

基于同多阴离子和柔性三羟基配体的 Cu(II)配合物结构及性质

段风雪¹, 刘晓婷¹, 徐妮², 陶艳春^{1*}, 李豹^{1*}, 吴立新¹

1. 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012;

2. 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012

* 联系人, E-mail: taoyc@jlu.edu.cn; libao@jlu.edu.cn

2018-06-28 收稿, 2018-08-23 修回, 2018-08-28 接受, 2018-09-25 网络版发表

国家自然科学基金(21574057)和吉林省“长白山学者计划”资助

摘要 采用常规水相方法合成了一个基于同多阴离子 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 的离子杂化物. 通过单晶X射线衍射、元素分析、红外光谱及热失重等手段确定了其分子式为 $(\text{NH}_4)_2[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{L}=(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{CH}_2\text{OH})_3(\mathbf{1})$. 单晶X射线衍射分析表明, 杂化物 $\mathbf{1}$ 属于单斜晶系, $P2_1$ 空间群, 晶胞参数为: $a=10.778(2)$ Å, $b=21.391(3)$ Å, $c=11.596(3)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=96.82(1)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=2654.4(9)$ Å³, $Z=2$. 在杂化物晶体结构中, 二价铜离子与带有两个三羟基官能团的柔性配体L以非对称螯合配位方式结合, 并作为抗衡离子与多阴离子之间通过强的O—H $\cdots$ O和N—H $\cdots$ O氢键作用构成二维超分子网络结构. 分子间强的氢键作用, 使杂化物 $\mathbf{1}$ 表现出较高的结构稳定性和热稳定性. 变温磁化率测试表明所合成杂化物 $\mathbf{1}$ 具有强反铁磁性.

关键词 多金属氧簇, 铜配合物, 晶体结构, 反铁磁

近些年来, 基于有机-无机杂化化合物的设计及合成逐渐成为热点研究内容之一^[1]. 在这类化合物中, 组分之间不但可以通过不同种类的作用力获得新颖结构, 而且其相互之间的协同效应亦可能产生新的功能特性^[2]. 作为一类重要的无机组分, 多金属氧簇阴离子具有组成多样、结构丰富以及电荷可调等特性^[3], 已被用于构筑不同种类的杂化物^[4], 尤其是基于分子间相互作用的超分子组装体^[5], 同时也在磁性、电化学、催化以及生物应用等方面展现出优异的特性^[6,7].

在 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ (简称 Mo_7)阴离子的结构得到确定后^[8], 有关这类簇合物的研究不断增加. 在结构方面, 研究主要聚焦在其抗衡离子种类的变化. 截至目前, 作为 Mo_7 簇的抗衡阳离子已经从商业化的铵根离

子扩展到碱金属的 Li^{+} ^[9], Na^{+} ^[10], K^{+} ^[11], Rb^{+} ^[12]以及 Cs^{+} ^[13]等. 而将贵金属 Ru^{2+} 和 Os^{2+} 引入到体系中, 则可以实现醇到醛的高效氧化^[14]. 除金属离子外, 具有不同电荷数和结构的有机阳离子, 如胍离子^[15]、质子化的有机胺阳离子^[16]、咪唑^[17]、2-氨基吡啶^[18]、4-氨基吡啶^[19]以及双吡啶配体^[20]等也被引入到 Mo_7 簇结构的研究中. 相比于以上两类结构, 在金属配合物中同时包含金属离子和有机配体, 可以获得丰富的结构类型和多样的功能性, 其与 Mo_7 阴离子结合也将会产生更多的结构花样. 例如, 利用氨基吡啶和 Co^{2+} 以及 Zn^{2+} 的配位作用形成的配合物与 Mo_7 组合, 可以获得三维超分子网络结构^[21,22]. 而利用水热合成的方法, 将乙二醇和 Cu^{2+} 与 Mo_7 结合, 则可以获得一维有机-无机杂化配位聚合物链^[23]. 目前关于 Mo_7

引用格式: 段风雪, 刘晓婷, 徐妮, 等. 基于同多阴离子和柔性三羟基配体的 Cu(II)配合物结构及性质. 科学通报, 2018, 63: 3358–3365

Duan F X, Liu X T, Xu W, et al. Structure and property of a Cu(II) compound bearing isopolyanion and flexible triol ligand (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3358–3365, doi: 10.1360/N972018-00642

和金属配合物的研究大部分利用了金属离子和氮的配位作用,而基于金属离子与氧配位作用的结构报道较少。

带有3个羟基的有机配体由于与Anderson型多金属氧簇中3个临近的二桥或三桥氧具有高度的结构匹配性,从而可以将其取代,获得有机基团共价修饰的多金属氧簇化合物^[24]。魏永革研究组^[25,26]不但通过调控反应条件实现了对有机组分在多阴离子上修饰个数和位置的调控,而且首次获得了一类介于A-和B-Anderson型多金属氧簇之间的有机共价修饰产物^[27]。宋宇飞研究组^[28]则实现了三羟基配体在Anderson型多金属氧簇上的分步修饰及不对称修饰。此外,通过先修饰或后修饰的手段,可以将具有不同性质的功能基团接枝到Anderson型簇结构中,从而丰富了其功能性^[29,30]。以 $[\text{Cu}_8\text{I}_6]^{2+}$ 为核心,杨国昱研究组^[31]成功利用Cu-N键将8个末端带有吡啶基团的三羟基配体修饰的Anderson型多金属氧簇连接起来,获得了首例金属卤素簇-多金属氧簇杂化物。他们还将三羟基配体引入到过渡金属离子取代的多金属氧簇中^[32],并进一步利用其获得了立方分子笼^[33]。在我们研究组^[34-36]以往的工作中,利用二价和三价的过渡及主族金属离子(Cu^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} 和 Al^{3+})作为杂原子,不但成功制备了具有新颖结构的三羟基配体错位修饰的Anderson型多金属氧簇,而且通过控制溶液的酸碱性,还实现了不同修饰类型之间的结构转变。通过对有机共价修饰Anderson型多金属氧簇的合成过程研究,我们还发现了一类新的有机共价修饰的反应中间体^[37]。以上研究工作表明三羟基类配体具有良好的反应活性,可以与多阴离子通过直接的配位作用等方式实现簇合物的修饰。相比于单头三羟基配体,双头三羟基配体的研究较少,主要是用于多阴离子的有机共价修饰^[32,36,38],其在形成金属配合物方面的研究较少。

因此,在本文选择柔性链连接的双头三羟基配体 $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ (简称为L,图1)为构筑基元,其中N原子不但可以增加结构的柔性,而且可以直接与金属离子配位。利用配体L与 Cu^{2+} 的配位作用,通过常规水溶液的合成方法,成功得到了基于 Mo_7 簇的有机-无机杂化物 $(\text{NH}_4)_2[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 3\text{H}_2\text{O}(\mathbf{1})$ 。在得到的杂化物中,配体L以非对称螯合的方式与 Cu^{2+} 结合,并通过强的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键作用与阴离子簇连接形成了

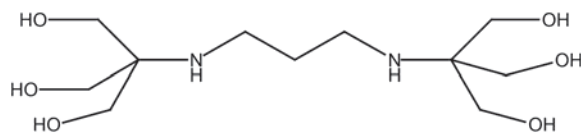


图1 配体L的结构示意图

Figure 1 Schematic diagram of the structure of ligand L

新颖的二维氢键超分子网络结构。

1 实验

(i) 试剂与仪器。实验中使用的试剂和药品均为分析纯。粉末X射线衍射谱图在日本Rigaku公司的SmartLab衍射仪上获得,以Cu $K\alpha$ 射线($\lambda=1.54 \text{ \AA}$)为辐射源。在德国Bruker公司的Vertex 80v型光谱仪上获得红外光谱,KBr压片,分辨率为 2 cm^{-1} 波数。有机元素分析(C, H和N)使用德国Elementar公司的vario MICRO cube型元素分析仪。无机元素含量采用美国PerkinElmer公司OPTIMA 3300DV型ICP电感耦合等离子体光谱仪测定。热重分析在美国TA公司的Q500型热重分析仪上进行,测定条件是 N_2 保护,升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。电化学实验通过CHI660电化学综合分析测试系统完成,测试采用常规三电极体系(Ag-AgCl电极为参比电极,铂丝为对电极,ITO导电玻璃为工作电极)。变温磁化率曲线利用SQUID-VSM磁性测量系统获得,测试温度为 $2\sim 300 \text{ K}$,磁场强度为 1000 Oe 。

(ii) 杂化物1的合成。将反应物 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2.0 mmol , 0.50 g), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (12.0 mmol , 14.83 g)和配体L (4.0 mmol , 1.13 g)加入到 25 mL 二次水中,用浓盐酸调pH到 $3.5\sim 4$,搅拌加热到 70°C 。2 h后停止反应,热过滤得到澄清的蓝色滤液。室温下放置2 d,得到蓝色块状晶体,产率约为61%(按Mo计算)。元素分析计算值(%): C 14.10, H 3.77, N 4.49, Cu 6.78, Mo 35.85; 实验值(%): C 14.22, H 3.54, N 4.44, Cu 6.90, Mo 35.04。

(iii) 单晶X射线衍射。使用德国Bruker公司的D8 Venture型衍射仪在 293 K 下收集单晶X射线衍射数据。衍射数据用经验吸收校正,通过SHELXTL程序解析,初始结构通过XT程序获得,采用全矩阵最小二乘法精修,所有非氢原子进行各项异性精修。配体L上的H原子通过理论加氢的方式获得,铵根离子和结晶水上的H原子的位置从差傅里叶电子密度图中获得。杂化物1的CCDC号码为1837058。具体的晶

体结构参数见表1.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

单晶X射线结构分析表明,合成的杂化物属于单斜晶系,其不对称单元由1个完整的 Mo_7 阴离子,2个 Cu^{2+} 与配体L形成的配合物,2个抗衡铵根离子和3个结晶水分子构成.如图2所示,由于阴离子结构具有较高的稳定性,所以虽然其抗衡离子由简单无机金属离子或有机阳离子变为过渡金属配合物亚单元结构,但 Mo_7 阴离子簇结构不变.

除阴离子外,杂化物中存在2个独立的 Cu^{2+} 与配体L螯合而成的阳离子亚单元,二者结构特点和配位模式相同.以Cu1为例,如图3所示,Cu1表现为扭曲的 $\{\text{CuN}_2\text{O}_4\}$ 型八面体配位模式,其中2个氮原子和3个氧原子来自于配体L,而剩余的位置则由来自配位水分子的氧原子(O31)占据.有趣的是,尽管配体L为带有两个三羟基官能团的对称结构,但其与 Cu^{2+} 的配位方式并不相同,其中1个三羟基有2个氧原子(O25和O26)参与配位,而另外1个三羟基则只有1个氧原子(O28)参与配位. Cu1的配位模式具有典型的

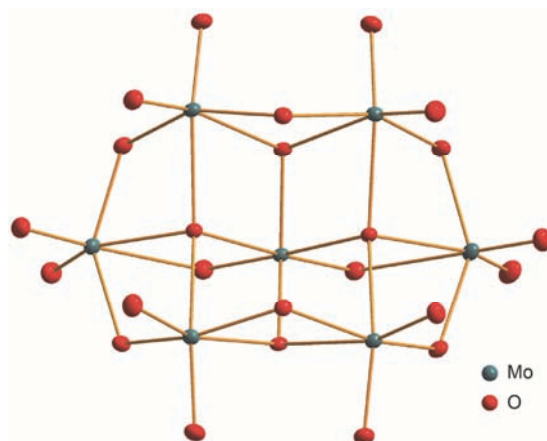


图2 (网络版彩色) Mo_7 阴离子的热椭球模式示意图

Figure 2 (Color online) Polyanionic structure of Mo_7 with thermal ellipsoids style

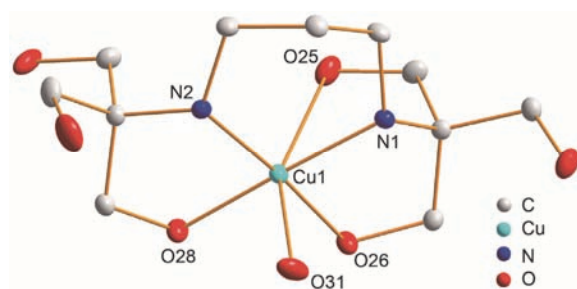


图3 (网络版彩色)杂化物1中 Cu^{2+} 的配位环境图(氢原子被省略)

Figure 3 (Color online) Schematic illustration of coordination environment for Cu^{2+} in compound 1 (H atoms are omitted for clarity)

表1 杂化物1的主要晶体学参数

Table 1 Crystallographic parameters of compound 1

杂化物1	晶体学参数
分子式	$\text{C}_{22}\text{H}_{70}\text{Cu}_2\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{41}$
分子量	1873.50
晶系	单斜
空间群	$P2_1$
$a(\text{\AA})$	10.778 (2)
$b(\text{\AA})$	21.391 (3)
$c(\text{\AA})$	11.596 (3)
$\beta(^{\circ})$	96.82 (1)
$V(\text{\AA}^3)$	2654.4 (9)
Z	2
理论密度(g/cm^3)	2.344
吸收系数(mm^{-1})	2.494
R_{int}	0.0198
$R_1^{\text{a})}$	0.0155
$wR_2^{\text{b})}$	0.0402
GOF	1.062

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

姜-泰勒效应特征,位于赤道面的Cu-O (N)的键长在1.967(3)~2.017(3) $\text{\AA}$,而在垂直于赤道面方向上的Cu-O键长则拉伸为2.359(3)和2.774(3) $\text{\AA}$.

配体L的柔性对中心 Cu^{2+} 的配位模式产生重要影响,不但实现了两端三羟基配体向中间的弯曲,有利于形成螯合配位,而且2个N原子也参与配位,增加了结构的稳定性.在本文中,双头三羟基配体与 Cu^{2+} 表现出的非对称配位模式与文献[39]中 Fe^{3+} 和 Mn^{3+} 等表现出的对称配位模式有所不同.这种配位模式的改变可能来自于两个方面,一是 Cu^{2+} 特殊的配位构型,即在轴向具有大幅度的拉伸;二是水分子占据了一个配位点,从而使得其他配位点形成不对称的分布.这种柔性配合物的另一个特点是其多齿配位特性,配体L与过渡及稀土金属离子的结合,一般都会生成多核产物,如 $\{\text{Mn}_{18}\text{Cu}_6\}^{[40]}$ 和 $\{\text{Dy}_4\}^{[41]}$ 等,而在本文则只获得了单核产物.

价键计算^[42]表明杂化物1中所有钼均为+6价,并

且 Mo_7 阴离子簇上没有处于质子化状态的氧原子, 所以其电荷数为-6. 对于抗衡阳离子, 计算得出铜均为+2价, 这也与晶体的蓝色相符. 通过理论加氢和对残余电子云密度峰指认可得出配体L中羟基均为质子化状态, 并且结构中还存在2个铵根离子和3个结晶水分子. 晶体结构解析结果也与元素分析及热失重分析结果相吻合.

由于阴离子表面端氧和桥氧原子可以作为氢键受体, 而配体L、结晶水以及铵根离子可作为氢键的给体, 从而在晶体中形成氢键网络结构. 如图4所示, 每个 Mo_7 阴离子与6个铜配合物通过强的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键连接在一起, 每个铜配合物与3个阴离子相邻, 形成沿(100)方向扩展的二维氢键网络结构. 进一步通过结晶水以及铵根离子与多阴离子以及铜配合物之间的氢键作用, 将二维网络连接形成三维超分子网络结构.

图5为杂化物1的粉末X射线衍射图谱, 从图中可以看到主要衍射峰的位置及相对强度的实验值均与通过单晶数据拟合得到的理论值具有较好的吻合度, 说明所测试的产物是纯净的.

2.2 红外光谱和热稳定性

在杂化物1的红外光谱中, 3419 cm^{-1} 处为 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, 由于在结构中存在分子间和分子内的氢键作用, 产生了向低波数方向的位移, 如图6所示^[43]. 位于 3182 和 1643 cm^{-1} 吸收的为 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰和弯曲振动峰, 而位于 $2850\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处的较弱吸

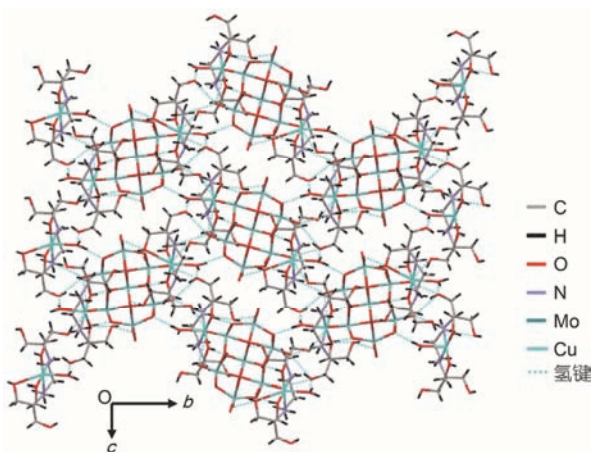


图4 (网络版彩色)杂化物1中二维氢键网络结构示意图
Figure 4 (Color online) Schematic illustration of two-dimensional hydrogen bonding network in compound 1

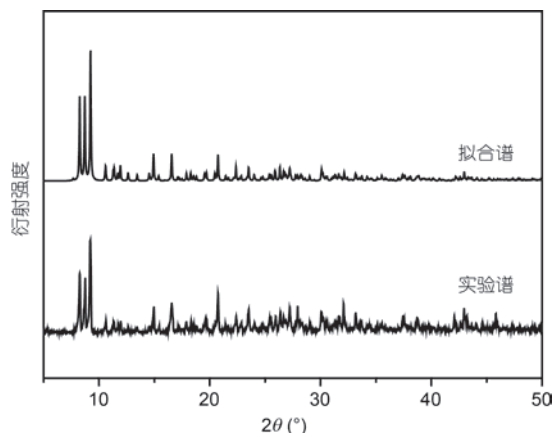


图5 杂化物1的实验及拟合粉末X射线衍射图谱
Figure 5 Experimental and simulated powder X-ray diffraction patterns of compound 1

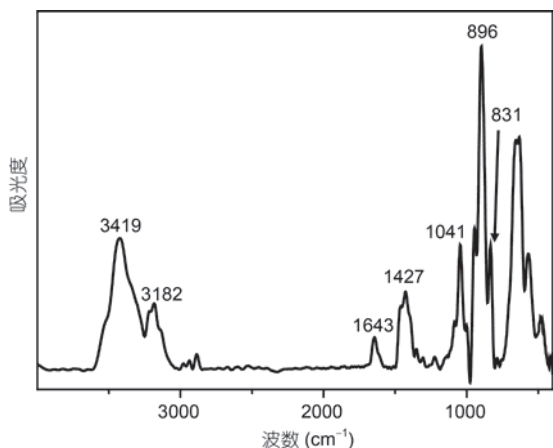


图6 杂化物1的红外光谱
Figure 6 IR spectrum of compound 1

收可归属于 $-\text{CH}_2-$ 基团中的 $\text{C}-\text{H}$ 对称和反对称伸缩振动. 此外, 配体L中 $\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动分别出现在 1427 和 1041 cm^{-1} ^[44]. 多阴离子簇的特征峰位于 $1000\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 波段, 其中 943 cm^{-1} 为 $\text{Mo}-\text{端氧}(\text{Mo}-\text{O}_t)$ 的特征峰, 而 $\text{Mo}-\text{桥氧}(\text{Mo}-\text{O}_b)$ 特征峰出现在 896 和 831 cm^{-1} ^[45], $\text{Cu}-\text{O}$ 和 $\text{Cu}-\text{N}$ 的振动峰位于 700 cm^{-1} 波数以下^[44].

从图7中可以看到, 杂化物在 160°C 以下热失重曲线几乎没有任何变化, 表明其具有良好的热稳定性, 这也与结构分析中给出的高强度氢键网络相吻合. 在 $160\sim 645^\circ\text{C}$ 的升温过程中, 可以观察到一个连续的、较为平缓的失重过程. 由于其中没有一个明显的平台过程, 其合计失重为 37.68% , 这与按失去全部有机组分的计算值 37.75% 完全一致, 表明有机组

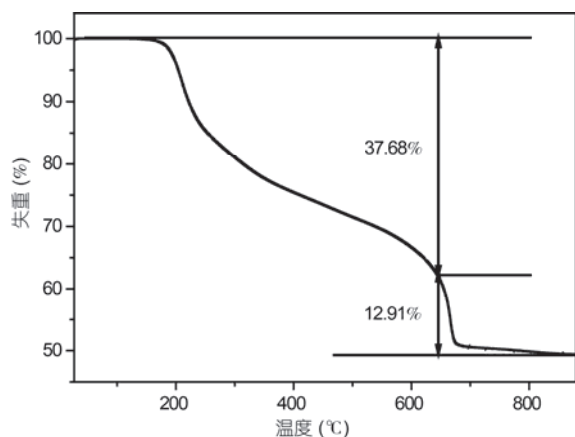


图7 杂化物1的热失重曲线
Figure 7 TG curve of compound 1

分在这一温度区间分解. 随着温度的进一步升高, 由于部分 MoO_3 挥发, 在热失重曲线中表现为总量约12.91%的快速下降, 并在880°C左右达到平衡状态, 可以判断剩余产物为 CuO 和 MoO_3 .

2.3 电化学和磁性

杂化物1的循环伏安曲线如图8所示, 在-1.3~1.5 V电压范围内可以看到两对氧化还原峰, 半波电位 $E_{1/2}=(E_{pc}+E_{pa})/2$ 分别是0.166 V(I-I')和-0.427 V(II-II'). 峰I-I'对应于从 Cu^{2+} 经 Cu^+ 到 Cu^0 的还原过程以及从 Cu^0 经 Cu^+ 到 Cu^{2+} 的氧化过程, 类似的结果也可以在其他含铜多金属氧簇循环伏安曲线中得到^[46]. 峰II-II'则来自于 Mo_7 阴离子中 $\text{Mo}^{VI/V}$ 的氧化还原过

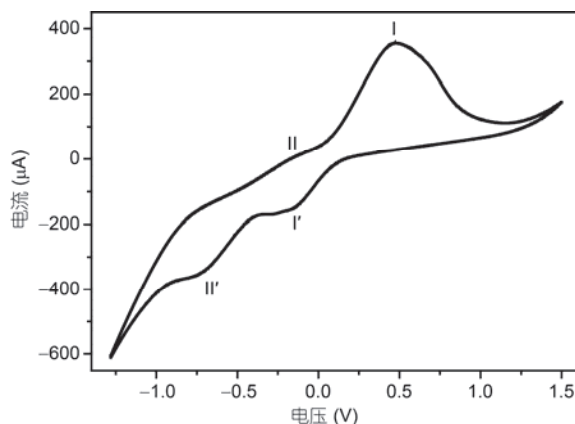


图8 杂化物1的循环伏安曲线(室温: 25°C, 扫描速率: 50 mV s^{-1} , 工作电极: ITO导电玻璃, 参比电极: Ag-AgCl)

Figure 8 Cyclic voltammogram of compound 1 (the scan rate is 50 mV s^{-1} , the working electrode is ITO conductive glass and the reference electrode is Ag/AgCl)

程^[12].

在磁场强度为1000 Oe, 温度范围为2~300 K条件下, 我们通过温度依赖摩尔磁化率曲线评估了杂化物1的磁性. 如图9中虚线所示, 摩尔磁化率与温度的乘积($\chi_m T$)在300 K时的值为0.92 emu K mol^{-1} , 与2个孤立的未耦合的磁性二价铜离子的计算值0.86 emu K mol^{-1} 接近($g=2.15$)^[47], 表明2个铜离子之间没有明显的磁交换行为. 随着温度的降低, $\chi_m T$ 的数值以接近线性的方式逐渐下降, 并在2 K时达到最小值0.14 emu K mol^{-1} . 如图9实线所示, 在温度大于190 K时, 摩尔磁化率倒数与温度的曲线遵循Curie-Weiss定律($\chi_m=C/(T-\theta)$), 经计算可得 $C=4.76 \text{ emu K mol}^{-1}$, $\theta=-1061 \text{ K}$. 负的 θ 值表明杂化物的磁性主要表现为反铁磁的相互作用^[48].

3 结论

在多酸基有机-无机杂化化合物的制备中, 相比于低电荷的聚阴离子, 带有更多电荷的簇结构由于具有更丰富的配位位点和吸引更多抗衡离子的特点, 从而更易于获得复杂的新颖结构. 在本工作中, 以带有6个负电荷的 Mo_7 阴离子簇为核, 以具有多位点和强配位能力的柔性双三羟基配体与二价铜离子复合获得的配合物作为抗衡阳离子, 通过静电作用形成新颖的有机-无机杂化物. 通过强的 $\text{O-H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 氢键作用, 可以将阴离子和铜配合物连接起来形成二维超分子网络结构, 从而实现了阴离子簇在(100)平面的有序排列. 变温磁化率测试表明杂化物1具有较强的反铁磁性质.

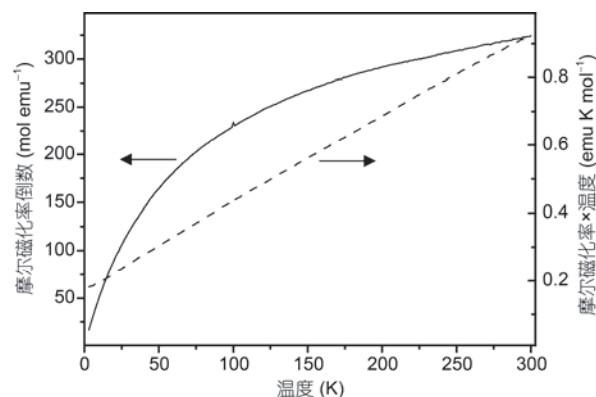


图9 杂化物1的温度依赖摩尔磁化率曲线(虚线)和摩尔磁化率倒数曲线(实线)

Figure 9 Temperature dependence of the magnetic susceptibility (dashed line) and inverse susceptibility (solid line) of compound 1

参考文献

- 1 Cui Y J, Li B, He H J, et al. Metal-organic frameworks as platforms for functional materials. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 483–493
- 2 Fattahi P, Yang G, Kim G, et al. A review of organic and inorganic biomaterials for neural interfaces. *Adv Mater*, 2014, 26: 1846–1885
- 3 Zheng S T, Yang G Y. Recent advances in paramagnetic-TM-substituted polyoxometalates (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu). *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7623–7646
- 4 Ma P T, Hu F, Wang J P, et al. Carboxylate covalently modified polyoxometalates: From synthesis, structural diversity to applications. *Coord Chem Rev*, 2018, doi: 10.1016/j.ccr.2018.02.010
- 5 Li B, Li W, Li H L, et al. Ionic complexes of metal oxide clusters for versatile self-assemblies. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 1391–1399
- 6 Liang J, Zhang G L, Wang G X, et al. Construction of ordered porous polymer film and functionality of pore structure via microemulsion template method (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 563–575 [梁静, 张桂兰, 王更新, 等. 乳液模板法构筑聚合物表面有序多孔膜及孔结构功能化. *科学通报*, 2017, 62: 563–575]
- 7 Zhang J, Long Y, Xuan W, et al. Preparation of polyoxometalate-chalcone hybrid and its photo-polymerization property (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 685–692 [张洁, 龙泳, 宣为民, 等. 多酸-查耳酮杂化分子的制备及其光交联性能. *科学通报*, 2017, 62: 685–692]
- 8 Sturdivant J H. The formula of ammonium paramolybdate. *J Am Chem Soc*, 1937, 59: 630–631
- 9 Khandolkar S S, Näther C, Bensch W, et al. Syntheses and structures of two new lithium-heptamolybdates. *J Coord Chem*, 2016, 69: 1166–1178
- 10 Cruywagen J J, Esterhuysen M W, Heyns J B B. The isolation and X-ray characterization of a new sodium heptamolybdate compound, $\text{Na}_7[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\text{OH}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$. *Inorg Chim Acta*, 2003, 348: 205–211
- 11 Evans H T, Gatehouse B M, Leverett P. Crystal structure of the heptamolybdate(VI)(paramolybdate) ion, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, in the ammonium and potassium tetrahydrate salts. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1975, (6): 505–514
- 12 Srinivasan B R, Morajkar S M, Khandolkar S S, et al. Synthesis, structure and properties of a hexarubidium heptamolybdate with bridging aqua ligands. *Ind J Chem*, 2017, 56: 601–609
- 13 Kortz U, Pope M T. $\text{Cs}_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst Sec C*, 1995, 51: 1717–1719
- 14 Khenkin A M, Shimon L J, Neumann R. Preparation and characterization of new ruthenium and osmium containing polyoxometalates, $[\text{M}(\text{DMSO})_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$ (M=Ru(II), Os(II)), and their use as catalysts for the aerobic oxidation of alcohols. *Inorg Chem*, 2003, 42: 3331–3339
- 15 Don A, Weakley T J R. Guanidinium heptamolybdate monohydrate. *Acta Cryst Sec B*, 1981, 37: 451–453
- 16 Wutkowski A, Srinivasan B R, Naik A R, et al. Synthesis, structure, and photochemistry of an organic heptamolybdate-monomolybdate. *Eur J Inorg Chem*, 2011, 2011: 2254–2263
- 17 Gili P, Lorenzo-Luis P A, Mederos A, et al. Crystal structures of two new heptamolybdates and of a pyrazole incorporating a γ -octamolybdate anion. *Inorg Chim Acta*, 1999, 295: 106–114
- 18 Pavani K, Ramanan A. Influence of 2-aminopyridine on the formation of molybdates under hydrothermal conditions. *Eur J Inorg Chem*, 2005, 2005: 3080–3087
- 19 Román P, Gutiérrez-Zorrilla J M. The crystal structure of 4-aminopyridinium heptamolybdate hexahydrate. *Z Kristallogr*, 1985, 173: 283–292
- 20 Qu X S, Xu L, Yang Y Y, et al. Hydrothermal synthesis and crystal structure of $\text{Na}(\text{NH}_4)[\text{C}_{13}\text{N}_2\text{H}_{16}]_2[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$: A novel 3-D extended supramolecular network with 1-D channels. *Struct Chem*, 2008, 19: 801–805
- 21 Arumuganathan T, Rao A S, Das S K. Polyoxometalate supported transition metal complexes: Synthesis, crystal structures, and supramolecular chemistry. *Cryst Growth Des*, 2010, 10: 4272–4284
- 22 Li T H, Lü J, Gao S Y, et al. A new heptamolybdate-based supramolecular compound with an alternating organic and inorganic layer structure: Synthesis, crystal structure and properties of $(\text{Hapy})_4[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. *Inorg Chem Commun*, 2007, 10: 1342–1346
- 23 Han Z G, Ma H Y, Peng J, et al. The first polyoxometalate polymer constructed by assembly of the heptamolybdic anion and copper coordination groups. *Inorg Chem Commun*, 2004, 7: 182–185
- 24 Blazevic A, Rempel A. The Anderson-Evans polyoxometalate: From inorganic building blocks via hybrid organic-inorganic structures to tomorrow's "Bio-POM". *Coord Chem Rev*, 2016, 307: 42–64
- 25 Zhang J W, Huang Y C, Li G, et al. Recent advances in alkoxylation chemistry of polyoxometalates: From synthetic strategies, structural overviews to functional applications. *Coord Chem Rev*, 2018, doi: 10.1016/j.ccr.2017.10.025

- 26 Zhang J W, Liu Z H, Huang Y C, et al. Unprecedented χ isomers of single-side triol-functionalized Anderson polyoxometalates and their proton-controlled isomer transformation. *Chem Commun*, 2015, 51: 9097–9100
- 27 Li Q, Wei Y G. A series of unprecedented triol-stabilized $[\text{H}_3\text{MW}_6\text{O}_{24}]^{n-}$: The missing piece between A- and B-type Anderson-Evans polyoxometalates. *Chem Commun*, 2018, 54: 1375–1378
- 28 Lin C G, Chen W, Long D L, et al. Step-by-step covalent modification of Cr-templated Anderson-type polyoxometalates. *Dalton Trans*, 2014, 43: 8587–8590
- 29 Yan Y, Zhang B, Li B, et al. Self-assembly and photo-triggered structural transformation of hybrid polyanionic clusters. *Acta Polym Sin*, 2017, (1): 101–111
- 30 Proust A, Matt B, Villanneau R, et al. Functionalization and post-functionalization: A step towards polyoxometalate-based materials. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7605–7622
- 31 Li X X, Ma X, Zheng W X, et al. Composite hybrid cluster built from the integration of polyoxometalate and a metal halide cluster: Synthetic strategy, structure, and properties. *Inorg Chem*, 2016, 55: 8257–8259
- 32 Li X X, Zheng S T, Fang W H, et al. A series of Ni_6 -substituted polyoxometalates derived from tripodal alcohol ligands. *Inorg Chem Commun*, 2011, 14: 1541–1545
- 33 Zheng S T, Zhang J, Li X X, et al. Cubic polyoxometalate-organic molecular cage. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 15102–15103
- 34 Wang Y, Li B, Qian H J, et al. Controlled triol-derivative bonding and decoration transformation on Cu-centered Anderson-Evans polyoxometalates. *Inorg Chem*, 2016, 55: 4271–4277
- 35 Wang Y, Liu X T, Xu W, et al. Triol-ligand modification and structural transformation of Anderson-Evans oxomolybdates via modulating oxidation state of Co-heteroatom. *Inorg Chem*, 2017, 56: 7019–7028
- 36 Ai H, Wang Y, Li B, et al. Synthesis and characterization of single-side organically grafted anderson-type polyoxometalates. *Eur J Inorg Chem*, 2014, 2014: 2766–2772
- 37 Wang Y, Kong X P, Xu W, et al. Ratio-controlled precursors of Anderson-Evans polyoxometalates: Synthesis, structural transformation, and magnetic and catalytic properties of a series of triol ligand-decorated $\{\text{M}_2\text{Mo}_6\}$ clusters ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). *Inorg Chem*, 2018, 57: 3731–3741
- 38 Xu Q H, Yuan S S, Zhu L, et al. Synthesis of novel bis(triol)-functionalized Anderson clusters serving as potential synthons for forming organic-inorganic hybrid chains. *Chem Commun*, 2017, 53: 5283–5286
- 39 Ferguson A, Darwish A, Graham K, et al. Bis-tris propane as a new polydentate linker in the synthesis of iron(III) and manganese(II/III) complexes. *Inorg Chem*, 2008, 47: 9742–9744
- 40 Milway V A, Tuna F, Farrell A R, et al. Directed synthesis of $\{\text{Mn}_{18}\text{Cu}_6\}$ heterometallic complexes. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 1949–1952
- 41 Liu C M, Zhang D Q, Zhu D B. A single-molecule magnet featuring a parallelogram $[\text{Dy}_4(\text{OCH}_2)_4]$ core and two magnetic relaxation processes. *Dalton Trans*, 2013, 42: 14813–14818
- 42 Brown I D, Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Cryst Sec B*, 1985, 41: 244–247
- 43 Alsalmé A, Al-Farhan K, Ghazzali M, et al. Structure of bis(nitrato)tetrakis(pyrazole)cobalt(II): Fine tuning in the stabilization of coordination entities by using intramolecular hydrogen bonding. *Inorg Chim Acta*, 2013, 407: 7–10
- 44 Buta I, Cseh L, Cretu C, et al. Polynuclear copper(II) complexes with hexadentate Schiff base directed by the counter ion. Syntheses, crystal structures and magnetic properties. *Inorg Chim Acta*, 2018, 475: 133–141
- 45 Isaac M, Pradip T, Nayar V U. Infrared and polarized Raman spectra of $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *J Solid State Chem*, 1994, 112: 132–138
- 46 Nellutla S, van Tol J, Dalal N S, et al. Magnetism, electron paramagnetic resonance, electrochemistry, and mass spectrometry of the pentacopper(II)-substituted tungstosilicate $[\text{Cu}_5(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{33})_2]^{10-}$, a model five-spin frustrated cluster. *Inorg Chem*, 2005, 44: 9795–9806
- 47 Mal S S, Bassil B S, Ibrahim M, et al. Wheel-shaped Cu_{20} -tungstophosphate $[\text{Cu}_{20}\text{X}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$ ion ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and the role of the halide guest. *Inorg Chem*, 2009, 48: 11636–11645
- 48 Usman M, Arjmand F, Khan R A, et al. Tetranuclear cubane Cu_4O_4 complexes as prospective anticancer agents: Design, synthesis, structural elucidation, magnetism, computational and cytotoxicity studies. *Inorg Chim Acta*, 2018, 473: 121–132

Summary for “基于同多阴离子和柔性三羟基配体的 Cu(II)配合物结构及性质”

Structure and property of a Cu(II) compound bearing isopolyanion and flexible triol ligand

Fengxue Duan¹, Xiaoting Liu¹, Wei Xu², Yanchun Tao^{1*}, Bao Li^{1*} & Lixin Wu¹

¹ State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012, China;

² State Key Laboratory of Inorganic Synthesis & Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China

* Corresponding authors, E-mail: taoyc@jlu.edu.cn; libao@jlu.edu.cn

The investigations of the organic-inorganic hybrid materials attract widely attentions in recent years due to their applications in many fields, such as medicine, magnetism and catalysis. As one of the important types of inorganic components, polyoxometalates (POMs) bear the features of various compositions, rich structures and tunable charges, and play key roles in the construction of hybrid materials. Since the first $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ polyanion was synthesized and its structure was confirmed by single-crystal X-ray analysis, many different kinds of cations, including inorganic and organic ions, were introduced to this system. While the studies of this type of polyanion with coordination compounds are still rarely, especially for transition metal ions and oxygenated ligands. As our ongoing study in the field of POM-containing compounds, we succeeded in obtaining an organic-inorganic hybrid based on $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ polyanion in aqueous solution with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and a triol ligand as starting materials. The formula of the obtained compound was determined as $(\text{NH}_4)_2[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{L}=(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ (**1**) through X-ray analysis, elemental analysis, IR spectrum and TG analysis. Single-crystal X-ray analysis reveals that compound **1** belongs to the monoclinic system with the space group of $P2_1$. The unit cell parameters is $a=10.778(2)$ Å, $b=21.391(3)$ Å, $c=11.596(3)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=96.82(1)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=2654.4(9)$ Å³, $Z=2$, and the final R_1 is 0.0155. In the crystal structure of compound **1**, Cu^{2+} cation is in a six-coordination environment and combines with ligand L in the unsymmetrical chelate coordination manner, where two triol groups provide one and two O atoms respectively and the other three positions are occupied by two N atoms and one O atom from water molecule. The $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ subunit connects with $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ polyanion through the strong $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds to form a supramolecular two-dimensional network. TG curve shows that compound **1** has a good thermal stability until 160°C. The behavior of temperature dependence magnetic susceptibility of compound **1** in the range of 2–300 K expresses a strong antiferromagnetic property. In this work, the flexibility of the ligand plays a key role and provides the possibility for the formation of the unsymmetrical chelate coordination style of Cu^{2+} . In addition, the high charge number of polyanion is an important factor for the construction of the two-dimensional network through providing more interactive sites.

polyoxometalate, copper-containing compound, crystal structure, antiferromagnetism

doi: 10.1360/N972018-00642