多酸基三维网络框架: $[\text{Cu}_2(\text{bbtz})_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]$ 的合成与结构

田爱香^{①②}, 应俊^{①②}, 彭军^{①*}

① 东北师范大学多酸科学教育部重点实验室, 长春 130024;

② 渤海大学化学与化工学院, 锦州 121000

* 联系人, E-mail: jpeng@nenu.edu.cn

2010-10-25 收稿, 2011-01-07 接受

国家自然科学基金资助项目(21071029)

摘要 在水热条件下(160 °C), 通过十二硅钨酸($\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)、氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 1,4-二(1H-1,2,4-三氮唑-亚甲基)苯反应, 合成了结构新颖的多酸基配合物 $[\text{Cu}_2(\text{bbtz})_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]$ (1). X射线单晶衍射结果表明, 该配合物中的金属-有机框架是一个具有六边形孔道的三维网状结构, 而杂多阴离子 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 作为四连接点以配位键连接到六边形孔道内, 形成一个基于多酸的高维、高连接网络.

关键词

多金属氧酸盐阴离子
晶体结构
拓扑
三氮唑
柔性配体

多金属氧酸盐(通常称为多酸)是一类多核配合物, 因其在结构和物理化学等方面优异的特性, 而引起人们广泛的研究兴趣^[1-5]. 多酸的授受电子和质子的能力、结构可裁剪性以及物理性质的可调变性, 使其成为设计和组装新型分子材料的优选无机建筑单元. 多酸建筑单元具有丰富的结构类型, 尺寸各异, 同时具有很好的配位能力, 通过改变反应条件, 使其表面端氧、桥氧活化, 从而形成不同维度的多酸网络结构^[6-8].

由于多金属氧酸盐阴离子表面负电性的活性氧的存在, 使其可以通过金属-有机建筑单元作为桥连基团进行连接, 近几年来, 一批结构各异的簇聚物被合成并表征. 其中, 合成无限的基于多金属氧酸盐阴离子的二维或三维网络结构已成为一个快速发展的热点^[9,10]. 该项工作不仅能够极大地丰富多酸的结构化学, 而且金属-有机配合物等连接体的引入使得这类化合物具有比孤立的金属-氧簇化合物更优越的性质, 从而在催化、离子交换和传感材料等领域具有更广阔的应用前景^[11]. 选择合适的有机配体构筑

此类化合物是比较关键的步骤. 近几十年, 含氮类杂环有机配体受到人们的极大关注, 因为此类配体具有较强的配位能力而与过渡金属通过配位键结合, 例如常见的吡嗪、吩嗪、咪唑和联吡啶等有机配体^[12-14]. 用金属-含氮杂环有机配体化合物修饰多金属氧酸盐来构筑其扩展结构也取得了很大进展. 但是到目前为止, 利用双-(三氮唑)柔性配体作为有机组分合成多酸基高维化合物的报道却并不是很多^[15-17].

本文报道在水热条件下, 通过十二硅钨酸($\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)、氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 1,4-二(1H-1,2,4-三氮唑-亚甲基)苯反应, 合成了结构新颖的多酸基配合物 $[\text{Cu}_2(\text{bbtz})_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]$ (1), 并对其晶体结构进行了表征.

1 实验

(i) 试剂与仪器. 1,4-二(1H-1,2,4-三氮唑-亚甲基)苯(bbtz)按文献[18]合成. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 为国产分析纯试剂. 红外光谱(IR)采用美国 Nicolet 公司 Alpha-Centauri 560 型 FT-IR 光谱仪, 样

英文引用格式: Tian A X, Ying J, Peng J. A 3D POM-based framework: Synthesis and structure of $[\text{Cu}_2(\text{bbtz})_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]$ (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2011, 56: 908-912, doi: 10.1360/972010-1989

品经溴化钾压片, 扫描范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$. X射线粉末衍射(PXRD)采用日本理学公司 D/max-IIIc 自动 X射线仪, 射线源为 Cu K α , 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$, 2θ 扫描范围: $5^\circ\sim 40^\circ$. 电化学测试采用 CHI660 电化学工作站, 所用体系为常规三电极体系: 工作电极为空白碳糊电极(CPE)和杂化材料本体修饰的碳糊电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂丝做对极. 晶体结构用德国布鲁克公司 CCD 面探 X 射线衍射仪测定.

(ii) 化合物 1 的合成. 将 $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (0.5 g, 0.16 mmol), $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.48 g, 2.8 mmol), bbtz (0.06 g, 0.25 mmol) 和 10 mL H_2O 混合, 在搅拌条件下以 1.0 mol/L HCl 调节体系 pH 至 4.0. 室温下剧烈搅拌 1 h, 然后将反应混合物置于 20 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 放入 160 烘箱内, 在自生压力条件下反应 3 天后逐渐冷却到室温, 经过滤、去离子水洗涤后于室温下晾干, 得到蓝色块状晶体, 产率(以 W 元素计)为 30%. $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{Cu}_2\text{N}_{24}\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}$ 的元素分析计算值: C 14.54%, H 1.21%, N 8.48%. 实验值: C 14.59%, H 1.18%, N 8.52%. 红外光谱(KBr 压片, cm^{-1}): 3424 (s), 3120 (m), 1727 (w), 1637 (w), 1523 (s), 1429 (m), 1346 (w), 1278 (m), 1211 (m), 1132 (s), 1025 (w), 973 (s), 921 (s), 878 (w), 794(s).

(iii) 晶体结构的测定. 选取 $0.22\text{ mm}\times 0.12\text{ mm}\times 0.08\text{ mm}$ 的蓝色单晶样品, 置于 Bruker SMART-1000 CCD 面探 X 射线单晶衍射仪上, 用 Mo K α 射线($\lambda=0.071073\text{ nm}$), 衍射数据在 293 K 下收集, 扫描范围: $3^\circ\leq \theta\leq 27.48^\circ$, $-14\leq h\leq 14$, $-18\leq k\leq 20$, $-29\leq l\leq 29$, 共收集 35355 个衍射点, 其中可观察的独立衍射点 9099 个 [$R(\text{int})=0.0663$] [$I>2\sigma(I)$]. 所有数据经 L_p 因子校正, 用直接法得到全部非氢原子坐标 (SHELXS-97 Sheldrick, 1990), 有机基团上的氢原子坐标采用几何加氢的方法得到, 用全矩阵最小二乘法精修结构 (SHELXS-97 Sheldrick, 1997). 晶体学数据见表 1, 选择的键长和键角见表 2.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

X 射线晶体学研究表明, 化合物 1 的分子结构单元含有 2 个 Cu^{II} 离子, 4 个 bbtz 配体分子和一个 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 杂多阴离子, 如图 1 所示. $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 杂多阴离子具有经典的 Keggin 结构. Si-O_a 键长在 $1.65(2)\sim 1.528(19)\text{ \AA}$ 之间. W-O 键长在较宽范围内变化,

表 1 化合物 1 的晶体学参数

晶体学参数	
经验式	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{Cu}_2\text{N}_{24}\text{O}_{40}\text{SiW}_{12}$
分子量	3962
晶系	单斜
空间群	$P21/n$
a (Å)	11.330(2)
b (Å)	15.739(3)
c (Å)	22.787(5)
β (°)	97.83(3)
V (Å ³)	4025.5(14)
Z	2
密度 (g cm^{-3})	3.269
μ (mm^{-1})	17.698
$F(000)$	3568
R_1^a, wR_2^b [$I>2\sigma(I)$]	0.0655, 0.1372
R_1^a, wR_2^b (所有数据)	0.0827, 0.1452
GOF (F^2)	1.031
a) $R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $. b) $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$	

表 2 化合物 1 选择的键长与键角^{a)}

键长 (Å)			
Cu(1)-N(6)#2	1.969(13)	Cu(1)-N(1)	2.003(14)
Cu(1)-N(7)	1.985(14)	Cu(1)-N(10)	2.023(13)
Cu(1)-O(13)	2.616(12)	Cu(1)-O(20)	2.493(11)
键角 (°)			
N(6)#2-Cu(1)-N(7)	176.6(6)	N(6)#2-Cu(1)-N(10)	90.1(6)
N(6)#2-Cu(1)-N(1)	93.2(6)	N(7)-Cu(1)-N(10)	88.5(6)
N(7)-Cu(1)-N(1)	88.4(6)	N(1)-Cu(1)-N(10)	175.7(6)

a) 产生等效原子的对称操作: #1 $-x+1, -y+1, -z+1$; #2 $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; #3 $-x, -y, -z+1$; #4 $-x+1, -y, -z+1$; #5 $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$

$1.641(12)\sim 2.480(19)\text{ \AA}$. 其中最短的 $\text{W}=\text{O}_t$ 键长范围在 $1.641(12)\sim 1.692(12)\text{ \AA}$ 之间, 最长的 $\text{W}=\text{O}_a$ 键长范围在 $2.40(2)\sim 2.480(19)\text{ \AA}$ 之间, $\text{W}=\text{O}_{b,c}$ 键长范围在 $1.858(13)\sim 1.93(2)\text{ \AA}$ 之间 (O_a , 与中心原子 Si 和三金属簇 W_3O_{10} 共顶点相连的氧; $\text{O}_{b,c}$, 连接 W 和 W 的桥氧; O_t , 即端氧, 每个八面体的非共用氧). Si-O 键长和 W-O 键长与文献报道的十二硅钨酸化合物相一致. 另外, 通过价键理论计算^[19], 所有的 W 都是 +VI 氧化态, 所有的 Cu 都是 +II 氧化态.

在化合物 1 中, 每一个 Cu(II) 均为六配位, 分别连接 2 个 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 杂多阴离子和 4 个 bbtz 有机配体分子. 每一个 Cu(II) 均采取轴向拉伸的畸变八面体配位构型, 轴向上 Cu1-O13 和 Cu1-O20 分别为

图1 $[\text{Cu}_2(\text{bbtz})_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]$ 的结构图
为简洁, 删去氢原子

2.616(12)和 2.493(11) Å, 表明轴向 Cu 原子和 O 原子之间的相互作用较弱^[20]. 在由 Cu1, N1, N6, N7 和 N10 构成的赤道面内, Cu-N 键长分别为 2.003(14), 1.969(13), 1.985(14) 和 2.023(13) Å. N-Cu-N 的键角范围在 88.4(6) ~ 176.6(6)°之间. 配体分子 bbtz 作为双齿配体, 利用 2 个端 N 原子进行配位来构筑化合物 1. 另外, bbtz 在该化合物中展示了 2 种构型: “Z”形反式构型和“U”形顺式构型, 如图 2 所示. 配体 bbtz 两种构型的存在, 主要是由三氮唑基和苯基之间亚甲基-CH₂-的引入而导致的, -CH₂-增加了 bbtz 的柔韧度.

在化合物 1 中, 每个杂多阴离子 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 提供 4 个处于对称位置的端氧原子分别和 4 个 Cu(II) 进行配位. 因此, 杂多阴离子可以看作四连接的结点. 另外, 每个 Cu(II) 离子分别与 2 个杂多阴离子和 4 个配体分子 bbtz 配位相连, 那么 Cu(II) 可以看作是六

图2 在化合物 1 中配体 bbtz 的两种构型

连接的结点. 配体 bbtz 提供两个端 N 原子连接两个 Cu(II) 离子, 因此 bbtz 可以看作是 2 个 Cu(II) 离子的连接体. 这样我们可以对化合物 1 的结构进行简化 (其中 Cu1-Cu1 距离分别 15.05, 13.746 和 8.553 Å; Si-Cu1 键长分别为 7.389 和 7.360 Å), 得到一个具有三维结构的网络框架, 如图 3 所示, 拓扑符号为 $(3^2 \cdot 4^4)(3^2 \cdot 4^3 \cdot 5^6 \cdot 6^2 \cdot 8^2)$. 在分析化合物 1 的拓扑结构时, 如果我们不考虑杂多阴离子的连接作用, 可以得到一个具有较大六边形孔道的金属-有机三维开放框架. 但是, 杂多阴离子在该化合物中却扮演着四连接点的角色, 嵌入到三维金属-有机框架的六边形孔道内. 杂多阴离子的这种配位连接方式, 增强了化合物的稳定性, 更加稳固了三维金属-有机框架.

2.2 红外光谱

红外光谱结果(图 4)表明, 化合物 1 中杂多阴离子仍具有 Keggin 结构基本骨架特征峰, 即 $\nu_{\text{as}}(\text{W}=\text{O}_t)$, $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}_a)$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_{b,c}-\text{W})$ 特征峰分别为 973, 921, 878 和 794 cm^{-1} . 另外, 在 1727 ~ 1132 cm^{-1} 范围内则

图3 化合物 1 的拓扑连接点及三维拓扑网络

图4 化合物1的红外光谱图

归属于配体 bbtz 的特征峰。

2.3 X 射线粉末衍射

图5中曲线1为化合物1的X射线粉末衍射实验谱图,曲线2是通过cif数据所模拟的X射线粉末衍射图。从图中可以看出,化合物1的X射线粉末衍射实验谱图和模拟谱图对应得比较一致,这表明化合物1的纯度很高。但是实验谱图与模拟谱图相比,它们的峰强度有些差别,这可能是由于样品晶品的各向异性所引起的。

2.4 电化学

在1 mol/L H₂SO₄溶液中研究了化合物1的电化学性质,其不同扫描速度下的循环伏安曲线如图6所示。在40 mV s⁻¹扫描速度下,其中在0~-660 mV范围内出现了3对氧化还原峰,半波电位 $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ 分别出现在-252(II-II'), -408(III-III')和-519(IV-IV') mV, 归属为 W^{VI}/W^V 的氧化还原。与母体[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻相比^[21], 半波电位稍有些变化,这可能是由 Cu^{II}-bbtz 建筑单元与杂多阴离子以配位键键连而导致的。另外,在330 mV出现了一个氧化峰,归属于铜中心的氧化^[17,20]。当扫描速度从40 mV s⁻¹增加到240 mV s⁻¹时,峰电位发生规律性变化,阴极峰电位随扫描速度的增大向更负的方向移动;而相

图5 化合物1的X射线粉末衍射实验谱图(1)和模拟谱图(2)

图6 化合物1的不同扫描速度下的循环伏安曲线

扫描速度(箭头方向从里到外): 40, 80, 120, 160, 200 和 240 mV s⁻¹

应的阳极峰电位向更正的方向移动。

3 结论

在水热条件下,通过 H₄[SiW₁₂O₄₀]·14H₂O, CuCl₂·2H₂O 和 1,4-二(1H-1,2,4-三氮唑-亚甲基)苯反应,合成了一例结构新颖的多酸基配合物。在该化合物中,金属-有机框架为具有六边形孔道的开放三维网状结构。杂多阴离子作为四连接点,以配位键键连到具有较大空间的六边形孔道内,构筑一个高维化合物。该化合物提供了又一个 Keggin 阴离子修饰化的例子,其功能性质的研究正在进行中。

参考文献

- 1 Zhong Y L, Ng W, Yang J X, et al. Electrostatically self-assembled polyoxometalates on molecular-dye-functionalized diamond. J Am Chem Soc, 2009, 131: 18293-18298

- 2 Fang X K, Kögerler P, Isaacs L, et al. Cucurbit[n]uril-polyoxoanion hybrids. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 432–433
- 3 Douvas A M, Makarona E, Glezos N, et al. Polyoxometalate-based layered structures for charge transport control in molecular devices. *ACS Nano*, 2008, 2: 733–742
- 4 Noro S, Tsunashima R, Kamiya Y, et al. Adsorption and catalytic properties of the inner nanospace of a gigantic ring-shaped polyoxometalate cluster. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 8703–8706
- 5 Bu W F, Uchida S, Mizuno N. Micelles and vesicles formed by polyoxometalate–block copolymer. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 8281–8284
- 6 Wang X L, Qin C, Wang E B, et al. Self-Assembly of nanometer-scale $[\text{Cu}_{24}\text{I}_{10}\text{L}_{12}]^{14+}$ cages and ball-shaped Keggin clusters into a (4,12)-connected 3D framework with photoluminescent and electrochemical properties. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 7411–7414
- 7 Lan Y Q, Li S L, Shao K Z, et al. Construction of different dimensional inorganic-organic hybrid materials based on polyoxometalates and metal-organic units via changing metal ions: From non-covalent interactions to covalent connections. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2008, 3824–3835
- 8 Dong B X, Peng J, Zhang P P, et al. Hydrothermal synthesis and crystal structure of a novel Keggin polyoxoanion-templated multichain coordination polymer with a flexible bis(imidazole) ligand. *Inorg Chem Commun*, 2007, 10: 839–842
- 9 Tian A X, Ying J, Peng J, et al. Tuning the dimensionality of the coordination polymer based on polyoxometalate by changing the spacer length of ligands. *Cryst Growth Des*, 2008, 8: 3717–3724
- 10 Lisnarda L, Dolbecq A, Mialanea P, et al. Molecular and multidimensional polyoxotungstates functionalized by $\{\text{Cu}(\text{bpy})\}^{2+}$ groups. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2005, 3913–3920
- 11 Sun C Y, Liu S X, Liang D D, et al. Highly stable crystalline catalysts based on a microporous metal-organic framework and polyoxometalates. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 1883–1888
- 12 Sha J Q, Peng J, Liu H S, et al. Asymmetrical polar modification of a bivanadium-capped Keggin POM by multiple Cu-N coordination polymeric chains. *Inorg Chem*, 2007, 46: 11183–11189
- 13 Kong X J, Ren Y P, Zheng P Q, et al. Construction of polyoxometalates-based coordination polymers through direct incorporation between polyoxometalates and the voids in a 2D network. *Inorg Chem*, 2006, 45: 10702–10711
- 14 Ren Y P, Kong X J, Hu X Y, et al. Influence of steric hindrance of organic ligand on the structure of Keggin-based coordination polymer. *Inorg Chem*, 2006, 45: 4016–4023
- 15 Wang X L, Qin C, Wang E B, et al. An unusual polyoxometalate-encapsulating 3D polyrotaxane framework formed by molecular squares threading on a twofold interpenetrated diamondoid skeleton. *Chem Commun*, 2007, 4245–4247
- 16 Qin C, Wang X L, Wang E B, et al. Catenation of loop-containing 2D layers with a 3D pcu skeleton into a new type of entangled framework having polyrotaxane and polycatenane character. *Inorg Chem*, 2008, 46: 5046–5058
- 17 Tian A X, Ying J, Peng J, et al. Assemblies of copper bis(triazole) coordination polymers using the same Keggin polyoxometalate template. *Inorg Chem*, 2009, 48: 100–110
- 18 Meng X R, Song Y L, Hou H W, et al. Hydrothermal syntheses, crystal structures, and characteristics of a series of Cd–btz coordination polymers (btz = 1,4-Bis(triazol-1-ylmethyl)benzene). *Inorg Chem*, 2004, 43: 3528–3536
- 19 Brown I D, Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallog B*, 1985, 41: 244–247
- 20 Tian A X, Ying J, Peng J, et al. Assembly of the highest connectivity Wells-Dawson polyoxometalate coordination polymer: The use of organic ligand flexibility. *Inorg Chem*, 2008, 47: 3274–3283
- 21 Sadakane M, Steckhan E. Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts. *Chem Rev*, 1998, 98: 219–237

A 3D POM-based framework: Synthesis and structure of $[\text{Cu}_2(\text{bbtz})_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]$

TIAN AiXiang^{1,2}, YING Jun^{1,2} & PENG Jun²

¹Key Laboratory of Polyoxometalate Science of Ministry of Education, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China;

²Department of Chemistry, Bohai University, Jinzhou 121000, China

A new polyoxometalate-based compound, $[\text{Cu}_2(\text{bbtz})_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]$ (**1**), has been synthesized under hydrothermal conditions by reaction of $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)benzene. Single crystal X-ray diffraction shows that the metal-organic moieties in **1** form a highly connected 3D framework with hexagonal channels, while the $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ polyanions act as four-connected linkages incorporated into the channels.

polyanion, crystal structure, topology, triazole, flexible ligand

doi: 10.1360/972010-1989