

铜配合物修饰的 Dawson 型钨磷酸盐的合成、晶体结构和催化性能

朱浩天 李晓辉 白建萍 卢明达 安悦* 由万胜*
(辽宁师范大学化学化工学院 辽宁 大连 116029)

摘 要 在水热条件下, $\text{Cu}(\text{II})$ - H_2biim 配合物与 Dawson 型钨磷酸盐构筑了 1 个无机-有机杂化化合物 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{H}_2\text{O})][\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2\}_2(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})]\cdot 11\text{H}_2\text{O}(\mathbf{1})$ ($\text{H}_2\text{biim} = 2,2'$ -联咪唑)。通过单晶 X 射线衍射、红外光谱(IR)、X 射线粉末衍射(XRD)、元素分析、电化学分析等技术手段对其进行了表征。结构分析表明,在化合物 $\mathbf{1}$ 分子中, $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 单元作为双齿配体与 2 个 Cu^{2+} 离子配位形成双支撑的杂多阴离子 $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2\}_2(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})]^{2-}$, 在其外部有 1 个游离的 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 和 11 个 H_2O 分子。 H_2biim 分子与杂多阴离子/ H_2O 分子间存在 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}/\text{OW}$ 氢键,通过氢键、静电和 $\pi-\pi$ 堆积作用,进一步构成具有 3D 结构的晶体材料。该晶体化合物对 H_2O_2 和 NaNO_2 的还原具有良好的电催化作用;同时,作为酸催化剂用于合成环己酮乙二醇缩酮反应,催化活性高,可重复使用。

关键词 铜配合物; Dawson 结构; 钨磷酸盐; 联咪唑; 电催化; 酸催化

中图分类号: O614.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2015)04-0433-09

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2015.04.140277

无机-有机杂化功能材料的构建和性能研究是目前材料领域的主要研究方向,也是无机合成、有机合成的难点问题。多金属氧酸盐(polyoxometalates, POMs)具有丰富的金属-氧键,是一类特殊的多齿含氧配体,可与过渡金属形成结构新颖的配合物,是构建无机-有机杂化材料优选的无机建筑块。Dawson 型 POMs 作为多酸的 6 种基本结构之一,以其结构的多变性和良好的光、电、磁及催化性能在多酸家族中占有重要的地位^[1-4]。近年来,对于 Dawson 型钨磷酸盐(简称为 $\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$)的研究已从新结构的合成拓展到其性能应用研究,尤其是在催化方面的研究应用更为广泛。 $\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 具有强氧化性,用作光催化剂降解染料^[5-6],以及氧化性催化剂用于有机反应^[7-8];另外, $\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 也用于酸催化有机反应^[9-10]。羰基保护反应是多步有机合成中重要的一步, POMs 及其衍生物作为均相或非均相催化剂用于该类反应已有报道^[11-13],表现出“绿色”催化剂的特征。由此看来,对 POM 分子的进一步修饰是获得该类先进催化材料的重要途径。 H_2biim 分子间存在强的 $\pi-\pi$ 作用和氢键作用,可自组装形成一维和三维结构。在一定条件下, H_2biim 可与过渡金属、POM 构建结构新颖、具有良好功能特性的无机-有机杂化化合物,近年来愈加引起关注^[14-17]。但是, H_2biim 在酸性条件下易质子化,影响其与金属的配位能力,且遇 POM 阴离子发生沉淀,因而在水溶液中利用常规合成方法很难组装成含有 H_2biim 或其配合物基团的晶体材料,影响了对此类化合物的结构确定和深入研究。综上所述,在水溶液中构建含有 H_2biim 基团和高电荷、氧化性较强的 Dawson 型 POM 阴离子的无机-有机杂化晶体化合物仍具有挑战性。近来,我们已报道了由 H_2biim 或其配合物基团修饰的 Preyssler 型、Strandberg 型、Keggin 型等 POMs 的无机-有机杂化化合物^[12-14,18],并探讨了这几种类型 POMs 的催化性能。基于以上工作,本研究利用简单的水热合成方法首次将 $\text{Cu}(\text{II})$ - H_2biim 配位基团引入具有 Dawson 结构的 $\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 体系,得到基于 POM 的无机-有机杂化晶体材料,实现对 Dawson 结构 POM 的修饰并构筑新的配合物,进而调变 $\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 的酸催化性能,使其在酸催化反应中可回收利用。结果表明,化合物 $\mathbf{1}$ 作为非均相的酸性催化剂用于催化合成环己酮乙二醇

2014-08-06 收稿, 2014-09-22 修回, 2014-11-28 接受

全国大学生创新创业训练计划(201310165014)、辽宁省高等学校科学研究一般项目(L2014421)资助

通讯联系人: 安悦, 教授; Tel: 0411-82156550; Fax: 0411-82158559; E-mail: anyue_11@163.com; 研究方向: 有机合成

共同通讯联系人: 由万胜, 教授; Tel: 0411-82159378; Fax: 0411-82158559; E-mail: wsyou@lnu.edu.cn; 研究方向: 多酸化学

缩酮,表现出 POM 的“假液相”特征,具有催化活性高、易分离、可重复使用等优点。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Bruker Smart APEX II 型 X 射线单晶衍射仪(德国 Bruker 公司),MoK α ($\lambda = 0.071073\text{ nm}$)为衍射源;Bruker AXS TENSOR-27 FT-IR 型红外光谱仪(德国 Bruker 公司),KBr 压片,测定范围为 $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$;Bruker AXS D8 型粉末衍射仪(德国 Bruker 公司),CuK α ($\lambda = 0.15418\text{ nm}$)为衍射源;Vario Elcube 型元素分析仪(德国 Elementar 公司),Prodigy XP 等离子发射光谱仪(美国 LEEMAN 公司);CHI 604B 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司),三电极体系:化合物 **1** 修饰的碳糊电极(**1**-MCPE)为工作电极,对于 K- $\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 和 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2]\text{Cl}_2$,以玻碳电极为工作电极,Ag/AgCl(3 mol/L)电极为参比电极,铂丝为对极;AutoChem II 2910 型化学吸附仪(美国 Micromeritics 公司);JK-GC112A 型气相色谱仪(上海精密科学仪器有限公司),测定条件为柱箱 $100\text{ }^\circ\text{C}$,热导池 $130\text{ }^\circ\text{C}$,进样器 $130\text{ }^\circ\text{C}$, H_2 气为载气,PEG-20M 不锈钢填充柱。

$\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (母体化合物,简写为 K- $\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$)参照文献[19]方法合成并表征。其它试剂均为分析纯。

1.2 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2]\text{Cl}_2$ 的合成

参照文献[20]方法合成 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2]\text{Cl}_2$ 。称取 $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.85 g,5.0 mmol),加入 40 mL 蒸馏水使之完全溶解, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热,在不断搅拌下加入 1.34 g(10.0 mmol) H_2biim ,待固体溶解后继续反应 2 h,浓缩至有晶膜出现后,冷却至室温,析出深绿色晶体,过滤、自然干燥备用。

1.3 化合物 1 的合成

称取 2.260 g(0.7 mmol) K- $\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$,加入 20 mL 蒸馏水使之完全溶解, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热,在不断搅拌下加入 0.269 g(1.0 mmol) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2]\text{Cl}_2$,立即生成粉末状沉淀,剧烈搅拌 15 min 后,将混合物转入 30 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 72 h,自然冷却至室温后得到灰绿色块状晶体 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{H}_2\text{O})][\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2\}_2(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**1**),抽滤,产率约 70%(以 Cu 计)。元素分析结果: $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{N}_{24}\text{O}_{73}\text{Cu}_3\text{P}_2\text{W}_{18}$,实测值(计算值)/%:C 7.68(7.78),H 1.08(1.05),N 6.14(6.05),Cu 3.45(3.43),P 1.14(1.11),W 59.50(59.55)。IR, σ/cm^{-1} :3748(w)、3462(s)、3132(m)、2930(m)、2856(w)、2356(m)、1730(w)、1633(m)、1533(m)、1399(s)、1240(w)、1091(s)、948(s)、810(s)、682(w)和 525(w)。

1.4 化合物 1 的晶体结构测定

化合物 **1** 单晶的尺寸为 $0.11\text{ mm}\times 0.07\text{ mm}\times 0.03\text{ mm}$,利用 Bruker Smart APEX II CCD 单晶衍射仪在 $1.72^\circ\leq \theta \leq 25.23^\circ$ 范围内收集衍射数据。用经过石墨单色化的 MoK α ($\lambda = 0.071073\text{ nm}$)为衍射源,衍射数据经 LP 因子和经验吸收校正,用直接法得到所有非氢原子坐标并经最小二乘法修正,C 和 N

表 1 化合物 1 的晶体数据
Table 1 Crystal and refinement data for compound 1

Formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{N}_{24}\text{O}_{73}\text{Cu}_3\text{P}_2\text{W}_{18}$	Z	4
Formula mass/($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	5 556.77	$D_{\text{c}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	3.683
Crystal system	monoclinic	Abs. coeff./ mm^{-1}	21.334
Space group	$P2_1/c$	Wavelength/nm	0.071 073
a/nm	1.680 7(2)	Temperature/K	298(2)
b/nm	2.118 3(3)	Reflections collected	49 509
c/nm	2.864 4(4)	Unique data, R_{int}	17 581, 0.126 0
$\alpha/^\circ$	90.00	Goodness-of-fit on F	20.990
$\beta/^\circ$	100.703(2)	θ Range/ $^\circ$	1.72 to 25.00
$\gamma/^\circ$	90.00	$R_1(I>2\sigma(I))$	0.067 2
V/nm^3	10.021(2)	$wR_2(\text{all data})$	0.181 5

上的 H 氢原子由理论加氢而得, H_2O 分子上的 H 原子直接加在最后分子式中, 所有计算采用 SHELXTL-97 程序完成^[21-22]。化合物 **1** 的晶体学数据见表 1。CCDC:1009541。

1.5 催化实验

1.5.1 碳糊电极制作 将 0.035 g 化合物 **1** 与 0.5 g 石墨粉混合后于玛瑙研钵中研磨 30 min, 待固体颗粒均匀细致后, 向所得混合物中加入 0.30 mL 石蜡油, 用玻璃棒搅拌均匀并装入 1 个内径为 3 mm 的石英玻璃管中, 样品填充至玻璃管 2/3 处。最后用抛光过的铜柱从反向轻轻压实, 电极裸露部分用滤纸磨平。制得电极即为 **1**-MCPE。以同样方法制作, 不加化合物 **1** 的电极为准电极 (bare MCPE)。

1.5.2 电催化实验 分别以 **1**-MCPE 和 bare MCPE 为工作电极, 2 mol/L H_2SO_4 为电解质溶液, 在 0.4 ~ -0.7 V 电压范围内, 常温条件下, 扫描获得不同浓度 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaNO}_2$ 溶液对应的电流和电压变化曲线, 即循环伏安 (CV) 曲线。通过 CV 曲线中阴极峰和阳极峰电流随浓度的变化来评价化合物 **1** 电催化还原 H_2O_2 和 NaNO_2 的性能。另外, 以玻碳电极为工作电极, 在 2 mol/L H_2SO_4 溶液中分别测试浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 母体化合物和 Cu-联咪唑配合物对 H_2O_2 的催化性能。

1.5.3 酸催化实验 以催化合成环己酮乙二醇缩酮为模型反应来评价化合物 **1** 和原料化合物的催化性能。具体操作如下: 在 50 mL 三颈瓶中加入一定量的环己酮、乙二醇, 10 mL 环己烷带水剂, 一定量的化合物 **1**/原料化合物作为催化剂, 装上温度计、分水器和回流冷凝管, 加热回流。在 N2000 色谱数据工作站上进行数据分析, 进样量为 1 μL , 用峰面积归一法计算产率。反应结束后, 将反应液冷却, 催化剂留在反应容器的底部, 采用倾倒法分离催化剂再用于新的反应。

2 结果与讨论

2.1 合成方法的选择

$\text{Cu-H}_2\text{biim}$ 配合物和 $\text{K}-\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 均显示良好的酸催化活性, 但母体 $\text{K}-\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 溶于反应体系, 催化剂难以回收。能否将 $\text{Cu-H}_2\text{biim}$ 配位基团直接引入 POM 骨架中, 既便于回收又能提高 POM 的酸性? 经过大量合成尝试发现, 反应起始物的选择和合成条件非常重要。利用常规水溶液合成方法很难得到晶体材料, 水热合成可促使粉末原料混合物经历“溶解-成核-结晶”, 最后得到晶体材料。通过水热合成方法, 以 Dawson 结构 $\text{K}-\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 为无机构筑单元, 以 $\text{Cu-H}_2\text{biim}$ 配合物为基本修饰单元, 控制一定配比和温度, 利用建筑块自组装的原理获得该类晶体化合物, 且 POM 和 Cu 配合物骨架不被毁坏, 二者之间形成稳定的配位键。因此, 水热条件下, 以 POM 和金属配合物为建筑块进行自组装是合成基于 POM 无机-有机杂化晶体材料的优选方法。

2.2 化合物 **1** 的表征

2.2.1 晶体结构 X 射线晶体结构分析显示, 化合物 **1** 是由 1 个双支撑的 Dawson 型阴离子 $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2\}_2(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})]^{2-}$ 、1 个 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 配阳离子和 11 个结晶水构成 (图 1)。从图 1 和图 2A 可以看出, 分子中有 3 个 Cu (II) 配位中心, 每个 Cu (II) 均处于五配位的四方锥环境。其中, Cu1 和 Cu2 的配位方式相同。Cu1 与 2 个 H_2biim 分子的 4 个 N 原子 (N1、N2、N3、N4) 和 1 个多酸阴离子的 O 原子 (O29) 配位, O29 为 $\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 阴离子赤道上 WO_6 八面体的端氧, Cu1—O29 键长为 0.229 (2) nm, Cu1—N 的键长范围为 0.195 (3) ~ 0.210 (3) nm。Cu2 与 Cu1 相对, 位于 $\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 阴离子另一侧, 与赤道上另外 WO_6 八面体的端氧 (O28) 配位, Cu2—O28 键长为 0.231 (2) nm, 4 个 Cu2—N (N9、N10、N11、N12) 的键长范围为 0.194 (3) ~ 0.205 (3) nm。Cu3 单元的 $\{\text{CuN}_4\text{O}\}$ 四方锥则处于游离状态, 其中配位 N 原子 (N17、N18、N19、N20) 和 O 原子分别来源于 2 个 H_2biim 分子和 1 个水分子 (O1W)。Cu3—N 的键长范围为 0.197 (2) ~ 0.233 (2) nm, Cu3—O1W 键长为 0.233 (2) nm。另外, 由于受 $\pi-\pi$ 堆积和氢键作用的影响, Cu1 与 Cu3 单元的 2 个四方锥的锥底相对。2 个四方锥的锥底平面间距离约 0.373 nm, 其二面角平均值约 0.005°。有趣的是不同 Cu (II) 单元中联咪唑的摆放方向交叉, 但联咪唑环平面基本平行。从图 2B 可以看出, POM 阴离子交错排列, 具有多个微小孔洞, 水分子分散于缝隙中, 阳离子排布在其周围, 分子内和分子间存在较强的氢键作用 (N—H...O/Ow 0.265 (3) ~ 0.314 (6) nm)、静电作用, 此外还存在 H_2biim 配体间强的 $\pi-\pi$ 堆积作用^[23], 进而构筑了 3D 网络结构。

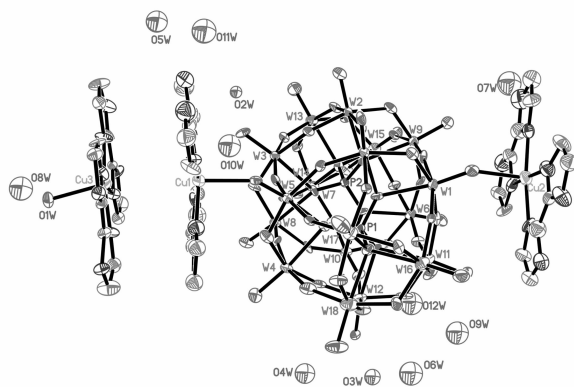


图 1 化合物 **1** 的不对称单元(30% 热椭球体;为使图清晰删除了所有的氢原子)

Fig.1 ORTEP view of the asymmetric unit of compound **1** with atom labeling (30% probability displacement ellipsoids; Hydrogen atoms have been omitted for clarity)

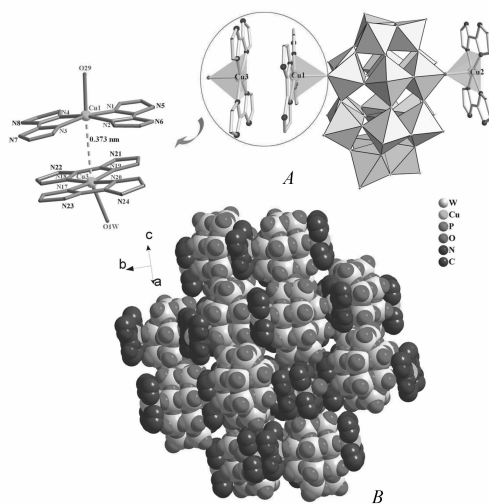


图 2 化合物 **1** 的分子结构图和堆积方式

Fig.2 Molecular structure and 3D space-filling mode of compound **1**

A. combined polyhedral and ball-stick representation of compound **1**; B. the 3D space-filling mode of compound **1** (Hydrogen atoms and free water molecules have been omitted for clarity)

2.2.2 IR 光谱 化合物 **1** 在 1091、948、810 和 682 cm^{-1} 处峰归属为 $\nu(\text{P—Oa})$ 、 $\nu(\text{W—Ot})$ 、 $\nu(\text{W—Ob—W})$ 和 $\nu(\text{W—Oc—W})$ 的特征振动;在 1730 ~ 1399 cm^{-1} 谱带归属为 H_2biim 的 $\nu(\text{C—N})$ 特征振动;3462 ~ 2856 cm^{-1} 范围宽的谱带应为游离水的 $\nu(\text{O—H})$ 振动和配体的 $\nu(\text{N—H})$ 振动^[1]。

2.2.3 XRD 为表征单晶结构测定后剩余样品的结构和纯度,测定了样品的 XRD。图 3 为化合物 **1** 单晶拟合和样品实测的 XRD 谱图。图中 2 条曲线衍射峰的强峰位很好地吻合,说明粉末样品与单晶属相同结构,均为化合物 **1**,并为纯相。

2.2.4 循环伏安(CV) 在 0.4 ~ -0.7 V 电压范围内测试了 **1**-MCPE 的电化学行为。如图 4 所示, **1**-MCPE 的 CV 曲线显示出 3 对还原-氧化峰,其峰电位分别为: -0.172, -0.02 V (I—I'); -0.384, -0.336 V (II—II'); -0.620, -0.561 V (III—III')。

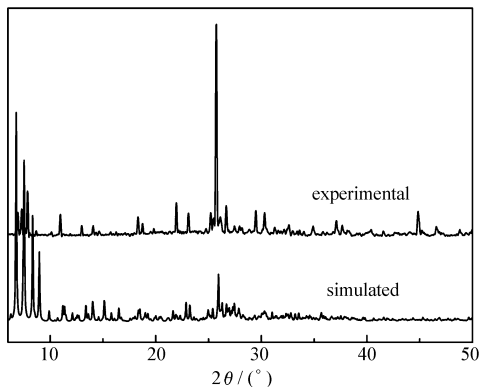


图 3 化合物 **1** 的 XRD 谱图

Fig.3 The simulated and experimental XRD patterns of compound **1**

小图表示母体化合物 $\text{K}\{-\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 和原料 CuCl_2 浓度均为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 CV 曲线, $\text{K}\{-\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ CV 曲线上有 4 对还原-氧化峰: $0.022 \text{ V}, 0.052 \text{ V}$ (I - I'); $-0.154, -0.11$ (II - II'); $-0.391, -0.343$ (III - III')和 $-0.618, -0.569$ (IV - IV')。 CuCl_2 的 CV 曲线上有 1 对还原-氧化峰 ($-0.366, 0.029 \text{ V}$)。从以上 CV 图及数据分析对比知,1-MCPE 的 CV 曲线上的后 2 对峰与母体化合物相比峰位变化很小,应归属为 $\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 阴离子中 W (VI/V)中心的氧化还原行为^[24]。而 I - I' 峰中的氧化峰位与母体 II - II' 峰位相比变化较大,这可能是由于 Cu (II) 的影响所致其峰位正向移动,母体中原有的 (I - I') 的氧化峰变得很弱,还原峰消失。

2.3 催化性能

2.3.1 电催化还原 H_2O_2 和 NaNO_2 Dawson 型 POMs 常用于 H_2O_2 和 NaNO_2 电催化还原催化剂^[6,25]。本实验分别以 1-MCPE 和 bare MCPE 为工作电极,研究了化合物 1 在 2 mol/L H_2SO_4 溶液中对 H_2O_2 和 NaNO_2 还原的电催化作用。为了研究确定化合物 1 中氧化-还原活性中心,在相同电解质中,以玻碳电极为工作电极,研究了母体 POM 和 Cu 配合物的电催化作用。

图 5A 和 5B 分别为 $\text{K}\{-\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 和 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2]\text{Cl}_2$ 在稀 H_2SO_4 介质中电催化还原 H_2O_2 的 CV 图。从 2 个图的曲线可以看出,随着 H_2O_2 加入量的增加,还原峰的电位随之明显增大,说明母体 POM 和 Cu-联咪唑配合物对 H_2O_2 均具有良好的电催化还原性能,其氧化-还原活性中心分别为 W 和 Cu。图 5C 显示

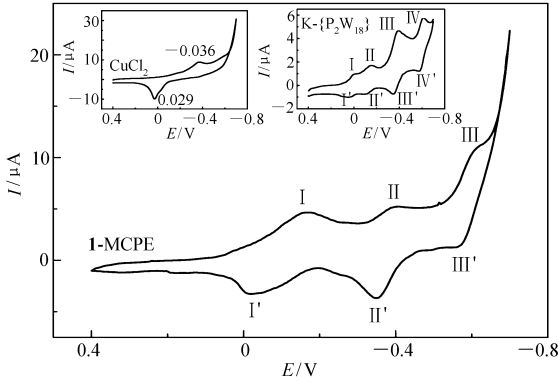


图4 1-MCPE 在 2 mol/L H_2SO_4 中的 CV 图

Fig.4 Cyclic voltammogram of 1-MCPE in 2 mol/L H_2SO_4 solution

Scan rate:10 mV/s

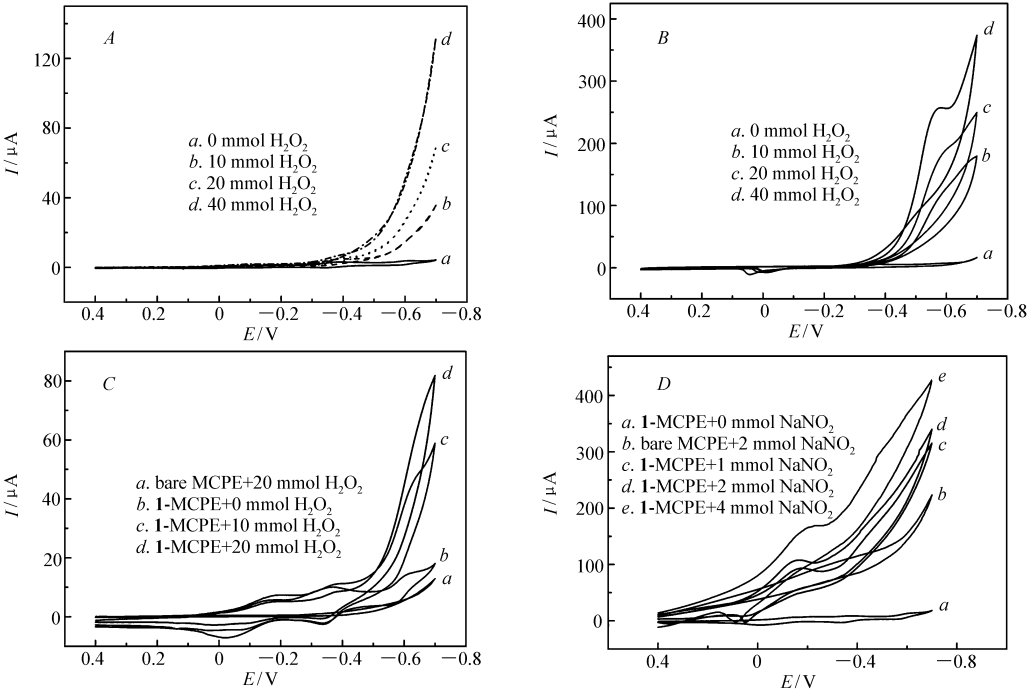


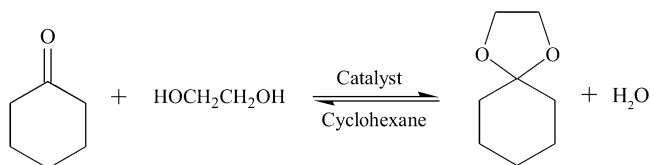
图5 $\text{K}\{-\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2]\text{Cl}_2$ 和化合物 1 在 2 mol/L H_2SO_4 溶液中对 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaNO}_2$ 的电催化还原 CV 图

Fig.5 Cyclic voltammograms of $\text{K}\{-\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2]\text{Cl}_2$ and compound 1 for electrocatalytic reduction of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{NO}_2$

A/B. $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ of $\text{K}\{-\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ / $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2]\text{Cl}_2$ in 2 mol/L H_2SO_4 solution containing different concentration of H_2O_2 , respectively; C/D. 1-MCPE and bare MCPE in 2 mol/L H_2SO_4 solution containing different concentration of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaNO}_2$, respectively. Scan rate:50 mV/s

bare MCPE 在加入 20 mmol H_2O_2 时, 电流最低, 趋近于 0。而以 **1**-MCPE 为工作电极时, 在相同电压范围内, 随着 H_2O_2 加入量的增加, W(VI) 还原峰的电流随之明显增大, 而氧化峰的电流则明显减小甚至达到 0, 表明化合物 **1** 是 H_2O_2 电催化还原良好的催化剂。图 5D 所示为 **1**-MCPE 和 bare MCPE 电催化还原 NaNO_2 的 CV 曲线。曲线 *c*、*d*、*e* 所示 NaNO_2 的加入量分别为 1、2、4 mmol, 从图中可以看出, 随着 NaNO_2 加入量的增加, 其还原峰电流显著增大, 氧化峰电流减小。而未加 NaNO_2 或未加化合物 **1** 的曲线 *a* 和曲线 *b* 所示的电流相对较小, 表明化合物 **1** 也是 NaNO_2 电催化还原良好的催化剂。实验结果证明, 以化合物 **1** 修饰的碳糊电极不但体现了 POM 良好的电催化性能, 而且具有电极制备简单、表面易更新, 使用寿命长等优点。

2.3.2 催化合成环己酮乙二醇缩酮 环己酮与乙二醇在催化剂作用下发生缩合反应 (Scheme 1) ^[26-27]。



Scheme 1 Ketalization of cyclohexanone and glycol to cyclohexanone ketal

该反应为可逆反应, 增大反应物浓度、延长反应时间等可使平衡右移, 但同时会使副产物增多, 导致产率下降, 因而控制反应条件十分必要。以合成环己酮乙二醇缩酮为例考察了化合物 **1** 和母体化合物的催化活性。通过实验对反应的酮醇比、催化剂用量和反应时间等因素进行优化以确定最佳反应条件。由于乙二醇溶于水, 易与产物分离, 因此, 为提高环己酮的转化率, 选择环己酮 0.1 mol, 乙二醇过量。在以 10 mL 环己烷为带水剂, 反应温度控制在 95 ~ 100 °C 的条件下, 分别考察酮醇摩尔比、催化剂用量和反应时间对缩酮合成反应的影响。色谱分析显示, 多酸催化合成环己酮乙二醇缩酮反应的选择性为

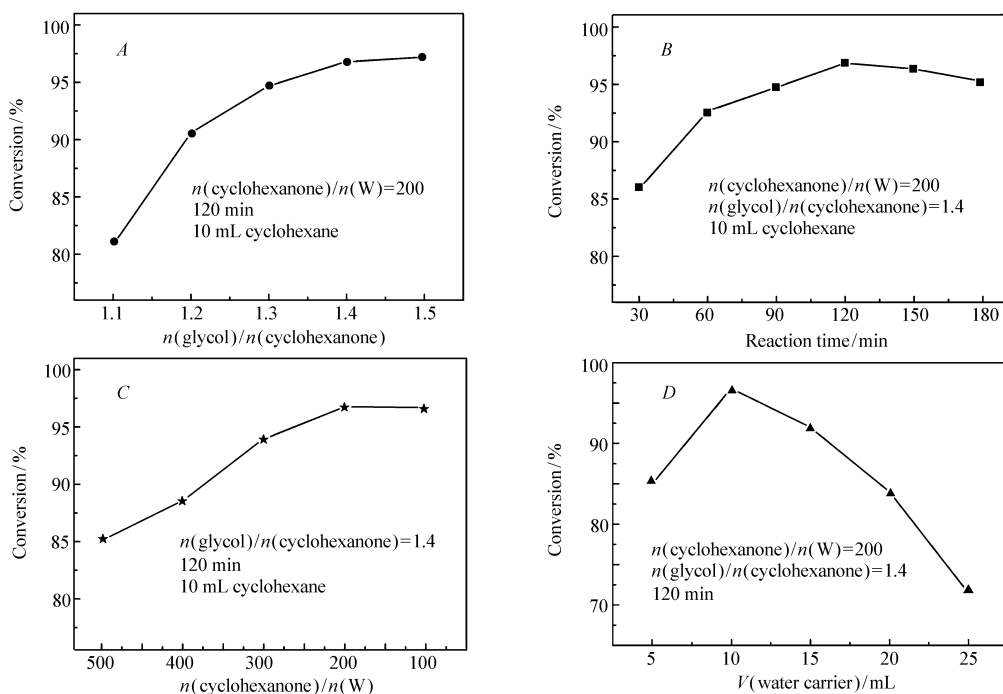


图 6 反应原料摩尔比、反应时间、催化剂和带水剂用量对合成环己酮乙二醇缩酮反应的影响

Fig. 6 Effect of reaction parameters on the yield of cyclohexanone ethylene ketal

A. influence of glycol/cyclohexanone ratio on cyclohexanone conversion; B. influence of reaction time on cyclohexanone conversion; C. effect of the $n(\text{cyclohexanone})/n(\text{W})$ on cyclohexanone conversion; D. effect of the the water-carrying agent on cyclohexanone conversion

100%。图 6 所示为原料摩尔比、反应时间、催化剂和带水剂用量对环己酮转化率的影响曲线。从图 6A 可以看出,随着乙二醇/环己酮摩尔比增加,环己酮的转化率明显提高,当乙二醇与环己酮摩尔比为 1.4 时,转化率达最大值 97%;图 6B 显示时间对反应的影响曲线,当反应开始至 120 min 时,环己酮转化率随之明显提高,但之后则变化较小,甚至降低,这可能是随着时间延长逆反应倾向增强所致。从图 6C 可以看出,催化剂的用量也是影响转化率的重要因素,当催化剂用量增大时,转化率明显提高,当催化剂(以 W 计)与环己酮的摩尔比增至 1:200 时,转化率为最高,之后曲线趋于平稳。图 6D 为环己烷带水剂用量对反应的影响曲线,当环己烷为 10 mL 时,转化率最高。综合以上分析结果,确定化合物 **1** 催化合成环己酮乙二醇缩酮反应的最佳条件: $n(\text{乙二醇})/n(\text{环己酮}) = 1.4$, $n(\text{环己酮})/n(\text{催化剂,以 W 计}) = 200$,反应时间 120 min,带水剂环己烷 10 mL。

在上述优选条件下对化合物 **1** 及其母体原料催化合成环己酮乙二醇的性能进行对比,结果见表 2。从表 2 可以看出,对于合成环己酮乙二醇缩酮反应,当醇/酮摩尔比为 1.2 时,以化合物 **1** 和母体化合物 $\text{K}-\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 分别催化反应时,环己酮的转化率分别为 91.1% 和 81.1%;当醇/酮摩尔比继续增大至 1.4 时,后者环己酮的转化率由 81.1% 提高到 83.9%,前者催化反应的转化率则高达 96.8%;而无催化剂空白反应时,转化率仅为 6.6%。以上结果说明化合物 **1** 的催化活性明显其优于母体 $\text{K}-\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 。利用氨气吸附法(NH_3 -TPD)测定表面酸性能(图 7),结果显示化合物 **1** 的酸量明显高于母体化合物,酸点数量增加,说明 $\text{Cu}(\text{II})-\text{H}_2\text{biim}$ 配合物的引入提高了化合物 **1** 的酸催化活性。

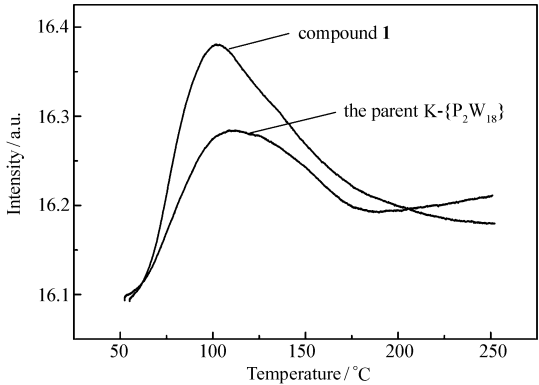


图 7 母体 $\text{K}-\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 与化合物 **1** 的 NH_3 -TPD 分析图
Fig. 7 NH_3 -TPD analyses of the parent $\text{K}-\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ and compound **1**

表 2 化合物 1 和母体原料化合物的催化活性					
Table 2 Catalytic activities of compound 1 and the parent raw materials ^a					
Catalyst		$n(\text{glycol})/n(\text{Cyclohexanone})$	Solubility	Time/min	Conversion/%
—		1.4	—	150	6.60
$\text{K}-\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$		1.2	soluble	120	81.1
		1.4	soluble	120	83.9
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2]\text{Cl}_2$	Fresh	1.4	insoluble	120	93.1
	Cycle 1	1.4	insoluble	120	93.8
	Cycle 2	1.4	insoluble	120	92.7
	Cycle 3	1.4	insoluble	120	93.2
	Compound 1	1.2	insoluble	120	91.1
		1.4	insoluble	120	96.8
		1.4	insoluble	120	95.8
		1.4	insoluble	120	94.9
		1.4	insoluble	120	94.5

^a. Reaction conditions; the molar ratio of cyclohexanone(0.1 mol) to the catalyst(based on W) was 200, the water-carring agent is 10 mL of cyclohexane; the reaction temperature is at 95 ~ 100 °C.

3 结 论

利用水热合成法首次获得 $\text{Cu}(\text{II})-\text{H}_2\text{biim}$ 基团修饰的具有 Dawson 型 POM 结构的单晶化合物 **1**, 其成功合成证明 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 单元作为双齿配体可与 $\text{Cu}(\text{II})-\text{H}_2\text{biim}$ 组装成新的功能配合物。化合物 **1** 具有良好的电催化还原 H_2O_2 和 NaNO_2 的性能, 同时也可作为酸性催化剂用于羰基保护反应。其催化性能优于其母体化合物 $\text{K}-\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$, 表明 $\{\text{P}_2\text{W}_{18}\}$ 与 $\text{Cu}(\text{II})-\text{H}_2\text{biim}$ 配合物的协同作用增强了其酸催化活

性。该类催化剂结构稳定、且不溶于催化反应体系,具有催化剂用量少、反应时间短、操作简便、收率高、可循环使用等优点。对于该类过渡金属-有机配合物修饰的其它类型 POMs 的合成及在其它系列缩酮合成中的催化性能有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Yu K, Yu Y, Jiang B D, *et al.* Assembly of Organic-inorganic Hybrid Supramolecular Materials Based on $\{P_2W_{18}O_{62}\}^{6-}$ Anion and Cu(II)/Mn(II) Complex[J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, **15**(25):5156-5167.
- [2] Wang B, Bi L H, Wu L X. Electroswitchable Fluorescent Thin Film Controlled by Polyoxometalate[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(1):69-71.
- [3] GAO Lihua, ZHANG Jinfeng, SUN Qingling, *et al.* Preparation and Photoelectric Conversion of Dipolar Hemicyanine Dye/Polyoxometalate Self-Assembled Films[J]. *Acta Chim Sin*, 2012, **70**(4):441-444 (in Chinese).
高丽华, 张金凤, 孙庆玲, 等. 双偶极半菁染料/多金属氧酸盐自组装膜的制备及其光电转换性质[J]. 化学学报, 2012, **70**(4):441-444.
- [4] Wang S M, Liu L, Chen W L, *et al.* High Performance Visible and Near-infrared Region Electrochromic Smart Windows Based on the Different Structures of Polyoxometalates[J]. *Electrochim Acta*, 2013, **113**:240-247.
- [5] Lv J, Lin J X, Zhao X L, *et al.* Photochromic Hybrid Materials of Cucurbituril and Polyoxometalates as Photocatalysts Under Visible Light[J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(5):669-671.
- [6] Wang X L, Zhao D, Tian A X, *et al.* Three 3D Silver-bis(triazole) Metal-Organic Frameworks Stabilized by High-connected Wells Dawson Polyoxometallates[J]. *Dalton Trans*, 2014, **43**(13):5211-5220.
- [7] Dermeche L, Salhi N, Hocine S, *et al.* Effective Dawson Type Polyoxometallate Catalysts for Methanol Oxidation[J]. *J Mol Catal A:Chem*, 2012, **356**:29-35.
- [8] ZHANG Yongna, WANG Lu, ZHANG Yuliang, *et al.* Ultra-deep Oxidative Desulfurization of Fuel Oil Catalyzed by Dawson-type Polyoxotungstate Emulsion Catalysts[J]. *Chinese J Catal*, 2011, **32**(2):235-239 (in Chinese).
张永娜, 王璐, 张玉良, 等. 用 Dawson 型聚氧钨酸乳液催化氧化燃油超深度脱硫[J]. 催化学报, 2011, **32**(2):235-239.
- [9] Tayeb R, Amini M M, Rostamian H, *et al.* Preparation and Characterization of a Novel Wells-Dawson Heteropolyacid-based Magnetic Inorganic-organic Nanohybrid Catalyst $H_6P_2W_{18}O_{62}/pyridino-Fe_3O_4$ for the Efficient Synthesis of 1-Amidoalkyl-2-naphthols under Solvent-free Conditions[J]. *Dalton Trans*, 2014, **43**(4):1550-1563.
- [10] Rajguru D, Keshwal B S, Jain S. $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 18H_2O$: A Green and Reusable Catalyst for One-pot Synthesis of Pyrano[4,3-b]pyrans in Water[J]. *Chinese Chem Lett*, 2013, **24**(11):1033-1036.
- [11] Rahimizadeh M, Bazazan T, Shiri A, *et al.* Preyssler-type Heteropoly Acid: A New, Mild and Efficient Catalyst for Protection of Carbonyl Compounds[J]. *Chinese Chem Lett*, 2011, **22**(4):435-438.
- [12] Li Z L, Wang Y, Zhang L C, *et al.* Three Molybdophosphates Based on Strandberg-type Anions and Zn(II)- H_2 biim/ H_2O Subunits: Synthesis, Structures and Catalytic Properties[J]. *Dalton Trans*, 2014, **43**(15):5840-5846.
- [13] YU Mohan, ZHU Haotian, BAI Jianping, *et al.* Synthesis, Crystal Structure and Catalytic Property of a Preyssler-type Polyoxometalate Modified by Mn(II) Complexes[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2014, **30**(6):1221-1228 (in Chinese).
于沫涵, 朱浩天, 白建萍, 等. 锰(II)配合物修饰的 Preyssler 型多金属氧酸盐的合成、晶体结构和催化性能[J]. 无机化学学报, 2014, **30**(6):1221-1228.
- [14] Yang C Y, Zhang L C, Wang Z J, *et al.* Three New Extended Preyssler-type Polyoxometalates Modified by Transition Metal-2,2'-biimidazole Complexes[J]. *J Solid State Chem*, 2012, **194**:270-276.
- [15] Jin H J, Zhou B B, Yu Y, *et al.* Inorganic-organic Hybrids Constructed from Heteropolymolybdate Anions and Copper-organic Fragments: Syntheses, Structures and Properties[J]. *CrystEngComm*, 2011, **13**(2):585-590.
- [16] Wang J L, Zhang L C, Li X H, *et al.* Transition Metal Complex-supported Octamolybdates Derived from Hexamolybdochromate[J]. *Trans Met Chem*, 2012, **37**(3):303-307.
- [17] Wang Y, Zhang L C, Zhu Z M, *et al.* Assembly of Four Copper(II)-2,2'-biimidazole Complex-supported Strandberg-type Phosphomolybdates[J]. *Trans Met Chem*, 2011, **36**(3):261-267.
- [18] YANG Liu, LU Mingda, ZHANG Lancui, *et al.* Synthesis of Cyclohexanone Ethylene Ketal Catalyzed by Keggin Type Biimidazole Tungstogermanate[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2014, **31**(11):1310-1316 (in Chinese).
杨柳, 卢明达, 张澜萃, 等. Keggin 型钨钼酸联咪唑盐催化合成环己酮乙二醇缩酮[J]. 应用化学, 2014, **31**(11):1310-1316.
- [19] Contant R, Klemperer W G, Yaghi O. A Potassium Octadecatungstodiphosphates, α Isomer: $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14H_2O$; β Isomer: $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 19H_2O$ [J]. *Inorg Synth*, 1990, **27**:104-107. Published by John Wiley & Sons, Inc.
- [20] YANG Lining, LI Jun, LIU Jingjing, *et al.* Synthesis and Structure of the Complex $[Cu(H_2biim)_2]Br_2$ [J]. *Chinese J Inorg*

Chem, 2007, **23**(1):133-136 (in Chinese).

杨莉宁,李珺,刘晶晶,等. 配合物 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2]\text{Br}_2$ 的合成和晶体结构[J]. 无机化学学报, 2007, **23**(1):133-136.

- [21] Sheldrick G M. SHELXL 97, Program for Crystal Structure Refinement [CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [22] Sheldrick G M. SHELXS 97, Program for Crystal Structure Solution [CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [23] Tadokoro M, Nakasuji K. Hydrogen Bonded 2,2'-Biimidazolate Transition Metal Complexes as a Tool of Crystal Engineering [J]. *Coord Chem Rev*, 2000, **198**(1):205-218.
- [24] Sha J Q, Lu H J, Peng J, *et al.* Controlled Assembly of Octa-track Ag-bpe Chain-modified Wells-Dawson Polyoxometalates [J]. *Solid State Sci*, 2010, **12**(2):262-266.
- [25] Liang C, Lu Y, Fu H, *et al.* One Polyoxometalate-based Hybrid 3-D Network: Synthesis, Structure, Photo- and Electro-catalytic Properties [J]. *J Coord Chem*, 2012, **65**(18):3254-3263.
- [26] Tao D J, Li Z M, Cheng Z, *et al.* Kinetics Study of the Ketalization Reaction of Cyclohexanone with Glycol Using Brønsted Acidic Ionic Liquids as Catalysts [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, **51**(9):16263-16269.
- [27] Liu J H, Wei X F, Yu Y L, *et al.* Uniform Core-shell Titanium Phosphate Nanospheres with Orderly Open Nanopores: A Highly Active Brønsted Acid Catalyst [J]. *Chem Commun*, 2010, **46**(10):1670-1672.

Synthesis, Crystal Structure and Catalytic Activity of a Dawson-type Tungstophosphate Decorated by Copper Complexes

ZHU Haotian, LI Xiaohui, BAI Jianping, LU Mingda, AN Yue*, YOU Wansheng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029, China)

Abstract An inorganic-organic hybrid compound $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{H}_2\text{O})][\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2\}_2(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{biim} = 2, 2'$ -biimidazole) (**1**) has been hydrothermally constructed by the reaction of $\text{Cu}(\text{II})$ - H_2biim complexes and Dawson-type tungstophosphate, and characterized by single-crystal X-ray diffraction, infrared spectroscopy (IR), X-ray powder diffraction (XRD), elemental analysis and electrochemical analysis. Structural analysis shows that the polyanion $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, as a bidentate ligand, coordinates with two Cu^{2+} ions to form a bi- $\text{Cu}(\text{II})$ -supporting heteropolyanion $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2\}_2(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})]^{2-}$, which is surrounded by an isolated $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ and eleven H_2O molecules. The presence of $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}/\text{OW}$ hydrogen bonds between H_2biim molecules and polyoxoanion or water molecules, in company with the synergistic effect of electrostatic interactions and π - π stack, leads to the formation of a crystal material with 3D framework further. Compound **1** displays good electrocatalytic activity toward the reduction of H_2O_2 and Na_2NO_2 . Meanwhile it is also a good acid-catalyst for the synthesis of cyclohexanone ethylene ketal and can be recycled.

Keywords copper complex; dawson structure; tungstophosphate; biimidazole; electrocatalytic activity; catalytic activity

Received 2014-08-06; Revised 2014-09-22; Accepted 2014-11-28

Supported by the National Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program (No. 201310165014), the Higher Education Research Program of Education Department of Liaoning Province of China (No. L2014421)

Corresponding author: AN Yue, professor; Tel: 0411-82156550; Fax: 0411-82158559; E-mail: anyue_11@163.com; Research interests: organic synthesis

Corresponding author: YOU Wansheng, professor; Tel: 0411-82159378; Fax: 0411-82158559; E-mail: wsyou@lnnu.edu.cn; Research interests: polyoxometalate chemistry