiteman G. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, (79): 3416.
- [22] Sheldrick, G. M. *SHELX-97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*,

University of Göttingen, Germany, 1997.

- [23] (a) H. W. Hou, X. Q. Xin, J. Liu, M. Q. Chen and S. Shi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1994, 3211-3214. (b) M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quant. Electron.* 1990, (26): 760-769.
- [24] Aeleen F., Michael J.F. *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian, Inc., Carnegie Office Park, Bldg. 6 Pittsburgh, PA15106 USA.
- [25] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quant. Electron.* 1990, (26): 760-769.

第四章 二茂铁单羧酸和二茂铁- β -二酮形成的配合物的研究

原子与原子之间用化学键连接起来形成分子—分子化学,分子与分子之间作用力连接起来形成分子聚集体—超分子化学.超分子化学是化学,物理学,生命科学和材料科学之间的桥梁,以此为基础而建立起来的超分子科学是本世纪研究的一个焦点学科[1-3].而超分子体系的形成主要是依赖于分子之间的弱作用力.这种作用力不同于的化学键,它改变化学家的传统观念,是由于弱相互作用在一定条件下的加和与协同可转化为强的结合能,具体包括:范德华力(包括静电力、诱导力、色散力和交换力)、氢键、堆砌作用力(包括 $\pi-\pi$ 堆积, $n-\pi$ 堆积,阳离子 $-\pi$ 作用和疏水相互作用力等)几种形式[4-5].正是由于这些弱作用力的存在与相互作用,构筑了超分子体系的各种各样结构和丰富多彩的识别和组装方式[6].研究这种弱作用力对于清楚认识生命体的构筑,功能智能材料的开发和化学反应机理的探索都将具有重大帮助.最近, Bowers, J. 研究了对硝基苯甲酸与 2,2'-联吡啶构筑的超分子体系,以及弱作用对体系稳定的影响[7]. Braga, D. 系统的研究了简单二茂铁羧酸:二茂铁单甲酸和 1,1'-二茂铁双甲酸之间以及它们与简单氮杂环形成化合物.但是据我们所知,二茂铁羧酸与氮杂配体,尤其是较为复杂的二茂铁羧酸所构筑的超分子体系很少见到文章报道[8].

在传统的研究中,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者[9-11].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[12].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[13].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[14-16].

当代量子化学 *ab initio*(从头计算)理论可以精确的计算分子内和分子间的相互作用能[17-19].它的引入将对于研究超分子体系中作用力的作用方式及化合物的稳定性有极大帮助.

1. 实验部分

1.1 实验仪器及试剂:

所用试剂均为分析纯,使用前未进一步纯化.

二茂铁单甲酸、二茂铁- β -羧基丙酸及其钠盐和二茂铁- β -二酮均参照文献制备[20-22].

红外光谱用 KBr 压片在日本 Shimadzu IR-435 型红外光谱仪上测定;晶体结构用日本理学 RAXIS-IV 面探仪收集数据.

1.2 晶体结构的测定:

配合物 12-14 的晶体学参数参见表 1. 选用单晶样品,在 Rigaku RAXIS-IV 面探仪上,采用经石墨单色器单色化的 Mo-K α 射线 ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) 进行 X 射线测量.各衍射数据在 293(2)K 下收集.晶

体结构采用直接法解出,并且用傅立叶技术扩展,按各向异性进行修正.最后采用全矩阵最小二乘法,依据可观察的衍射数据和可变参数进行校正.所有数据经 Lp 因子校正.

用直接法得到的全部非氢原子坐标,氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到,结构参数由全矩阵最小二乘法优化,除氢原子采用各项同性热参数外,其它原子均采用各向异性热参数法.所有的计算均使用程序 SHELX-97[23].重要的键长及键角参数见表 2.

1.3 量子化学计算:

计算方法和模型:密度泛函理论(DFT) 将复杂的 N 电子波函数 $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 及其对应的薛定谔方程转化为简单的电子密度函数 $\rho(r)$ 及其对应的计算体系.在核处于静态的假设下,原则上可以计算原子、分子等体系的能量和结构等各种性质.由于泛函理论考虑了电子自旋相关效应,其精度通常要比不考虑电子自旋的 Hartree-Fock 方法好. LYP 泛函是 DFT 中被广泛使用的一个梯度校正泛函,在此基础上加入三参数杂化泛函,成为 B3LYP 方法.我们采用 B3LYP 密度泛函方法,在 Lanl2dz 水平上对分子的几何构型进行优化;同时采用 TD-DFT 方法计算体系的垂直激发能,该方法得到普遍的认可.并对计算得到的电子光谱进行了归属.计算工作均使用 Gaussian98W 程序[24],在 Intel Pentium IV 3.20G 微机上完成.

1.4 配位化合物 12-14 的合成:

(1) 配位化合物 $[Zn(fca)_2]$ (12) 的合成:

把二茂铁- β -二酮(fca) (30.8mg, 0.1 mmol) 的甲醇溶液(6mL)滴加入 $Zn(Ac)_2 \cdot 3H_2O$ (23.6 mg, 0.1mmol)的溶液(4mL).然后把得到的红色混合溶液置于暗处,几天后发现红色单晶生成,该晶体在空气中不稳定,易变形.产率:43%.元素分析测定值为 $C_{28}H_{26}Fe_2O_4Zn$ (%) C, 55.4; O, 10.3; 理论值为 (%): C, 55.7; O, 10.6.

(2) 化合物 $[(fcpa)_2bpy]$ (13) 的合成:

称取 0.2 mmol (0.0588g) 二茂铁- β -羧基丙酸(fcpa),配成 5 mL 甲醇溶液.将此溶液缓慢的加入 0.1 mmol 4, 4'-联吡啶(0.0078 g) 的甲醇溶液(4 mL)中,室温搅拌两个小时,然后把得到的橘红色混合液置于暗处,缓慢挥发溶剂.几天后,发现有红色单晶生成.该晶体在空气中可以稳定存在.产率:87%.元素分析测定值为 $C_{15}H_{18}FeNO_3$ (%) C, 62.7; O, 13.1; N, 3.90; 理论值为 (%): C, 62.6; O, 13.2; N, 3.84. 红外光谱 (IR) 为(cm^{-1}): 3444(s), 1666(s), 1586(m), 1514(s), 1483(s), 1105(s), 824(m), 772(m), 485(m).

(3) 多核化合物 $[K_6O(FeCOO)_6]$ (14) 的合成:

取二茂铁单甲酸(23.0mg, 0.1 mmol) 的甲醇溶液(6mL)滴加入 $2mol \cdot dm^{-3}$ 的 KOH 溶液(10mL),直到 PH 值为 8,然后把得到的红色混合溶液置于暗处,几天后发现红色单晶生成,该晶体在空气中不稳定,易变形.产率:34%. IR (cm^{-1} , KBr): 3431(m), 1561(s), 1480(s), 1392(s), 1360(s), 1194(m), 821(m), 516(m).

2. 结果讨论:

2.1 化合物 11-14 的晶体结构:

表 1 化合物 12-14 的晶体学参数

	12	13	14
formula	C ₂₈ H ₂₆ Fe ₂ O ₄ Zn	C ₁₉ H ₁₈ FeNO ₃	C ₆₆ H ₃₄ Fe ₆ K ₈ O ₁₃
fw	603.56	364.19	1702.99
crystal syst	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
crystal size /mm	0.20 x 0.18 x 0.18	0.20 x 0.18 x 0.17	0.20 x 0.18 x 0.18
space group	C _{2/c}	P2(1)/n	P $\bar{1}$
a /Å	16.959(3)	5.7235(11)	11.361(2)
b /Å	12.583(3)	35.226(7)	12.000(2)
c /Å	11.489(2)	8.3585(17)	12.258(3)
α /°	90	90	82.92(3)
β /°	100.27(3)	102.07(3)	83.13(3)
γ /°	90	90	66.51(3)
V /Å ³	2412.5(8)	1648.0(6)	1516.4(5)
Dc /Mg m ⁻³	1.662	1.468	1.865
Z	4	4	1
μ /mm ⁻¹	2.207	0.931	2.015
Reflens collected/unique	4147 / 2353	5077 / 3080	4594 / 4594
	R(int)=0.0265	R(int)= 0.0445	R(int)=0.0000
Data/restraints/parameters	2353 / 0 / 160	3080 / 0 / 222	4594 / 36 / 421
R ^a	0.0448	0.0531	0.0888
R _w ^b	0.0991	0.1049	0.2442
Goodness-of-fit on F ²	1.074	1.028	1.072
$\Delta\rho_{\min}$ and $\Delta\rho_{\max}$ /e Å ⁻³	-0.417 and 0.406	-0.299 and 0.403	-1.254 and 1.591

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; ^b R_w = [\sum (||F_o| - |F_c||)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}.$$

表 2 化合物 12-14 的重要的键参数

12			
Zn(1)-O(2)#1	1.930(3)	Zn(1)-O(2)	1.930(3)
Zn(1)-O(1)#1	1.943(3)	Zn(1)-O(1)	1.943(3)
O(2)#1-Zn(1)-O(2)	124.16(17)	O(2)#1-Zn(1)-O(1)#1	96.73(12)

O(2)-Zn(1)-O(1)#1	112.12(13)	O(2)#1-Zn(1)-O(1)	112.12(13)
O(2)-Zn(1)-O(1)	96.73(12)	O(1)#1-Zn(1)-O(1)	116.34(19)

13

Fe(1)-C(2)	2.014(5)	Fe(1)-C(1)	2.018(4)
Fe(1)-C(3)	2.022(5)	Fe(1)-C(5)	2.024(5)
Fe(1)-C(4)	2.031(5)	Fe(1)-C(6)	2.041(4)
Fe(1)-C(9)	2.045(4)	Fe(1)-C(10)	2.046(4)
Fe(1)-C(8)	2.055(4)	Fe(1)-C(7)	2.062(4)
N(1)-C(19)	1.323(6)	N(1)-C(15)	1.331(6)
O(2)-C(14)	1.207(6)	O(3)-C(11)	1.240(5)
C(2)-Fe(1)-C(6)	121.9(3)	C(1)-Fe(1)-C(6)	108.61(18)
C(3)-Fe(1)-C(6)	155.6(3)	C(5)-Fe(1)-C(6)	128.5(3)
C(4)-Fe(1)-C(6)	165.2(3)	C(2)-Fe(1)-C(9)	160.7(3)
C(1)-Fe(1)-C(9)	156.9(4)	C(3)-Fe(1)-C(9)	126.1(3)
C(19)-N(1)-C(15)	116.0(4)	C(2)-C(1)-C(5)	104.0(5)
C(4)-C(5)-C(1)	106.9(5)	C(6)-C(7)-C(8)	108.6(4)
O(3)-C(11)-C(10)	120.8(3)	O(3)-C(11)-C(12)	120.9(4)

14

K(1)-O(2)	1.906(5)	K(1)-K(4)	1.9818(19)
K(1)-O(7)	2.0848(14)	K(1)-O(3)	2.110(7)
K(1)-O(6)#1	2.162(11)	K(1)-K(2)#1	2.5894(19)
K(1)-C(11)	2.637(7)	K(1)-C(22)	2.781(7)
K(1)-K(3)#1	2.816(2)	K(1)-O(4)	2.884(7)
K(1)-O(1)	2.949(9)	K(1)-K(2)	3.1103(19)
K(2)-K(4)	1.6827(17)	K(2)-O(4)	1.945(4)
K(2)-O(7)	1.9604(15)	K(2)-O(6)	2.205(8)
K(2)-C(33)	2.485(10)	K(2)-O(1)#1	2.499(10)
K(2)-K(1)#1	2.5894(19)	K(2)-K(3)#1	2.619(2)
K(2)-O(5)	2.699(8)	K(2)-C(22)	2.819(7)
K(2)-O(3)	3.117(6)	K(3)-O(1)	1.977(6)
K(3)-O(5)	2.077(7)	K(3)-O(7)	2.1204(14)
K(3)-K(4)	2.1327(19)	K(3)-K(2)#1	2.619(2)
K(3)-C(11)	2.629(6)	K(3)-O(3)#1	2.642(7)
K(3)-O(2)	2.755(6)	K(3)-K(1)#1	2.816(2)
K(3)-C(33)	2.955(8)	K(3)-O(6)	3.087(7)
K(4)-O(7)	1.6582(14)	K(4)-O(4)	2.080(6)
K(4)-O(5)	2.195(7)	K(4)-O(2)	2.295(7)
K(4)-C(22)	2.811(8)	K(4)-C(33)	2.816(8)

K(4)-O(3)	2.878(6)	K(4)-O(6)	3.040(8)
K(4)-C(11)	3.047(7)		
O(6)#1-K(1)-K(2)#1	54.4(3)	K(4)-K(1)-K(2)#1	88.45(7)
O(2)-K(1)-K(4)	72.4(2)	O(7)-K(1)-O(3)	100.09(17)
O(2)-K(1)-O(6)#1	120.1(3)	O(7)-K(1)-K(2)#1	48.12(4)
K(4)-K(1)-O(6)#1	140.5(3)	O(2)-K(1)-O(7)	102.77(18)
K(4)-K(1)-O(7)	48.05(5)	O(2)-K(1)-O(3)	126.6(3)
K(4)-K(1)-O(3)	89.3(2)	O(3)-K(1)-C(22)	21.3(3)
O(6)#1-K(1)-C(22)	126.6(3)	C(11)-K(1)-K(3)#1	141.49(14)
C(22)-K(1)-K(3)#1	69.63(15)	O(2)-K(1)-O(4)	97.2(2)
K(4)-K(1)-O(4)	46.15(10)	O(7)-K(1)-O(4)	75.90(9)
O(7)-K(1)-O(6)#1	92.9(3)	O(3)-K(1)-K(2)#1	133.3(2)
O(7)-K(1)-O(1)	74.54(10)	O(2)-K(1)-C(11)	23.3(2)
O(3)-K(1)-O(6)#1	106.0(3)	K(3)#1-K(1)-O(1)	118.75(12)
K(4)-K(1)-C(11)	81.23(16)	K(2)#1-K(1)-C(22)	137.39(13)
O(2)-K(1)-K(2)#1	96.77(17)	C(11)-K(1)-C(22)	132.9(3)
O(7)-K(1)-K(3)#1	48.50(4)	K(2)#1-K(1)-K(2)	86.42(6)
O(7)-K(1)-C(11)	94.76(14)	K(4)-K(2)-O(7)	53.49(6)
O(3)-K(1)-C(11)	149.8(3)	O(4)-K(2)-O(7)	106.0(2)
O(6)#1-K(1)-C(11)	99.3(3)	O(4)-K(2)-C(33)	114.4(2)
O(6)-K(2)-O(1)#1	100.6(3)	O(3)-K(1)-K(3)#1	62.96(19)
K(4)-K(1)-K(3)#1	80.13(6)	K(2)#1-K(1)-K(3)#1	70.72(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: For 12: #1 $-x, -y + 1, -z$ #2 $-x + 1, -y + 1, -z$ #3 $-x + 1, -y + 1, -z + 1$. For 13: #1 $x, y + 1, z$ #2 $x, y - 1, z$. For 14: #1 $-x, y - 1/2, -z + 1/2$ #2 $-x, y + 1/2, -z + 1/2$.

(1) 配位化合物[Zn(fca)₂]的晶体结构:

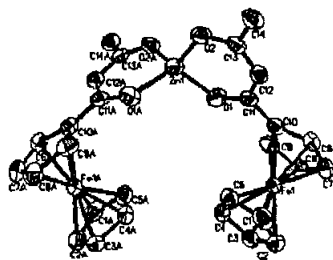


图1 配合物[Zn(fca)₂]的结构单元图(略去氢原子)

单晶结构通过X射线衍射测定。像图1中所示,中心Zn(II)离子处于极其扭曲的四面体中心,整个结构单元像一个倒扣的水杯。分别来自于两个配体的四个氧与中心Zn(II)离子螯合配位。Zn-O的键长分别为1.930(3) Å和1.943(3) Å。环绕着中心Zn(II)离子的键角处于96.73°到124.16°之间。

(2) 化合物[(fcpa)₂bpy]的晶体结构:

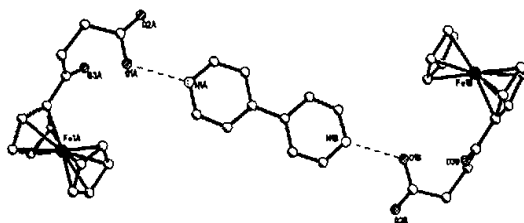
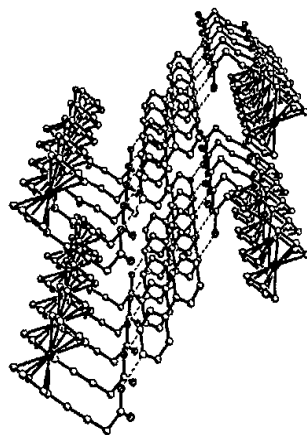
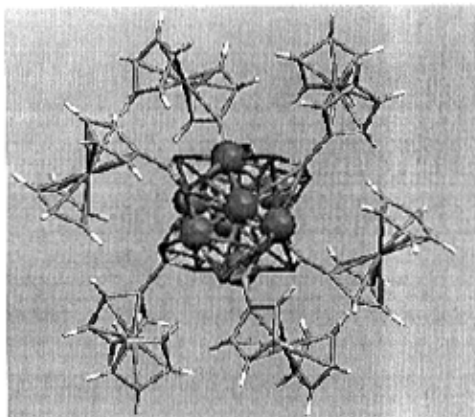
图 2. 化合物 $[(\text{fcpa})_2\text{bpy}]$ 的结构图 (略去氢原子)

图 2 和图 3 分别为标题化合物的分子结构图和结构堆积图. X-射线单晶衍射表明, 标题化合物是由一个 4, 4'-联吡啶分子 (bpy) 与两个 3-二茂铁羧基丙酸分子 (fcpa) 通过分子间氢键作用, 结合成为一个具有 S 形的金属有机超分子化合物 $[(\text{fcpa})_2\text{bpy}]$ (见图 2). 在此结构中, 来自于 4, 4'-联吡啶的氮原子通过与 3-二茂铁羧基丙酸上的羧酸形成了 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ 氢键, 其键角为 $171.3(6)^\circ$, 键长为 0.1890nm , 处于目前所报道的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ 氢键键长在范围之内, 因此, 标题化合物中存在着较强的氢键作用力. 此外, 4, 4'-联吡啶分子中所有的原子是共平面的, 其偏差为 0.00029nm ; 二茂铁羧基丙酸分子中两个环戊烯环中的碳原子同样具有很好的共面性, 其偏差分别为 0.00014 和 0.00034nm , 并且两个茂环平面也几乎平行, 其二面角为 1.1° . 从表 1 可见, 二茂铁中 $\text{Fe}-\text{C}_{\text{Cp}}$ 键键长处于 $0.2014(5)$ 到 $0.2062(4)\text{nm}$ 之间, 与所报道的许多二茂铁金属有机化合物相近. 标题化合物中的二茂铁和联吡啶分子结构分别与自由存在的二茂铁和吡啶分子结构相吻合. 由图 3, 标题化合物分子沿 a 反轴方向上平行排列, 相邻的联吡啶分子中吡啶环相互平行 (二面角为 0), 且其距离为 0.34828nm . 因此, 在相邻的联吡啶分子之间存在着强烈的 $\pi-\pi$ 堆积作用, 并且将各个分子连接起来; 在 c 方向上, 通过分子间作用力, 标题化合物分子沿 c 方向上依次排列, 形成了具有波浪型结构的超分子化合物.

图 3. 化合物 $[(\text{fcpa})_2\text{bpy}]$ 沿 a^* 轴堆积图

(3) $[\text{K}_8\text{O}(\text{FcCOO})_6]$ 的晶体结构描述:

图 4 簇合物 $[K_8O(FeCOO)_6]$ 的结构单元图

配合物 6 是由八个钾离子和六个配 $FeCOO^-$ 体构成的八核配位化合物. 其中, 八个钾离子(K1、K2、K3、K4、K1A、K2A、K3A 和 K4A) 构成一个扭曲的六面体(此六面体的六个面均不为严格的平面). O7 位于六面体的中心, 且它到 K1、K2、K3 和 K4 的距离与到 K1A、K2A、K3A 和 K4A 的距离相等, 分别为 2.0848 (0.0014)、1.9604 (0.0015)、2.1204 (0.0014) 和 1.6582 (0.0014). 六个配体 $FeCOO^-$ 通过 O-K 键分别定位在此六面体的六个面上.

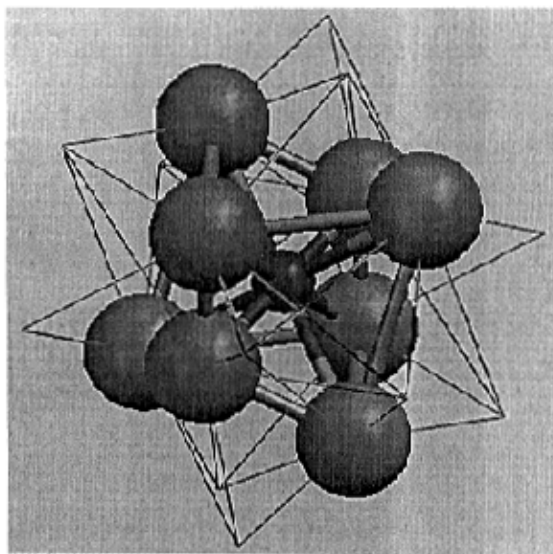


图 5 化合物中 K 与 O 所形成的配位形式(删去所有碳、氢和铁原子)

八个钾离子中, K1、K2、K3、K4 的配位环境与 K1A、K2A、K3A 和 K4A 分别相同. 其中, K1 为四配位, 分别与 O7 和来自 $(\mu_2-O)(\mu_1-O)CFe$ 的 μ_2-O 、 $(\mu_1-O)(\mu_2-O)CFe$ 的 μ_1-O 和 $(\mu_2-O)_2CFe$ 的一个 μ_2-O 配位, 此外, 还与相邻钾离子以金属键相连接. K4 与 K1 有相似的配位环境, 也是四配位, 只是 K4 是与来自两个 $(\mu_2-O)(\mu_1-O)CFe$ 的两个 μ_2-O 相配位. K2 是三配位的, 除了与 O7 以及邻近的钾离子相连接外, 还与来自 $(\mu_2-O)(\mu_1-O)CFe$ 的 μ_2-O 和 $(\mu_2-O)_2CFe$ 的一个 μ_2-O 配位. K3 与

K2 的配位环境相似,不同的是它是与 $(\mu_1\text{-O})(\mu_2\text{-O})\text{CFc}$ 的 $\mu_1\text{-O}$ 配位.

2.2 能量和前线轨道组成:

(1) 化合物 $[(\text{fcpa})_2\text{bpy}]$ 的量化研究:

基于密度泛函法(DFT/B3LYP),我们用 Lanl2mb 作为基组,对此分子聚集体进行了计算.通过计算,共得到 179 个成键轨道和 113 个反键轨道,其中第 179 号轨道为最高占据轨道,第 180 号轨道为最低空轨道.从图 6 和图 7 的轨道图形上可以看到, HOMO 轨道主要是来自于羧酸基团的贡献,而 LUMO 轨道则填充到吡啶环上,形成离域的大 π 键.此外,从计算结果中,我们可以看到,羧酸上的氢原子(0.343)的 Mulliken 电荷明显高于其它氢原子(0.118-0.132),这是由于它不但与羧基上的氧原子相连,而且与吡啶环上的氮原子也存在较强的成键作用.

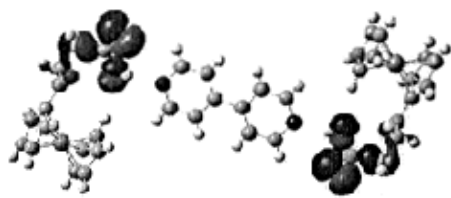


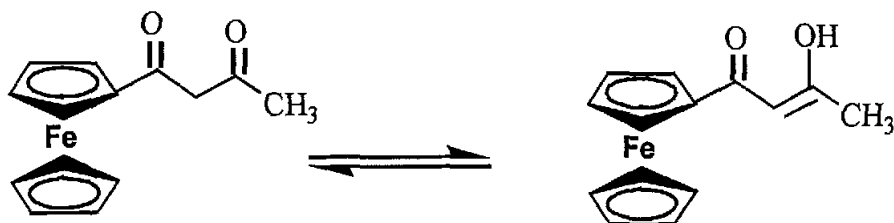
图 6. 标题化合物的最高占据轨道图



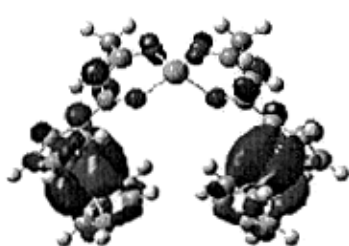
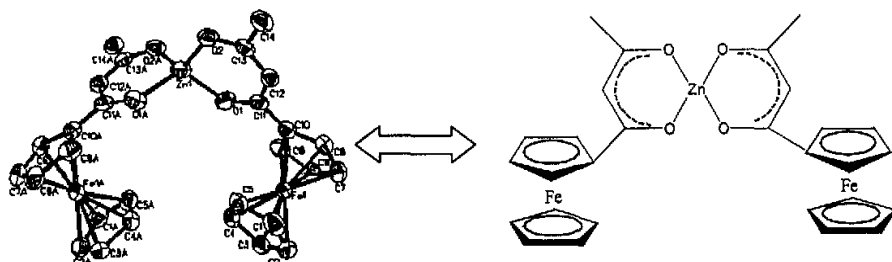
图 7. 标题化合物的最低空轨道图

(2) 配位化合物 $[\text{Zn}(\text{fca})_2]$ 的量化研究:

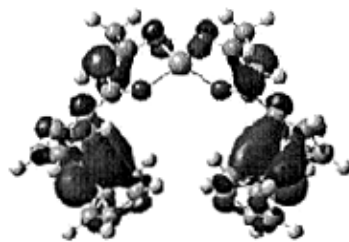
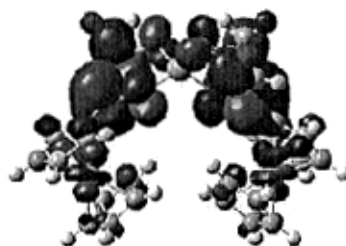
基于密度泛函法(DFT/B3LYP),我们用 Lanl2mb 作为基组,对此配位化合物进行了计算.通过计算,共得到 135 个成键轨道和 267 个反键轨道,其中第 135 号轨道为最高占据轨道,第 136 号轨道为最低空轨道.从图 3 和图 4 的轨道图形上可以看到, HOMO 轨道主要是来自于二茂铁基团的贡献,而 LUMO 轨道则大部分填充到支链上,由于中心锌离子与氧给体的螯合配位作用,形成的六圆环具有一定离域性,形成部分 π 键.此外,从计算结果中,我们可以看到,中心锌原子对前线轨道贡献并不大,在次高占据轨道占 0,最高占据轨道占 0.01%,最低空轨道占 0.49%,次低空轨道占 0.17%.这种计算结果表明,通过配位作用所形成的六圆环可能也具有一定芳香性,具体方程式如下:



因此,晶体结构可用如下示意图表示:



配位化合物 $[Zn(fca)_2]$ 的次高占据轨道

配位化合物 $[Zn(fca)_2]$ 的最高占据轨道配位化合物 $[Zn(fca)_2]$ 的最低未占轨道配位化合物 $[Zn(fca)_2]$ 次低未占轨道

(3) $[\text{K}_8\text{O}(\text{FcCOO})_6]$ 能量和前线轨道组成:

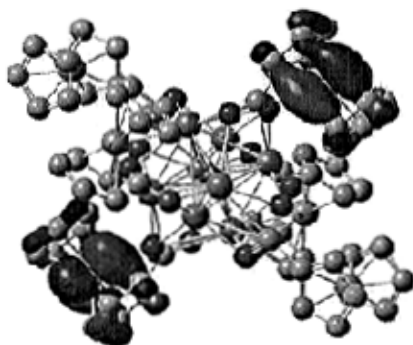
根据晶体结构中各原子的坐标位置, 运用于 Gaussian98W 量子化学软件, 在 B3LYP/LanL2dz 基组水平上进行从头计算, 其中 LanL2dz 基组是有效核芯势 (ECP) 和价层双 ζ 基组, 对于配合物 $[\text{K}_8\text{O}(\text{FcCOO})_6]$ 结构计算, 涉及 147 个原子, 1047 个原子基函, 2693 个初始高斯函数, 其中 361 个为占据轨道。

配合物 $[K_8O(FcCOO)_6]$ 结构整体上稳定性与前沿分子轨道能量有密切关系, 计算得到此化合物体系的总能量为 23381.4983a. u., 前线占据轨道的能量 HOMO 为-0.1547a. u., LUMO 的能量为-0.0835a. u., 两前沿轨道间的能量间隙为-0.0712a. u.. 从体系能量和占据前沿轨道的能量表明, 该配合物的基态具有一定的稳定性. 从氧化还原或电荷转移的分析, 占据前沿轨道为绝对值较大的负值, LUMO 轨道为正值, $|\epsilon_{HOMO}|$ 越大说明从 HOMO 上电力一个电子越困难. 因此, 配合物的是电子较难, 稳定性高.

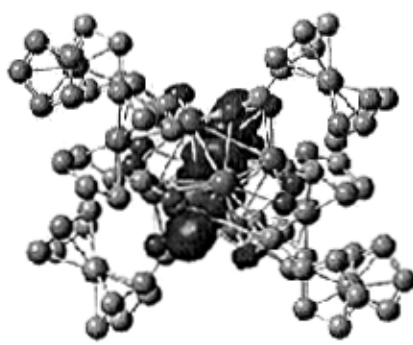
为探求此配合物的电子结构与成键特征, 对于茂金属化合物分子轨道进行了系统分析, 用参与组合的各类原子或分子片的轨道系数的平方和来表示该部分在分子轨道中的贡献, 并经归一化. 把配合物原子分为两部分: 二茂铁羧酸配体和中心金属离子. 前线占有轨道和未占轨道各取 2 个, 计算结果如下图所示. 显示配合物的成键特征: 茂环具有良好的共轭离域性, 羰基和羧基上的氧原子的 p 轨道参与组合, 并在次高轨道中也参与贡献. 中心金属原子通过 p 轨道与配体形成配键, 由于中心金属离子之间相互作用力强, 使得电子高度离域, 这样中心金属离子对前线轨道的贡献很大, 在次高占据轨道占 26.77%, 最高占据轨道占 95.90%, 最低空轨道占 67.43%, 次低空轨道占 58.89%.

计算结果表明, 中心金属离子间存在着较强的作用力, 其 Wiberg 键级为 K4-K7 0.0745, K5-K7 0.0961, K6-K7 0.0630, K78-K79 0.0745, K75-K79 0.0634, K76-K79 0.0961. 与之相比较, 则 Fe-C 键级分别为 0.2717, 0.2789, 0.2962, 0.2746, 0.2642, 0.2818, 同时二茂铁的共轭性可以从它的 C=C 键级上看出, 一般 C=C 键级接近于 2, 而二茂铁基团上的 C=C 键级分别为 1.2546, 1.2334, 1.3388, 1.2906, 1.2625. 当然, C-H 键受二茂铁的芳香性影响很小, 我们计算得到的键级则分别为 0.9723, 0.9188, 0.9243, 0.9155, 0.9240, 接近于 1.

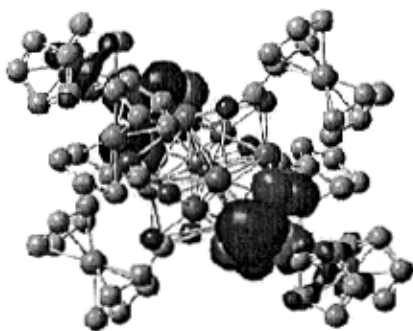
我们还注意到, 074 不同于其它氧原子, Mulliken 电荷密度极大, 为 -1.8403, 电荷排布为 $[\text{core}]2\text{S}(1.91)2\text{p}(5.91)3\text{p}(0.01)]$, 而其它氧原子则分别为: -0.5122, -0.5321, -0.4181, -0.6118, -0.5692, -0.5024, -0.4181, -0.6118, -0.4181, -0.6118, -0.5692, 同时电荷排布分别为: $[\text{core}]2\text{S}(1.67)2\text{p}(5.15)3\text{p}(0.01)$, $[\text{core}]2\text{S}(1.67)2\text{p}(5.15)3\text{p}(0.01)$, $[\text{core}]2\text{S}(1.64)2\text{p}(5.12)3\text{p}(0.02)$, $[\text{core}]2\text{S}(1.68)2\text{p}(5.19)3\text{p}(0.01)$, $[\text{core}]2\text{S}(1.74)2\text{p}(5.10)3\text{p}(0.01)$, $[\text{core}]2\text{S}(1.71)2\text{p}(5.09)3\text{p}(0.01)$, $[\text{core}]2\text{S}(1.71)2\text{p}(5.09)3\text{p}(0.01)$, $[\text{core}]2\text{S}(1.67)2\text{p}(5.16)3\text{p}(0.01)$, $[\text{core}]2\text{S}(1.67)2\text{p}(5.15)3\text{p}(0.01)$, $[\text{core}]2\text{S}(1.64)2\text{p}(5.12)3\text{p}(0.02)$. 通过对比, 不难看出, 中心氧原子电荷为 $[\text{core}]2\text{S}^22\text{p}^6$, 而其它氧原子则为 $[\text{core}]2\text{S}^22\text{p}^5$, 说明中心氧原子通过从钾原子簇中获得两个电子, 使得电荷平衡, 形成稳定结构, 同时这又有助于多核钾簇稳定存在, 而其它氧原子则通过与多核钾簇形成共价键而稳定存在, 中心氧原子与钾原子形成的是配位键而不是共价键. 通过对电荷居分布的计算, 对于说明化合物稳定性, 及成键方式有重要意义.



HOMO-1



HOMO



LUMO



LUMO+1

参考文献:

- [1] Dietrich B., Viout P, Lehn J. M., "Macrocyclic Chemistry: Aspects of Organic and Inorganic Supra Molecular Chemistry", Weinheim, Germany, 1993.
- [2] Yoshikawa S., Murakami Y., "New Frontier in Supra Molecular Chemistry", Mita, Tokyo, 1990.
- [3] Lehn J. M., "Supramolecular Chemistry: concepts and Perspectives", VCH: Weinheim, 1995.
- [4] Dougherty D. A. Science, 1996, (271): 163.
- [5] Müller A., Reuter H., Dillinger S., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, (34): 2328.
- [6] Gorb L., Podolyan Y., Dziekonski P., et. al., J. Am. Chem. Soc., 2004, 126(32): 10119.
- [7] Bowers J., Hopkins G., Yap, G., Wheeler K., Cryst Growth & Des; 2005, 5(2): 727.
- [8] Braga D., Chem. Commun., 2003, 2751.
- [9] Fatin-Rouge, N.; Tóth, É.; Perret, D.; Backer, R. H.; Merbach, A. E.; Bünzli, J. C. G. J. Am. Chem. Soc. 2000, (122): 10810.
- [10] Caravan, P.; Comuzzi, C.; Crook, W.; McMurry, T. J.; Choppin, G. R.; Woulfe, S. R. Inorg. Chem., 2001, (40): 2170.
- [11] Y. B. Dong, M. D. Smith, H. C. Z. Loye, Angew. Chem. Int. Ed., 2000, (39): 4271-4273.
- [12] L. K. Thompson, L. Zhao, Z. Xu, D. O. Miller, W. M. Reiff, Inorg. Chem. 2003, (42): 128-139.
- [13] E. Colacio, M. Ghazi, H. Stoeckli-Evans, F. Lloret, J. M. Moreno, C. Pérez, Inorg. Chem., 2001, (40): 4876-4883.
- [14] Monographs in Supramolecular Chemistry; J. F. Stoddart, Ed.; Royal Society of Chemistry; Cambridge, UK, 1989, 1991, 1994-1996; Vols. 1-6.
- [15] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, Chem. Rev. 1995, (95): 2725-2828.
- [16] 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.
- [17] Tretiak S., Mukamel S., Density Matrix Analysis and Simulation of Electronic Excitations in

- Conjugated and Aggregated Molecules, Chem. Rev., 2002, 102(9): 3171.
- [18] Szyperski T., Schwerdtfeger P., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1989, (28): 1228.
- [19] Rinehart Jr. K. J., Curby Jr. R. J., Sokol P. E., J. Am. Chem. Soc., 1957, 79(13): 3420.
- [20] (a) 伊藤建彦·菅原, 登·金田一嘉昭·高维康雄, 日本化学会志, 1976, 353. (b) Gmelin Handbuch der Anorganische Chemie. Eisen Organische Verbindungen; Springer-Verlag: Berlin, 1976; Vol. A3, p 58.
- [21] Rinehart Jr. K. L., Curby Jr. R. J., Sokol P. E. J. Am. Chem. Soc., 1957, (79): 3420.
- [22] (a) W. R. Cullen, E. B. Wickenheiser, J. Organomet. Chem. 1989, (370): 141. (b) W. C. du Plessis, W. L. Davis, S. J. Cronje, J. C. Swarts, Inorg. Chim. Acta 2001, (314): 97. (c) W. Bell, J. A. Crayston, C. Glidewell, J. Organomet. Chem. 1992, (434): 115.
- [23] Sheldrick G. M., *SHELX-97*, "Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures", University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- [24] Aeleen F., Michael J.F. Gaussian 98 User's Reference, Gaussian, Inc., Carnegie Office Park, Bldg. 6 Pittaburgh, PA15106 USA.

致 谢

本论文是在导师侯红卫教授的悉心指导下完成的,侯老师敏锐的学术眼光、严谨的治学态度、精深的学术造诣、潜心科研的精神使我受益匪浅,深受启发、倍受鼓舞。三年来,在学习和生活等方面,侯老师给予我极大的帮助,在此表示衷心的感谢!

感谢唐明生教授在量化计算方面给予的热心指导和悉心关怀,同时,也向计算化学实验室廖荣宝等同学的热心帮助表示感谢!

感谢李纲老师七年来对我生活和学习给与的指导和关怀,在此表示衷心感谢!

感谢分析测试中心的朱玉老师和杜晨霞老师进行了单晶结构的及时解析!

感谢郑州大学化学系的樊耀亭教授、张鸿云教授、李中军教授等给予的大力帮助和支持。

同时,得到了孟祥茹老师、牛云垠老师、韩华云老师、徐虹老师、周晓莉老师、朱学文老师、李金鹏老师等大力支持和关怀,使我受益很深。此外,还得到了韦永莉、李林科和谢黎霞师姐,以及宋志勇、石贤举、李翠玲、陈黎、肖博、马骥、刘亚茹、陈茜茹、王宇飞、武杰、张宁、桑雅丽、张素娟、程伟、杨海燕、张二鹏等同学的大力帮助,在此一并向他们表示谢意。

所有晶体的非线性光学性质由哈尔滨工业大学的宋瑛林教授进行测定。

还感谢郑州大学化学系及无机学科的各位老师给予的支持和帮助。

感谢我的家人给予的鼓励、关爱以及支持,感谢我女友给我的关爱、期盼、支持和理解,使我得以全身心地投入到实验研究中,在这里,我要向我最爱的人们表达我真挚的感激和深深的祝福。

米立伟

二零零五年五月