立方八面体构型的多酸基金属-有机笼的合成与吸附染料性能

巩亚茹, 王新龙*, 赵洪民, 苏忠民*

东北师范大学, 动力电池国家地方联合工程实验室, 长春 130024

* 联系人, E-mail: wangxl824@nenu.edu.cn; zmsu@nenu.edu.cn

2018-06-29 收稿, 2018-07-30 修回, 2018-08-01 接受, 2018-08-22 网络版发表

国家自然科学基金(21471027, 21671034)资助

摘要 通过溶剂热方法合成一例具有立方八面体几何构型的多酸基金属-有机纳米分子笼: $[\text{NH}_2\text{Me}_2]_8\{[\text{V}_6\text{O}_6(\text{OCH}_3)_9(\text{SO}_4)]_4(\text{TATAB})_4\} \cdot (\text{MeOH})_8$ (VMOP-20, H_3TATAB 为4,4',4''-s-三嗪-1,3,5-三对氨基苯甲酸). 该分子笼通过4个多金属钒酸盐建筑单元 $[\text{V}_6\text{O}_6(\text{OCH}_3)_9(\text{SO}_4)]$ 连接4个柔性有机配体 H_3TATAB 通过共价键构成. 每个八面体纳米分子笼通过 $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ 超分子作用力与周围相邻的8个多面体连接, 形成三维超分子化合物. 从网络拓扑学角度分析VMOP-20的超分子结构, 如果将每一个纳米分子笼简化为八连接节点, VMOP-20则可以简化成具有 bcu 拓扑结构的三维超分子网络. 在结构中含有3种不同尺寸和形状的一维隧道. 通过单晶X射线衍射、粉末X射线衍射、红外光谱和热重分析等手段对该化合物进行表征. 此外, 由于VMOP-20分子笼具有电负性, 还研究了其在甲醇溶液中对有机染料的吸附和分离性能, 结果表明该化合物利用离子选择性吸附作用, 在溶液中对阳离子染料有吸附作用而对于中性和阴离子染料不具备吸附能力, 说明这种吸附是一种离子选择性交换原理.

关键词 金属-有机多面体, 晶体结构, 立方八面体, 拓扑, 离子交换

自从Lehn^[1]在1993年提出“超分子化学”的概念开始, 超分子化学在化学和生物学领域都显示出重要意义, 由超分子概念本身所拓展的极富创见性的研究前景也受到各国科学家的重视, 创造出各种各样的超分子材料. 金属有机材料(metal-organic materials, MOMs)是超分子化学中发展最为迅速的研究领域之一. MOMs主要包括4大类: 金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)、金属有机多面体(metal-organic polyhedra, MOPs)或金属有机笼(metal-organic cages, MOCs)、金属有机凝胶材料(metal-organic gels, MOGs)以及其他众多单核或多核金属配合物组成的超分子结构. 其中MOPs是继分子筛和MOFs之后, 又一类发展迅速的多孔晶态材料. 与MOFs不同,

MOPs不是无限的多维结构, 而是一类孤立的分子实体^[2-5]; 它们构建于边共享的分子多边形或顶点之间通过有机配体桥连而构成, 具有特定的分子组成和分子几何构型, 能够溶解于特定溶剂并在溶剂中保持结构的完整性. 该类材料由于具有多孔性和大的比表面积, 在气体吸附、小分子识别、催化和生物学领域具有重要的潜在应用前景^[6-8].

尽管MOMs的研究已经取得很好的进展, 但是设计合成特定结构、特定分子组成和特定几何构型的MOPs仍然是一项具有挑战的研究课题. 多金属钒酸盐(POVs)作为多酸化学的一个重要分支, 一直受到合成化学家的广泛关注, 在分子磁学、催化、医药等领域表现出独特的优势. POVs不仅具有结构多样性,

引用格式: 巩亚茹, 王新龙, 赵洪民, 等. 立方八面体构型的多酸基金属-有机笼的合成与吸附染料性能. 科学通报, 2018, 63: 3350-3357

Gong Y R, Wang X L, Zhao H M, et al. Preparation of polyoxometalate-based metal-organic cuboctahedron and its selective dye adsorption property (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3350-3357, doi: 10.1360/N972018-00645

而且可以作为次级建筑单元,与各类有机配体桥连,构建结构新颖的MOPs. 2008年, Schmitt课题组^[9,10]利用[V₅O₉]建筑单元与有机砷酸或有机磷酸连接,构建系列分子胶囊结构. 2014年, Zaworotko课题组^[11,12]通过[V₄O₈Cl]或[V₅O₉Cl]单元与均苯三甲酸(H₃BTC)配体连接,构筑了3个具有小斜方截半立方体构型的金属有机分子笼. 本课题组^[13-16]也合成了一系列具有四面体、八面体构型的金属有机分子笼. 这些分子笼分别由[V₅O₉Cl], [V₆O₆(OCH₃)₉(SO₄)]或[V₆O₆(OCH₃)₉(VO₄)]建筑单元通过共价键与双齿、三齿羧酸配体连接构筑而成.

本文主要利用多金属钒酸盐作为次级建筑单元,与柔性三齿羧酸配体在溶剂热条件下构建金属有机分子笼,得到了1个基于[V₆O₆(OCH₃)₉(SO₄)]簇作为建筑单元的具有扭曲立方八面体构型的分子笼: [NH₂Me₂]₈{[V₆O₆(OCH₃)₉(SO₄)]₄(TATAB)₄}·(MeOH)₈(VMOP-20, H₃TATAB为4,4',4''-s-三嗪-1,3,5-三对氨基苯甲酸). 通过X射线单晶衍射、红外光谱(IR)、热重(TG)和X射线粉末衍射(PXRD)对该分子笼进行了表征. 由于该分子笼具有电负性,所以还研究了其在甲醇溶液中对不同有机染料的吸附和分离性能,结果表明该分子笼对阳离子染料有吸附作用而对于中性和阴离子染料不具备吸附能力,并且这种吸附过程是一种离子交换过程.

1 实验

(i) 仪器与试剂. 布鲁克APEX-II单晶X衍射仪, Mo K α (λ =0.07107 nm)光源辐射; X射线粉末衍射(PXRD)采用布鲁克D8衍射仪, 射线源为Cu K α (λ =0.15418 nm), 扫描速度10°/min, 扫描范围5°~50°; 红外光谱(IR)采用Alpha Centaurt 560型FT/IR光谱仪(400~4000 cm⁻¹), 样品经KBr压片测试; 热重分析(TGA)采用PerkinElmer TG-7热重分析仪, 测试环境为N₂气氛, 升温速率为10℃/min; 紫外光谱测试采用UV-2550紫外-可见分光光度计. 所有试剂均为商业购买, 没有经过进一步纯化.

(ii) VMOP-20的合成. 将VOSO₄(40 mg, 0.25 mmol)和H₃TATAB配体(15 mg, 0.03 mmol)溶于2 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和1 mL CH₃OH的混合溶剂中, 室温搅拌30 min以混合均匀, 将该混合溶液转移至容积为25 mL高压反应釜中, 程序升温至130℃, 反应48 h后程序降温至室温, 即可得到蓝色八面体块

状晶体. 用甲醇洗涤3次并保存晶体(产率: 75%, 基于配体H₃TATAB). 元素分析计算值: C, 33.06%; H, 4.70%; N, 7.91%. 实验值: C, 33.15%; H, 4.58%; N, 7.82%. 红外光谱(KBr压片, cm⁻¹): 2927(w), 2818(s), 1586(vs), 1553(m), 1490(s), 1401(vs), 1241(m), 1184(m), 946(vs), 807(m), 782(s), 649(m), 538(m).

(iii) X射线晶体结构测定. 选择0.20 mm×0.20 mm×0.18 mm的蓝色晶体样品, 室温下利用布鲁克APEX-II单晶衍射仪收集单晶衍射数据, 共收集到49866个衍射点, 其中独立衍射点6343个, 强点5138个($I > 2\sigma(I)$)用于结构解析; 数据的还原和结构解析工作分别使用Bruker SHELXTL和ShelXL-2016程序完成. 利用直接法确定金属原子位置, 然后用差值函数法和最小二乘法求出全部非氢原子坐标, 最后用最小二乘法对结构进行修正. 最后的晶体数据利用PLATON程序进行了SQUEEZE处理, 去掉了抗衡离子和孔道中无序的溶剂分子. VMOP-20的氢原子是理论加氢. VMOP-20的结晶学数据(cif文件)可通过英国剑桥晶体学数据库(<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/request>)免费获取(CCDC-1851965). 晶体学参数列于表1, 结构图用Diamond 3.2画出.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

单晶X射线结构分析表明VMOP-20结晶于立方晶系, *P*-43*n*空间群. 在不对称单元(图S1)中存在2个V原子, 1/3个SO₄基团, 1/3个TATAB配体, 3个-OCH₃基团. 其中V1和V2离子采用相同的配位模式, 均为六配位扭曲八面体的几何构型: 包括3个来自于不同-OCH₃基团的氧原子, V-O键长范围为1.965(9)~2.004(10) Å; 1个端氧原子, V=O键长为1.593(11)或1.646(11) Å; 一个来自于SO₄基团的 μ_3 -O氧原子, V-O键长范围为2.314(9)~2.334(9) Å; 1个来自于配体羧基基团的氧原子, V-O键长范围为2.055(9)~2.066(9) Å. V-O-V键角为102.6(4)°~114.3(4)°, O-V-O的键角为72.8(3)°~172.8(5)°. 中心的S原子采取四配位四面体几何构型, S-O键键长范围是1.433~1.452 Å(主要键长键角信息见表S1和S2). 不对称单元中的V原子通过2次对称操作得到次级建筑单元[V₆O₆(OCH₃)₉(SO₄)](对称操作是: $I-z, +x, I-y$ 和 $+y, I-z, I-x$). 6个V原子通过9个-OCH₃基团连接形成1个

表1 VMOP-20的晶体学参数

Table 1 The crystallographic data of VMOP-20

VMOP-20	晶体学参数
分子式	C ₁₅₆ H ₂₆₄ N ₃₂ O ₁₀₈ S ₄ V ₂₄
分子量	5667
晶系	Cubic
空间群	P-43n
<i>a</i> (Å)	27.651(2)
<i>b</i> (Å)	27.651(2)
<i>c</i> (Å)	27.651(2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	21141(5)
<i>Z</i>	2
密度(g cm ⁻³)	0.890
μ (mm ⁻¹)	0.577
<i>F</i> (000)	5808
θ 范围(°)	2.656~25.23
收集数据/独立衍射	49866/6343
<i>R</i> (int)	0.213
晶体尺寸(mm)	0.2×0.2×0.18
<i>R</i> ₁ ^a , <i>wR</i> ₂ ^b [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0856, 0.1877
<i>R</i> ₁ ^a , <i>wR</i> ₂ ^b (所有数据)	0.1852, 0.2496
GOF值	1.024
最大电子密度峰值(eÅ ⁻³)	0.39
最大电子密度空洞(eÅ ⁻³)	-0.25

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

六元环(图1(a)), -OCH₃基团的存在(来源于甲醇)阻止了该建筑单元形成多维结构, 而是利于其形成特定的零维金属-有机分子笼. 六个V-V之间的键长存在两种情况: 一种是在两个V原子之间通过方向相反的两个-OCH₃基团连接, V-V键长是3.100(5) Å; 另一种V-V键长是3.360(5) Å, 两个V原子通过三组氧原子连接起来, 它们分别来自于一个-OCH₃基团, 一个SO₄基团的μ₃-O以及配体的羧基基团.

金属-有机纳米分子笼(VMOP-20)(图1(b))是由4个多金属钒酸盐建筑单元[V₆O₆(OCH₃)₉(SO₄)]与4个TATAB³⁻配体通过共价桥连构成的, 尺寸为2.3 nm. 价键理论计算^[17]表明所有的V都是+IV氧化态(表S3). 如果将每个建筑单元[V₆O₆(OCH₃)₉(SO₄)]和TATAB配体都看作是三角形建筑单元, 该结构可以看作是一个扭曲的立方八面体(图1(c)). 在该八面体中存在2种等边三角形窗口, 边长分别为6.8和13.6 Å. 同时也

存在一种由于配体扭曲而导致的平行四边形窗口, 其边长尺寸是6.8和13.6 Å. VMOP-20结构中每一个立方八面体通过分子间的C-H...π超分子作用力(3.2727(5) Å)与周围8个立方体连接, 形成一个开放的超分子网络结构. 在超分子网络存在3种形状的一维隧道, 如图2(a)所示, 孔道A主要是多面体笼本身的内部孔道, 其尺寸是11.7 Å×8.4 Å. 而B和C隧道是相邻的4个多面体相互堆积形成的隧道, 其尺寸分别是13.8 Å×13.8 Å和16.0 Å×16.0 Å. 从网络拓扑学角度, 如果将每一个立方八面体看作是一个八连接节点, VMOP-20的超分子网络可以简化成具有体心立方(body centered cubic, *bcc*)拓扑结构的三维超分子网络(图2(b)).

2.2 VMOP-20的红外光谱分析

图3是化合物VMOP-20的红外光谱图. 1600~1400 cm⁻¹处的吸收峰主要是因为配体中苯环的骨架振动引起的, 而1600~1500及1400~1340 cm⁻¹分别对应于羧基的不对称性伸缩振动峰和其对称性伸缩振动峰, 1100~1000 cm⁻¹的吸收主要归属于O-CH₃振动, 1000~950 cm⁻¹区间主要是V=O的伸缩振动, 800~700 cm⁻¹的吸收主要归属于V-O-V振动, 700~640 cm⁻¹的吸收峰主要是由于V-OCH₃引起的, 580~540 cm⁻¹的吸收主要归属于V-O-V弯曲振动.

2.3 VMOP-20的粉末衍射和热重分析

从图4曲线可知, 实验所得的衍射峰与理论模拟的特征衍射峰吻合得比较好, 这表明VMOP-20的纯度很高. 图5是VMOP-20的热重曲线, 从图中可以看出, 随着温度的升高, VMOP-20开始失重. 失重过程主要有3个阶段, 25~80℃阶段主要是溶剂甲醇分子的流失; 80~320℃阶段主要是失去客体分子的过程; 320℃以后骨架开始坍塌.

2.4 VMOP-20对有机染料的选择性吸附

(i) 染料电荷的影响. 在研究VMOP-20对于不同染料的吸附性能研究中, 有机染料的电荷及尺寸(表2)是非常重要的两个因素. 本文准备了2组测试: 第一组染料(亚甲基蓝(MB⁺); 苏丹 I (SD⁰); 酸性橙(AO⁻))具有类似尺寸、不同电荷数^[18,19]. 将VMOP-20晶体(10 mg)分别浸泡在10 mL浓度为5×10⁻⁵ mol L⁻¹的MB⁺, SD⁰和AO⁻的甲醇溶液中. 在

图1 (网络版彩色)晶体结构. (a) 多金属钒酸盐建筑单元 $[V_6O_6(OCH_3)_9(SO_4)(COO)_3]^{2-}$ 与柔性有机配体TATAB的简化形式; (b) 金属-有机分子笼VMOP-20 的球棍图; (c) VMOP-20 简化的立方八面体和空间堆积图

Figure 1 (Color online) Crystal structure. (a) The simplification of polyoxovanadate building unit $[V_6O_6(OCH_3)_9(SO_4)(COO)_3]^{2-}$ and the flexible organic ligand H_3TATAB ; (b) the ball-and-stick view of metal-organic cage VMOP-20; (c) the simplified cuboctahedral configuration of VMOP-20 and the space packing

图2 (网络版彩色)VMOP-20 的三维堆积图(a)和拓扑图(b)

Figure 2 (Color online) The three-dimensional stacking structure (a) and view of the topology structure (b) of VMOP-20

染料吸附的过程中, MB^+ 的浓度有明显的下降趋势, 溶液颜色也从蓝色变成无色, 结果表明 MB^+ 可以与二甲胺阳离子通过离子交换被吸附到 VMOP-20 的晶格之中(图6(a)), 但 SD^0 和 AO^- 的浓度随着时间的推移

并没有明显的变化, 表明 SD^0 和 AO^- 不能和 $[NH_2Me_2]^+$ 进行离子交换(图6(b), 6(c)). 因此我们推断 VMOP-20 对于染料的吸附机理属于离子交换.

(ii) 染料尺寸的影响. 为了证明有机染料尺寸

图3 VMOP-20 的红外光谱

Figure 3 IR spectra of VMOP-20

图4 VMOP-20 的X射线粉末衍射实验谱图和模拟谱图

Figure 4 The experimental and simulated powder X-ray diffraction patterns for VMOP-20

的影响, 准备了第2组有机染料, 它们具有相同的电荷数和不同的尺寸. 分别是 MB^+ , 罗丹明B(R6G^+)和丁基罗丹明B(BRB^+). 将晶体VMOP-20(10 mg)分别浸泡在10 mL浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 的 MB^+ , R6G^+ 和 BRB^+ 的甲醇溶液中. 吸附实验结果表明, 随着吸附时间的增加, MB^+ , R6G^+ , BRB^+ 的溶液浓度均有不同

图5 VMOP-20 的热重曲线

Figure 5 TG curves of VMOP-20

程度的下降. 其中 MB^+ 的浓度下降得最快, 其次是 R6G^+ (图6(d)), 浓度降低最慢的是 BRB^+ (图6(e)). 这组实验表明随着阳离子染料分子尺寸的增加($\text{MB}^+ < \text{R6G}^+ < \text{BRB}^+$), 其被吸附到VMOP-20孔道中的速度变慢($v_{\text{MLB}^+} > v_{\text{R6G}^+} > v_{\text{BRB}^+}$). 这些实验证明有机染料的尺寸在离子交换过程中也具有很大的影响, 交换速率会随着尺寸的变大而减小(图6(f)).

3 结论

本文通过溶剂热方法合成了一例基于多金属钒酸盐构筑的金属-有机纳米分子笼VMOP-20. $[\text{V}_6\text{O}_6(\text{OCH}_3)_9(\text{SO}_4)]$ 簇作为次级建筑单元和有机配体 H_3TATAB 通过共价键桥连形成具有扭曲立方八面体构型的分子笼. 相邻的分子笼通过超分子作用形成三维超分子网络. 如果将每个分子笼简化为八连接节点, VMOP-20可以简化为一个具有 bcu 拓扑结构的三维超分子网络. 染料吸附实验表明, 只有阳离子染料能够被吸附到VMOP-20的孔道中, 这种吸附是一种离子交换过程, 孔道中原来的抗衡离子二甲胺被染料分子置换出来. 该化合物的设计与合成成为我们未来在多酸化学与超分子化学领域的研究提供了良好的研究基础, 后续研究正在进行中.

表2 不同电荷及尺寸的有机染料分子

Table 2 Molecular dimensions of dye molecules with different charges

	MB^+	SD^0	AO^-	R6G^+	BRB^+
$X(\text{\AA})$	4.59	4.13	5.19	10.89	12.68
$Y(\text{\AA})$	8.01	9.57	9.66	15.72	16.43
$Z(\text{\AA})$	16.75	14.09	15.49	15.79	17.48

图6 (网络版彩色)在紫外灯照射下, VMOP-20 对有机染料的吸收光谱图(a)~(e)及不同时间各种有机染料的浓度变化(f)
Figure 6 (Color online) The UV-Vis absorption spectra of VMOP-20 (a)~(e) and concentration changes of organic dyes with time (f)

参考文献

- 1 Lehn J. Supramolecular chemistry. Science, 1993, 260: 1762–1763
- 2 Kang Y H, Liu X D, Li J R, et al. Fabrication of isolated metal-organic polyhedra in confined cavities: Adsorbents/catalysts with unusual dispersity and activity. J Am Chem Soc, 2016, 138: 6099–6102
- 3 Perry J J, Perman J A, Zaworotko M J, et al. Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks. Chem Soc Rev, 2009, 38: 1400–1417
- 4 Larsen R W. How fast do metal organic polyhedra form in solution? Kinetics of [Cu₂(5-OH-bdc)₂L₂]₁₂ formation in methanol. J Am Chem Soc, 2008, 130: 11246–11247
- 5 Zhao D, Tan S W, Zhou H C, et al. Surface functionalization of porous coordination nanocages via click chemistry and their application in drug delivery. Adv Mater, 2011, 23: 90–93

- 6 Northrop B H, Zheng Y R, Stang P J, et al. Self-organization in coordination-driven self-assembly. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1554–1563
- 7 Furukawa H, Kim J, Yaghi O M, et al. Control of vertex geometry, structure dimensionality, functionality, and pore metrics in the reticular synthesis of crystalline metal-organic frameworks and polyhedra. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 11650–11661
- 8 Li J R, Zhou H C. Bridging-ligand-substitution strategy for the preparation of metal-organic polyhedral. *Nat Chem*, 2010, 2: 893–898
- 9 Breen J M, Schmitt W. Hybrid organic-inorganic polyoxometalates: Functionalization of V^{IV}/V^V nanosized clusters to produce molecular capsules. *Angew Chem*, 2008, 47: 6904–6908
- 10 Mahimaidoss M B, Krasnikov S A, Schmitt W, et al. Homologous size-extension of hybrid vanadate capsules-solid state structures, solution stability and surface deposition. *Chem Commun*, 2014, 50: 2265–2267
- 11 Zhang Z J, Wojtas L, Zaworotko M J, et al. Organic-inorganic hybrid polyhedra that can serve as supermolecular building blocks. *Chem Sci*, 2014, 5: 927–931
- 12 Zhang Z X, Gao W Y, Zaworotko M J, et al. A new family of anionic organic-inorganic hybrid doughnut-like nanostructures. *Chem Commun*, 2015, 51: 9223–9226
- 13 Zhang Y T, Zhou E L, Wang X L, et al. Polyoxovanadate-based organic-inorganic hybrids: From $\{V_5O_9Cl\}$ clusters to nanosized octahedral cages. *Dalton Trans*, 2016, 45: 3698–3701
- 14 Zhang Y T, Li S B, Wang X L, et al. Ligand-directed assembly of polyoxovanadate-based metal-organic polyhedra. *Inorg Chem*, 2016, 55: 8770–8775
- 15 Zhang Y T, Li S B, Wang X L, et al. Anderson-like alkoxo-polyoxovanadate clusters serving as unprecedented second building units to construct metal-organic polyhedral. *Chem Commun*, 2016, 52: 9632–9635
- 16 Zhang Y T, Li S B, Wang X L, et al. Synthesis, structures, and magnetic properties of metal-organic polyhedra based on unprecedented $\{V_7\}$ isopolyoxometalate clusters. *Dalton Trans*, 2016, 45: 14898–14901
- 17 Brown I D, Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallog B*, 1985, 41: 244–247
- 18 Zhao X, Bu X H, Zheng S T, et al. Selective anion exchange with nanogated isorecticular positive metal-organic frameworks. *Nat Commun*, 2013, 4: 2344
- 19 Song B Q, Zhang Y T, Wang X L, et al. Periodic tiling of triangular and square nanotubes in a cationic metal-organic framework for selective anion exchange. *Chem Commun*, 2015, 51: 9515–9518

补充材料

图 S1 VMOP-20 的不对称单元

表 S1 VMOP-20 的主要键长

表 S2 VMOP-20 的主要键角

表 S3 VMOP-20 的价键理论计算

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “立方八面体构型的多酸基金属-有机笼的合成与吸附染料性能”

Preparation of polyoxometalate-based metal-organic cuboctahedron and its selective dye adsorption property

Yaru Gong, Xinlong Wang^{*}, Hongmin Zhao & Zhongmin Su^{*}

Local & United Engineering Laboratory for Power Batteries, Northeast Normal University, Changchun 130024, China

^{*} Corresponding authors, E-mail: wangxl824@nenu.edu.cn; zmsu@nenu.edu.cn

Metal-organic polyhedra (MOPs) have attracted a great deal of chemists' attention, attributing to their fascinating structural topologies and potential applications in the fields of sorption/separation, drug delivery, catalysis, and as molecular building blocks to concatenate to extended structures. In the past several decades, many MOPs with various shapes and sizes have been synthesized assembled from different building blocks and functionalized organic ligands. The building blocks formed by metal atoms or metal clusters act as the vertices of the polyhedra, while linear/bent or facial ligands act as the edges or the faces of polyhedra. For the construction of MOPs, the selection of a suitable organic ligand with certain characteristics is crucial, such as advisable angles, flexibility and widespread binding modes. Polyoxovanadates (POVs) as secondary building blocks exhibit a variety of geometries and structures owing to the redox activity of vanadium ions and coordination diversity. VMOP-20 was obtained by the reaction of H₃TATAB and VOSO₄ in *N,N*-dimethylformamide (DMF)/CH₃OH (2:1, v:v) at 130°C for 2 d. VMOP-20 crystallized in cubic *P*-43*n* space group and exhibited the similar cuboctahedral geometry when the polyoxovanadate [V₆O₆(OCH₃)₉(SO₄)] building units and organic ligands are considered as triangular faces of polyhedra. Each cuboctahedron was surrounded by eight neighbored cuboctahedra via strong C–H⋯ π interactions, leading to a three-dimensional (3D) open supramolecular structure. In addition, Infrared (IR) spectrum, thermogravimetric analysis (TGA), X-ray powder diffraction (PXRD) and UV-Vis spectroscopy of VMOP-20 were also investigated in detail. PXRD patterns confirm the phase purity of the sample. UV-Vis spectroscopy displays the absorption ability of VMOP-20 toward ionic dyes. Only cationic dyes can be absorbed into the cavity of VMOP-20 except neutral and anionic dyes, which indicating the cationic dyes absorption process belongs to the ion-exchange. The discovery of VMOP-20 not only adds a representative architecture to the limited family of POV-based metal-organic polyhedra, but also may inspire researchers to synthesize unprecedented MOPs and improve their application.

metal-organic polyhedron, crystal structure, cuboctahedron, topology, ion-exchange

doi: 10.1360/N972018-00645