

无机-有机杂化钴钒酸盐 $\text{Co}_4(\text{vIM})_{14}[\text{V}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的合成、结构及 CEES 氧化催化性能

李季坤^{1,2} 吴仁涛¹ 巩家新¹ 胡长文²

(1. 泰山学院 化学化工学院, 山东 泰安 271000; 2. 北京理工大学 化学与化工学院, 北京 100081)

摘要 以 NH_4VO_3 为钒源, 1-乙烯基咪唑(vIM)为配体, 与 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在水热条件下反应合成了新型无机-有机杂化的钴钒酸盐 $\text{Co}_4(\text{vIM})_{14}[\text{V}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1), 利用 X-射线单晶衍射(SXRD)、X-射线粉末衍射(PXRD)、红外光谱(FT-IR)以及元素分析(EA)等表征了其结构. 我们进一步考察了化合物 1 在选择性氧化降解化学战剂芥子气类似物 2-氯乙基乙基硫醚(CEES)反应中的催化性能. 实验结果表明, 在优化条件下, 以 H_2O_2 为氧化剂, 化合物 1 对 CEES 的选择性氧化表现出良好的催化活性, 而化合物 1 作为非均相催化剂经 3 轮催化循环后活性及选择性都没有明显降低.

关键词 无机-有机杂化; 钴钒酸盐; 晶体结构; 硫醚催化氧化

中图分类号 O612

文献标识码 A

0 引言

功能性无机-有机杂化催化剂的设计和调控合成已经成为解决化学工艺中面临一些挑战的有效途径, 其中包括很多高附加值精细化学品的生产, 该类催化剂中的无机和有机单元之间的协同作用有助于提高其催化活性^[1]. 多金属氧酸盐(polyoxometalates, 缩写为 POMs)作为一类多核配合物, 具有可逆的接受电子和质子的能力, 簇结构、尺寸的可调变性以及高的化学稳定性等, 这些优异的物理化学特性拓宽了其在催化、材料、生物和能源等领域的应用范围^[2-5]. 钒酸盐(polyoxovanadates, 缩写为 POVs)作为 POMs 的一个重要分支, 多变的配位构型和多重的价态使其成为组装无机-有机杂化材料的优选无机构筑模块^[6].

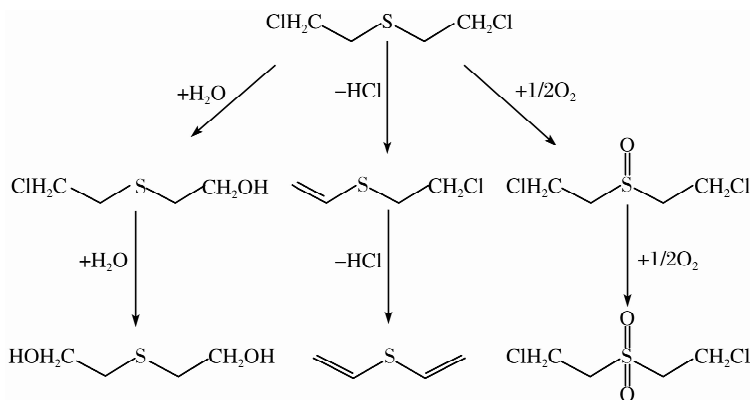


图 1 芥子气的三种降解方式

材料具有响应外部刺激的性能则会使其在许多领域中有很好的应用前景, 其中包括对生化威胁的检测和消除^[7-9]. 化学战剂是指在战争中用以杀伤对方有生力量、牵制和扰乱对方军事行动的有毒物质, 化学战剂不仅使用在战争中, 而且被恐怖组织利用, 这使得人民生命安全面临着巨大的威胁^[10,11]. 芥子气(HD, 2, 2-

收稿日期: 2018-12-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(21871026); 山东省自然科学基金项目(ZR2017LB002); 横向课题(2018HX207)资助

通讯作者: 李季坤, 男, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向: 多金属氧簇的合成及催化性能, E-mail: lij0212@163.com.

二氯二乙硫醚)是一种糜烂性化学战剂,不仅对人体皮肤、眼睛和呼吸道造成强烈刺激,还能破坏人体的DNA结构,使程序细胞死亡,增加癌症的患病风险^[12].因此开发适当的方法,使芥子气在温和条件下迅速、高效的降解受到人们的广泛关注.如图1所示,芥子气的降解方式较多,主要有水解、消除和部分氧化等.由于芥子气在水中的溶解性较差,而且反应中间产物会抑制水解的连续进行,所以水解降解途径的发展受到限制^[13].而消去反应的速率很慢,使得这种降解途径也很难得到实际的应用^[14].与水解和消除降解途径不同,部分氧化是目前最快捷、有效的降解方式.人们常把和芥子气组成与结构相近但毒性较低的硫醚类化合物作为其类似物进行模拟实验研究,最常用的芥子气类似物是2-氯乙基乙基硫醚(CEES),所得实验数据对芥子气的催化氧化降解具有重要的指导意义^[15].近年来,国际上对于芥子气氧化降解的研究取得了一定进展.美国埃默里大学的Hill课题组报道了以铁取代的多金属氧簇为催化剂、空气为氧化剂的条件下CEES的氧化降解反应,并推测反应混合物中存在的气态NO_x物种可能是催化剂的活性中心^[16].2014年,意大利的Bisio和Guidotti报道了一例含有5价钒的蒙皂石双功能催化剂,可在H₂O₂的作用下实现CEES的非均相催化氧化降解,但遗憾的是,在CEES达到全部氧化时,毒性较大的2-氯乙基乙基砷已经成为主要产物^[17].2015年,本课题组设计合成了铜-甲基咪唑杂化的POVs催化剂 α -[Cu(mIM)₄]V₂O₆,发现在H₂O₂存在下,其对硫醚氧化表现出优异的催化性能,转化率和相应亚砷的选择性最高分别达到98.7%和100%,表明过渡金属钒酸盐类化合物具有催化CEES选择性氧化的良好应用前景^[18].

为了丰富和发展无机-有机杂化POVs催化剂的调控合成策略,进一步探索催化剂结构与催化活性之间的构效关系,本文中我们通过调控反应条件,制备得到具有四核钒氧簇结构的无机-有机杂化钒钒酸盐Co₄(vIM)₁₄[V₄O₁₂]₂·6H₂O(1),研究了其在CEES选择性氧化过程中的催化性能.结果表明,在优化条件下,以H₂O₂为氧化剂,化合物1对CEES选择性氧化为亚砷的反应表现出良好的催化活性,作为非均相催化剂化合物1经3轮催化循环后催化活性和选择性没有明显降低.该研究为无机-有机杂化POVs催化剂在芥子气氧化降解中的实际应用提供了实验数据参考.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用试剂均从市场直接购买,且使用前未经进一步纯化.X-射线单晶衍射数据由德国Bruker APEX II CCD单晶衍射仪常温下收集,结构解析与精修使用SHELXS-2014和SHELXL-2014软件程序;C,H和N采用Perkin-Elmer 2400元素分析仪,Co,V元素分析采用JYULTIMA2分析仪测试;FT-IR通过KBr压片法在Nicolet 6700红外光谱仪上测定.反应产物通过气相色谱(GC-2014C,日本岛津)进行分析,条件:N₂为载气,色谱柱为Rtx-1701型毛细管柱,进样量为0.4 μL,氢离子火焰检测器(FID).

1.2 催化剂的合成

取NH₄VO₃(0.1405 g, 0.8 mmol)和CoCl₂·6H₂O(0.1904 g, 0.8 mmol)溶于10 mL去离子水中,再加入200 μL 1-乙基咪唑,混合液在常温下搅拌约1 h,然后置于有聚四氟乙烯内衬的反应釜中于120 °C下反应72 h,自然冷却到室温,得粉红色单晶.产率以V元素计算约为45%.化学式:C₇₀H₉₅N₂₈O₃₀Co₄V₈,元素分析理论值(%):C,34.29%,H,3.91%,N,16.00%,Co,9.61%,V,16.62%;实验值(%):C,34.02%,H,4.11%,N,15.82%,Co,9.54%,V,16.48%.

1.3 化合物1的晶体数据

C₇₀H₉₅N₂₈O₃₀Co₄V₈, M_r=2451.97.三斜晶系,空间群:P-1;a=12.76(3) Å,b=15.37(3) Å,c=16.00(3) Å;α=68.37(3),β=66.71(3),γ=73.74(3);V=2644(9) Å³;Z=1;ρ=1.540 g·cm⁻³;T=298(2) K;R₁=0.0874;wR₂=0.1651;GOF(F²)=0.820.详细晶体学数据请参阅剑桥晶体结构数据库CCDC 1887006.

1.4 CEES催化氧化降解

CEES(0.5 mmol),催化剂(0.034 mmol),内标为1,3-二氯苯(0.25 mmol),氧化剂为30% H₂O₂水溶

液(0.525 mmol),溶剂为乙腈(4 mL),催化反应利用华泰科思平行反应仪在 40 °C 下反应 4 h 完成.

2 结果与讨论

2.1 化合物 1 的晶体结构

如图 2 所示,SXRD 数据分析表明,化合物 $\text{Co}_4(\text{vIM})_{14}[\text{V}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1)的不对称结构单元 $[\text{Co}_{0.5}(\text{vIM})_2]_3[\text{Co}_{0.5}(\text{vIM})\text{H}_2\text{O}][\text{V}_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含有 2 个 Co^{II} 离子(晶体数据中 Co 原子占有率均为 0.5),1 个 $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ 阴离子簇和 7 个 vIM 配体. 化合物 1 中的 Co 原子都具有六配位的八面体几何构型,其中 Co1, Co3 和 Co4 的配位原子来自 2 个 $[\text{VO}_4]$ 四面体的 2 个 O 原子和来自 4 个 vIM 配体的 4 个 N 原子,而 Co2 的八面体配位几何构型则由 2 个 $[\text{VO}_4]$ 四面体的 2 个 O 原子和 2 个 vIM 配体的 2 个 N 原子以及 2 个配位的 H_2O 的 2 个 O 原子形成(图 3). 在 $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ 簇中,V1,V2,V3 和 V4 都具有扭曲的 $[\text{VO}_4]$ 四面体几何构型,其中 V1 的配位原子中 2 个端氧 O1 和 O3 分别与 Co1 和 Co2 配位,另外 2 个配原子来自于相邻 $[\text{VO}_4]$ 四面体的桥 O;而 V2 和 V3 有相同的配位模式,配原子都由 2 个桥 O(来自于相邻 $[\text{VO}_4]$ 四面体),1 个与 Co 配位的端 O 和 1 个未参与配位的端 O 组成;V4 的配原子则包括 2 个桥 O(来自于相邻 $[\text{VO}_4]$ 四面体)和 2 个未配位的端 O. 化合物 1 中 $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ 阴离子簇的 V-O, V=O 的键长以及 V-O-V 的键角与含四核钒氧簇 $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ 的典型无机-有机杂化钒酸盐化合物中相应的键长键角一致^[18].

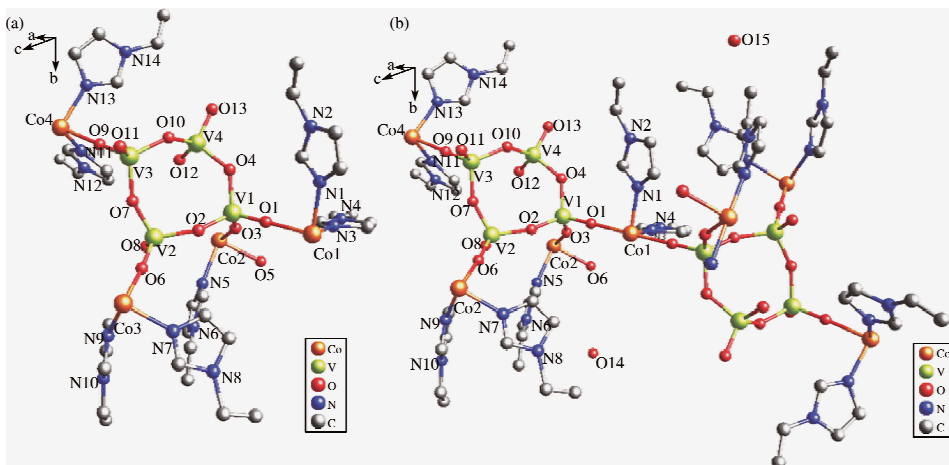


图 2 (a) 化合物 1 的不对称结构单元;(b) 化合物 1 的分子结构. 所有 H 原子都已省略,C 原子没有标号

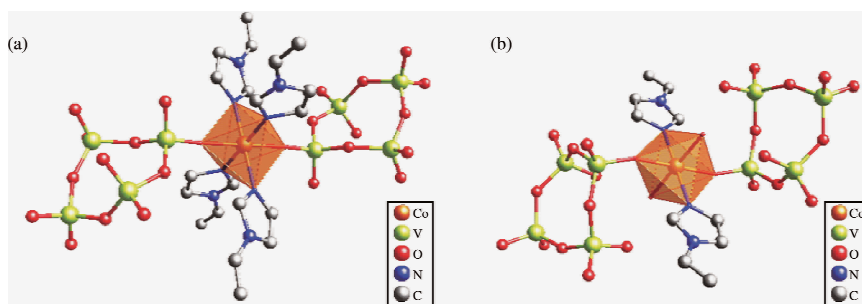


图 3 (a) Co1, Co3 和 Co4 原子的配位环境;(b) Co2 原子的配位环境

化合物 1 是一个具有 3D 超分子结构的无机-有机杂化钒酸盐,可以通过以下三步来描述该超分子结构的形成:首先,4 个相邻的 $[\text{VO}_4]$ 四面体通过共角的 O 原子相连得到 $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ 簇,而处于 $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ 簇对位由 V1 和 V3 形成的 2 个 $[\text{VO}_4]$ 四面体分别利用其中一个端 O(O1 和 O9)与 $[\text{Co}(\text{vIM})_4]^{2+}$ 配位沿 a 轴形成 1D 链状结构;然后,每个 $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ 簇中由 V2 形成的 $[\text{VO}_4]$ 四面体利用其中一个端 O 与 $[\text{Co}(\text{vIM})_4]^{2+}$ 配位将相邻的 1D 链连接成 2D 面状结构;最后,每个 $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ 簇中由 V1 形成的 $[\text{VO}_4]$ 四面体利用另一个端 O(O3)与 $[\text{Co}(\text{vIM})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 配位最终形成 3D 超分子结构(图 4).

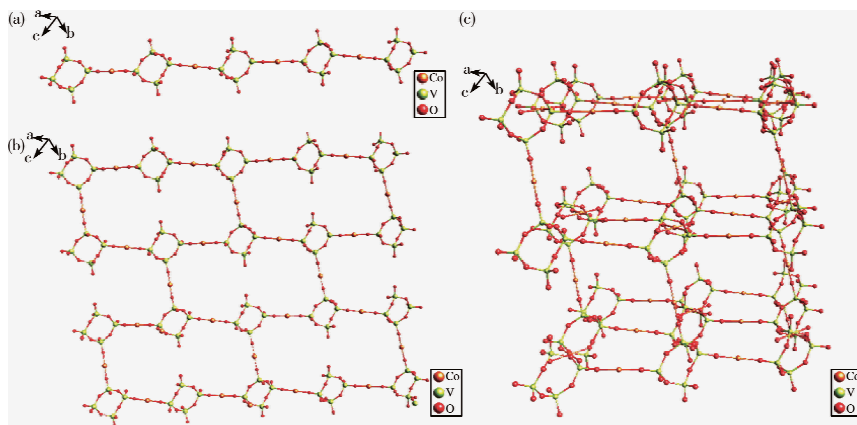


图4 化合物1的(a)1D链状结构;(b)2D面状结构;(c)3D超分子结构(所有C原子和H原子都已省略)

2.2 化合物1的红外光谱

如图5所示,化合物1的红外光谱特征振动吸收峰主要来自 ν IM配体和 $[V_4O_{12}]^{4-}$ 阴离子簇。 ν IM配体中的C=C键和C=N键伸缩振动主要出现在 $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, C=C-H的伸缩振动吸收峰则出现在 3120 cm^{-1} 。无机单元的振动吸收峰主要出现在 1000 cm^{-1} 以下,即 $961, 922, 882, 783, 644\text{ cm}^{-1}$ 等位置,包括V=O_t伸缩振动及V-O_b-V和V-O_b-Co的振动吸收峰(O_t为端氧,O_b为桥氧)^[19,20]。

2.3 化合物1的氧化催化性能

我们选择芥子气类似物2-氯乙基乙基硫醚(CEES)的氧化降解为模型反应来考察化合物1的催化性能(图6)。催化剂在使用前用2倍物质的量的30%的H₂O₂水溶液,在40℃下乙腈溶液中搅拌活化20 min,分离干燥备用^[21]。实验首先对催化剂和氧化剂用量,反应温度和反应时间等因素进行了优化,在最优化条件下CEES的转化率达到97.5%,相应氧化产物2-氯乙基乙基亚砷(CEESO)的选择性为88.5%,副产物为毒性较大的深度氧化产物2-氯乙基乙基砷(CEESO₂)。

我们进一步探讨了化合物1中各组分在CEES催化氧化反应中的作用,首先利用与化合物1有类似阴离子簇的 $[(VO)(eIM)_4]_2[V_4O_{12}]$ 作催化剂在均相体系中反应^[22],CEES的转化率高达99%以上,而CEESO的选择性很差,仅为63.5%。为了验证化合物1中钴的配合物部分在催化反应中的作用,我们选用CoCl₂·6H₂O和 ν IM(物质的量之比为2:7,与化合物1中的 $[Co_4(\nu IM)_{14}]^{8+}$ 有当量组分)混合物为催化剂时,CEES的转化率降为30.5%,选择性接近100%(表1)。以上验证实验表明,化合物1中的钴配合物阳离子单元和钒阴离子簇之间的协同作用,使化合物1成为CEES催化氧化反应中具有高活性和高选择性的非均相催化剂^[23]。

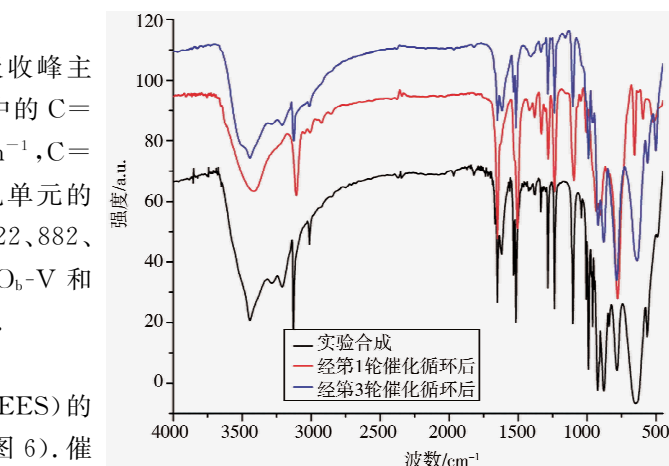


图5 实验合成与经1轮和3轮催化循环后化合物1的红外数据对比图

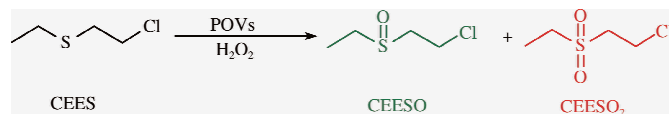


图6 CEES催化氧化反应方程式

表1 不同催化剂作用下甲基苯基硫醚转化为甲基苯基亚砷

催化剂	转化率(%)	选择性(%) ^b	反应体系
1	97.5	88.5	非均相
$[(VO)(eIM)_4]_2[V_4O_{12}]$	>99	63.5	均相
CoCl ₂ ·6H ₂ O+ ν IM (摩尔比=2:7) ^c	30.5	100	均相

注:CEES(0.5mmol,1 equiv),催化剂(0.034mmol,6.8 mol%),H₂O₂(0.525mmol,1.05 equiv),

乙腈(4mL),40℃,4 h. b 亚砷的选择性. 副产物砷通过GC-MS测定. c Co的含量等价于化合物1.

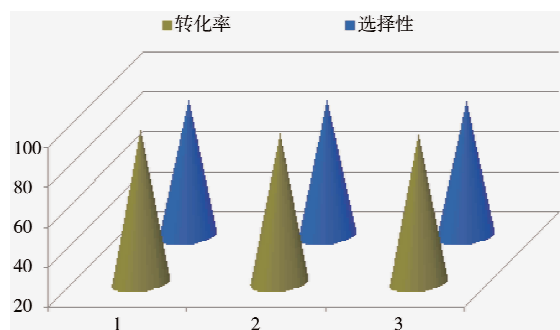
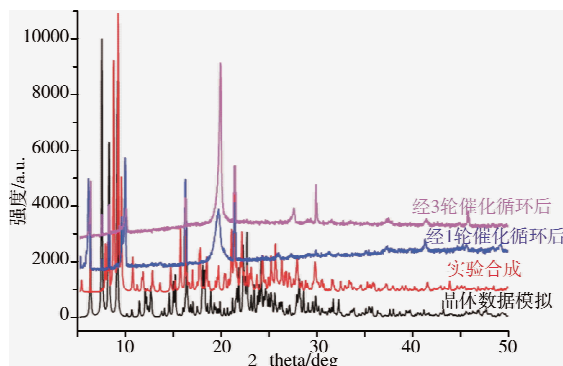


图 7 化合物 1 的催化循环实验

图 8 实验合成与经 1 轮催和 3 轮催化循环后
化合物 1 的 PXRD 数据对比图

非均相体系的最大优势是催化剂的循环利用,因此我们进一步考察了化合物 1 在 CEES 催化氧化循环反应中的反应活性和稳定性.每一轮催化循环完成后,利用离心过滤的简便方法使催化剂与反应体系分离,然后用乙腈洗涤干燥用于下一轮催化循环.化合物 1 在经 3 轮催化循环后,CEES 的转化率依然能达到 95.2%,相应 CEESO 的选择性为 87.8%(图 7),表明化合物 1 的催化活性和选择性没有出现明显下降.催化循环后化合物 1 的红外光谱数据表明其结构没有太大的改变,说明作为非均相催化剂,化合物 1 在该催化氧化体系中是比较稳定的(图 5).而对 3 轮催化循环反应后的催化剂进行了 PXRD 数据表征,与新合成的催化剂比较没有很明显的变化(图 8),进一步验证了化合物 1 在反应体系中的稳定性.

3 结论

本实验以 NH_4VO_3 为钒源,在三乙胺存在下制备了无机-有机杂化的钴钒酸盐化合物 $\text{Co}_4(\text{vIM})_{14}[\text{V}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1),利用 SXRD、FT-IR 以及 EA 等对其结构进行了表征,进一步考察了其 CEES 选择性氧化反应的催化性能.结果表明,在以 H_2O_2 为氧化剂的条件下,化合物 1 中的钒酸盐多阴离子簇和钴配合物阳离子之间的协同作用,使其成为具有高活性和高选择性的非均相催化剂.重要的是,化合物 1 经 3 轮催化循环后,反应活性和选择性没有明显的降低,有较好的实际应用前景.后续工作中,我们将进一步探索该类催化剂在其它模型反应中的应用.

参 考 文 献

- [1] Meek S T, Grathouse J A, Allendorf M D. Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials[J]. *Adv Mater*, 2011, 23: 249-267.
- [2] Mizuno N, Misono M. Heterogeneous catalysis[J]. *Chem Rev*, 1998, 98: 199-217.
- [3] 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[J]. *Coord Chem Rev*, 2019, 378: 395-414.
- [4] Bijelic A, Rompel A. The use of polyoxometalates in protein crystallography—An attempt to widen a well-known bottleneck[J]. *Coord Chem Rev*, 2015, 299: 22-38.
- [5] Ji Y, Huang L, Hu J, et al. Polyoxometalate-functionalized nanocarbon materials for energy conversion, energy storage, and sensor systems[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 776-789.
- [6] de Luis R F, Orive J, Larrea E S, et al. Hybrid vanadates constructed from extended metal-organic arrays: crystal architectures and properties[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16: 10332-10366.
- [7] Stuart M A C, Huck W T S, Genzer J, et al. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials[J]. *Nat Mater*, 2010, 9: 101-113.
- [8] Zhuang J, Gordon M R, Ventura J, et al. Multi-stimuli responsive macromolecules and their assemblies[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 7421-7435.
- [9] Bromberg L, Creasy W R, McGarvey D J, et al. Nucleophilic polymers and gels in hydrolytic degradation of chemical warfare agents[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 22001-22011.
- [10] Yang Y C, Baker J A, Ward J R. Decontamination of chemical warfare agents[J]. *Chem Rev*, 1992, 92: 1729-1743.
- [11] Smith B M. Catalytic methods for the destruction of chemical warfare agents under ambient conditions[J]. *Chem Rev*, 2008, 37: 470-478.

- [12] Liu S Y, Moon S Y, Hupp J T, et al. Dual-function metal-organic framework as a versatile catalyst for detoxifying chemical warfare agent simulants[J]. *ACS Nano*, 2015, 9:12358-12364.
- [13] Bae Y Y, Winemiller M D. Mechanistic insights into the hydrolysis of 2-chloroethyl ethyl sulfide, the expanded roles of sulfonium salts[J]. *J Org Chem*, 2013, 78:6457-6470.
- [14] Singh B, Mahato T H, Srivastava A K, et al. Significance of porous structure on degradation of 2,2'-dichloro diethyl sulphide and 2-chloroethyl ethyl sulphide on the surface of vanadium oxide nanostructure[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 190:1053-1057.
- [15] Livingston S R, Landry C C. Oxidation of a mustard gas analogue using an aldehyde/O₂ system catalyzed by V-doped mesoporous silica[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130:13214-13215.
- [16] Okun N M, Tarr J C, Hilleshiem D A, et al. Highly reactive catalysts for aerobic thioether oxidation: the Fe-substituted polyoxometalate/hydrogen dinitrate system[J]. *J Mole Catal A: Chem*, 2006, 246:11-17.
- [17] Carniato F, Bisio C, Psaro R, et al. Niobium(V) saponite clay for the catalytic oxidative abatement of chemical warfare agents[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53:10095-10098.
- [18] Li J K, Huang X Q, Yang S, et al. Controllable synthesis, characterization, and catalytic properties of three inorganic-organic hybrid copper vanadates in the highly selective oxidation of sulfides and alcohols[J]. *Cryst Growth Des*, 2015, 15:1907-1914.
- [19] Larrea E S, Mesa J L, Pizarro J L, et al. M(C₆H₁₆N₃)₂(VO₃)₄ as heterogeneous catalysts. Study of three new hybrid vanadates of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) with 1-(2-aminoethyl)piperazonium[J]. *Dalton Trans*, 2011, 40:12609-12698.
- [20] Niu Y H, Yang S, Li J K, et al. Design and synthesis of hybrid solids based on the tetravanadate core toward improved catalytic properties[J]. *Chin Chem Lett*, 2016, 27:649-654.
- [21] Li J K, Dong J, Wei C P, et al. Controllable synthesis of lindqvist alkoxy polyoxovanadate clusters as heterogeneous catalysts for sulfoxidation of sulfides[J]. *Inorg Chem*, 2017, 56:5748-5756.
- [22] Chen B K, Huang X Q, Wang B, et al. Three new imidazole-functionalized hexanuclear oxidovanadium clusters with exceptional catalytic oxidation properties for alcohols[J]. *Chem Eur J*, 2013, 19:4408-4413.
- [23] 李季坤, 魏传平, 胡长文. 无机-有机杂化铜钒酸盐 Cu₂(eIM)₆[V₄O₁₂] 的合成及其硫醚氧化催化性能[J]. *科学通报*, 2018, 63: 3342-3349.

Synthesis and Catalytic Property of Inorganic-Organic Hybrid Cobalt Vanadate Co₄(vIM)₁₄[V₄O₁₂]₂ · 6H₂O in Oxidation of CEES

LI Ji-kun¹ WU Ren-tao¹ GONG Jia-xin¹ HU Chang-wen²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Taishan University, Tai'an 271021, China; 2. Key Laboratory of Cluster Science of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract A new inorganic-organic hybrid cobalt vanadate Co₄(vIM)₁₄[V₄O₁₂]₂ · 6H₂O (1) was synthesized using NH₄VO₃ as vanadium source and 1-vinylimidazole (1-vIM) as ligand to react with CoCl₂ · 6H₂O under hydrothermal conditions. The structure of 1 was further characterized by single-crystal X-ray diffraction (SXR), powder X-ray diffraction (PXRD) analyses, FT-IR spectroscopy and element analyses (EA), etc. We also selected the oxidative degradation of a mustard gas analogue 2-chloroethyl ethyl sulfide (CEES) to evaluate the catalytic activities of compound 1. The experimental results showed that compound 1 exhibited good catalytic activity for selective oxidation of CEES using H₂O₂ as oxidant under optimized conditions. As a heterogeneous catalyst, 1 can be used at least 3 times without losing its activity.

Key words inorganic-organic hybrid; cobalt vanadate; crystal structure; catalytic oxidation of sulfide