

分类号: O62

单位代码: 10360

密 级: 公开

学 号: 2220620115

题 目 含有芳香性阳离子的介电开关型相变材料的设计与调控

题 目 Design and Regulation of Dielectric Switching
Phase Transition Materials Containing Aromatic
Cations

学生姓名: 刘梦龙

指导导师: 石萍萍

专 业: 化学

研究方向: 洁净能源材料及光电转化化学

论文答辩日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：刘梦龙
日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密☒。

学位论文作者签名：刘梦龙

指导教师签名：石萍萍

日期：2025 年 5 月 10 日

日期：2025 年 5 月 10 日

含有芳香性阳离子的介电开关型相变材料的设计与调控

摘 要

介电开关型相变材料在温度、压力、光照等外界条件的刺激下，会引发高、低介电状态的可逆转变。这类材料通过极化的方式来存储、传递或者记录电场对它的作用和影响，在储能、信号传输等领域具有重要的应用价值。由于晶体堆积结构中分子间相互作用的复杂性，目前对于相变与晶体结构之间的关系仍缺乏足够深入的了解，因此，介电开关型相变材料在实验上的发现总是存有一定的偶然性。在此背景下，深入理解介电开关性能的调控规律，对介电开关型相变材料的可控合成研究有着重要的意义。在本论文中，从容易转动的吡啶阳离子出发，设计并合成了 19 种晶体化合物，从中成功筛选出一系列介电开关型相变材料。论文将分为以下四个部分，从合成、结构以及性质等方面展开讨论。

第一部分是基于吡啶类阳离子与金属卤化物构筑介电开关材料，分别合成 $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]_2[\text{CuBr}_4]$ (**1**) ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$ 为吡啶阳离子) 有机-无机杂化化合物, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_2[\text{CuBr}_2]$ (**2**) 配位化合物, $[(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-冠-6})]_2\text{CuBr}_4$ (**3**) 冠醚主客体包合物，探索不同结构类型对相变性质的影响，差示扫描量热 (DSC) 分析、晶体结构分析和介电测试表明化合物 **1** 在 331.3 K 时发生了可逆相变，介电常数从 5 突变到 14，并且有良好的循环性，是性能优异的介电开关材料。相比于化合物 **2** 和 **3**，其阴阳离子之间的相互作用比较适中，且阳离子运动空间相对较大，则容易

引发介电开关型相变。然后，合成一维有机-无机杂化钙钛矿化合物 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}][\text{CdCl}_3]_n$ (**4**) 和 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}][\text{CdBr}_3]_n$ (**5**) ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}$ 为 3-氟吡啶阳离子)，探索无机阴离子框架上的卤素置换对相变性质的影响。测试结果表明化合物 **5** 在 384.6 K 时发生了介电开关型可逆相变，通过 Hirshfeld 表面和二维指纹图谱分析，化合物 **4** 分子间相互作用更强，分子运动被束缚，温度变化时难以发生运动或者转动，因此不容易产生相变。

第二部分是基于吡啶阳离子与冠醚环构筑介电开关材料。以吡啶，18-冠-6、二苯并-18-冠-6，以及高氯酸、四氟硼酸、高碘酸和高铼酸为原料分别合成 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-冠-6})(\text{ClO}_4)$ (**6**)、 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-冠-6})(\text{BF}_4)$ (**7**)、 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-冠-6})(\text{IO}_4)$ (**8**)、 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-冠-6})(\text{ReO}_4)$ (**9**)、 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(\text{二苯并-18-冠-6})(\text{ClO}_4)$ (**10**)，探索冠醚和无机阴离子的改变对相变性质的影响。DSC 分析、晶体结构分析和介电测试表明化合物 **6**、**7**、**8** 分别在 242.9 K、278.4 K 和 212.8 K 时发生了介电开关型可逆相变。以冠醚环为定子，引入容易转动的吡啶阳离子和四面体型阴离子是构筑相变的良好体系，但当无机阴离子和冠醚环的质量过重（化合物 **9** 与 **10**），分子运动受到束缚，则很可能阻碍相变的发生。此外，阴离子的改变对相变温度也有一定的调控作用。

第三部分是基于氟代吡啶阳离子与 18-冠-6 醚构筑介电开关材料。作为第二部分工作的延续，以 3-氟吡啶，18-冠-6 醚和高氯酸、四氟硼酸、六氟磷酸、高碘酸为原料分别合成 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(\text{ClO}_4)$ (**11**)、 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(18\text{-冠-6})(\text{ClO}_4)$ (**12**)、 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(18\text{-冠-6})(\text{BF}_4)$ (**13**)、

(C₅H₅NF)(18-冠-6)(PF₆) (**14**)、(C₅H₅NF)(18-冠-6)(IO₄) (**15**)，探索阳离子上的氟代效应对相变性质的影响。DSC 分析、晶体结构分析和介电测试表明化合物 **11**、**13** 和 **14** 分别在 337.5 K、269.5 K 和 341.4 K 时发生了介电开关型可逆相变。氟是最轻的卤素原子，用其取代氢之后，对分子运动能力影响较小，所以 3-氟吡啶系列冠醚包合物和吡啶系列冠醚包合物一样展现了突出的相变潜力。

第四部分是基于不同官能团引入探索阳离子取代对相变的影响。以 3-溴吡啶、3-碘吡啶、3-氰基吡啶，18-冠-6 醚和高氯酸、四氟硼酸、六氟磷酸为原料分别合成(C₅H₅NBr)(18-冠-6)(BF₄) (**16**) (C₅H₅NBr 为 3-溴吡啶阳离子)、(C₅H₅NI)(18-冠-6)(PF₆) (**17**) (C₅H₅NI 为 3-碘吡啶阳离子)、(C₆H₅N₂)(18-冠-6)(ClO₄) (**18**) (C₆H₅N₂ 为 3-氰基吡啶阳离子)和(C₆H₅N₂)(18-冠-6)(BF₄) (**19**)，DSC 分析、晶体结构分析和介电测试表明该 4 个化合物均未发生相变。相比于 3-氟吡啶阳离子，在 3-位把氟原子替换为更重的溴、碘、氰基，在很大程度上限制了吡啶环的运动，阻碍了相变的发生。本论文成功合成了一系列介电开关型相变材料，验证了吡啶及其衍生物在引入相变行为方面的潜力，并探索了阳离子、阴离子设计对结构与介电性能的调控作用，以期推动晶体相变功能材料的可控合成研究与应用发展。

关键词：晶体，相变，介电开关，吡啶，冠醚

Design and Regulation of Dielectric Switching Phase Transition Materials Containing Aromatic Cations

ABSTRACT

Phase transition materials with dielectric switching properties will undergo a reversible transition between the high and low dielectric states when stimulated by external conditions such as temperature, pressure, and light illumination. This type of materials stores, transmits, or records the effects and influences of the electric field on it through the polarization method, and has important application values in fields such as energy storage and signal transmission. Due to the complexity of the intermolecular interactions in the crystal packing structure, there is still a lack of sufficient in-depth understanding of the relationship between phase transitions and crystal structures. Therefore, the experimental discovery of dielectric switch-type phase transition materials always has a certain degree of contingency. Against this background, a thorough understanding of the regulation laws of the dielectric switching performance is of great significance for the research on the controllable synthesis of dielectric switch-type phase transition materials. In this thesis, based on the pyridine cations that are easy to rotate or move in the crystal lattice and thus induce structural phase transitions, 19 kinds of crystalline compounds were designed and synthesized, and a series of

dielectric switch-type phase transition materials have been successfully screened out from them. This thesis will be divided into the following four parts, and discussions will be carried out from aspects such as synthesis, structure, and properties.

The first part focuses on constructing dielectric switch materials based on pyridine-based cations and metal halides, where the organic-inorganic hybrid compound $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]_2[\text{CuBr}_4]$ (**1**) ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$ is the pyridine cation), the coordination compound $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_2[\text{CuBr}_2]$ (**2**), and the crown ether host-guest inclusion compound $[(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-crown-6})]_2\text{CuBr}_4$ (**3**) were synthesized respectively. The influence of such different structural types on the phase transition properties was explored. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis, crystal structure analysis, and dielectric tests showed that compound **1** underwent a reversible phase transition at 331.3 K, with the dielectric constant abruptly changing from 5 to 14, and the good cyclicity of this change makes it an excellent dielectric switch material. Compared with compounds **2** and **3**, it is the moderate intermolecular interactions between the anions and cations in compound **1** that enable the cations to have a relatively large movement space to trigger the dielectric switch-type phase transition. Then, the one-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite compounds $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}][\text{CdCl}_3]_n$ (**4**) and $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}][\text{CdBr}_3]_n$ (**5**) ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}$ is the 3-fluoropyridine cation) were

synthesized to investigate the impact of halogen substitution in the inorganic anion framework on phase transition properties. Compound **5** underwent a reversible dielectric switch-type phase transition at 384.6 K. Through the analysis of the Hirshfeld surface and two-dimensional fingerprint plots, it was found out that the stronger intermolecular interactions in compound **4** may restrict the molecular movement. It was difficult for the molecules to move or rotate when the temperature changed, so compound **4** did not undergo a phase transition.

The second part is about constructing dielectric switch materials based on pyridine cations and crown ether rings. Using pyridine, 18-crown-6, dibenzo-18-crown-6, as well as perchloric acid, tetrafluoroboric acid, periodic acid and perrhenic acid as raw materials, $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-crown-6})(\text{ClO}_4)$ (**6**), $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-crown-6})(\text{BF}_4)$ (**7**), $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-crown-6})(\text{IO}_4)$ (**8**), $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-crown-6})(\text{ReO}_4)$ (**9**), $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(\text{dibenzo-18-crown-6})(\text{ClO}_4)$ (**10**) were synthesized to explore the influence of the changes of crown ethers and inorganic anions on the phase transition properties. DSC analysis, crystal structure analysis and dielectric tests showed that compounds **6**, **7** and **8** underwent reversible dielectric switch-type phase transitions at 242.9 K, 278.4 K and 212.8 K respectively. Using the crown ether ring as the stator and introducing easily rotatable pyridine cations and tetrahedral anions is a good system for constructing phase transitions. However, when the mass of the

inorganic anions and the crown ether ring is too heavy (compounds **9** and **10**), the molecular motion will be restricted, which is likely to hinder the occurrence of phase transitions. In addition, the change of anions also has a certain regulatory effect on the phase transition temperature.

The third part is about constructing dielectric switch materials based on fluoropyridine cations and 18-crown-6 ether. As a continuation of the work in the second part, using 3-fluoropyridine, 18-crown-6 ether, and perchloric acid, tetrafluoroboric acid, hexafluorophosphoric acid, periodic acid as raw materials, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(\text{ClO}_4)$ (**11**), $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(18\text{-crown-6})(\text{ClO}_4)$ (**12**), $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(18\text{-crown-6})(\text{BF}_4)$ (**13**), $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(18\text{-crown-6})(\text{PF}_6)$ (**14**), $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(18\text{-crown-6})(\text{IO}_4)$ (**15**) were synthesized to explore the influence of the fluorination on cations and its effect on phase transition properties. DSC analysis, crystal structure analysis and dielectric tests showed that compounds **11**, **13** and **14** underwent reversible dielectric switch-type phase transitions at 337.5 K, 269.5 K and 341.4 K, respectively. After replacing pyridine with the lightest halogen atom, *i.e.* fluorine, the impact on molecular mobility is relatively minor. Therefore, the series of 3-fluoropyridine-based crown ether inclusion compounds exhibits outstanding phase transition potential, as the series of pyridine-based crown ether inclusion compounds does.

The fourth part is to explore the influence of cation substitution on phase transitions based on the introduction of different functional groups.

Using 3-bromopyridine, 3-iodopyridine, 3-cyanopyridine, 18-crown-6 ether, and perchloric acid, tetrafluoroboric acid, hexafluorophosphoric acid as raw materials, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr})(18\text{-crown-6})(\text{BF}_4)$ (**16**) ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}$ is 3-bromopyridine cation), $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NI})(18\text{-crown-6})(\text{PF}_6)$ (**17**) ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NI}$ is 3-iodopyridine cation), $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)(18\text{-crown-6})(\text{ClO}_4)$ (**18**) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ is 3-cyanopyridine cation), and $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)(18\text{-crown-6})(\text{BF}_4)$ (**19**) were synthesized. DSC analysis, crystal structure analysis, and dielectric tests showed that none of these four compounds underwent phase transitions. Compared with the 3-fluoropyridine cation, replacing the fluorine atom at the 3-position with heavier bromine, iodine, or cyano groups greatly restricted the movement of the pyridine ring and hindered the occurrence of phase transitions. In this thesis, a series of dielectric switch-type phase transition materials were successfully synthesized, verifying the potential of pyridine and its derivatives in introducing phase transition behaviors, and exploring the regulatory effects of cation and anion designs on the structure and dielectric properties, aiming to promoting the development of the controllable synthesis and applications of functional crystal materials with phase transitions.

KEY WORDS: crystal, phase transition, dielectric switch, pyridine, crown ether

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	IV
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 晶体及其基本性质	1
1.2.1 晶体的定义及其基本性质	1
1.2.2 晶体的相变性质	3
1.2.3 晶体的介电性质	4
1.3 相变材料研究进展	5
1.3.1 有机-无机杂化相变材料	5
1.3.2 冠醚主客体相变材料	9
1.3.3 相变材料设计调控方法	12
1.4 本论文的研究内容和创新点	15
第 2 章 基于吡啶类阳离子与金属卤化物构筑介电开关材料	18
2.1 引言	18
2.2 实验部分	18
2.3 化合物 1 的结构性质研究	20
2.3.1 化合物 1 的表征	20
2.3.2 化合物 1 的热性质分析	21
2.3.3 化合物 1 的晶体结构分析	22
2.3.4 化合物 1 的介电性质	24
2.4 化合物 2 的结构性质研究	25
2.4.1 化合物 2 的表征	25
2.4.2 化合物 2 的热性质和介电性质分析	26
2.4.3 化合物 2 的晶体结构分析	26
2.5 化合物 3 的结构性质研究	27
2.5.1 化合物 3 的表征	27
2.5.2 化合物 3 的热性质和介电性质分析	28

2.5.3 化合物 3 的晶体结构分析	29
2.6 化合物 4 的结构性质研究	30
2.6.1 化合物 4 的表征	30
2.6.2 化合物 4 的热性质和介电性质分析	31
2.6.3 化合物 4 的晶体结构分析	31
2.7 化合物 5 的结构性质研究	32
2.7.1 化合物 5 的表征	32
2.7.2 化合物 5 的热性质分析	33
2.7.3 化合物 5 的晶体结构分析	34
2.7.4 化合物 5 的介电性质	36
2.8 化合物 4 和 5 各自的分子间相互作用分析	37
2.9 本章小结	38
第 3 章 基于吡啶阳离子与冠醚环构筑介电开关材料	39
3.1 引言	39
3.2 实验部分	39
3.3 化合物 6 的结构性质研究	40
3.3.1 化合物 6 的表征	40
3.3.2 化合物 6 的热性质分析	41
3.3.3 化合物 6 的晶体结构分析	41
3.3.4 化合物 6 的介电性质	43
3.4 化合物 7 的结构性质研究	43
3.4.1 化合物 7 的表征	43
3.4.2 化合物 7 的热性质分析	44
3.4.3 化合物 7 的晶体结构分析	45
3.4.4 化合物 7 的介电性质	46
3.5 化合物 8 的结构性质研究	47
3.5.1 化合物 8 的表征	47
3.5.2 化合物 8 的热性质分析	47
3.5.3 化合物 8 的晶体结构分析	48

3.5.4 化合物 8 的介电性质	49
3.6 化合物 9 的结构性质研究	50
3.6.1 化合物 9 的表征	50
3.6.2 化合物 9 的热性质和介电性质分析	50
3.6.3 化合物 9 的晶体结构分析	51
3.7 化合物 10 的结构性质研究	52
3.7.1 化合物 10 的表征	52
3.7.2 化合物 10 的热性质和介电性质分析	53
3.7.3 化合物 10 的晶体结构分析	53
3.8 本章小结	54
第 4 章 基于氟代吡啶阳离子与 18-冠-6 构筑介电开关材料	56
4.1 引言	56
4.2 实验部分	56
4.3 化合物 11 的结构性质研究	57
4.3.1 化合物 11 的表征	57
4.3.2 化合物 11 的热性质分析	58
4.3.3 化合物 11 的晶体结构分析	59
4.3.4 化合物 11 的介电性质	60
4.4 化合物 12 的结构性质研究	61
4.4.1 化合物 12 的表征	61
4.4.2 化合物 12 的热性质和介电性质分析	62
4.4.3 化合物 12 的晶体结构分析	62
4.5 化合物 13 的结构性质研究	64
4.5.1 化合物 13 的表征	64
4.5.2 化合物 13 的热性质分析	64
4.5.3 化合物 13 的晶体结构分析	65
4.5.4 化合物 13 的介电性质	67
4.6 化合物 14 的结构性质研究	68
4.6.1 化合物 14 的表征	68

4.6.2 化合物 14 的热性质分析	68
4.6.3 化合物 14 的晶体结构分析	69
4.6.4 化合物 14 的介电性质	70
4.7 化合物 15 的结构性质研究	71
4.7.1 化合物 15 的表征	71
4.7.2 化合物 15 的热性质和介电性质分析	71
4.7.3 化合物 15 的晶体结构分析	72
4.9 本章小结	73
第 5 章 基于阳离子官能团调控探索介电开关材料构筑机理	74
5.1 引言	74
5.2 实验部分	74
5.3 化合物 16 的结构性质研究	75
5.3.1 化合物 16 的表征	75
5.3.2 化合物 16 的热性质和介电性质分析	76
5.3.3 化合物 16 的晶体结构分析	76
5.4 化合物 17 的结构性质研究	78
5.4.1 化合物 17 的表征	78
5.4.2 化合物 17 的热性质和介电性质分析	78
5.4.3 化合物 17 的晶体结构分析	79
5.5 化合物 18 的结构性质研究	80
5.5.1 化合物 18 的表征	80
5.5.2 化合物 18 的热性质和介电性质分析	81
5.5.3 化合物 18 的晶体结构分析	81
5.6 化合物 19 的结构性质研究	82
5.6.1 化合物 19 的表征	82
5.5.2 化合物 19 的热性质和介电性质分析	83
5.6.3 化合物 19 的晶体结构分析	84
5.7 本章小结	85
第 6 章 结论与展望	86

参考文献.....	89
附 录.....	99
攻读学位期间取得的学术成果.....	102
致 谢.....	103

第 1 章 绪论

1.1 引言

在外场作用下, 功能材料的某些电、磁、力、声、光、热等物理或其它化学性能将会发生变化甚至产生新的性能, 从而广泛应用于各类高科技领域^[1-6]。目前, 作为新技术和新兴工业的核心, 信息材料、微电子材料、储能材料、能源转换材料、超导材料、光子材料等功能材料的开发及其分子、原子设计研究正处于飞速发展之中^[7-12]。功能材料有各种不同的形式, 其中, 晶体占有非常重要的地位, 相关应用已深入到国防、科技和生活的各个方面^[13-15]。这得益于其所具有的一系列独特的物理性质, 并且, 晶体组成明确, 结构信息详细, 便于对结构与功能性的关系展开深入研究^[16,17]。

对于晶体而言, 功能性的产生和演变往往与结构相变息息相关^[18]。晶体中原子的热运动(即在平衡位置上下振动)幅度是温度的函数, 当温度升高到一定程度, 原子将离开其平衡位置而使得晶体结构和对称性发生变化, 导致相变^[19]。在相变前后, 材料的组成和化学性质是一致的, 但结构的变化会导致相应的电学、光学、热力学等宏观物理性质出现明显变化^[20-22], 由此衍生出多种类型的功能材料, 如铁电体、铁弹体、介电开关材料、非线性光学开关材料等^[23-26]。因此, 晶体相变材料是当前化学、材料科学、晶体学乃至凝聚态物理等学科研究中极富创新和挑战的前沿领域之一^[27-30]。

1.2 晶体及其基本性质

1.2.1 晶体的定义及其基本性质

晶体是内部质点(包括原子、离子或者分子等)在三维空间中有周期性重复排列的固体。这样的空间点阵可以用晶格来描述, 而晶格又是由一个个重复的平行六面体最小单元(晶胞)组成的。晶胞的形状和大小由晶胞参数来表征, 即它的三组棱长 a 、 b 、 c 及棱间交角 α 、 β 、 γ 。晶体的基本性质主要包括以下几点^[31]:

(1) 均一性

指晶体在各个部位拥有相同性质的特性。也就是说, 晶体内部任何两个部分,

在化学组成、物理性质等方面均等同。

(2) 异向性

指晶体的性质会依据观测方向的改变而呈现出不同，这就是晶体的各向异性。在晶体中随意选取两个不同方向，分别记为 n_1 与 n_2 ，则会出现 $F(n_1) \neq F(n_2)$ 的情况，这表明在不一样的方向上，晶体在几何量度以及物理性质方面都存在差异。

(3) 对称性

晶体中相同部分或性质，能够于不同方向、位置上以一定规律重复出现。以公式 $F(n_1) \neq F(n_2)$ 为例，若 n_1 、 n_2 乃至 n_n 这些方向，可通过对称操作实现重合，那么便有 $F(n_1) = F(n_2) = \dots = F(n_n)$ 。这表明晶体的相同部分 F ，相对于 n_1 、 $n_2 \dots$ 、 n_n 是呈对称排布的。晶体内质点排列呈现出周期重复，这本身就是一种对称形式。这是在晶体内能最小的驱动下形成的，属于微观层面的对称，也就是微观对称。由此可见，所有晶体都具备对称性。

(4) 自范性

指晶体能够自发地呈现出封闭的凸几何多面体外形。在理想状态下，晶体的外形在几何层面都具备规则性。这背后的原因在于，晶体由格子构造构成，其内部质点排列具有规律性，这种规律性会反映在每一个面网上，而晶体的外表面本质上是面网的外在表现形式，所以必然也是规则的。

(5) 最小内能

在同样的热力学条件下，把晶体和同种物质的非晶体作比较，能够发现晶体的内能处于最小值，所以晶体结构最为稳定。

另外，晶体还有固定熔点，对 X 射线产生衍射等特性。晶体的这些基本性质，追根溯源，都来自其内部质点排列的周期性。

对称性是凝聚态物理学领域最重要的概念之一，也是晶体最重要的性质。晶体的对称性同时体现在外部形态（宏观对称性）和内部结构（微观对称性）上^[32]。在晶体中，仅仅存在 8 种独立的对称元素，即 C_1 (1)、 C_2 (2)、 C_3 (3)、 C_4 (4)、 C_6 (6)、 C_i (i)、 σ (m) 以及 S_4^3 ($\bar{4}$)，实际上晶体所体现出的宏观对称性就是来源于它们的某一种可能的组合。当这些对称元素组合在一起成为对称操作群时，对称轴之间夹角的大小和对称轴的数量等都会有严格的限制。例如，如果晶体中有两个 2

重轴，那么这二者之间的夹角仅可能是 30° 、 45° 、 60° 或者 90° ，因此可以证明出，这些对称元素仅能产生 32 种不同的组合方式，也就是体现晶体宏观对称性的 32 种点群。32 个晶体学点群分属于七大晶系（表 1-1），依据其是否具有对称中心还可以进一步分为 11 种中心对称点群和 21 种非中心对称点群。鉴于空间点阵结构具备平移对称的特性，晶体内部除了前面提到的宏观对称元素外，还存在两类独特的微观对称元素。其中的一类称为螺旋轴，它与旋转平移操作有关，包含 2_1 、 3_1 、 3_2 、 4_1 、 4_2 、 4_3 、 6_1 、 6_2 、 6_3 、 6_4 、 6_5 等多种不同的类型；另一类是和反映平移操作相对应的滑移面，包括轴线滑移面 a 、 b 、 c ，对角线滑移面 n ，以及菱形滑移面 d 。当把所有微观对称元素进行组合时，原本的 32 个晶体学点群会进一步细分为 230 个空间群^[33]。点群与空间群体现了晶体外形与内部结构的对称性的统一，是描述晶体结构以及影响晶体物理性质的重要内容。

表 1-1 七大晶系的细胞参数特征

三斜晶系 (Triclinic)	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
单斜晶系 (Monoclinic)	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
正交晶系 (Orthorhombic)	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
四方晶系 (Tetragonal)	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六方晶系 (Hexagonal)	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
三方晶系 (Trigonal)	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
立方晶系 (Cubic)	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

1.2.2 晶体的相变性质

相属于热力学范畴的概念，它所描述的是物质（聚集态）内部宏观物理性质与化学性质呈现均匀且连续的部分。将这一概念应用于晶体学领域时，相具体指的是具备稳定化学组成与晶体结构的物质^[34]。晶体相变现象是在化学组成恒定的条件下，因温度、压力，以及其他化学或物理因素的影响，晶体结构及其宏观物理化学性质发生变化的情况^[35]。值得注意的是，常见的晶体相变过程是在固态条件下展开的，并且存在可逆与不可逆这两种类型^[19]。

从热力学视角出发，一般依据相变过程中热力学函数所展现出的特征，将相变划分为一级相变和二级相变^[36]。对于一级相变，在相变的临界点位置，相的自由能微商为不连续状态，诸如熵、焓、摩尔体积等函数都发生跃变，晶体结构同样也出现相应的跃变。一级相变存在潜热，有明显的热滞后现象，即在相变点，

两相也可以同时存在。与之不同，二级相变的特征是，处于相变临界点时，相的自由能微商平稳连续地变化，诸如熵、焓、摩尔体积这类函数，连同物理和化学性质，同样呈现出连续变化的状态。二级相变没有潜热^[37]。

从相变过程中晶体结构的变化情况分析，相变可划分为位移型相变和有序-无序型相变^[38]。位移型相变发生时，晶体结构中的原子、分子或离子的位置会产生位移，新相结构和原相结构存在一定程度的畸变关联。有序-无序相变则涉及原子或原子团从无序分布在多个平衡位置到择优占据其中某个位置呈有序分布的变化^[39]。

1.2.3 晶体的介电性质

当把原本不带电的介电晶体放置于电场之中时，晶体的内部与表面会感应产生一定量的电荷，这种现象称作为电极化^[40]。电极化的定义为：单位体积内感生电矩的矢量总和。当介质中的电场强度 $\mathbf{E}$ 处于不太强的状态时，介质中的电极化强度 $\mathbf{P}$ 与电场强度 $\mathbf{E}$ 之间呈现线性关系，可用公式 $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}$ 来表示。其中， ε_0 代表真空介电常数，其数值为 $8.854 \times 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ； χ 称为介质的电极化率。

介电常数由一个复数表示： $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ ， $\varepsilon = 1 + \chi$ 。其中，介电常数的实部 ε' 体现了晶体材料储存电荷的能力，而虚部 ε'' 则反映了介电损耗的情况^[41]。介电损耗是指电介质在处于交变电场中，由于部分电能被消耗，导致电介质本身发热的现象。有的电介质在施加外电场后（或者移除电场后），从瞬时形成的极化状态逐渐转变并达到新的极化平衡状态，需要一段时间才能完成，这段时间称为弛豫时间，此种现象则为介电弛豫。弛豫时间与极化机制紧密相连，它是致使电介质材料产生介质损耗的原因之一^[42]。

伴随着结构变化，相变能够引发以介电性质为代表的多种物体性质在相变温度附近的改变。介电开关材料是其中特殊的一种，在压力、光照、温度等外界条件刺激时，其介电状态能够实现在“高”与“低”之间的可逆转变^[43-45]。此类材料借助极化的形式，对电场施加于自身的作用与影响予以存储、传递或记录^[46-48]。在可逆相变过程中，“阶梯”形的介电异常形成了独特的介电常数-温度滞后回线，其中，高、低介电态分别对应着“开”与“关”功能（图 1-1）^[49]。如图 1-2 所示的 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{KCo}(\text{CN})_6]$ 就是代表性的介电开关材料，相变源自于二甲铵

阳离子在三维阴离子骨架中的有序-无序变化^[50]。具有这一效应的新型温敏介电材料能够在温度变化时，自动做出在“开”、“关”状态之间的快速切换响应，在可控智能开关、信号处理、传感器等领域有着巨大的应用价值，近年来引起了研究者的广泛兴趣^[51,52]。

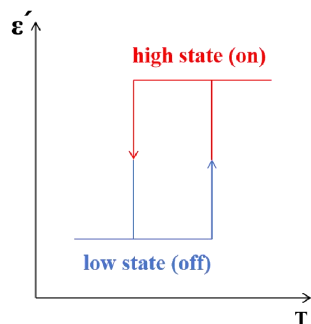


图 1-1 介电开关型材料的介电常数与温度的关系示意图

Figure 1-1 Schematic diagram of the relationship between the dielectric constant and temperature of the dielectric switch-type material

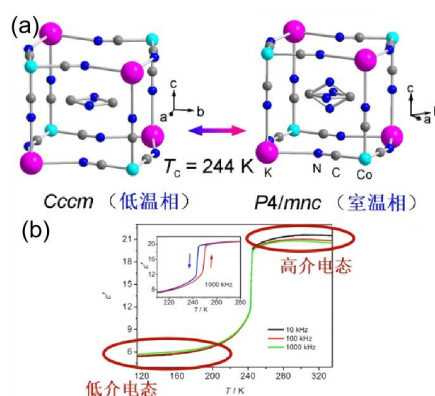


图 1-2 [(CH₃)₂NH₂]₂[KCo(CN)₆](a)结构相变和(b)介电开关性能

Figure 1-2 (a) Structural phase transition and (b) dielectric switching property of [(CH₃)₂NH₂]₂[KCo(CN)₆]

1.3 相变材料研究进展

1.3.1 有机-无机杂化相变材料

有机-无机杂化材料，由有机组分与无机组分共同组成。在通常情况下，有机组分为有机铵阳离子，无机组分则是无机金属配合物或者无机酸。这类材料融合了有机材料与无机材料的突出优势，具备出色的机械、光学、磁性以及电学等

性能,而且这些性能能够在特定范围内灵活调整,因而在电学材料、光学材料、催化材料、磁性材料等众多领域得以广泛应用^[53-56]。在相变材料领域,有机-无机杂化材料同样备受关注。相较于无机材料,有机-无机杂化材料成本较低,制备工艺相对简便,可在低温溶液环境下进行加工。此外,有机组分的融入,赋予了它们无机材料所不具备的结构灵活性、化学多样性以及功能可调性^[57,58]。借助选用不同类型的有机阳离子,并结合化学修饰手段以及晶体工程方法,能够促使相变发生,进而对相关功能特性加以调控。有机-无机杂化材料有零维、一维、二维和三维结构,还有部分属于钙钛矿的特殊结构。钙钛矿结构的化学通式为 ABX_3 ,A通常为较大的阳离子(如 Ca^{2+} 、 $CH_3NH_3^+$),占据立方体顶角位置,B通常为较小的过渡金属或主族金属阳离子(如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+}),位于立方体中心,X通常为阴离子(如 Cl^- 、 Br^- 、 I^-),占据面心位置,形成 $B-X_6$ 八面体^[59,60]。此类化合物独特的结构形式使其具有非常丰富的物理性能,在材料相关方面应用及研究甚广。

零维有机-无机杂化相变材料的结构较为简单且常见,通常由孤立的无机骨架阴离子与有机物阳离子构成。因其结构内部疏松,在温度等外力作用下,易于出现畸变、旋转等动态运动,进而促使化合物发生结构相变^[61]。2016年,Sun等人^[62]系统地研究了零维钙钛矿铁电材料(N-甲基吡咯烷) $_3$ Sb $_2$ Cl $_{9-9x}$ Br $_{9x}$ ($x=0\sim1$),它在322 K时会发生从 $R3c$ (铁电相)到 $R\bar{3}c$ (顺电相)的相变。其晶体结构包含一个孤立的无机单元(Sb $_2$ Br $_9$) $^{3-}$ 和三个有机阳离子。在这种化合物中,Sb $^{3+}$ 的孤对电子在空间上干扰了(Sb $_2$ Br $_9$) $^{3-}$ 八面体的运动,导致锑原子偏离八面体中心,从而引发相变(图1-3)。

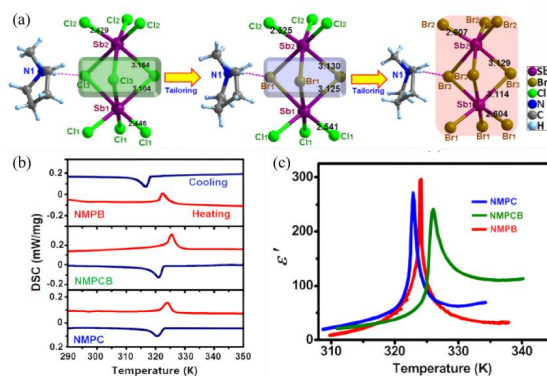


图 1-3 (N-甲基吡咯烷) $_3$ Sb $_2$ Cl $_{9-9x}$ Br $_{9x}$ ($x=0\sim1$) (a)晶体结构图, (b) DSC 曲线图, (c)介电测试图

Figure 1-3 (a) Crystal structure diagram, (b) DSC curves in the heating-cooling mode, and (c) temperature-dependent dielectric constant of (N-methylpyrrolidinium) $_3$ Sb $_2$ Cl $_{9-9x}$ Br $_{9x}$ ($x=0\sim1$)

一维有机-无机杂化材料的结构特点通常是无机骨架形成一维链状结构，有机部分则处于无机一维链之间，有机部分与无机部分由氢键、范德华力等弱相互作用力连接^[63]。2019 年，Zhou 等人^[64]通过用较重的 P 原子取代 $[(CH_3)_4N]^+$ 中的 N 原子，发现了第一例基于磷的一维混合有机-无机钙钛矿铁电体 $[(CH_3)_4P]CdCl_3$ 。它具有相对较高的相变温度（348 K）。对称性从手性的 $P3$ 转变为中心对称的 $P6_3/m$ 群。根据单晶结构分析，相变源于 $[(CH_3)_4P]^+$ 阳离子的有序-无序转变（图 1-4）。

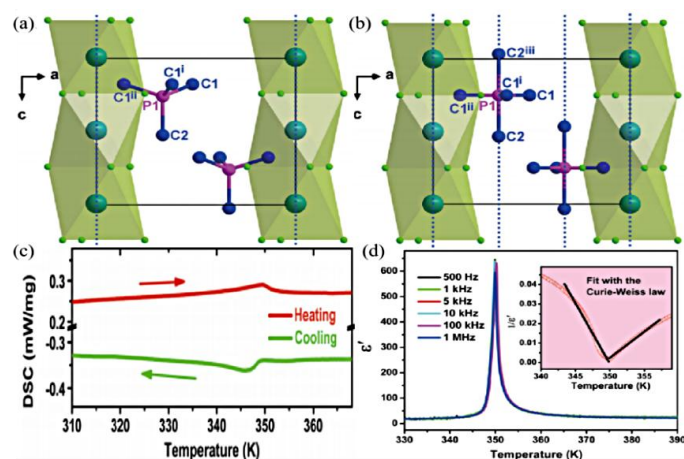


图 1-4 $[(CH_3)_4P]CdCl_3$ 的(a)室温相晶体结构图，(b)高温相晶体结构图，(c) DSC 曲线图，(d) 介电测试图

Figure 1-4 For $[(CH_3)_4P]CdCl_3$, crystal structures in the (a) the room temperature phase (b) the high temperature phase, (c) DSC curves in the heating-cooling mode, and (d) temperature-dependent dielectric constant

三维有机-无机钙钛矿在光伏、超导等领域有广阔的应用前景^[65-66]。2020 年，Zhang 等人^[67]设计合成 $[CH_3PH_3]SnBr_3$ 三维钙钛矿结构，有机 $[CH_3PH_3]^+$ 阳离子占据了由角共享的 $SnBr_6$ 八面体构成的无机三维 $[SnBr_3]^{3-}$ 骨架的空隙中，它分别在 314 和 357 K 下经历了两次相变，在 293、333 和 383 K 下， $[CH_3PH_3]SnBr_3$ 分别结晶于极性 Pc 、极性 $Pna2_1$ 和中心对称 $Pm\bar{3}m$ 空间群，产生相变的原因是 $[CH_3PH_3]^+$ 的有序-无序转变（图 1-5）。 $[CH_3PH_3]SnBr_3$ 同样也是性能优异的介电开关材料（图 1-6）。

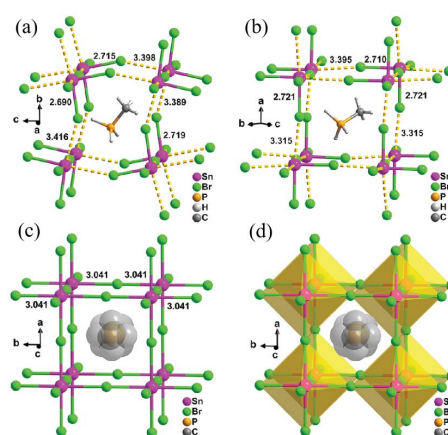


图 1-5 $[\text{CH}_3\text{PH}_3]\text{SnBr}_3$ 在(a) 293 K, (b) 333 K 和(c)、(d) 383 K 下的晶体结构图

Figure 1-5 Crystal structure of $[\text{CH}_3\text{PH}_3]\text{SnBr}_3$ at (a) 293 K, (b) 333 K, and (c), (d) 383 K

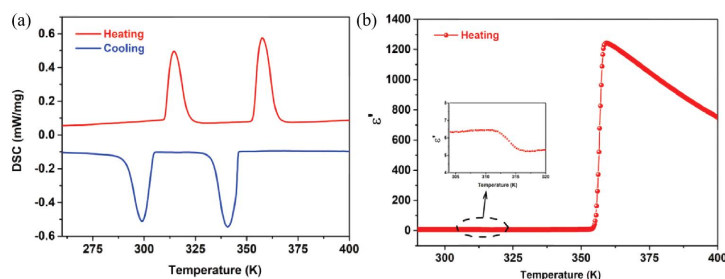


图 1-6 $[\text{CH}_3\text{PH}_3]\text{SnBr}_3$ 的(a)DSC 曲线图, (b)介电曲线图

Figure 1-6 (a) DSC curves in the heating-cooling mode, and (b) temperature-dependent dielectric constant of $[\text{CH}_3\text{PH}_3]\text{SnBr}_3$

当三维 ABX_3 体系的 A 位被尺寸较大的有机阳离子取代或对 X 位进行修饰时, 相邻的 BX_6 八面体会被有机阳离子层分隔开来, 形成二维有机-无机钙钛矿结构, 层间的弱范德华力、氢键等相互作用使其获得更好的结构稳定性和耐湿性^[68]。二维杂化钙钛矿是天然形成的多量子阱, 改变无机层的数量即可调节能带结构, 具有显著的介电限域效应、大的激子结合能、强的非线性光学效应^[69,70]。2019 年, Shi 等人^[71]报道了 $[\text{2-氟苄基铵}]_2\text{PbCl}_4$, 它的相变温度为 448 K, 在室温时属于正交晶系, 具有极性空间群 $\text{Cmc}2_1$ 。其基本结构是一个二维单层钙钛矿骨架, 单氟化苄基铵阳离子双层被夹在两个由角共享的 PbCl_6 八面体构成的 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ 层之间, 在高温时, 该结构转变为四方晶系的中心对称空间群 $I4/mmm$, 有机阳离子的无序之外, 无机的 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ 层也变得取向无序, 以便满足高对称位置的要求。因此, 有机阳离子和无机阴离子骨架的有序-无序转变引发了这个化合物中的相变 (图 1-7 和图 1-8)。

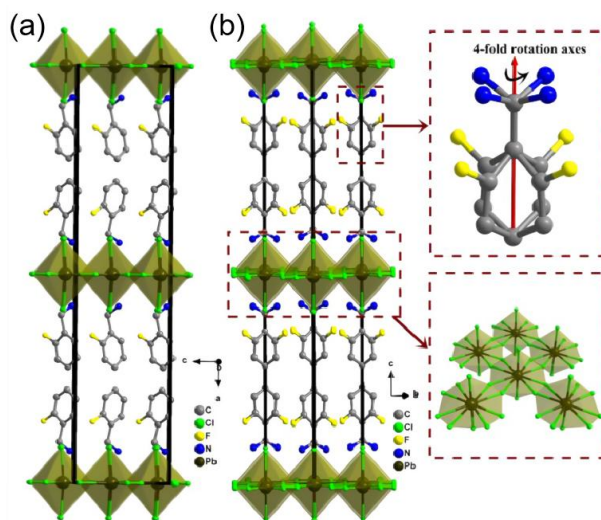


图 1-7 [2-氟苄基铵]₂PbCl₄ (a)室温下晶体结构图, (b)高温下的晶体结构图

Figure 1-7 For [2-fluorobenzylammonium]₂PbCl₄, crystal structures at (a) room temperature and (b) high temperature

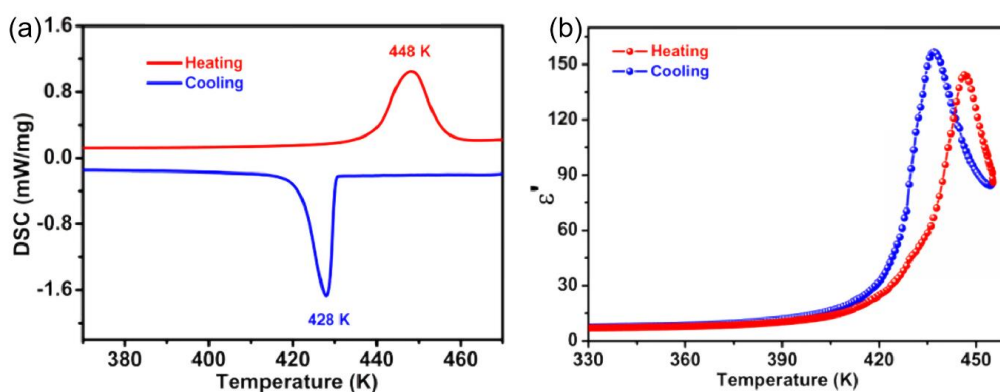


图 1-8 [2-氟苄基铵]₂PbCl₄ 的(a) DSC 曲线图, (b)介电测试图

Figure 1-8 For [2-fluorobenzylammonium]₂PbCl₄, (a) DSC curves in the heating-cooling mode and (b) temperature-dependent dielectric constant

1.3.2 冠醚主客体相变材料

冠醚主客体化合物通常由冠醚、客体阳离子和阴离子组成, 由于其主客体结构而具有重要的研究意义^[72]。1967 年, Perterson^[73]在一次实验中首先发现了冠醚并报道了这类化合物的独特性质, 从而得以飞速地发展。它不但是无机和有机化学的一个重要组成部分, 也和新技术、新材料、生命科学的发展密切相关^[74-76]。冠醚的空穴结构对离子有选择作用, 能与阳离子, 尤其是与碱和碱土金属离子络合, 并且随络合离子的不同而调节环的形状。值得注意的是, 通过氢键等分子间

相互作用，尺寸合适的芳香性阳离子也很容易固定在冠醚的空穴中间或者一侧，在分子马达设计中这是一个很好的分子转子和分子定子腔^[77]。因此，冠醚及其衍生物在超分子构造中被广泛用作主客体化合物的主体分子，特殊的结构特点使得其与锚定在空穴中的客体阳离子、阴离子等组分间更容易发生局部扭曲或旋转运动，从而诱导有序-无序型结构相变^[78-79]。

2019 年，Jing 等人^[80]设计了 $[(C_6H_5NF_2)(18\text{-冠-6})][PF_6]$ ($C_6H_5NF_2 = 2,4\text{-二氟苯胺}$)。在室温附近 (305 K/292 K) 经历可逆相变，热滞后为 13 K。随温度变化的介电测试表明，该化合物表现出介电开关行为。晶体结构分析表明，由于主体分子 18-冠-6 醚和客体有机阳离子的有序-无序变化，它经历了从极性空间群 $Pna2_1$ 到极性空间群 $Cmc2_1$ 的可逆结构相变 (图 1-9)。

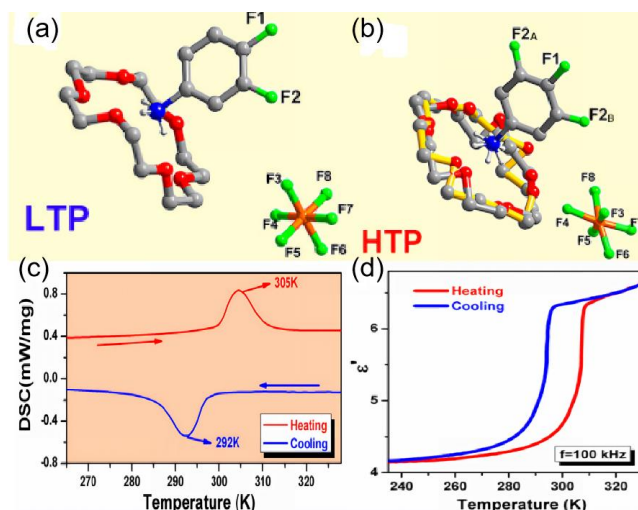


图 1-9 $[(C_6H_5NF_2)(18\text{-冠-6})][PF_6]$ (a)室温下晶体结构图，(b)高温下的晶体结构图，
(c) DSC 曲线图，(d)介电测试图

Figure 1-9 For $[(C_6H_5NF_2)(18\text{-crown-6})][PF_6]$, crystal structures at (a) room temperature and (b) high temperature, (c) DSC curves, and (d) temperature-dependent dielectric constant

2020 年，Gao 等人^[81]设计合成 $[(ClCH_2CH_2NH_3)(18\text{-冠-6})][ClO_4]$ 和 $[(ClCH_2CH_2NH_3)-(18\text{-冠-6})][PF_6]$ ，分别在 363 K 和 343 K 下发生相变并有介电开关现象 (图 1-10)。两种化合物的内部阴离子不同，导致它们的相变温度相差 20 K，提出了用阴离子调节相变点的有效策略。

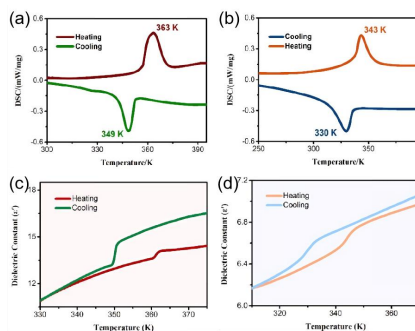


图 1-10 (a) $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(18\text{-冠-6})][\text{ClO}_4]$ 和(b) $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)-(18\text{-冠-6})][\text{PF}_6]$ 的 DSC 曲线图，(c) $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(18\text{-冠-6})][\text{ClO}_4]$ 和(d) $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)-(18\text{-冠-6})][\text{PF}_6]$ 随温度变化的介电图

Figure 1-10 The DSC curves of (a) $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(18\text{-crown-6})][\text{ClO}_4]$ and (b) $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)-(18\text{-crown-6})][\text{PF}_6]$, the temperature-dependent dielectric constant of (c) $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(18\text{-crown-6})][\text{ClO}_4]$ and (d) $[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)-(18\text{-crown-6})][\text{PF}_6]$

2023 年, Xie 等人^[82]合成了两个稳定的超分子化合物 $[(\text{NH}_3\text{-TEMPO})(18\text{-冠-6})][\text{XF}_6]$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$, TEMPO 为 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物), 在加热过程中, 两种化合物的介电异常分别出现在 382 和 383 K 左右, 在加热和冷却过程中, 低温相的介电常数值约为 2, 高温相的介电常数约为 6。此外, 在多次加热-冷却循环过程中, 观察到了可快速恢复的介电转变现象, 表明这两种化合物具有介电开关性质 (图 1-11)。

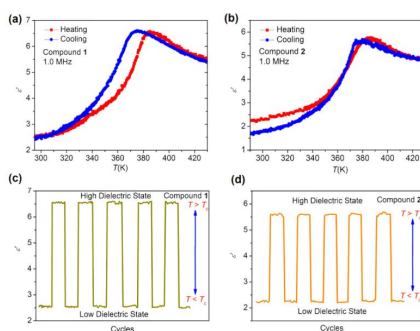


图 1-11 (a) $[(\text{NH}_3\text{-TEMPO})(18\text{-冠-6})][\text{PF}_6]$ 和(b) $[(\text{NH}_3\text{-TEMPO})(18\text{-冠-6})][\text{AsF}_6]$ 在 1MHz 下的介电图, (c) $[(\text{NH}_3\text{-TEMPO})(18\text{-冠-6})][\text{PF}_6]$ 和(d) $[(\text{NH}_3\text{-TEMPO})(18\text{-冠-6})][\text{AsF}_6]$ 在多次加热-冷却循环中的介电图

Figure 1-11 The temperature-dependent dielectric constant of (a) $[(\text{NH}_3\text{-TEMPO})(18\text{-crown-6})][\text{PF}_6]$ and (b) $[(\text{NH}_3\text{-TEMPO})(18\text{-crown-6})][\text{AsF}_6]$ at 1 MHz, the dielectric switching cycles of (c) $[(\text{NH}_3\text{-TEMPO})(18\text{-crown-6})][\text{PF}_6]$ and (d) $[(\text{NH}_3\text{-TEMPO})(18\text{-crown-6})][\text{AsF}_6]$

1.3.3 相变材料设计调控方法

H/F 取代指的是用 F 原子取代 H 原子，在高性能分子介电材料的优化方面发挥着重要作用^[83]。H/F 取代可大大提高相变温度，这是由于氟化分子旋转势能垒升高所致^[84]。此外，由于 C-F 键的偶极矩强度增强，它们的介电性能也会得到改善^[85]。更重要的是，引入一个 F 原子可能会降低分子对称性。氟原子的引入可能会在光学、电子学和力学等多个领域引发或增强一系列新颖、理想的物理性质^[86,87]。

2023 年，Lv 等人^[88]基于 H/F 取代，报道了一种超分子主客体化合物 $[(\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3)(18\text{-冠-6})][\text{TFSA}]$ ($\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3 = 4\text{-三氟甲基苯胺}$ ，TFSA = 双三氟甲烷磺酰亚铵)，F 原子的引入增加了相变温度和介电开关效应，晶体结构分析表明，该化合物在 173 K 下采用极性空间群 $P2_1$ ，在 293 K 下采用极性空间群 $Pcm2_1$ ，相变产生原因是由于主体分子 18-冠-6 和客体有机阳离子的有序-无序转变（图 1-12 和图 1-13）。

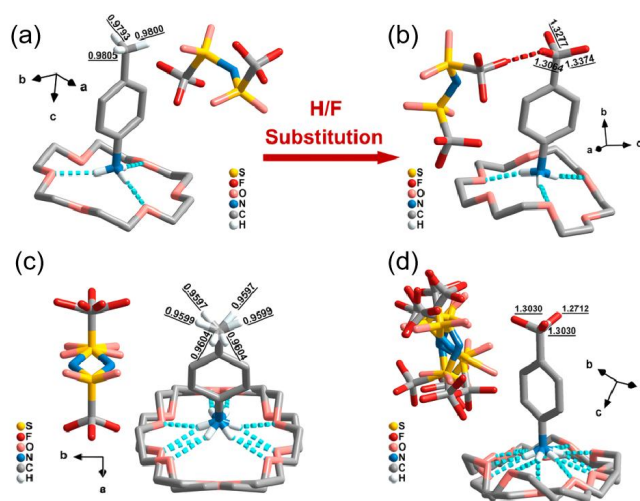


图 1-12 $[(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3)(18\text{-冠-6})][\text{TFSA}]$ 在(a) 173 K 下的晶体结构图，(c)在 293 K 下的晶体结构图， $[(\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3)(18\text{-冠-6})][\text{TFSA}]$ 在(b) 173 K 下的晶体结构图，(d)在 293 K 下的晶体结构图

Figure 1-12 The crystal structures of $[(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3)(18\text{-冠-6})][\text{TFSA}]$ at (a) 173 K and (c) 293 K, and the crystal structures of $[(\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3)(18\text{-冠-6})][\text{TFSA}]$ at (b) 173 K and (d) 293 K

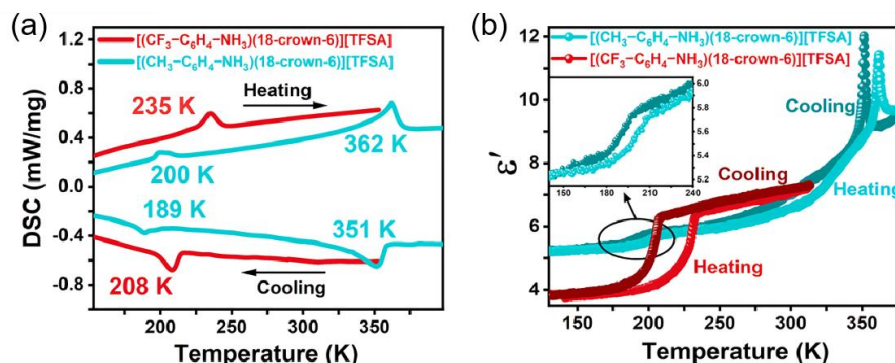


图 1-13 $[(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3)(18\text{-冠-6})][\text{TFSA}]$ 和 $[(\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3)(18\text{-冠-6})][\text{TFSA}]$ 的(a) DSC 曲线图, (b)介电曲线图

Figure 1-13 The DSC curves (a) and dielectric curves (b) of $[(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3)(18\text{-冠-6})][\text{TFSA}]$ and $[(\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3)(18\text{-冠-6})][\text{TFSA}]$

2024 年, Hu 等人^[89]报道了三维氰基桥连的钙钛矿型铁弹性体 $[\text{C}_3\text{H}_5\text{FNH}_2]_2[\text{RbFe}(\text{CN})_6]$, 这是通过从母体化合物 $[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2]_2[\text{RbFe}(\text{CN})_6]$ 进行 H/F 取代来实现的。F 原子的引入增加了相变温度, 晶体结构分析表明, 该化合物在相变温度以下结晶于极性空间群 $P1$, 在相变温度以上结晶于非中心对称空间群 $Fm\bar{3}m$, 相变主要源自于有机阳离子和金属骨架的有序-无序转变 (图 1-14 和图 1-15)。

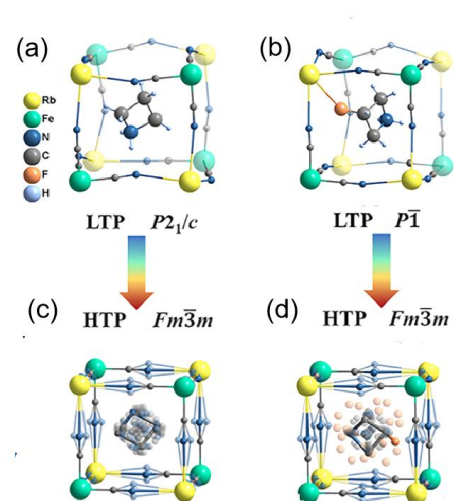


图 1-14 $[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2]_2[\text{RbFe}(\text{CN})_6]$ 在(a)低温相和(c)在高温相骨架的基本单元,

$[\text{C}_3\text{H}_5\text{FNH}_2]_2[\text{RbFe}(\text{CN})_6]$ 在(b)低温相和(d)高温相骨架的基本单元

Figure 1-14 The basic units of the frameworks in the low-temperature phase (a) and the high-temperature phase (c) of $[\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2]_2[\text{RbFe}(\text{CN})_6]$, and the basic units of the frameworks in the low-temperature phase (b) and the high-temperature phase (d) of $[\text{C}_3\text{H}_5\text{FNH}_2]_2[\text{RbFe}(\text{CN})_6]$

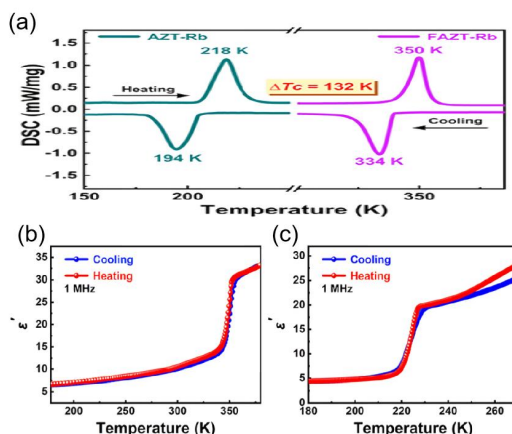


图 1-15 (a)[C₃H₆NH₂]₂[RbFe(CN)₆]和[C₃H₅FNH₂]₂[RbFe(CN)₆]的 DSC 曲线图, (b) [C₃H₆NH₂]₂[RbFe(CN)₆]的介电-温度曲线图, (c)[C₃H₅FNH₂]₂[RbFe(CN)₆]的介电-温度曲线图

Figure 1-15 (a) DSC curves of [C₃H₆NH₂]₂[RbFe(CN)₆] and [C₃H₅FNH₂]₂[RbFe(CN)₆], the temperature-dependent dielectric curves of (b) [C₃H₆NH₂]₂[RbFe(CN)₆], and (c)

[C₃H₅FNH₂]₂[RbFe(CN)₆]

基于 H/F 取代策略, 继续探索卤代效应对晶体相变的影响, 卤代效应是通过调节旋转能垒和偶极矩来改善分子的铁电性和介电性等物理性质^[90,91]。在有机-无机杂化化合物中, 对氟、氯、溴、碘等卤素原子的引入与调控, 并非局限于有机阳离子部分, 无机阴离子部分同样能够进行相关处理^[92-94]。

2020 年, Cao 等人^[95]设计合成了三种一维有机-无机杂化钙钛矿材料: [Me₃PCH₂X][PbBr₃] (X = H、F 和 Cl)。在[Me₄P]⁺中引入诸如 F 或 Cl 这类比 H 更重的卤素原子, 实现了相变温度从低温 (192 K) 到室温 (285 K) 和高温 (402.3 K) 的转变。通过对有机阳离子进行卤素替代, 对有机-无机杂化钙钛矿体系实施精准改性, 成功实现了对相变温度的调控, 介电开关性质同样得到了提升 (图 1-16)。

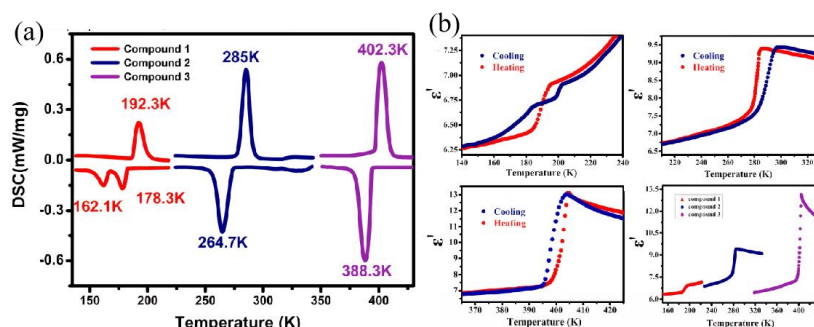


图 1-16 [Me₃PCH₂X][PbBr₃] (X = H、F 和 Cl) 的(a)DSC 曲线图, (b)介电曲线图

Figure 1-16 [Me₃PCH₂X][PbBr₃] (X = H, F and Cl): (a) DSC curves, (b) dielectric curves

2020 年, Li 等人^[96]首先设计合成了相变温度为 229 K 的有机-无机杂化化合物 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_3\text{BiCl}_6$ 。通过 Br 取代无机骨架中的 Cl, 合成了 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_3\text{BiBr}_6$, 其相变温度为 243 K。而通过用氯取代阳离子, 获得了相变温度为 393 K 的 $(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{NH}_3)_3\text{BiCl}_6$ 。如果使用卤素 Br, 继续无机骨架中取代 Cl, 则获得了相变温度为 414 K 的 $(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{NH}_3)_3\text{BiBr}_6$ 。在该体系中, 卤素调节使化合物的相变温度提高了 185 K, 表明了这种方法在设计高温相变化合物上的巨大潜力(图 1-17)。

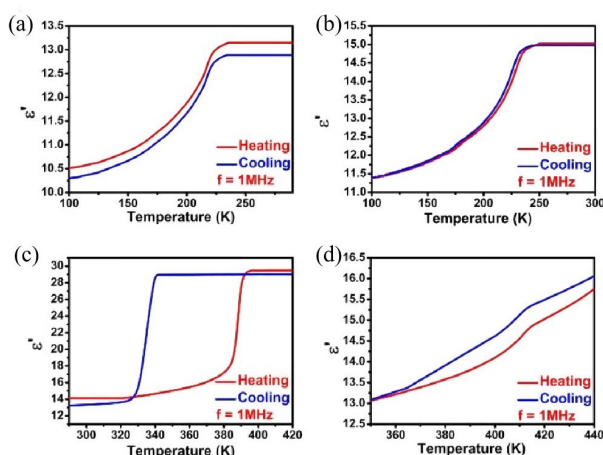


图 1-17 (a) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_3\text{BiCl}_6$, (b) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_3\text{BiBr}_6$, (c) $(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{NH}_3)_3\text{BiCl}_6$, (d) $(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{NH}_3)_3\text{BiBr}_6$ 的介电曲线图

Figure 1-17 The dielectric curves of (a) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_3\text{BiCl}_6$, (b) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_3\text{BiBr}_6$, (c) $(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{NH}_3)_3\text{BiCl}_6$, and (d) $(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{NH}_3)_3\text{BiBr}_6$

1.4 本论文的研究内容和创新点

虽然大多数结构相变会伴随着介电常数在相变温度附近发生变化, 但只有很少一部分会呈现出介电开关行为。出现这种情况的原因在于, 所设计的分子转子在结晶阶段, 因分子内以及分子间的相互作用力, 被牢牢束缚, 极大地限制了其内部运动。同时, 目前对晶体堆积中分子间相互作用的认知不足, 相变与晶体结构间的关联也不明确, 这些都阻碍了对这类相变化合物的研究推进。所以, 相变化合物在实验中的发现往往带有一定偶然性。

本论文的创新点体现在不再如文献中局限于单一结构体系或者单一修饰策略, 而是选用容易转动的芳香性吡啶阳离子, 充分利用其结构灵活性, 与无机金属卤化物和冠醚主体分子、无机酸阴离子组合, 设计类型多变的结构相变化合物,

通过卤素取代等分子修饰策略以及无机阴离子调控,筛选出介电开关材料,进行系统性的结构-性质研究,深入理解介电开关相变的调控规律,为更多性能优良(可逆性、稳定性、信号变化明显)材料体系的获得和器件应用的探索提供基础。通过大力丰富、拓展介电开关材料体系,积极推动其由盲目寻找前进到有的放矢地设计,最终早日实现实际应用。综上,本论文的研究内容如下:

1.为探索有机-无机杂化金属卤化物结构体系中相变行为与结构的关系,以吡啶和 3-氟吡啶为阳离子,溴化铜、半水合氯化镉和四水合溴化镉为阴离子,合成了 3 个有机-无机杂化化合物, $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]_2[\text{CuBr}_4]$ (1)、 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}][\text{CdCl}_3]_n$ (4) 和 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}][\text{CdBr}_3]_n$ (5)。吡啶和溴化铜直接配位合成了 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_2[\text{CuBr}_2]$ (2)。以 18-冠-6 为主体分子,吡啶为客体阳离子,溴化铜为客体阴离子合成了 $[(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-冠-6})]_2\text{CuBr}_4$ (3)。并对 5 个化合物进行了一系列的性质表征,筛选介电开关材料。

2.为探索主-客体包合物体系中相变行为与无机酸阴离子以及冠醚结构的关系,以 18-冠-6、二苯并 18-冠-6 为主体分子,吡啶为客体阳离子,高氯酸、四氟硼酸、高碘酸和高铼酸为阴离子,合成了 5 个主客体化合物, $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-冠-6})(\text{ClO}_4)$ (6)、 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-冠-6})(\text{BF}_4)$ (7)、 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-冠-6})(\text{IO}_4)$ (8)、 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-冠-6})(\text{ReO}_4)$ (9)、 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(\text{二苯并-18-冠-6})(\text{ClO}_4)$ (10)。并对 5 个化合物进行了一系列的性质表征,筛选介电开关材料。

3.在设计出一系列具有结构相变的吡啶冠醚主-客体包合物体系的基础上,引入氟代效应,以 3-氟吡啶为阳离子,高氯酸为阴离子,合成了 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(\text{ClO}_4)$ (11)。以 3-氟吡啶为客体阳离子,18-冠-6 为主体分子,高氯酸、四氟硼酸、六氟磷酸和高碘酸为阴离子,合成了 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(18\text{-冠-6})(\text{ClO}_4)$ (12)、 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(18\text{-冠-6})(\text{BF}_4)$ (13)、 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(18\text{-冠-6})(\text{PF}_6)$ (14)、 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(18\text{-冠-6})(\text{IO}_4)$ (15)。并对 5 个化合物进行了一系列的性质表征,筛选介电开关材料。

4.为进一步探索阳离子取代效应与相变之间的关系,将氟替换为更重的基团,以 3-溴吡啶为阳离子,18-冠-6 为主体分子,四氟硼酸为阴离子,合成了 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr})(18\text{-冠-6})(\text{BF}_4)$ (16); 以 3-碘吡啶为阳离子,18-冠-6 为主体分子,六氟磷酸为阴离子,合成了 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NI})(18\text{-冠-6})(\text{PF}_6)$ (17); 以 3-氰基吡啶为阳离子,18-冠-6 为主体分子,高氯酸和四氟硼酸为阴离子,合成了 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)(18\text{-冠-6})(\text{ClO}_4)$

(**18**)、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)(18\text{-冠-6})(\text{BF}_4)$ (**19**)，并对 4 个化合物进行了一系列的性质表征，探索相变与结构的关系。

第 2 章 基于吡啶类阳离子与金属卤化物构筑介电开关材料

2.1 引言

虽然目前诸多研究团队已经成功地合成了许多具有介电开关性质的材料,但仍然没有统一的理论指导。对结构和性能之间的关系认知的缺乏是实现介电开关材料可控设计合成的最大阻碍,利用多种方法来丰富这一重要功能材料体系,系统性地分析其结构与性能之间的关系,是当前研究的重点。吡啶阳离子由于其尺寸较小,有良好的柔性,且具有相当大的电偶极矩,因此随温度变化很容易经历运动或者转动,从而引起相变,当其旋转运动被冻结时,常常会伴随着显著的介电异常,因此是用来设计介电开关材料的很好的体系^[97,98]。吡啶中的氮容易与周围环境形成丰富的氢键以及配位键等分子间相互作用,其结构有相当强的灵活性,容易跟各种无机或有机组分进行组装,进而构建有机-无机杂化材料、主客体化合物、离子化合物等^[99]。基于此,本章选择吡啶和 3-氟吡啶阳离子,分别与不同无机金属骨架配位,合成了 5 种化合物,并利用变温单晶 X 射线衍射、介电测试、差示扫描量热法等表征手段对其结构和性质进行了深入研究,以探索相变和介电开关性能的机理。

2.2 实验部分

合成: $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]_2[\text{CuBr}_4]$ (1) 是将溴化铜 (2.2335 g, 10 mmol) 的水溶液滴加到含有等摩尔量的氢溴酸 (4.0455 g, 20 mmol) 和吡啶 (1.5820 g, 20 mmol) 的乙醇溶液中。在室温下搅拌约 1 小时后,过滤,所得溶液在室温下放置蒸发,大约两周后得到黑色条状晶体。

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_2[\text{CuBr}_2]$ (2) 是将溴化铜 (2.2335 g, 10 mmol) 溶解在去离子水中,吡啶 (1.5820 g, 20 mmol) 溶于乙醇中,之后将两种溶液混合,在室温下搅拌约 1 小时后,过滤,所得溶液在室温下放置蒸发,大约两周后得到绿色针状晶体。

$[(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-冠-6})]_2\text{CuBr}_4$ (3) 是将溴化铜 (2.2335 g, 10 mmol)、吡啶 (1.5820 g, 20 mmol)、氢溴酸 (4.0455 g, 20 mmol) 和 18-冠-6 (5.2864 g, 20 mmol) 分别溶解于乙醇中。混合后在室温下搅拌约 1 小时后,过滤,所得溶液在室温下放置

蒸发，大约两周后得到黑色块状晶体。

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}][\text{CdCl}_3]_n$ (**4**) 是将四水合溴化镉 (3.4428 g, 10 mmol) 溶解在去离子水中，滴加到含有等摩尔量的氢溴酸 (2.0228 g, 10 mmol) 和 3-氟吡啶 (0.9709 g, 10 mmol) 的乙醇溶液中。在室温下搅拌约 1 小时后，过滤，所得溶液在室温下放置蒸发，大约两周后得到白色条状晶体。

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}][\text{CdBr}_3]_n$ (**5**) 是将半五水合物氯化镉 (2.2836 g, 10 mmol) 溶解在去离子水中，滴加到含有等摩尔量的盐酸 (1.1028 g, 10 mmol) 和 3-氟吡啶 (0.9709 g, 10 mmol) 的乙醇溶液中。在室温下搅拌约 1 小时后，过滤得到的溶液，然后在室温下放置蒸发，大约两周后得到白色条状晶体。

熔点测试：熔点测试是在 SGW[®]X-4B 显微熔点仪上进行，取少量固体粉末放在载玻片上，加热升温速率为 20 K/分钟。

差示扫描量热法 (DSC) 测试：差示扫描量热法测试在 TA 仪器型号为 Discovery X3 上进行，测试环境为氮气氛围、常压，升温/降温速率为 10 K/分钟。

介电性能测试：将粉末样品压制成片状，在其两面涂上银胶。使用同惠 TH2828A 阻抗分析仪，在不同频率 (500 Hz、1 kHz、5 kHz、10 kHz、100 kHz 和 1 MHz) 下测试变温介电常数。测试低温时用液氮降温，可测试到 93 K，测试高温时使用加热炉升温，测到晶体熔点以下。

X 射线单晶衍射 (XRD)：挑选外形规整、晶莹剔透且无瑕疵的单晶用于结构测试。单晶 X 射线衍射数据的采集在布鲁克单晶 X 射线衍射仪完成，采用钼靶 $\text{K}\alpha$ 辐射，其波长 λ 设定为 0.770 Å，在化合物相变前后分别收集其变温单晶 XRD 数据。后续运用 SHELXLTL、OLEX II 以及 DIAMOND 等软件对晶体结构展开解析与绘制工作。

室温 X 射线粉末衍射 (PXRD) 测试：从烘干后的样品中取出少许粉末置于洁净的载玻片上进行 X 射线衍射测试。借助岛津 LabX XRD-6100 衍射仪，运用铜靶 $\text{K}\alpha$ 辐射来采集测试数据。将 2θ 的范围设定在 10° 至 50° 之间，步长设为 5° 。完成测试后，把获取的衍射图谱与利用 Mercury 软件依据解析单晶结构得到的 CIF 文件所模拟出的衍射图谱相对比，进而判断晶体的相纯度。

红外测试：把晶体研磨成粉末状并进行烘干处理。随后按照 1: 100 的比例，将烘干后的晶体粉末与光谱纯溴化钾混合，充分研磨均匀。把研磨好的混合物放

入模具，压制出均匀且呈半透明状态的圆形薄片，最后利用岛津 IR-60 型光谱仪对压制好的薄片进行测试。

2.3 化合物 1 的结构性质研究

2.3.1 化合物 1 的表征

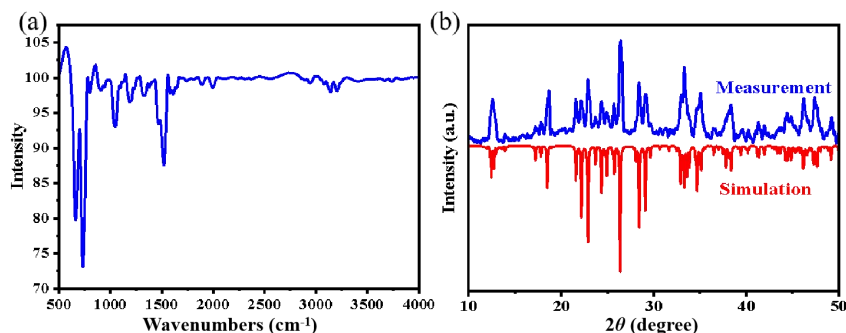


图 2-1 化合物 1 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图

Figure 2-1 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound 1 at room temperature

红外光谱可以检测有机组分的官能团，对样品结构有初步判断。称取 1 mg 左右的样品，再称取 100 mg 左右的溴化钾，两者混合于研钵中，研磨成较细粉末。将上述粉末均匀铺在压片模具中，用压片机压成透明薄片，放入样品卡槽中，设置好红外参数后测试，进行归一化和基线校正处理，得到红外光谱图。如图 2-1(a)所示，位于 $750\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ 、 $1020\text{--}1062\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ 、 $1390\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{--}1840\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了吡啶的存在，与化合物 1 的结构相匹配。

为了进一步验证化合物 1 的纯度，进行了室温 X 射线粉末衍射 (PXRD) 测试。将测试结果与用 Mercury 软件模拟所得的理论晶体衍射图谱相比较，如图 2-1(b)所示，两者吻合度较高，衍射峰的数目与位置基本对应，这表明了化合物 1 具有很高的纯度。

2.3.2 化合物 1 的热性质分析

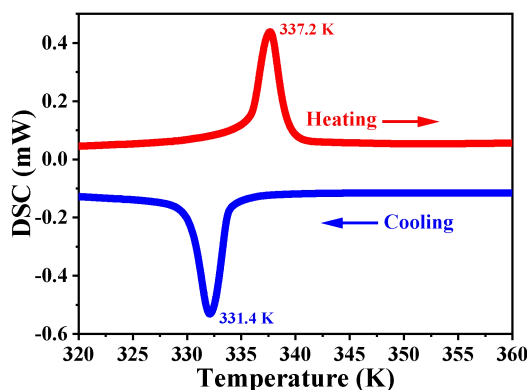


图 2-2 化合物 1 的 DSC 曲线图

Figure 2-2 DSC Curves of Compound 1

DSC 测试的结果证实了化合物 1 的可逆相变。如图 2-2 所示,在加热过程中,在 337.2 K 处出现了明显的吸热峰,而在降温过程,在 331.4 K 处出现明显的放热峰。尖锐的吸热和放热峰型以及 5.8 K 的热滞后表明了化合物 1 发生了可逆的一级相变。此外,根据吸热峰和放热峰面积积分得到焓变 ΔH ,根据 $\Delta H = \Delta S \cdot T$, T 为相变温度,计算得到熵变(ΔS)为 9.99 J/mol/K。根据玻尔兹曼方程 $\Delta S = R \cdot \ln(N)$,其中 R 为气体常数, N 为不同相中可能构象的数目之比(当 $N=1$ 时,相变类型可能是位移型, $N > 1$ 时,相变类型可能为有序-无序型),计算出 N 的值为 3.33,表明了化合物 1 的相变可能是有序-无序型。

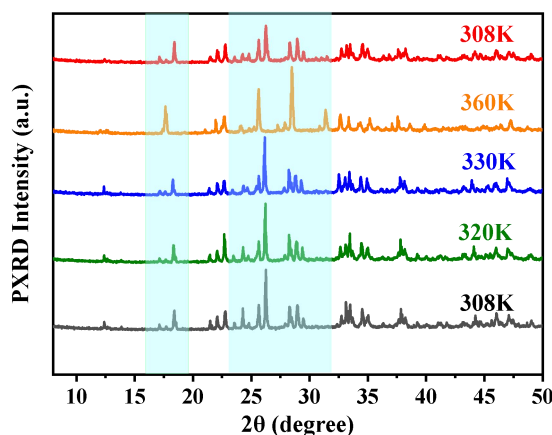


图 2-3 化合物 1 的变温 PXRD 光谱图(顶部的红色曲线 308 K 为升温后又降温回到室温的曲线)

Figure 2-3 Variable-temperature PXRD spectra of Compound 1 (The uppermost red curve at 308 K was measured after heating and then cooling back to room temperature)

通过测定变温 PXRD 图谱来进一步确认相变。如图 2-3 所示, 对于化合物 **1**, 从室温 308 K 升温到 320 K、330 K, PXRD 图谱中, 峰的数目和位置基本上没有变化。继续升温到 360 K, 在 18.41° 、 23.58° 和 28.97° 处的衍射峰消失, 在 17.64° 、 27.33° 和 31.44° 处发现了新的衍射峰。再次降温到 308 K 处, 各衍射峰的数目、位置与测试开始时室温相的图谱一致。PXRD 图谱的这种显著变化证实了化合物 **1** 中可逆相变相变的发生, 与 DSC 测定结果一致。

2.3.3 化合物 **1** 的晶体结构分析

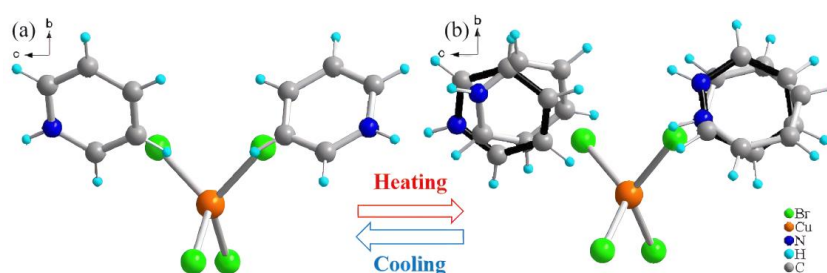


图 2-4 化合物 **1** 在(a)293 K 和(b)360 K 时的晶体结构图

Figure 2-4 Crystal structures of Compound **1** at (a) 293 K and (b) 360 K

对化合物 **1** 在 293 K (室温相) 和 360 K (高温相) 下进行了变温单晶 X 射线衍射结构测定。在室温相时, 该晶体属于中心对称的单斜晶系空间群 $C2/c$ (序号 15), 晶胞参数为 $a = 8.1882(2) \text{ \AA}$, $b = 14.2829(4) \text{ \AA}$, $c = 13.9080(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 94.671(1)^\circ$, 晶胞体积 $V = 1621.16(7) \text{ \AA}^3$ (表 2-1)。键长、键角以及氢键作用信息见附录 1 和附录 3。晶体结构由一个阴离子 $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ 和两个吡啶有机阳离子组成。铜离子被四个溴离子包围, 形成独立的 $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ 四面体结构 (图 2-4(a))。Cu-Br 键长在 $2.3680(6) \text{ \AA}$ 至 $2.3828(6) \text{ \AA}$ 范围内变化, Br-Cu-Br 键角在 $98.915(15)^\circ$ 至 $131.210(15)^\circ$ 范围内变化, 表明四面体构型略有扭曲。分子中的吡啶阳离子处于有序状态, 吡啶阳离子中氮原子上的氢原子与阴离子中的溴原子形成 $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ 氢键, 从而确保了整个晶体结构的稳定存在。此外, $\text{N}\cdots\text{Br}$ 之间的氢键相互作用, 其给体-受体距离分别为 $2.852 \text{ \AA}$ 和 $2.691 \text{ \AA}$, 为有机阳离子的动态变化提供了良好的空间条件, 并促进了热刺激下介电异常的发生。

在高温相时, 晶体空间群转变为非中心对称的单斜晶系 Cc (序号 9)。晶胞参数为 $a = 8.167(2) \text{ \AA}$, $b = 14.694(5) \text{ \AA}$, $c = 13.948(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 90.125^\circ$, $V = 1673.8(8) \text{ \AA}^3$ (表 2-1)。通常情况下, 晶体结构在相对较低温度时对称性较

低，在相对较高温度的对称性较高。然而，对于化合物 **1** 而言，在室温相时，晶体空间群为 $C2/c$ （序号 15），在高温相时，晶体空间群为 Cc （序号 9）。这与一般情况不同，属于少见的逆向相变^[100]。键长、键角以及氢键作用信息见附录 2 和附录 4。晶胞参数的显著变化进一步证明了化合物 **1** 发生了结构相变。在高温相时，化合物 **1** 的不对称单元仍然包含一个阴离子 $[CuBr_4]^{2-}$ 和两个质子化吡啶阳离子（图 2-4(b)）。Cu–Br 键长在 2.3552(128) Å 至 2.4360(126) Å 之间，Br–Cu–Br 键角在 $98.305(285)^\circ$ 至 $130.743(299)^\circ$ 之间，和室温相比较接近。与室温相不同的是，由于温度升高导致原子热振动加剧，高温相中的吡啶阳离子出现两重无序，其相关原子的位置无法确定，表明阳离子处于运动或转动之中。因此，化合物 **1** 的相变主要源自于有机阳离子的有序-无序转变，与 DSC 分析结果一致。

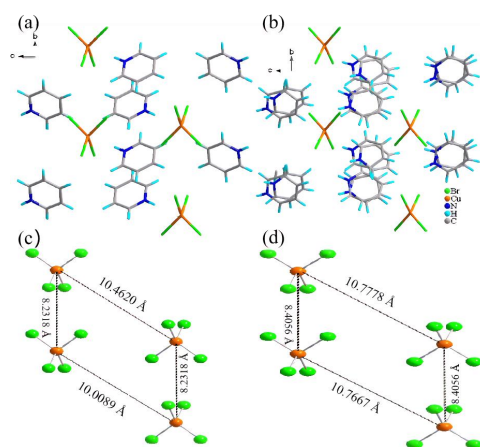


图 2-5 化合物 **1** (a)在 293 K 和(b)在 360 K 时沿 a 轴方向观察到的堆积图，(c)在 293 K 和(d)在 360 K 时相邻铜原子之间的距离

Figure 2-5 (a) Packing diagram of Compound **1** observed along the a -axis direction at 293K, (b) observed along the a -axis direction at 360K, (c) distance between adjacent copper atoms at 293K, (d) distance between adjacent copper atoms at 360K

从晶体堆积的角度来看，化合物 **1** 在室温相和高温相时均呈零维堆积结构（图 2-5(a)和图 2-5(b)所示）。吡啶离子分布在 $[CuBr_4]^{2-}$ 四面体之间，室温相和高温相中 N–H $\cdots$ Br 氢键的距离分别在 3.417 Å 至 3.518 Å 以及 3.247 Å 至 3.699 Å 之间。室温相和高温相中 N–H $\cdots$ Br 和 C–H $\cdots$ Br 氢键的具体信息见附表 3 和附表 4。此外，还对金属原子间的距离进行了分析。从图 2-5(c)和图 2-5(d)可以看出，室温时相邻四面体之间的 Cu–Cu 距离比高温时短。这是因为随着温度升高，分子的热运动加剧，导致 Cu–Cu 之间的距离增大，给阳离子运动提供了更大的空

间，从而更容易引起相变的发生。

表 2-1 化合物 **1** 在 293 K 和 360 K 时的晶体结构精修参数

Compound	1	1
Chemical Formula	C ₁₀ H ₁₂ Br ₄ CuN ₂	C ₁₀ H ₁₂ Br ₄ CuN ₂
Formula weight	543.37	543.37
Temperature	293 K	360 K
Space group	C2/c	Cc
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
<i>a</i> / Å	8.1882(2)	8.167(2)
<i>b</i> / Å	14.2829(4)	14.694(5)
<i>c</i> / Å	13.9080(3)	13.948(4)
α /°	90	90
β /°	94.671(1)	90.125
γ /°	90	90
Volume/ Å ³	1621.16(7)	1673.8(8)
Z	4	4
F(000)	1020.0	1020.0
GOF	1.237	0.990
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0378	0.0677
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.1143	0.2016

2. 3. 4 化合物 **1** 的介电性质

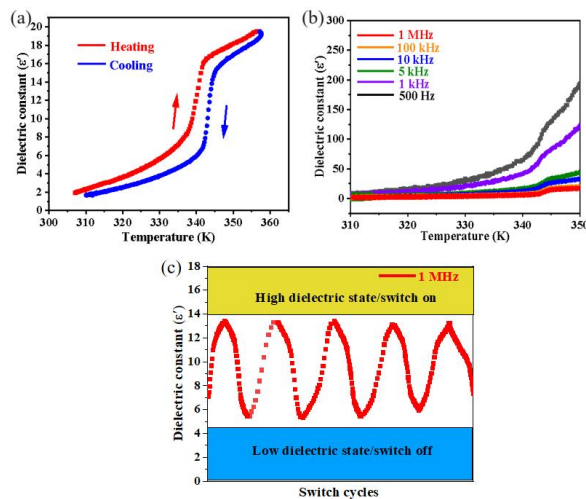


图 2-6 化合物 **1** (a)在 1 MHz 的加热/冷却过程中，介电常数实部的温度依赖关系，(b)

实部在不同频率下的温度依赖关系，(c)在 1 MHz 频率下的可逆介电循环测试

Figure 2-6 For Compound **1**, (a) the temperature dependence of the real part of the dielectric

constant under heating/cooling at 1 MHz, (b) the temperature dependence of the real part at

different frequencies, and (c) the measurement of reversible dielectric cycles at 1 MHz

具有结构相变的化合物通常在相变温度附近，介电性能、光学等性能会出现异常变化。在此，我们对化合物 **1** 进行了介电性能测试。如图 2-6(a)所示，发现化合物 **1** 随温度变化的介电曲线呈现“阶梯型”的形状，在室温到 331.4 K 时介电常数维持在 5 附近，在 331.4 K 时介电常数突变为 14，高介电态的介电常数是低介电态的 2.8 倍，表明它是一种性能优良的介电开关材料，可应用于开关、传感等领域。化合物 **1** 具有介电开关特性的原因是分子从运动状态转变为冻结状态。如图 2-6(b)所示，测试化合物 **1** 在不同频率下的介电常数温度曲线，随着频率降低，介电常数增大，这是一种正常现象。并且相变温度不随频率变化，表明不存在介电弛豫现象，分子运动能够跟上电场的变化。此外，如图 2-6(c)所示，在进行介电测试循环时，升温 and 降温进行多个来回，发现化合物 **1** 具有良好的循环特性，高介电态表示“开”，低介电态表示“关”。当温度在相变点附近切换时，介电常数会突然从高介电态切换到低介电态，且在两种状态下都很稳定。它能够快速地从一种状态转变为另一种状态，这与可开关介电材料的特性高度吻合。

2.4 化合物 **2** 的结构性质研究

2.4.1 化合物 **2** 的表征

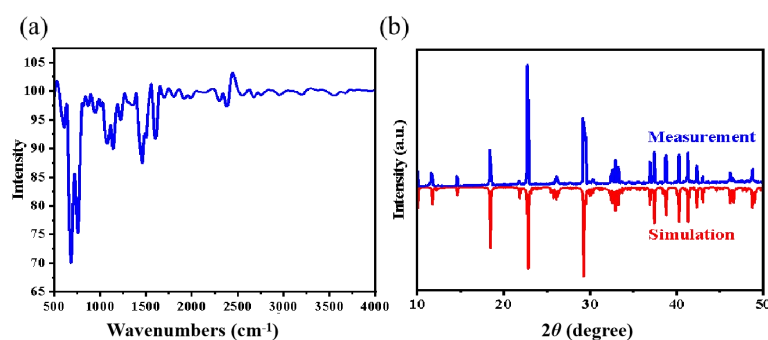


图 2-7 化合物 **2** 的(a)红外光谱图，(b)室温粉末 X 射线衍射图

Figure 2-7 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound **2** at room temperature

如图 2-7(a)所示，位于 750-860 cm⁻¹、1020-1062 cm⁻¹、1230-1270 cm⁻¹、1390-1420 cm⁻¹、1550-1590 cm⁻¹、1710-1840 cm⁻¹ 的特征峰表明了吡啶的存在，与化合物 **2** 的结构相匹配。

如图 2-7(b)所示，化合物 **2** 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果

吻合度较高,衍射峰的数目与位置基本对应,这表明了化合物 **2** 具有很高的纯度。

2.4.2 化合物 **2** 的热性质和介电性质分析

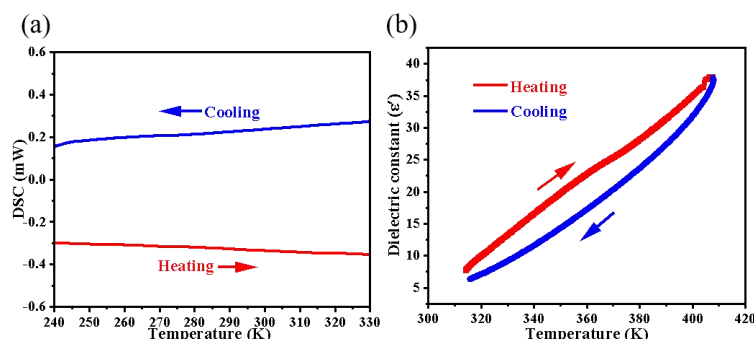


图 2-8 化合物 **2** 的(a) DSC 曲线图, (b)在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线图

Figure 2-8 For Compound **2**, (a) the DSC curves and (b) the curves of the dielectric constant varying with temperature at 1 MHz

化合物 **2** 在 240-330 K 的 DSC 曲线如上图 2-8(a)所示,在升温 and 降温的过程中,曲线没有出现可逆的吸热峰和放热峰,因此在此温度范围内无发生相变行为。化合物 **2** 在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线如图 2-8(b)所示,在温度 310-410 K 区间内介电曲线整体平缓,整个过程没有发现介电异常,表明化合物 **2** 在该温度区间内也没有发生相变。

2.4.3 化合物 **2** 的晶体结构分析

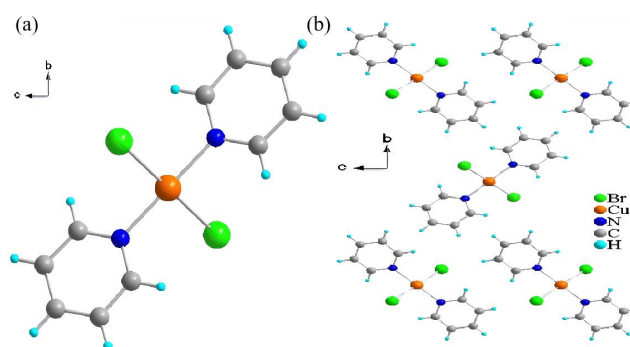


图 2-9 化合物 **2** 在 293 K 时的(a)晶体结构图, (b)晶胞堆积图

Figure 2-9 For Compound **2** at 293 K, (a) the crystal structures and (b) the unit cell packing diagram

在 293 K 时,化合物 **2** 结晶于中心对称的单斜晶系空间群 $P2_1/c$ (序号 14), 其晶胞参数为 $a = 4.0551(5) \text{ \AA}$, $b = 17.622(2) \text{ \AA}$, $c = 8.4030(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 97.248(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, 晶胞体积 $V = 595.67(13) \text{ \AA}^3$ (表 2-2)。Cu-Br 键长为 $2.4482 \text{ \AA}$,

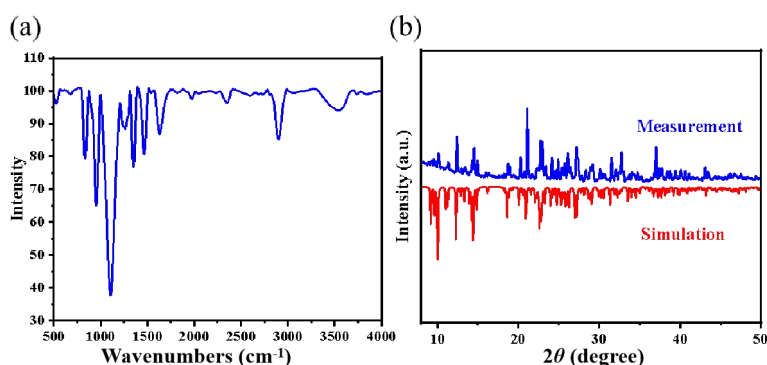
Br–Cu–Br 键角为 180° 。晶体结构中，两个吡啶中的氮原子与 CuBr_2 中的铜原子配位形成分子单元（图 2-9(a)）。从晶体堆积角度看，在 bc 面，这样的分子单元交替排列（图 2-9(b)）。跟化合物 **1** 对比，吡啶中的氮被配位键固定，相比于氢键等弱分子间相互作用，这种固定很难被打破，并且化合物 **2** 整个结构单元相对较大，限制了吡啶阳离子的运动，因此不容易产生相变。

表 2-2 化合物 **2** 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	2
Chemical Formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{CuN}_2$
Formula weight	381.55
Temperature	293 K
Space group	$P2_1/c$
Crystal system	Monoclinic
$a/\text{\AA}$	4.0551(5)
$b/\text{\AA}$	17.622(2)
$c/\text{\AA}$	8.4030(11)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	97.248(3)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ $\text{\AA}^3$	595.67(13)
Z	2
F(000)	366.0
GOF	1.103
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0357
$wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.0832

2.5 化合物 **3** 的结构性质研究

2.5.1 化合物 **3** 的表征

图 2-10 化合物 **3** 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图Figure 2-10 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound **3** at room temperature

如图 2-10(a)所示, 位于 $750\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ 、 $1020\text{-}1062\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ 、 $1390\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{-}1840\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了吡啶的存在, 位于 1710 cm^{-1} 的特征峰表明了 18-冠-6 醚的存在, 以上分析结果与化合物 **3** 的结构相匹配。

如图 2-10(b)所示, 化合物 **3** 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果吻合度较高, 衍射峰的数目与位置基本对应, 这表明了化合物 **3** 具有很高的纯度。

2.5.2 化合物 **3** 的热性质和介电性质分析

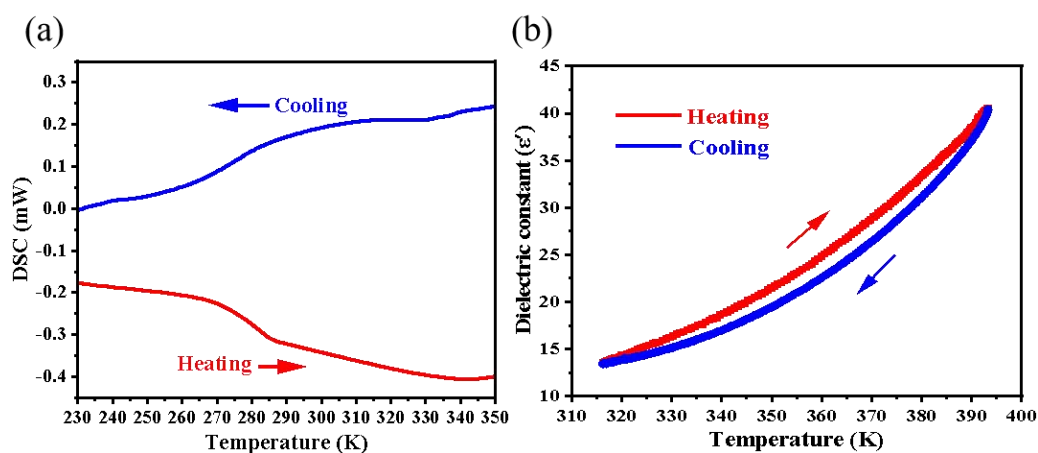


图 2-11 化合物 **3** (a) DSC 曲线图, (b)在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线图

Figure 2-11 For Compound **3**, (a) the DSC curves and (b) the curves of the dielectric constant varying with temperature at 1 MHz

化合物 **3** 在 230-350 K 的 DSC 曲线如上图 2-11(a)所示, 在升温和降温的过程中, 曲线没有出现可逆的吸热峰和放热峰, 因此在此温度范围内无发生相变行为。化合物 **3** 在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线如图 2-11(b)所示, 在温度 315-395 K 区间内介电曲线整体平缓, 整个过程没有发现介电异样, 表明化合物 **3** 在该温度区间内也没有发生相变。

2.5.3 化合物 3 的晶体结构分析

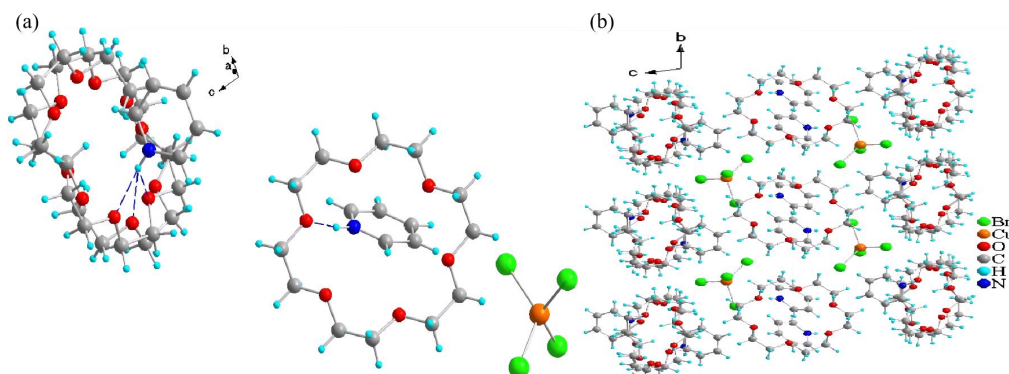


图 2-12 化合物 3 (a)在 293 K 时的晶体结构图, (b)晶胞堆积图

Figure 2-12 For Compound 3 at 293 K, (a) the crystal structures and (b) the unit cell packing diagram

在 293 K 时, 化合物 3 结晶于中心对称的三斜晶系空间群 $P\bar{1}$ (序号 2), 其晶胞参数为 $a = 8.902(4) \text{ \AA}$, $b = 9.846(4) \text{ \AA}$, $c = 17.889(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 100.549(15)^\circ$, $\beta = 90.790(17)^\circ$, $\gamma = 95.502(16)^\circ$, 晶胞体积 $V = 1533.5(12) \text{ \AA}^3$ (表 2-3)。该结构的不对称单元由两个 18-冠-6 醚分子、两个吡啶阳离子和一个 $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ 阴离子组成, 其中一个 18-冠-6 醚出现两重无序 (图 2-11(a))。质子化吡啶阳离子的头部通过 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 氢键被锚定在 18-冠-6 醚分子的空腔内。从晶体堆积角度看, 在 bc 面, 这样的分子单元交替排列 (图 2-12(b))。跟化合物 1 对比, 分子结构中多了一个 18-冠-6 醚与吡啶中的氮形成了氢键作用力, 可能限制了吡啶阳离子的运动, 因此不容易产生相变。

表 2-3 化合物 3 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	3
Chemical Formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Br}_4\text{CuN}_2\text{O}_6$
Formula weight	807.68
Temperature	293 K
Space group	$P\bar{1}$
Crystal system	Triclinic
$a/\text{\AA}$	8.902(4)
$b/\text{\AA}$	9.846(4)
$c/\text{\AA}$	17.889(8)
$\alpha/^\circ$	100.549(15)
$\beta/^\circ$	90.790(17)
$\gamma/^\circ$	95.502(16)
Volume/ $\text{\AA}^3$	1533.5(12)

续表 2-3 化合物 **3** 在 293K 时的晶体结构精修参数

Compound	3
Z	2
F(000)	798.0
GOF	1.031
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0936
$wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.2392

2.6 化合物 **4** 的结构性质研究

2.6.1 化合物 **4** 的表征

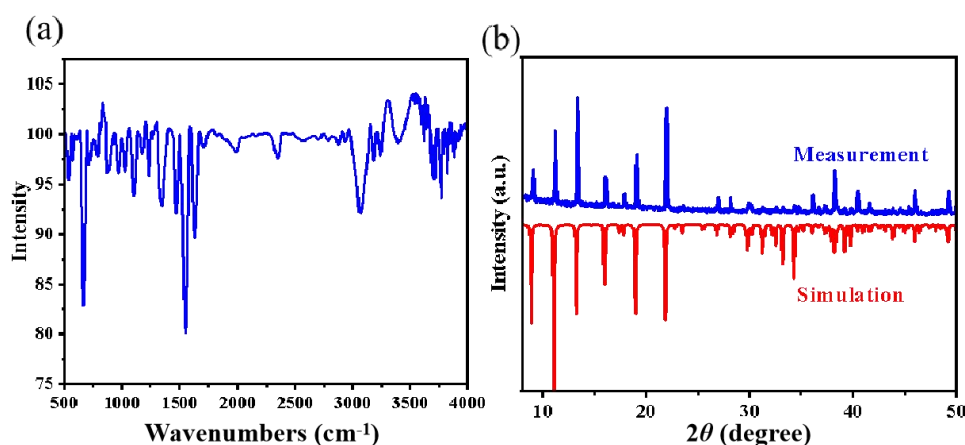
图 2-13 化合物 **4** 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图

Figure 2-13 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound **4** at room temperature

如图 2-13(a)所示, 位于 $750\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ 、 $1020\text{--}1062\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ 、 $1390\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{--}1840\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了吡啶的存在, 位于 $1200\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了 C-F 键的存在, 以上分析结果与化合物 **4** 的结构相匹配。

如图 2-13(b)所示, 化合物 **4** 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果吻合度较高, 衍射峰的数目与位置基本对应, 这表明了化合物 **4** 具有很高的纯度。

2.6.2 化合物 4 的热性质和介电性质分析

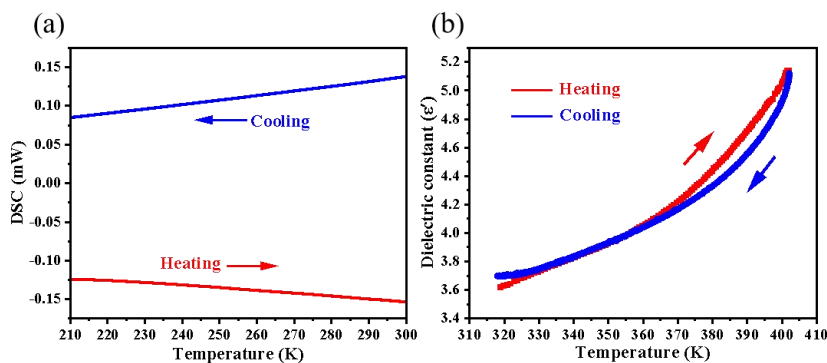


图 2-14 化合物 4 (a) DSC 曲线图, (b)在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线图

Figure 2-14 For Compound 4, (a) the DSC curves and (b) the curves of the dielectric constant varying with temperature at 1 MHz

化合物 4 在 210-300 K 的 DSC 曲线如上图 2-14(a)所示, 在升温 and 降温的过程中, 曲线没有出现可逆的吸热峰和放热峰, 因此在此温度范围内无发生相变行为。化合物 4 在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线如图 2-14(b)所示, 在温度 315-405 K 区间内介电曲线整体平缓, 整个过程没有发现介电异样, 表明化合物 4 在该温度区间内也没有发生相变。

2.6.3 化合物 4 的晶体结构分析

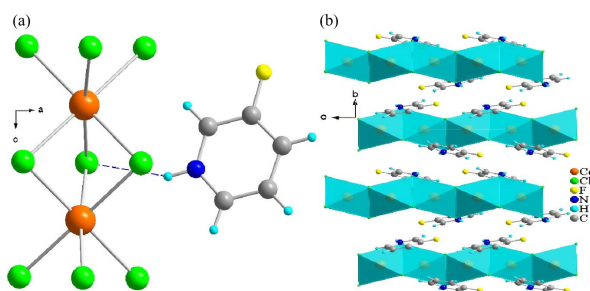


图 2-15 化合物 4 (a)在 293 K 时的晶体结构图, (b)晶胞堆积图

Figure 2-15 For Compound 4 at 293 K, (a) the crystal structures and (b) the unit cell packing diagram

在 293 K 时, 化合物 4 结晶于中心对称的单斜晶系空间群 $P2_1/c$ (序号 14), 其晶胞参数为 $a = 9.9686(7) \text{ \AA}$, $b = 13.3596(9) \text{ \AA}$, $c = 6.7570(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 91.884(3)^\circ$, 晶胞体积 $V = 899.39(10) \text{ \AA}^3$ (表 2-4)。如图 2-15(a)所示, 化合物 4 的晶体结构由一个 $[\text{CdCl}_3]^-$ 阴离子和一个 3-氟吡啶阳离子组成。该阴离子具有

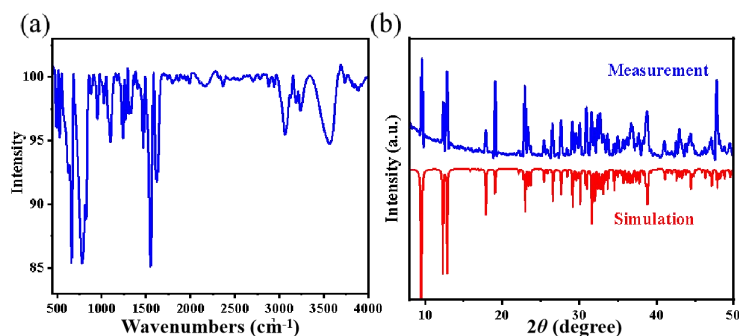
CdCl_6 八面体结构, 由中心 Cd 原子与 6 个 Cl 原子配位构成, 每个 Cd 原子之间共享 3 个 Cl 原子, 因此化合物 **4** 属于一维有机-无机杂化钙钛矿结构。化合物 **4** 在 293 K 时的堆积结构如图 2-15(b)所示, CdCl_6 八面体的基本单元通过两个相对的面共面连接, 无限延伸形成 $[\text{CdCl}_3]_n^-$ 链, 3-氟吡啶阳离子位于相邻两条阴离子骨架一维链的间隙中。

表 2-4 化合物 **4** 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	4
Chemical Formula	$\text{C}_5\text{H}_5\text{CdCl}_3\text{FN}$
Formula weight	316.86
Temperature	293 K
Space group	$P2_1/c$
Crystal system	Monoclinic
$a/\text{\AA}$	9.9686(7)
$b/\text{\AA}$	13.3596(9)
$c/\text{\AA}$	6.7570(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	91.884(3)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ $\text{\AA}^3$	899.39(10)
Z	4
F(000)	600.0
GOF	2.340
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0173
$wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.0423

2.7 化合物 **5** 的结构性质研究

2.7.1 化合物 **5** 的表征

图 2-16 化合物 **5** 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图Figure 2-16 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound **5** at room temperature

如图 2-16(a)所示, 位于 $750\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ 、 $1020\text{-}1062\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ 、 $1390\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{-}1840\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了吡啶的存在, 位于 $1200\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了 C-F 键的存在, 以上分析结果与化合物 **5** 的结构相匹配。

如图 2-16(b)所示, 化合物 **5** 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果吻合度较高, 衍射峰的数目与位置基本对应, 这表明了化合物 **5** 具有很高的纯度。

2.7.2 化合物 **5** 的热性质分析

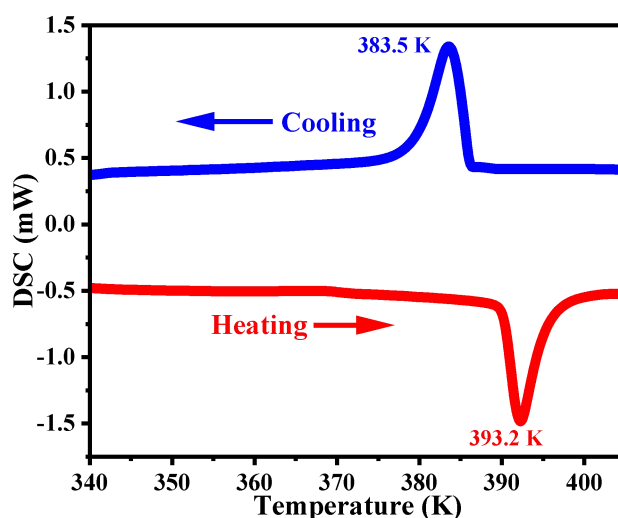


图 2-17 化合物 **5** 的 DSC 曲线图

Figure 2-17 DSC curves of Compound **5**

DSC 测试的结果证实了化合物 **5** 的可逆相变。如图 2-17 所示, 在加热过程中, 在 392.2 K 处出现了明显的放热峰, 而在降温过程, 在 383.5 K 处出现明显的吸热峰。尖锐的吸热和放热峰形以及 8.7 K 的热滞后表明了化合物 **5** 发生了可逆的一级相变。此外, 计算得到熵变 (ΔS) 为 13.73 J/mol/K 。根据玻尔兹曼方程 $\Delta S = R \cdot \ln(N)$, 计算出 N 的值为 5.21, 表明了化合物 **5** 的相变可能是有序-无序型。

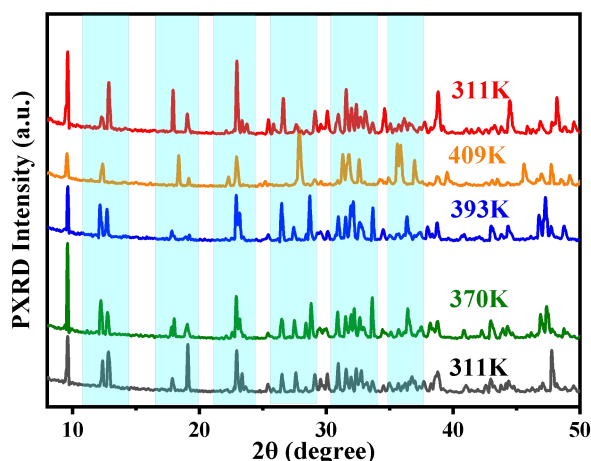


图 2-18 化合物 **5** 的变温 PXRD 光谱图 (顶部的红色曲线 308 K 为升温后又降温回到室温的曲线)

Figure 2-18 Variable-temperature PXRD spectra of Compound **5** (The uppermost red curve at 308 K was measured after heating and then cooling back to room temperature)

化合物 **5** 通过测定变温 PXRD 图谱来进一步确认相变。如图 2-18 所示, 对于化合物 **5**, 从 311 K 升温到 370 K、393 K, PXRD 图谱中, 峰的数目和位置基本上没有变化。继续升温到 409 K, 在 12.84° 、 17.82° 、 23.18° 、 26.48° 、 28.70° 和 33.66° 处的衍射峰消失, 在 18.36° 、 22.28° 和 27.86° 处发现了新的衍射峰。再次降温到 311 K 处, 各衍射峰的数目、位置与测试开始时室温相的图谱一致。PXRD 图谱的这种显著变化证实了化合物 **5** 中可逆相变的发生, 与 DSC 测定结果一致。

2.7.3 化合物 **5** 的晶体结构分析

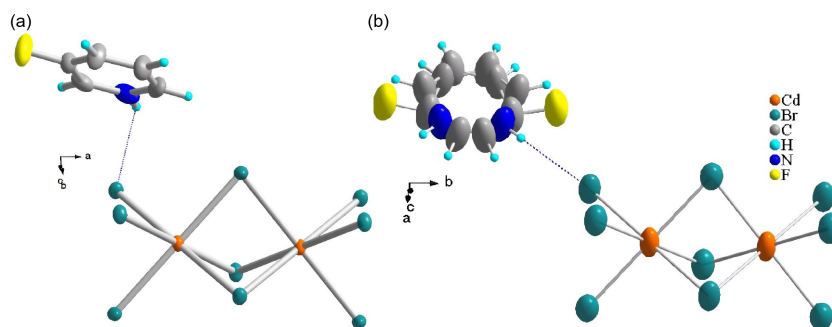


图 2-19 化合物 **5** (a) 在 293 K 时的晶体结构图, 椭球占有率为 30%, (b) 在 400 K 时的晶体结构图, 椭球占有率为 30%

Figure 2-19 The crystal structures of Compound **5** (a) at 293 K with an ellipsoid occupancy rate of 30%, (b) at 400 K with an ellipsoid occupancy rate of 30%

对化合物 **5** 在 293 K（室温相）和 400 K（高温相）下进行了变温单晶 X 射线衍射结构测定。和化合物 **4** 结晶于单斜晶系不同，在室温相时，该晶体属于中心对称的三斜晶系空间群 $P\bar{1}$ （序号 2），晶胞参数为 $a = 7.0479(2) \text{ \AA}$, $b = 7.6615(3) \text{ \AA}$, $c = 9.8250(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 70.741(1)^\circ$, $\beta = 87.739(1)^\circ$, $\gamma = 83.247(1)^\circ$, 晶胞体积 $V = 497.36(3) \text{ \AA}^3$ （表 2-5）。键长、键角以及氢键作用信息见附录 5 和附录 7。如图 2-19(a)所示，化合物 **5** 的晶体结构由一个 $[\text{CdBr}_3]^-$ 阴离子和一个 3-氟吡啶阳离子组成。该阴离子具有 CdBr_6 八面体结构，由中心 Cd 原子与 6 个 Br 原子配位构成，每个 Cd 原子之间共享 3 个 Br 原子。 CdBr_6 八面体呈现出轻微扭曲，Cd–Br 键长范围在 $2.7314(7) \text{ \AA}$ 至 $2.8298(5) \text{ \AA}$ 之间，Br–Cd–Br 键角在 $82.778(18)^\circ$ 至 $96.754(18)^\circ$ 之间变化。分子中的 3-氟吡啶阳离子处于有序状态，3-氟吡啶阳离子中氮原子上的氢原子与阴离子中的溴原子形成 $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ 氢键，从而确保了整个晶体结构的稳定存在。

相比之下，在高温相时，晶体空间群转变为中心对称的单斜晶系 $P2_1/n$ （序号 11）。晶胞参数为 $a = 7.858(11) \text{ \AA}$, $b = 7.139(8) \text{ \AA}$, $c = 10.080(12) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 112.78(4)^\circ$, $V = 521.4(11) \text{ \AA}^3$ （表 2-5）。键长、键角以及氢键作用信息见附录 6 和附录 8。在高温相时，化合物 **5** 的晶体结构与室温相相似。Cd–Br 键长范围在 $2.7974(34) \text{ \AA}$ 至 $2.8263(28) \text{ \AA}$ 之间，Br–Cd–Br 键角在 $82.964(3)^\circ$ 至 $97.036(3)^\circ$ 之间变化。为了更好的比较相变前后的结构差异，绘制了化合物 **5** 在 293 K（图 2-19(a)）和 400 K（图 2-19(b)）下的晶体结构椭球图，可以看出，随着温度升高，3-氟吡啶阳离子中各原子的热椭球明显增大，在平面内出现了明显的转动，呈现强烈的动力学特征，且 3-氟吡啶阳离子两重无序。因此，相变的发生应该主要归因于位于一维阴离子骨架空隙内有机阳离子的运动/转动。

表 2-5 化合物 **5** 在 293 K 和 400 K 时的晶体结构精修参数

Compound	5	5
Chemical Formula	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}_3\text{CdFN}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}_3\text{CdFN}$
Formula weight	450.21	450.21
Temperature	293 K	400 K
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
$a/\text{\AA}$	7.0479(2)	7.858(11)
$b/\text{\AA}$	7.6615(3)	7.139(8)
$c/\text{\AA}$	9.8250(4)	10.080(12)

续表 2-5 化合物 **5** 在 293 K 和 400 K 时的晶体结构精修参数

Compound	5	5
$\alpha/^\circ$	70.741(1)	90
$\beta/^\circ$	87.739(1)	112.78(4)
$\gamma/^\circ$	83.247(1)	90
Volume/ $\text{\AA}^3$	497.36(3)	521.4(11)
Z	2	2
F(000)	408.0	408.0
GOF	3.006	2.868
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0645	0.0766
$wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.1448	0.2843

2.7.4 化合物 **5** 的介电性质

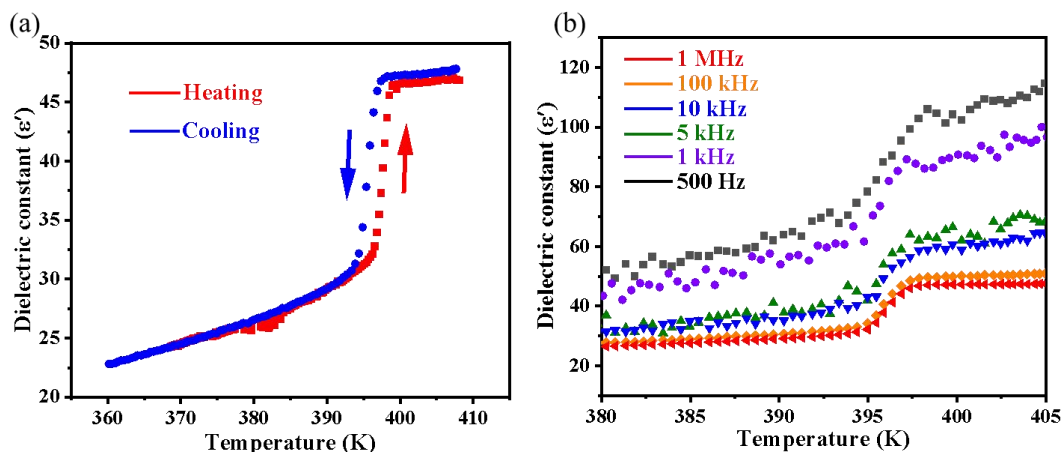


图 2-20 化合物 **5** (a)在 1 MHz 的加热/冷却下，介电常数实部的温度依赖关系，(b)实部在不同频率下的温度依赖关系

Figure 2-20 For Compound **5**, (a) the temperature dependence of the real part of the dielectric constant under heating/cooling at 1 MHz, (b) the temperature dependence of the real part at different frequencies

对化合物 **5** 进行了介电性能测试。如图 2-20(a)所示，发现化合物 **5** 随温度变化的介电曲线呈现“阶梯型”的形状，在室温到 384.6 K 时介电常数维持在 30 附近，在 384.6 K 时介电常数发生突变变为 45，高介电态的介电常数是低介电态的 1.6 倍。如图 2-20(b)所示，测定化合物 **5** 在不同频率下的介电常数温度曲线，随着频率降低，介电常数增大，这是一种正常现象。并且相变温度不随频率变化，表明不存在介电弛豫现象，分子运动能够跟上电场的变化。

2.8 化合物 4 和 5 各自的分子间相互作用分析

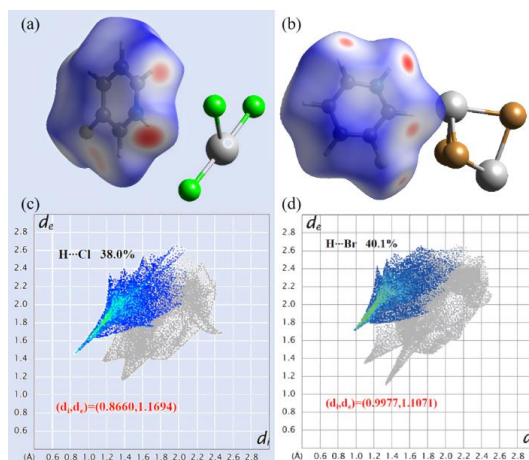


图 2-21 (a)化合物 4 和(b)化合物 5 在 293 K 时的 Hirshfeld 表面, (c)化合物 4 和(d)化合物 5 在 293 K 时的 2D 指纹图谱

Figure 2-21 (a) The Hirshfeld surface of Compound 4 at 293 K, (b) The Hirshfeld surface of Compound 5 at 293 K, (c) The 2D fingerprint plot of Compound 4 at 293 K, (d) The 2D fingerprint plot of Compound 5 at 293 K

为进一步探索化合物 5 随温度变化能够具有结构相变的原因, 对化合物 4、5 在室温时的分子内作用力进行分析, 图 2-21(a)-(d)和分别为化合物 4、5 的 Hirshfeld 表面和 2D 指纹图, 其中, 红色区域表示 Hirshfeld 表面的相互作用力, 在这里分别代表化合物 4、5 的氢键作用力。2D 指纹图可以清晰地显示出氢键作用力的大小^[101]。关于 Hirshfeld 表面和 2D 指纹图的详细信息见表 2-6。化合物 5 在高温时发生相变而化合物 4 未发生相变的原因是: 与化合物 5 相比, 化合物 4 的 d_i 更短, 分子间相互作用更强, 分子运动被束缚住了, 温度变化时难以发生运动或者转动, 不容易产生相变。

表 2-6 化合物 4 和化合物 5 阳离子的 $H_{\text{inside}}-Cl_{\text{outside}}$ 表面积所占的比例, 平均 d_i , 平均 d_e 以及平均 d_{norm} 。

种类	$H_{\text{inside}}-Cl_{\text{outside}}$ Surface area (%)	mean d_i	mean d_e	mean d_{norm}
化合物 4	0.380	1.6287	1.9239	0.3778
种类	$H_{\text{inside}}-Br_{\text{outside}}$ Surface area (%)	mean d_i	mean d_e	mean d_{norm}
化合物 5	0.401	1.6489	2.0414	0.4033

2.9 本章小结

综上所述,我们合成了有机-无机杂化化合物 $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]_2[\text{CuBr}_4]$ (**1**)、配位化合物 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_2[\text{CuBr}_2]$ (**2**)以及主客体化合物 $[(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-冠-6})]_2\text{CuBr}_4$ (**3**)。研究发现,化合物**1**在331.4 K时发生可逆相变,DSC、介电测试和变温粉末X射线衍射证实了其相变的发生。介电常数可在高、低介电态之间可逆切换。单晶结构分析表明,化合物**1**的可逆相变可归因于有机阳离子的有序-无序转变与阴离子骨架变形的协同作用,且阳离子具有较大的运动自由度。阳离子从运动状态转变为冻结状态,从而产生介电开关特性。然而,化合物**2**和**3**不发生相变。化合物**2**不发生相变的可能原因是整个结构单元相对较大,限制了吡啶阳离子的运动。化合物**3**不发生相变的可能原因是冠醚大环通过氢键将吡啶锚定在其空腔内,进而限制了吡啶阳离子的运动。因此,阴阳离子之间的相互作用对晶体结构形式、相变以及介电开关特性有很大影响。如果阴阳离子之间的相互作用不是太强,且阳离子运动空间相对较大,则容易引发介电开关型相变。

合成了两个有机-无机杂化一维钙钛矿化合物 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}][\text{CdCl}_3]_n$ (**4**)、 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}][\text{CdBr}_3]_n$ (**5**),研究发现,化合物**5**在384.6 K时发生可逆相变,DSC、介电测试和变温PXRD证实了其相变的发生。介电常数可在高、低介电态之间可逆切换。然而,化合物**4**不发生相变,因此进行了化合物**4**、**5**的Hirshfeld表面和二维(2D)指纹图谱分析,与化合物**5**相比,化合物**4**的 d_i 更短,分子间相互作用更强,分子运动被束缚住,温度变化时难以发生运动或者转动,不容易产生相变。

第 3 章 基于吡啶阳离子与冠醚环构筑介电开关材料

3.1 引言

基于冠醚的分子相变材料的结构主要为超分子主客体结构^[102]。其中冠醚作为主体分子，锚定在冠醚中的阳离子作为客体分子，而阴离子则为抗衡离子。主体与客体分子通过氢键相互作用，形成超分子结构。这种结构使得分子易于旋转或扭转，有利于诱导相变。因此，超分子主客体化合物是设计分子相变材料的理想体系。在其结构中，主体冠醚分子可以是 18-冠-6、15-冠-5 或二苯并 18-冠-6 醚，客体阳离子为有机铵阳离子或 H_3^+ ，抗衡离子则有 ReO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $TFSA^-$ 等^[80,88,103,104]。一般来说，基于冠醚的结构相变机制可分为以下几种类型：

(i) 有机铵的往复翻转运动；(ii) 冠醚的旋转；(iii) 抗衡阴离子的有序-无序转变。实际上，特定的相变机制可能只包含上述其中一种，也可能包含两种或更多种。

本章的研究内容为以 18-冠-6 和二苯并 18-冠-6 醚为主体分子，吡啶阳离子为客体分子，选用相比第二章中的 $CuBr_4^{2-}$ 更轻的无机酸 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 IO_4^- 、 ReO_4^- 为阴离子，合成了五种超分子主客体化合物，并利用变温单晶 X 射线衍射、介电测试、DSC 测试等表征手段对其结构和性质进行了深入研究，筛选出具有介电开关型相变的材料。

3.2 实验部分

合成：(C₅H₆N)(18-冠-6)(ClO₄) (6) 是将吡啶 (0.7910 g, 10 mmol) 和 18-冠-6 (2.6430 g, 10 mmol) 溶解在去离子水中，然后将高氯酸 (70%, 1.4351 g, 10 mmol) 溶于乙腈后滴加到吡啶和 18-冠-6 的混合水溶液中。在室温下搅拌约 1 小时后，过滤得到溶液，然后在室温下放置蒸发，大约两周后得到白色块状晶体。

(C₅H₆N)(18-冠-6)(BF₄) (7) 是将吡啶 (0.7910 g, 10 mmol) 和 18-冠-6 (2.6430 g, 10 mmol) 溶解在去离子水中，然后将四氟硼酸 (40%, 2.1953 g, 10 mmol) 溶于乙腈后滴加到吡啶和 18-冠-6 的混合水溶液中。在室温下搅拌约 1 小时后，过滤得到溶液，然后在室温下放置蒸发，大约两周后得到白色块状晶体。

(C₅H₆N)(18-冠-6)(IO₄) (**8**) 是将吡啶 (0.7910 g, 10 mmol) 和 18-冠-6 (2.6430 g, 10 mmol) 溶解在去离子水中, 然后将高碘酸 (2.2764 g, 10 mmol) 溶于乙醇后滴加到吡啶和 18-冠-6 的混合水溶液中。在室温下搅拌约 1 小时后, 过滤得到溶液, 然后在室温下放置蒸发, 大约两周后得到淡黄色块状晶体。

(C₅H₆N)(18-冠-6)(ReO₄) (**9**) 是将吡啶 (0.1582 g, 2 mmol) 和 18-冠-6 (0.5286 g, 2 mmol) 溶解在去离子水中, 然后将高铼酸 (75%, 0.7362 g, 2 mmol) 溶于乙腈后滴加到吡啶和 18-冠-6 的混合水溶液中。在室温下搅拌约 1 小时后, 过滤得到溶液, 然后在室温下放置蒸发, 大约两周后得到白色块状晶体。

(C₅H₆N)(二苯并 18-冠-6)(ClO₄) (**10**) 是将吡啶 (0.7910 g, 10 mmol) 溶解在去离子水中, 二苯并-18-冠-6 (2.6430 g, 10 mmol) 溶解在三氯甲烷中, 高氯酸 (70%, 1.4351 g, 10 mmol) 溶于乙腈中, 溶液混合后在室温下搅拌约 1 小时后, 过滤得到溶液, 然后在室温下放置蒸发, 大约两周后得到黄色针状晶体。

3.3 化合物 **6** 的结构性质研究

3.3.1 化合物 **6** 的表征

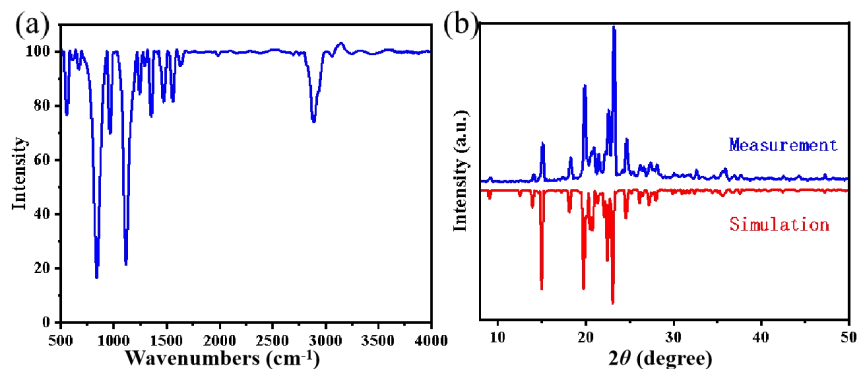


图 3-1 化合物 **6** 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图

Figure 3-1 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound **6** at room temperature

如图 3-1(a)所示, 位于 750-860 cm⁻¹、1020-1062 cm⁻¹、1230-1270 cm⁻¹、1390-1420 cm⁻¹、1550-1590 cm⁻¹、1710-1840 cm⁻¹ 的特征峰表明了吡啶的存在, 位于 1710 cm⁻¹ 的特征峰表明了 18-冠-6 的存在, 以上分析结果与化合物 **6** 的结构相匹配。

如图 3-1(b)所示, 化合物 **6** 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果

吻合度较高,衍射峰的数目与位置基本对应,这表明了化合物 **6** 具有很高的纯度。

3.3.2 化合物 **6** 的热性质分析

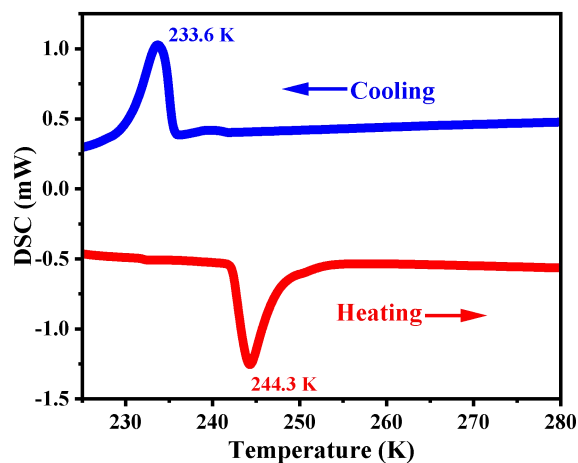


图 3-2 化合物 **6** 的 DSC 曲线图

Figure 3-2 DSC curves of Compound **6**

DSC 测试的结果证实了化合物 **6** 的可逆相变。如图 3-2 所示,在降温过程中,在 233.6 K 处出现了明显的吸热峰,而在升温过程,在 244.3 K 处出现明显的放热峰。尖锐的吸热和放热峰型以及 10.7 K 的热滞后表明了化合物 **6** 发生了可逆的一级相变。此外,计算得到熵变 (ΔS) 为 11.76 J/mol/K。根据玻尔兹曼方程 $\Delta S = R \cdot \ln(N)$, 计算出 N 的值为 4.11, 表明了化合物 **6** 的相变可能是有序-无序型。

3.3.3 化合物 **6** 的晶体结构分析

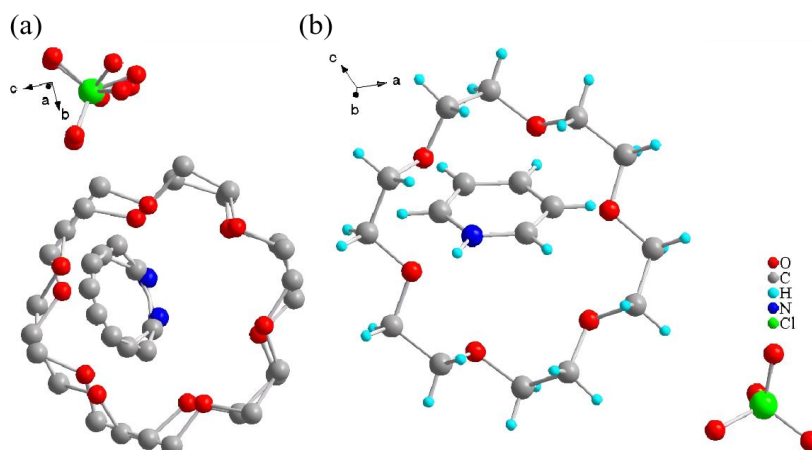


图 3-3 化合物 **6** (a) 在 293 K 时的晶体结构图 (省略 H 原子), (b) 在 93 K 时的晶体结构图

Figure 3-3 The crystal structures of compound **6** (a) at 293 K (omit H atoms) and (b) at 93 K

对化合物 **6** 在 93 K (低温相) 和 293 K (室温相) 下进行了变温单晶 X 射

线衍射结构测定。在室温相时,该晶体属于中心对称的正交晶系空间群 $Pnma$ (序号 62), 晶胞参数为 $a = 8.8227(18) \text{ \AA}$, $b = 10.704(2) \text{ \AA}$, $c = 23.637(5) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 晶胞体积 $V = 2232.2(8) \text{ \AA}^3$ (表 3-1)。在室温相时, 化合物 **6** 的基本结构单元由一个 18-冠-6 分子, 一个吡啶阳离子和一个高氯酸阴离子组成, 其中 18-冠-6 分子和吡啶阳离子两重无序, 高氯酸阴离子中的一个氧原子三重无序, 三个氧原子两重无序 (图 3-3(a))。

在低温相时, 该晶体属于中心对称的单斜晶系空间群 $P2_1/c$ (序号 14), 晶胞参数为 $a = 10.402(6) \text{ \AA}$, $b = 26.365(5) \text{ \AA}$, $c = 25.634(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 113.575(13)^\circ$ 。晶胞体积 $V = 6443(4) \text{ \AA}^3$ (表 3-1)。晶胞参数和键长键角的显著变化证明了化合物 **6** 发生了相变。在低温相时, 化合物 **6** 的晶体结构仍然由一个 18-冠-6 分子, 一个吡啶阳离子和一个高氯酸阴离子组成 (图 3-3(b)), 与室温相不同的是, 由于温度降低原子热振动减缓, 低温相中高氯酸阴离子为有序状态。变温晶体结构测定结果表明了 18-冠-6 分子和高氯酸阴离子的有序-无序引起了结构相变, 与 DSC 测试结果吻合。

表 3-1 化合物 **6** 在 293 K 和 93 K 时的晶体结构精修参数

Compound	6	6
Chemical Formula	$C_{17}H_{30}ClNO_{10}$	$C_{17}H_{30}ClNO_{10}$
Formula weight	443.87	443.87
Temperature	293 K	93 K
Space group	$Pnma$	$P2_1/c$
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
a/ $\text{\AA}$	8.8227(18)	10.402(6)
b/ $\text{\AA}$	10.704(2)	26.365(5)
c/ $\text{\AA}$	23.637(5)	25.634(4)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	113.575(13)
$\gamma/^\circ$	90	90
Volume/ $\text{\AA}^3$	2232.2(8)	6443(4)
Z	4	12
F(000)	944.0	2832.0
GOF	1.321	1.373
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.1369	0.0649
$wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.2947	0.1539

3.3.4 化合物 6 的介电性质

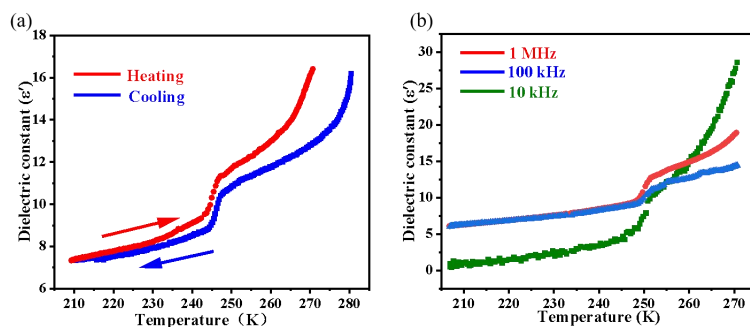


图 3-4 化合物 6 (a)在 1 MHz 的加热/冷却下, 介电常数实部的温度依赖关系, (b)实部在不同频率下的温度依赖关系

Figure 3-4 For Compound 6, (a) the temperature dependence of the real part of the dielectric constant under heating/cooling at 1 MHz, (b) the temperature dependence of the real part at different frequencies

对化合物 6 进行了介电性能测试。如图 3-4(a)所示, 发现化合物 6 随温度变化的介电曲线呈现“阶梯型”的形状, 在室温到 242.9 K 时介电常数维持在 11.5 附近, 在 242.9 K 时介电常数发生突变变为 8.3, 高介电态的介电常数是低介电态的 1.4 倍。如图 3-4(b)所示, 测定化合物 6 在不同频率下的介电常数温度曲线, 相变温度不随频率变化, 表明不存在介电弛豫现象, 分子运动能够跟上电场的变化。

3.4 化合物 7 的结构性质研究

3.4.1 化合物 7 的表征

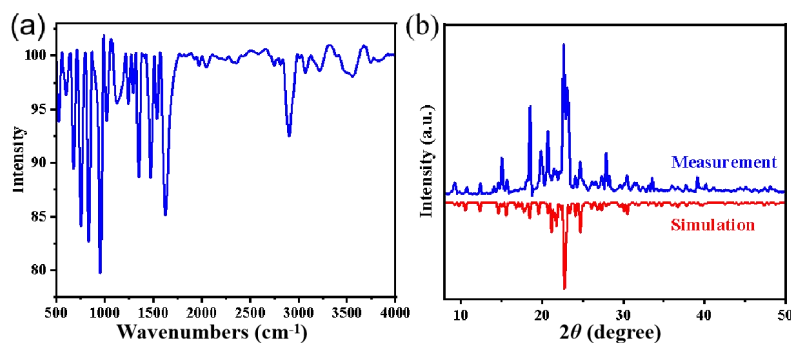


图 3-5 化合物 7 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图

Figure 3-5 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound 7 at room temperature

如图 3-5(a)所示, 位于 $750\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ 、 $1020\text{-}1062\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ 、 $1390\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{-}1840\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了吡啶的存在, 位于 1710 cm^{-1} 的特征峰表明了 18-冠-6 醚的存在, 以上分析结果与化合物 7 的结构相匹配。

如图 3-5(b)所示, 化合物 7 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果吻合度较高, 衍射峰的数目与位置基本对应, 这表明了化合物 7 具有很高的纯度。

3.4.2 化合物 7 的热性质分析

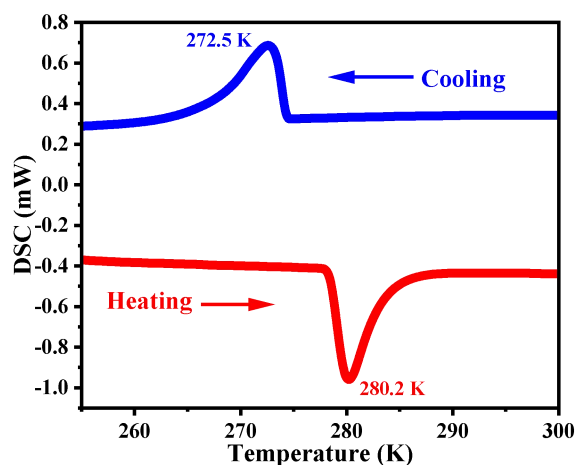


图 3-6 化合物 7 的 DSC 曲线图

Figure 3-6 DSC curves of Compound 7

DSC 测试的结果证实了化合物 7 的可逆相变。如图 3-6 所示, 在降温过程中, 在 272.5 K 处出现了明显的吸热峰, 而在升温过程, 在 280.2 K 处出现明显的放热峰。尖锐的吸热和放热峰型以及 7.7 K 的热滞后表明了化合物 7 发生了可逆的一级相变。此外, 计算得到熵变 (ΔS) 为 8.19 J/mol/K 。根据玻尔兹曼方程 $\Delta S = R \cdot \ln(N)$, 计算出 N 的值为 2.69, 表明了化合物 7 的相变可能是有序-无序型。

3.4.3 化合物 7 的晶体结构分析

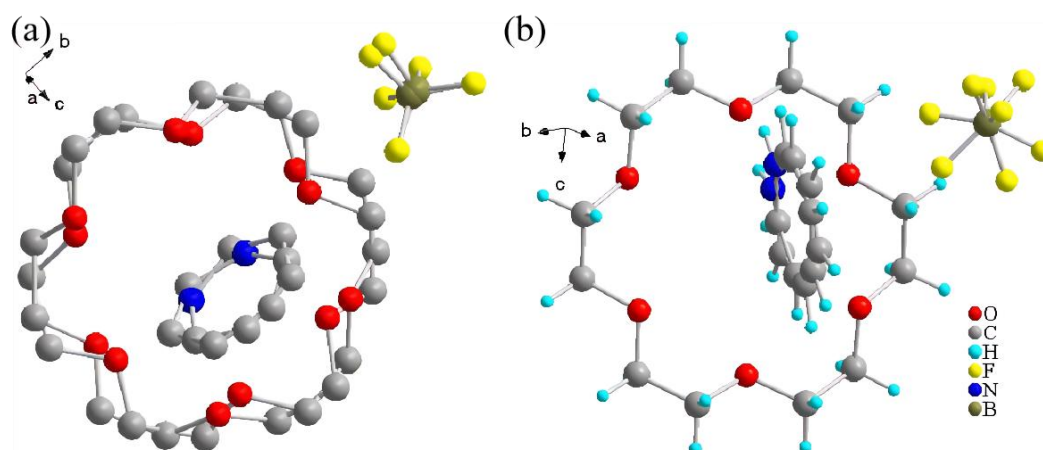


图 3-7 化合物 7 (a)在 300 K 时的晶体结构图（省略 H 原子），(b)在 273 K 时的晶体结构图

Figure 3-7 The crystal structures of compound 7 (a) at 300 K (omit H atoms) and (b) at 273 K

对化合物 7 在 273 K（低温相）和 300 K（高温相）下进行了变温单晶 X 射线衍射结构测定。在高温相时，该晶体和化合物 6 一样属于中心对称的正交晶系空间群 $Pnma$ （序号 62），晶胞参数为 $a = 8.8109(6) \text{ \AA}$ ， $b = 10.6196(7) \text{ \AA}$ ， $c = 23.5540(16) \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，晶胞体积 $V = 2203.9(3) \text{ \AA}^3$ （表 3-2）。在 293 K 时，化合物 7 的晶体结构由一个 18-冠-6 分子，一个吡啶阳离子和一个氟硼酸阴离子组成（图 3-7(a)），其中 18-冠-6 分子，吡啶阳离子和氟硼酸阴离子分别两重无序。

在低温相时，该晶体也和化合物 6 一样属于中心对称的单斜晶系空间群 $P2_1/n$ （序号 11），晶胞参数为 $a = 9.8504(8) \text{ \AA}$ ， $b = 7.7401(7) \text{ \AA}$ ， $c = 19.2663(17) \text{ \AA}$ ， $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ， $\beta = 95.490(3)^\circ$ ，晶胞体积 $V = 1455.5(2) \text{ \AA}^3$ （表 3-2）。晶胞参数和键长键角的显著变化证明了化合物 7 发生了相变。在低温相时，化合物 7 的晶体结构仍然由一个 18-冠-6 分子，一个吡啶阳离子和一个高氯酸阴离子组成（图 3-3(b)），与高温相不同的是，由于温度降低原子热振动减缓，低温相中 18-冠-6 分子为有序状态。变温晶体结构测定结果表明了 18-冠-6 分子的有序-无序引起了结构相变，与 DSC 测试结果吻合。

表 3-2 化合物 **7** 在 300 K 和 273 K 时的晶体结构精修参数

Compound	7	7
Chemical Formula	C ₁₇ H ₃₀ BF ₄ NO ₆	C ₁₇ H ₃₀ BF ₄ NO ₆
Formula weight	431.23	431.23
Temperature	300 K	273 K
Space group	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/n</i>
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
<i>a</i> /Å	8.8109(6)	9.8054(8)
<i>b</i> /Å	10.6196(7)	7.7401(7)
<i>c</i> /Å	23.5540(16)	19.2663(17)
α /°	90	90
β /°	90	95.490(3)
γ /°	90	90
Volume/Å ³	2203.9(3)	1455.5(2)
<i>Z</i>	4	2
F(000)	912.0	624.0
GOF	1.300	1.365
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.1299	0.0805
$wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.1720	0.2725

3.4.4 化合物 **7** 的介电性质

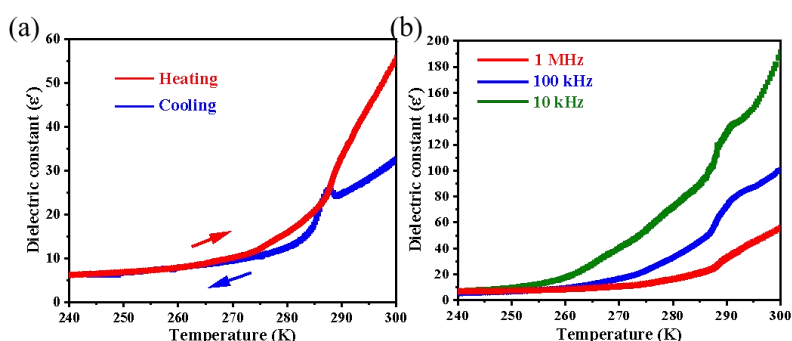


图 3-8 化合物 **7** (a)在 1 MHz 的加热/冷却下，实部的温度依赖关系，(b)实部在不同频率下的温度依赖关系

Figure 3-8 For Compound **7**, (a) the temperature dependence of the real part of the dielectric constant under heating/cooling at 1 MHz, (b) the temperature dependence of the real part at different frequencies

对化合物 **7** 进行了介电性能测试。如图 3-8(a)所示，发现化合物 **7** 随温度变化的介电曲线呈现“阶梯型”的形状，在室温到 278.4 K 时介电常数维持在 25.4 附近，在 278.4 K 时介电常数发生突变变为 13.1，高介电态的介电常数是低介电态的 1.9 倍。如图 3-8(b)所示，测定化合物 **7** 在不同频率下的介电常数温度曲线，

随着频率降低,介电常数增大,这是一种正常现象。并且相变温度不随频率变化,表明不存在介电弛豫现象,分子运动能够跟上电场的变化。

3.5 化合物 8 的结构性质研究

3.5.1 化合物 8 的表征

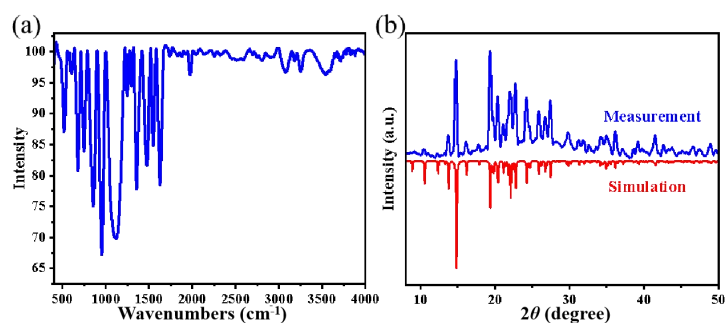


图 3-9 化合物 8 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图

Figure 3-9 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound 8 at room temperature

如图 3-9(a)所示, 位于 $750\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ 、 $1020\text{--}1062\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ 、 $1390\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{--}1840\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了吡啶的存在, 位于 1710 cm^{-1} 的特征峰表明了 18-冠-6 醚的存在, 以上分析结果与化合物 8 的结构相匹配。

如图 3-9(b)所示, 化合物 8 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果吻合度较高, 衍射峰的数目与位置基本对应, 这表明了化合物 8 具有很高的纯度。

3.5.2 化合物 8 的热性质分析

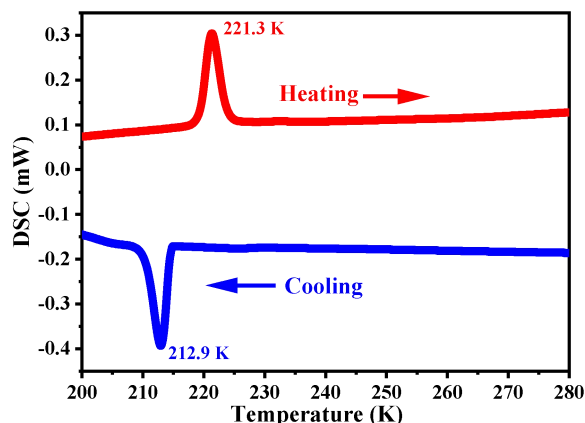


图 3-10 化合物 8 的 DSC 曲线图

Figure 3-10 DSC curves of Compound 8

DSC 测试的结果证实了化合物 **8** 的可逆相变。如图 3-10 所示，在降温过程中，在 221.3 K 处出现了明显的吸热峰，而在升温过程，在 212.9 K 处出现明显的放热峰。尖锐的吸热和放热峰型以及 8.4 K 的热滞后表明了化合物 **8** 发生了可逆的一级相变。此外，计算得到熵变 (ΔS) 为 8.42 J/mol/K。根据玻尔兹曼方程 $\Delta S = R \cdot \ln(N)$ ，计算出 N 的值为 2.75，表明了化合物 **8** 的相变可能是有序-无序型。

3.5.3 化合物 **8** 的晶体结构分析

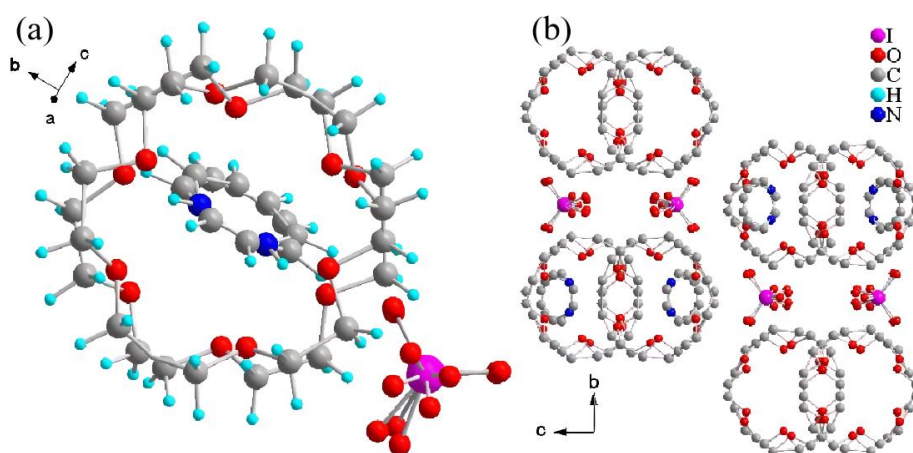


图 3-11 化合物 **8** (a)在 293 K 时的晶体结构图，(b)晶胞堆积图（省略 H 原子）

Figure 3-11 For Compound **8** at 293 K, (a) the crystal structures and (b) the unit cell packing diagram (omit H atoms)

对化合物 **8** 在 293 K（室温相）下进行了变温单晶 X 射线衍射结构测定。在室温相时，该晶体和化合物 **6** 与化合物 **7** 一样属于中心对称的正交晶系空间群 $Pnma$ （序号 62），晶胞参数为 $a = 8.9390(7) \text{ \AA}$ ， $b = 10.9191(11) \text{ \AA}$ ， $c = 23.764(3) \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，晶胞体积 $V = 2319.6(4) \text{ \AA}^3$ （表 3-3）。在室温相时，化合物 **8** 的晶体结构由一个 18-冠-6 分子，一个吡啶阳离子和一个高碘酸阴离子组成，其中 18-冠-6 分子和吡啶阳离子两重无序，高碘酸阴离子四个氧原子中，两个是二重无序，一个三重无序，一个四重无序（图 3-11）。由于化合物 **8** 的相变温度较低，尝试在相变温度以下测定低温晶体结构，但由于晶体耐低温性质较差，无法获得可以解析的晶体学数据，但化合物 **8** 的室温空间群和结构与化合物 **6**、**7** 相同，因此推测机理应该与化合物 **6**、**7** 类似，无序的分子结构随着温度降低会变成有序态，从而引起结构相变。

表 3-3 化合物 **8** 在 293K 时的晶体结构精修参数

Compound	8
Chemical Formula	C ₁₇ H ₃₀ INO ₁₀
Formula weight	535.32
Compound	8
Temperature	293 K
Space group	<i>Pnma</i>
Crystal system	Orthorhombic
<i>a</i> /Å	8.9390(7)
<i>b</i> /Å	10.9191(11)
<i>c</i> /Å	23.764(3)
α /°	90
β /°	90
γ /°	90
Volume/Å ³	2319.6(4)
Z	4
F(000)	1088.0
GOF	1.533
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0808
$wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.2109

3.5.4 化合物 **8** 的介电性质

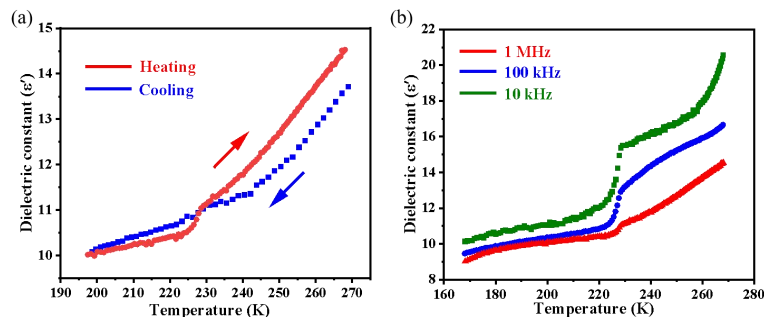


图 3-12 化合物 **8** (a)在 1 MHz 的加热/冷却下，介电常数实部的温度依赖关系，(b)实部在不同频率下的温度依赖关系

Figure 3-12 For Compound **8**, (a) the temperature dependence of the real part of the dielectric constant under heating/cooling at 1 MHz, (b) the temperature dependence of the real part at different frequencies

对化合物 **8** 进行了介电性能测试。如图 3-12(a)所示，发现化合物 **8** 随温度变化的介电曲线呈现“阶梯型”的形状，在室温到 212.8 K 时介电常数维持在 11.5 附近，在 212.8 K 时介电常数发生突变变为 10.3，高介电态的介电常数是低介电态的 1.1 倍。如图 3-12(b)所示，测定化合物 **8** 在不同频率下的介电常数温度曲线，

随着频率降低,介电常数增大,这是一种正常现象。并且相变温度不随频率变化,表明不存在介电弛豫现象,分子运动能够跟上电场的变化。

3.6 化合物 9 的结构性质研究

3.6.1 化合物 9 的表征

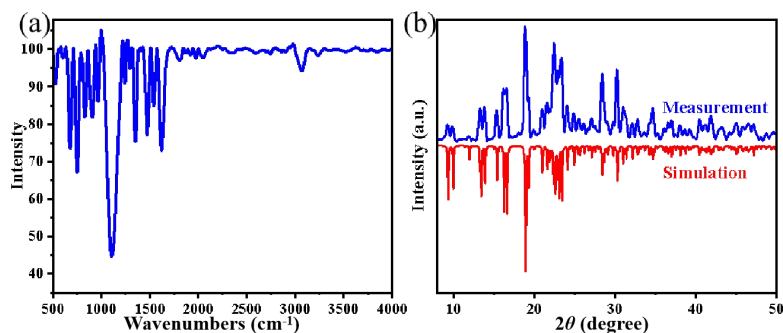


图 3-13 化合物 9 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图

Figure 3-13 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound 9 at room temperature

如图 3-13(a)所示, 位于 $750\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ 、 $1020\text{--}1062\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ 、 $1390\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{--}1840\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了吡啶的存在, 位于 1710 cm^{-1} 的特征峰表明了 18-冠-6 醚的存在, 以上分析结果与化合物 9 的结构相匹配。

如图 3-13(b)所示, 化合物 9 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果吻合度较高, 衍射峰的数目与位置基本对应, 这表明了化合物 9 具有很高的纯度。

3.6.2 化合物 9 的热性质和介电性质分析

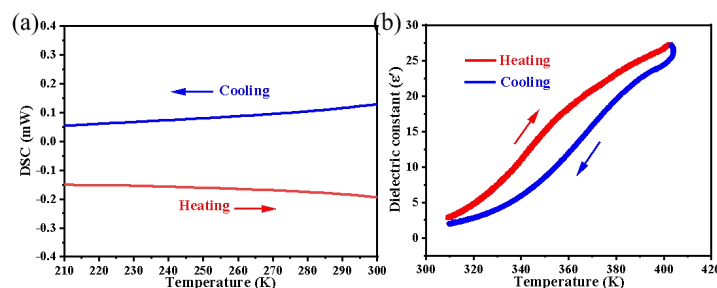


图 3-14 化合物 9 (a) DSC 曲线图, (b)在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线图

Figure 3-14 For Compound 9, (a) the DSC curves and (b) the curves of the dielectric constant varying with temperature at 1 MHz

化合物 **9** 在 210-300 K 的 DSC 曲线如图 3-14(a)所示, 在升温 and 降温的过程中, 曲线没有出现可逆的吸热峰和放热峰, 因此在此温度范围内无发生相变行为。化合物 **9** 在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线如图 3-14(b)所示, 在温度 310-410 K 区间内介电曲线整体平缓, 整个过程没有发现介电异样, 表明化合物 **9** 在该温度区间内也没有发生相变。

3. 6. 3 化合物 **9** 的晶体结构分析

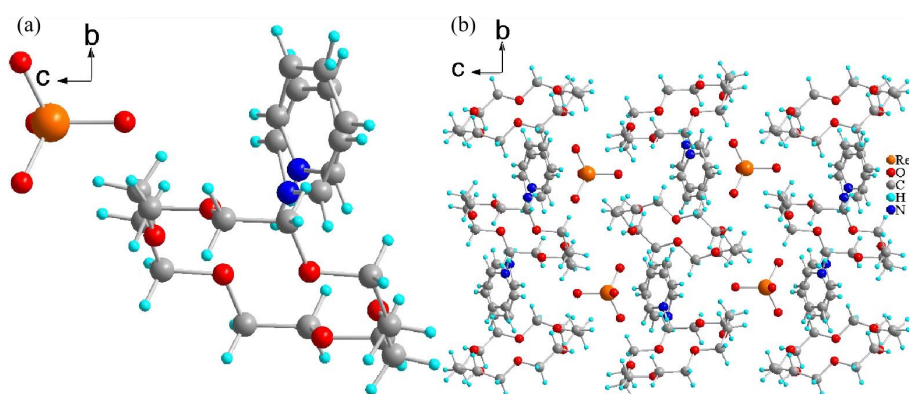


图 3-15 化合物 **9** (a)在 293 K 时的晶体结构图, (b)晶胞堆积图

Figure 3-15 For Compound **9** at 293 K, (a) the crystal structures and (b) the unit cell packing diagram

在 293K 时, 化合物 **9** 结晶于中心对称的单斜晶系空间群 $P2_1/c$ (序号 14), 其晶胞参数为 $a = 9.4365(9) \text{ \AA}$, $b = 13.2969(12) \text{ \AA}$, $c = 17.6861(14) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 91.963(3)^\circ$, 晶胞体积 $V = 2217.9(3) \text{ \AA}^3$ (表 3-4)。化合物 **9** 的晶体结构由一个 18-冠-6 分子、一个吡啶阳离子和一个高铼酸阴离子组成, 其中吡啶阳离子处于两重无序状态 (图 3-15(a))。从晶体堆积角度看, 在 bc 面, 这样的分子单元交替排列 (图 3-15(b))。跟化合物 **6**、**7**、**8** 对比, 化合物 **9** 的晶体对称性更低, 结构中的 ReO_4^- 阴离子比 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 IO_4^- 更重, 随温度变化的分子运动可能受到了较大限制, 因此不容易产生相变。

表 3-4 化合物 **9** 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	9
Chemical Formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{NO}_{10}\text{Re}$
Formula weight	594.63
Temperature	293 K
Space group	$P2_1/c$

续表 3-4 化合物 **9** 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	9
Crystal system	Monoclinic
$a/\text{\AA}$	9.4365(9)
$b/\text{\AA}$	13.2969(12)
$c/\text{\AA}$	17.6861(14)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	91.963(3)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ $\text{\AA}^3$	2217.9(3)
Z	4
F(000)	1176.0
GOF	1.781
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0478
$wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.1366

3.7 化合物 **10** 的结构性质研究

3.7.1 化合物 **10** 的表征

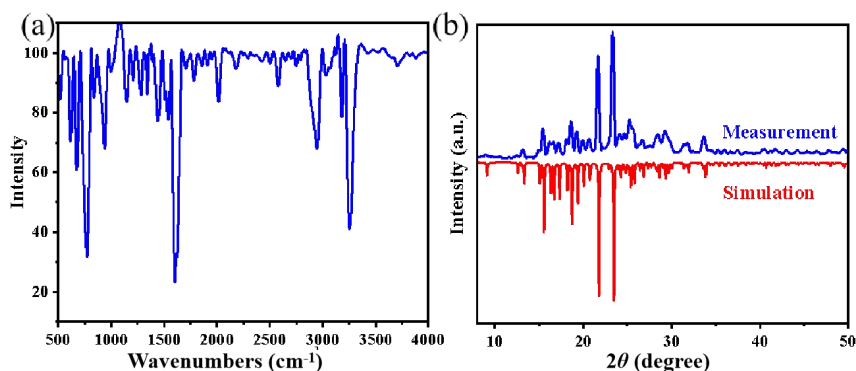
图 3-16 化合物 **10** 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图

Figure 3-16 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound **10** at room temperature

如图 3-16(a)所示, 位于 $750\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ 、 $1020\text{--}1062\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ 、 $1390\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{--}1840\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了吡啶的存在, 位于 1710 cm^{-1} 的特征峰表明了 18-冠-6 醚的存在, 位于 750 cm^{-1} 的特征峰表明了苯环的邻位取代, 以上分析结果与化合物 **10** 的结构相匹配。

如图 3-16(b)所示, 化合物 **10** 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果吻合度较高, 衍射峰的数目与位置基本对应, 这表明了化合物 **10** 具有很高的纯度。

3.7.2 化合物 10 的热性质和介电性质分析

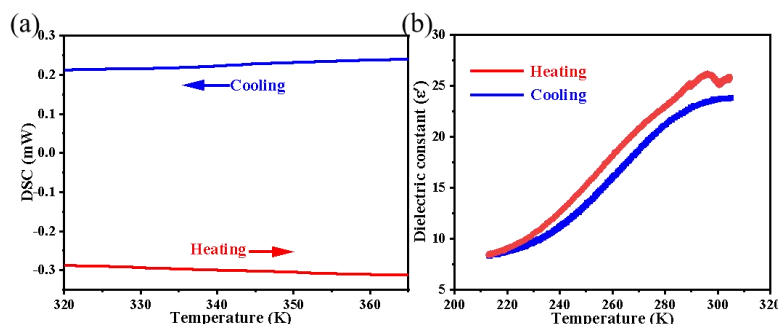


图 3-17 化合物 10 (a) DSC 曲线图, (b)在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线图

Figure 3-17 For Compound 10, (a) the DSC curves and (b) the curves of the dielectric constant varying with temperature at 1 MHz

化合物 10 在 320-365 K 的 DSC 曲线如上图 3-17(a)所示, 在升温 and 降温的过程中, 曲线没有出现可逆的吸热峰和放热峰, 因此在此温度范围内无发生相变行为。化合物 10 在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线如图 3-17(b)所示, 在温度 210-310 K 区间内介电曲线整体平缓, 整个过程没有发现介电异样, 表明化合物 10 在该温度区间内也没有发生相变。

3.7.3 化合物 10 的晶体结构分析

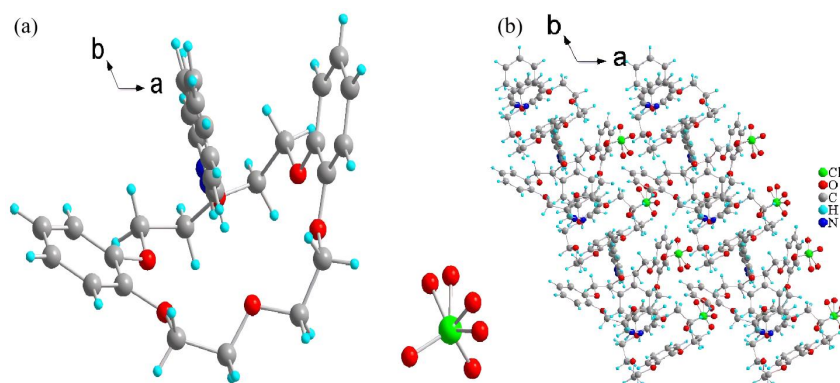


图 3-18 化合物 10 (a)在 293 K 时的晶体结构图, (b)晶胞堆积图

Figure 3-18 For Compound 10 at 293 K, (a) the crystal structures and (b) the unit cell packing diagram

在 293K 时, 化合物 10 结晶于非中心对称的三斜晶系空间群 $P1$ (序号 1), 其晶胞参数为 $a = 11.373(4) \text{ \AA}$, $b = 11.391(5) \text{ \AA}$, $c = 12.270(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 111.300(14)^\circ$, $\beta = 106.750(13)^\circ$, $\gamma = 107.325(13)^\circ$, 晶胞体积 $V = 1266.3(9) \text{ \AA}^3$ (表 3-5)。化合物

10 的晶体结构由一个二苯并-18-冠-6 分子、一个吡啶阳离子和一个高氯酸阴离子组成，其中吡啶阳离子处于两重无序状态，高氯酸阴离子的四个氧原子中，两个处于两重无序状态（图 3-18(a)）。从晶体堆积角度看，在 *ac* 面，这样的分子单元交替排列（图 3-18(b)）。跟化合物 **6** 对比，化合物 **10** 结晶于对称性最低的晶系之中，采用同样的吡啶阳离子和高氯酸阴离子的情况下，由于在柔性的 18-冠-6 醚分子上引入了两个刚性的苯环，导致整个分子单元更重，增加空间位阻的同时，也限制了分子的运动性，因此不容易产生相变。

表 3-5 化合物 **10** 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	10
Chemical Formula	C ₂₅ H ₃₀ ClNO ₁₀
Formula weight	539.95
Temperature	293 K
Space group	<i>P</i> 1
Crystal system	Triclinic
<i>a</i> / Å	11.373(4)
<i>b</i> / Å	11.391(5)
<i>c</i> / Å	12.270(5)
α /°	111.300(14)
β /°	106.705(13)
γ /°	107.325(13)
Volume/ Å ³	1266.3(9)
<i>Z</i>	2
F(000)	568.0
GOF	1.416
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.1086
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.3085

3.8 本章小结

综上所述，合成了主客体化合物(C₅H₆N)(18-冠-6)(ClO₄) (**6**)、(C₅H₆N)(18-冠-6)(BF₄) (**7**)、(C₅H₆N)(18-冠-6)(IO₄) (**8**)、(C₅H₆N)(18-冠-6)(ReO₄) (**9**)、(C₅H₆N)(二苯并 18-冠-6)(ClO₄) (**10**)。研究发现，化合物 **6** 在 242.9 K 时发生可逆相变，化合物 **7** 在 278.4 K 时发生可逆相变，化合物 **8** 在 212.8 K 时发生可逆相变，DSC、介电测试证实了其相变的发生。介电常数可在高、低介电态之间可逆切换。单晶结构分析表明，它们的可逆相变可归因于客体阳离子和/或阴离子的有序-无序转变，随温度降低，运动状态转变为冻结状态，从而产生“介电开

关”特性。化合物 **9** 中的阴离子 ReO_4^- 与 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 IO_4^- 相比更重，不容易发生转动，从而阻碍了相变的发生。化合物 **10** 中引入了刚性的苯环，二苯并-18-冠-6 相比 18-冠-6 也更重，限制了分子的运动，从而不易产生相变。因此，可以初步推断，在有机阳离子相同的情况下，冠醚环和无机阴离子的质量越轻，分子越容易转动，则发生相变的可能性更高，同时，阴离子的改变对相变温度也有一定的调控作用。

第 4 章 基于氟代吡啶阳离子与 18-冠-6 构筑介电开关材料

4.1 引言

与 H/D 同位素效应类似, H/F 取代可以大大提高相变温度, 因为氟化分子的旋转势能势垒升高。由于 C-F 键偶极矩强度的增强, 相关材料的铁电性能, 如本征极化, 也能够得到提升^[85]。此外, 引入 F 原子可能会降低分子对称性并诱导同手性。最后, 氟的引入可以在光学、电子学和力学等多个领域引发或增强一系列新颖而理想的物理性能。凭借这些突出的优势, H/F 取代在优化介电性能方面显示出优越性^[105-107]。

本章的研究内容是在第二章设计合成吡啶类冠醚主客体包合物的基础上, 引入氟代效应, 以 3-氟吡啶为客体阳离子, 18-冠-6 为主体分子, ClO_4^- 、 BF_4^- 、 IO_4^- 、 PF_6^- 为阴离子, 合成了五种化合物, 并利用变温单晶 X 射线衍射、介电测试、DSC 等表征手段对其结构和性质进行了深入研究。

4.2 实验部分

合成: $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(\text{ClO}_4)$ (**11**) 是将 3-氟吡啶 (0.9710 g, 10 mmol) 溶解在去离子水中, 然后将高氯酸 (70%, 1.4351 g, 10 mmol) 溶于乙腈后滴加到 3-氟吡啶水溶液中。在室温下搅拌约 1 小时后, 过滤得到溶液, 然后在室温下放置蒸发, 大约两周后得到白色针状晶体。

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(18\text{-冠-6})(\text{ClO}_4)$ (**12**) 是将 3-氟吡啶 (0.9710 g, 10 mmol) 和 18-冠-6 (2.6430 g, 10 mmol) 溶解在去离子水中, 然后将高氯酸 (70%, 1.4351 g, 10 mmol) 溶于乙腈后滴加到 3-氟吡啶和 18-冠-6 的混合水溶液中。在室温下搅拌约 1 小时后, 过滤得到溶液, 然后在室温下放置蒸发, 大约两周后得到白色块状晶体。

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(18\text{-冠-6})(\text{BF}_4)$ (**13**) 是将 3-氟吡啶 (0.9710 g, 10 mmol) 和 18-冠-6 (2.6430 g, 10 mmol) 溶解在去离子水中, 然后将四氟硼酸 (40%, 2.1953 g, 10 mmol) 溶于乙腈后滴加到 3-氟吡啶和 18-冠-6 的混合水溶液中。在室温下搅拌约 1 小时后, 过滤得到溶液, 然后在室温下放置蒸发, 大约两周后得到白色块

状晶体。

(C₅H₅NF)(18-冠-6)(PF₆) (**14**) 是将 3-氟吡啶 (0.9710 g, 10 mmol) 和 18-冠-6 (2.6430 g, 10 mmol) 溶解在去离子水中, 然后将六氟磷酸 (70%, 2.4830 g, 10 mmol) 溶于乙腈后滴加到 3-氟吡啶和 18-冠-6 的混合水溶液中。在室温下搅拌约 1 小时后, 过滤得到溶液, 然后在室温下放置蒸发, 大约两周后得到白色块状晶体。

(C₅H₅NF)(18-冠-6)(IO₄) (**15**) 是将 3-氟吡啶 (0.9710 g, 10 mmol) 和 18-冠-6 (2.6430 g, 10 mmol) 溶解在去离子水中, 然后将高碘酸 (2.2764 g, 10 mmol) 溶于乙醇后滴加到吡啶和 18-冠-6 的混合水溶液中。在室温下搅拌约 1 小时后, 过滤得到溶液, 然后在室温下放置蒸发, 大约两周后得到淡黄色块状晶体。

4.3 化合物 11 的结构性质研究

4.3.1 化合物 11 的表征

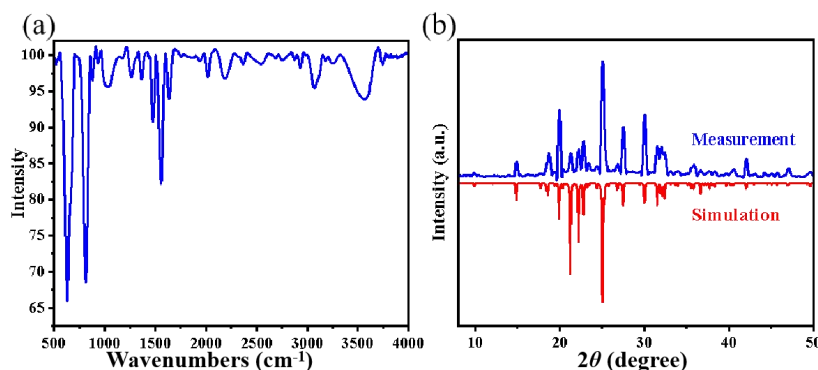


图 4-1 化合物 **11** 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图

Figure 4-1 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound **11** at room temperature

如图 4-1(a)所示, 位于 750-860 cm⁻¹、1020-1062 cm⁻¹、1230-1270 cm⁻¹、1390-1420 cm⁻¹、1550-1590 cm⁻¹、1710-1840 cm⁻¹ 的特征峰表明了吡啶的存在, 位于 1200-1350 cm⁻¹ 的特征峰表明了 C-F 键的存在, 以上分析结果与化合物 **11** 的结构相匹配。

如图 4-1(b)所示, 化合物 **11** 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果吻合度较高, 衍射峰的数目与位置基本对应, 这表明了化合物 **11** 具有很高的纯度。

4.3.2 化合物 11 的热性质分析

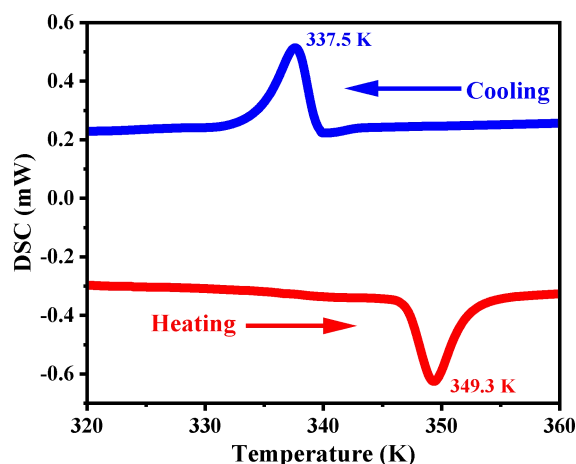


图 4-2 化合物 11 的 DSC 曲线图

Figure 4-2 DSC curves of Compound 11

DSC 测试的结果证实了化合物 11 的可逆相变。如图 4-2 所示，在升温过程中，在 349.3 K 处出现了明显的放热峰，而在降温过程，在 337.5 K 处出现明显的吸热峰。尖锐的吸热和放热峰型以及 11.8 K 的热滞后表明了化合物 11 发生了可逆的一级相变。此外，计算得到熵变 (ΔS) 为 1.59 J/mol/K。根据玻尔兹曼方程 $\Delta S = R \ln(N)$ ，计算出 N 的值为 1.21，表明了化合物 11 的相变可能是有序-无序型。

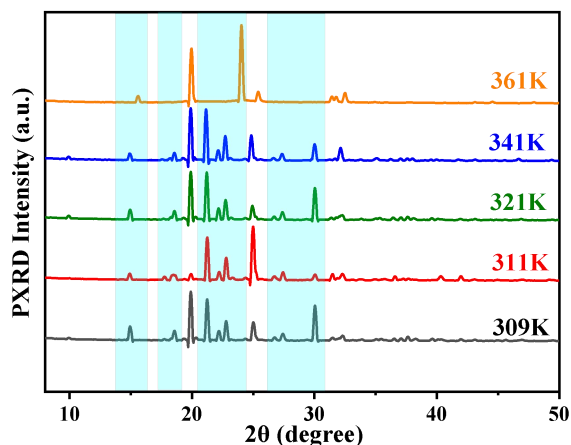


图 4-3 化合物 11 的变温 PXRD 光谱图

Figure 4-3 Variable-temperature PXRD spectra of Compound 11

化合物 11 通过测试变温 PXRD 图来进一步确认相变。如图 4-3 所示，对于化合物 11，从 309 K 升温到 311 K、321 K 和 341 K，PXRD 图谱中，峰的数目和位置基本上没有变化。继续升温到 361 K，在 14.92°、18.56°、21.12°、22.14°、22.76°、24.80°、26.68°、27.42°、30.00°处的衍射峰消失，在 15.54°、24.04°和 25.42°

处发现了新的衍射峰。PXRD 图谱的显著变化表明了化合物 **11** 相变的发生，与 DSC 测定结果一致。

4.3.3 化合物 **11** 的晶体结构分析

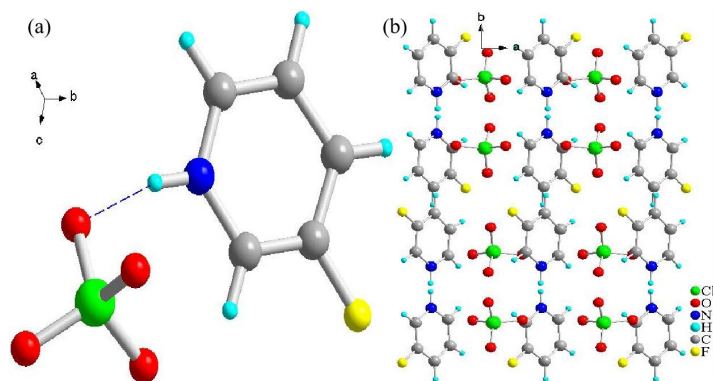


图 4-4 化合物 **11** (a)在 293 K 时的晶体结构图，(b)晶胞堆积图

Figure 4-4 For Compound **11** at 293 K, (a) the crystal structures and (b) the unit cell packing diagram

对化合物 **11** 在 293 K 下进行了变温单晶 X 射线衍射结构测定。该晶体属于中心对称的单斜晶系空间群 $P2_1/c$ （序号 14），晶胞参数为 $a = 5.1244(7) \text{ \AA}$ ， $b = 17.820(3) \text{ \AA}$ ， $c = 8.1994(12) \text{ \AA}$ ， $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ， $\beta = 102.649(4)^\circ$ ，晶胞体积 $V = 730.55(18) \text{ \AA}^3$ （表 4-1）。化合物 **11** 的晶体结构由一个 3-氟吡啶阳离子和一个高氯酸阴离子组成，质子化的 3-氟吡啶阳离子和高氯酸阴离子通过 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 键相连接（图 4-4(a)）。从晶体堆积角度看， ab 面，这样的分子单元交替排列（图 4-4(b)）。尝试在相变温度以上测定高温晶体结构，但由于晶体耐高温性质较差，无法获得可以解析的晶体学数据。与文献报道的在 232 K 和 248 K 经历结构相变的吡啶高氯酸相比^[97]，化合物 **11** 对吡啶阳离子进行修饰，引入了氟原子，晶体对称性由三方晶系的 $R3m$ 降低到单斜晶系的同时，由于阳离子转动能垒的增加，相变温度得以大幅度提升到室温之上的 349.3 K。虽然未能获得化合物 **11** 的高温结构，但结合 DSC 分析结果，可以推测其相变机理应该也是源自于 3-氟吡啶阳离子和高氯酸阴离子的有序-无序变化。

表 4-1 化合物 **11** 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	11
Chemical Formula	C ₅ H ₅ ClFNO ₄
Formula weight	197.55
Temperature	293 K
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Crystal system	Monoclinic
<i>a</i> / Å	5.1244(7)
<i>b</i> / Å	17.820(3)
<i>c</i> / Å	8.1944(12)
α /°	90
β /°	102.649(4)
γ /°	90
Volume/ Å ³	730.55(18)
<i>Z</i>	4
F(000)	400.0
GOF	1.796
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.1351
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.2996

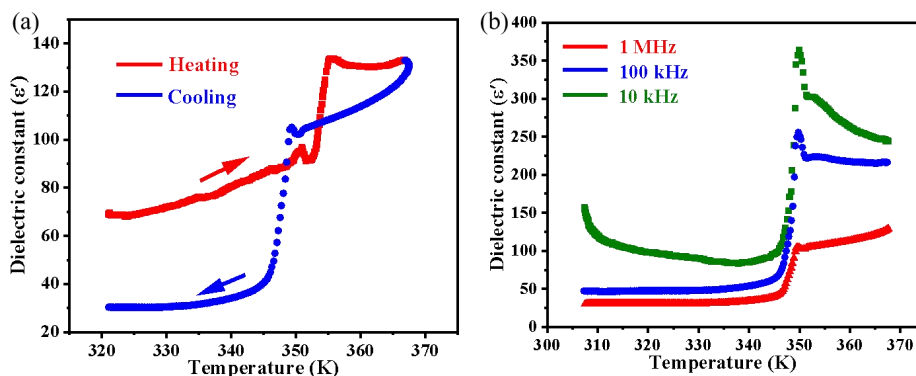
4. 3. 4 化合物 **11** 的介电性质

图 4-5 化合物 **11** (a)在 1 MHz 的加热/冷却下，介电常数实部的温度依赖关系，(b)实部在不同频率下的温度依赖关系

Figure 4-5 For Compound **11**, (a) the temperature dependence of the real part of the dielectric constant under heating/cooling at 1 MHz, (b) the temperature dependence of the real part at different frequencies

对化合物 **11** 进行了介电性能测试。如图 4-5(a)所示，发现化合物 **11** 随温度变化的介电曲线呈现“阶梯型”的形状，在室温到 356.8 K 时介电常数维持在 91.2 附近，在 356.8 K 时介电常数发生突变变为 133.4，高介电态的介电常数是低介

电态的 1.5 倍。如图 4-5(b)所示,测定化合物 **11** 在不同频率下的介电常数温度曲线,随着频率降低,介电常数增大,这是一种正常现象。并且相变温度不随频率变化,表明不存在介电弛豫现象,分子运动能够跟上电场的变化。

4.4 化合物 **12** 的结构性质研究

4.4.1 化合物 **12** 的表征

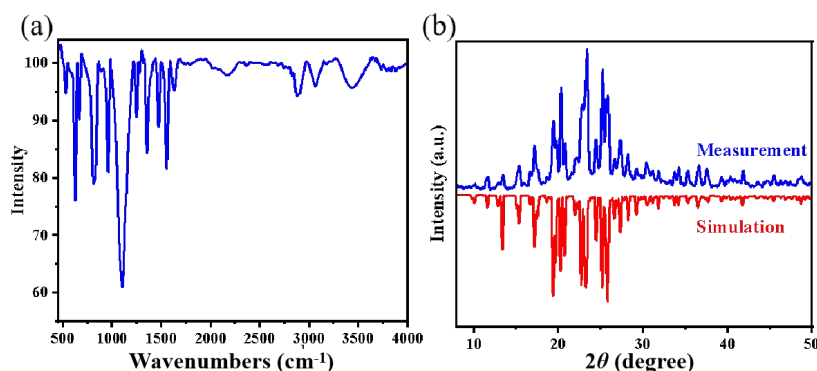


图 4-6 化合物 **12** 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图

Figure 4-6 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound **12** at room temperature

如图 4-6(a)所示,位于 $750\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ 、 $1020\text{--}1062\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ 、 $1390\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{--}1840\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了吡啶的存在,位于 1710 cm^{-1} 的特征峰表明了 18-冠-6 醚的存在,位于 $1200\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了 C-F 键的存在,以上分析结果与化合物 **12** 的结构相匹配。

如图 4-6(b)所示,化合物 **12** 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果吻合度较高,衍射峰的数目与位置基本对应,这表明了化合物 **12** 具有很高的纯度。

4.4.2 化合物 12 的热性质和介电性质分析

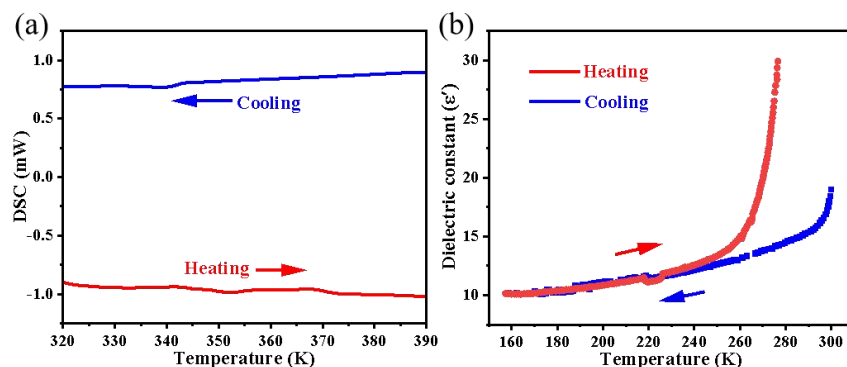


图 4-7 化合物 12 (a) DSC 曲线图, (b)在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线图

Figure 4-7 For Compound 12, (a) the DSC curves and (b) the curves of the dielectric constant varying with temperature at 1 MHz

化合物 12 在 320-390 K 的 DSC 曲线如上图 4-7(a)所示, 在升温 and 降温的过程中, 曲线没有出现可逆的吸热峰和放热峰, 因此在此温度范围内无发生相变行为。化合物 12 在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线如图 4-7(b)所示, 在温度 160-300 K 区间内介电曲线整体平缓, 整个过程没有发现介电异常, 表明化合物 12 在该温度区间内也没有发生相变。

4.4.3 化合物 12 的晶体结构分析

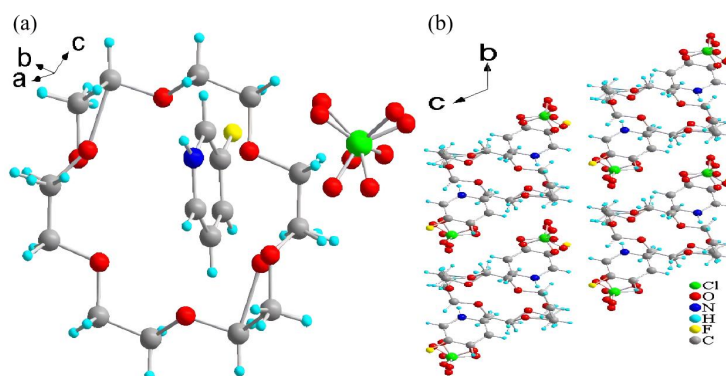


图 4-8 化合物 12 (a)在 293 K 时的晶体结构图, (b)晶胞堆积图

Figure 4-8 For Compound 12 at 293 K, (a) the crystal structures and (b) the unit cell packing diagram

在 293K 时, 化合物 12 结晶于中心对称的三斜晶系空间群 $P\bar{1}$ (序号 2), 其晶胞参数为 $a = 7.9967(3) \text{ \AA}$, $b = 10.2365(4) \text{ \AA}$, $c = 10.8009(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 118.086(1)^\circ$, $\beta = 100.527(1)^\circ$, $\gamma = 97.377(2)^\circ$, 晶胞体积 $V = 743.10(5) \text{ \AA}^3$ (表 4-2)。

化合物 **12** 的晶体结构由一个 18-冠-6 分子、一个 3-氟吡啶阳离子和一个高氯酸阴离子组成，其中 18-冠-6 分子中的两个氧原子以 0.7: 0.3 分裂无序，高氯酸阴离子处于两重无序状态（图 4-8(a)）。从晶体堆积角度看，这样的分子单元交替排列（图 4-8(b)）。与化合物 **11** 相比分子中多了一个 18-冠-6 分子并与 3-氟吡啶阳离子形成氢键，阳离子和阴离子不容易转动，因此不容易产生相变。与化合物 **6** 相比，用 3-氟吡啶替换了吡啶，室温空间群由化合物 **6** 的 $Pnma$ 变为化合物 **12** 的 $P\bar{1}$ ，空间群对称性降到最低的三斜，可发生空间群变化的选择少，并且化合物 **12** 中多了阳离子的 F 与阴离子的 O 等原子之间的相互作用，限制了分子运动，因此不容易产生相变。

表 4-2 化合物 **12** 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	12
Chemical Formula	$C_{22}H_{34}Cl_2F_2N_2O_{14}$
Formula weight	659.41
Temperature	293 K
Space group	$P\bar{1}$
Crystal system	Triclinic
$a/\text{\AA}$	7.9967(3)
$b/\text{\AA}$	10.2365(4)
$c/\text{\AA}$	10.8009(4)
$\alpha/^\circ$	118.086(1)
$\beta/^\circ$	100.527(1)
$\gamma/^\circ$	97.377(2)
Volume/ $\text{\AA}^3$	743.10(5)
Z	1
F(000)	344.0
GOF	1.474
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0642
$wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.1902

4.5 化合物 13 的结构性质研究

4.5.1 化合物 13 的表征

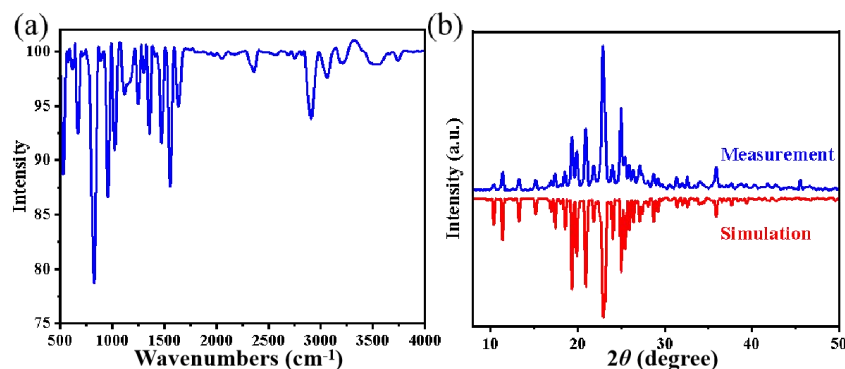


图 4-9 化合物 13 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图

Figure 4-9 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound 13 at room temperature

如图 4-9(a)所示, 位于 $750\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ 、 $1020\text{--}1062\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ 、 $1390\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{--}1840\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了吡啶的存在, 位于 1710 cm^{-1} 的特征峰表明了 18-冠-6 的存在, 位于 $1200\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了 C-F 键的存在, 以上分析结果与化合物 13 的结构相匹配。

如图 4-9(b)所示, 化合物 13 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果吻合度较高, 衍射峰的数目与位置基本对应, 这表明了化合物 13 具有很高的纯度。

4.5.2 化合物 13 的热性质分析

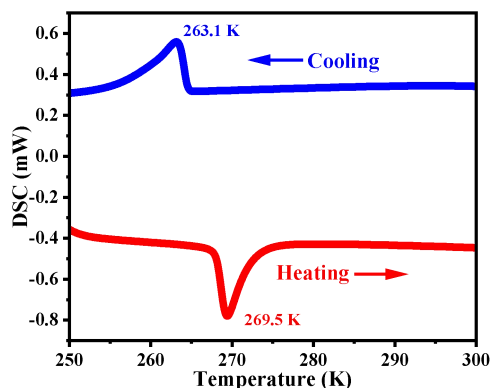


图 4-10 化合物 13 的 DSC 曲线图

Figure 4-10 DSC curves of Compound 13

DSC 测试的结果证实了化合物 **13** 的可逆相变。如图 4-10 所示, 在降温过程中, 在 263.1 K 处出现了明显的吸热峰, 而在升温过程, 在 269.5 K 处出现明显的放热峰。尖锐的吸热和放热峰型以及 6.4 K 的热滞后表明了化合物 **13** 发生了可逆的一级相变。此外, 计算得到熵变 (ΔS) 为 9.83 J/mol/K。根据玻尔兹曼方程 $\Delta S = R \cdot \ln(N)$, 计算出 N 的值为 3.25, 表明了化合物 **13** 的相变可能是有序-无序型。

4.5.3 化合物 **13** 的晶体结构分析

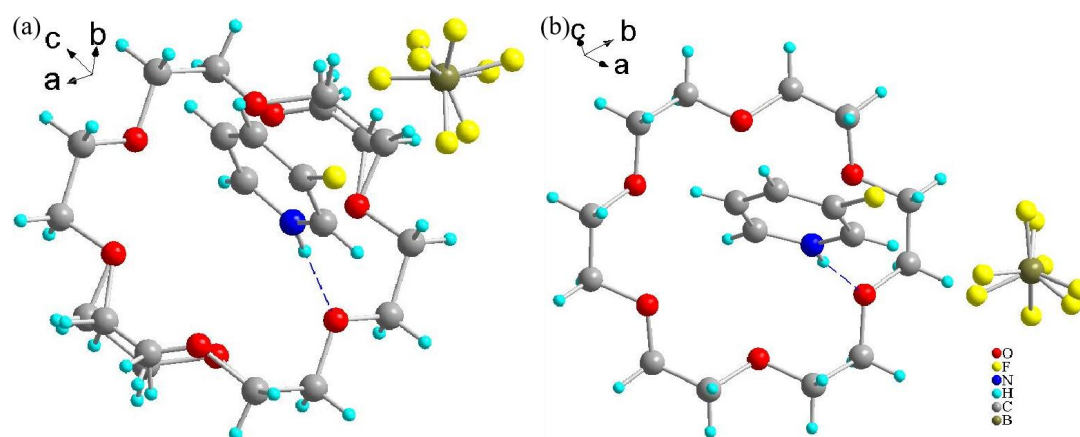


图 4-11 化合物 **13** (a) 在 293 K 时的晶体结构图, (b) 在 243 K 时的晶体结构图

Figure 4-11 The crystal structures of compound **13** (a) at 293 K and (b) at 273 K

对化合物 **13** 在 243 K (低温相) 和 293 K (室温相) 下进行了变温单晶 X 射线衍射结构测定。在室温相时, 该晶体和化合物 **12** 一样属于中心对称的三斜晶系空间群 $P\bar{1}$ (序号 2), 晶胞参数为 $a = 8.1821(5)$ Å, $b = 9.9342(7)$ Å, $c = 10.7601(8)$ Å, $\alpha = 62.807(2)^\circ$, $\beta = 71.403(2)^\circ$, $\gamma = 81.953(2)^\circ$, 晶胞体积 $V = 737.30(9)$ Å³ (表 4-3)。在 293 K 时, 化合物 **13** 的晶体结构由一个 18-冠-6 分子, 一个 3-氟吡啶阳离子和一个氟硼酸阴离子组成, 质子化的 3-氟吡啶阳离子和 18-冠-6 分子通过 N-H $\cdots$ O 键相连接, 其中 18-冠-6 分子中两个氧原子和四个碳原子以 0.5:0.5 分裂无序, 四氟硼酸阴离子处于两重无序状态 (图 4-11(a))。

在低温相时, 该晶体同样属于三斜晶系空间群 $P\bar{1}$ (序号 2), 为同结构相变, 其晶胞参数为 $a = 10.6077(3)$ Å, $b = 11.2178(3)$ Å, $c = 13.7804(4)$ Å, $\alpha = 89.081(1)^\circ$, $\beta = 78.717(1)^\circ$, $\gamma = 64.956(1)^\circ$, 晶胞体积 $V = 1452.80(7)$ Å³ (表 4-3)。在低温相时, 化合物 **13** 的晶体结构仍然由一个 18-冠-6 分子, 一个 3-氟吡啶阳

离子和一个氟硼酸阴离子组成（图 4-11(b)），质子化的 3-氟吡啶阳离子和 18-冠-6 分子通过 N-H $\cdots$ O 键相连接，与室温相不同的是，由于温度降低原子热振动减缓，低温相中冠醚分子为完全有序状态，四氟硼酸阴离子处于两重无序状态。变温晶体结构测定结果表明了有序-无序引起了结构相变，与 DSC 测试结果吻合，这些变化进一步证实了化合物 **13** 的可逆相变。与化合物 **6** 和化合物 **12** 不同，化合物 **13** 与化合物 **7** 相比，用 3-氟吡啶替换了吡啶，氟的引入并没有导致相变行为消失，进一步表明了晶体结构与相变之间关系的复杂性，受阳离子性质、阴离子尺寸和分子间相互作用等多方面的协同影响。

表 4-3 化合物 **13** 在 293 K 和 243 K 时的晶体结构精修参数

Compound	13	13
Chemical Formula	C ₂₂ H ₃₄ B ₂ F ₁₀ N ₂ O ₆	C ₂₂ H ₃₄ B ₂ F ₁₀ N ₂ O ₆
Formula weight	634.13	634.13
Temperature	293 K	243 K
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Crystal system	Triclinic	Triclinic
a/ Å	8.1821(5)	10.6077(3)
b/ Å	9.9342(7)	11.2178(3)
c/ Å	10.7601(8)	13.7804(4)
$\alpha/^\circ$	62.807(2)	89.081(1)
$\beta/^\circ$	71.403(2)	78.717(1)
$\gamma/^\circ$	81.953(2)	64.956(1)
Volume/ Å ³	737.30(9)	1452.80(7)
Z	1	2
F(000)	328.0	656.0
GOF	1.428	1.450
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.1304	0.0698
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.2564	0.1999

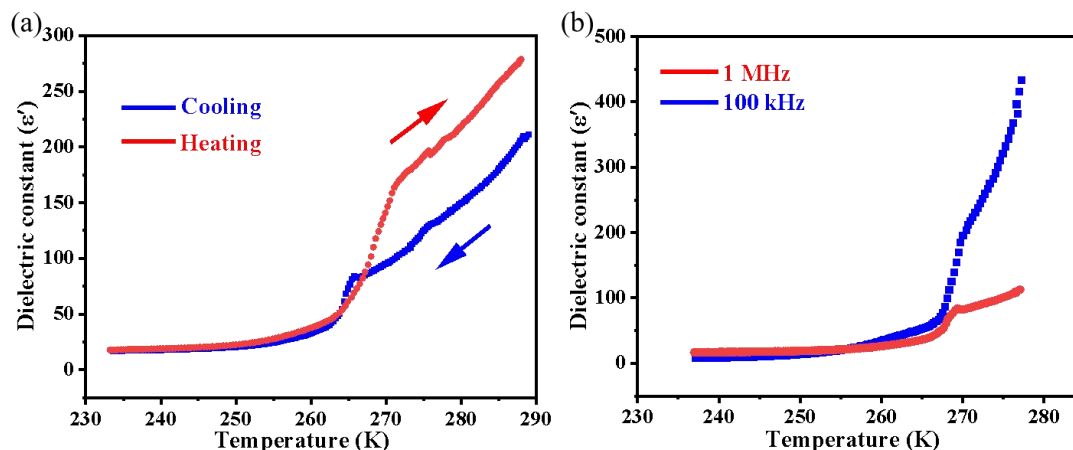
4.5.4 化合物 **13** 的介电性质

图 4-12 化合物 **13** (a)在 1 MHz 的加热/冷却下，介电常数实部的温度依赖关系，(b) 实部在不同频率下的温度依赖关系

Figure 4-12 For Compound **13**, (a) the temperature dependence of the real part of the dielectric constant under heating/cooling at 1 MHz, (b) the temperature dependence of the real part at different frequencies

对化合物 **13** 进行了介电性能测试。如图 4-12(a)所示，发现化合物 **13** 随温度变化的介电曲线呈现“阶梯型”的形状，在室温到 269.5 K 时介电常数维持在 40.1 附近，在 269.5 K 时介电常数发生突变变为 84.0，高介电态的介电常数是低介电态的 2.1 倍。如图 4-12(b)所示，测定化合物 **13** 在不同频率下的介电常数温度曲线，随着频率降低，介电常数增大，这是一种正常现象。并且相变温度不随频率变化，表明不存在介电弛豫现象，分子运动能够跟上电场的变化。

4.6 化合物 14 的结构性质研究

4.6.1 化合物 14 的表征

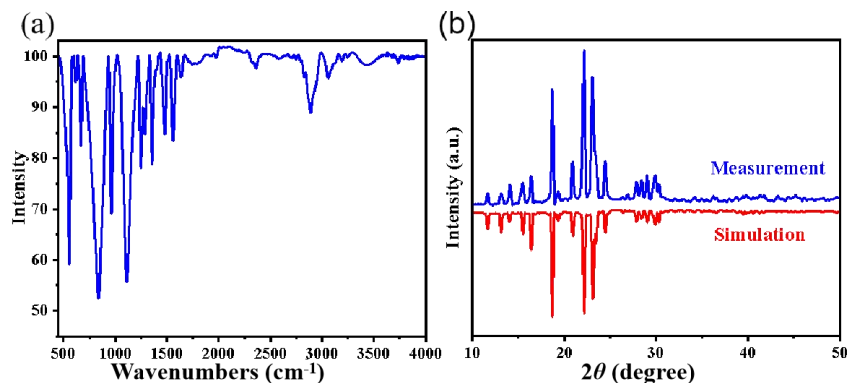


图 4-13 化合物 14 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图

Figure 4-13 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound 14 at room temperature

如图 4-13(a)所示, 位于 750-860 cm⁻¹、1020-1062 cm⁻¹、1230-1270 cm⁻¹、1390-1420 cm⁻¹、1550-1590 cm⁻¹、1710-1840 cm⁻¹ 的特征峰表明了吡啶的存在, 位于 1710 cm⁻¹ 的特征峰表明了 18-冠-6 醚的存在, 位于 1200-1350 cm⁻¹ 的特征峰表明了 C-F 键的存在, 以上分析结果与化合物 14 的结构相匹配。

如图 4-13(b)所示, 化合物 14 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果吻合度较高, 衍射峰的数目与位置基本对应, 这表明了化合物 14 具有很高的纯度。

4.6.2 化合物 14 的热性质分析

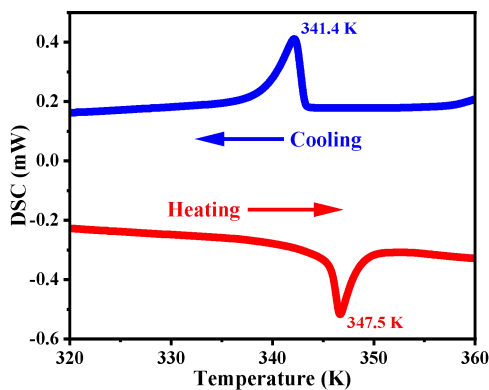


图 4-14 化合物 14 的 DSC 曲线图

Figure 4-14 DSC curves of Compound 14

DSC 测试的结果证实了化合物 **14** 的可逆相变。如图 4-14 所示,在升温过程,在 347.5 K 处出现明显的放热峰,而在降温过程中,在 341.4 K 处出现了明显的吸热峰。尖锐的吸热和放热峰型以及 6.1 K 的热滞后表明了化合物 **14** 发生了可逆的一级相变。此外,计算得到熵变 (ΔS) 为 6.38 J/mol/K。根据玻尔兹曼方程 $\Delta S = R \cdot \ln(N)$, 计算出 N 的值为 2.16, 表明了化合物 **14** 的相变可能是有序-无序型。

4. 6. 3 化合物 **14** 的晶体结构分析

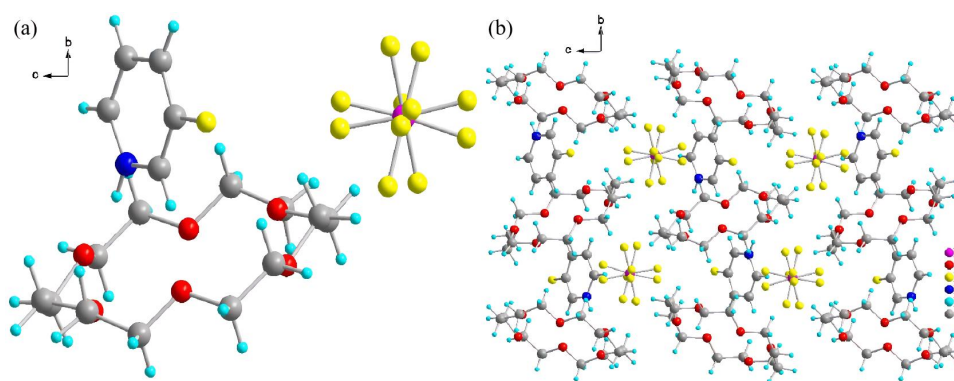


图 4-15 化合物 **14** 在 293 K 时的(a)晶体结构图, (b)晶胞堆积图

Figure 4-15 For Compound **14** at 293 K, (a) the crystal structures and (b) the unit cell packing diagram

对化合物 **14** 在 293 K 时进行了变温单晶 X 射线衍射结构测定。该晶体属于中心对称的单斜晶系空间群 $P2_1/c$ (序号 14), 晶胞参数为 $a = 9.279(2) \text{ \AA}$, $b = 13.330(3) \text{ \AA}$, $c = 18.401(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 71.403(2)^\circ$, 晶胞体积 $V = 2271.1(9) \text{ \AA}^3$ (表 4-4)。在 293K 时, 化合物 **14** 的晶体结构由一个 18-冠-6 分子, 一个 3-氟吡啶阳离子和一个六氟磷酸阴离子组成, 其中六氟磷酸阴离子处于两重无序状态 (图 4-15(a))。从晶体堆积角度看, 在 bc 面, 这样的分子单元交替排列 (图 4-15(b))。尝试在相变温度以上测定高温晶体结构, 但由于晶体耐高温性质较差, 无法获得可以解析的晶体学数据。

表 4-4 化合物 **14** 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	14
Chemical Formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{F}_7\text{NO}_6\text{P}$
Formula weight	507.38

续表 4-4 化合物 **14** 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	14
Temperature	293 K
Space group	$P2_1/c$
Crystal system	Monoclinic
$a/\text{\AA}$	9.279(2)
$b/\text{\AA}$	13.330(3)
$c/\text{\AA}$	18.401(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	93.831(8)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ $\text{\AA}^3$	2271.1(9)
Z	4
F(000)	1056.0
GOF	1.484
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0703
$wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.2260

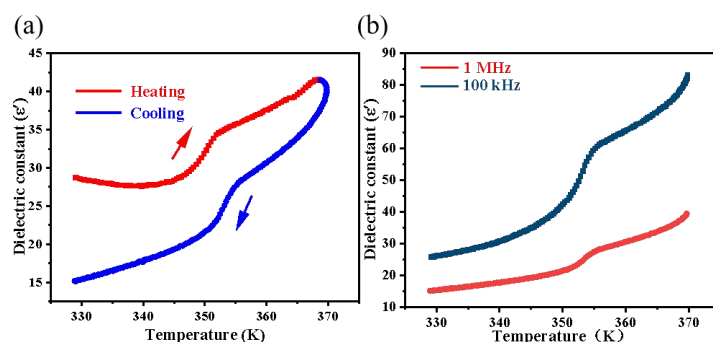
4. 6. 4 化合物 **14** 的介电性质

图 4-16 (a) 化合物 **14** 在 1 MHz 的加热/冷却下，实部的温度依赖关系，(b) 实部在不同频率下的温度依赖关系

Figure 4-16 For Compound **14**, (a) the temperature dependence of the real part of the dielectric constant under heating/cooling at 1 MHz, (b) the temperature dependence of the real part at different frequencies

对化合物 **14** 进行了介电性能测试。如图 4-16(a)所示，发现化合物 **14** 随温度变化的介电曲线呈现“阶梯型”的形状，在室温到 341.4 K 时介电常数维持在 21.2 附近，在 341.4 K 时介电常数发生突变变为 27.8，高介电态的介电常数是低介电态的 1.3 倍。如图 4-16(b)所示，测定化合物 **14** 在不同频率下的介电常数温度曲线，随着频率降低，介电常数增大，这是一种正常现象。并且相变温度不随

频率变化, 表明不存在介电弛豫现象, 分子运动能够跟上电场的变化。

4.7 化合物 15 的结构性质研究

4.7.1 化合物 15 的表征

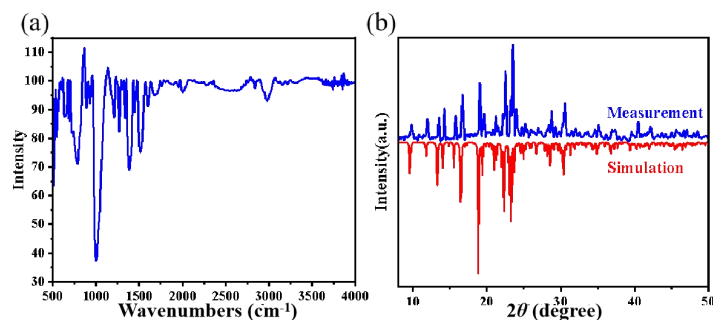


图 4-17 化合物 15 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图

Figure 4-17 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound 15 at room temperature

如图 4-17(a)所示, 位于 $750\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ 、 $1020\text{--}1062\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ 、 $1390\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{--}1840\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了吡啶的存在, 位于 1710 cm^{-1} 的特征峰表明了 18-冠-6 醚的存在, 位于 $1200\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了 C-F 键的存在, 以上分析结果与化合物 15 的结构相匹配。

如图 4-17(b)所示, 化合物 15 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果吻合度较高, 衍射峰的数目与位置基本对应, 这表明了化合物 15 具有很高的纯度。

4.7.2 化合物 15 的热性质和介电性质分析

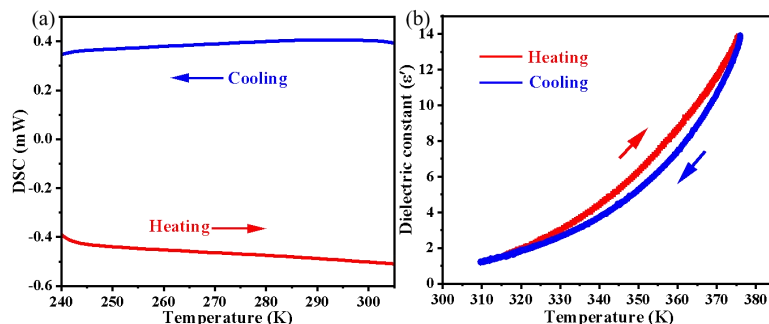


图 4-18 化合物 15 (a) DSC 曲线图, (b)在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线图

Figure 4-18 For Compound 15, (a) the DSC curves and (b) the curves of the dielectric constant varying with temperature at 1 MHz

化合物 **15** 在 240-305 K 的 DSC 曲线如上图 4-18(a)所示, 在升温和降温的过程中, 曲线没有出现可逆的吸热峰和放热峰, 因此在此温度范围内无发生相变行为。化合物 **15** 在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线如图 4-18(b)所示, 在温度 305-380 K 区间内介电曲线整体平缓, 整个过程没有发现介电异样, 表明化合物 **15** 在该温度区间内也没有发生相变。

4.7.3 化合物 **15** 的晶体结构分析

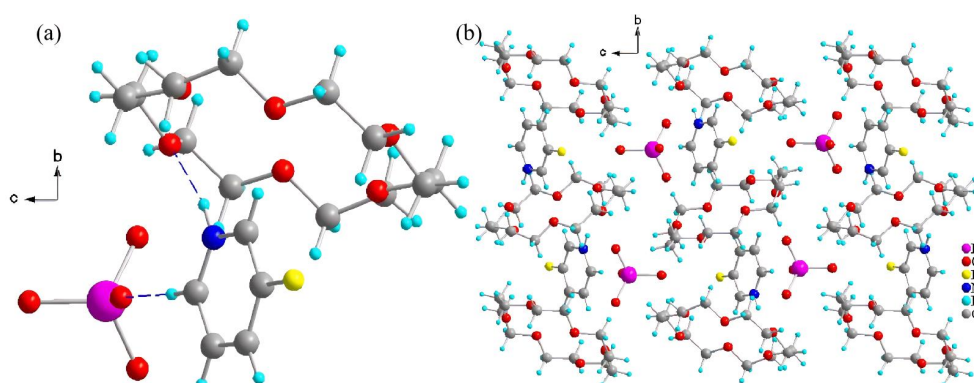


图 4-19 化合物 **15** 在 293 K 时的(a)晶体结构图, (b)晶胞堆积图

Figure 4-19 For Compound **15** at 293 K, (a) the crystal structures and (b) the unit cell packing diagram

在 293K 时, 化合物 **15** 结晶于中心对称的单斜晶系空间群 $P2_1/c$ (序号 14), 其晶胞参数为 $a = 9.2926(3) \text{ \AA}$, $b = 13.2785(4) \text{ \AA}$, $c = 18.1800(7) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 93.188(1)^\circ$, 晶胞体积 $V = 2239.79(13) \text{ \AA}^3$ (表 4-5)。化合物 **15** 的晶体结构由一个 18-冠-6 分子、一个 3-氟吡啶阳离子和一个高碘酸阴离子组成 (图 4-19(a)), 质子化的 3-氟吡啶阳离子和 18-冠-6 分子通过 $N-H \cdots O$ 键相连接, 高碘酸阴离子同样和 18-冠-6 分子通过 $N-H \cdots O$ 键相连接。从晶体堆积角度看, 在 bc 面, 这样的分子单元交替排列 (图 4-19(b))。与化合物 **8** 相比, 用 3-氟吡啶替换了吡啶, 室温空间群由化合物 **8** 的 $Pnma$ 变为化合物 **15** 的 $P2_1/c$, 晶体对称性降低的同时, 相变也消失了。

表 4-5 化合物 **15** 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	15
Chemical Formula	$C_{17}H_{29}FINO_{10}$
Formula weight	553.31
Temperature	293 K

续表 4-5 化合物 **15** 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	15
Space group	$P2_1/c$
Crystal system	Monoclinic
$a/\text{\AA}$	9.2926(3)
$b/\text{\AA}$	13.2785(4)
$c/\text{\AA}$	18.1800(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	93.188(1)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ $\text{\AA}^3$	2239.79(13)
Z	4
F(000)	1120.0
GOF	1.641
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0325
$wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.0792

4.9 本章小结

综上所述，合成了 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NF})(\text{ClO}_4)$ (**11**)、 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NF})(18\text{-冠-6})(\text{ClO}_4)$ (**12**)、 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NF})(18\text{-冠-6})(\text{BF}_4)$ (**13**)、 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NF})(18\text{-冠-6})(\text{PF}_6)$ (**14**)、 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NF})(18\text{-冠-6})(\text{IO}_4)$ (**15**)。研究发现，化合物 **11** 在 337.5 K 时发生可逆相变，化合物 **13** 在 269.5 K 时发生可逆相变，化合物 **14** 在 341.4 K 时发生可逆相变，DSC、介电测试和变温粉末 X 射线衍射证实了其相变的发生。介电常数可在高、低介电态之间可逆切换。单晶结构分析表明，它们的可逆相变可归因于冠醚主体、客体阳离子和/或阴离子的有序-无序转变，运动状态转变为冻结状态，从而产生“介电开关”特性。氟是最轻的卤素原子，用其取代氢之后，对分子运动能力影响较小，所以 3-氟吡啶冠醚包合物系列和吡啶冠醚包合物系列一样展现了突出的相变潜力。但是，氟代效应对相变行为及相变温度的调控作用并不是绝对的，由于分子间相互作用的微妙及复杂性，要开发真正普适性的分子设计策略仍然任重道远。

第 5 章 基于阳离子官能团调控探索介电开关材料构筑机理

5.1 引言

卤代效应是通过调节旋转能垒和偶极矩来改善分子的铁电性和介电性等物理性质^[90,91]。溴、碘和氟属于同一主族，氰基在温度变化时也易发生转动^[108-110]，但其都比氟更重，对晶体结构和相变行为可能产生更大影响。因此本章希望调控阳离子的官能团来继续探索相变与分子运动能力之间的关系，研究内容为以 3-溴吡啶、3-碘吡啶或 3-氰基吡啶为客体阳离子，18-冠-6 为主体分子， ClO_4^- 、 BF_4^- 或 PF_6^- 为阴离子，合成了四种超分子主客体化合物，并利用变温单晶 X 射线衍射、介电测试、DSC 测试等表征手段对其结构和性质进行了深入研究。

5.2 实验部分

合成： $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr})(18\text{-冠-6})(\text{BF}_4)$ (**16**) 是将 3-溴吡啶 (1.5800 g, 10 mmol) 和 18-冠-6 (2.6430 g, 10 mmol) 溶解在去离子水中，然后将四氟硼酸 (40%, 2.1953 g, 10 mmol) 溶于乙腈后滴加到 3-溴吡啶和 18-冠-6 的混合水溶液中。在室温下搅拌约 1 小时后，过滤得到溶液，然后在室温下放置蒸发，大约两周后得到白色块状晶体。

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{NI})(18\text{-冠-6})(\text{PF}_6)$ (**17**) 是将 3-碘吡啶 (2.0500 g, 10 mmol) 和 18-冠-6 (2.6430 g, 10 mmol) 溶解在去离子水中，然后将六氟磷酸 (70%, 2.4830 g, 10 mmol) 溶于乙腈后滴加到 3-碘吡啶和 18-冠-6 的混合水溶液中。在室温下搅拌约 1 小时后，过滤得到溶液，然后在室温下放置蒸发，大约两周后得到白色块状晶体。

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)(18\text{-冠-6})(\text{ClO}_4)$ (**18**) 是将 3-氰基吡啶 (1.0412 g, 10 mmol) 和 18-冠-6 (2.6430 g, 10 mmol) 溶解在去离子水中，然后将高氯酸 (70%, 1.4351 g, 10 mmol) 溶于乙腈后滴加到 3-氰基吡啶和 18-冠-6 的混合水溶液中。在室温下搅拌约 1 小时后，过滤得到溶液，然后在室温下放置蒸发，大约两周后得到白色块状晶体。

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)(18\text{-冠-6})(\text{BF}_4)$ (**19**) 是将 3-氰基吡啶 (1.0412 g, 10 mmol) 和 18-

冠-6 (2.6430 g, 10 mmol) 溶解在去离子水中, 然后将四氟硼酸 (40%, 1.4351 g, 10 mmol) 溶于乙腈后滴加到吡啶和 18-冠-6 的混合溶液中。在室温下搅拌约 1 小时后, 过滤得到溶液, 然后在室温下放置蒸发, 大约两周后得到白色块状晶体。

5.3 化合物 16 的结构性质研究

5.3.1 化合物 16 的表征

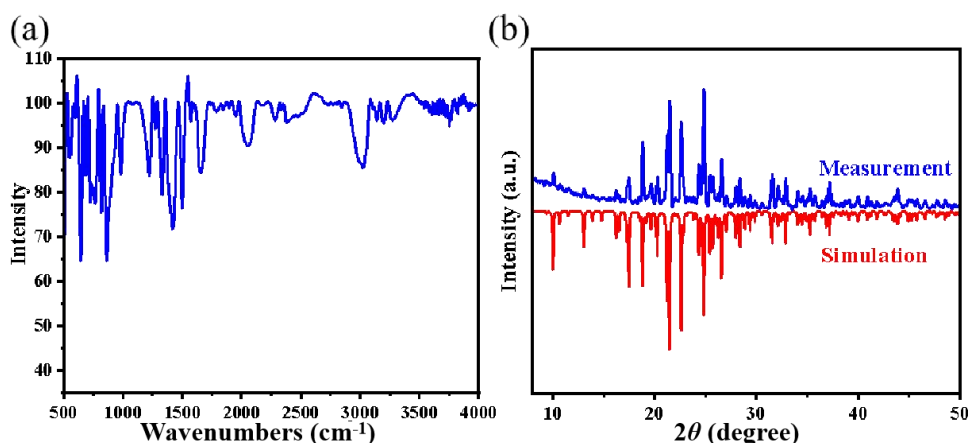


图 5-1 化合物 16 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图

Figure 5-1 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound 16 at room temperature

如图 5-1(a)所示, 位于 $750\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ 、 $1020\text{--}1062\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ 、 $1390\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{--}1840\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了吡啶的存在, 位于 1710 cm^{-1} 的特征峰表明了 18-冠-6 醚的存在, 位于 $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了溴代芳烃中 C-Br 键的存在, 以上分析结果与化合物 16 的结构相匹配。

如图 5-1(b)所示, 化合物 16 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果吻合度较高, 衍射峰的数目与位置基本对应, 这表明了化合物 16 具有很高的纯度。

5.3.2 化合物 16 的热性质和介电性质分析

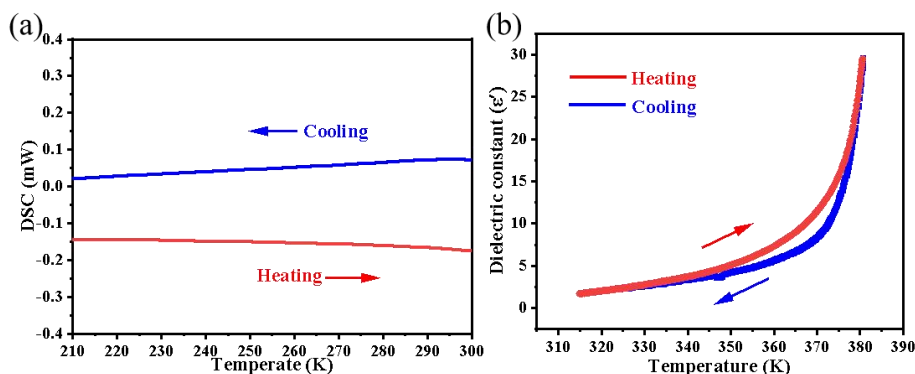


图 5-2 化合物 16 (a) DSC 曲线图, (b)在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线图

Figure 5-2 For Compound 16, (a) the DSC curves and (b) the curves of the dielectric constant varying with temperature at 1 MHz

化合物 16 在 210-300 K 的 DSC 曲线如上图 5-2 (a)所示, 在升温 and 降温的过程中, 曲线没有出现可逆的吸热峰和放热峰, 因此在此温度范围内无发生相变行为。化合物 16 在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线如图 5-2 (b)所示, 在温度 315-380 K 区间内介电曲线整体平缓, 整个过程没有发现介电异样, 表明化合物 16 在该温度区间内也没有发生相变。

5.3.3 化合物 16 的晶体结构分析

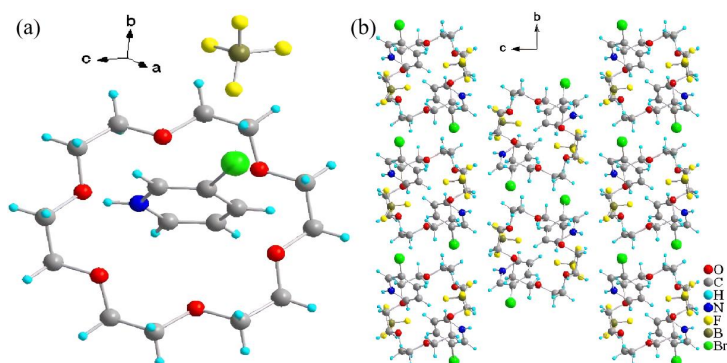


图 5-3 化合物 16 在 293 K 时的(a)晶体结构图, (b)晶胞堆积图

Figure 5-3 For Compound 16 at 293 K, (a) the crystal structures and (b) the unit cell packing diagram

在 293K 时, 化合物 16 结晶于中心对称的单斜晶系空间群 $P2_1/n$ (序号 11), 其晶胞参数为 $a = 10.9360(6) \text{ \AA}$, $b = 8.6623(6) \text{ \AA}$, $c = 16.5756(10) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$,

$\beta = 94.103(2)^\circ$ ，晶胞体积 $V = 1566.20(17) \text{ \AA}^3$ （表 5-1）。化合物 **16** 的晶体结构由一个 18-冠-6 分子、一个 3-溴吡啶阳离子和一个四氟硼酸阴离子组成（图 5-3(a)）。从晶体堆积角度看，在 ac 面，这样的分子单元交替排列（图 5-3(b)）。与化合物 **7** 和 **13** 相比，化合物 **16** 中的阳离子选择了更重的 3-溴吡啶，因此限制了整体分子的运动，从而相变消失。这表明对阳离子进行修饰时，适当增大转动能垒可以提升相变温度，进而提升材料的室温和高温使用性，但如果转动能垒过高，相变就会难以发生。

表 5-1 化合物 **16** 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	16
Chemical Formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{Br}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_6$
Formula weight	755.93
Temperature	293 K
Space group	$P2_1/n$
Crystal system	Monoclinic
$a/\text{\AA}$	10.9360(6)
$b/\text{\AA}$	8.6623(6)
$c/\text{\AA}$	16.5756(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	94.103(2)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ $\text{\AA}^3$	1566.20(17)
Z	2
F(000)	760.0
GOF	1.603
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0849
$wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.2649

5.4 化合物 17 的结构性质研究

5.4.1 化合物 17 的表征

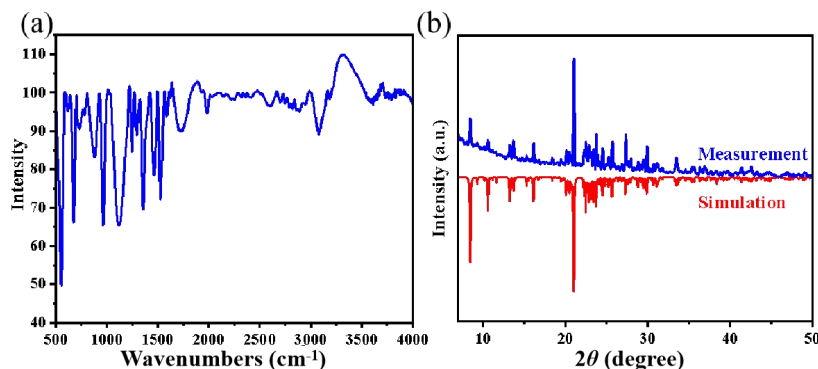


图 5-4 化合物 17 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图

Figure 5-4 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound 17 at room temperature

如图 5-4(a)所示, 位于 $750\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ 、 $1020\text{--}1062\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ 、 $1390\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{--}1840\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了吡啶的存在, 位于 1710 cm^{-1} 的特征峰表明了 18-冠-6 醚的存在, 位于 $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了碘基芳香环中 C-I 键的存在, 以上分析结果与化合物 17 的结构相匹配。

如图 5-4(b)所示, 化合物 17 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果吻合度较高, 衍射峰的数目与位置基本对应, 这表明了化合物 17 具有很高的纯度。

5.4.2 化合物 17 的热性质和介电性质分析

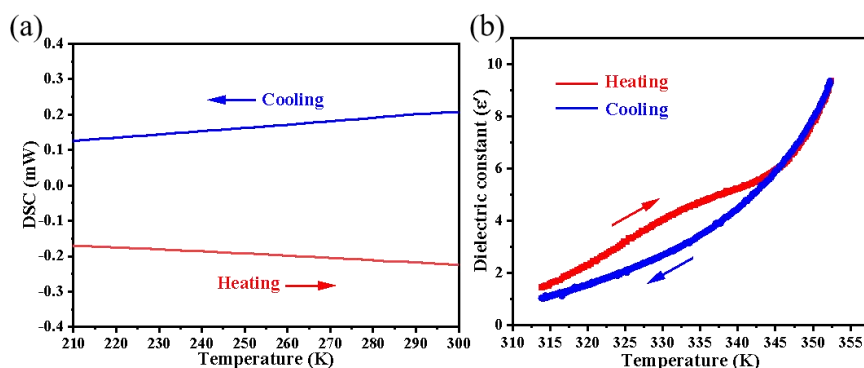


图 5-5 化合物 17 (a) DSC 曲线图, (b)在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线图

Figure 5-5 For Compound 17, (a) the DSC curves and (b) the curves of the dielectric constant varying with temperature at 1 MHz

化合物 **17** 在 210-300 K 的 DSC 曲线如上图 5-5(a)所示, 在升温和降温的过程中, 曲线没有出现可逆的吸热峰和放热峰, 因此在此温度范围内无发生相变行为。化合物 **17** 在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线如图 5-5(b)所示, 在温度 315-355 K 区间内介电曲线整体平缓, 整个过程没有发现介电异样, 表明化合物 **17** 在该温度区间内也没有发生相变。

5.4.3 化合物 **17** 的晶体结构分析

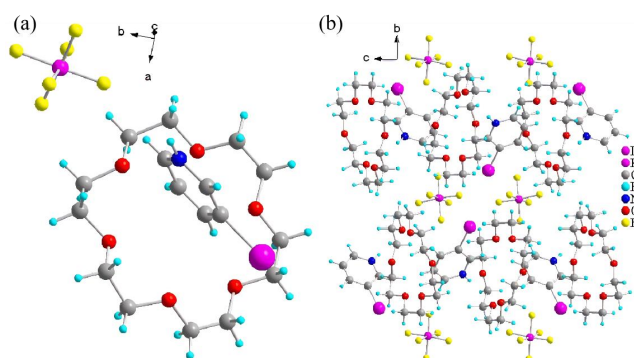


图 5-6 化合物 **17** 在 293 K 时的(a)晶体结构图, (b)晶胞堆积图

Figure 5-6 For Compound **17** at 293 K, (a) the crystal structures and (b) the unit cell packing diagram

在 293K 时, 化合物 **17** 结晶于中心对称的单斜晶系空间群 $P2_1/n$ (序号 11), 其晶胞参数为 $a = 9.8759(6) \text{ \AA}$, $b = 19.5009(13) \text{ \AA}$, $c = 13.3891(10) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 105.878(2)^\circ$, 晶胞体积 $V = 2480.2(3) \text{ \AA}^3$ (表 5-2)。化合物 **17** 的晶体结构由一个 18-冠-6 分子、一个 3-碘吡啶阳离子和一个六氟磷酸阴离子组成(图 5-6(a))。从晶体堆积角度看, 在 bc 面, 这样的分子单元交替排列(图 5-6(b))。与化合物 **14** 相比, 化合物 **17** 中的阳离子选择了更重的 3-碘吡啶, 因此限制了整体分子的运动, 从而相变消失。

表 5-2 化合物 **17** 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	17
Chemical Formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{INO}_6\text{P}$
Formula weight	615.28
Temperature	293 K
Space group	$P2_1/n$
Crystal system	Monoclinic
$a/\text{\AA}$	9.8759(6)

续表 5-2 化合物 **17** 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	17
$b/\text{\AA}$	19.5009(13)
$c/\text{\AA}$	13.3891(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	105.878(2)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ $\text{\AA}^3$	2480.2(3)
Z	4
F(000)	1232.0
GOF	1.648
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0642
$wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.1975

5.5 化合物 **18** 的结构性质研究

5.5.1 化合物 **18** 的表征

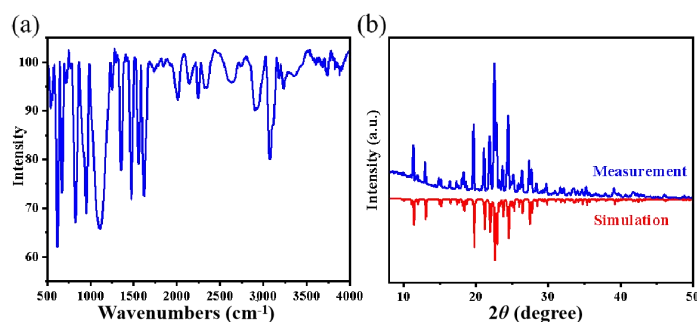
图 5-7 化合物 **18** 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图

Figure 5-7 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound **18** at room temperature

如图 5-7(a)所示, 位于 $750\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ 、 $1020\text{--}1062\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ 、 $1390\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{--}1840\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了吡啶的存在, 位于 1710 cm^{-1} 的特征峰表明了 18-冠-6 醚的存在, 位于 $2120\text{--}2260\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键的存在, 以上分析结果与化合物 **18** 的结构相匹配。

如图 5-7(b)所示, 化合物 **18** 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果吻合度较高, 衍射峰的数目与位置基本对应, 这表明了化合物 **18** 具有很高的纯度。

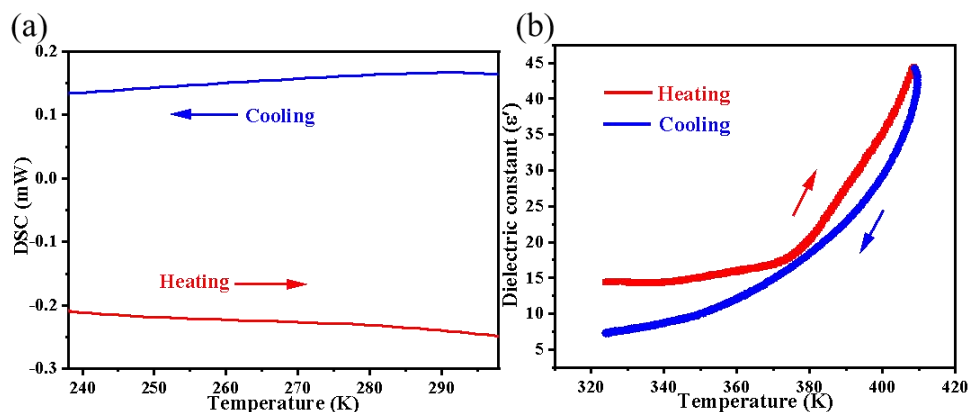
5.5.2 化合物 **18** 的热性质和介电性质分析图 5-8 化合物 **18** (a) DSC 曲线图, (b)在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线图

Figure 5-8 For Compound **18**, (a) the DSC curves and (b) the curves of the dielectric constant varying with temperature at 1 MHz

化合物 **18** 在 235-300 K 的 DSC 曲线如上图 5-8(a)所示, 在升温 and 降温的过程中, 曲线没有出现可逆的吸热峰和放热峰, 因此在此温度范围内无发生相变行为。化合物 **18** 在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线如图 5-8(b)所示, 在温度 320-410 K 区间内介电曲线整体平缓, 整个过程没有发现介电异常, 表明化合物 **18** 在该温度区间内也没有发生相变。

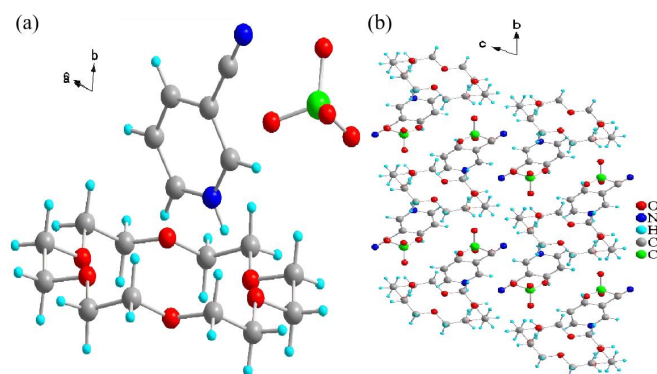
5.5.3 化合物 **18** 的晶体结构分析图 5-9 化合物 **18** 在 293 K 时的(a)晶体结构图, (b)晶胞堆积图

Figure 5-9 For Compound **18** at 293 K, (a) the crystal structures and (b) the unit cell packing diagram

在 293K 时, 化合物 **18** 结晶于中心对称的三斜晶系空间群 $P\bar{1}$ (序号 2), 其晶胞参数为 $a = 8.6846(10) \text{ \AA}$, $b = 9.9719(10) \text{ \AA}$, $c = 10.836(13) \text{ \AA}$, $\alpha =$

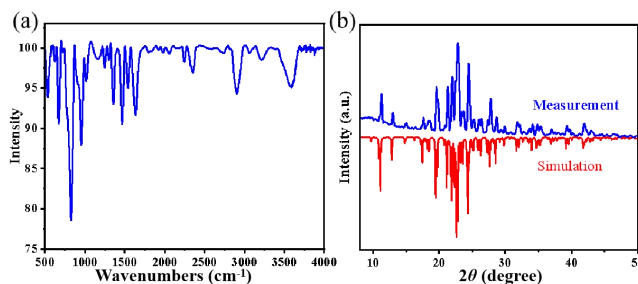
$66.007(4)^\circ$, $\beta = 66.363(3)^\circ$, $\gamma = 81.521(3)^\circ$, 晶胞体积 $V = 781.47(16) \text{ \AA}^3$ (表 5-3)。化合物 **18** 的晶体结构由一个 18-冠-6 分子、一个 3-氰基吡啶阳离子和一个高氯酸阴离子组成 (图 5-9(a))。从晶体堆积角度看, 在 bc 面, 这样的分子单元交替排列 (图 5-9(b))。与化合物 **6** 相比, 化合物 **18** 中的阳离子从吡啶变成更重的 3-氰基吡啶, 因此限制了整体分子的运动, 所以和引入 3-氟吡啶的化合物 **12** 一样, 相变消失。

表 5-3 化合物 **18** 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	18
Chemical Formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{14}$
Formula weight	673.45
Temperature	293 K
Space group	$P\bar{1}$
Crystal system	Triclinic
$a/\text{\AA}$	8.6846(10)
$b/\text{\AA}$	9.9719(10)
$c/\text{\AA}$	10.7836(13)
$\alpha/^\circ$	66.007(4)
$\beta/^\circ$	66.363(3)
$\gamma/^\circ$	81.521(3)
Volume/ $\text{\AA}^3$	781.47(16)
Z	1
F(000)	352.0
GOF	1.431
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0737
$wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.2164

5.6 化合物 **19** 的结构性质研究

5.6.1 化合物 **19** 的表征

图 5-10 化合物 **19** 的(a)红外光谱图, (b)室温粉末 X 射线衍射图Figure 5-10 (a) IR spectrum and (b) PXRD patterns of Compound **19** at room temperature

如图 5-10(a)所示, 位于 $750\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ 、 $1020\text{-}1062\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ 、 $1390\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{-}1840\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了吡啶的存在, 位于 1710 cm^{-1} 的特征峰表明了 18-冠-6 醚的存在, 位于 $2120\text{-}2260\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰表明了 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键的存在, 以上分析结果与化合物 **19** 的结构相匹配。

如图 5-10(b)所示, 化合物 **19** 的室温衍射 PXRD 图谱与 Mercury 软件模拟结果吻合度较高, 衍射峰的数目与位置基本对应, 这表明了化合物 **19** 具有很高的纯度。

5.5.2 化合物 **19** 的热性质和介电性质分析

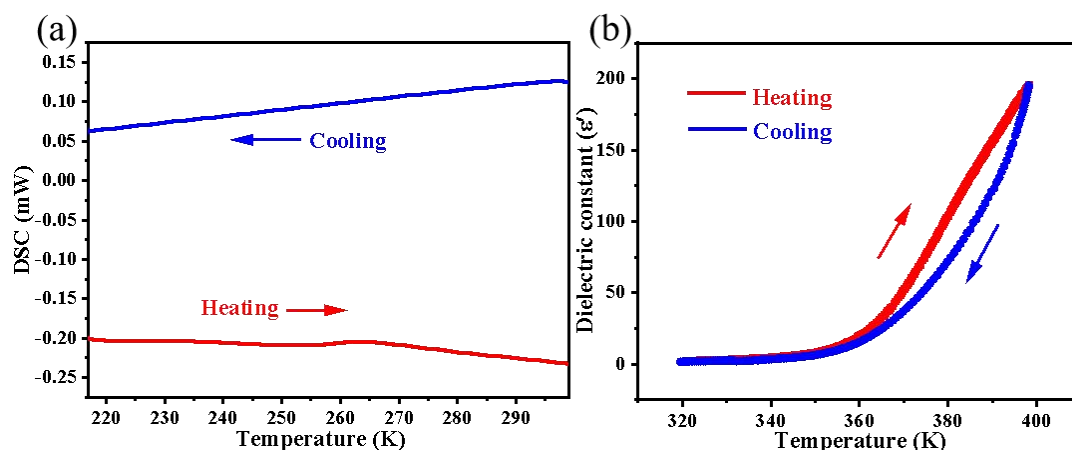
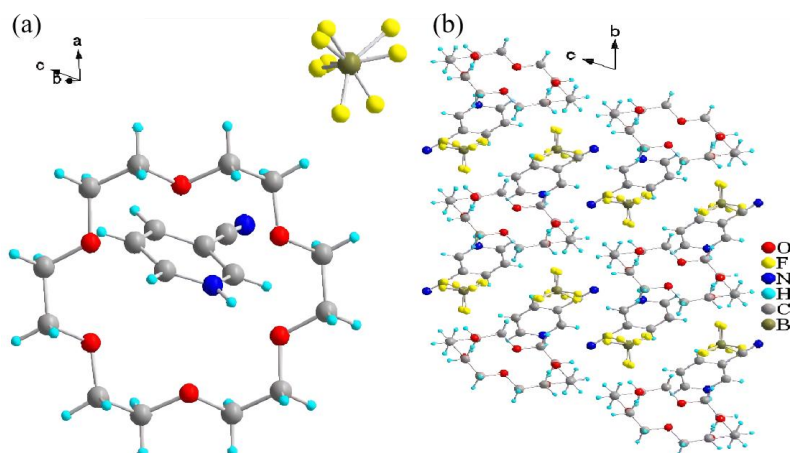


图 5-11 化合物 **19** (a) DSC 曲线图, (b)在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线图

Figure 5-11 For Compound **19**, (a) the DSC curves and (b) the curves of the dielectric constant varying with temperature at 1 MHz

化合物 **19** 在 215-300 K 的 DSC 曲线如上图 5-11(a)所示, 在升温和降温的过程中, 曲线没有出现可逆的吸热峰和放热峰, 因此在此温度范围内无发生相变行为。化合物 **19** 在 1 MHz 下介电常数随温度变化曲线如图 5-11(b)所示, 在温度 320-400 K 区间内介电曲线整体平缓, 整个过程没有发现介电异样, 表明化合物 **19** 在该温度区间内也没有发生相变。

5.6.3 化合物 **19** 的晶体结构分析图 5-12 化合物 **19** 在 293 K 时的(a)晶体结构图, (b)晶胞堆积图Figure 5-12 For Compound **19** at 293 K, (a) the crystal structures and (b) the unit cell packing diagram

在 293K 时, 化合物 **19** 结晶于中心对称的三斜晶系空间群 $P\bar{1}$ (序号 2), 其晶胞参数为 $a = 8.6700(13) \text{ \AA}$, $b = 9.8182(14) \text{ \AA}$, $c = 10.7227(16) \text{ \AA}$, $\alpha = 66.277(4)^\circ$, $\beta = 66.648(5)^\circ$, $\gamma = 81.386(5)^\circ$, 晶胞体积 $V = 767.1(2) \text{ \AA}^3$ (表 5-4)。化合物 **19** 的晶体结构由一个 18-冠-6 分子、一个 3-氰基吡啶阳离子和一个四氟硼酸阴离子组成 (图 5-12(a))。其中四氟硼酸阴离子处于两重无序状态。从晶体堆积角度看, 在 bc 面, 这样的分子单元交替排列 (图 5-12(b))。与化合物 **7** 相比, 化合物 **19** 中的阳离子选择了更重的 3-氰基吡啶, 因此限制了整体分子的运动, 从而相变消失。

表 5-4 化合物 **19** 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	19
Chemical Formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{O}_6$
Formula weight	648.17
Temperature	293 K
Space group	$P\bar{1}$
Crystal system	Triclinic
$a/\text{\AA}$	8.6700(13)
$b/\text{\AA}$	9.8182(14)
$c/\text{\AA}$	10.7227(16)
$\alpha/^\circ$	66.277(4)
$\beta/^\circ$	66.648(5)
$\gamma/^\circ$	81.386(5)

续表 5-4 化合物 **19** 在 293 K 时的晶体结构精修参数

Compound	19
Volume/ Å ³	767.1(2)
Z	1
F(000)	336.0
GOF	1.403
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0583
$wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.1844

5.7 本章小结

综上所述，合成了(C₅H₅NBr)(18-冠-6)(BF₄) (**16**)、(C₅H₅NI)(18-冠-6)(PF₆) (**17**)、(C₆H₅N₂)(18-冠-6)(ClO₄) (**18**)、(C₆H₅N₂)(18-冠-6)(BF₄) (**19**)。与第四章中的 3-氟吡啶系列化合物相比，在 3-位把氟原子替换为更重的溴、碘、氰基，在很大程度上限制了吡啶环的运动，阻碍了相变的发生。这表明在对分子进行设计时，要尽力保证相变的发生，就要尽量不对分子的质量和运动能力产生过大影响。

第 6 章 结论与展望

在本论文中,为了设计合成性能好的介电开关材料,合成了 19 种化合物(表 6-1),并分为四个部分,第一部分:基于吡啶类阳离子与金属卤化物构筑介电开关材料,包括 $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]_2[\text{CuBr}_4]$ (1)、 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_2[\text{CuBr}_2]$ (2)、 $[(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-冠-6})]_2\text{CuBr}_4$ (3)、 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}][\text{CdCl}_3]_n$ (4)和 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NF}][\text{CdBr}_3]_n$ (5)。第二部分:基于吡啶阳离子与冠醚构筑介电开关材料,包括 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-冠-6})(\text{ClO}_4)$ (6)、 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-冠-6})(\text{BF}_4)$ (7)、 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-冠-6})(\text{IO}_4)$ (8)、 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(18\text{-冠-6})(\text{ReO}_4)$ (9)和 $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})(\text{二苯并-18-冠-6})(\text{ClO}_4)$ (10)。第三部分:基于氟代吡啶阳离子与 18-冠-6 构筑介电开关材料,包括 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(\text{ClO}_4)$ (11)、 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(18\text{-冠-6})(\text{ClO}_4)$ (12)、 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(18\text{-冠-6})(\text{BF}_4)$ (13)、 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NF})(18\text{-冠-6})(\text{PF}_6)$ (14)和 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(18\text{-冠-6})(\text{IO}_4)$ (15)。第四部分:基于阳离子官能团调控探索介电开关材料构筑机理,包括 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr})(18\text{-冠-6})(\text{BF}_4)$ (16)、 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NI})(18\text{-冠-6})(\text{PF}_6)$ (17)、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)(18\text{-冠-6})(\text{ClO}_4)$ (18)和 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)(18\text{-冠-6})(\text{BF}_4)$ (19)。并对这些化合物进行了一系列的性质表征。

测试结果表明,化合物 1、5、6、7、8、11、13 和 14 这八种物质在温度变化下发生了相变行为,并且是性能优异的介电开关材料。化合物 2、3、4、9、10、12、15、16、17、18 和 19 在温度可测范围内均未有介电异常,没有发生结构相变。

第一部分首先对化合物 1、2 和 3 进行了对比,发现阴阳离子之间的相互作用对晶体结构形式、相变以及介电开关特性有很大影响。如果阴阳离子之间的相互作用不是太强,且阳离子运动空间相对较大,则容易引发介电开关型相变。之后比较了化合物 4 和 5,通过调控阴离子的卤素取代,结合 Hirshfeld 表面和二维(2D)指纹图谱分析,发现如果分子间相互作用更强,分子运动被束缚住,温度变化时难以发生运动或者转动,不容易产生相变。

第二部分调控了阴离子和冠醚环的类型,对化合物 6、7、8 和 9 进行对比,发现在阳离子和冠醚环不变的情况下,使用较轻的高氯酸阴离子、四氟硼酸阴离子和高碘酸阴离子合成的 18-冠-6 主客体化合物容易发生介电开关型相变,而较重的高铼酸阴离子则不发生相变。对化合物 6 和 10 进行对比,发现在阳离子和

阴离子不变的情况下，使用更重的二苯并-18-冠-6 导致相变消失。在有机阳离子相同的情况下，冠醚环和无机阴离子的质量越轻，分子越容易转动，则发生相变的可能性更高，同时，阴离子的改变对相变温度也有一定的调控作用。

第三部分探索 F 取代和冠醚环对相变的影响，用 3-氟吡啶替换了吡啶，氟是最轻的卤素原子，用其取代氢之后，对分子运动能力影响较小，所以 3-氟吡啶冠醚包合物系列和吡啶冠醚包合物系列一样展现了突出的介电开关型相变的潜力。但是，氟代效应对相变行为及相变温度的调控作用并不是绝对的，由于分子间相互作用的微妙及复杂性，要开发真正普适性的分子设计策略仍然任重道远。

第四部分探索吡啶阳离子的卤素取代对相变的影响，在 3-位把氟原子替换为更重的溴、碘、氰基，限制了吡啶环的运动，阻碍了相变的发生。这表明在对分子进行设计时，要尽力保证相变的发生，就要尽量不对分子的质量和运动能力产生过大影响。

综上所述，本文中对这 19 种化合物的研究将为高性能介电开关型相变材料的设计提供实验依据与设计思路。介电晶体与相变材料的研究目前主要立足于对体系的大力丰富和对功能特性的优化设计。然而，介电开关材料要真正实现实际应用依然有很长的路要走，未来仍需在以下方面进行深入探究：

（1）总结介电开关相变材料的可控设计合成策略

本论文经过一系列研究，虽然验证了吡啶类作为柔性有机小分子在构筑结构相变和介电开关性能方面的确具有很大潜力，但分子设计对于结构-性能的影响仍然无法形成普适性的方法论。需要利用第一性原理计算和分子动力学计算等来从原子、分子水平的微观角度进一步理解相变机理，以开发更多的优良材料。

（2）介电开关材料的应用探索和多功能化

在本论文中，基于吡啶类衍生物成功设计合成了多个具有结构相变的化合物，并对其随温度变化的介电开关性能进行了初步探索，但此类材料要实现应用，必须具有宽的工作温度窗口、良好的循环稳定性、明显的开关信号等优势。在此基础上，将继续研究这些性能参数的优化，并结合简易器件组装，探索介电开关性能的输入与输出如何体现。此外，晶体结构的多样性和相变的临界表现使晶体相变材料成为展现多种功能特性的良好平台，后期将在介电开关性以外，探索发光、磁性、铁弹等性能的调控与协同。

表 6-1 19 种化合物的性质总结

化合物 1-19 名称	CCDC 号	空间群	相变(相变温度)	介电开关(变化倍数)
[C ₅ H ₆ N] ₂ [CuBr ₄]	293 K: 2450445	293 K: <i>C2/c</i>	是	是
	360 K: 2450165	360 K: <i>Cc</i>	331.4 K	2.8 倍
[C ₅ H ₅ N] ₂ [CuBr ₂]	293 K: 2450424	293 K: <i>P2₁/c</i>	否	否
[(C ₅ H ₆ N)(18-冠-6)] ₂ CuBr ₄	293 K: 2450133	293 K: <i>P1</i>	否	否
[C ₅ H ₅ NF][CdCl ₃] _n	293 K: 2450196	293 K: <i>P2₁/c</i>	否	否
[C ₅ H ₅ NF][CdBr ₃] _n	293 K: 2450197	293 K: <i>P1</i>	是	是
	400 K: 2450198	400 K: <i>P2₁/n</i>	384.6 K	1.6 倍
(C ₅ H ₆ N)(18-冠-6)(ClO ₄)	293 K: 2450209	293 K: <i>Pnma</i>	是	是
	93 K: 2450164	93 K: <i>P2₁/c</i>	242.9 K	1.4 倍
(C ₅ H ₆ N)(18-冠-6)(BF ₄)	300 K: 2450167	300 K: <i>Pnma</i>	是	是
	273 K: 2450172	273 K: <i>P2₁/n</i>	278.4 K	1.9 倍
(C ₅ H ₆ N)(18-冠-6)(IO ₄)	293 K: 2450192	293 K: <i>Pnma</i>	是	是
			212.8 K	1.1 倍
(C ₅ H ₆ N)(18-冠-6)(ReO ₄)	293 K: 2450189	293 K: <i>P2₁/c</i>	否	否
(C ₅ H ₆ N)(二苯并-18-冠-6)(ClO ₄)	293 K: 2450204	293 K: <i>P1</i>	否	否
(C ₅ H ₅ NF)(ClO ₄)	293 K: 2450188	293 K: <i>P2₁/c</i>	是	是
			337.5 K	1.5 倍
(C ₅ H ₅ NF)(18-冠-6)(ClO ₄)	293 K: 2450175	293 K: <i>P1</i>	否	否
(C ₅ H ₅ NF)(18-冠-6)(BF ₄)	293 K: 2450176	293 K: <i>P1</i>	是	是
	243 K: 2450178	243 K: <i>P1</i>	269.5 K	2.1 倍
(C ₅ H ₅ NF)(18-冠-6)(PF ₆)	293 K: 2450187	293 K: <i>P2₁/c</i>	是	是
			341.4 K	1.3 倍
(C ₅ H ₅ NF)(18-冠-6)(IO ₄)	293 K: 2450193	293 K: <i>P2₁/c</i>	否	否
(C ₅ H ₅ NBr)(18-冠-6)(BF ₄)	293 K: 2450200	293 K: <i>P2₁/n</i>	否	否
(C ₅ H ₅ NI)(18-冠-6)(PF ₆)	293 K: 2450202	293 K: <i>P2₁/n</i>	否	否
(C ₆ H ₅ N ₂)(18-冠-6)(ClO ₄)	293 K: 2450205	293 K: <i>P1</i>	否	否
(C ₆ H ₅ N ₂)(18-冠-6)(BF ₄)	293 K: 2450203	293 K: <i>P1</i>	否	否

参考文献

- [1] Bian R J, He R, Pan E, et al. Developing Fatigue-Resistant Ferroelectrics Using Interlayer Sliding Switching [J]. *Science*, 2024, 385(6704): 57-62.
- [2] Qin C L, Chen S, Liu Q, et al. Regulating HER and OER Performances of 2D Materials by The External Physical Fields [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2024, 40(9): 2307059.
- [3] Xu T, Song Q, Liu K, et al. Nanocellulose-Assisted Construction of Multifunctional MXene-Based Aerogels with Engineering Biomimetic Texture for Pressure Sensor and Compressible Electrode [J]. *Nano-Micro Lett*, 2023, 15: 98.
- [4] Xue P, Chen Y, Xu Y, et al. Bioinspired MXene-Based Soft Actuators Exhibiting Angle-Independent Structural Color [J]. *Nano-Micro Lett*, 2023, 15: 1.
- [5] Yang Z, Lv S, Zhang Y, et al. Self-Assembly 3D Porous Crumpled MXene Spheres as Efficient Gas and Pressure Sensing Material for Transient All-MXene Sensors [J]. *Nano-Micro Lett*, 2022, 14: 56.
- [6] Xiao D D, Gu L. Origin of Functionality for Functional Materials at Atomic Scale [J]. *Nano Select*, 2020, 1(2): 183-199.
- [7] Li M, Xia Z. Recent Progress of Zero-Dimensional Luminescent Metal Halides [J]. *Chem Soc Rev*, 2021, 50(4): 2626-2662.
- [8] Zhang Z X, Su C Y, Li J, et al. Ferroelastic Hybrid Bismuth Bromides with Dual Dielectric Switches[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(14): 5790-5799.
- [9] Liao W Q, Zhao D, Tang Y Y, et al. A Molecular Perovskite Solid Solution with Piezoelectricity Stronger than Lead Zirconate Titanate [J]. *Science*, 2019, 363(6432): 1206-1210.
- [10] Zhang H Y, Tang Y Y, Shi P P, et al. Toward the Targeted Design of Molecular Ferroelectrics: Modifying Molecular Symmetries and Homochirality [J]. *Acc Chem Res*, 2019, 52(7): 1928-1938.
- [11] Zheng Y, Jia X, Li K, et al. Energy Conversion in Single-Crystal-To-Single-Crystal Phase Transition Materials [J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 12(4), 2100324.
- [12] Zhou F L, Song S T, Lun M M, et al. A Hybrid Multifunctional Perovskite with Dielectric Phase Transition and Broadband Red-light Emission[J]. *Journal of*

- Molecular Structure*, 2021, 1239: 130468.
- [13]Zhang Y, Ye H Y, Cai H L, et al. Switchable Dielectric, Piezoelectric, and Second-Harmonic Generation Bistability in A New Improper Ferroelectric above Room Temperature [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(26): 4515-4520.
- [14]Di F F, Zhou L, Chen W J, et al. Room-Temperature Dielectric Switching in A Host–Guest Crown Ether Inclusion Complex [J]. *Inorg Chem Front*, 2021, 8(22): 4896-4902.
- [15]Song X J, Zhang Z X, Chen X G, et al. Bistable State of Protons for Low-Voltage Memories [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142 (19): 9000-9006.
- [16]Wu W, Li L, Li D, et al. Tailoring the Distinctive Chiral-Polar Perovskites with Alternating Cations in the Interlayer Space for Self-Driven Circularly Polarized Light Detection[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(18): 2206594.
- [17]Xie Y, Ai Y, Zeng Y L, et al. The Soft Molecular Polycrystalline Ferroelectric Realized by The Fluorination Effect [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(28): 12486-12492.
- [18]Zhou L, Zheng X, Shi P P, et al. Switchable Nonlinear Optical and Tunable Luminescent Properties Triggered by Multiple Phase Transitions in A Perovskite-Like Compound [J]. *Inorg Chem*, 2017, 56(6): 3238-3244.
- [19]朱景川, 来忠红. 固态相变原理 [M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [20]Champagne B, Plaquet A, Pozzo J-L, et al. Nonlinear Optical Molecular Switches as Selective Cation Sensors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(19): 8101-8103.
- [21]Alsubaie A, Sharma P, Lee J H, et al. Uniaxial Strain-Controlled Ferroelastic Domain Evolution in BiFeO₃ [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(14): 11768-11775.
- [22]Chen Q, De Marco N, Yang Y M, et al. Under the Spotlight: The Organic-Inorganic Hybrid Halide Perovskite for Optoelectronic Applications [J]. *Nano Today*, 2015, 10: 355-396.
- [23]Ye D, Huang C R, Xu Z K, et al. Photochromic Single-Component Organic Fulgide Ferroelectric with Photo-Triggered Polarization Response [J]. *JACS Au*, 2023, 3, 1464–1471.
- [24]Chen X G, Tang Y Y, Lv H P, et al. Remarkable Enhancement of Piezoelectric

- Performance by Heavy Halogen Substitution in Hybrid Perovskite Ferroelectrics [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145, 1936–1944
- [25] Yan M, Xiao Z, Ye J, et al. Porous Ferroelectric Materials for Energy Technologies: Current Status and Future Perspectives [J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14, 6158–6190.
- [26] Qiu C, Wang B, Zhang N, Zhang S, et al. Transparent Ferroelectric Crystals with Ultrahigh Piezoelectricity [J]. *Nature*, 2020, 577, 350–354.
- [27] Wang Z X, Huang C R, Liu J C, et al. Salicylideneaniline is A Photoswitchable Ferroelectric Crystal [J]. *Chem Eur J*, 2021, 27, 14831–14835.
- [28] Guo W Q, Liu X T, Han S G, et al. Room-Temperature Ferroelectric Material Composed of A Twodimensional Metal Halide Double Perovskite for X-ray Detection [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59, 13879–13884.
- [29] Hu Y, You L, Xu B, et al. Ferroelastic-Switching-Driven Large Shear Strain and Piezoelectricity in A Hybrid Ferroelectric [J]. *Nat Mater*, 2021, 20, 612–617.
- [30] Harada J, Shimojo T, Oyamaguchi H, et al. Directionally Tunable and Mechanically Deformable Ferroelectric Crystals from Rotating Polar Globular Ionic Molecules [J]. *Nature Chem*, 2016, 8(10): 946-952.
- [31] 陈小明, 蔡继文. 单晶结构分析原理与实践 第2版 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [32] 谢希德, 蒋平, 陆奋. 群论及其在物理学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [33] 涂华民. 群论在化学中的应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [34] Zhang W Y, Ye Q, Fu D W, et al. Optoelectronic Duple Bistable Switches: A Bulk Molecular Single Crystal and Unidirectional Ultraflexible Thin Film Based on Imidazolium Fluorochromate [J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(4): 1603945.
- [35] 徐祖耀. 相变原理 [M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [36] 宫秀敏. 相变理论基础及应用 [M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2004.
- [37] 于渌, 郝柏林. 相变和临界现象 [M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [38] 廖立兵. 晶体化学及晶体物理学 [M]. 北京: 地质出版社, 2000.
- [39] 张克力, 张友祥, 马晓玲. 固体无机化学 [M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2012.
- [40] Raju G G. Dielectrics in Electric Fields [M]. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.
- [41] 周艳丽, 熊畅. 电介质极化现象的微观机制讨论 [J]. 大学物理, 2015, 34(6):

9-12.

- [42] 张良莹, 姚熹. 电介质物理 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1991.
- [43] Di F F, Peng H, Zhang H, et al. Monofluorine Substitution Achieved High-Tc Dielectric Transition in a One-Dimensional Lead Bromide Hybrid Photoluminescent Perovskite Semiconductor [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(6): 2842-2848.
- [44] Xu R, Zhang Z X, Zhang T, et al. High-Symmetry Structural Phase Transition Triggers a Triple Switch Based on Dielectric, Nonlinear Optics, and Photoluminescence [J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23(5): 3694-3701.
- [45] Sun X T, Zhang Y Y, Han Y, et al. The Halogen Substitution Strategy of Inorganic Skeletons Triggers Dielectric and Band Gap Regulation of Hybrid Perovskites [J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(44): 16406-16412.
- [46] Ye H Y, Ge J Z, Tang Y Y, et al. Molecular Ferroelectric with Most Equivalent Polarization Directions Induced by The Plastic Phase Transition [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(40): 13175-13178.
- [47] Kong Q R, Wang B, Liu X L, et al. A Polar Oxyhalogen-Vanadate Compound ($C_5NH_{13}Cl$)₂VOCl₄ with Optical and Two-Staged Dielectric Switch Behavior [J]. *Dalton Trans*, 2021, 50(26): 9293-9297.
- [48] Rok M, Moskwa M, Hetmanczyk J, et al. Switchable Dielectric Constant, Structural and Vibrational Studies of Double Perovskite Organic-Inorganic Hybrids: (azetidinium)₂[KCr(CN)₆] and (azetidinium)₂[KFe(CN)₆] [J]. *CrystEngComm*, 2022, 24(27): 4932-4939.
- [49] Trzebiatowska M, Maczkka M, Gagor A, et al. Pyrrolidinium-Based Cyanides: Unusual Architecture and Dielectric Switchability Triggered by Order-Disorder Process [J]. *Inorg Chem*, 2020, 59(13): 8855-8863.
- [50] Zhang W, Ye H Y, Graf R, et al. Tunable and Switchable Dielectric Constant in An Amphidynamic Crystal [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(14): 5230-5233.
- [51] Jia Q Q, Tong L, Zhang W Y, et al. Two-Step Dielectric Responsive Organic-Inorganic Hybrid Material with Mid-Band Light Emission [J]. *Chem Eur J*, 2022: e202200579.
- [52] Deng B W, Zhu Y, Ding K, et al. Homochiral Chemistry Strategy to Trigger Second-Harmonic Generation and Dual Dielectric Switches[J]. *Inorganic*

- Chemistry*, 2023, 62(29): 11701-11707.
- [53]Saparov B, Mitzi D B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(7): 4558-4596.
- [54]Pan Q, Xiong Y, Sha T T, et al. Strain-Induced Tunable Enhancement of Piezoelectricity in a Novel Molecular Multiferroic Material [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(1): 2410585.
- [55]Zhang Y B, Quan J M, Wang C Z, et al. Synthesis and Performance Evaluation of Temperature and Salt-Resistant Organic/Inorganic Composite Copolymers [J]. *Designed Monomers And Polymers*, 2024, 27(1), 1-9.
- [56]Xu W J, Romanyuk K, Martinho J M G, et al. Photoresponsive Organic-Inorganic Hybrid Ferroelectric Designed at The Molecular Level [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(40): 16990-16998.
- [57]Huang C R, Luo X, Chen X G, et al. A Multiaxial Lead-Free Two-Dimensional Organic-Inorganic Perovskite Ferroelectric [J]. *Natl Sci Rev*, 2021, 8(5): nwaa232.
- [58]Xu W J, Kopyl S, Kholkin A, et al. Hybrid Organic-Inorganic Perovskites: Polar Properties and Applications [J]. *Coord Chem Rev*, 2019, 387: 398-414.
- [59]Liao W Q, Zhang Y, Hu C L, et al. A Lead-Halide Perovskite Molecular Ferroelectric Semiconductor [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 7338.
- [60]Yang C K, Chen W N, Ding Y T, et al. The First 2D Homochiral Lead Iodide Perovskite Ferroelectrics: [R-and S-1-(4-Chlorophenyl)ethylammonium]₂PbI₄ [J]. *Adv Mater*, 2019, 31(16): e1808088.
- [61]Liu J, Han L J, Shao T, et al. Metal Ion Induced Dual Switchable Dielectric and Luminescent Properties in Hybrid Halides [J]. *Dalton Trans*, 2022, 51(38): 14408-14412.
- [62]Sun Z H, Zeb A R, Liu S J, et al. Exploring a Lead-free Semiconducting Hybrid Ferroelectric with A Zero-Dimensional Perovskite-like Structure [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(39): 11854-11858.
- [63]Peng X L, Han R R, Tang Y Z, et al. 1D Chiral Lead Bromide Perovskite with Superior Second-order Optical Nonlinearity, Photoluminescence, and High-Temperature Reversible Phase Transition [J]. *Chem.-Asian J*, 2023, 18(4): e202201206.
- [64]Zhou L, Shi P P, Liu X M, et al. An Above-Room-Temperature Phosphonium-Based Molecular Ferroelectric Perovskite, [(CH₃)₄P]CdCl₃, with

- Sb³⁺-Doped Luminescence [J]. *NPG Asia Materials*, 2019, 11: 15.
- [65] Li B, Rao W, You X, et al. Three-Dimensional Perovskite Phase Transition Materials with Switchable Second Harmonic Generation Properties Introduced by Homochiral (1S,4S)-2,5-Diazabicyclo[2.2.1]-Heptane [J]. *Inorg. Chem.*, 2023, 62(2): 942-949.
- [66] Zhang W Y, Tang Y Y, Li P F, et al. Precise Molecular Design of High- Tc 3D Organic–Inorganic Perovskite Ferroelectric: [MeHdabco]RbI₃ (MeHdabco = N-Methyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139: 10897-10902.
- [67] Zhang H Y, Chen X G, Zhang Z X, et al. Methylphosphonium Tin Bromide: A 3D Perovskite Molecular Ferroelectric Semiconductor [J]. *Adv Mater*, 2020, 32(47): e2005213.
- [68] Gong Y P, Chen X X, Huang G Z, et al. Ferroelasticity, Thermochromism, Semi-Conductivity, and Ferromagnetism in A New Layered Perovskite: (4-Fluorophenethylaminium)₂[CuCl₄] [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(14): 5482-5488.
- [69] Yao Y, Chen C G, Tian Y, et al. Research Advances of Ferroelectric Semiconductors of 2D Hybrid Perovskites Toward Photoelectronic Applications [J]. *Chin. J. Struct. Chem.*, 2022, 41: 2204001-2204011.
- [70] Liu X, Wu Z, Guan T, et al. Giant Room Temperature Electrocaloric Effect in A Layered Hybrid Perovskite Ferroelectric: [(CH₃)₂CHCH₂NH₃]₂PbCl₄ [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 5502.
- [71] Shi P P, Lu S Q, Song X J, et al. Two-Dimensional Organic–Inorganic Perovskite Ferroelectric Semiconductors with Fluorinated Aromatic Spacers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141: 18334-18340.
- [72] Fu D W, Cai H L, Li S H, et al. 4-Methoxyanilinium Perrhenate 18-crown-6: A New Ferroelectric with Order Originating in Swinglike Motion Slowing Down [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(25): 257601.
- [73] Pedersen C J. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1967, 89(26): 7017-7036.
- [74] Fu D W, Zhang Y, Cai H L, et al. The First Example of A Molecule-Based Ferroelectric with Barium Cation: Catena-(μ₂-nitrito-O, O)-Bi-aqua-(18-crown-6)-barium Nitrite [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(34): 17525-17530.

- [75]Liu Y, Zhou H T, Chen S P, et al. Reversible Phase Transition and Switchable Dielectric Behaviors Triggered by Rotation and Order-Disorder Motions of Crowns [J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(11): 3851-3856.
- [76]Zhang H Y, Lu S Q, Chen X, et al. The First High-temperature Multiaxial Ferroelectric Host-guest Inclusion Compound [J]. *Chem Comm*, 2019, 55(77): 11571-11574.
- [77]Zhang Y F, Di F F, Li P F, et al. Crown Ether Host-Guest Molecular Ferroelectrics [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2022, 28(5): e202102990.
- [78]Song X J, Zhang T, Gu Z X, et al. Record Enhancement of Curie Temperature in Host-Guest Inclusion Ferroelectrics [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(13): 5091-5098.
- [79]Huang C R, Li Y B, Xie Y F, et al. The First High-Temperature Supramolecular Radical Ferroics [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(3): 16668-16673.
- [80]Jing J, Jiang F, Wei Y L, et al. Above Room Temperature Reversible Phase Transition Induces Distinct Dielectric and Nonlinear Optical Switching Response Behavior in Crown-Ether-Based Supramolecular Clathrate [J]. *Crystals*, 2019, 9(4): 184.
- [81]Gao Y F, Zhang Z X, Zhang T, et al. Regulated Molecular Rotor in Phase Transition Materials with Switchable Dielectric and SHG Effect [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(10), 3003-3012.
- [82]Xie Y F, Li T F, Chen W, et al. Bistable Optoelectronic Properties Originated from The Scissoring Motion of The TEMPO Skeleton in Supramolecular Radical Ferroelectrics [J]. *Inorg Chem*, 2023, 62(14): 5543-5552.
- [83]Tang Y Y, Xie Y, Zeng Y L, et al. Record Enhancement of Phase Transition Temperature Realized by H/F Substitution [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(36): 2003530.
- [84]Wang Z X, Zhang Y, Tang Y Y, et al. Fluoridation Achieved Antiperovskite Molecular Ferroelectric in $[(CH_3)_2(F-CH_2CH_2)NH]_3(CdCl_3)(CdCl_4)$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(10): 4372-4378.
- [85]Tian R, Xu Q, Lu C, et al. Spontaneous Polarization Switching and Piezoelectric Enhancement of PVDF through Strong Hydrogen Bonds Induced by Layered Double Hydroxides [J]. *Chem Commun*, 2017, 53(56): 7933-7936.
- [86]Chang K, Liu J, Lin H, et al. Discovery of Robust In-Plane Ferroelectricity in Atomic-Thick SnTe [J]. *Science*, 2016, 353(6296): 274-278.

- [87]Zhang H Y, Song X J, Chen X G, et al. Observation of Vortex Domains in a Two-Dimensional Lead Iodide Perovskite Ferroelectric [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(10): 4925-4931.
- [88]Lv H P, Li Y R, Song X J, et al. A Poling-Free Supramolecular Crown Ether Compound with Large Piezoelectricity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023,145:3187-3195.
- [89]Hu S Q, Li M Z, Chen Z H, et al. Switchable Coordination Bonds in 3D Cyanobridged Perovskite Ferroelastics: Achieving The Largest Leap of Symmetry Breaking and Enhanced Dielectric Switching Performance [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, 11(15): 4647-4653.
- [90]Hua X N, Liao W Q, Tang Y Y, et al. A Room-Temperature Hybrid Lead Iodide Perovskite Ferroelectric[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(38): 12296-12302.
- [91]Lin J H, Lou J R, Ye L K, et al. Halogen Engineering to Realize Regulable Multipolar Axes, Nonlinear Optical Response, and Piezoelectricity in Plastic Ferroelectrics[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(6): 2870-2876.
- [92]Su C, Zhang Z, Yao J, et al. Construction, Photoelectric Response and Phase Transition for New Hybrid Double Perovskites Showing Narrow Band Gaps [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(4): 107442.
- [93]Nagabhushana G P, Shivaramaiah R, Navrotsky A. Thermochemistry of Multiferroic Organic-Inorganic Hybrid Perovskites $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$ ($M = Mn, Co, Ni, \text{ and } Zn$) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(32): 10351-10356.
- [94]Gong Y Y, Zhang T, Li J, et al. Structural Optimization and Property Tunability by Halogen Regulation in Zero-Dimensional Zinc Halide Organic-Inorganic Hybrid Materials [J]. *Crystal Growth & Design*, 2022, 22(11): 6801-6808.
- [95]Cao Y J, Zhou L, He L, et al. Phase Transition and Band Gap Regulation by Halogen Substituents on The Organic Cation in Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Semiconductors [J]. *Chemistry–A European Journal*, 2020, 26(62): 14124-14129.
- [96]Li H H, Wang C F, Wu Y X, et al. Halogen Substitution Regulates the Phase Transitiontemperature and Band Gap of Semiconductor Compounds [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(11): 1697-1700.

- [97]Vujosevic D, Muller K, Roduner E. Ferroelectric of Pyridinium Perchlorate, A Molecular Level Point of View [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(17): 8598-605.
- [98]Li C, Lai J N, Wu D F, et al. Lead-free Scintillators Based on Pyridine Manganese Halide for X-ray Imaging. [J]. *Journal of Luminescence*, 2022, 250: 119130.
- [99]Jin J, Jin L, Su E B, Temperature-Induced Isosymmetric Reversible Structural Phase Transition in Catena-[Pyridinium tris(μ 2-bromo)-cadmium(II)] [J]. *Crystengcomm*, 2014, 16(39): 9284-9290.
- [100]Liu D X, Zhang W X, Chen X M. Phase Transitions in Three New Hybrid Crystals: (Me₃NR)₄[Ni(NCS)₆] (R=Ethyl, Propyl, and Butyl) [J]. *European Jouranl of Inorganic Chemistry*, 2023, 26(10): e202300004.
- [101]Peter R S, Michael J T, Joshua J M, et al. CrystalExplorer: A Program for Hirshfeld Surface Analysis, Visualization and Quantitative Analysis of Molecular Crystals [J]. *J Appl Crystallogr*, 2021, 54(3): 1006-1011.
- [102]Fu D W, Zhang W, Cai H Y, et al. Supramolecular Bola-Like Ferroelectric: 4-Methoxyanilinium Tetrafluoroborate-18-crown-6 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133, 12780–12786.
- [103]Clark D L, Keogh D W, Palmer P D, et al. Synthesis and Structure of The First Transtranium Crown Ether Inclusion Complex: [NpOz([18]crown-6)]ClO₄ [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37(1): 164-169.
- [104]Kryatova O P, Korendovych, I V, Rybak-Akimova E V. Complexes of Benzo-15-crown-5 with Protonated Primary Amines and Diamines [J]. *Tetrahedron*, 2004, 60(21): 4579-4588.
- [105]Cao Y J, Zhou L, Shi P P, et al. H/F Substituted Perovskite Compounds with Above-Room-Temperature Ferroelasticity: [(CH₃)₄P][Cd(SCN)₃] and [(CH₃)₃PCH₂F][Cd(SCN)₃] [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(58): 8418-8421.
- [106]Ai Y, Wu D J, Yang M J, et al. Highest-T_c Organic Enantiomeric Ferroelectrics Obtained by F/H Substitution [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(51): 7033-7036.
- [107]Xiong Y A, Sha T T, Pan Q, et al. A Nickel(II) Nitrite Based Molecular Perovskite Ferroelectric. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58 (26): 8857-8861.
- [108]Maczka M, Nowok A, Zareba J K, et al. Near-Infrared Phosphorescent Hybrid Organic-Inorganic Perovskite with High-Contrast Dielectric and Third-Order

- Nonlinear Optical Switching Functionalities [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(1): 1460-1471.
- [109] Xu W J, Romanyuk K, Zeng Y, et al. Statics and Dynamics of Ferroelectric Domains in Molecular Multiaxial Ferroelectric $(\text{Me}_3\text{NOH})_2[\text{KCo}(\text{CN})_6]$ [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(33): 10741-10748.
- [110] Moskwa M, Sobieszczyk P, Mikurenda J W, et al. Improper Ferroelastic Phase Transition in A Hydrogen-bonded Metallocyanide-Based $(\text{azetidinium})_2(\text{H}_3\text{O})[\text{Co}(\text{CN})_6]$ Framework [J]. *Chemical Communications*, 2023, 59(37): 5535-5538.

附 录

附录 1 化合物 1 在 293 K 时主要的键长和键角

键长[Å]		键角[°]	
Br1—Cu1	2.3680(6)	Br1—Cu1—Br2	131.201(15)
Br2—Cu1	2.3828(6)	Br1—Cu1—Br1 ⁱ	100.916(17)
		Br1 ⁱ —Cu1—Br2	98.915(15)
		Br2—Cu1—Br2 ⁱ	100.560(14)

对称操作码: (i) $-x, y, 3/2-z$

附录 2 化合物 1 在 360 K 时主要的键长和键角

键长[Å]		键角[°]	
Br1—Cu1	2.3563(133)	Br1—Cu1—Br2	100.821(565)
Br2—Cu1	2.3552(128)	Br1—Cu1—Br3	130.155(301)
Br3—Cu1	2.4360(126)	Br1—Cu1—Br4	98.305(285)
Br4—Cu1	2.3733(129)	Br2—Cu1—Br3	101.747(271)
		Br2—Cu1—Br4	130.743(299)
		Br3—Cu1—Br4	99.525(562)

附录 3 化合物 1 在 293 K 时氢键参数

D—H $\cdots$ A	D—H [Å]	H $\cdots$ A [Å]	D $\cdots$ A [Å]	D—H $\cdots$ [Å]
N1—H6 $\cdots$ Br2	0.860	2.691	3.417	142.97
N1—H6 $\cdots$ Br1 ⁱ	0.860	2.852	3.518	135.64
C4—H4 $\cdots$ Br1 ⁱⁱ	0.930	3.012	3.716	133.72
C1—H1 $\cdots$ Br1 ⁱ	0.930	3.069	3.639	121.21
C2—H2 $\cdots$ Br1 ⁱⁱⁱ	0.930	3.120	3.858	137.56

对称操作码: (i) $-x, y, 3/2-z$; (ii) $1/2-x, y-1/2, 2/3-z$; (iii) $-x, 1-y, 1-z$

附录 4 化合物 1 在 360 K 时氢键参数

D—H $\cdots$ A	D—H [Å]	H $\cdots$ A [Å]	D $\cdots$ A [Å]	D—H $\cdots$ [Å]
N1—H1B $\cdots$ Br3	0.860	2.412	3.247	163.88
C1—H1 $\cdots$ Br2	0.930	2.736	3.483	137.98
N1A—H1AA $\cdots$ Br4 ⁱ	0.860	2.745	3.444	139.49
N2A—H2AA $\cdots$ Br1 ⁱⁱ	0.860	2.881	3.699	159.42
C10—H10 $\cdots$ Br4 ⁱⁱⁱ	0.930	3.049	3.717	130.09
C9—H9 $\cdots$ Br1 ^{iv}	0.930	2.858	3.637	142.04
C7—H7 $\cdots$ Br1 ^v	0.930	2.955	3.678	135.73
C6—H6 $\cdots$ Br1 ⁱⁱ	0.930	2.895	3.694	144.79
C6—H6 $\cdots$ Br4 ⁱⁱ	0.930	2.997	3.756	139.84
C2A—H2A $\cdots$ Br3 ^{vi}	0.930	3.021	3.718	133.01
C4A—H4A $\cdots$ Br3 ⁱ	0.930	2.875	3.508	126.45
C4A—H4A $\cdots$ Br4 ⁱ	0.930	2.821	3.652	149.41

续附录 4 化合物 1 在 360 K 时氢键参数

D—H $\cdots$ A	D—H [$\text{\AA}$]	H $\cdots$ A [$\text{\AA}$]	D $\cdots$ A [$\text{\AA}$]	D—H $\cdots$ [$\text{\AA}$]
C5A—H5A $\cdots$ Br3 ⁱ	0.930	2.976	3.558	122.07
C10A—H10A $\cdots$ Br4 ⁱ	0.930	2.876	3.716	152.36
C9A—H9A $\cdots$ Br1 ⁱⁱ	0.930	2.784	3.617	149.60
C7A—H7A $\cdots$ Br1 ^v	0.930	2.617	3.434	147.01
C7A—H7A $\cdots$ Br4 ^v	0.930	2.783	3.451	129.60
C6A—H6A $\cdots$ Br4 ⁱⁱ	0.930	2.986	3.741	139.33
C2—H2B $\cdots$ Br3 ^{vi}	0.930	2.912	3.703	143.67
C5—H5 $\cdots$ Br2 ^{vii}	0.930	2.940	3.643	133.47

对称操作码: (i) $x+1, y, z$; (ii) $x+1, 2-y, z-1/2$; (iii) $x+1/2, 3/2-y, z-1/2$; (iv) $x+1/2, y-1/2, z-1$; (v) $x+1, y, z-1$; (vi) $x, 2-y, z-1/2$; (vii) $x+1/2, y-1/2, z$

附录 5 化合物 5 在 293 K 时主要的键长和键角

键长 [$\text{\AA}$]		键角 [$^\circ$]	
Br1—Cd1	2.8298(5)	Br1—Cd1—Br2	84.589(19)
Br2—Cd1	2.7650(8)	Br1—Cd1—Br3	83.246(18)
Br3—Cd1	2.7542(6)	Br2—Cd1—Br3	84.428(19)
		Br1—Cd1—Br1 ⁱ	180.000
		Br1—Cd1—Br2 ⁱ	95.411(19)
		Br1—Cd1—Br3 ⁱ	96.754(18)
		Br2—Cd1—Br2 ⁱ	179.991
		Br2—Cd1—Br3 ⁱ	95.572(19)

对称操作码: (i) $1-x, 1-y, -z$

附录 6 化合物 5 在 400 K 时主要的键长和键角

键长 [$\text{\AA}$]		键角 [$^\circ$]	
Br1—Cd1	2.8298(5)	Br1—Cd1—Br2	97.036(42)
Br2—Cd1	2.7650(8)	Br1—Cd1—Br3	94.631(43)
Br3—Cd1	2.7542(6)	Br2—Cd1—Br3	83.294(39)
		Br1—Cd1—Br1 ⁱ	179.983(46)
		Br1—Cd1—Br2 ⁱ	82.964(39)
		Br1—Cd1—Br3 ⁱ	85.369(39)
		Br2—Cd1—Br2 ⁱ	180.000
		Br2—Cd1—Br3 ⁱ	96.706(42)

对称操作码: (i) $1-x, 1-y, 1-z$

附录 7 化合物 5 在 293 K 时氢键参数

D—H $\cdots$ A	D—H [$\text{\AA}$]	H $\cdots$ A [$\text{\AA}$]	D $\cdots$ A [$\text{\AA}$]	D—H $\cdots$ [$\text{\AA}$]
C4—H4 $\cdots$ Br3 ⁱ	0.930	2.866	3.768	164.01
C5—H5 $\cdots$ Br2 ⁱⁱ	0.930	2.928	3.678	138.69
C5—H5 $\cdots$ F1 ⁱⁱⁱ	0.930	2.560	3.309	137.84
N1—H1A $\cdots$ Br1 ^{iv}	0.860	2.854	3.520	135.51
C3—H3 $\cdots$ Br3 ^v	0.930	3.035	3.833	144.97

对称操作码: (i) x+1, y+1, z-1; (ii) x+1, y+1, z; (iii) x+1, y, z; (iv) -x+1, y+2, -z; (v) x, y+1, z-1

附录 8 化合物 5 在 400 K 时氢键参数

D—H $\cdots$ A	D—H [$\text{\AA}$]	H $\cdots$ A [$\text{\AA}$]	D $\cdots$ A [$\text{\AA}$]	D—H $\cdots$ [$\text{\AA}$]
C3—H3 $\cdots$ Br1	0.930	2.841	3.586	137.95
N1—H1A $\cdots$ Br2 ⁱ	0.860	2.804	3.646	166.63
C5—H5 $\cdots$ Br3 ⁱⁱ	0.930	2.955	3.623	130.01

对称操作码: (i) -x+1, -y, -z+2; (ii) -x, -y, -z+1

攻读学位期间取得的学术成果

1. 刘梦龙,石萍萍.吡啶类冠醚主客体包合物的结构与介电性研究.安徽师范大学(自然科学版).(已录用).

致 谢

时光易逝，转眼间三年充实而又美好的研究生生活即将画上句号，十分幸运的是在这三年可以结识那么多陪我成长，可敬可爱的人们。

本毕业论文在石萍萍导师的悉心指导和严格要求下已完成，从课题选题到具体的写作过程，论文的初稿和定稿无不凝聚着她的心血和汗水。在这次论文的写作中，石萍萍导师为我带来了各种专业知识上的指导和一些宝贵的修改意见，她一丝不苟的作风，严谨求实的态度使我受益匪浅，没有这样的帮助、关怀和熏陶，我不会这么顺利地完成毕业论文。在此向我的导师表示深深地感谢和崇高的敬意！

在临近毕业之际，我还要借此机会向在这三年中给予我诸多教诲和帮忙的各位老师表示由衷的谢意，特别是刘军超老师花费大量时间帮助我测试和解析晶体结构。同时，在论文写作的过程中，我还参考了相关的书籍和文献，在这里一并向有关的作者表示谢意。

除此之外，我的家人、朋友和室友也给了我很大的帮助，他们的关爱和无私帮忙使我克服重重困难，顺利完成学业任务。最后，感谢师妹林映雅淑和赵燕君，师弟郝翔和朱文涛，他们给予我许多实验上的帮助，在完成毕业论文的这段时间里，他们给了我很多启发，也提出了很多的宝贵意见。

我愿在未来的研究和工作过程中，以更加丰富的成果来答谢关心、帮忙和支持过我的老师、朋友和家人。