基于 Keggin 型多酸和金属有机配合物的超分子化合物

赵岷, 王秀丽*, 李锦, 胡海良, 林宏艳

渤海大学化学化工学院, 锦州 121000

* 联系人, E-mail: wangxiuli@bhu.edu.cn

2010-10-25 收稿, 2010-11-23 接受

国家自然科学基金(20871022)和辽宁省优秀人才支持计划(2009R03)资助项目

摘要 利用水热技术合成了一种新的基于 Keggin 型多酸阴离子和非线性噁二唑衍生物的金属有机配合物阳离子的超分子化合物 $[\text{Cu}_2(\text{HL})_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3] \cdot (\text{H}_2\text{L})_{0.5} \cdot 20.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (L =2-(3-吡啶基)-5-(4-吡啶基)-1,3,4-噁二唑), 通过 X 射线单晶衍射、红外光谱、热重等对其结构进行了表征, 并研究了其修饰碳糊电极在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的电化学行为. 结果表明, 该化合物属于单斜晶系, C2/c 空间群, 其基本构筑单元是 Keggin 型 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 阴离子、 $[\text{Cu}_2(\text{HL})_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{11+}$ 金属有机配合物阳离子、游离的质子化的 L 配体和水分子. 化合物 **1** 具有良好的电化学和电催化性质.

关键词

多金属氧酸盐
超分子化合物
金属有机配合物
水热合成
电催化

近年来, 多金属氧酸盐(polyoxometalates, POMs)作为一种金属-氧簇类化合物, 以其独特的分子结构、理化性质以及在磁性、催化、医学、材料化学等领域的潜在应用前景^[1-4], 引起了人们的广泛关注. POMs 基的无机-有机杂化材料的自组装已成为化学工作者十分感兴趣的研究领域, 所用有机含氮配体包括吡啶类、多唑类等多种化合物^[5-7]. 然而, 据我们所知, 用非线性的噁二唑衍生物作为有机配体的多酸基杂化材料的研究还鲜见报道. 本文中, 我们根据文献方法合成了一种噁二唑衍生物 2-(3-吡啶基)-5-(4-吡啶基)-1,3,4-噁二唑(**L**)作为 N-给体配体^[8] (图 1), 与 Keggin 型钨硅酸盐和铜离子在水热条件下进行自组装反应, 得到了一种新的基于 Keggin 型多酸阴离子和金属有机配合物的超分子化合物 $[\text{Cu}_2(\text{HL})_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3] \cdot (\text{H}_2\text{L})_{0.5} \cdot 20.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**), 并通过红外、单晶 X 射线衍射对其结构进行了表征.

1 实验

(i) 试剂和仪器. 所用试剂均为分析纯, 购买后未经过进一步纯化直接使用. 红外光谱用 KBr 压

图 1 配体 L 的结构图

片法, 在 FT-IR 560 型(美国 Magna 公司)红外光谱仪上测得, 测试范围为 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$; 热重分析(TGA)用 Pyris 分析仪(美国 PE 公司)在 $30\sim 600^\circ\text{C}$ 范围内以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度进行测试; 元素分析(C, H 和 N)是在 Perkin Elmer 2400 分析仪(美国 PE 公司)上测试. 电化学表征是利用 CHI440 电化学石英晶体微天平(上海辰华)进行测定. 晶体的 X 射线衍射数据在 1000 CCD 型衍射仪(德国 Bruker Smart 公司)上收集.

(ii) 化合物 **1** 的合成. 将 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g, 0.035 mmol), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.018 g, 0.1 mmol), **L** (0.023 g, 0.1 mmol), H_2O (10 mL) 的混合物用稀 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调至 pH 2.5, 然后转移到密封的 23 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 于 120°C 烘箱中恒温 3 d, 自然

英文引用格式: Zhao M, Wang X L, Li J, et al. Supramolecular compound based on Keggin-type polyoxometalate and metal-organic complex (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2011, 56: 658–663, doi: 10.1360/972010-1982

冷却到室温,得到蓝色片状晶体,产率约为 28% (按 W 计算). 元素分析计算值(%): C 10.52, H 1.06, N 4.09, 实验值(%): C 10.66, H 0.99, N 4.00. IR (KBr, cm^{-1}): 3422w, 1718m, 1619m, 1513w, 1441w, 1326w, 1291m, 1014m, 975s, 925s, 795s, 752m, 678m.

(iii) X 射线晶体结构测定. 在显微镜下选取合适大小的化合物 **1** 单晶,在室温下进行 X 射线衍射测试. 单晶 X 射线衍射数据在 Bruker Smart 1000 CCD X 射线衍射仪上收集,用石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.71073$ Å). 使用 SHELX 97 程序通过直接法和全矩阵最小二乘法解析和修正数据^[9],所有非氢原子都用各向异性热参数修正,获得了所有非氢原子坐标. 结果表明,该化合物属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群,其他数据和结构精修列于表 1. 晶体数据的 CCDC 号为 734788.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

X 射线单晶结构分析表明,化合物 **1** 的基本结

构单元是 Keggin 型钨硅酸阴离子 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, $[\text{Cu}_2(\text{HL})_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{11+}$ 金属有机单元,游离的质子化的 **L** 配体和游离的水分子. 2 个 Cu^{II} 离子的配位方式相同,每个 Cu^{II} 均与来自 4 个配体 **L** 的 4 个 N 和来自 1 个配位水中的 O 配位,形成五配位的 $[\text{CuN}_4\text{O}]$ 金字塔构型,如图 2 所示. Cu–N 平均键长为 1.98(4) Å, Cu–O 平均键长为 2.36(5) Å, N–Cu–O 键角范围在 $78.2(19)^\circ \sim 105.0(18)^\circ$ 之间, N–Cu–N 键角范围在 $87.5(12)^\circ \sim 171.9(13)^\circ$ 之间(表 2). 根据价键理论计算^[10],化合物 **1** 中的所有 Cu 均为 +2 价,所有 W 均为 +6 价.

有趣的是化合物 **1** 中存在 3 种氢键作用(表 3): C–H $\cdots$ O, C–H $\cdots$ N 和 N–H $\cdots$ O. 金属有机单元 $[\text{Cu}_2(\text{HL})_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{11+}$ 通过 C(16)–H(16) $\cdots$ O(30): 3.20(4) Å; C(8)–H(8) $\cdots$ O(20): 3.11(4) Å; C(39)–H(39) $\cdots$ O(50): 2.79(7) Å 和 Keggin 型多酸阴离子连接形成一维链结构(图 3). 由于 N–H $\cdots$ O (N(10)–H(10A) $\cdots$ O(10): 3.05(5) Å) 氢键的延伸作用,相邻的一维链被连接形成二维层结构,如图 4 所示. 这样的二维层进一步被两种氢键连接 (C(22)–H(22) $\cdots$ O(50): 3.10(6) Å; C(29)–H(29) $\cdots$ O(14): 3.06(5) Å; C(34)–H(34) $\cdots$ N(8): 3.01(4) Å, 堆积成三

表 1 化合物 **1** 的主要晶体学参数^{a)}

晶体学参数		晶体学参数	
化学式	$\text{C}_{90}\text{H}_{113}\text{Cu}_2\text{N}_{30}\text{O}_{150}\text{Si}_3\text{W}_{36}$	$V(\text{\AA}^3)$	20165.6(16)
分子量	10845.05	Z	2
晶系	单斜	理论密度(g/cm^3)	3.572
空间群	$C2/c$	吸收系数(mm^{-1})	20.777
a (Å)	44.003(2)	R_{int}	0.0555
b (Å)	12.9038(6)	R	0.0945
c (Å)	39.8719(18)	wR_2	0.2818
α ($^\circ$)	90	GOF	1.131
β ($^\circ$)	117.036(1)	$\Delta\rho_{\text{max}}(\text{e}\text{\AA}^{-3})$	3.223
γ ($^\circ$)	90	$\Delta\rho_{\text{min}}(\text{e}\text{\AA}^{-3})$	–3.861

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

表 2 化合物 **1** 的主要键长与键角

键长(Å)			
Cu(1)–N(13)	1.96(6)	Cu(1)–N(2)	2.02(3)
Cu(1)–N(1)	1.97(3)	Cu(1)–O(67)	2.34(3)
Cu(1)–N(3)	1.98(3)	Cu(1)–O(68)	2.38(7)
键角($^\circ$)			
N(1)–Cu(1)–O(67)	90.8(12)	N(2)–Cu(1)–O(68)	105.0(18)
N(3)–Cu(1)–O(67)	96.3(11)	N(13)–Cu(1)–O(68)	82(2)
N(2)–Cu(1)–O(67)	95.0(11)	N(3)–Cu(1)–O(68)	81.4(19)
N(13)–Cu(1)–O(67)	78.2(19)	N(1)–Cu(1)–N(3)	171.9(13)
N(1)–Cu(1)–O(68)	93.3(18)	N(1)–Cu(1)–N(2)	87.5(12)

图2 化合物1中的不对称单元

维超分子网状结构, 见图5. 游离的配体在网状结构中起到平衡电荷和稳定结构的作用.

2.2 红外光谱和热分析曲线

IR 光谱表明, 在 $1000\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰可归属为吡啶环上的 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动; 在 $680\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰对应着 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 的变形伸缩振动^[11,12]. 在 $1050\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 左右有明显的 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 特征吸收峰^[13]: $1014, 975, 925$ 和 795 cm^{-1} 分别归属于 $\nu(\text{Si}-\text{O})$, $\nu(\text{W}=\text{O})$ 和 $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$. 在 3422 cm^{-1} 有明显的归属于羟基基团的宽吸收峰, 这应该归属于水分子.

表3 化合物1的氢键键长和键角^{a)}

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	$\angle\text{D-H}\cdots\text{A} (^{\circ})$
N(10)-H(10A)...O(10) ^{a)}	0.88	2.49	3.05(5)	123
C(22)-H(22)...O(50) ^{b)}	0.95	2.46	3.10(6)	125
C(29)-H(29)...O(14) ^{c)}	0.95	2.30	3.06(5)	137
C(34)-H(34)...N(8) ^{d)}	0.95	2.46	3.01(4)	116
C(16)-H(16)...O(30) ^{e)}	0.95	2.45	3.20(4)	136
C(8)-H(8)...O(20) ^{f)}	0.95	2.48	3.11(4)	124
C(39)-H(39)...O(50) ^{g)}	0.94	2.36	2.79(7)	108

a) 对称操作: (a) $1/2-x, 3/2-y, 1-z$; (b) $-x, 2-y, 1-z$; (c) $1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$; (d) $1/2-x, 5/2-y, 1-z$; (e) $x, 2-y, -1/2+z$; (f) $x, 1-y, -1/2+z$; (g) $-x, 1-y, 1-z$

图3 氢键作用下化合物1的一维结构

图4 氢键作用下化合物1的二维层状结构

图5 氢键作用下化合物1的三维超分子网状结构

图6是化合物1的热分析曲线,结果表明,化合物1在40℃时开始失重,归属于游离水分子的失去(失重3.25%,理论值为3.40%);375℃以后的失重对应于配位水分子和配体L的脱除以及Keggin型钨硅酸盐($\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$)的分解,直到600℃分解完全,最终质量分数为80.89%,表明残余物应该是CuO, SiO_2 , WO_3 (理论值为80.09%)^[14]。

2.3 电化学性质

我们研究了化合物1修饰碳糊电极1-CPE的

电化学性质及其对 NO_2^- 的电催化还原,化合物1修饰电极的制备参考文献方法^[15]。图7给出了该修饰电极1-CPE在1 mol/L H_2SO_4 水溶液中不同扫描速度下的循环伏安行为。可以看到,在-800~-100 mV的电位范围内,1-CPE上有3对可逆的氧化-还原峰,峰电位分别为-292 mV(I-I'), -475 mV(II-II')和-646 mV(III-III') ($E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$),这3对峰应归属于 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 阴离子的氧化-还原^[13]。峰电流与扫描速度平方根成正比至扫描速度为500 mV s^{-1} ,表明1-CPE的氧化还原过程为扩散控制过程(图7插图)。

图6 化合物1的热分析曲线图

图7 1-CPE在1 mol/L H₂SO₄水溶液中不同扫描速度下的循环伏安图

曲线由里到外: 50, 60, 80, 100, 120, 140, 150, 160, 180, 200, 250, 300, 350, 450 和 500 mV s⁻¹. 插图: 阳极峰电流(II')和阴极峰电流(II)与扫描速度平方根的关系

在大多数电极上亚硝酸根的还原需要较大过电位, 所以空白碳糊电极在-800~-100 mV的电位范围内, 在含有1 mmol/L KNO₂的1 mol/L H₂SO₄水溶液中(图8)对亚硝酸根的还原没有明显的响应. 但是,

图8

(a) 空白电极在1.0 mmol/L KNO₂+1 mol/L H₂SO₄水溶液中的循环伏安图; 修饰电极1-CPE在加入不同浓度NO₂⁻的1 mol/L H₂SO₄水溶液中的循环伏安图, NO₂⁻的浓度分别为0.0 (b), 2.0 (c), 4.0 (d), 8.0 (e) mmol/L. 电位相对于饱和甘汞电极SCE. 扫描速度: 100 mV s⁻¹

1-CPE对亚硝酸根的还原有很好的电催化活性. 随着亚硝酸根的加入, 3个还原峰电流都急剧增加, 而相应的氧化峰电流都降低. 结果表明, 化合物1中[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻阴离子的2-, 4-, 6-电子还原物种均对亚硝酸根的还原具有电催化作用^[16]. 我们注意到, 在100 mV s⁻¹的较高扫描速度下依旧获得了很大的催化电流, 表明1-CPE电催化亚硝酸根还原的速率很大.

3 结论

本文利用水热合成技术, 在pH为2.5的条件下制备了一个新的基于Keggin型硅钨酸阴离子和噁二唑衍生物的金属有机配合物的三维超分子化合物, 并对化合物的热稳定性和电化学性质进行了研究. 结果表明, 化合物1对亚硝酸根的还原具有良好的电催化作用. 本工作为噁二唑衍生物与其他类型多金属氧酸盐及其他金属离子的设计组装合成提供了一种可行的参考路线.

参考文献

- 1 Pope M T, Müller A. Chemie der polyoxometalate: Aktuelle variationen über ein altes thema mit interdisziplinären bezügen. Angew Chem Int Ed, 1991, 103: 56-70
- 2 Hargman P J, Hargman D, Zubieta J. Organic-inorganic hybrid materials: From simple coordination polymers to organodiamine-templated molybdenum oxides. Angew Chem Int Ed, 1999, 38: 2638-2684
- 3 Katsoulis D E. A survey of applications of polyoxometalates. Chem Rev, 1998, 98: 359-388
- 4 Long D L, Burkholder E, Cronin L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self assembly to designer materials and devices. Chem Soc Rev, 2007, 36: 105-121

- 5 Pope M T, Müller A. Polyoxometalate chemistry: An old field with new dimensions in several disciplines. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, 30: 34–48
- 6 Wang X L, Bi Y F, Chen B K, et al. Self-assembly of organic-inorganic hybrid materials constructed from eight-connected coordination polymer hosts with nano-tubes channel and polyoxometalate guests as templates. *Inorg Chem*, 2008, 47: 2442–2448
- 7 Tian A X, Ying J, Peng J, et al. Using flexible and rigid organic ligands to tune topology structures based on Keggin polyoxometalates. *Cryst Growth Des*, 2010, 10: 1104–1110
- 8 Bentiss F, Lagrene M. A new synthesis of symmetrical 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles. *J Heterocycl Chem*, 1999, 36: 1029–1032
- 9 Sheldrick G M. A short history of *SHELX*. *Acta Crystallogr A*, 2008, 64: 112–122
- 10 Brown I D, Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallogr B*, 1985, 41: 244–247
- 11 贾向丽, 周健, 赵俊伟, 等. 具有非穿插 α -Po拓扑的 Gd-Cu 异金属配聚物 $[\text{Gd}_2\text{Cu}_3(\text{bpy})_2(\text{ip})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *科学通报*, 2009, 54: 2440–2443
- 12 Wang X L, Dong Y B, Ma J F, et al. Novel one-dimensional coordination polymers and a hydrogen-bonded supramolecular complex generated from a new unsymmetric oxadiazole bridging ligand and Cu(II) salts. *Inorg Chem Commun*, 2005, 8: 596–599
- 13 Tian A X, Ying J, Peng J, et al. Assemblies of bis(triazole) coordination polymers using the same Keggin polyoxometalate template. *Inorg Chem*, 2009, 48: 100–110
- 14 Wang X L, Lin H Y, Bi Y F, et al. An unprecedented extended architecture constructed from a 2-D interpenetrating cationic coordination framework templated by $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ anion. *J Solid State Chem*, 2008, 181: 556–561
- 15 Wang X L, Kan Z G, Wang E B, et al. Preparation, electrochemical property and application in chemically bulk-modified electrode of a hybrid inorganic-organic silicomolybdate nanoparticles. *Mater Lett*, 2002, 56: 393–396
- 16 Murphy Jr W R, Takeuchi K, Barley M H, et al. Mechanism of reduction of bound nitrite to ammonia. *Inorg Chem*, 1986, 25: 1041–1053

Supramolecular compound based on Keggin-type polyoxometalate and metal-organic complex

ZHAO Min, WANG XiuLi, LI Jin, HU HaiLiang & LIN HongYan

Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121000, China

A supramolecular compound, $[\text{Cu}_2(\text{HL})_7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})_3] \cdot (\text{H}_2\text{L})_{0.5} \cdot 20.5\text{H}_2\text{O}$, based on Keggin-type polyoxometalate anions and metal-organic cations and non-linear 1,3,4-oxadiazole derivatives was obtained via hydrothermal reactions. We structurally characterized the compound using infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and single-crystal X-ray diffraction. The electrochemical properties of a bulk modified carbon-paste electrode based on the supramolecular compound were studied in 1 mol/L H_2SO_4 aqueous solution. The results indicate that the compound is a monoclinic system with a $C2/c$ space group. The basic building blocks of the compound are Keggin-type $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ anions; metal-organic units, $[\text{Cu}_2(\text{HL})_7(\text{H}_2\text{O})_2]^{11+}$; a discrete protonated ligand, 2-(3-pyridyl)-5-(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole; and water molecules. The supramolecular compound has a high level of electrocatalytic activity.

polyoxometalates, supramolecular compound, metal-organic complex, hydrothermal synthesis, electrocatalysis

doi: 10.1360/972010-1982