中国科学: 化学 2012 年 第 42 卷 第 6 期: 757 ~ 765
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

含有十核羧酸-水杂化簇合物的二维铜配位聚合物的构筑

骆耿耿*, 武东亮, 刘利, 李东旭, 赵清华, 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: ggluo@hqu.edu.cn; djc@hqu.edu.cn

收稿日期: 2011-08-23; 接收日期: 2011-12-20; 网络版发表日期: 2012-02-02
doi: 10.1007/s11426-012-4492-2

摘要 以新生的氢氧化铜、2,2'-二苯基二羧酸(H_2bpda)以及柔性配体 1,3-二(4-吡啶)丙烷(bpp)为原料, 超声反应条件下, 在甲醇-水混合溶剂中合成了 1 个新型配合物, $\{[Cu_2(bpp)_2(H_2O)_2(bpda)_2]\cdot 6H_2O\}_n$ (**1**), 并对该配合物进行了元素分析、红外光谱分析、热重分析、脱水/重新吸水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** 中含有一种由类似椅式构象的六核水簇及两个水分子所组成的八核水簇. 该八核水簇结构类似环脂烃(1*r*,4*r*)二甲基-环己烷, 显示出水分子簇与有机分子结构上的相似性. 有趣的是, 该八核水簇与周围羧酸根中的氧原子通过氢键作用形成了类似于 $(H_2O)_{10}$ 纯水簇的十核羧酸-水杂化簇合物. 此外, 该配合物具有可逆的脱水/重新吸水性能.

关键词
八核水簇
十核羧酸–水杂化簇合物
脱水/重新吸水分析
螺旋链

1 引言

鉴于在生物和化学进程中的重要性, 水在理论和实验上得到了深入的研究, 但是人们仍然没有彻底理解水这一化合物[1]. 小尺寸水簇是一类介于单个水分子与体相水或冰之间的水分子聚集体. 探索在不同环境中分立状态下的水簇之大量可能的结构及其稳定性, 不但是理解体相水行为的第一步[2], 也有助于人们认识水-水、水-溶质之间相互作用的本质[3]. 这类研究已经导致发现了许多有趣的小分子水簇 $(H_2O)_n$、一维(1D)到三维(3D)的水分子聚集体被稳定于许多主体基质材料中(包括有机化合物、金属配合物及配位聚合物)[4, 5]. 跟纯水簇相比, 由水分子及杂原子(包括氮、氧及卤素原子)所构成的杂化簇合物, 目前则较少受到人们的关注[6]. 另一方面, 带有合适配体的配位聚合物(CPs)能够为稳定各种新颖的水簇提供适宜的空腔及亲水环境. 水簇与其周围环境之间的相互作用力对稳定新颖水簇至关重要. 然而, 目前文献所报道的大部分含客体水分子的配位聚合物, 在加热失去水分子后, 其主体框架就发生垮塌, 导致很难再重新吸收水分子, 显示出不可逆的脱水/吸水性能[7].

我们最近在研究含水簇的超分子体系时[8], 意外获得了一例含八核水簇的铜配位聚合物 $\{[Cu_2(bpp)_2(H_2O)_2(bpda)_2]\cdot 6H_2O\}$ (**1**)(式中的 bpp = 1,3-二(4-吡啶基)丙烷、H_2bpda = 2,2'-联苯二羧酸). 该八核水簇由六个晶格水分子及两个配位水组成, 且结构上类似于环脂烃(1*r*,4*r*)二甲基-环己烷. 这充分显示出水簇合物与有机分子结构上的相似性. 配合物 **1** 在 130 °C 加热下就失去所有水分子. 失水后的样

品一旦置于水蒸气中, 会重新吸收水分子, 显示出可逆的脱水/吸水性能. 此外, 该八核水簇与周围羧酸根中的氧原子通过氢键作用形成了十核羧酸-水杂化簇合物. 此簇合物结构类似于蝴蝶状构型的$(H_2O)_{10}$纯水簇[9].

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; 溶液中的 pH 值通过 Delta 320 型酸度计测定; C、H 和 N 元素微分析是在 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; 采用 Bruker 公司的 AXS D8 衍射仪、Cu 靶在 40 kV、40 mA、2θ 扫描速率为 5° min^{-1}、步长 0.1°测试条件下收录磨细样品在 2θ 范围为 5°~50°的粉末 X 射线衍射(XPRD)图. 25~800 ℃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 ℃ min^{-1} 条件下完成测试.

2.2 配合物$\{[Cu_2(bpp)_2(H_2O)_2(bpda)_2]\cdot 6H_2O\}_n$ (1)的合成

将 $CuCl_2\cdot 2H_2O$ (0.34 g, 1 mmol)、NaOH (0.08 g, 2 mmol)、bpp (0.410 g, 2 mmol)和 H_2bpda (0.25 g, 1 mmol)的混合物在甲醇-水混合溶剂(10 mL, *V*/*V*: 1:4)中超声 15 min. 然后, 再用缓慢滴加 25%的氨水到上述混合物中至溶液澄清(此时溶液 pH 值为 9.0)为止. 过滤, 将澄清滤液置于室温环境中缓慢蒸发, 一周后即获得蓝色块状晶体 **1**(基于 Cu 的收率为 46.8%). 元素分析($C_{27}H_{30}CuN_2O_8$)理论计算结果(%)为: C 56.49、H 5.27、 N 4.88; 实际测试结果为: C 56.37、 H 5.36、N 4.83. 红外光谱峰(KBr, cm^{-1}): ν = 3435(s), 3063(w), 2933(w), 2860(w), 1624(s), 1556(s), 1437(m), 1388(s), 1226(m), 1152(m), 1110(w), 1071(w), 1041(w), 855(w), 817(w), 767(m), 717(m), 681(w), 625(w), 526(w).

2.3 脱水/重新吸水实验

固体配合物 **1** 在烘箱内 130 ℃恒温 6 h 后得到脱去所有水分子的样品. 脱水后的样品置于水蒸气中, 24 h 后重新吸水得到固体化合物 **1**. 所得固体样品室温下干燥至恒重.

2.4 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, 再黏结到玻璃丝上, 并装上载晶台用于衍射数据收集; 利用装有 Mo 靶(λ = 0.71073 Å)、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 × 5.00°幅衍射画面, 每幅曝光时间为 5.0 min. 采用 ABSCOR 软件[10]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[11]软件采用直接法完成结构解析, 通过 SHELXL-97[12]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 O–H = 0.85 Å 及 $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(O)$. 经 PLATON[13]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[14]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

以新生的氢氧化铜(由 $CuCl_2\cdot 2H_2O$ 与 NaOH 反应得到)、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, 采用氨化条件通过超声波处理的合成策略, 大约 1 周左右即可获得蓝色块状晶体 **1**. 配合物 **1** 分子式 $\{[Cu_2(bpp)_2(H_2O)_2(bpda)_2]\cdot 6H_2O\}_n$ 首先出自低温单晶 X 射线衍射晶体学的确认, 后经元素分析、IR 光谱、X射线粉末衍射(XPRD)及热重分析(TGA)得以进一步证实. X 射线单晶衍射分析结果显示, 配合物 **1** 属于三斜晶系, 空间群为 *P*-1. 图 1 示出配合物 **1** 的不对称单元中分别含有 2 个 Cu(II)离子、2 个配位水分子、2 个 $bpda^{2-}$阴离子、2 个 bpp 配体以及 6 个结晶水分子. 配合物 **1** 的主体框架是基于环状单元的二维层状结构. 每个环状单元由两个 $bpda^{2-}$阴离子、四个 Cu(II)离子和两个 bpp 配体所组成. 两个 Cu(II)离子

表 1　配合物 **1** 的晶体学及结构精修数据

Complex	**1** (CCDC-834038)
Empirical formula	$C_{27}H_{30}CuN_2O_8$
Formula weight	574.07
Crystal system	triclinic
Space group	*P*-1
a (°)	10.776(2)
b (°)	10.800(2)
c (°)	12.863(3)
α (°)	107.18(3)
β (°)	109.76(3)
γ (°)	94.48(3)
Z, D_{calc}(Mg/m^3)	2, 1.445
V (Å^3)	1319.4(5)
μ (mm^{-1})	0.880
F (000)	598
Index ranges of measured data	$-13\leqslant h\leqslant 13$, $-10\leqslant k\leqslant 13$, $-15\leqslant l\leqslant 15$
Total No. of reflns.	11396
No. of unique reflns.	5166 (R_{int} = 0.0328)
No. of variables	4313
Parameters	346
Final *R* indices [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0396, wR_2 = 0.1191
R indices (all data)	R_1 = 0.0510,　wR_2 = 0.1569
GOF	1.096
Largest difference peak (e A^{-3})	0.617 and –0.589

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

表 2　配合物 **1** 的部分键长(Å)和键角(°)

Cu1–N1$^{i)}$	1.991(2)	Cu1–O2	2.034(2)	Cu1–O1w	2.412(2)
Cu2–O3	2.624(3)	Cu2-O4	1.961(2)	Cu2-N2	1.961(2)
N1^{i}–Cu1–N1$^{ii)}$	180.0(1)	N1^{i}–Cu1–O2	89.31(9)	N1^{ii}–Cu1–O2	90.69(9)
O2–Cu1–O2$^{iii)}$	180.0	N1^{i}–Cu1–O1w	93.54(9)	N1^{ii}–Cu1–O1w	86.46(9)
O2–Cu1–O1w	91.60(8)	O2^{iii}–Cu1–O1w	88.40(8)	O1w–Cu1–O1w$^{iii)}$	180.00(1)
N2–Cu2–ON2$^{iv)}$	180.00(1)	O4–Cu2–O4$^{iv)}$	180.00(1)	O4–Cu2–N2	90.0(1)
O3–Cu2–O4	55.60(8)	O3–Cu2–N2	94.97(9)	O3–Cu2–O3^{iv}	180.00(1)

对称码: i) $-x+2, -y+1, -z$; ii) $x-1, y+1, z$; iii) $-x+1, -y+2, -z$; iv) $-x+2, -y+2, -z+1$ for **1**.

表 3　配合物 **1** 的氢键参数(Å, °)

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O1w–H1wa···O1	0.85	1.87	2.712(3)	171
O1w–H1wa···O2	0.85	2.59	3.198(3)	130
O1w–H1wb···O3w	0.85	1.95	2.796(3)	172
O2w–H2wa···O4w$^{vi)}$	0.85	2.10	2.918(4)	161
O2w–H2wc···O1	0.85	2.37	3.095(4)	144
O3w–H3wb···O2w$^{vii)}$	0.85	1.91	2.746(4)	170
O3w–H3wa···O4w$^{vi)}$	0.85	2.26	2.890(4)	131
O4w–H4wa···O1$^{iv)}$	0.85	1.94	2.775(3)	168
O4w–H4wb···O3w	0.85	2.01	2.843(4)	168

对称码: iv) $-x+2, -y+2, -z+1$; vi) $x, y, z-1$; vii) $-x+2, -y+2, -z$

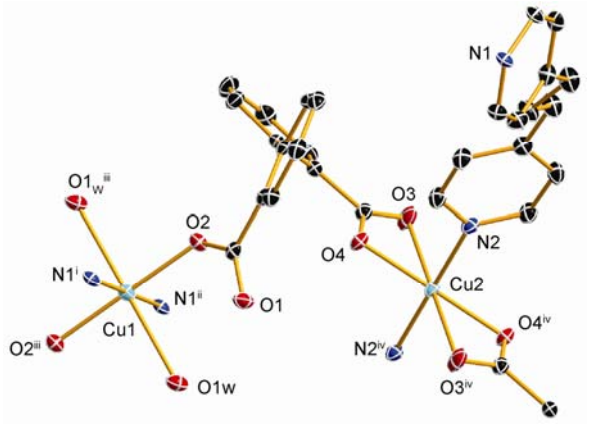

图 1 配合物 **1** 之晶体结构单元的 ORTEP 图(35%椭球热振比率), 为清晰起见、省略所有氢原子; 对称码: i) –*x*+2, –*y*+1, –*z*; ii) *x*–1, *y*+1, *z*; iii) –*x*+1, –*y*+2, –*z*; iv) –*x*+2, –*y*+2, –*z*+1

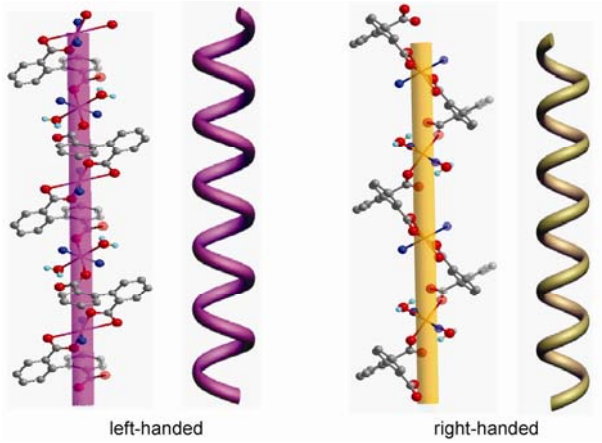

图 2 配合物 1 中的左、右螺旋链(为清晰起见, 省略 bpp 配体上的氢和碳原子)

分别处于畸变的八面体配位环境. Cu1 赤道平面上的四个配位点分别被两个不同 bpda^{2-}阴离子的羧酸氧原子和两个 bpp 吡啶氮原子占据, 轴向上的两个配位点分别为两个水分子占据. Cu2 与四个来自不同 bpda^{2-}阴离子的羧酸氧原子和两个 bpp 吡啶氮原子配位. 这些金属铜离子周围的键长键角数据与文献所报道的铜配合物类似[8a, 10](表 2). 如图 2 所示, 在反应过程中, 完全去质子化的 2,2'-联苯二羧酸采用 μ_1:η^1 和 $\mu_1:\eta^2$ 的配位模式连接 Cu(II)离子产生 (–Cu–bpda–Cu–)$_n$ 一维螺旋链. Cu 与 Cu 之间最近的距离是 6.853 Å. 由于左手和右手螺旋链数目相等, 导致配合物 **1** 的晶体结构是非手性(图 S1, 支持性材料信息). 从结构角度看, Cu-bpda 螺旋链的产生主要源于联苯二羧酸中两个羧基基团的强烈扭曲(二者的二面角经测量是 74.1°). 据我们所知, 关于联苯二羧酸中两个羧基基团由于连接到金属离子中心导致螺旋链的形成已有文献报道[15]. 柔性 bpp 配体分子有四种不同的构象、限定了不同的 N···N 距离(分别为 *TT* 9.1~10.1 Å、*TG* 8.6~9.2 Å、*GG'* 6.7~8.6 Å、及 *GG* 3.9 Å, 此处 *T* = *Trans*、*G* = *Gauche*)[16]. 而在当前配合物中, 可以发现每个 bpp 配体采取了 *TT* 构象(N···N 9.99 Å, 二个吡啶环之间的二面角是 49.7°)连接相邻的左、右一维螺旋链导致产生了二维的层状结构. 值得注意的是, 从拓扑结构角度看, 若将 Cu(II)定为 4-连接点, 而 bpp 和 bpda 配体分别视为 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(4,4)网[17]. PLATON[13]软件计算表明, 将客体水分子去掉后, 空洞的有效体积大约是整个晶胞体积的 14.1% (客体水分子占用空间是 186.3 Å^3, 而晶胞体积是 1319.4 Å^3).

有趣的是, 存在于二维层状结构空洞中的水分子可分成两类: 一类是配位水(O1w), 另一类是晶格水(O2w、O3w 和 O4w). 这两类水分子之间通过分子间氢键相互连接成八核水簇. 这八核水簇由椅式构象的六核水簇和两个水分子组成, 并且结构上非常类似于环脂烃(1*r*,4*r*)-1,4-二甲基环己烷. 如表 3 所示, 此八聚体中的 O···O 距离处于 2.712~2.916 Å 范围内. 对比之下, 固体冰 I_c、I_h 和液态水中的 O···O 距离分别是 2.74[18]、2.76 [4g, 19]和 2.85 Å [2a]. 八核水簇中所有的 O···O···O 角度均落在 79.7°~125.7°范围内(平均值为 101.3°), 稍微偏离预期理想的冰 I_h(109.3°). 大量的理论计算预言, 对于可能存在的八核水簇, 有两种能量较低的具有 S_4 和 D_{2d} 对称性的构象体[20]. 这两类能量较低的构象体都包含 12 个氢键, 以 6-31 G(d,p)为基组在 HF 精度水准上计算表明由这 12 个氢键所产生的稳定化能大概为 75.89~76.01 千卡/摩尔[20b]. 因此, 与这些稳定的构象体相比, 虽然目前配合物 **1** 中的八核水簇仅含有 8 个氢键[21], 归属于不稳定构象体, 但其周围的亲水环境能够提供额外的稳定化能来稳定该八核水簇. 具体在这亲水环境中, 每八核水簇与 bpda^{2-}阴离子中的羧酸氧作用产生了额外的 6 个氢键(O1···O1w 2.712, O1···O4w^{iv} 2.774 和 O3···O4w 2.844 Å). 我们注意到, 如果把 bpda 中的

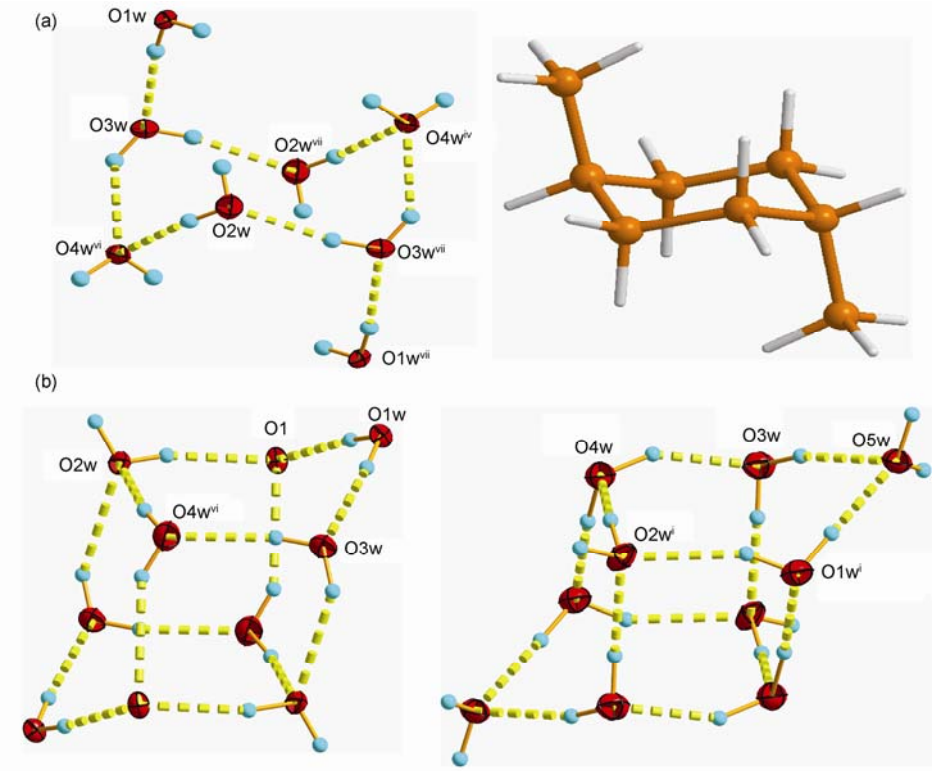

图 3　(a)左图: 八核水簇的 ORTEP 图(35%椭球热振比率), 每个原子上标(iv)、(vi)和(vii) 分别对应对称码(–*x*+2, –*y*+2, –*z*+1)、(*x*, *y*, *z*–1) 和(–*x*+2, –*y*+2, –*z*); 右图: (1*r*,4*r*)-1,4-二甲基环己烷的球棍模型. (b) 左图: 十核羧酸-水杂化簇合物的 ORTEP 图(35%椭球热振比率); 右图: 十核纯水簇的 ORTEP 图(35%椭球热振比率)[9], 对称码: (i) –*x*+1, –*y*+1, –*z*

氧原子(O1)也考虑进去的话, 整个$(H_2O)_8$ 纯水簇可以进一步拓展成一个具有中心对称的十核羧酸-水杂化簇合物. 该簇合物结构上可看成由四个折叠状的五元环和两个蝴蝶状的四元环耦合而成. 在每个折叠状的五元环中, O1w 距离由 O1, O2w, O3w 和 O4w^{vi} 所组成的平面大约 1.10 Å. 而在蝴蝶状的四元环中, 两个平面三角形所形成的二面角大约是 32.8°. 这十核羧酸-水杂化簇合物结构上非常类似于先前在混合价 Cu 配合物$[Cu^{I}Cu^{II}(pydc)_2(bpe)]\cdot 7H_2O$ (式中 pydc = pyridine-2,6-dicarboxylate、bpe = trans-1,2-bis (4-pyridyl)ethylene)[9]中所观察到的蝶状十核纯水簇, 只不过这两者的氢键取向略有差别. 作为对比, 如图 3(b)所示, 在蝶状十核纯水簇的折叠状的五元环中, O5w 距离由 O1w$^{i)}$, O2w$^{i)}$, O3w, O4w 所组成的平面大约 1.08 Å. 而在蝴蝶状的四元环中, 两个平面三角形所构成的二面角大约是 28.3°.

如图 S2 所示, 配合物 **1** 的红外光谱显示出其 $bpda^{2-}$和 bpp 配体的特征吸收谱带处于 4000~400 cm^{-1} 区域. 一个归属于水簇 O–H 伸缩振动频率、中心位于约 3435 cm^{-1} 处的宽吸收谱带在 130 °C 真空加热处理后消失, 这肯定是源于晶格中的水分子逃逸所致. 作为对比, 冰的红外光谱显示出 O–H 伸缩振

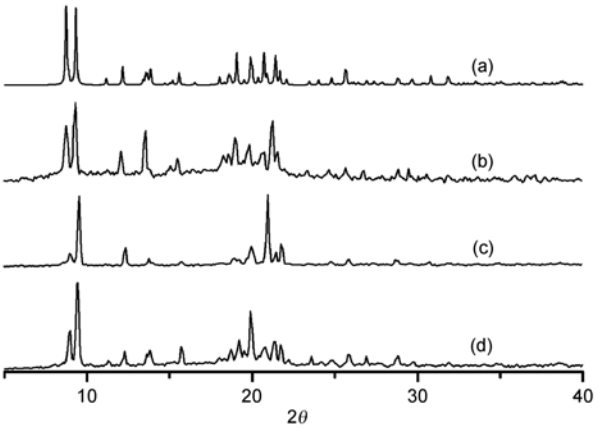

图 4　(a)配合物 **1** 模拟的 XRD; (b)配合物 **1** 实验测定的 XRD; (c)失水后的 XRD 图; (d)重新吸水后测定的 XRD 图

动吸收谱带发生在尖锐的 3220 cm^{-1} 处[2a], 而相应的液态水伸缩振动则出现在 3490 cm^{-1} 处[2a], 因此, 这个 3435 cm^{-1} 处的 O–H 伸缩振动显然说明配合物 **1** 中水簇行为更接近液态水而非固态冰, 其稍微差别主要来自小分子水簇与体相水之间不同的环境所致[8], 这也可从该水簇(2.84 Å)与那些液相水具有相当 O···O 距离(2.85 Å)的证据得以佐证.

配合物 **1** 的热重(TGA)图是在 25~800 ℃范围采用纯相多晶样品完成的, 如图 S3 所示. TGA 分析结果表明, 第一个失重发生在 45~130 ℃范围, 大约失重 12.2%, 相当于失去所有水分子(计算值 12.5%), 接着发现配合物骨架解体始于约~200 ℃, 先失去有机配体、最后发现完全分解完成于 320 ℃. 在上述 TGA 分析基础上, 为了进一步了解客体水的脱除/重吸稳定性, 图 4 给出了配合物 **1** 样品加热处理过的粉末 X 射线衍射图谱(XPRD). 与初始的晶体相比, 130 ℃热处理过的失水样品展现出类似于原来的物相, 说明水分子逸出后, 主体框架并不发生坍塌. 若将失水样品置于水蒸气中 1 天后, 可观察到重新吸水后的 XRD 谱图几乎与初始晶体一样具有相同衍射峰位置, 表明配合物 **1** 的脱除/重吸过程是可逆的, 这跟先前文献报道类似[22]. 这意味着配合物 **1** 可形象比作排水/蓄水体系, 并且在水分子的脱除/重吸中, 整个配合物中的共价键并不受影响.

4 结论

在二维配位聚合物{$[Cu_2(bpp)_2(H_2O)_2(bpda)_2]\cdot 6H_2O\}_n$ (**1**)中观察到一种结构上类似于环脂烃(1r,4r)二甲基-环己烷的八核水簇. 此八核水簇由类似椅式构象的六核水簇及两个水分子所组成. $bpda^{2-}$阴离子为稳定该八核水簇提供了额外的氢键. 该八核水簇与周围的羧酸根中的氧原子通过氢键作用形成了类似于蝶状$(H_2O)_{10}$ 纯水簇的十核杂化羧酸-水簇合物. 此外, 该配合物具有可逆的脱水/吸水性能. 我们课题组接下来, 将进一步集中在设计合成能捕获其他小分子水簇的主体基质材料.

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 和 11BS102)的资助, 特此致谢.

支持信息: 图 S1~S3 包括配合物 **1** 的主体聚合物结构图像、FT-IR 光谱和 TGA 热重曲线; 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 834038.

参考文献

1 (a) Zwier TS. Enhanced: the structure of protonated water clusters. *Science*, 2004, 304: 1119–1120; (b) Miyazaki M, Fujii A, Ebata T, Mikami N. Infrared spectroscopic evidence for protonated water clusters forming nanoscale cages. *Science*, 2004, 304: 1134–1137

2 (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

3 Baldelli S, Schnitzer C, Campbell DJ, Shultz MJ. Effect of H_2SO_4 and alkali metal SO_4^{2-}/HSO_4^- salt solutions on surface water molecules using sum frequency generation. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 2789–2795

4 (a) Moorthy JN, Natarajan R, Venugopalan P. Characterization of a planar cyclic form of water hexamer in an organic supramolecular complex: an unusual self-assembly of bimesityl-3,3′-dicarboxylic acid. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 3417–3420; (b) Pal S, Sankaran NB, Samanta A. Structure of a self-assembled chain of water molecules in a crystal host. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 1741–1743; (c) Ma BQ, Sun HL, Gao S. Formation of two-dimensional supramolecular icelike layer containing $(H_2O)_{12}$ rings. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 1374–1376; (d) Rodriguez-Cuamatzi P, Vargas-Diaz G, Höpfl H. Modification of 2D water that contains hexameric units in chair and boat conformations-a contribution to the structural elucidation of bulk water. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 3041–3044; (e) Ghosh SK, Bharadwaj PK. A dodecameric water cluster built around a cyclic quasiplanar hexameric core in an organic supramolecular complex of a

cryptand. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 3577–3580; (f) Sreenivasulu B, Vittal JJ. Helix inside a helix: Encapsulation of hydrogen-bonded water molecules in a staircase coordination polymer. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 5769–5772; (g) Mir MH, Vittal JJ. Phase transition accompanied by transformation of an elusive discrete cyclic water heptamer to a bicyclic $(H_2O)_7$ cluster. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 5925–5928; (h) Natarajan R, Charmant JPH, Orpen AG, Davis AP. Water chains in hydrophobic crystal channels: Nanoporous materials as supramolecular analogues of carbon nanotubes. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 5125–5129

5 (a) Blanton WB, Gordon-Wylei SW, Clark GR, Jordon KD, Wood JT, Gêiser U, Collins TJ. Synthesis and crystallographic characterization of an octameric water complex, $(H_2O)_8$. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 3551–3552; (b) Atwood JL, Barbour LJ, Ness TJ, Raston CL, Raston PL. A well-resolved ice-like $(H_2O)_8$ cluster in an organic supramolecular complex. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 7192–7193; (c) Zhao B, Cheng P, Chen XY, Cheng C, Shi W, Liao DZ, Yan SP, Jiang ZH. Design and synthesis of 3d-4f metal-based zeolite-type materials with a 3D nanotubular structure encapsulated "water" pipe. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 3012-3013; (d) Liao YC, Jiang YC, Wang SL. Discrete water hexamers and template-assisted molecular recognition in an elastic zincophosphate lattice. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12794–12795; (e) Dai FN, He HY, Sun DF. A metal-organic nanotube exhibiting reversible adsorption of $(H_2O)_{12}$ cluster. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 14064-14065; (f) 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; (g) Wei ML, He C, Hua WJ, Duan CY, Li SH, Meng QJ. A large protonated water cluster $H^+(H_2O)_{27}$ in a 3D metal-organic framework. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 13318–13319; (h) Wang Y. Okamura T, 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

6 (a) Bakhoda A, Khavasi HR, Safari N. Discrete cubane-like bromide-water cluster. *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 933–935; (b) Saeed MA, Wong BM, Fronczek FR, Venkatraman R, Hossain MA. Formation of an amine-water cyclic pentamer: A new type of water cluster in a polyazacryptand. *Cryst Growth Des*, 2010, 10: 1486–1488; (c) Butchard, JR, Curnow O J, Garrett DJ, Maclagan RGAR. Structure of a discrete dichloride hexahydrate cube as a tris(diisopropylamino)cyclopropenium salt. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 7550–7553; (d) Lakshminarayanan PS, Suresh E, Ghosh P. A hybrid water-chloride structure with discrete undecameric water moieties self-assembled in a heptaprotonated octaamino cryptand. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3807–3811; (e) Custelcean R, Gorbunova MG. A metal-organic framework functionalized with free carboxylic acid sites and its selective binding of a $Cl(H_2O)_4$ cluster. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 16362–16363; (f) Raghuraman K, Katti KK, Barbour LJ, Pillarsetty N, Barnes CL, Katti KV. Characterization of supramolecular $(H_2O)_{18}$ water morphology and water-methanol $(H_2O)_{15}(CH_3OH)_3$ clusters in a novel phosphorus functionalized trimeric amino acid host. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 6955–6961; (g) Infantes L, Chisholm J, Motherwell S. Extended motifs from water and chemical functional groups in organic molecular crystals. *CrystEngComm*, 2003, 5: 480–486

7 (a) Li F, Li TH, Su W, Gao SY, Cao R. Formation of two 1D polymeric water morphologies. *Eur J Inorg Chem*, 2006, 1582-1587; (b) Ghosh SK, Bharadwaj PK. Puckered-boat conformation hexameric water clusters stabilized in a 2D metal-organic framework structure built from Cu(II) and 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid. *Inorg Chem*, 2004, 43: 5180-5194; (c) López MV, Zaragoza G, Otero M, Pedrido R, Rama G, Bermejo MR. Supramolecular aggregation of Pd(II) monohelicates directed by discrete $(H_2O)_8$ clusters in a 1,4-diaxially substituted hexameric chairlike conformation. *Cryst Growth Des*, 2008, 8: 2083-2086; (d) Luan XJ, Chu YC, Wang YY, Li DS, Liu P, Shi QZ. Formation of two-dimensional supramolecular water layer containing $(H_2O)_{18}$ morphology via dianion templating. *Cryst Growth Des*, 2006, 6: 812–814; (e) Li F, Li TH, Yuan DQ, Lv J, Cao R. Characterization of a novel water tape containing $(H_2O)_{18}$ clusters. *Inorg Chem Commun*, 2006, 9: 691–694; (f) Du M, Jiang XJ, Zhao XJ. Controllable assembly of 1 3-D metal-organic supramolecular framework with the inclusion of a well-resolved 1-D water morph. *Inorg Chem Commun*, 2006, 9: 1199–1203

8 (a) Luo GG, Xiong HB, Dai JC. Syntheses, structural characterization, and properties of $\{[Cu(bpp)_2(H_2O)_2](tp)\cdot 7H_2O\}$ and $\{[Cu(bpp)_2(H_2O)](ip)\cdot 7H_2O\}$ 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 $(H_2O)_9$ cluster and 1D novel water chain with tetrameric and octameric clusters in cationic hosts. *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 1948–1956

9 Hu NH, Li ZG, Xu JW, Jia HQ, Niu JJ. Self-assembly of a water chain with tetrameric and decameric clusters in the channel of a mixed-valence Cu^ICu^{II} complex. *Cryst Growth Des*, 2007, 7: 15–17

10 Higashi T. *ABSCOR. Empirical Absorption Correction based on Fourier Series Approximation*. Tokyo: Rigaku Corporation, 1995

11 Sheldrick GM. SHELXS-97. Program for X-ray Crystal Structure Determination. University of Göttingen, Germany, 1997

12 Sheldrick GM. SHELXL-97. Program for X-ray Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Germany, 1997

13 Spek AL. *Implemented as the PLATON Procedure,* a *Multipurpose Crystallographic Tool*. The Netherlands: Utrecht University, Ultrecht,

1998

14 Brandenburg K. DIAMOND, Version 3.1f. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany

15 (a) Rueff JM, Pillet S, Claiser N, Bonaventure G, Souhassou M, Rabu P. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the helical-chain compounds $[M_2(O_2CC_{12}H_8CO_2)_2(H_2O)_8]$ [M = Cobalt(II), Nickel(II)]. *Eur J Inorg Chem*, 2002, 895–900; (b) Kumagai H, Inoue K, Kurmoo M. Self-organized metallo-helicates and -ladder with 2,2'-biphenyldicarboxylate $(C_{14}H_8O_4)^{2-}$: Synthesis, crystal structures and magnetic properties. *Bull Chem Soc Jpn*, 2002, 75: 1283–1289; (c) Lu JY, Schauss V. A novel double-helical-chain coordination polymer constructed from 2,2'-biphenyldicarboxylate-linked binuclear-copper motif. *Inorg Chem Commun*, 2003, 6: 1332–1334; (d) Wang RH, Han L, Sun YQ, Gong YQ, Yuan DQ, Hong MC. A two-dimensional copper(II) coordination polymer comprising discrete left- and right-handed helical chains. *J Mol Struct*, 2004, 694: 79–83; (e) Wang RH, Zhou YF, Sun YQ, Yuan DQ, Han L, Lou BY, Wu BL, Hong MC. Syntheses and crystal structures of copper(II) coordination polymers comprising discrete helical chains. *Cryst Growth Des*, 2005, 5: 251–256

16 Carlucci L, Ciani G, Proserpio DM, Rizzato S. New polymeric networks from the self-assembly of silver(I) salts and the flexible ligand 1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp). A systematic investigation of the effects of the counterions and a survey of the coordination polymers based on bpp. *CrystEngComm*, 2002, 4: 121–129

17 (a) Luo GG, Huang RB, Zhang N, Lin LR, Zheng LS. Structural diversity in the (Ag-NO_3-2-aminopyrimidyl derivatives) system: New zero-, one- and two-dimensional inorganic-organic hybrids. *Polyhedron*, 2008, 27: 3231–3238; (b) Sun D, Luo GG, Zhang N, Xu QJ, Huang RB, Zheng LS. Syntheses, structures, photoluminescence of silver(I) coordination polymers with 2-aminopyrazine and varied dicarboxylate ligands. *Polyhedron*, 2010, 29: 1243–1250; (c) Yang E, Zhang J, Li ZJ, Gao S, Kang Y, Chen YB, Wen YH, Yao YG. Interweaving 3D network with double helical tubes filled by 1D coordination polymer chains. *Inorg Chem*, 2004, 43: 6525–6527

18 (a) Barbour LJ, Orr GW, Atwood JL. An intermolecular $(H_2O)_{10}$ 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 $(H_2O)_{10}$ cluster in the solid state. *Chem Commun*, 2000, 859–860

19 (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

20 (a) Gregory JK, Clary DC. Structure of water clusters. The contribution of many-body forces, monomer relaxation, and vibrational zero-point energy. *J Phys Chem*, 1996, 100: 18014–18022 (b) Maheshwary S, Patel N, Sathyamurthy N, Kulkarni AD, Gadre SR. Structure and stability of water clusters $(H_2O)_n$, n = 8-20: An *ab initio i*nvestigation. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 10525–10537

21 Prasad TK, Rajasekharan MV. A novel water octamer in $Ce(dipic)_2(H_2O)_3{\cdot}4H_2O$: Crystallographic, thermal, and theoretical studies. *Cryst Growth Des*, 2006, 6: 488–491

22 Deshpande MS, Kumbhar AS, Puranik VG, Selvaraj K. Supramolecular self-assembled ruthenium-polypyridyl framework encapsulating discrete water cluster. *Cryst Growth Des*, 2006, 6: 743–748

A hybrid carboxylate-water decamer with a discrete octameric water moiety self-assembled in a 2D copper(II) coordination polymer

LUO GengGeng*, WU DongLiang, LIU Li, LI DongXu, ZHAO QingHua, XIAO ZiJing, DAI JingCao*

Institute of Materials Physical Chemistry, College of Materials Science & Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China
*Corresponding authors (email: ggluo@hqu.edu.cn; djc@hqu.edu.cn)

Abstract: An octameric water moiety which consists of a chairlike water hexamer and two pendent water molecules in the 1,4-diaxial positions and shows a similar structure to the hydrocarbon (1*r*,4*r*)-1,4-dimethylcyclohexane, is unambiguously trapped in a 2D Cu(II) mixed-ligand coordination polymer, $\{[Cu_2(bpp)_2(H_2O)_2(bpda)_2]\cdot 6H_2O\}_n$ (**1**) (bpp = 1,3-bis(4-pyridyl)propane and H_2bpda = 2,2'-biphenyldicarboxylic acid). The water octamer can be extended into a hybrid carboxylate-water decamer when carboxylic oxygen atoms from $bpda^{2-}$ are involved. Interestingly, the present hybrid decamer bears a similar structural topology to a butterfly $(H_2O)_{10}$ cluster. The reversible dehydration/hydration of 1 is determined by X-ray powder diffraction studies.

Keywords: water octamer, hybrid carboxylate-water decamer, dehydration-rehydration, helical chains