

基于金属氧簇和铜-四氮唑配合物构建的空旷骨架：合成、结构及性能

李新雄 程琳 方伟慧 杨国昱*

(中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室 福州 350002)

摘要 在水热条件下,通过 $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5-(2-吡啶基)-四唑与不同的金属氧簇阴离子反应,合成了 3 个基于金属氧簇与铜-四氮唑构建的空旷骨架: $\text{Cu}_4(2\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_7\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{Cu}_5(2\text{-ptz})_6(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{Cu}_9(\mu\text{-O})_6(2\text{-ptz})_6(\text{H}_2\text{O})_9(\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**) (2-ptz=5-(2-吡啶基)-四唑),并通过元素分析、红外光谱、热失重曲线、紫外-可见光谱、粉末衍射和单晶 X 射线衍射等手段进行了表征。结构分析表明:它们均为三维结构。化合物 **1** 是由分立的 Z 字形的 Cu-(2-ptz)配合物单元与 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 簇阴离子连接而成;化合物 **2** 是由二维的 Cu-(2-ptz)网络与 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 簇单元桥连形成的;化合物 **3** 则是一个不常见的基于一维 Cu-(2-ptz)链与 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 簇单元构建的。磁性研究结果表明:化合物 **1** 和 **2** 表现出反铁磁性,而化合物 **3** 表现出不常见的亚铁磁性。

关键词 金属氧簇;空旷骨架;有机-无机杂化材料;水热合成;磁性能

A Series of Open-Frameworks Constructed From Polyoxoanion Clusters and Copper-tetrazolate Complexes: Synthesis, Structure and Properties

Li, Xinxiong Cheng, Lin Fang, Weihui Yang, Guoyu*

(State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian 350002)

Abstract Polyoxometalates (POMs) are discrete metal-oxygen clusters with different shapes, sizes, and compositions, which provides a variety of structural building units (SBUs) for making novel and robust POM-based cluster-organic frameworks. Therefore, the combination of POM clusters and metal-organic frameworks will open up a new avenue for the creation of a variety of novel functional materials. Recent years, the hydrothermal technique proved to be a particularly powerful synthetic means of making crystals of numerous organic-inorganic hybrids. In this paper, three organic-inorganic hybrid open-frameworks constructed from different types of polyoxoanion cluster units and Cu-(2-ptz) (2-ptz=5-(2-pyridyl)-tetrazole) complexes, $\text{Cu}_4(2\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_7\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{Cu}_5(2\text{-ptz})_6(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{Cu}_9(\mu\text{-O})_6(2\text{-ptz})_6(\text{H}_2\text{O})_9(\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**) have been hydrothermally made and structurally characterized by elemental analyses, infrared spectrum (IR) spectroscopy, thermogravimetric (TG) analyses, ultraviolet-visible diffuse reflectance spectrum (UV-DSR), powder X-ray diffractions (PXRD), and single-crystal X-ray structural analyses, respectively. Structure analyses reveal that compounds **1**~**3** are three-dimensional (3-D) frameworks. The structure of **1** is built up of the isolated zigzag Cu-(2-ptz) complex segments and $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ clusters; **2** is constructed from the 2-D Cu-(2-ptz) networks and $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ cluster pillars; while **3** is made of the linear Cu-(2-ptz) chains and $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ clusters. Magnetic measurements indicated that compounds **1** and **2** exhibit antiferromagnetic interactions between Cu ions, while compound **3** display ferrimagnetic coupling behavior. UV-DSR spectra indicate that compounds **1**~**3** are potential semiconductor materials. The successful syntheses of compounds **1**~**3** not only testify that the shapes and the number of negative charges of POM anions have an important influence on the self-assembly of organic-inorganic hybrid POM-based materials, but also may open up possibilities for the design and construction of new POM-based frameworks with particular functions in the near future.

Keywords polyoxometalate; organic-inorganic hybrid; hydrothermal synthesis; copper; property

1 引言

空旷骨架材料,因其结构的多样性及在磁性、电导、气体分离、催化、医药、光化学、功能材料等领域具有广泛的应用前景,因而受到广泛关注^[1~5]。金属氧簇具有纳米尺寸及独特的物理化学性质,是构建新型空旷骨

架材料的建筑单元。至今,国内外许多研究组一直致力于发展相应合成策略来设计和组装簇空旷骨架(cluster open frameworks)。在水热条件下,系列具有一维链、二维层及三维骨架结构的化合物相继报道^[7~10]。在诸多合成策略中,金属氧簇单元与丰富多样的过渡金属配合物的组装是合成空旷骨架材料的最有效和常用的一种策

* E-mail: ygy@fjirsm.ac.cn; Tel.: 0591-83710051; Fax: 0591-83710051

Received September 24, 2012; published January 11, 2013.

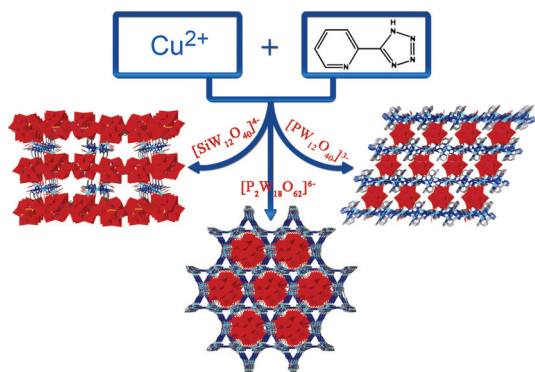
Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 91122028, 21221001) and the 973 Program (No. 2011CB932504).

项目受国家自然科学基金(Nos. 91122028, 21221001)及 973 计划(No. 2011CB932504)资助。

略. 通过该方法得到的簇空骨架不但具有新颖的结构连接模式, 还能表现出相应的物理和化学性质, 有望得到一类新型的功能材料.

在众多的多齿配体当中, 刚性的 5-(2-吡啶基)-四唑(2-ptz)是令我们感兴趣的配体. 这是因为此类配体具有 5 个潜在的配位点(1 个吡啶氮原子和 4 个唑氮原子), 其灵活的配位模式有利于形成新颖的构筑模块. 吡啶氮原子和一个相邻的唑氮原子可以与金属离子螯合配位, 其它的唑氮原子则可以与周围的其它金属离子配位桥连. 上述配位模式在 $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-ptz})_2\text{Cl}_2]$ ^[8], $[\text{Cu}(2\text{-ptz})_2]$ ^[9], $[\text{Zn}_2(2\text{-ptz})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ^[10] 及 $[\text{Fe}(2\text{-ptz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^[11] 等化合物中均可观察到. 值得注意的是, 我们的研究兴趣不是探索新的 2-ptz 的过渡金属配合物, 而是把 2-ptz 的过渡金属配合物作为一种构筑单元, 将其灵活的配位和多样的连接模式与无机金属氧簇单元结合起来, 期望得到同时具备多种性质的新型簇空骨架功能材料. 目前, 基于 2-ptz 配体与金属氧簇单元构建的簇空骨架已有一些报道, 如采用 2-ptz 与 Mn^{2+} 及钼氧簇结合, 合成了一系列新型杂化材料, 研究了相关化合物的磁性^[12]; 利用 2-ptz, Cu^{2+} 和 Keggin 型金属氧簇组装得到了 1-至 3-D 化合物并研究了其氧化还原性质^[13]; 此外, 还将 2-ptz 的银配合物修饰到金属氧簇表面, 研究了其荧光性质^[14]. 上述化合物主要以 2-ptz、过渡金属离子及一种金属氧簇单元在不同反应条件合成的. 由于金属氧簇单元的电荷对产物结构是有影响的, 因此, 我们通过 2-ptz 配体、 Cu^{2+} 与具有不同电荷的金属氧簇单元在相同反应条件下组装, 不仅获得三个结构新颖的化合物 (Scheme 1), 而且证明了金属氧簇单元的电荷对产物结构的影响. 3 个化合物如下: $\text{Cu}_4(2\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_7\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{Cu}_5(2\text{-ptz})_6(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{Cu}_9(\mu\text{-O})_6(2\text{-ptz})_6(\text{H}_2\text{O})_9(\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**).



图式 1 化合物的合成路线

Scheme 1 The formation scheme of the title compounds

2 结果与讨论

2.1 合成讨论

化合物 **1**~**3** 是在相同的水热条件下, 通过不同的金属氧簇为前驱体来合成的. 平行实验结果表明: 起始

反应物浓度、体系 pH 值及反应温度等因素对产物的晶化是有影响的. 化合物 **1**~**3** 的晶化过程对反应体系的 pH 值很敏感, 最佳的晶化 pH 值为 1.7~2.1. 如果反应体系 pH 值超过这个范围, 则得不到晶体. 温度是影响化合物 **1**~**3** 生成的另外一个重要因素. 如果反应体系的温度(140 °C)降低 20 °C, 只得到蓝色粉末, 如果提高反应温度到 160 °C 以上, 则产物产率较低. 价键计算结果^[15]表明, 化合物 **1**~**3** 中钨的氧化态是 +6, 铜的氧化态是 +2.

2.2 化合物 $\text{Cu}_4(2\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_7\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) 的结构

X 射线单晶衍射分析表明: 化合物 **1** 属于正交晶系 *Pbca* 空间群, 具有三维骨架结构. 其非对称单元含有 1 个 Keggin 型 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 簇阴离子、4 个 Cu^{2+} 、2 个 2-ptz 配体、7 个配位水以及 4 个晶格水 (Figure 1a). 其中 4 个晶体学独立的 Cu^{2+} 呈现出两种配位模式. 五配位的 Cu(1) 离子是四方锥构型 $\text{Cu}(1)\text{N}_4\text{O}$, 与 2 个 2-ptz 配体上的 4 个氮原子 ($\text{Cu}-\text{N}$: 1.976(13)~2.045(15) Å) 和 1 个 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 簇单元上的端氧配位 ($\text{Cu}-\text{O}$: 2.285(11) Å). Cu(2) 离子是六配位的八面体构型 $\text{Cu}(2)\text{N}_3\text{O}_3$, 分别与 2 个 2-ptz 配体上的 3 个氮原子 [$\text{Cu}-\text{N}$: 1.963(14)~2.036(16) Å] 和 3 个配位水 [$\text{Cu}-\text{O}$: 1.935(14)~2.629(7) Å] 结合. Cu(3), Cu(4) 离子的配位构型与 Cu(2) 是一样的, 都是六配位的八面体构型 $\text{Cu}(3)\text{N}_3\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}(4)\text{N}_3\text{O}_3$ [$\text{Cu}-\text{N}$: 1.968(15)~2.020(15) Å]. 不同之处在于 Cu(3) N_3O_3 和 Cu(4) N_3O_3 八面体中的 3 个氧原子有 2 个来自于配位水, 1 个来自于 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 簇 [$\text{Cu}-\text{O}$: 1.985(13)~2.251(14) Å]. 化合物 **1** 的三维骨架由 Z 字型的八核单元 [$\text{Cu}_8(2\text{-ptz})_8(\mu\text{-O})_6(\text{H}_2\text{O})_{14}$]⁴⁺ (Figure 1b) 通过 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 簇单元连接而成的 (Figure 1c). [$\text{Cu}_8(2\text{-ptz})_8(\mu\text{-O})_6(\text{H}_2\text{O})_{14}$]⁴⁺ 八核单元是由 8 个 Cu^{2+} 与 8 个 2-ptz 配体及 14 个配位水组成. 每个八核单元通过 6 个 $\mu\text{-O}$ 桥连原子形成 $\text{Cu}-\text{O}-\text{W}$ 键后连接周围的 6 个 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 簇单元. 每个 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 簇单元则通过 3 个 $\text{W}-\text{O}-\text{Cu}$ 键连接周围的三个八核单元, 进而形成沿 *a* 轴方向具有一维孔道的三维骨架, 其孔道尺寸为 4.5×5.0 Å (Figure 1d). 从拓扑学的角度来看, 每个八核单元和每个 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 簇单元可看做 6-和 3-连接的结点, 因此, 化合物 **1** 的三维骨架属于 (3,6)-连接的黄铁矿拓扑 (Figure 1e), 其拓扑符号是 $\{6^{12}\cdot 8^3\}\{6^3\}_2$.

2.3 化合物 $\text{Cu}_5(2\text{-ptz})_6(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**) 的结构

化合物 **2** 属于三斜晶系 *P-1* 空间群, 其非对称单元中含有 0.5 个 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 簇单元、2.5 个 Cu^{2+} 离子、3 个 2-ptz 配体、2 个配位水、0.5 个羟基^[16~18] 和 1.5 个晶格水 (Figure 2a). 结构中的 Cu^{2+} 离子呈现出三种配位构型: Cu(1) 离子为六配位八面体构型 $\text{Cu}(1)\text{N}_4\text{O}_2$, Cu(2) 离子为

五配位的四方锥构型 $\text{Cu}(2)\text{N}_4\text{O}$, $\text{Cu}(3)$ 离子为四配位的正方形构型 $\text{Cu}(3)\text{N}_4$. 在 $\text{Cu}(1)\text{N}_4\text{O}_2$ 八面体中, 4 个氮原子来自于 3 个 2-ptz 配体($\text{Cu}-\text{N}$: 1.946(17)~2.020(15) Å), 另外 2 个氧原子分别来自于 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 簇单元和配位水 [$\text{Cu}-\text{O}$: 2.451(19)~2.605(16) Å]. 在 $\text{Cu}(2)\text{N}_4\text{O}$ 四方锥中, 4 个氮原子来自于 2 个 2-ptz 配体 [$\text{Cu}-\text{N}$: 2.000(17)~2.356(15) Å], 氧原子则为配位水 [$\text{Cu}-\text{O}$: 2.200(12) Å]. 在 $\text{Cu}(3)\text{N}_4$ 正方形中, 四个氮原子来自 2 个 2-ptz 配体, 以整合的形式与 $\text{Cu}(3)$ 离子配位. 在结构中, 为了电荷平衡, 将与 $\text{Cu}(1)$ 和 $\text{Cu}(2)$ 配位的 2 个端水

分子中的 1 个处理成了羟基, 这种情况在其它配合物中已见报道^[19,20]. 借助于 2-ptz 配体的整合和桥连作用, $\text{Cu}(1)$, $\text{Cu}(2)$ 离子与配体结合形成了一维链(Figure 2b), 进一步被四边形的 $\text{Cu}(3)(2\text{-ptz})$ 单元对角连接, 形成二维网络(Figure 2c). 有意思的是: 在 c 轴方向, 层与层间以 A-A-A-方式堆垛, 层间的 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 簇作为柱撑单元提供两个端氧与上下层中的 $\text{Cu}(1)$ 离子配位, 形成三维层柱杂化骨架(Figure 2d). 目前, 通过无机簇单元将配聚物层连接起来的化合物尚不多见.

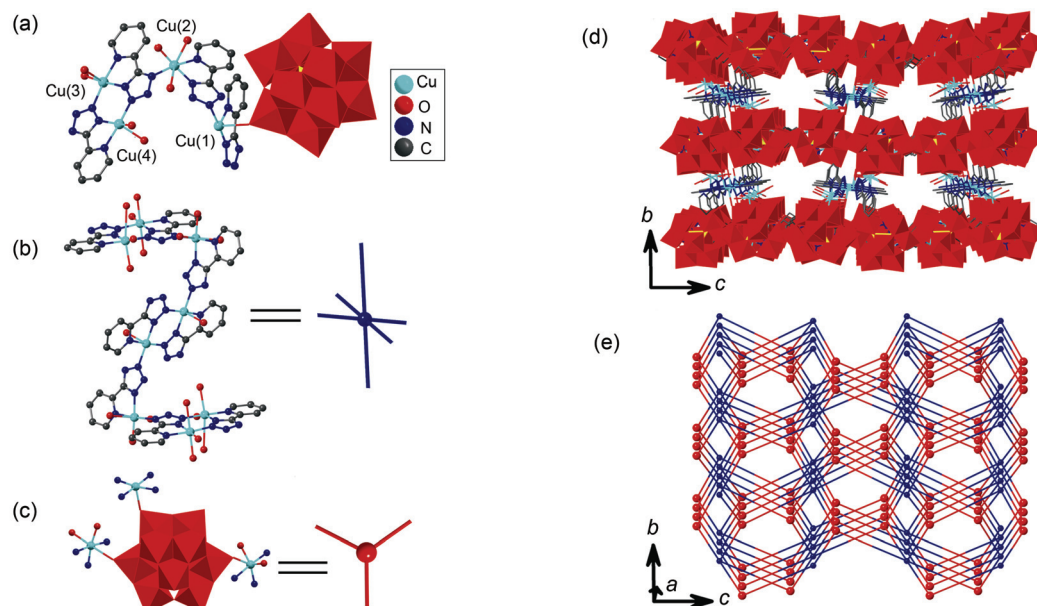


图 1 (a) 化合物 1 的非对称单元, 为了清楚起见, 省略了所有氢原子和晶格水分子; (b) Cu^{2+} 和 2-Ptz 配体形成的片段; (c) $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 的配位环境; (d) 化合物 1 的三维晶体结构; (e) 化合物 1 沿 a 轴方向的三维拓扑, 其中红色节点代表 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, 蓝色节点代表 $[\text{Cu}_8(2\text{-Ptz})_8(\mu\text{-O})_6(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{4-}$ 片段
Figure 1 (a) View of the asymmetric unit of 1. All hydrogen atoms and lattice water molecules are omitted for clarity; (b) View of the segment of Cu^{2+} and 2-Ptz complexes; (c) View of the coordination environment of $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$; (d) View of the 3-D crystal structure of 1; (e) The 3-D topological net of 1 along the a -axis. $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ nodes: red; $[\text{Cu}_8(2\text{-Ptz})_8(\mu\text{-O})_6(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{4-}$ segment: blue.

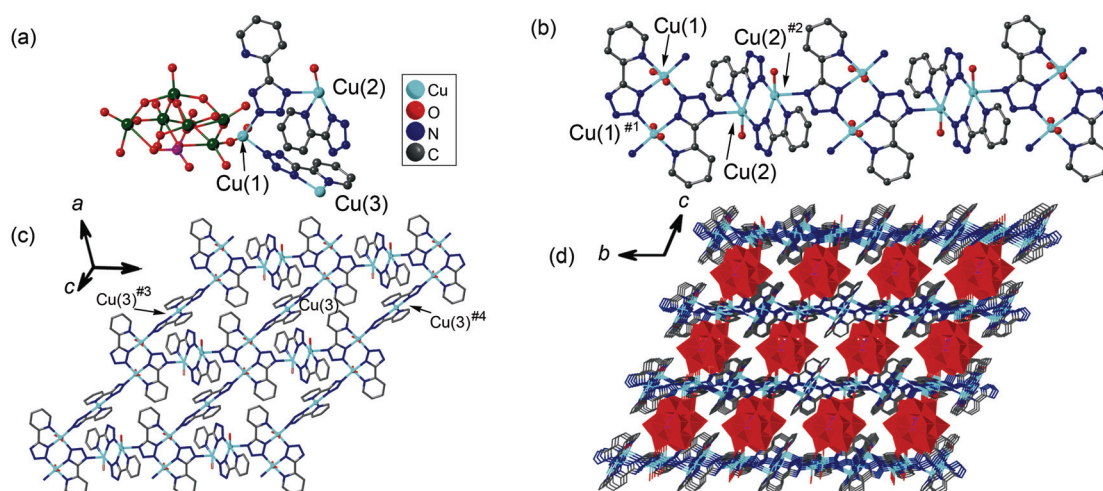


图 2 (a) 化合物 2 的非对称单元, 为了清楚起见, 省略了所有氢原子、羟基和晶格水分子; (b) 化合物 2 中的一维链状结构; (c) 化合物 2 中的二维层状结构; (d) 化合物 2 沿 a 轴方向的三维结构, WO_6 : 红色, PO_4 : 紫色. 对称码: #1: $(-x, -y, 1-z)$, #2: $(-x, 1-y, 1-z)$, #3: $(x, -1+y, z)$, #4: $(x, 1+y, z)$

Figure 2 (a) View of the asymmetric unit of 2. All hydrogen atoms, hydroxyl group and lattice water molecules are omitted for clarity. (b) View of the 1-D chain structure in 2. View of the 2-D layer structure in 2. (c) View of the 3-D crystal structure of 2 along the a -axis. WO_6 : red, PO_4 : purple. Symmetry code: #1: $(-x, -y, 1-z)$, #2: $(-x, 1-y, 1-z)$, #3: $(x, -1+y, z)$, #4: $(x, 1+y, z)$.

2.4 化合物 $[\text{Cu}_9(\mu\text{-O})_6(2\text{-ptz})_6(\text{H}_2\text{O})_9(\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**)的结构

化合物 **3** 是非心的 $R3c$ 空间群, 其非对称单元中含有 $1/3$ 个 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 簇单元、3 个 Cu^{2+} 离子、2 个 2-ptz 配体、2 个 $\mu\text{-O}$ 原子、3 个配位水分子以及 1 个晶格水 (Figure 3a). 与化合物 **1** 和 **2** 不同的是: 化合物 **3** 的三维骨架 (Figure 3c) 是由一维配聚物链 (Figure 3b) 堆积形成六方孔道, 而 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 簇单元通过其六个端氧原子与周边链上的六个铜离子连接, 进而嵌入在六方孔道中. 结构中 Cu^{2+} 离子的配位模式有两种: $\text{Cu}(1)$ 和 $\text{Cu}(3)$ 离子是六配位的八面体构型 CuN_3O_3 , 6 个配位原子包括 2 个 2-ptz 配体的 3 个氮原子 ($\text{Cu}-\text{N}$: 1.980(19)~2.052(2) Å)、1 个 $\mu\text{-O}$ 原子、1 个 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 簇单元上的端氧原子和一个配位水分子 [$\text{Cu}-\text{O}$: 1.892(1)~2.172(1) Å]. $\text{Cu}(2)$ 离子是五配位的四方锥构型 CuN_2O_3 , 与来自 2 个 2-ptz 配体的 2 个氮原子 [$\text{Cu}-\text{N}$: 2.072(19)~2.073(19) Å]、2 个二桥氧和 1 个配位水分子 [$\text{Cu}-\text{O}$: 1.892(1)~2.172(1) Å]. 在化合物 **3** 的结构中, 一维线型配聚物链是由铜离子和 2-ptz 配体通过二齿螯合和单齿桥连的配位模式构建的 (Figure 3b). 这种一维链沿三个不同的方向延伸并堆积, 形成了具有三重对称性的六方孔道 (Figure 3d)^[21~23]. 其中, 六方孔道的孔径达到 13.5 Å (Figure 3e). 有趣的是: $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 簇单元的 6 个端氧通过 6 个 $\text{Cu}-\text{O}-\text{W}$ 键与周边 6 条链上的铜原子键连并嵌入六方孔道. 这样, 通过 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 簇单元的连接作用, 将互不

相连的六条一维链连接成三维骨架 (Figure 3e).

2.5 磁性测试

化合物 **1**~**3** 的摩尔磁化率是在外磁场为 1000 Oe、温度为 2~300 K 的范围内测试的. 化合物 **1** 和 **2** 的摩尔磁化率 (χ_m)、摩尔磁化率与温度乘积 ($\chi_m T$) 对温度的变化曲线如 Figure 4 所示. 在室温时, 化合物 **1** 和 **2** 的 $\chi_m T$ 值分别为 1.57 $\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 2.07 $\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 略高于化合物 **1** 和 **2** 结构中 4 个和 5 个不发生耦合作用的顺磁性 Cu^{2+} ($S=1/2$, $g=2$) 离子的理论 $\chi_m T$ 值 1.5 和 1.875 $\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. 随着温度的下降, 化合物 **1** 和 **2** 的 $\chi_m T$ 值逐渐减小, 在 2 K 时分别达到 0.06 和 0.04 $\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. 这种磁行为表明化合物 **1** 和 **2** 结构中的 Cu^{2+} 离子之间存在着反铁磁相互作用. 它们的摩尔磁化率倒数 (χ_m^{-1}) 对温度的变化曲线分别在 17 和 21 K 以上遵守居里-外斯定律 (Figure S1), 其外斯常数分别是 -47.13 和 -62.28 K, 居里常数分别是 1.83 和 2.48 $\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 进一步验证了化合物 **1** 和 **2** 结构中存在反铁磁性相互作用. 外斯常数为大的负值, 说明结构存在着强的反铁磁耦合作用. 化合物 **1** 和 **2** 在不同磁场强度下的变温磁化率温度测量表明 $\chi_m T$ 值没有显示出明显的磁场依赖性 (Figure S2, 3). 结构分析发现: 在化合物 **1** 和 **2** 结构中 Cu^{2+} 之间的耦合作用主要是通过 -N-N-, -N-N-N- 和 -N-C-N- 桥传递的. 文献表明: -N-N-/-N-N-N- 桥在 Cu^{2+} 之间通常传递反铁磁耦合作用, 如 $[(\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_7\text{O}_2)_3\text{Cu}_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_5 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ ^[24]. 此外, -N-C-N- 桥从实验和理论上

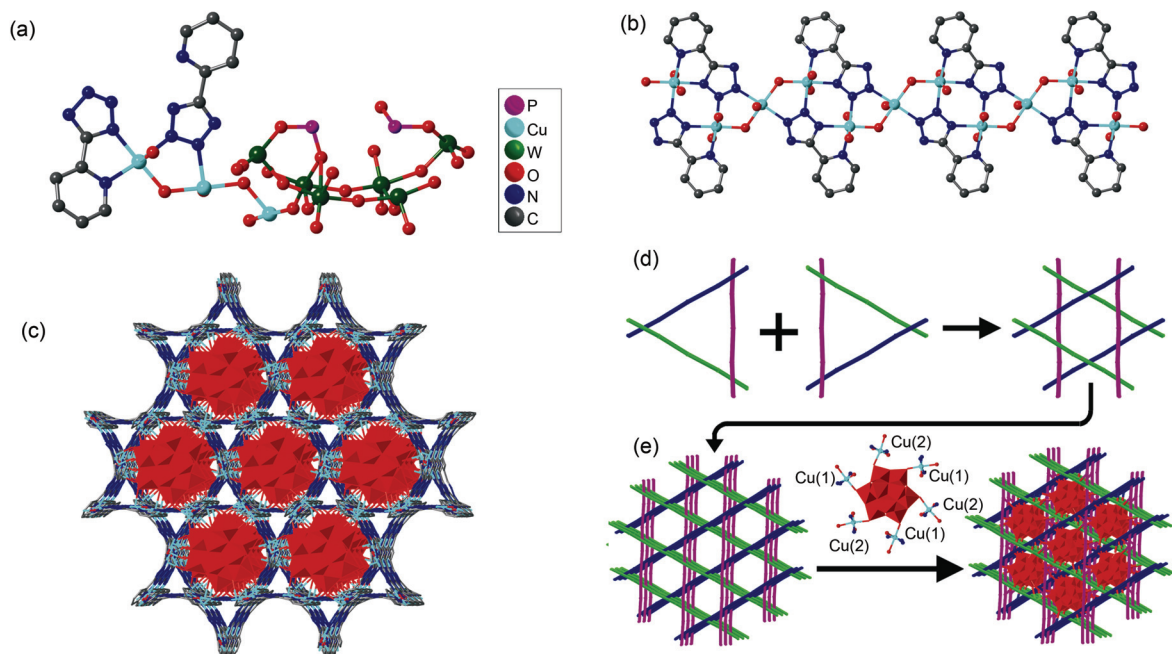


图 3 (a) 化合物 **3** 的非对称单元; (b) 化合物 **3** 中 Cu^{2+} 与 2-Ptz 配体形成的一维链状结构; (c) 化合物 **3** 沿 c 轴方向的三维结构图; (d) 基于一维线性铜配聚物链堆积形成的三重带状结构构筑的双层网络; (e) 化合物 **3** 中基于一维链堆积的一维孔道, 其中 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 簇填充在孔道中

Figure 3 (a) View of the asymmetric unit of **3**; (b) View of the 1-D Cu-based linear chain in **3**; (c) View of the 3-D structure of **3** along the c -axis; (d) Double network of threefold braids formed by the packing of the 1-D Cu-based linear chains in different directions; (e) View of the stacking of the linear chains to generate 1-D channels in **3**, in which the $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ clusters are filled

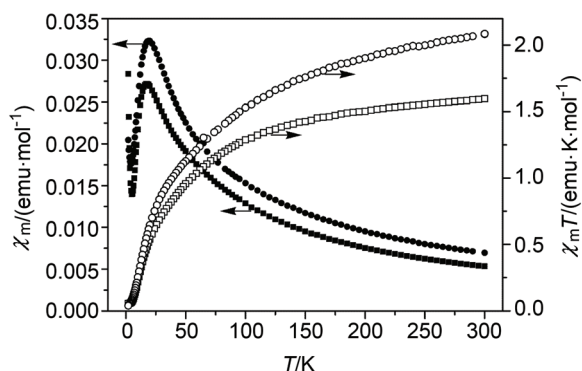


图4 化合物1和2的摩尔磁化率与温度的乘积随温度的变化曲线(1: □, 2: ○)及摩尔磁化率随温度的变化曲线(1: ■, 2: ●)

Figure 4 The temperature dependence of the molar magnetic susceptibility with temperature $\chi_m T$ (□ for 1 and ○ for 2) and the temperature dependence of the molar magnetic susceptibility χ_m (■ for 1 and ● for 2) from 2 to 300 K

都已被证明是传递反铁磁相互作用的有效途径^[25,26]。因此, 化合物1和2表现出反铁磁性是合理的。

与化合物1和2不同, 化合物3表现出亚铁磁性行为。其摩尔磁化率与温度乘积($\chi_m T$)对温度的变化曲线如图5所示。在300 K时, 化合物3的 $\chi_m T$ 值为2.20 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, 远小于结构中9个不发生耦合作用的 Cu^{2+} ($S=1/2$, $g=2.00$) 的理论 $\chi_m T$ 值3.375 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。随着温度的下降, $\chi_m T$ 值开始逐渐减小, 在75 K左右时达到最小值1.52 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。之后 $\chi_m T$ 值逐渐增加, 并在20 K以下突然迅速增大, 在2 K时达到4.17 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这种磁行为是亚铁磁性化合物的典型特征。此外, 化合物3的摩尔磁化率的倒数(χ_m^{-1})对温度的变化曲线在180 K以上符合居里-外斯定律, 其居里常数和外斯常数分别是4.04 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和-256.32 K。在2 K时, 化合物3的等温变场测试显示其磁化强度随着磁场的增强快速增加(Figure S4), 并在50 kOe时趋于饱和, 达到3.27 nB, 接近于3个 Cu^{2+} 的自旋平行排列时所对应的理论值, 支持化合物3中存在亚铁磁耦合作用。在1.6 K附近没有观察到磁滞回线, 表明化合物3是一个软性亚铁磁体^[27]。在不同磁场强度下的变温磁化率测试结果(Figure S5)表明化合物3的 $\chi_m T$ 值没有明显的磁场依赖性。据文献报道: 对于同金属体系, 亚铁磁行为通常会出现在含奇数个金属离子相互耦合的体系中^[28]。因此, 化合物3的亚铁磁性行为主要与其结构中存在的三核铜簇 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 有关。

2.6 红外、紫外、热重、粉末XRD表征

在1200~400 cm^{-1} 之间, 化合物1~3的红外光谱分别在968, 916, 879, 805~534 cm^{-1} ; 1033, 979, 892, 815~508 cm^{-1} ; 1092, 956, 911, 798~530 cm^{-1} 出现了饱和金属氧簇阴离子骨架的四个特征振动吸收带, 它们分别归属于 $\nu(\text{Si/P-O}_a)$, $\nu(\text{W-O}_i)$, $\nu(\text{W-O}_b)$, $\nu(\text{W-O}_c)$ 键的伸缩振动。红外光谱中3000~3600 cm^{-1} 的宽带吸收

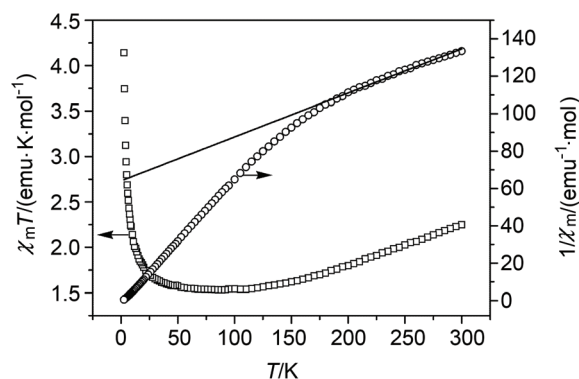


图5 化合物3在1000 Oe, 2~300 K范围内的摩尔磁化率与温度的乘积随温度的变化曲线(□)及摩尔磁化率的倒数随温度的变化曲线(○). 红色实线说明在300到205 K范围内摩尔磁化率的倒数与温度的关系符合居里-外斯定律

Figure 5 The temperature dependence of the molar magnetic susceptibility with temperature $\chi_m T$ (□) and the reciprocal of the molar magnetic susceptibility χ_m^{-1} (○) for 3 at $H=1000$ Oe from 2 to 300 K. The red solid line is the best-fit according to the Curie-Weiss law from 300 to 205 K

对应于结构中O—H, N—H, C—H的伸缩振动; 在1200~1700 cm^{-1} 范围内的吸收峰则归属于有机配体中N—H, C—H以及水分子中O—H键的弯曲振动(Figure S6~S8)。

化合物1~3的紫外漫反射光谱(Figure S9~S11)是在200~800 nm范围内测得的。在各个谱图中, 位于650 nm附近的宽带吸收, 对应于结构中配位聚合物骨架向金属氧簇阴离子的强电荷迁移。此外, 通过Kubelka-Munk函数 $\alpha/S=(1-R)2/2R$ (α 为吸收因子, S 为散射因子, R 为反射系数)将漫反射光谱转化为光学吸收谱, 得到了各个化合物的光学带隙分别3.03, 2.63, 2.77 eV, 说明这几个化合物都是半导体。

化合物1~3的热失重曲线(Figure S12)是在空气氛下, 30~800 $^{\circ}\text{C}$ 范围内以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率测定的。该曲线表明: 这些化合物大致都有三步失重过程, 对应于这些化合物中结晶水、配位水和有机配体的失去。

化合物1~3的粉末衍射花纹(Figure S13~S15)表明: 实验测得的与通过单晶X射线衍射数据拟合的谱图吻合的比较好, 说明这些化合物均为纯相。

3 结论

本文采用 Cu^{2+} , 2-ptz配体结合不同类型的金属氧簇单元, 在水热条件下成功合成了三个结构新颖的簇空骨架并对其进行了表征。X射线单晶结构分析表明: 三者均具有三维结构。磁性表征发现: 化合物1和2呈现反铁磁性, 而化合物3则呈现出不常见的亚铁磁性。化合物1~3的成功合成说明: 具有不同电荷的金属氧簇阴离子对配位聚合物骨架有着重要影响。该系列化合物不仅丰富和发展了簇空骨架结构类型, 而且为簇空骨架的设计与合成提供了借鉴。相关工作正在进行中。

4 实验部分

4.1 化合物 $\text{Cu}_4(2\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_7\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) 的合成

将反应物 $\text{CuCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.200 g, 1.176 mmol), 2-ptz (0.050 g, 0.340 mmol) 和 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (0.234 g, 0.070 mmol) 依次加入到 10 mL 蒸馏水中, 充分搅拌 2 h 后封入 30 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中(反应前 $\text{pH}=1.78$), 于 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 3 d, 之后自然冷却至室温(反应后 $\text{pH}=1.93$). 经过滤、蒸馏水洗涤及干燥后, 得到蓝色块状晶体. 产率约为 82%(按 w 计算). $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{Cu}_4\text{N}_{20}\text{O}_{51}\text{SiW}_{12}$: 元素分析计算值 C 7.37, H 0.98, N 7.16; 实验值 C 7.29, H 1.10, N 7.08. 红外光谱 (KBr 压片 cm^{-1}): 3414 (s), 1619 (s), 1470 (m), 1437 (s), 1400 (s), 1287 (w), 1272 (w), 1245 (w), 1173 (m), 1113 (m), 968 (vs), 916 (s), 879 (m), 805 (s), 787 (s), 748 (m), 723 (m), 648 (s), 534 (m).

4.2 化合物 $\text{Cu}_5(2\text{-ptz})_6(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) 的合成

化合物 **2** 的合成与化合物 **1** 相似, 不同的是用 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0.214 g 0.070 mmol) 代替 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$. 反应前后 pH 值分别是 1.82 和 1.96. 蓝色块状晶体 **2** 产率为 90%(按 w 计算). $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{Cu}_5\text{N}_{30}\text{O}_{45}\text{PW}_{12}$: 元素分析计算值 C 10.39, H 0.80, N 10.09; 实验值 C 10.35, H 0.70, N 9.94. 红外光谱 (KBr 压片 cm^{-1}): 3545 (s), 1621 (s), 1472 (m), 1458 (m), 1436 (s), 1298 (m), 1276 (w), 1249 (w), 1175 (w), 1159 (w), 1079 (vs), 1033 (vs), 979 (vs), 892 (vs), 815 (vs), 749 (m), 726 (m), 651 (w), 594 (w), 508 (m).

4.3 化合物 $[\text{Cu}_9(\mu\text{-O})_6(2\text{-ptz})_6(\text{H}_2\text{O})_9(\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**) 的合成

化合物 **3** 的合成与化合物 **1** 相似, 不同之处是用 $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (0.429 g, 0.070 mmol) 代替 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$. 反应前用 1 mol/L HCl 将体系的 pH 值调至 1.8, 反应后 pH 值为 2.05. 蓝色块状晶体 **3** 的产率为 32%(按 w 计算). $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Cu}_9\text{N}_{30}\text{O}_{80}\text{P}_2\text{W}_{18}$: 元素分析计算值 C 7.05, H 0.89, N 6.85; 实验值 C 7.11, H 0.75, N 6.81. 红外光谱(KBr 压片 cm^{-1}): 3430 (s), 1620 (s), 1530 (w), 1464 (m), 1437(s), 1391 (w), 1290 (m), 1258 (m), 1219 (w), 1169 (w), 1147 (w), 1092 (vs), 1034 (m), 956 (vs), 911 (s), 798 (vs), 784 (vs), 740(s), 729(m), 714 (m), 596 (w), 530 (m).

4.4 化合物的晶体结构测定

化合物 **1~3** 的单晶衍射数据在 298 K, Mo $\text{K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071073\text{ nm}$) 为辐射源条件下, 采用 Rigaku SCXmini CCD 单晶衍射仪收集的. 结构采用 SHELXL 软件包^[29]通过直接法解析及基于 F^2 的最小二乘法进行

精修. C, N 上的氢原子通过理论计算确定. 化合物 **1~3** 的晶体学数据见表 1, 其晶体学信息文件可以从剑桥晶体学数据库 (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) 获得, 号码: CCDC 822466-822468.

表 1 化合物 **1~3** 的晶体学参数

化合物	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{Cu}_4\text{N}_{20}\text{O}_{51}\text{SiW}_{12}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{Cu}_5\text{N}_{30}\text{O}_{45}\text{PW}_{12}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Cu}_9\text{N}_{30}\text{O}_{80}\text{P}_2\text{W}_{18}$
F_w	3911.0122	4160.61	6129.95
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic	Trigonal
Space group	$Pbca$	$P-1$	$R3c$
$a/\text{\AA}$	18.5340(5)	12.1885(10)	22.597(3)
$b/\text{\AA}$	24.6157(8)	13.4952(10)	22.597(3)
$c/\text{\AA}$	32.4257(9)	14.4935(11)	35.804(7)
$\alpha/^\circ$	90	104.488(2)	90
$\beta/^\circ$	90	111.485(1)	90
$\gamma/^\circ$	90	106.047(2)	120
$V/\text{\AA}^3$	14793.5(7)	1960.4(3)	15833(4)
Z	8	1	6
$D_c/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	3.528	3.524	3.857
μ/mm^{-1}	19.826	18.976	21.444
$F(000)$	14064	1867	16451
Colld reflns	50640	15470	19452
Unique reflns	16512	12902	6739
Obsd reflns	13753	11778	6503
No. of param	980	1059	356
Flack factor			0.00
R_{int}	0.0511	0.0423	0.0643
GOF	1.151	1.063	1.130
$R_1^a [I > 2\sigma(I)]$	0.0643	0.0552	0.0610
wR_2^b (all data)	0.1633	0.1415	0.1371

$$^a R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|, ^b wR_2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]^{1/2}.$$

References

- [1] Cheetham, A. M. *Science* **1994**, 264, 794.
- [2] Pope, M. T.; Müller, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, 30, 34.
- [3] Müller, A.; Dillinger, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 2328.
- [4] Zheng, S. T.; Zhang, J.; Yang, G.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 21, 3909.
- [5] Li, X. X.; Zheng, S. T.; Zhang, J.; Fang, W. H.; Yang, G.-Y.; Clemente-Juan, J. M. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 13032.
- [6] Hagman, P. J.; Zubieta, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 2638.
- [7] Zheng, S.-T.; Yang, G.-Y. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 700.
- [8] Zhang, C.; Ai, H.-Q.; Ng, S. W. *Acta Crystallogr. Sect. E* **2006**, 2908.
- [9] Qiu, Y.-E.; Jin, M.-F.; Zhang, X.-L. *Acta Crystallogr. E* **2007**, 2894.
- [10] Zhang, L. *Acta Cryst. E* **2009**, 871.
- [11] Hu, M.; Ma, S. T.; Guo, L. Q.; Fang, S. M. *Acta Crystallogr. E* **2009**, 382.
- [12] Yang, M. X.; Chen, L. J.; Lin, S. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1866.
- [13] Liu, M. G.; Zhang, P. P.; Peng, J. *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 1273.

- [14] Sha, J. Q.; Tian, A. X.; Yan, P. F. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 894.
[15] Brown, I. D.; Altermatt, D. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244.
[16] Bassem, S. B.; Ulrich, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6192.
[17] Firasat, H.; Robert, W. G.; Colette, B. *Chem. Commun.* **2009**, 328.
[18] Bassem, S. B.; Ulrich, K. D.; Louis, N. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2659.
[19] Fan, J.; Ueyama, N. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4724.
[20] Zhang, K. L.; You, X. Z. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 584.
[21] Lidin, S.; Jacob, M.; Anderson, S. *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 36.
[22] Hoi, R. M.; Myunghyun, P. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1261.
[23] Sun, Y. Q.; Jun, H.; Xu, Z. T. *Chem. Commun.* **2007**, 4779.
[24] Konstantin, V. S.; Louise, N. D. *Dalton Trans.* **2009**, 2926.
[25] Enrique, C.; Antonio, J. M. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2054.
[26] Takayuki, I.; Shin-ichi, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3177.
[27] Cao, D. K.; Li, Y. Z.; Zheng, L. M. *Dalton Trans.* **2008**, 5008.
[28] Drillon, M.; Carlin, R. L. *J. Appl. Phys.* **1988**, *63*, 3551.
[29] Takayuki, I.; Shin-ichi, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3177.

(Lu, Y.)