三唑-芳香多羧酸类混配金属配合物的结构与磁性能研究

刘忠义, 刘婧, 杨娜, 杨恩翠*, 赵小军*

无机-有机杂化功能材料化学省部共建教育部重点实验室; 天津市功能分子结构与性能重点实验室; 天津师范大学化学学院, 天津 300387

*通讯作者, E-mail: encui_yang@163.com; xiaojun_zhao15@163.com

收稿日期: 2013-04-30; 接受日期: 2013-07-08; 网络版发表日期: 2013-08-27

doi: 10.1360/032013-148

摘要 以三唑为主配体的过渡金属配合物以其结构多样性及在磁性、吸附等功能材料中的潜在应用而成为众多科研工作者的研究热点内容之一. 本文从三唑-芳香多羧酸混配配合物的合成以及芳香酸对配合物中金属-三唑次级结构的调节角度, 总结了近年来报道的该类混配金属配合物的结构多样性. 在此基础上, 初步关联了该类混合配体顺磁金属配合物的磁-构关系.

关键词

结构多样性
磁性能
三唑-多羧基
金属配合物

1 引言

作为简单的五元氮杂环配体, 1,2,4-三唑(Htrz)的化学属性早在 1 个多世纪前已经被人们所关注^[1]. 然而, 直到 1961 年首个三核三唑铜(II)配合物[CuCl₂(Htrz)]的晶体结构报道之后, 科研工作者才开始对 Htrz 配体的配位化学行为进行系统的研究^[2]. 2000 年, Haasnoot 等^[3]以综述的形式对当时已报道的约 200 个三唑类金属配合物进行了归纳总结, 阐述了三唑基不同配位模式与配合物结构的关系. 但是, 由于受合成方法的限制, 早期的三唑类金属配合物多表现为有限多核或简单的低维结构. 随着水热/溶剂热技术在配合物合成中的推广, 以及人们对三唑配合物作为磁性、气体存储和分离、发光材料潜在价值的认识^[4-8], 三唑配合物的报道数量在 2000 年后又呈爆发式增长. 截至 2012 年, 剑桥晶体数据库(CCDC)共收录三唑类金属配合物 3546 个^[9]. 相对于二元的金属-三唑类配合物而言, 含有金属-三唑-辅助配体的三元体系的研究更加有趣. 本文主要对过渡金属-三唑-芳香羧酸体系的结构调控进行归纳, 并对顺磁芳香酸三唑

配合物的磁学性能进行总结.

单独的 1,2,4-三唑或者去质子的羧基具有丰富多变的键合模式. 如图 1 所示, Htrz 配体在配合物中表现出 5 种不同的桥连模式. 未去质子的、电中性的 Htrz 分子可作为双齿配体采取类似吡唑或咪唑的 μ -N1,N2-或 μ -N1,N4-Htrz 桥连模式键合金属离子; 去质子的 trz⁻阴离子则可通过 μ -N1,N2-、 μ -N1,N4-与 μ -N1,N2,N4-trz⁻ 3 种桥连模式聚集两个或 3 个金属离子. 另一方面, 去质子的三原子羧基可以表现出 4 种桥联模式(2.20、2.11、3.21 和 4.22)以及多种构象变化连接两个或多个金属离子^[10]. 因此, 当这两类键合模式多样的配体组合在一起, 特别是将不同数目的羧基修饰到芳环不同位置后得到的共配体将会获得更加有趣、难以预料、新颖的结构和磁学性能. 基于此, 2006 年, 美国 Parise 课题组^[11]首次报道了 3 个三唑-对苯二甲酸混合配体的锌(II)配合物. 此后, 该课题组^[12, 13]以及中山大学的陈小明课题组^[14]和董明良课题组^[15]、福建物质结构所的卢灿忠课题组^[16]、吉林大学的张萍课题组^[17-19]、东北师范大学的王新龙课题组^[20, 21]、印度的 Natarajan 课题组^[22, 23]与本课题

图1 1,2,4-三唑与羧基的配位模式^[3-6, 10]

组^[24-38]等相继报道了 60 余种含有 1,2,4-三唑、常见的氨基取代的三唑类衍生物和芳香多羧酸混配金属配合物。固态晶体结构研究显示, 可通过改变芳香环尺寸、羧基数目、羧基位置、取代基种类、去质子化程度等影响金属-三唑次级结构, 进而组装出以多核簇为二级建筑单元的高连接拓扑网络、含层柱结构的大孔隙骨架和具有特殊磁扑结构的金属(II)离子-三唑-羧基类配合物。为了使本领域研究工作者能够对三唑-芳香多羧酸混配配合物的结构调控与性能有清晰的认识, 本文从混配配合物的合成技巧以及芳香多羧酸对配合物中金属-三唑次级结构的调节角度, 针对本课题组与其他课题组对三唑类配体的研究进展进行综述, 归纳总结了该类配合物的结构多样性。结合晶体结构特点, 初步归纳了这类顺磁金属配合物的磁-构关系, 希望能为相关的研究工作提供一些有益的启示。

2 三唑-羧酸基混配金属配合物的结构多样性

2.1 构筑方法的影响

配位化合物通常可通过溶液挥发法、气/液相扩散法及水/溶剂热法合成。Htrz 及其氨基衍生物配体在溶液中与金属离子相遇时会迅速产生沉淀, 除少量的锌(II)配合物采用溶液法与扩散法合成外, 大多数的混配配合物均是通过水热或溶剂热法合成。这

种方法制备的目标化合物大多数是配位聚合物, 其中三唑基和羧基能够选择性地协同配位。

三唑环的 4-位被氨基修饰后得到 4-氨基-1,2,4-三唑(4-atrz)配体。该配体由于 4-位氮原子被氨基封闭, 与金属盐溶液具有较好的相容性, 其混配配合物的合成可以通过多种方法实现。例如, 本课题组^[37]以 4-atrz、5-磺基间苯二甲酸钠(NaH_2sip)与铜(II)盐作为反应物, 通过水热法和液相扩散法得到了 4 个结构不同的配位聚合物: $[\text{Cu}_4(4\text{-atrz})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{sip})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ (1)、 $[\text{Cu}_4(4\text{-atrz})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\mu\text{-OH})_2(\text{sip})_2]_n \cdot 1.3n\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.7n\text{H}_2\text{O}$ (2)、 $[\text{Cu}_3(4\text{-atrz})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{sip})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ (3)和 $[\text{Cu}_3(4\text{-atrz})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-OH})(\text{sip})(\text{Hsip})]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ (4)。其中通过水热法合成的配合物 1 表现为含四核 $\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_2\}$ 簇的复杂的三维网络结构, 而通过液层扩散法得到的配合物 2~4 则为含 $\text{Cu}^{\text{II}}_3 + \text{Cu}^{\text{II}}_1$ 、线性或三角形排列的三核 Cu^{II}_3 簇的二维或一维结构。

2.2 反应物比例与反应温度的影响

三唑配体与芳香羧酸配体均具有多个潜在配位点, 因此, 在与配位构型多样的金属离子组装过程中, 不同的配体与金属的比例可导致不同的网络结构。Parise 课题组^[13]通过 $\text{Htrz}:\text{NaH}_2\text{sip}:\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1:1:1$ 在水热条件下合成了 sip^{3-} 阴离子填充在 $\text{Zn}(\text{II})\text{-trz}^-$ 骨架中的三维结构 $\text{Zn}_7(\text{trz})_8(\text{sip})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。而当 $\text{Htrz}:\text{NaH}_2\text{sip}:\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1:0.6:1$ 时, trz^- 与锌(II)离子仅形成一维链状结构, 通过 sip^{3-} 进一步拓展形成三维无限网络。

除反应物比例外, 在混合配体体系中, 由于三唑与芳香羧酸对金属离子的配位能力存在差异, 所以, 改变反应温度也会对混合配体在配合物中的比例产生影响。我们课题组^[31]通过 3,5-二氨基-1,2,4-三唑(Hdatrz)、5-硝基间苯二甲酸(H_2nip)与 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 160 和 140 °C 的水热反应下, 获得了配合物 $[\text{Zn}_2(\text{datrz})_2(\text{nip})]_n$ (5)和 $[\text{Zn}(\text{Hdatrz})(\text{nip})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (6)。如图 2 所示, 在两个配合物中, 由于与锌(II)离子配位的 datrz^- 与 nip^{2-} 的比例不同, 配合物 5 表现为三维支柱层结构, 而 6 为具有(4,4)拓扑的二维层结构。Natarajan 课题组^[22]合成了 3 个由反应温度及反应时间调控的配合物 $[\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{oba})_2(\text{trz})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Zn}_7(\text{oba})_4(\text{trz})_6]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Zn}_5(\text{OH})_2(\text{oba})_3(\text{trz})_2]_n$ ($\text{H}_2\text{oba} = 4,4\text{-二苯醚二甲酸}$)。它们分别具有自穿的金

图 2 配合物 5 和 6 的三维柱层结构及二维(4,4)层网络^[31]

金刚石结构及三维柱层结构, 其中自穿金刚石结构配合物 $[\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OBA})_2(\text{trz})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ 可以通过在 200 °C 的水热条件下转变为支柱层结构的配合物 $[\text{Zn}_5(\text{OH})_2(\text{OBA})_3(\text{trz})_2]_n$.

2.3 反应体系 pH 对配合物结构的影响

反应体系的 pH 对组装过程也有着重要的影响. 特别是羧酸类配体在不同 pH 下可部分或全部脱掉质子, 使其表现出灵活多样、难以预测的多种配位模式, 进而得到结构多变的配位化合物. 本课题组^[24]合成了 3 个由 pH 控制的 1,3,5-苯三甲酸(H_3btc)、Htrz 交替去质子配合物 $[\text{Zn}_{2.5}(\text{trz})_2(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (7)、 $[\text{Zn}_{2.5}(\text{trz})(\text{Hbtc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (8) 与 $[\text{Zn}(\text{Htrz})(\text{Hbtc})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (9). 结构分析表明, 配合物 7 是由完全去质子的 btc^{3-} 连接 $\text{Zn}(\text{II})$ - trz^- 带构成的三维微孔配合物; 8 为通过部分去质子的 Hbtc^{2-} 配体作为柱子构造的三维柱层结构; 而在 9 中, 由于 Hbtc^{2-} 与 Htrz 均含有未脱去的质子, 因此只形成了 Hbtc^{2-} 桥连 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子的一维链状结构. 有趣的是, 配合物 8 与 9 是通过配合物 7 的滤液随 pH 升高而不断结晶析出所得到.

此外, 我们课题组^[29]使用 4-atrz 与另一含多羧基的芳香酸配体均四苯甲酸(H_4bttec)在不同 pH 环境下与 Cu^{II} 盐反应, 获得了由 H_4bttec 去质子控制的 4 个配位化合物 $[\text{Cu}_4(4\text{-atrz})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bttec})_2]_n \cdot 2.5n\text{H}_2\text{O}$ (10)、 $[\text{Cu}_3(4\text{-atrz})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-OH})(\text{Hbttec})]_n \cdot 2n\text{ClO}_4 \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (11)、 $[\text{Cu}(4\text{-atrz})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{bttec})]_n$ (12) 及 $[\text{Cu}(4\text{-atrz})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{bttec})]_n$ (13). 随着 H_4bttec 去质子数目的减少, 配合物 10~13 分别呈现含线性四核子单元的三维骨架结构、含三角形排列的三核建筑单元的二维网络及双去质子的 $\text{H}_2\text{bttec}^{2-}$ 桥联的一维线性链状结构. 由此可见, 在含多羧基的三唑-芳香多羧酸体系中, 通过改变 pH

调控羧酸或三唑逐步去质子对于配合物结构的调控具有重要作用. 较低 pH 可产生共价键和氢键协同作用的化合物; 高的 pH 可避免小的溶剂分子配位到金属中心, 产生配位键拓展的高维金属配位聚合物.

2.4 混合配体对配合物结构多样性的调控

除外在反应条件, 如制备方法、体系的 pH、反应温度和反应物配比等, 影响三元混配金属配合物的结构外, 配体的结构差异更是配合物结构和性能多样性的根本原因. 特别是当三唑环被不同数目的氨基修饰或者不同数目的羧基取代芳环不同位置后, 目标配合物的结构子单元及其连接方式均会受到影响. 下面将根据金属-三唑子单元的不同结构特点讨论三唑与芳香多羧酸配体对配合物结构的调控作用.

2.4.1 含金属-三唑多核簇结构的混配配合物

通常, 当三唑基配体表现为 $\mu\text{-N1,N2}$ -桥连模式时, 在无机阴离子(如 OH^- 及卤素阴离子)的协同桥连作用下可将相邻的金属离子聚集形成多核簇的子结构; 当引入芳香多羧酸配体时, 芳香酸配体中的多羧基基团可以采用复杂的键合模式参与核簇的形成, 从而使三唑-多羧基体系呈现更加复杂有趣的核簇结构.

如图 3 所示, 在三唑-羧酸金属簇结构中, 最简单的是三核结构. 本课题组^[19, 33, 37]通过改变芳香酸配体种类, 合成了具有不同几何构型及多样混桥类别的三核铜(II)簇子结构. 在配合物 $[\text{Cu}_3(4\text{-atrz})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{btc})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{btc} \cdot 11n\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{DMF}$ (14) 与 $[\text{Cu}_3(4\text{-atrz})_6(\text{Hbtc})_2(\text{H}_2\text{btc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15) 中, 相邻的铜(II)离子均被三重 4-atrz 桥聚集, 形成线性的三核结构(图 3(a)); 在配合物 3 中, 顺反羧基取代了三重 4-atrz 桥中的 1 个三唑基位置, 形成杂桥连接的三核簇结构(图 3(b));

在配合物 **2** 中, 铜(II)离子仅通过赤道面方向的 1 个 4-atrz 及 1 个 μ -OH⁻ 连接(图 3(c)). 虽然在以上三核簇中相邻铜(II)离子的距离均为 3.4~3.7 Å, 但是, 由于磁桥与铜(II)离子赤道面的空间取向不同, 从而对顺磁离子间磁耦合强度产生巨大影响. 此外, 当 3 个铜(II)离子共用 1 个 μ_3 -OH⁻ 时, 可以得到具有近似于等边三角形结构的三核簇(**11**, 图 3(d)). 最近, 本课题组^[38]合成了以 μ -N1,N4-3-atrz 桥连的线形锰(II)配合物 $[\text{Mn}_3(3\text{-atrz})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{btc})_2]_n$ (3-atrz = 3-氨基-1,2,4-三唑, 图 3(e)). 与 μ -N1,N2 连接模式相比, Mn(II)···Mn(II)间具有较长的间距. 值得指出的是, 在这些三核结构中, 芳香酸配体均含有多个羧基基团以补偿羧基金属离子的正电荷, 然而, 羧基的配位模式仅呈现单齿配位或少量的桥连模式, 与三唑协同成核作用并没有完全表现出来.

当芳香酸羧基表现出多种连接模式时, 可以与三唑及羟基阴离子协同配位构造出具有复杂混桥模式的核簇结构(图 4). 如图 4(a)所示, 4 个铜(II)离子被 1 对对称的 μ_3 -OH⁻ 连接, 并进一步通过三唑与羧酸巩固, 形成多个具有蝴蝶状的四核铜(II)簇的配合物 $[\text{Cu}_4(3\text{-atrz})(\mu_3\text{-OH})_2(\text{nb})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**16**)、 $[\text{Cu}_4(3\text{-atrz})(\mu_3\text{-OH})_2(\text{btc})_2]_n$ (**17**)和 $[\text{Cu}_5(\text{Htrz})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{btcc})_2] \cdot 0.125n\text{H}_2\text{O}$ (**18**)^[28, 34]. 在四核簇中, 羧基表现出 2.11 及 2.20 两种配位桥连模式. 当羧基表现为 1.10 及 2.20 配位时, 可得到线性四核铜(II)配合物 $[\text{Cu}_4(4\text{-atrz})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{btcc})_2] \cdot 2.5n\text{H}_2\text{O}$ (**19**)^[29] (图 4(b)). 除 1,2,4-三唑与羧酸协同成核簇结构外, 王新龙课题组^[20]还引入苯并三唑配体参与成核, 从而构造出五核镉(II)簇结构 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Cd}_5(\text{bdc})_4(\text{trz})_2(\text{btrz})_2]$ (图 4(c)).

去质子的芳香多羧酸配体不仅通过羧基的不同配位模式影响核簇的构建, 而且研究发现, 在核簇连

图 3 三核金属簇子结构^[29, 33, 37]

图 4 羧基与三唑协同配位构造的四核及五核金属簇子结构^[20, 28, 29, 34]

接与拓展过程中也发挥着重要的作用. 通过控制芳香酸羧基数目, 羧基在芳环上的位置可以有效调节核簇的连接模式, 从而构造出维度不同的配合物骨架. 例如, 配合物 **16**、**17** 和 **18** 均含有四核铜(II)簇结构, 在 **16** 中, 对硝基苯甲酸硝基基团无法键合其他金属离子, 只能形成孤立的四核铜(II)簇结构(图 5(a)); 在 **17** 中, 均三苯甲酸分子通过其 3 个羧基基团将四核金属簇结构拓展为三维 3,6-连接的 *rtl* 网络(图 5(b)); 而在 **18** 中, 由于均四苯甲酸 4 个羧基基团的连接作用, 配合物形成具有 4,5,6-连接的 $(4^4.6^2)(4^6.6^4)(4^8.6^6.8)_3$ 复杂拓扑结构(图 5(c)).

2.4.2 含金属-三唑一维链状或带状结构的混配配合物

当以芳香多羧酸作为辅助配体时, 羧基基团与三唑发生竞争配位, 导致三唑离子通常连接金属离子形成具有较低维度的一维链或宽带结构, 这种低维结构可以在小尺寸范围连接更多金属离子并为羧基基团提供大量的金属键合位点(图 6).

由 μ -N1,N4 三唑连接金属形成的一维链结构可以被认为是最简单的三唑-金属一维结构. 如图 6 所示, 在配合物 $[\text{Co}(\text{bta})_{0.5}(\text{Htrz})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 中, 具有六配位模式的钴(II)离子被 μ -N1,N4 三唑连接形成一维链结构, 虽然在链内含有 2₁螺旋轴, 然而相邻的三唑分子平面夹角接近 0° (图 6(a))^[39]. 与此相对, 在配合物 $[\text{Co}(\text{Hdatrz})(\text{Hbtc})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**20**)中, 由于 *datrz*⁻配体的两个氨基可以产生较大位阻, 因而钴(II)离子采取简单的四面体的配位构型, *datrz*⁻分子平面夹角增大至 70.64°, 表现出明显的螺旋链结构(图 6(b))^[30]. 在三

图 5 通过不同芳香酸配体连接的四核铜(II)簇^[28, 34]

唑-顺磁金属体系中, 通过螺旋链周期性地改变自旋中心可能会诱导产生自旋倾斜的磁现象. 当进一步引入配位模式复杂的 sip^{3-} 后, 可以形成含三唑连接 $\{\text{Co}_6(\mu_3\text{-OH})_4\}^{8+}$ 簇的一维带状结构的配合物 $[\text{Co}_3(\text{CH}_3\text{OH})(\mu_3\text{-OH})_2(\text{datrz})(\text{sip})]_n \cdot 2.25n\text{H}_2\text{O}$ (**21**). 在该结构中, 同时出现了四配位与六配位的钴(II)离子. 其中, 四配位钴(II)离子可以通过单晶到单晶的转变发生四配位与六配位之间的互变(图 6(c))^[36].

此外, 当芳香多羧酸类配体为含有邻位羧基的芳香酸时, 往往容易在三唑金属链的局部位置产生多核金属核簇结构. 卢灿忠课题组^[16]于 2007 年报道了含 H_4bttec 的三唑-金属配合物 $[\text{Zn}_7(\text{trz})(\text{bttec})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n \cdot$

$8n\text{H}_2\text{O}$, 在该配合物中, 由于 bttec^{4-} 配体中相邻两个羧基与三唑的协同配位作用, 该配合物中形成了具有七核子单元的一维宽带(图 6(d)). Dalai 课题组^[40]与乐善堂等^[41]分别合成了具有相似结构的含一维金属-三唑链的三维微孔配合物 $[\text{Zn}_3(\text{bttec})(\text{trz})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ 与 $[\text{Zn}_2(3\text{-atrz})_2(\text{bttec})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$. 如图 6(e)所示, trz^- 通过三齿桥连作用连接锌(II)离子形成双核-单核交替的链状结构. 虽然以上 3 个配合物组分相同, 但其三唑-金属带结构具有较大差异, 主要归因于均四苯甲酸在 $[\text{Zn}_7(\text{trz})(\text{bttec})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n \cdot 8n\text{H}_2\text{O}$ 中复杂的桥连配位模式. 此外, 张萍课题组^[18]将 1,2,4-苯三酸(1,2,4- H_3btc)与 Htrz 混配, 合成了具有金属-三唑带状结构的锌(II)配

图6 三唑-金属一维链/带状子结构^[16, 18, 30, 34, 36, 40, 41]

合物 $[\text{Zn}_5(\text{trz})_4(1,2,4\text{-btc})(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{DMF}$ (图 6(f)).

本课题组^[34]通过引入 1,2,3-苯三酸(1,2,3- H_3btc)合成了含有 $\text{Cu}^{\text{II}}_4 + \text{Cu}^{\text{II}}_1$ 链状结构的三维配合物 $[\text{Cu}_5(\text{H}_2\text{O})_6(\text{trz})_2(\mu_3\text{-OH})_2(1,2,3\text{-btc})_2]_n \cdot 0.6n\text{H}_2\text{O}$ (22). 如图 6(g)所示, 该配合物中的四核结构与前文配合物中的四核铜(II)簇结构相同, 相邻簇间通过 $\mu\text{-N1,N2,N4}$ -三唑配体连接, 形成带状结构. 配合物 22 简化为具有 3,4,6-连接($4^3.5^2.6^7.7.8^2$)($5^3.6^2.8$)(4.5^2)₂ 的拓扑结构.

在三唑-金属带状结构的拓展中, 芳香酸配体可以通过单一羧基基团或芳香酸配体中不同的羧基基团连接相邻一维结构(图 7). 例如, 在配合物 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{Htrz})(\text{Hbtc})]_n$ (23)中^[32], 相邻的 Mn^{II} -trz⁻螺旋链被均三苯甲酸的 1 个羧基桥连形成二维层结构(图 7(a)), 层内锰(II)离子间的距离介于 5.4~6.6 Å 之间. 而配合物 20 的 Co^{II} -三唑螺旋链则通过均三苯甲酸中两个不同的羧基连接(图 7(b)), 相邻钴(II)链间的距离达到 7.9 Å. 从磁学角度看, 配合物中顺磁金属间磁桥的种类及距离会直接影响该配合物的磁有序温度.

2.4.3 含金属-三唑二维层状结构的混配配合物

三唑配体由于其特殊角度的三齿配位模式, 具有较强的桥连金属离子构建二维金属-三唑层的能力, 当中心为四面体构型的锌(II)离子与钴(II)离子时, 金属离子与三唑可视为 3-连接的节点, 形成具有(4.8^2)类型的拓朴网络^[5, 30, 42] (图 8). 此类结构在以往的研究中被多次报道. 由于四配位金属离子的 3 个位点均与三唑基配位, 因此, 芳香一元或二元羧酸通常以羧基单齿配位的模式支撑(4.8^2)平面.

吉林大学的施展课题组^[43]合成了 3 个含(4.8^2)层状结构的配合物: $[\text{Zn}(\text{trz})(\text{Hip})]_n$ 、 $[\text{Zn}_4(\text{trz})_4(4\text{-fba})_4]_n \cdot 0.5n\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Zn}_4(\text{trz})_4(4\text{-cba})]_n$ (4-Hfba = 4-氟苯甲酸, 4-Hcba = 4-氯苯甲酸). 其中, 芳香一元酸或含未去质子羧基的一元酸在(4.8^2)二维层两侧作为封端基与锌(II)离子配位. 通过结构分析发现, 配合物二维层间存在 $\text{C}-\text{O} \cdots \pi$ 、 $\text{C}-\text{X} \cdots \pi$ (X = 卤素原子)、 $\pi \cdots \pi$ 或氢键等弱作用, 这些非共价相互作用对于配合物层间堆积模式具有调节作用. 我们课题组^[25]通过液层扩散法合成了两个层状配合物 $[\text{Zn}(\text{trz})(\text{mb})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (24) 和 $[\text{Zn}(\text{trz})(\text{ca})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (25) (mb^- = 对甲基苯甲酸阴离子, ca^- = 反式-苯乙酸阴离子), 它们均为(4.8^2)层状结构. 值得注意的是, 在配合物层间存在游离的水分

图7 由羧基或芳香所骨架连接的金属离子-三唑螺旋链子结构^[32, 39] 图8 金属离子-三唑二维(4.8^2)层子结构^[5, 30, 42]

子, 通过水分子与二维层内 mb^- 或 ca^- 中未配位的羧基配体形成氢键将配合物中封端基团稳定。

与芳香一元羧酸不同, 相邻的 (4.8^2) 金属-三唑二维层被芳香二元酸的两个羧基以单齿模式连接时可获得具有三维支柱层结构的配合物。国内及国外的多个课题组通过使用不同的芳香二元酸合成了一系列具有此类结构的配合物。例如, Parise 课题组^[12, 13]于 2006 和 2007 年分别报道了 3 个基于 (4.8^2) 金属-三唑层的配合物 $[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{trz})_4(\text{tp})_2]_n \cdot 14n\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Zn}_4(\text{trz})_4(1,4\text{-ndc})_2]_n \cdot 2n\text{DMF} \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Zn}_4(\text{trz})_4(2,6\text{-ndc})_2]_n \cdot 2n\text{DMF} \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ (H_2tp = 对苯二甲酸, $1,4\text{-H}_2\text{ndc}$ = 1,4-萘二甲酸, $2,6\text{-H}_2\text{ndc}$ = 2,6-萘二甲酸); 陈小明课题组^[14]使用间苯二甲酸(H_2ip)、4,4'-二苯醚二甲酸结合不同氨基取代的三唑配体合成了 $[\text{Zn}_2(3\text{-atrz})_2(\text{ip})]_n$ 、 $[\text{Zn}_2(\text{datrz})_2(\text{ip})]_n$ 和 $[\text{Zn}_2(3\text{-atrz})_2(\text{oba})]_n$; 张萍课题组^[17]合成了含 5-硝基间苯二甲酸的 $[\text{Zn}_4(\text{trz})_4(\text{Hnip})_2(\text{nip})]_n$ 。在这些配合物中, 由于芳香酸的支撑, (4.8^2) 平面层间距离加大, 在大部分的支柱层骨架内存在大于 30% 的孔隙, 这为研究配合物的气体吸附提供了结构基础。

由于芳香酸配体羧基具有多样的配位模式, 当羧基呈现出多齿配位模式时, 简单的 (4.8^2) 金属-三唑层无法提供足够的键合位点, 此时会形成更为复杂的三唑-金属平面。张萍课题组^[17]与王新龙课题组^[21]分别合成了配合物 $[\text{Zn}_7(\text{trz})_6(\text{ip})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ 与 $[\text{Zn}_7(\text{trz})_6(\text{ip})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 12n\text{H}_2\text{O}$, 如图 9 所示。配合物的二维金属-三唑层以七核 $[\text{Zn}_7(\text{trz})_6]^{8+}$ 为重复单元, 进一步通过层间的 ip^{2-} 配体连接形成三维-支柱层结构, 其中间苯二甲酸配体两个羧基分别采取单齿与双齿桥连模式。

汕头大学的李丹课题组^[44]以均三苯甲酸(H_3btc)及卤素阴离子为模板合成了两个具有金属-三唑混价

图 9 含七核子单元的三唑-金属二维层^[17, 21]

二维层配合物 $[\text{Cu}^{\text{I}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{trz})_4(\text{btc})\text{Br}]_n$ 与 $[\text{Cu}^{\text{I}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{trz})_4(\text{btc})\text{Cl}]_n$, Cu^{I} 与 Cu^{II} 离子通过 trz^- 配体连接成为二维 (4.8^2) 层, 相邻层间进一步通过 AABB 模式堆积出具有一维孔道的超分子结构, 卤素阴离子与 btc^{3-} 配体通过配位键作用填充于四元环与八元大环中。与前面报道的芳香酸调控的二维金属-三唑层不同, 由于 btc^{3-} 配体穿插于金属-三唑结构中, 因此对层内大环尺寸具有较大的调节作用。

2.4.4 含金属-三唑三维网络结构的混配配合物

与芳香酸配体相比, 三唑配体尺寸较小, 因此, 金属-三唑结构通常被刚性的芳香酸配体间隔为二维、一维或多核簇结构。在三唑-芳香酸体系中, 通过三唑与金属直接连接形成三维结构的报道较少^[13, 27, 36]。我们课题组^[27]通过均三苯甲酸与三唑混配, 合成了 Hbtc^{2-} 阴离子填充在混价 $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}\text{-trz}^-$ 蜂窝状结构中的三维配合物 $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{I}}(\text{trz})_3(\text{Hbtc})]_n$ (**26**)。在 **26** 中, 3 个独立的 trz^- 连接铜(II)离子, 在 ac 面上形成波浪状的二维层结构。相邻层间通过 trz^- 与 Cu^{I} 离子的配位键面对面连接成为具有蜂窝状空洞的三维金属-三唑骨架, Hbtc^{2-} 阴离子通过与铜(II)离子的配位填充在孔道中。

近期, 本课题组^[36]合成了金属-三唑网络包结芳香酸的配合物 $[\text{Co}_7(\text{H}_2\text{O})_4(\text{trz})_8(\text{sip})_2]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (**27**)。 trz^- 配体通过 $\mu\text{-N1,N2}$ 桥连中心对称的 5 个钴(II)离子形成线性五核簇结构, 相邻的五核簇通过 Co1 、 Co2 与 Co4 间的 $\mu_3\text{-trz}^-$ 拓展为二维 $(4,4)$ 层结构。这些二维层进一步通过五核钴(II)簇与 Co3 间 trz^- 配体的键合形成具有一维通道的金属-三唑骨架。与配合物 **26** 类似, sip^{3-} 配体通过配位键作用镶嵌在一维孔道中。通过对 **26** 与 **27** 的结构分析可以发现, 当芳香多酸完全被封闭在金属-三唑三维骨架中时, 芳香多酸配体通过配位键或弱相互作用进一步降低了金属-三唑骨架的对称性(图 10), 从而创造出更为低对称性的金属-三唑高维结构, 这对于合成具有新颖磁拓扑的分子基磁体具有重要意义。然而, 到目前为止, 高效地合成此类金属配合物仍具有很大的挑战性。

3 三唑-芳香多羧酸混配金属配合物的磁性能研究

三唑配体可连接顺磁金属离子使相邻金属离子

图 10 sip³⁻填充的三唑-Co^{II}三维网络^[36]

间距离在 3.2~6.2 Å 间, 通常可有效传递反铁磁作用. 当三唑与芳香酸配体混配时, 具有多种配位模式及构象的羧酸基团与三唑配体可以连接顺磁金属离子形成更为复杂的磁拓扑结构并表现出多样的磁属性.

3.1 简单反铁磁相互作用

当三唑分子仅以 μ -N1,N2 模式连接顺磁金属时, 一般会表现为简单的反铁磁作用. 如前文所述, 在铜(II)簇结构中, 由于铜(II)离子未成对电子主要分布在 $d(x^2-y^2)$ 轨道上, 即铜(II)离子四方锥构型的底面位置, 因此, 铜(II)离子间反铁磁耦合强度与金属间杂桥的空间取向有关. 当桥连配体与铜(II)离子四方锥底面平行时, 可使金属离子的磁轨道与配体的 σ 轨道发生最大交叠表现出强的反铁磁作用. 因此, 在配合物 **2** 中磁交换常数为 -137.2 cm^{-1} ; 而在配合物 **3**、**14** 和 **15** 中, 磁耦合常数在 $52.9\sim64.1 \text{ cm}^{-1}$ 范围内^[33, 37].

3.2 自旋倾斜的反铁磁行为

一般地, 自旋倾斜的反铁磁行为可用不对称磁交换或者磁各项异性两种机理解释. 三唑分子以 μ -N1,N4 模式连接顺磁金属时, 可诱导产生不含对称

中心的低对称性磁结构, 从而产生不对称的磁交换. 如图 11 所示, 在配合物 **19** 中, 相邻的一维螺旋链通过 Hbtc²⁻ 配体连接, 在低温下表现出自旋倾斜的反铁磁行为, 然而螺旋链间距离较远, 使 **20** 的相变温度在 2.0 K 以下^[30]. 此外, 在配合物 **26** 中, 铜(II)-三唑-羧酸二维平面中也仅存在两条垂直的螺旋轴而没有对称中心, 这使得 **26** 同样具有自旋倾斜的反铁磁行为且磁转变温度为 5.7 K. 因此, 选择芳香多元酸通过调整羧基的配位模式获得低对称的三唑-顺磁金属结构, 是获得自旋倾斜配合物的可行途径.

图 11 配合物 **26** 的变温磁化率曲线图^[27]

3.3 变磁行为

当含有净磁矩的磁有序结构间存在较弱的反铁磁相互作用时, 在外场的作用下, 配合物可发生由反铁磁到铁磁的转变. 在配合物 **21** 中, 一维的磁结构含有未被完全抵消的磁矩, 当相邻的磁结构被 sip^{3-} 连接时, 通过 sip^{3-} 传递的弱反铁磁相互作用使其在零场下表现为反铁磁有序; 而当外场超过 0.6 kOe 时, 这一弱反铁磁作用被外场压制, 使配合物 **21** 表现出弱铁磁性^[35](图 12). 除芳香酸配体外, 当三唑以 $\mu\text{-N1,N4}$ 模式连接钴(II)离子时, 也有可能引发变磁转变. 然而, $\mu\text{-N1,N4}$ 三唑配体传递的反铁磁相互作用远强于芳香酸配体, 因而需要很高的外加磁场才能使 $\mu\text{-N1,N4}$ 三唑连接的两个顺磁中心的磁耦合发生转变, 通常转变场在 20 kOe 左右^[30]. 因此, 可以通过三唑-芳香酸混配体系设计出具有不同转变场的变磁体材料.

3.4 自旋竞争

三唑分子采取 $\mu_3\text{-N1,N2,N4}$ 模式连接 3 个顺磁金属离子时可获得低对称的三角形磁格, 且三唑分子可以通过不同氮原子间传递大小不一的反铁磁耦合

图 12 配合物 **21** 在 0~2 kOe 范围内的变场磁化强度曲线(a)和磁滞曲线(b)^[35]

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21171129, 21173157)和天津市教委重点项目(2012ZD02)的资助, 特此一并致谢.

参考文献

- Freund M. Ein verfahren zur daretellung dea triazols und aeiner homologen. *Eur J Inorg Chem*, 1896. 29: 2483–2490
- Jarvis JAJ. The crystal structure of a complex of cupric chloride and 1,2,4-triazole. *Acta Cryst*, 1962, 15: 964–966

图 13 配合物 **27** 的变场磁化强度曲线^[36]

强度, 这使得三角形磁格内产生不对称的磁竞争. 如图 13 所示, 在配合物 **27** 中, 多齿 sip^{3-} 的存在使得三唑与钴(II)离子在不同方向上形成多个独立的三角形磁格, 当外加磁场不断增强时, 磁格内顺磁金属中心产生自旋竞争的相互作用, 从而使配合物 **27** 表现出复杂的多步磁转变现象^[36].

4 结论

综上所述, 1,2,4-三唑与芳香多羧酸配体混配被证明是合成具有新颖结构高维金属配合物的一种行之有效的策略. 通过改变 1,2,4-三唑环外取代基的种类以及芳香多羧酸配体上羧基的数目、位置、取代基种类、芳香骨架尺寸等, 可以系统地调控金属-三唑次级单元, 进而使配合物表现为具有高核簇的三维致密结构或具有开放性骨架的柱层结构. 从配合物性能方面考虑, 低对称的高维三唑-羧酸混桥结构可以有效诱导不对称磁交换或产生不对称磁竞争的磁拓扑结构, 对于体系中净磁矩的产生以及磁有序的形成具有决定性作用, 可用于分子基磁材料的设计. 相信随着对该混配体系不断的探索和深入全面的研究, 此类配合物的结构调控规律与结构-功能关系会得到逐步揭示.

- 3 Haasnoot JG. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands. *Coord Chem Rev*, 2000, 200–202: 131–185
- 4 Ouellette W, Jones S, Zubieta J. Solid state coordination chemistry of metal-1,2,4-triazolates and the related metal-4-pyridyltetrazolates. *CrystEngComm*, 2011, 13: 4457–4485
- 5 Aromí G, Barrios LA, Roubeau O, Gamez P. Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials. *Coord Chem Rev*, 2011, 255: 485–546
- 6 Zhang JP, Zhang YB, Lin JB, Chen XM. Metal azolate frameworks: From crystal engineering to functional materials. *Chem Rev*, 2012, 112: 1001–1033
- 7 Zhang RB, Li ZJ, Qin YY, Cheng JK, Zhang J, Yao YG. Synthesis, structure, and physical properties of a new anions-controlled Cd(II)-guanazole (3,5-diamino-1,2,4-triazole) hybrid family. *Inorg Chem*, 2008, 47: 4861–4876
- 8 Zhang JP, Lin YY, Huang XC, Chen XM. Copper(I) 1,2,4-triazolates and related complexes: Studies of the solvothermal ligand reactions, network topologies, and photoluminescence properties. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 5495–5506
- 9 Allen FH. Applications of the Cambridge structural database in organic chemistry and crystal chemistry. *Acta Cryst B*, 2002, B58: 407–422
- 10 Wang XY, Wang ZM, Gao S. Constructing magnetic molecular solids by employing three-atom ligands as bridges. *Chem Commun*, 2008, 3: 281–294
- 11 Park H, Moureau DM, Parise JB. Hydrothermal synthesis and structural characterization of novel Zn-triazole-benzenedicarboxylate frameworks. *Chem Mater*, 2006, 18: 525–531
- 12 Park H, Britten JF, Mueller U, Lee JY, Li J, Parise JB. Synthesis, structure determination, and hydrogen sorption studies of new metal-organic frameworks using triazole and naphthalenedicarboxylic acid. *Chem Mater*, 2007, 19: 1302–1308
- 13 Park H, Krigsfeld G, Parise JB. Solvothermal synthesis and structural characterization of new Zn-triazole-sulfoisophthalate frameworks. *Cryst Growth Des*, 2007, 7: 736–740
- 14 Chen KJ, Lin RB, Liao PQ, He CT, Lin JB, Xue W, Zhang YB, Zhang JP, Chen XM. New Zn-aminotriazolate-dicarboxylate framework: Synthesis, structures and adsorption properties. *Cryst Growth Des*, 2013, 13: 2118–2123
- 15 Meng ZS, Yun L, Zhang WX, Hong CG, Herchel R, Ou YC, Leng JD, Peng MX, Lin ZJ, Tong ML. Reactivity of 4-amino-3,5-bis(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazole, structures and magnetic properties of polynuclear and polymeric Mn(II), Cu(II) and Cd(II) complexes. *Dalton Trans*, 2009, 46: 10284–10295
- 16 Zhai QG, Lu CZ, Wu XY, Batten SR. Coligand modulated six-, eight-, and ten-connected Zn/Cd-1,2,4-triazolate frameworks based on mono-, bi-, tri-, penta-, and heptanuclear cluster units. *Cryst Growth Des*, 2007, 7: 2332–2342
- 17 Ren H, Song TY, Xu JN, Jing SB, Yu Y, Zhang P, Zhang LR. Four novel three-dimensional pillared-layer metal-organic frameworks in the Zn/triazolate/carboxylate system: Hydrothermal synthesis, crystal structure, and luminescence properties. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 105–112
- 18 Chen YL, Wang L, Zhang LR, Zhang DJ, Jing XM, Fan Y, Ren H, Jiang JH, Zhang P, Xu JN. Two new 3D (3,8)-connected metal-organic frameworks based on zinc-triazole secondary building units and benzenetricarboxylate linkers. *Inorg Chim Acta*, 2010, 363: 3874–3879
- 19 Chen YL, Fan Y, Zhang DJ, Huang LL, Jiang JH, Zhang P, Xu JN. Two zinc-triazole-biphenyldicarboxylate coordination polymers affording a 3D 4-connected 2-fold interpenetrating diamond net and a 2D 6-connected hxl net. *Inorg Chem Commun*, 2011, 14: 343–346
- 20 Wang XL, Qin C, Lan YQ, Shao KZ, Su ZM, Wang EB. Metal-organic replica of γ -Pu: The first uninodal 10-connected coordination network based on pentanuclear cadmium clusters. *Chem Commun*, 2009, 4: 410–412
- 21 Qin J, Qin C, Wang CX, Li H, Cui L, Li TT, Wang XL. A lacuna in reticular chemistry: An unprecedented binodal (6,10)-connected network based on two distinct zinc clusters. *CrystEngComm*, 2010, 12: 4071–4073
- 22 Mahata P, Prabu M, Natarajan S. Time- and temperature-dependent study in the three-component zinc-triazolate-oxybis(benzoate) system: Stabilization of new topologies. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 3683–3691
- 23 Sarma D, Srivastava V, Natarajan S. Aza-heterocyclic ligand assisted assembly of new cobalt MOFs with pcu and graphite related structures. *Dalton Trans*, 2012, 41: 4135–4145
- 24 Yang EC, Liu ZY, Wang XG, Batten SR, Zhao XJ. Three Zn(II)-triazole-H3btc complexes regulated by mixed ligands protonation upon stepwise crystallization. *CrystEngComm*, 2008, 10: 1140–1143
- 25 Liu ZY, Wang XG, Yang EC, Zhao XJ. Two 1,2,4-triazole-based zinc(II) complexes with aromatic acid as coligand: Synthesis, structure and fluorescence properties. *Z Anorg Allg Chem*, 2008, 634: 1807–1811
- 26 Liang QQ, Liu ZY, Yang EC, Zhao XJ. 1,2,4-Triazole controlled CdII/MnII complexes with discrete mononuclear, polymeric 1D chain, and 2D layer motifs. *Z Anorg Allg Chem*, 2009, 635: 2653–2659
- 27 Yang EC, Liu ZY, Shi XJ, Liang QQ, Zhao XJ. Two 3D triazolate-tricarboxylate-bridged CuII/I frameworks by one-pot hydrothermal synthesis exhibiting spin-canted antiferromagnetism and strong antiferromagnetic couplings. *Inorg Chem*, 2010, 49: 7969–7975
- 28 Yang EC, Yang YL, Liu ZY, Liu KS, Wu XY, Zhao XJ. Two unique antiferromagnetic 3D framework with unusual CuII4 cluster and alternate CuII4+CuII1 structural motif tuned by aromatic polycarboxylate coligand. *CrystEngComm*, 2011, 13: 2667–2673
- 29 Yang EC, Liu ZY, Zhao LN, Yang YL, Zhang CH, Zhao XJ. Ligand-deprotonation induced structural diversity in a ternary CuII-triazole-

- tetracarboxylate self-assembly system: Synthesis, crystal structures, and magnetic behavior. *CrystEngComm*, 2011, 13: 5401–5408
- 30 Yang EC, Liu ZY, Liu TY, Li LL, Zhao XJ. Co-ligand-directed structural and magnetic diversities in an anisotropic CoII-triazolate system. *Dalton Trans*, 2011, 40: 8132–8139
 - 31 Yang EC, Liu TY, Wang Q, Zhao XJ. Temperature-controlled assembly of two fluorescent ZnII polymers from 3D pillared-layer framework to 2D (4,4) layer. *Inorg Chem Commun*, 2011, 14: 285–287
 - 32 Zhang YY, Wang XG, Liu ZY, Liang QQ, Zhao XJ, Yang EC. A new pillared-layer framework with rare Mn(II)-triazole-carboxylate magnetic layer exhibiting an antiferromagnetic ordering. *Chinese J Struct Chem*, 2012, 31: 1469–1475
 - 33 Yang EC, Zhang CH, Liu ZY, Zhang N, Zhao LN, Zhao XJ. Three copper(II) 4-amino-1,2,4-triazole complexes containing differently deprotonated forms of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid: Synthesis, structures and magnetism. *Polyhedron*, 2012, 40: 65–71
 - 34 Yang EC, Ding B, Liu ZY, Yang YL, Zhao XJ. Structural transformation from a discrete CuII₄ cluster to two extended CuII₄+CuIII chain-based three-dimensional frameworks by changing the spacer functionality: Synthesis, crystal structures, and magnetic properties. *Cryst Growth Des*, 2012, 12: 1185–1192
 - 35 Liu ZY, Yang EC, Li LL, Zhao XJ. A reversible SCSC transformation from a blue metamagnetic framework to a pink antiferromagnetic ordering layer exhibiting concomitant solvatochromic and solvatomagnetic effects. *Dalton Trans*, 2012, 41: 6827–6832
 - 36 Liu ZY, Ding B, Yang EC, Zhao XJ. A (3,4,14)-connected framework with various distorted triangular magnetic lattices exhibiting field-induced metamagnetism, spin competition and spin reorientation. *Dalton Trans*, 2012, 41: 9611–9614
 - 37 Yang EC, Liu ZY, Zhang CH, Yang YL, Zhao XJ. Structural diversity directed by switchable coordination of substitute groups in a ternary CuII-triazole-sulfoisophthalate self-assembly system: Synthesis, crystal structures and magnetic behavior. *Dalton Trans*, 2013, 42: 1581–1590
 - 38 Yang EC, Zhang XY, Wang XG, Liu ZY, Zhao XJ. Four manganese(II) 3-amino-1,2,4-triazole complexes incorporated with different polycarboxylate coligand: Synthesis, structures and magnetism. *Polyhedron*, 2013, 53: 208–214
 - 39 Lin C, Wang JQ, Gou SH. A new three-dimensional cobalt(II) coordination polymer based on biphenyl-2,2',6,6'-tetracarboxylic acid and 1,2,4-triazole: Synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Inorg Chem Commun*, 2011, 14: 261–264
 - 40 Chowdhuri DS, Rana A, Bera M, Zangrando E, Dalai S. 3D zinc(II) coordination polymers built up by triazole and benzene-polycarboxylate anions: Synthesis, crystal structure, thermal and photoluminescence characterization. *Polyhedron*, 2009, 28: 2131–2136
 - 41 Gao JY, Wang N, Xiong XH, Chen CJ, Xie WP, Ran XR, Long Y, Yue ST, Liu YL. Syntheses, structures, and photoluminescent properties of a series of zinc(II)-3-amino-1,2,4-triazolate coordination polymers constructed by varying carboxylate anions. *CrystEngComm*, 2013, 15: 3261–3270
 - 42 Qi XL. Poly[(3-nitrobenzoato)(μ₃-1,2,4-triazolato)cobalt(II)]. *Acta Cryst E*, 2009, E65: m134
 - 43 Song Z, Gao HZ, Li GH, Yu Y, Shi Z, Feng SH. Influence of noncovalent intermolecular interactions on crystal packing: Syntheses and crystal structures of three layered Zn(II)/1,2,4-triazole/carboxylate coordination polymers. *CrystEngComm*, 2009, 11: 1579–1584
 - 44 Zhang ZL, Shen GL, Cheng Y, Ding YB, Yin YG, Li D. Isomorphic polysupramolecules assembled from mixed valent Cu-triazolate sheets, benzene-1,3,5-tricarboxylates and halides. *CrystEngComm*, 2010, 12: 1171–1174

Structures and magnetic properties of mixed triazolyl-aromatic polycarboxylate-based metal complexes

LIU ZhongYi, LIU Jing, YANG Na, YANG EnCui*, ZHAO XiaoJun*

Key Laboratory of Inorganic–Organic Hybrid Functional Material Chemistry, Ministry of Education; Tianjin Key Laboratory of Structure and Performance for Functional Molecules; College of Chemistry, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China

*Corresponding authors (email: encui_yang@163.com; xiaojun_zhao15@163.com)

Abstract: Metal-triazolate complexes have recently received intense interest due to their various structures and promising applications in adsorption and magnetism. From the viewpoints of the synthesis of the triazolyl-aromatic polycarboxylate-based metal complexes and the effect of aromatic polycarboxylate coligand on the metal-triazolate subunits, in the present paper, the structural diversities as well as the relevant magnetic properties of the reaction system were summarized based on the available crystal structures and magnetic data reported within recent years.

Keywords: structural diversity, magnetic property, triazolyl-polycarboxylate, metal complex