



论文

捕获含有圣杯式十六核水簇的水-甲醇二元簇合物 $(\text{H}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_3\text{OH})_4$

骆耿耿*, 何伟俊, 刘利, 吴升晖, 李东旭, 肖子敬, 戴劲草*

华侨大学材料科学与工程学院物理化学研究所, 厦门 361021

*通讯作者, E-mail: gglo@hqu.edu.cn; djc@hqu.edu.cn

收稿日期: 2012-01-24; 接收日期: 2012-03-03; 网络版发表日期: 2012-04-19

doi: 10.1007/s11426-012-4566-1

摘要 超声反应条件下, 以氧化银、2,2'-二苯基二羧酸(H_2bpda)及柔性配体 1,3-二(4-吡啶)丙烷(bpp)为原料, 在 1:1 的甲醇-水混合溶剂中合成了一个全新的银配合物 $[\text{Ag}_4(\text{bpda})_2(\text{bpp})_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]_n$ (**1**), 并对该配合物进行了元素分析、红外光谱分析、热重分析以及晶体结构研究. X 射线单晶结构分析表明, 配合物 **1** 的空洞中包裹着一种由罕见的圣杯式十六核水簇、四个悬挂水分子及四个悬挂甲醇分子通过氢键作用所构筑的具有中心对称性的水-甲醇二元簇合物 $(\text{H}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_3\text{OH})_4$. 其中的十六核水分子簇可看作由一组对称性相关的八核水簇相互耦合而成, 而每个八核水则由两个折叠状的五核水通过共边形成. 有趣的是, 仔细分析发现目前的十六核水簇结构上非常类似由两个并环戊二烯通过[2+2]环加成而得到的一种复杂的有机烃, 显示出水分子簇与有机分子结构上的相似性.

关键词水-甲醇二元簇合物
十六核水簇
二十核水簇
船式构型

1 引言

近年来从低核到高核, 从一维到三维的水簇结构研究引起全球科学家们的极大关注. 因为人们相信, 对不同结构类型的水簇研究将有助于理解体相水或冰^[1]、以及许多生物、物理和化学过程中的水-水相互作用本质^[2]. 要想捕获及研究不同类型的水簇的精确结构, 一个有效方法是将水聚集体稳定于有机物、无机物及金属配合物的晶质主体中. 虽然许多类型的零维水簇结构已被发现, 其中包括四核、六核、八核、十核以及十四核水簇, 然而构筑合适的晶质主体来稳定结构迷人的高核水簇 $(\text{H}_2\text{O})_n (n \geq 16)$ 就目前而言, 仍有很大的难度^[4]. 另一方面, 与上面提到的纯水簇相比, 由水分子及其他溶剂分子所构成的二元溶剂体系(比如甲醇-水), 目前则较少受到人们

的关注. 甲醇是最简单的二亲分子, 其含有一个简单的疏水甲基($-\text{CH}_3$)和一个亲水羟基($-\text{OH}$)基团. 甲醇-水溶液在物理、化学及生物方面是特别重要二元溶剂体系^[5]. 目前文献关于这二元体系的研究主要集中在溶液相及理论计算方面^[6], 而固相结构则较少报道^[7].

我们最近在研究含水簇的超分子体系时^[8], 意外获得了一例含中心对称性的二十四核甲醇-水二元簇合物的银配位聚合物 $[\text{Ag}_4(\text{bpda})_2(\text{bpp})_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]_n$ (**1**) (式中的 $\text{bpp} = 1,3$ -二(4-吡啶基)丙烷、 $\text{H}_2\text{bpda} = 2,2'$ -联苯二羧酸). 该混合簇合物由一个形状似圣杯的十六核水簇、四个悬挂水分子和四个悬挂甲醇分子组成. 其中的十六核水簇可看作由两个对称性相关的八核水簇相互耦合而成. 每个八核水簇呈书式构象, 且由两个折叠的五元环通过共边形成. 有趣的是, 仔细分析发现, 目前的这例十六核水簇结构上非

常类似由两个并环戊二烯通过[2+2]环加成而得到的一种复杂的有机烃, 显示出水分子簇与有机分子结构上的相似性.

2 实验部分

2.1 材料与方法

合成实验所用到的所有试剂与溶剂均购自商业试剂公司, 没有进一步纯化; 实验所用水均为去离子水. 溶液中的 pH 值通过 Delta 320 型酸度计测定; C、H 和 N 元素分析是在 CE 仪器公司的 EA 1110 分析仪上完成; 样品的 FT-IR 光谱采用 KBr 压片法在 4000~400 cm^{-1} 范围用 AVATAT FT-IR 360 型红外光谱仪收录; 25~800 $^{\circ}\text{C}$ 范围的 TGA 热重曲线由 TA5200/MDSC2910 型仪器在 N_2 保护、加热速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 条件下完成测试. 固体荧光光谱在 Edinburgh 公司的 FL-FS920 TCSPC 型荧光仪上完成测试的.

2.2 配合物 $[\text{Ag}_4(\text{bpda})_2(\text{bpp})_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]$ (1) 的合成

将 Ag_2O (116 mg, 0.5 mmol)、bpp (205 mg, 1 mmol) 和 H_2bpda (250 mg, 1 mmol) 在甲醇-水的混合溶剂(10 mL, V/V, 1:1)中超声 15 min. 其间, 往该混合物中缓慢滴加 25% 的氨水至溶液变澄清(此时溶液 pH 值为 10.5)为止. 过滤, 将澄清滤液放置在常温避光处, 随着溶剂的蒸发, 一周后析出无色块状晶体 **1** (基于 Ag_2O 的产率为 39%). 元素分析($\text{C}_{82}\text{H}_{108}\text{Ag}_4\text{N}_8\text{O}_{24}$) 理论计算结果(%)为: C 48.73、H 5.39、N 5.54; 实际测试结果为: C 48.64、H 5.30、N 5.39. 红外光谱峰如下(KBr, cm^{-1}): $\nu = 3440(\text{s})$, $3070(\text{w})$, $2934(\text{m})$, $2860(\text{w})$, $1607(\text{s})$, $1560(\text{s})$, $1428(\text{s})$, $1387(\text{s})$, $1218(\text{m})$, $1107(\text{w})$, $1076(\text{w})$, $1008(\text{m})$, $850(\text{w})$, $807(\text{m})$, $755(\text{m})$, $718(\text{w})$, $618(\text{w})$, $513(\text{m})$.

2.3 单晶结构测定

在光学显微镜下, 选择合适尺寸大小的配合物 **1** 单晶, 迅速包覆 Dow Corning 公司出产的真空脂, 再粘结到玻璃丝上, 并装上载晶台用于衍射数据收集; 利用装有 Mo 靶($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)、石墨单色器的日本理学 R-Axis RAPID IP 单晶衍射仪在 50 kV 及 90 mA 运行条件下采用 ω 扫描模式测试收集化合物 **1** 衍射数据, 总共收录了 $44 \times 5.00^{\circ}$ 幅衍射画面, 每组曝光

时间为 5.0 min. 采用 ABSCOR 软件^[9]对数据进行对称等效反射吸收校正, 选择了最为可能的空间群, 运用 SHELXS-97^[10]软件采用直接法完成结构解析, 通过 SHELXL-97^[11]软件采用 F^2 全矩阵最小二乘法对结构进行精修. 非氢原子位置是直接从差分 F -图中找出、然后用最小二乘法精修确定, 有机分子上的氢原子坐标采用理论加氢方法按其各向同性温度因子 1.2~1.5 倍于碳原子的 U_{eq} 值来确定, 而水分子上的氢原子位置则直接从差分 F -图中求出, 并精修至 $\text{O}-\text{H} = 0.85 \text{ \AA}$ 及 $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{O})$. 经 PLATON^[12]软件的 Addsym 子程序检验所解析结构, 确认已无额外对称性. 晶体结构图采用 Diamond v3.1f^[13]软件绘制. 配合物 **1** 的部分晶体学数据归纳在表 1. 配合物 **1** 的部分键长键角和氢键参数分别列于表 2、3.

3 结果与讨论

配合物 **1** 合成的策略是“一锅煮”方法: 即以 Ag_2O 、2,2'-联苯二羧酸(H_2bpda)以及柔性配体 1,3-二(4-吡啶)丙烷(bpp)为原料, 在甲醇-水混合溶剂中, 通过液相超声反应, 产生的沉淀用 25% 的氨水溶解, 大约 1 周左右即可获得无色块状晶体 **1**. 氨水在合成中

表 1 配合物 **1** 的晶体学及结构精修数据

Complex	1 (CCDC-863998)
Empirical formula	$\text{C}_{82}\text{H}_{108}\text{Ag}_4\text{N}_8\text{O}_{24}$
Formula weight	2021.24
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a ($\text{\AA}$)	17.714(3)
b ($\text{\AA}$)	25.160(4)
c ($\text{\AA}$)	19.773(3)
α ($^{\circ}$)	90
β ($^{\circ}$)	97.513(3)
γ ($^{\circ}$)	90
Z , D_{calc} (mg m^{-3})	4, 1.537
V ($\text{\AA}^3$)	8737.0(2)
μ (mm^{-1})	0.96
$F(000)$	4144
Total No. of reflns.	11396
No. of unique reflns.	17101 ($R_{\text{int}} = 0.0326$)
No. of variables	14541
Parameters	1065
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0486$, $wR_2 = 0.1231$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0582$, $wR_2 = 0.1291$
Goodness-of-fit (on F^2)	1.015
$R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $, $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$.	

表 2 配合物 1 的部分键长(Å)和键角(°)

Ag1–N1	2.187(3)	Ag1–N2	2.196(3)	Ag1–O5	2.557(3)
Ag1–O3	2.562(3)	Ag2–N4	2.121(3)	Ag2–N3	2.136(3)
Ag2–O5	2.547(3)	Ag3–N5	2.130(3)	Ag3–N6	2.150(3)
Ag4–N7	2.168(3)	Ag4–N8	2.166(3)	Ag1–Ag2	3.1236(5)
Ag3–Ag4	3.2074(6)	N1–Ag1–N2	153.43(12)	N1–Ag1–O5	113.60(10)
N2–Ag1–O5	85.14(10)	N1–Ag1–O3	84.19(10)	N2–Ag1–O3	109.27(10)
O5–Ag1–O3	106.61(8)	N4–Ag2–N3	159.21(12)	N4–Ag2–O5	100.72(11)
N3–Ag2–O5	97.34(11)	N5–Ag3–N6	162.60(14)	N8–Ag4–N7	158.39(12)

表 3 配合物 1 的氢键参数(Å, °)

D–H...A	D–H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D–H...A (°)
O1–H1a...O9 ^{vii}	0.85	1.89	2.725(5)	169
O1w–H1wa...O4w	0.85	1.99	2.841(7)	179
O1w–H1wb...O6w ⁱⁱⁱ	0.85	2.63	3.381(12)	148
O2–H2a...O7 ^v	0.85	1.89	2.735(5)	169
O2w–H2wa...O3w ^{vii}	0.85	1.98	2.825(5)	170
O2w–H2wb...O6 ⁱⁱⁱ	0.85	1.89	2.726(5)	170
O3w–H3wa...O4w ^{viii}	0.85	2.06	2.845(5)	153
O3w–H3wb...O10	0.85	1.96	2.746(5)	153
O3w–H3wb...O9	0.85	2.61	3.375(4)	150
O4w–H4wa...O12w	0.85	1.98	2.809(5)	165
O4w–H4wb...O12w ^{ix}	0.85	1.98	2.805(5)	165
O5w–H5wa...O2 ^x	0.85	2.04	2.837(8)	155
O5w–H5wb...O1w ⁱⁱ	0.85	2.05	2.846(8)	156
O6w–H6wa...O6	0.85	2.12	2.953(6)	168
O6w–H6wb...O3w ^{xi}	0.85	1.93	2.768(5)	167
O7w–H7wa...O11w	0.85	1.89	2.736(4)	179
O7w–H7wb...O9w ^{vii}	0.85	2.02	2.870(5)	179
O8w–H8wa...O4	0.85	1.98	2.825(5)	174
O8w–H8wb...O4 ^{xii}	0.85	1.89	2.734(4)	174
O9w–H9wa...O6 ^{xi}	0.85	2.07	2.923(5)	180
O9w–H9wb...O10	0.85	2.01	2.861(5)	180
O10w–H10c...O1	0.85	1.95	2.801(6)	174
O10w–H10d...O2w	0.85	1.87	2.714(5)	173
O11w–H11a...O3 ^{vii}	0.85	2.06	2.890(4)	164
O11w–H11b...O8w ^{vii}	0.85	1.90	2.724(5)	163
O12w–H12b...O10w ^{ix}	0.85	1.88	2.723(5)	172
O12w–H12c...O13w ^{xiii}	0.85	1.93	2.770(5)	172
O13w–H13b...O5w	0.85	1.90	2.723(6)	161
O13w–H13c...O14w	0.85	1.93	2.749(5)	161
O14w–H14b...O8 ⁱ	0.85	2.05	2.893(4)	171
O14w–H14c...O9 ^j	0.85	1.93	2.773(5)	171

对称码: vii) $x, -y+3/2, z+1/2$; iii) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; v) $-x, y-1/2, -z+1/2$; viii) $x, -y+3/2, z-1/2$; ix) $-x+1, -y+1, -z+1$; x) $-y+1/2, z-1/2$; ii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; xi) $-x+1, -y+1, -z$; xii) $-x, -y+1, -z$; xiii) $x, -y+1/2, z+1/2$; i) $x, y-1, z$ for 1.

的作用有两个: 第一, 作为碱性物质使羧酸配体脱质子参与配位; 第二, 尽管产物中并没有出现氨分子, 但是它对高质量晶体的获得是必不可少的。因为它

的加入可以形成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中间产物, 而该中间产物可以缓慢解离出 $\text{Ag}(\text{I})$ 离子, 从而减缓 $\text{Ag}(\text{I})$ 离子与配体的配位反应速度, 避免沉淀的生成^[8]。配合物 1 的分子式 $[\text{Ag}_4(\text{bpda})_2(\text{bpp})_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]_n$ 首先出自单晶 X 射线衍射晶体学的确认, 后经元素分析、红外光谱及热重分析(TGA)得以进一步证实。单晶结构分析表明, 配合物 1 属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$ 。如图 1 所示, 其不对称单元中含有 4 个结晶学独立的且处在三种不同配位环境中的银离子。其中 Ag1 和 Ag4 均位于扭曲的四面体配位几何构型中。每个银离子分别与两个 bpp 吡啶氮原子和两个不同 bpda²⁻ 阴离子的羧酸氧原子或同一个 bpda²⁻ 阴离子的两个羧酸氧原子配位。四面体的扭曲程度可由 Houser 等人^[14]提出的 τ_4 参数来计算。表 4 给出这两个四配位银离子的 τ_4 参数数值。Ag2 与两个 bpp 吡啶氮原子和一个 bpda²⁻ 配位形成 T 字型构型。Ag3 处在线性的几何构型中, 并与两个 bpp 吡啶氮原子配位($\angle \text{N5–Ag3–N6} = 162.60(14)^\circ$)。Ag...O_{water} 弱作用也存在 Ag3 上(Ag1...O7w = 2.746(3) Å)。配合物 1 中所有的 Ag–O 和 Ag–N 键长数值基本上与文献报道类似^[8b, 15]。虽然 d¹⁰ 电子构型的银离子一般具有二、三和四配位几何构型。然而, 在 Ag/(H)bpda 体系中, 同时出现这三种构型的银离子的例子还是比较少见的。

如图 S1 所示, 在反应过程中, 两个晶体学独立的 2,2'-联苯二羧酸分子(H_2bpda)完全脱去质子, 并采用两种不同的配位模式。其中一个 bpda²⁻ 为顺式构

 表 4 配合物 1 中四配位银离子的 τ_4 参数

Silver ion	τ_4	α	β
Ag1	0.59	153.41(12)	113.60(10)
Ag4	0.71	158.38(12)	102.16(11)

$\tau_4 = [360 - (\alpha + \beta)]/141^\circ$, α 和 β 分别是中心银离子周围两个最大的角度。对于平面正方形构型而言, τ_4 值为零; 而对于正四面体构型而言, τ_4 值则为 1。

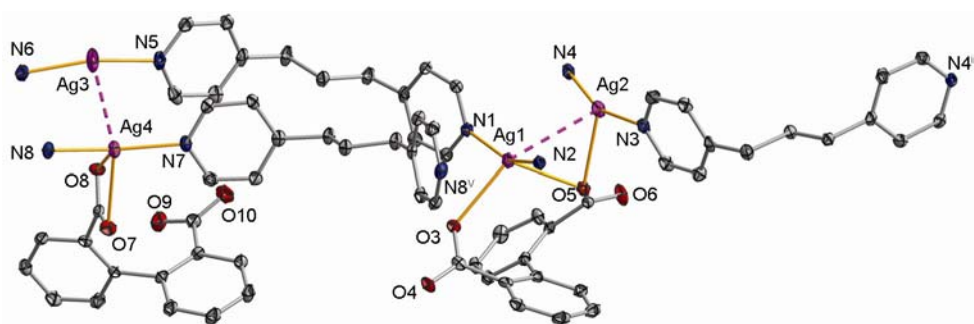


图 1 配合物 1 之晶体结构单元的 ORTEP 图(35%椭圆热振比率), 为清晰起见, 省略所有氢原子; 对称码: ii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; v) $-x, y-1/2, -z+1/2$

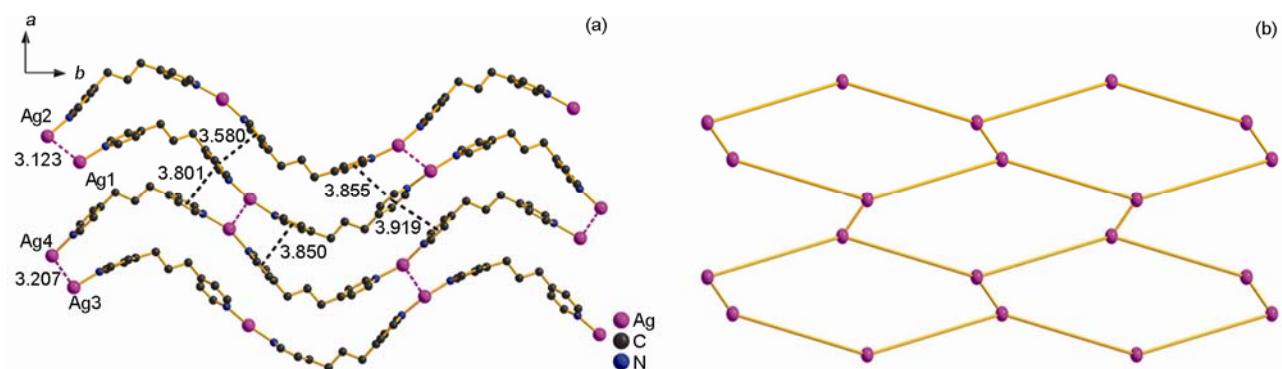


图 2 (a) 配合物 1 中通过 $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 作用 (3.123, 3.207 Å) 和 $\pi\cdots\pi$ 堆积 (3.580~3.919 Å) 所得到的二维砖墙结构; (b) 该二维结构的 (6,3) 拓扑简化图 (粉色球为银离子)

型, 两个羧基只有一个与银离子配位, 相应的配位模式为 $k^2\text{-O,O'}$. 另外一个 $\text{bpd}a^{2-}$ 为反式构型, 并采用 $\mu_2\text{-(}\eta^2\text{-O,O')}_2\text{O}$ 模式与银离子配位. 这两个 $\text{bpd}a$ 配体的两个苯环都相互扭转, 对应的二面角分别为 86.48° 和 47.82° . 每个 bpp 配体采取 TT 构象 ($\text{N}\cdots\text{N}$ 距离: $9.419\text{--}9.503$ Å) 桥连相邻的银离子导致形成了一维链. 从超分子作用角度, 沿着 ab 平面看, 相邻的一维链进一步通过无配体支撑的 $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 作用 ($\text{Ag1-Ag2} = 3.124$ Å; $\text{Ag3-Ag4} = 3.207$ Å) 和有效的 $\pi\cdots\pi$ 堆积 (两个苯环中心距离为 3.801 Å) 形成二维砖墙层状结构 (图 2(a)). 从拓扑角度看, 如果将银离子定为 4-连接点, 而 bpp 配体视为 2-连接点的话, 整个二维层状结构可以简化为类似先前文献所报道的 (6,3) 网^[8c].

$\text{bpd}a^{2-}$ 离子的两个羧基除了直接与金属中心配位外, 还额外提供有利于周围水分子通过分子间氢键相互聚集的亲水环境. 配合物 1 结构的最大特点在于其空洞里包裹了一例罕见的甲醇-水二元簇合物 $(\text{H}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_3\text{OH})_4$. 该混合簇合物由圣杯式十六核水分子簇、四个悬挂水分子和四个甲醇分子等三类次单

元组成. 正如图 3(上图)所示, 每个十六核纯水簇可视为四个五核水簇同时连接到一个四核水簇上. 或者, 这十六核水簇也可看作由两个对称性相关的八核水簇相互耦合而成. 每个八核水簇呈书式构象 (O4w 、 O12w^{ix} 或 O12w 、 O4w^{ix} 分别位于书脊上, 相应的二面角为 64.1°), 且由两个折叠状的五核水簇通过共边形成. 有趣的是, 目前这个十六核水簇结构上非常类似于由两个并环戊二烯进行 [2+2] 环加成所得的一种复杂的有机烃 (图 3(下图)), 显示出水分子簇与有机分子结构上的相似性. 二者不同之处在于, 形成水簇的作用力是分子间氢键, 结构具有可变性; 而有机烃则通过共价键生成, 结构相对稳定. 十六核水簇中的氧原子具有二配位或四配位结构, 这显然不同于冰或液体水表面的氧原子 (四配位)^[16]. 结果这 16 个水分子之间通过 20 个氢键相互缔合, 剩下 12 个氢原子则跟周围环境通过氢键作用. 十六核水簇中的水分子之间的连接方式与 Xantheas 等人在 MP2 和 CCSD(T) 水平上计算得到的“船式”构型类似^[17]. 不过, 氢键的取向有些不同, 原因可归于周围环境对氢键

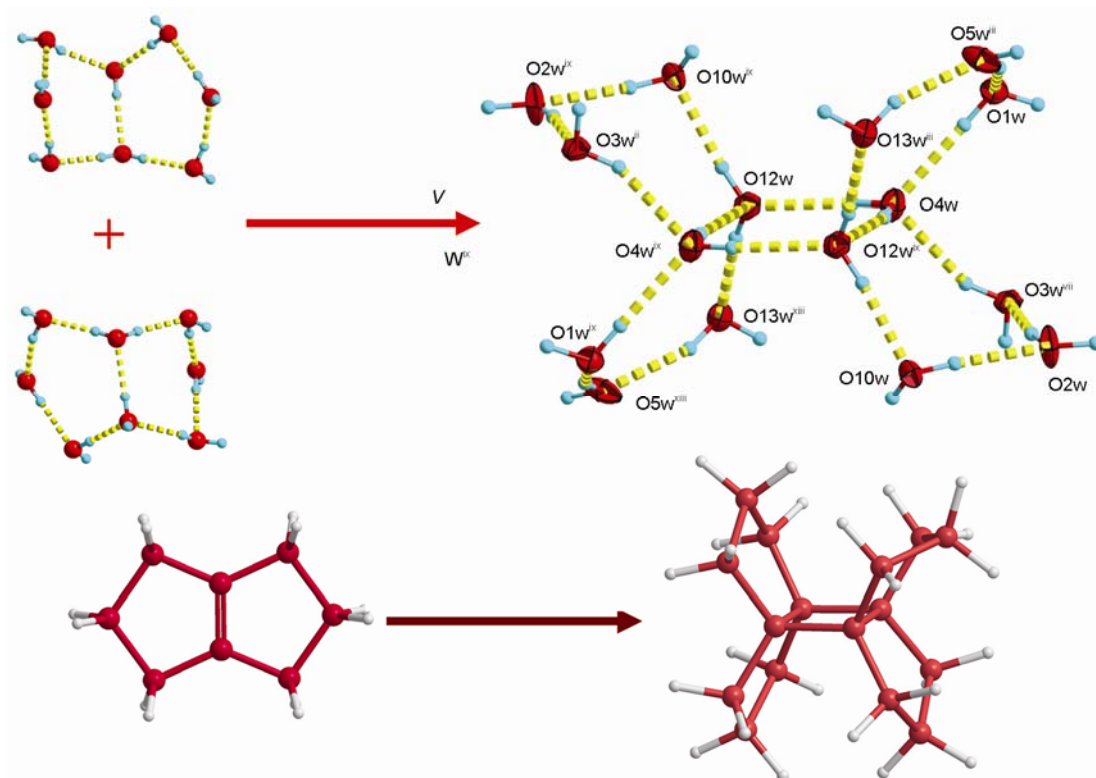


图 3 (上图)由一组八核水簇相互耦合形成的具有中心对称性的圣杯状十六核水簇的 ORTEP 图(35%椭圆热振比率); (下图)两个并环戊二烯进行[2+2]环加成所得到的—种复杂的有机烃的球棍图。十六核水簇中的对称码: ii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; iii) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; vii) $x, -y+3/2, z+1/2$; ix) $-x+1, -y+1, -z+1$; xiii) $x, -y+1/2, z+1/2$

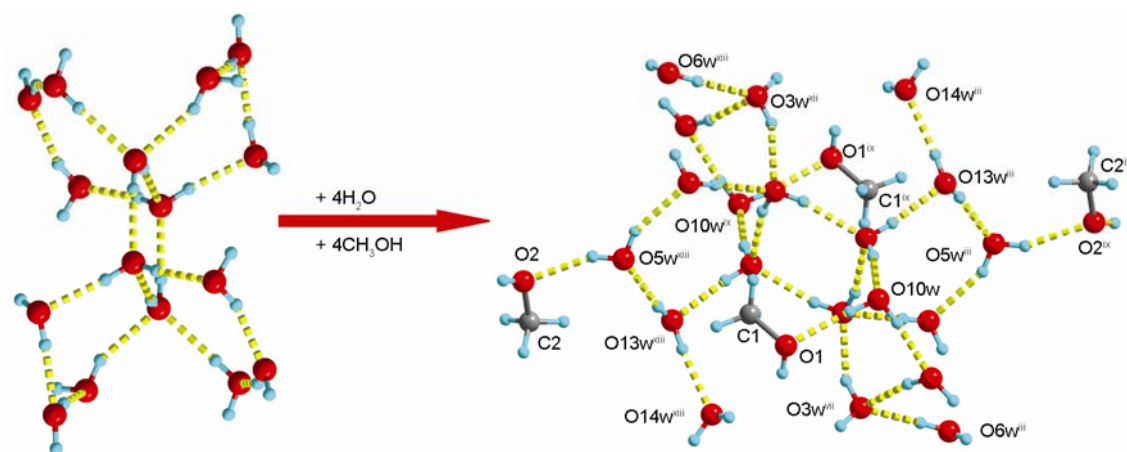


图 4 二十四核(H_2O)₂₀(CH_3OH)₄二元簇合物的拓扑图。二元簇合物中的对称码: ii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; iii) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; vii) $x, -y+3/2, z+1/2$; ix) $-x+1, -y+1, -z+1$; xiii) $x, -y+1/2, z+1/2$

的影响.近年来,几例带有不同拓扑结构的十六核水已经相继见报^[18].其中一例结构由 4 个九环基元与 1 个十二元环组成^[18a].另外一例结构可看作是 2 个六

核水簇同时连接到 1 个四核水簇上^[18b].Bharadwaj 等人报道一例由类梯状八核水簇、两个三核水簇以及额外的两个悬挂水分子所组成的十六核水簇^[16].Yu 等

人也发现了一例存在锆酸盐 $6^8 12^6$ 空洞里的十六核水簇, 并且该水簇结构类似于八爪立方体或扁平的类梭形^[18c]. 显然我们目前所描述的这十六核水簇结构跟以往文献报道不一样, 可视为理论计算的“船式”构型的固体实例. 此十六聚体中的 $O_w \cdots O_w$ 距离处于 2.714~2.846 Å 范围内. 对比之下, 固体冰 I_c 、 I_h 和液体水中的 $O_w \cdots O_w$ 距离分别是 2.74 Å^[19]、2.76 Å^[20] 和 2.85 Å^[1a]. $O_w \cdots O_w$ 的平均距离 (2.79 Å) 比基于四点水模型 (TIP4P) 计算得到的结构最稳定的双立方体形十六核水簇 ($O_w \cdots O_w$ 距离为 2.88 Å)^[19] 略短. 所有的 $O_w \cdots O_w \cdots O_w$ 角度均落在 87.13~109.5° 范围内, 平均值 (100.5°) 偏离冰四面体几何构型 (I_c 或 I_h).

此外, 两个等价对称的 $O6w^{iii}$ 、 $O6w^{xiii}$ (作为单一氢键给体) 与另外两个等价对称的 $O14w^{iii}$ 、 $O14w^{xiii}$ (作为单一氢键受体) 分别连接到十六核水的外围, 形成完整的二十核水簇. 大量的理论计算预言, 对于可能存在的二十核水簇, 有四个能量较低的构象体, 其中最稳定结构是包含 36 个氢键的线性立方体^[21]. 因此, 目前的这个仅包含 24 个氢键二十核簇并不在先前的理论计算预言当中, 也与文献所报道的十二面体结构^[22] 不同, 是一个全新的结构. 这些结果充分说明, 水在各种不同的环境中可以以各种不同的分子簇形式存在, 并且同核的水簇还可能具有多种结构. 最后, 两组甲醇分子分别连接到二十核水簇的四个水分子 ($O5w^{iii}$, $O5w^{xiii}$, $O10w$ and $O10w^{ix}$) 上, 最终形成 $(H_2O)_{20}(CH_3OH)_4$ 二元簇合物. PLATON^[12] 软件计算表明, 将客体溶剂甲醇和水都去除掉后, 空洞的有效体积大约是整個晶胞体积的 23.4% (客体占用的空间是 2046.3 Å³). 考虑到甲醇分子与 $O5w^{iii}$ 或 $O10w$ 的直接作用, 我们进一步分析这两个 CH_3OH-H_2O 二聚体. 先前的理论计算指出对甲醇-水二聚体有两个能量较低的构象体. 一个是甲醇作为质子受体的“ $CH_3HO \cdots H_2O$ ”, 另外一个为甲醇作为质子给体的“ $CH_3OH \cdots OH_2$ ”^[23]. 正如在 MP2 水平上计算指出^[24], “ $CH_3HO \cdots H_2O$ ” 构象体比 “ $CH_3OH \cdots OH_2$ ” 更稳定, 因为后者能量估计比前者至少要高 0.7 千卡/摩尔, 因此更稳定^[24], 这也被 Stockman 等人采用微波旋转隧道光谱实验技术所证实^[6a]. 相比之下, 目前的甲醇-水二聚体类似于理论计算的 “ $CH_3HO \cdots H_2O$ ” 构象体, 而且平均 $O \cdots O$ 距离 2.818 Å 也接近理论计算的 2.844 Å^[24]. 仔细分析混合簇合物与晶质主体之间的相互作用有助于我们进一步了解簇合物能稳定存在的具

体环境. 正如图 5 所示, 六个 $bpda^{2-}$ 的羧酸氧原子同时朝向内部, 提供了一个较大的亲水口袋. 而每个 $(H_2O)_{20}(CH_3OH)_4$ 二元簇合物中的甲醇、水分子与周围 $bpda^{2-}$ 阴离子的羧酸氧通过氢键作用而稳定于该亲水环境中. 相关的 $O \cdots O$ 氢键距离落在 2.725~2.954 Å 范围 (表 3). 除了这些传统的氢键作用外, 分子间的 $C_{\text{甲醇}}-H \cdots \pi$ 作用 (2.787、3.579 Å, 如图 S2 所示) 在一定程度上也有助于稳定该混合簇合物^[25].

配合物 **1** 的红外光谱在 3440 cm^{-1} 的宽吸收峰对于水分子的伸缩振动, 证明有水簇的存在 (如图 S3 所示). 此外, 配合物 **1** 的 1607、1560、1428 及 1380 cm^{-1} 处吸收峰可归属于其羧基的不对称与对称吸收振动, 同时在 1690~1730 cm^{-1} 区域缺少明显的吸收峰表明 H_2bdpa 的羧酸已完全脱去质子^[26], 所有这些均与 X 射线衍射技术结构分析结果相吻合. 配合物 **1** 的热重分析是在 30~800 °C 范围内, 氮气氛围下, 采用纯相多晶样品完成的 (如图 S4 所示). TGA 分析结果表明, 第一个失重发生在 35~100 °C 范围, 大约失重 14.39%, 相当于失去所有溶剂分子 (计算值 14.05%), 进一步加热后, 配合物的主体框架开始解体.

配合物 **1** 为含银配合物, 因此我们也进一步研究其室温下的固体荧光发光性质. 如图 S5 所示, 在

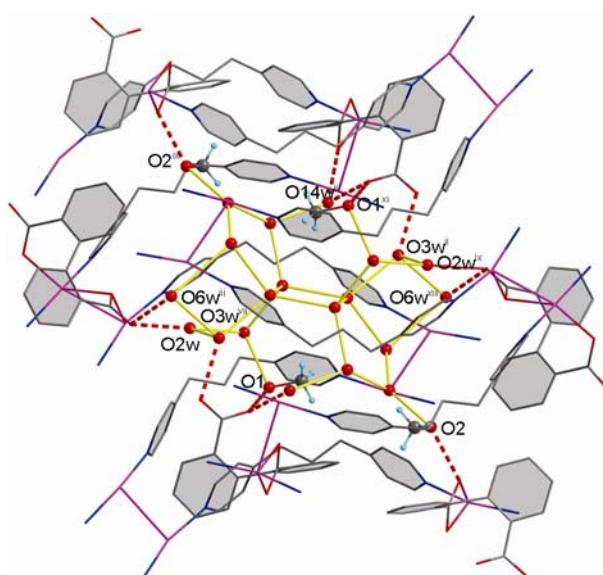


图 5 二十四核甲醇-水混合簇合物所存在的亲水环境. 其中的水-水、水-甲醇之间的氢键用黄色固体线表示, 而水-羧酸或甲醇-羧酸之间的氢键则用红色虚线表示. 为清晰起见, 省略所有氢原子

390 nm 激发下, 配合物 **1** 的最大发射峰在 510 nm 处. 为了理解该发射峰的具体归属, 我们同时分析了配体 2,2'-联苯二羧酸以及 1,3-二(4-吡啶)丙烷的发光性质. 对于孤立的联苯二羧酸和 1,3-二(4-吡啶)丙烷, 其分子的发射峰分别位于 460 和 445 nm 处. 没有在配合物 **1** 的荧光图中观察到相应配体的发射峰, 说明配合物 **1** 的发射峰主要来源于配体到金属的荷移跃迁 (LMCT). 这跟以往含双氮配体与磺酸^[27a]或联苯二羧酸共配体^[27b]的银配合物所观察到的荧光性质类似.

4 结论

我们在一个固态配合物的晶质主体空洞中捕获了一例具有中心对称性的水-甲醇二元簇合物 (H_2O)₂₀(CH_3OH)₄. 该二元簇合物由一圣杯状的十六核水簇, 四个悬挂水分子和四个甲醇分子通过氢键作用构筑而成. 其中的十六核水分子簇结构上非常类似于并环戊二烯进行[2+2]环加成所得到的一种复杂的有机烃, 显示出水分子簇与有机分子结构上的相似性.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(50971063)、福建省自然科学基金(2011J01047 和 2010J01042)、教育部留学回国人员基金项目和华侨大学科研启动基金(10BS210)的资助, 特此致谢.

支持信息 图 S1–S5 包括 bdpa²⁻与 Ag(I)离子的配位模式, 分子间 C–H $\cdots$ π 作用, FT-IR 红外光谱, TGA 热重曲线以及荧光光谱; CIF 格式的额外晶体学数据已在剑桥晶体数据库中登记为 CCDC 863998.

参考文献

- (a) Eisenberg D, Kauzmann W. *The Structure and Properties of Water*. Oxford: Oxford University Press, 1969; (b) Silverstein KAT, Haymet ADJ, Dill KA. A simple model of water and the hydrophobic effect. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 3166–3175; (c) Janiak C, Scharmann TG, Mason SA. Two-dimensional water and ice layers: Neutron diffraction studies at 278, 263, and 20 K. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14010–14011; (d) Fletcher NH. *The Chemical Physics of Ice*. Cambridge: Cambridge University Press, 1970
- (a) Liu K, Brown MG, Carter C, Saykally RJ, Gregory JK, Clary DC. Characterization of a cage form of the water hexamer. *Nature*, 1996, 381: 501–503; (b) Nauta K, Miller RE. Formation of cyclic water hexamer in liquid helium: the smallest piece of ice. *Science*, 2000, 287: 293–295; (c) Kim J, Majumdar D, Lee HM, Kim KS. Structures and energetics of the water heptamer: Comparison with the water hexamer and octamer. *J Chem Phys*, 1999, 110: 9128–9134; (d) Nangia A. ed. *Encyclopaedia of Supramolecular Chemistry*. New York: Taylor & Francis, 2007
- (a) Ludwig R. Water: From clusters to the bulk. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 1808–1827; (b) Infantes L, Motherwell S. Water clusters in organic molecular crystals. *CrystEngComm*, 2002, 4: 454–461; (c) Infantes L, Chisholm J, Motherwell S. Extended motifs from water and chemical functional groups in organic molecular crystals. *CrystEngComm*, 2003, 5: 480–486; (d) Mascal M, Infantes L, Chisholm J. Water oligomers in crystal hydrates—what's news and what isn't? *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 32–36
- (a) Xu WZ, Sun JL, Huang ZT, Zheng QY. Molecular encapsulation of a discrete (H_2O)₃₂ cluster with S_6 symmetry in an organic crystalline supermolecule. *Chem Commun*, 2009, 171–173; (b) Han ZB, Zhang GX, Zeng MH, Yuan DQ, Fang QR, Li JR, Ribas J, Zhou HC. Unprecedented marriage of a cationic pentanuclear cluster and a 2D polymeric anionic layer based on a flexible tripodal ligand and a Cu^{II} ion. *Inorg Chem*, 2010, 49: 769–771; (c) Wei ML, He C, Hua WJ, Duan CY, Li SH, Meng QJ. A large protonated water cluster $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{27}$ in a 3D metal-organic framework. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 3166–3175; (d) Wang Y, Okamura TA, Sun WY, Ueyama N. Large (H_2O)₅₆(OH)₆ and (H_2O)₂₀ clusters inside a nanometer-sized M_6L_8 cage constructed by five-coordinated copper(II) and flexible carboxamide-containing tripodal ligand. *Cryst Growth Des*, 2008, 8: 802–804; (e) Cao ML, Wu JJ, Mo HJ, Ye BH. Template trapping and crystal structure of the magic number (H_2O)₂₁ cluster in the tetrahedral hole of a nanoscale global ion packed in a face-centered cubic pattern. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 3458–3459
- (a) Teil SB, Gokavi GS, Sairam M, Aminabhavi TM. Mixed matrix membranes of poly(vinyl alcohol) loaded with phosphomolybdic heteropolyacid for the pervaporation separation of water-isopropanol mixtures. *Colloids Surf, A Physicochem Eng Asp*, 2007, 301: 55–62; (b) Odriozola G, Schmitt A, Fernández JC, Álvarez RH. Aggregation kinetics of latex microspheres in alcohol-water media. *J Colloid Interface Sci*, 2007, 310: 471–480; (c) Travers F, Douzou P. Dielectric constants of alcoholic-water mixtures at low temperature. *J Phys Chem*, 1970, 74: 2243–2244; (d) Bender ML, Glasson WA. The kinetics of simultaneous hydrolysis and alcoholysis of esters in aqueous

- alcohol solution. *J Am Chem Soc*, 1959, 81: 1590–1597
- 6 (a) Stockman PA, Blake GA, Lovas FJ, Suenran RD. Microwave rotation-tunneling spectroscopy of the water-methanol dimer: Direct structural proof for the strongest bound conformation. *J Chem Phys*, 1997, 107: 3782–3790; (b) Mejía SM, Espinal JF, Mondragón F. Cooperative effects on the structure and stability of (ethanol)₃-water, (methanol)₃-water heterotetramers and (ethanol)₄, (methanol)₄ tetramers. *J Mol Struct Theochem*, 2009, 901: 186–193; (c) da Silva JAB, Moreira FGB, dos Santos VML, Longo RL. On the hydrogen bond networks in the water-methanol mixtures: topology, percolation and small-world. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 6452–6461; (d) Laaksonen A, Kusalik PG, Svishchev IM. Three-dimensional structure in water-methanol mixture. *J Phys Chem A*, 1997, 10: 5910–5918; (e) Wakisaka A, Abdoul-Carime H, Yamamoto Y, Kiyozumi Y. Non-ideality of binary mixtures water-methanol and water-acetonitrile from the viewpoint of clustering structure. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1998, 94: 369–374
 - 7 (a) Raghuraman KN, Katti KK, Barbour LJ, Pillarsetty N, Barnes CL, Katti KV. Characterization of supramolecular (H₂O)₁₈ water morphology and water-methanol (H₂O)₁₅(CH₃OH)₃ clusters in a novel phosphorus functionalized trimeric amino acid host. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 6955–6961; (b) Luo GG, Li DX, Wu DL, Liu L, Zhao QH, Peng C, Xiao ZJ, Dai JC. Characterization of a well-resolved acyclic methanol(water)₃ heterohexamer in the solid state. *Inorg Chem Commun*, 2012, 17: 108–112
 - 8 (a) Luo GG, Xiong HB, Dai JC. Syntheses, structural characterization, and properties of {[Cu(bpp)₂(H₂O)₂](tp)·7H₂O} and {[Cu(bpp)₂(H₂O)](ip)·7H₂O} complexes. New examples of the organic anionic template effect on induced assembly of water clusters (bpp = 1,3-Bis(4-pyridyl) propane, tp = terephthalate, ip = isophthalate). *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 507–513; (b) Luo GG, Xiong HB, Sun D, Wu DL, Huang RB, Dai JC. A discrete spirocyclic (H₂O)₉ cluster and 1D novel water chain with tetrameric and octameric clusters in cationic hosts. *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 1948–1956; (c) Luo GG, Wu DL, Liu L, Xia JX, Li DX, Dai JC, Xiao ZJ. A discrete water hexamer with a new planar tetrameric water moiety trapped in the crystal host of [Ag(azolate)(4,4'-bipyridine)]·(H₂O)₃. *J Mol Struct*, 2011, 1005: 172–177; (d) He WJ, Luo GG, Wu DL, Liu L, Xia JX, Li DX, Dai JC, Xiao ZJ. An odd-numbered heptameric water cluster containing a puckered pentamer self-assembled in a Ag(I) polymeric solid. *Inorg Chem Commun*, 2012, *Inorg Chem Commun*, 2012, 18: 4–7; (e) Xiong HB, Sun D, Luo GG, Huang RB, Dai JC. One 1D T4(0)A(0) water tape embedded in a 1D Cu(II) coordination polymer with 1,3-bis(4-pyridyl)propane. *J Mol Struct*, 2011, 990: 164–168; (f) Luo GG, Wu DL, Liu L, Li DX, Zhao QH, Xiao ZJ, Dai JC. A hybrid carboxylate-water decamer with a discrete octameric water moiety self-assembled in a 2D copper(II) coordination polymer. 2012, doi: 10.1007/s11426-012-4492-2.
 - 9 Higashi T. *ABSCOR. Empirical Absorption Correction based on Fourier Series Approximation*. Tokyo: Rigaku Corporation, 1995
 - 10 Sheldrick GM. *SHELXS-97. Program for X-ray Crystal Structure Determination*. Germany: University of Göttingen, 1997
 - 11 Sheldrick GM. *SHELXL-97. Program for X-ray Crystal Structure Refinement*. Germany: University of Göttingen, 1997
 - 12 Spek AL. *Implemented as the PLATON Procedure, a Multipurpose Crystallographic Tool*. The Netherlands: Utrecht University, 1998
 - 13 Brandenburg K. *DIAMOND, Version 3.1f. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany*
 - 14 Yang L, Powell DR, Houser RP. Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethanamide ligands: Structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 . *Dalton Trans*, 2007, 955–964
 - 15 (a) Brandys MC, Puddephatt RJ. Ring, polymer and network structures in silver(I) complexes with dipyrindyl and diphosphine ligands. *Chem Commun*, 2001, 1508–1509; (b) Cordes DB, Hanton LR. Structural invariance in silver(I) coordination networks formed using flexible four-armed thiopyridine ligands. *Inorg Chem*, 2007, 46: 1634–1644
 - 16 Ghosh SK. Structure of a discrete hexadecameric water cluster in a metal-organic framework structure. *Inorg Chem*, 2004, 43: 6687–6889
 - 17 Yoo S, Aprà E, Zeng XC, Xantheas SS. High-level *ab initio* electronic structure calculations of water clusters (H₂O)₁₆ and (H₂O)₁₇: A new global minimum for (H₂O)₁₆. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 3122–3127
 - 18 (a) Bi YF, Liao WP, Zhang HJ, Li DQ. Assembly of “discrete” (H₂O)₁₆ water clusters within a supramolecular compound of calixarene. *CrystEngComm*, 2009, 11: 1213–1216; (b) Neogi S, Sañudo EC, Bharadwaj PK. Transition-metal porous coordination polymers with a podand ligand: structure of discrete water clusters and variable-temperature magnetism. *Eur J Inorg Chem*, 2007, 5426–5432; (c) Li JY, Yu JH, Xu RR. A unique self-assembled (H₂O)₁₆ water cluster in an inorganic crystal host. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 1291–1293
 - 19 (a) Barbour LJ, Orr GW, Atwood JL. An intermolecular (H₂O)₁₀ cluster in a solid-state supramolecular complex. *Nature*, 1998, 393: 671–673; (b) Barbour LJ, Orr GW, Atwood JL. Characterization of a well resolved supramolecular ice-like (H₂O)₁₀ cluster in the solid state. *Chem Commun*, 2000, 859–860
 - 21 (a) Matsumoto M, Saito S, Ohmine I. Molecular dynamics simulation of the ice nucleation and growth process leading to water freezing. *Nature*, 2002, 416: 409–413; (b) Custalcean R, Afloroaiei C, Vlassa M, Polverejan M. Formation of extended tapes of cyclic water hexamer in an organic molecular crystal host. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 3094–3096
 - 22 Maheshwary S, Patel N, Kulkarni AD, Gadre SR. Structure and stability of water clusters (H₂O)_n, $n = 8–20$: An *ab initio* investigation. *J*

- Phys Chem A*, 2001, 105: 10525-10537
- 23 (a) Sang RL, Xu L. Reversible formation of regular pentagonal dodecahedral (H_2O)₂₀ in a 2D metal-organic framework. *CrystEngComm*, 2010, 12: 1377-1381; (b) Jeffrey GA. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. New York: Oxford University Press, 1997, Chapters 8 and 9.
 - 24 (a) González L, Mó O, Yáñez M. High level *ab initio* and density functional theory studies on methanol-water dimers and cyclic methanol(water)₂ trimer. *J Chem Phys*, 1998, 109: 139-150; (b) Kirschner KN, Woods RJ. Quantum mechanical study of the nonbonded forces in water-methanol complexes. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 4150-4155; (c) Clary DC, Benoit DM, Mourik ATV. H-densities: A new concept for hydrated molecules. *Acc Chem Res*, 2000, 33: 441-447
 - 25 Fileti EE, Chaudhuri P, Canuto S. Relative strength of hydrogen bond interaction in alcohol-water complexes. *Chem Phys Lett*, 2004, 400: 494-499
 - 26 (a) Mondal R, Howard JAK. A structural investigation of six solvates of trans-1,4-bis(phenylethynyl)-cyclohexane-1,4-diol. *Cryst Growth Des*, 2008, 8: 4359-4366; (b) de Almeida ET, Mauro AE, Santana AM, Ananias SR, Netto AVG, Ferreira JG, Santos RHA. Self-assembly of organometallic Pd(II) complexes via $\text{CH}_3\cdots\pi$ interactions: The first example of a cyclopalladated compound with herringbone stacking pattern. *Inorg Chem Commun*, 2007, 10: 1394-1398
 - 27 Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: John Wiley & Sons, 1986
 - 28 (a) Wu H, Dong XW, Liu HY, Ma JF, Li SL, Yang J, Liu YY, Su ZM. Influence of anionic sulfonate-containing co-ligands on the solid structures of silver complexes supported by 4,4'-bipyridine bridge. *Dalton Trans*, 2008, 5331-5341; (b) Yin PX, Zhang J, Li ZJ, Qin YY, Cheng JK, Zhang L, Lin QP, Yao YG. Supramolecular isomerism and various chain/layer substructures in silver(I) compounds: syntheses, structures, and luminescent properties. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 4884-4896

A self-assembled (H_2O)₂₀(CH_3OH)₄ binary cluster containing a grill-shaped hexadecameric water cluster trapped in the cavity of a metal-ligand hybrid

LUO GengGeng^{*}, HE WeiJun, LIU Li, WU ShengHui, LI DongXu, XIAO ZiJing, DAI JingCao^{*}

Institute of Materials Physical Chemistry, College of Materials Science & Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

^{*}Corresponding authors (email: gglo@hqu.edu.cn; djc@hqu.edu.cn)

Abstract: A discrete centrosymmetric (H_2O)₂₀(CH_3OH)₄ binary cluster was confined in the cavity of a metal-ligand hybrid [$\text{Ag}_4(\text{bpda})_2(\text{bpp})_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$]_n (**1**) (where bpp = 1,3-bis(4-pyridyl)propane and H_2bpda = 2,2'-biphenyldicarboxylic acid). The novel mixed water-methanol cluster consists of one grill-shaped hexadecameric cluster, four dangling water and four hanging methanol molecules. The (H_2O)₁₆ cluster is composed of two pairs of edge-sharing (H_2O)₅ rings attached to one (H_2O)₄ core with twenty hydrogen bonds. Alternatively, the (H_2O)₁₆ cluster is structurally similar to a complicated hydrocarbon generated by undergoing [2+2] cycloaddition of 1,2,3,4,5,6-hexahydropentalene, which reveals the resemblance between water clusters and organic compounds.

Keywords: water-methanol binary cluster, (H_2O)₁₆ cluster, (H_2O)₂₀ cluster, boat structure