

基于氨基酸衍生物稀土配合物的合成及电、磁学性质

庄桂林

指导教师

龙腊生教授

黄荣彬教授

郑兰荪教授

厦门大学

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 19120051403048

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

基于氨基酸衍生物稀土配合物的合成及电、  
磁学性质

Synthesis, Electrical/Magnetic Properties of Amino Acid  
Derivatives-Based Rare-Earth Complexes

庄 桂 林

指导教师姓名: 龙 腊 生 教 授

黄 荣 彬 教 授

郑 兰 荪 教 授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2010 年 6 月

论文答辩日期: 2010 年 6 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2010 年 6 月



**Synthesis, Electrical/Magnetic Properties of Amino Acid  
Derivatives-Based Rare-Earth Complexes**

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

By

Guilin Zhuang

Supervised by

Prof. La-Sheng Long, Rong-Bin Huang, Lan-Sun Zheng

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2010

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 配合物的研究历史及其研究意义	1
1.2 稀土金属配位聚合物的研究意义与研究现状	2
1.3 稀土-过渡金属配位聚合物的研究意义与研究现状	5
1.4 稀土-过渡金属簇合物的研究意义与研究现状	8
1.4.1 分立稀土-过渡金属簇合物的研究进展	9
1.4.2 扩展的稀土-过渡金属簇合物的研究进展	16
1.5 本论文的选题背景与研究内容	17
参 考 文 献	18
第二章 基于 2, 5-吡嗪二酮-1, 4-二羧酸稀土配位聚合物的合成及其结构研究	32
2.1 实验部分	33
2.1.1 试剂	33
2.1.2 实验条件	33
2.1.3 化合物的合成	33
2.1.4 晶体结构测定	35
2.2 结果与讨论	39
2.2.1 晶体结构解析	39
2.2.2 磁性研究	46
2.2.3 热重分析	48
本章小结	50
参 考 文 献	50
第三章 基于氨二乙酸衍生物的稀土-过渡金属配位聚合物的合成及	

<b>其磁性研究</b> .....	53
<b>3.1 实验部分</b> .....	53
3.1.1 试剂.....	53
3.1.2 实验条件.....	54
3.1.3 化合物的合成.....	54
3.1.4 晶体结构测定.....	57
<b>3.2 结果与讨论</b> .....	59
3.2.1 晶体结构解析.....	59
3.2.2 磁性研究.....	63
3.2.3 热重分析.....	68
本章小结.....	70
参 考 文 献.....	70
<b>第四章 基于氨基酸的稀土-过渡金属簇合物的合成及其磁性研究</b> ...	73
<b>4.1 实验部分</b> .....	74
4.1.1 试剂.....	74
4.1.2 实验仪器及测试条件.....	74
4.1.3 化合物的合成.....	74
4.1.4 晶体结构测定.....	76
<b>4.2 结果与讨论</b> .....	78
4.2.1 晶体结构解析.....	78
4.2.2 磁性研究.....	82
本章小结.....	85
参 考 文 献.....	85
<b>第五章 以稀土-过渡金属簇合物为结点的配位聚合物的合成及其电、磁学性质</b> .....	89
<b>5.1 实验部分</b> .....	90
5.1.1 试剂.....	90
5.1.2 实验条件.....	90
5.1.3 化合物的合成.....	90



5.1.4 晶体结构测定.....	92
<b>5.2 结果与讨论</b> .....	<b>94</b>
5.2.1 晶体结构解析.....	94
5.2.2 磁性研究.....	100
5.2.3 热重分析.....	102
5.2.4 电学性质研究.....	103
本章小结 .....	106
参 考 文 献 .....	106
<b>第六章 总结与展望</b> .....	<b>109</b>
<b>附录 1 化合物的部分键长和键角</b> .....	<b>111</b>
<b>附录 2 在学期间发表的论文</b> .....	<b>119</b>
<b>致 谢</b> .....	<b>120</b>

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter I Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Introduction of reseaches about complexes</b> .....	1
<b>1.2 Introduction of reseaches about rare-earth coordination polymers</b> .....	2
<b>1.3 Introduction of reseaches about 3d-4f coordination polymers</b> .....	5
<b>1.4 Introduction of reseaches about 3d-4f clusters</b> .....	8
1.4.1 3d-4f heterometallic clusters.....	9
1.4.2 3d-4f heterometallic cluster-based framework .....	16
<b>1.5 The background and research contents</b> .....	17
<b>References</b> .....	18
<b>Chapter II Synthesis and Structure of rare-earth coordination polymers based on 2, 5-piperazinediones-1,4-diacetic acid</b> .....	32
<b>2.1 Experimental section</b> .....	33
2.1.1 Reagent .....	33
2.1.2 Experiment conditions .....	33
2.1.3 Synthesis .....	33
2.1.4 Crystal structure measure.....	35
<b>2.2 Results and discussion</b> .....	39
2.2.1 Crystal structure analysis .....	39
2.2.2 Magnetic property .....	46
2.2.3 TG analysis .....	48
<b>Conclusion</b> .....	50
<b>References</b> .....	50
<b>Chapter III Synthesis and Structure of 3d-4f coordination polymers</b>	

<b>based on derivatives of iminodiacetate acid</b> .....	53
<b>3.1 Experimental section</b> .....	53
3.1.1 Reagent .....	53
3.1.2 Experiment conditions .....	54
3.1.3 Synthesis .....	54
3.1.4 Crystal structure measure.....	57
<b>3.2 Results and discussion</b> .....	59
3.2.1 Crystal structure analysis .....	59
3.2.2 Magnetic property .....	63
3.2.3 TG analysis .....	68
<b>Conclusion</b> .....	70
<b>References</b> .....	70
<b>Chapter IV Synthesis and magnetic properties of 3d-4f clusters</b>	
<b>based on amino acid</b> .....	73
<b>4.1 Experimental section</b> .....	74
4.1.1 Reagent .....	74
4.1.2 Experiment conditions .....	74
4.1.3 Synthesis .....	74
4.1.4 Crystal structure measure.....	76
<b>4.2 Results and discussion</b> .....	78
4.2.1 Crystal structure analysis .....	78
4.2.2 Magnetic property .....	82
<b>Conclusion</b> .....	85
<b>References</b> .....	85
<b>Chapter V Synthesis and electrical/magnetic properties of 3d-4f</b>	
<b>cluster based coordination polymers</b> .....	89
<b>5.1 Experimental section</b> .....	90
5.1.1 Reagent .....	90
5.1.2 Experiment conditions .....	90

5.1.3 Synthesis .....	90
5.1.4 Crystal structure measure.....	92
<b>5.2 Results and discussion</b> .....	94
5.2.1 Crystal structure analysis .....	94
5.2.2 Magnetic property .....	100
5.2.3 TG analysis .....	102
5.2.4 Electrical property.....	103
<b>Conclusion</b> .....	106
<b>References</b> .....	106
<b>Chapter VI Summary and Outlook</b> .....	109
<b>Appendix 1</b> .....	111
<b>Appendix 2</b> .....	119
<b>Acknowledgements</b> .....	120

## 摘要

自从十九世纪末 A. Werner 创立配位化学以来,配位化学已经有一百多年的发展历史。当前配位化合物在配位化学、固体化学、材料化学、晶体工程、超分子化学等诸多领域成为广泛研究的热点,是无机化学研究最为活跃的领域之一。构筑单元的多样化,以配位键为主,分子间作用力或者主客体相互作用为辅的组装方式赋予配位化合物具有丰富迷人的结构和广阔潜在的应用前景。

作为配合物的一个分支,稀土配合物不仅拥有精彩纷呈的拓扑结构,而且还表现出光、电、磁、催化和吸附等奇特的物理和化学性质。然而比起欣欣向荣的过渡金属配合物的研究,稀土配合物在结构的精确预测和定向组装、性质的可调控性以及复合功能材料的研究还相对滞后。本论文正是基于此背景下,以氨基酸衍生物为研究对象,从纯稀土配位聚合物的结构调控研究出发,并以此为依据研究二维和三维的稀土-过渡金属配位聚合物,再到寻找构筑稀土-过渡金属多核簇合物的新合成方法以及依据不同合成策略组装以多核异金属簇合物为结构基元的高维框架。

首先,镧系离子控制稀土配位聚合物的组装。选择柔性的 2,5-吡嗪二酮-1,4-二羧酸和 Ln(III)离子(Ln=La, Pr, Sm, Eu, Dy, Ho, Er)为研究对象,在相同反应条件下获得化合物 **1-7**。通过考察配体的配位原子、配位模式、金属离子的配位数、配位键的键长与金属离子半径和产物结构的关系,表明了结构组装受控于镧系离子半径。

其次,取代基位置影响稀土-过渡金属配位聚合物的组装。选择了亚氨基二乙酸的两种不同衍生物, N-甲基氨二乙酸和 L- $\alpha$ -甲基亚氨基二乙酸,为研究对象,在水热条件下,分别获得化合物 **8-13** 和化合物 **14-16**。晶体结构分析显示:化合物 **8-13** 是由稀土-羧基链  $\{Ln_2(MIDA)_2\}_n$  (Ln=La, Pr, Nd)与  $[Tr(MIDA)_2]^{2-}$  (Tr=Cu (**8-10**), Ni (**11-13**))桥联成的二维框架;化合物 **14-16** 是由  $[Cu(LMIDA)_2]^{2-}$  单元与 Ln(III)离子连接成三维超分子框架,其中沿着 c 轴方向上有一个孔洞。结构的差异表明了不同位置的取代基对异金属配位聚合物的组装具有调控作用

第三,寻找稀土-过渡金属簇合物的新合成方法。选择了亚氨基二乙酸、肌

氨酸、DL- $\alpha$ -甲基-N-甲基氨基二乙酸为研究对象，在微波辐射下构建了三个不同结构异金属簇合物(17-19)。17的水热和微波两种方法的产率比较结果表明：比起水热法，微波辐射法在稀土-过渡金属簇合物的合成中具有速度快、产率高的优势。磁化率和磁化强度测试显示 17 具有铁磁耦合作用，并通过理论拟合求得 Ni(II)离子之间耦合常数和单个 Ni(II)离子的零场分裂常数，同时证明了在配合物中金属离子的配位方式和空间排布也会影响其磁性。

最后，采用两种不同合成策略组装以异金属簇合物为结点的高维框架。选择 N-甲基磷酸氨基二乙酸和 L- $\alpha$ -甲基亚氨基二乙酸为研究对象，分别合成以九核异金属簇合物  $Gd_6Ni_3$  为结点组装二维结构(20)、以三十核的异金属簇合物  $Ln_6Cu_{24}$  ( $Ln=Nd$ (21),  $Gd$ (22),  $Dy$ (23))为结点通过 Na(I)离子连接组装三维孔洞结构。结构分析表明了通过引入桥联基团，或者低价碱金属离子是组装以稀土-过渡金属簇合物为结点的框架的一种有效策略。电学性质测试表明：化合物 20 和 22 属于质子导电，框架中的客体水分子和悬挂羧基起到质子传递的供给体和媒介的作用。同时磁性分析显示：化合物 20 和 21 具有反铁磁的性质；化合物 22 整体上整体表现为反铁磁性质。

**关键词：**稀土配合物 配位聚合物 结构调控 异金属簇合物

## Abstract

Since the coordination chemistry was founded by A. Werner in the late nineteenth century, it has developed for more than one hundred years. Recently, the researches of complex have become one of the most active fields of inorganic chemistry and attracted numerous attentions in the field of coordination chemistry, solid chemistry, material chemistry, supramolecule chemistry, crystal engineering, *etc.* Complexes often exhibit aesthetically pleasing structures and extraordinary potential applications due to diversity of basic components and assemble mode, such as coordination bond, molecular interactions or host-guest interactions.

As a branch of complexes, rare-earth complexes also display various interesting structure and significant physical and chemical property, such as luminescence, electricity, magnetism and catalysis. However, compared with vigorous transition-metal complexes, rare-earth complexes are relative weak in the field of structure-forecast, property-manipulated and multi-functional materials. Herein, the subject of this dissertation is to full understand the structural manipulation of rare-earth coordination polymers so as to investigate the assembly of 2D/3D 3d-4f coordination polymers and find a new synthetical strategy of 3d-4f polynuclear or 3d-4f polynuclear-based framework.

First of all, the assembly of rare-earth coordination polymers is affected by lanthanide ion. Complexes **1-7** are obtained by use of 2, 5-piperazinediones-1,4-diacetic acid and  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) under the same hydrothermal condition. Through the analysis of coordination atoms, coordination modes, coordination numbers, bond lengths and lanthanide ion radii, it is found that lanthanide contraction plays an important role in the assembly of complexes **1-7**.

Secondly, position of substituent plays an important role in the assembly of 3d-4f coordination polymers. Complexes **8-16** are obtained via two ligands of the

derivatives of iminodiacetate acid, N-methyl iminodiacetate acid and L- $\alpha$ -methyl iminodiacetate acid. Crystal analyse reveals that complexes **8-13** are a 2D framework consisting the lanthanide-carboxylate chain  $\{\text{Ln}_2(\text{MIDA})_2\}_n$  (Ln=La, Pr, Nd) and  $[\text{Tr}(\text{MIDA})_2]^{2-}$  (Tr=Cu(**8-10**), Ni(**11-13**)); while complexes **14-16** are the 3D structure with porous along c axes constructed by  $[\text{Cu}(\text{LMIDA})_2]^{2-}$  unit bridged with Ln(III) ion. It is shown that different position of substituent is an important factor to the assembly of complexes **8-16**.

Thirdly, find a new synthetical method of 3d-4f polynuclear. Three different heterometallic clusters (**17-19**) based on iminodiacetate acid, N-methyl aminoacetic acid and L- $\alpha$ -methyl-N-methyl iminodiacetate acid are obtained under microwave irradiation. Inspection of the yield of two different methods, microwave irradiation and hydrothermal, reveals that microwave irradiation is an efficient way to the synthesis of 3d-4f polynuclear metal clusters. Magnetic test exhibits that **17** behaves ferromagnetic property. The couple parameter and single ion anisotropy of Ni(II) ion were obtained by theory simulation. It is shown that coordination mode and spatial distribution between the metal ions play an important role in the magnetic exchange.

Finally, heterometallic cluster-based multidimensional structures are obtained via two different synthetical strategys. A  $\text{Gd}_6\text{Ni}_3$  heterometallic cluster-based 2D coordination polymer (**20**) and a  $\text{Ln}_6\text{Cu}_{24}$  (Ln=Nd (**21**), Gd(**22**), Dy(**23**)) heterometallic cluster-based 3D coordination polymer are synthesised by use of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid and L- $\alpha$ -methyl iminodiacetate acid. Crystal analyse suggests that the addition of bridged moiety or low valence alkali metal ion is an efficient way to the assembly of heterometallic cluster-based multidimensional structures. Electrical property investigation reveals that **20** and **22** exhibit proton conductivity. Magnetic analysis displays that **20**, **21** and **22** behave antiferromagnetic property.

**Keywords:** Rare-earth complex, coordination polymers, structural manipulation, heterometallic cluster.



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库