

多酸基配合物 $\text{Cu}(\text{bip})_2(\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ 的合成、 结构及表征

肖 格 黄译娇 马凤娟 吴莹莹 赵晓伟 李亚敏 庞靖宇

(河南大学 化学化工学院、河南省多酸重点实验室,河南 开封 475004)

摘 要 采用水热法成功合成出一例由氮杂环配体构筑的多酸基配位聚合物 $\text{Cu}(\text{bip})_2(\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$, 并通过元素分析、X-射线单晶衍射、红外光谱、X-射线粉末衍射以及热重分析对其进行表征. 根据结构分析, 该化合物属于三斜晶系, 空间群为 $P-1$, 晶胞参数为 $a = 10.0046(7) \text{ \AA}$, $b = 11.7982(8) \text{ \AA}$, $c = 12.0116(8) \text{ \AA}$, $V = 1242.98(15) \text{ \AA}^3$, 金属 Cu^+ 离子与两个 bip 配体结合成独立的单核单元, 并通过 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用构成一维链状结构, 多酸 $\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^-$ 离子穿插在一维链之间. 电化学工作站分析结果表明, 该配合物对 NaNO_2 的还原表现出良好的电催化活性.

关键词 Keggin 型多酸; 2,6-二(1-咪唑基)吡啶; 电化学

中图分类号 O653

文献标识码 A

0 引言

近年来, 由于具有规则孔道和独特多样拓扑类型, 配位化合物在气体的吸附^[1,2]、催化^[3,4]、电化学^[5,6] 和光学器件^[7,8] 等领域具有广泛的应用前景. 多酸具有尺寸的可调性、显著的酸性、氧化还原性以及良好的亲核性, 可以和具有均匀可调的孔道结构、在各方面有着突出前景的配位化合物结合, 去构建多酸基配位化合物晶体材料^[9]. 氮杂环化合物作为晶体合成中一类重要有机配位体, 常常作为配位原子提供电子, 可以与过渡金属配位形成牢固的晶体骨架即稳定的配合物. 其中 2,6-二(1-咪唑基)吡啶配体, 两端刚性的咪唑基与中间刚性的吡啶基均可以与金属进行配位, 另外咪唑基与吡啶基之间的 C-C 单键能够旋转, 故可同金属离子形成多种多样的配位模式及结构类型, 因而受到化学家的关注^[10]. 然而, 根据调研该配体在多酸体系中目前还未见报道.

本文中基于 $\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$, CuCl_2 , 2,6-二(1-咪唑基)吡啶 (bip) 进行合成, 对其进行结构方面的调控, 合成了 1 例配位化合物 $\text{Cu}(\text{bip})_2(\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ (CCDC 号为: 1889590), 并利用 X-射线单晶衍射、红外光谱、热重分析、电化学工作站对其结构和性能进行研究. 研究表明, 该化合物对 NaNO_2 的还原, 具有一定的电催化活性. NaNO_2 作为一种强氧化剂, 人体一次性摄入过量会引起 NaNO_2 中毒, 甚至死亡. 另外, NaNO_2 与人体中的磷脂、氨基酸反应生成的亚硝酸胺具有较强的致癌作用. 因此, 该化合物可以作为一种潜在的电催化材料.

1 实验试剂与仪器

1.1 实验试剂

所有试剂使用前均未进行任何处理, 是直接购买来的. 2,6-二(1-咪唑基)吡啶 (bip); 济南恒化科技有限公司; $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$: 阿拉丁试剂; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 麦克林试剂.

1.2 实验仪器

红外光谱采用 KBr 压片法在 VERTEX-70 FT-IR 红外光谱仪上测得, 其测试区间为 $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. 元

收稿日期: 2018-12-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (UI504209); 河南省高校青年骨干教师项目 (2016GGJS-023) 资助

通信作者: 李亚敏, 女, 汉族, 博士, 教授, 研究方向: 材料的结构和性能, E-mail: liyamin@henu.edu.cn.

素分析是采用 Vario EL III Etro 元素分析仪测试而得. 热失重分析是以 N_2 作为流氛, 用 NETZSCH STA449F5 热分析系统测得, 其升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度范围为 $35\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. X-射线粉末衍射仪 (PXRD) 相关数据是采用 Bruker D8 Advance 衍射仪并通过 $\text{CuK}\alpha$ 射线测试而得, 其测试区间为 $2\theta = 5\text{--}50^\circ$. 电化学分析使用的是 RST5200F 电化学工作站.

1.3 化合物 $\text{Cu}(\text{bip})_2(\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ 的合成

将 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol , 0.085 g), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0.1 mmol , 0.042 g) 以及 bip (0.05 mmol , 0.091 g) 三种试剂混合后加入 6 mL 蒸馏水, 同时置于 25 mL 的聚四氟乙烯反应釜中, 搅拌直至试剂混合均匀 (大约 40 min) 并在搅拌过程中利用 HCl 溶液将 pH 值调至 $1\text{--}3$ 之间, 升温至 $180\text{ }^\circ\text{C}$, 并保持此温度加热 96 h . 待冷却到室温后, 将溶液过滤洗涤并待其自然干燥, 最终制得深黄色块状晶体共计 0.088 g , 产率为 76.19% (由 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 含量计算). 化学式: $\text{CuPMo}_{12}\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_{10}\text{O}_{40}$; 元素分析: 实验值: $\text{C } 5.97, \text{H } 0.93, \text{N } 11.47$; 理论值: $\text{C } 6.06, \text{H } 0.87, \text{N } 11.44$. 红外光谱 (KBr 压片法, cm^{-1}): $807(\text{s}), 880(\text{s}), 977(\text{s}), 1079(\text{s}), 1313(\text{w}), 1372(\text{w}), 1432(\text{w}), 1618(\text{w}), 3065(\text{w}), 3110(\text{w}), 3468(\text{w})$.

1.4 晶体结构测定

该化合物的晶体学数据是在 $296(2)\text{ K}$ 温度下, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$), 通过 Bruker Apex-II CCD 衍射仪收集而得, 并采用经验法对相关数据进行还原以及吸收校正. 晶体结构的解析运用 SHELXS-2014^[11] 程序直接确定, 再通过 SHELXL-2014^[12] 程序用全矩阵最小二乘法对其精修. 其中除氢原子以外的所有原子的坐标均通过各向异性确定, 配体上的氢原子是由理论计算而确定, 并利用刚性模型进行进一步精修. 晶体学数据见表 1.

表 1 化合物 $\text{Cu}(\text{bip})_2(\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ 的晶体学数据

关键项	取值	关键项	取值
Empirical formula	$\text{CuPMo}_{12}\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_{10}\text{O}_{40}$	T (K)	296(2)
Formula weight	2310.27	D_c (g cm^{-3})	3.086
Crystal system	Triclinic	μ (mm^{-1})	3.488
Space group	$P-1$	$F(000)$	1090
a (\AA)	10.0046(7)	θ limits	1.774–24.996
b (\AA)	11.7982(8)	R_{int}	0.0218
c (\AA)	12.0116(8)	Ref. collected	4323
α ($^\circ$)	90.27(10)	Ref. unique	3480
β ($^\circ$)	105.56(10)	R index [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0414,$ $\omega R_2 = 0.1154$
γ ($^\circ$)	113.45(10)	R (all data)	$R_1 = 0.0566,$ $\omega R_2 = 0.1411$
V (\AA^3)	1242.98(15)	GOOF	1.076
Z	1	$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	0.99/–1.33

注: $R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$, $\omega R = \{\sum\omega[(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum\omega[(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a\beta)^2 + bP]$,

$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; $a = 0.0863, b = 0.0000$.

表 2 氢键数据

D–H...A	$d(\text{D–H})/\text{\AA}$	$d(\text{H–A})/\text{\AA}$	$d(\text{D...A})/\text{\AA}$	$\angle\text{D–H...A}/(^\circ)$
C2–H2A...O11 #1	0.93	2.37	3.260(14)	160.7
C4–H4A...O3	0.93	2.32	3.120(11)	143.6
C5–H5A...O2 #2	0.93	2.47	3.175(12)	132.4
C6–H6A...O17 #3	0.93	2.40	3.292(13)	161.3
C10–H10A...O5 #4	0.93	2.46	3.040(12)	120.5
C11–H11A...O15 #5	0.93	2.54	3.115(15)	120.5

注: 对称代码: (#1) $-x-1, -y, -z$; (#2) $-x+1, -y+1, -z$; (#3) $x-1, y+1, z+1$; (#4) $-x, -y+1, -z$; (#5) $x, y+1, z$.

2 结果与讨论

2.1 化合物 $\text{Cu}(\text{bip})_2(\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ 晶体结构描述

X-射线单晶衍射表明化合物 $\text{Cu}(\text{bip})_2(\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ 属于三斜晶系,空间群为 $P-1$. 每一个不对称单元均由一个晶体学独立的金属 Cu 原子,一个 bip 配体以及二分之一的孤立 $\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 离子构成. 通过价键计算^[13,14] 公式 $s = \exp[(r_0 - r)/B]$ 推出 Cu 为 +1 价. 如图 1, 金属 Cu^+ 与两个 bip 配体的两个氮原子配位, 形成双配位单核单元 $[\text{Cu}(\text{bip})_2]$. 其中, Cu-N 键长为 $1.8511(1) \text{ \AA}$, N-Cu-N 键角为 $180.00(16)^\circ$, 呈现完美的直线型键角. 配体中各芳香环几乎处于同一平面(吡啶环与相邻左右咪唑环之间的夹角分别为 $7.725(757)^\circ$ 和 $10.582(683)^\circ$). $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 阴离子为 α -keggin 型杂多酸. 每个 $[\text{Cu}(\text{bip})_2]$ 单元中的一个咪唑环与相邻的 $[\text{Cu}(\text{bip})_2]$ 单元中的吡啶环之间的距离为 3.722 \AA , 如图 2, 而通常平行的芳香环之间的面间距一般在 $(3.6 \pm 0.4) \text{ \AA}$ 时 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用被认为是有效的^[15], 故可判定 $[\text{Cu}(\text{bip})_2]$ 单元之间通过 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用构成一维链. 游离的 $\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 和一维链形成氢键相互作用, 其中配体 bip 上的 C 原子作为氢键供体, 杂多酸 $\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 上的 O 原子作为氢键受体, 形成 C-H \cdots O 型氢键(见表 2), 最终一维链拓展为三维结构, 如图 3.

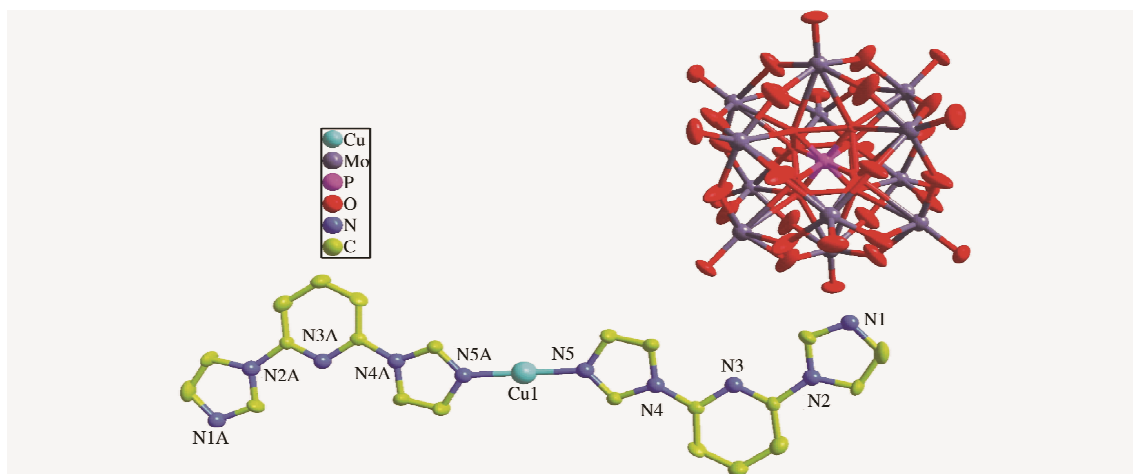


图 1 化合物 $\text{Cu}(\text{bip})_2(\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ 中 Cu^+ 的配位图(对称代码 A: $-1-x, 1-y, 1-z$)

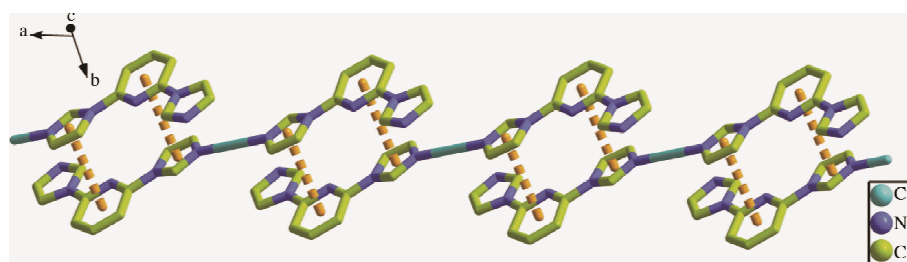


图 2 $[\text{Cu}(\text{bip})_2]$ 单元之间通过 $\pi \cdots \pi$ 弱作用形成 1D 链结构

2.2 IR 光谱

在显微镜下挑取已制得并且通过超声方法去除表面杂质的晶体, 将晶体与 KBr 以 1:100 的比例混合, 置于研钵中进行研磨直至呈粉末状, 取适量粉末于压膜内, 放于压力机中压制透明薄片, 最后将薄片放置于红外仪中进行红外测定. 如图 4 所示, 在该化合物中, 位于 786 cm^{-1} 、 884 cm^{-1} 、 964 cm^{-1} 和 1062 cm^{-1} 处的峰分别归属为 Mo-O_c、Mo-O_b、Mo-O_d 和 P-O_a 不对称伸缩振动吸收峰, 以上数据证明了该配合物中是有多酸阴离子存在的. 此外, 位于 $1430\text{-}1660 \text{ cm}^{-1}$ 范围中的吸收峰主要是由于 C=C/C=N 双键的伸缩振动, 因此证明了配合物中配体的存在.

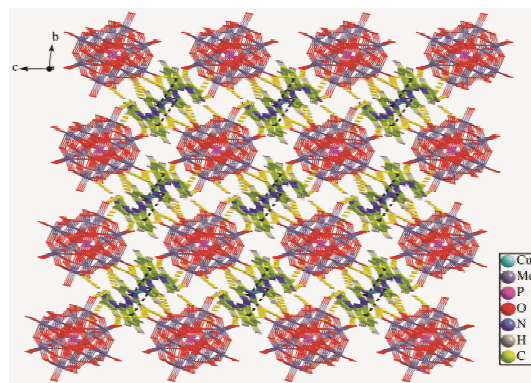


图 3 标题化合物的堆积结构(黄色键为氢键, 黑色为 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用)

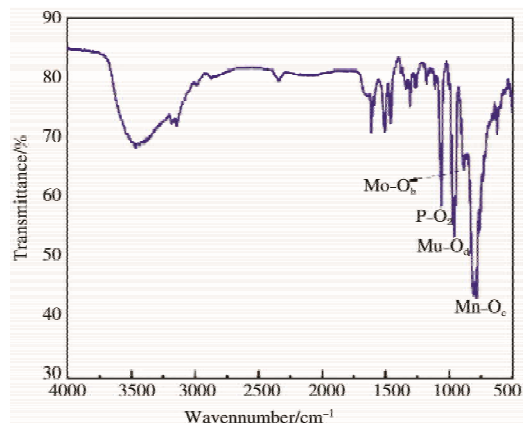


图4 标题化合物的红外光谱图

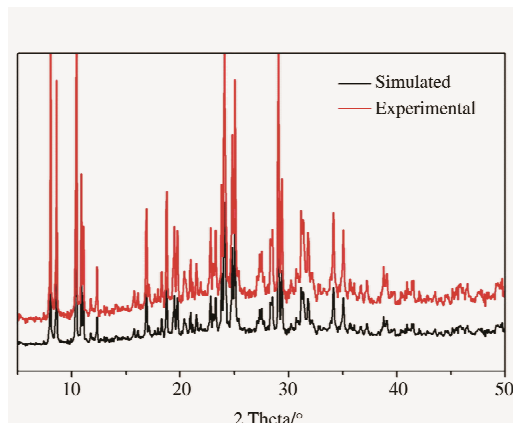


图5 标题化合物的PXRD图谱

2.3 X-射线粉末衍射

该化合物的X-射线粉末衍射试分析在 $2\theta = 5-50^\circ$ 的范围内测试,测得结果如图5所示,由图可知,实验测得的PXRD峰位吻合于单晶结构测定数据中理论峰的位置,这表明本实验所制得的晶体纯度较高.由于在测试前对粉末样品进行了制样以及测试过程中取向的不同造成了峰强度略有不同.

2.4 热性质分析

为了研究该配合物的热稳定性,对该配位化合物进行了热失重分析.如图6所示,当温度升至 300°C 左右时,该化合物开始逐渐缓慢分解,到 352°C 时便迅速失重,此时骨架开始坍塌,并且表现出了两步失重.在 $300-1150^\circ\text{C}$ 范围内失重率达到 42.9% ,配体(bip)分解,最后残渣质量为 57.1% .

2.5 电化学性质

之后我们还对该化合物进行了电化学分析.取玻碳电极,放在经二次蒸馏水湿润的 Al_2O_3 的抛光布上抛光,然后用二次蒸馏水冲洗干净,依次放在硝酸溶液(体积比1:1)、乙醇溶液、二次蒸馏水中超声洗涤.之后将洗涤过的电极插入 0.005 mol/L 铁氰化钾溶液+ 0.1 mol/L KCl溶液中于 $-0.2-0.6\text{ V}$ 的电位范围内,以 0.05 mV/s 的扫描得到循环伏安曲线.将 $10\ \mu\text{L}$ 制备好的样品滴于预处理过的电极正中间,放入烘箱中烘干备用.然后制备电解质溶液,将 0.5 mol 硫酸钠溶于硫酸溶液定容配制成 0.01 mol/L 所需体积的电解质溶液,开始测定.将修饰电极插入电解质溶液中以 0.05 mV/s 速率扫描8段以稳定电极,然后

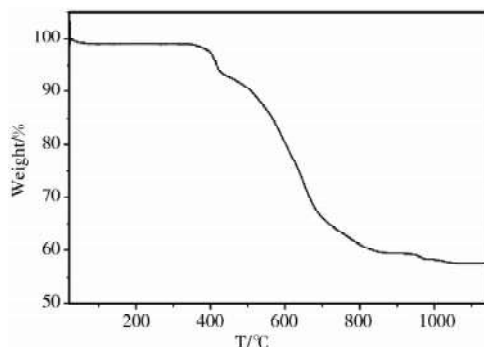


图6 标题化合物的TGA图谱

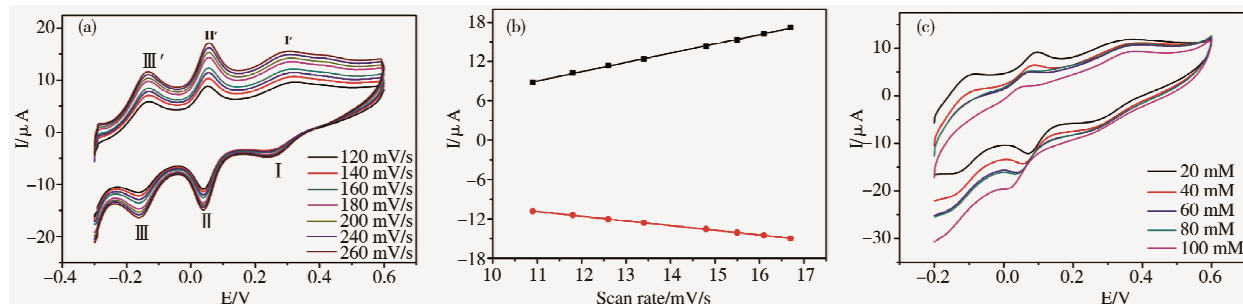


图7 (a) $0.01\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ mol L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 电解质溶液中的CV曲线;(b) 峰电流与扫描速率平方根线性关系;(c) 分别在含有20,40,60,80和100 mM的 NaNO_2 的 $0.01\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ mol L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 电解质溶液中的CV曲线,扫描速率 200 mV/s

找到最佳速率.工作电极为化合物 $\text{Cu}(\text{bip})_2(\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ 修饰的玻碳电极,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极则为铂丝.结果如图7(a)所示,三对可逆的氧化还原峰出现在 $-0.2-0.6\text{ V}$ 的扫描范围内,这主要是源于 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的氧化还原,其对应的半波电位 $E_{1/2} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$ 分别位于 46 mV 、 148 mV 和 281 mV .随着扫描速率的增加,阴极峰电位逐渐朝着负方向移动,而阳极峰电位逐渐朝正方向移动,同时阴极和阳极峰电流与扫描速率的平方根呈线性关系,这说明该氧化-还原过程属于表面控制过程(如图7(b)).从图7(c)可知,在 NaNO_2 的电催化分析结果中,在 200 mV/s 的扫描速率时,随着 NaNO_2 浓度的增加,氧化峰的峰电流逐步减小,还原峰的峰电流下降迅速,由此得出该化合物的三个还原产物对 NaNO_2 均具有一定的电催化活性,其中第三个还原产物的催化活性最高.

3 结论

本实验中,通过不断完善反应体系的 pH、温度、反应时间以及反应物的配比等因素,采用水热法,使用 Keggin 型钼多酸作为无机构筑板块,2,6-二(1-咪唑基)吡啶 (bip) 作为有机配体,并选用 Cu^{2+} 进行反应,最终得到单核化合物 $\text{Cu}(\text{bip})_2(\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ 。其中金属离子与配体形成单核单元,并通过氢键和 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用将单核单元与多酸离子构成三维结构。除此之外,该化合物还对 NaNO_2 的还原具有很好的电催化活性。

参 考 文 献

- [1] Hu Zhen, Lu Fei, Liu Yingying, et al. Construction of anti-ultraviolet "shielding clothes" on poly(p-phenylene benzobisoxazole) fibers: metal organic framework-mediated absorption strategy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(49): 43262-43274.
- [2] Wang Zheng, Wannapaiboon Suttipong, Rodewald Katia, et al. Directing the hetero-growth of lattice-mismatched surface-mounted metal-organic frameworks by functionalizing the interface[J]. Materials Chem, 2018, 6(43): 21295-21303.
- [3] 孟晓宇, 栾庆洁, 刘丽君. 咪唑类酸性离子液体修饰磷钨酸盐催化剂在酯化反应中的应用[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2017, 30(4): 27-32.
- [4] Zhu Li, Liu Xiao-qin, Jiang Hai-long, et al. Metal-organic frameworks for heterogeneous basic catalysis[J]. Chem Rev, 2017, 117(12): 8129-8176.
- [5] Qin Jun-sheng, Du Dong-ying, Guan Wei, et al. Ultrastable polymolybdate-based metal-organic frameworks as highly active electrocatalysts for hydrogen generation from water[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137: 7169-7177.
- [6] Zhu Bingjun, Zou Ruqiang, Xu Qiang. Metal-organic framework based catalysts for hydrogen evolution[J]. Adv Energy Mater, 2018, 20: 1801193.
- [7] Cui Yuanjing, Li Bin, He Huajun. Metal-organic frameworks as platforms for functional materials[J]. Accounts of Chem Rev, 2016, 49(3): 483-493.
- [8] Ranft Annekathrin, Nickiel Felicitas, Pavlichenko Ida, et al. Tandem MOF-based photonic crystals for enhanced analyte-specific optical detection[J]. Chem of Materials 2015, 27(6): 1961-1970.
- [9] Kong X J, Ren Y P, Long L S, et al. Construction of polyoxometalates-based coordination polymers through direct incorporation between polyoxometalates and the voids in a 2D network[J]. Inorg Chem, 2006, 45(26): 10702-10711.
- [10] Peris E, Loch J A, Mata J, et al. A Pd complex of a tridentate pincer CNC bis-carbene ligand as a robust homogenous Heck catalyst [J]. Chem Commun, 2001; 58: 201-202.
- [11] Sheldrick G M. SHELXL-2014/7: program for the solution of crystal structures[J]. Acta Cryst, 2015, C71: 3-8.
- [12] Sheldrick G M. A short history of SHELX[J]. Acta Cryst, 2008, A64: 112-122.
- [13] Thorp H H. Bond valence sum analysis of metal-ligand bond lengths in metalloenzymes and model complexes [J]. Inorg Chem, 1992, 31: 1585-1588.
- [14] Holden Thorp H. Bond valence sum analysis of metal-ligand bond lengths in metalloenzymes and model complexes[J]. Inorg Chem, 1992, 31: 1585-1588.
- [15] 吴宇宙, 王安心. 芳环超分子体系中的 $\pi\cdots\pi$ 作用[J]. 有机化学, 2008, 28(6): 977-1011.

Synthesis, Structure and Characterization of One Polyoxometalate-Based Coordination Compound $\text{Cu}(\text{bip})_2(\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$

XIAO Ge HUANG Yi-jiao MA Feng-juan WU Ying-ying
ZHAO Xiao-wei LI Ya-min PANG Jing-yu

(Henan Key Laboratory of Polyoxometalate, School of Chemical and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract A new polyoxometalate-based coordination compound $\text{Cu}(\text{bip})_2(\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ (bip = 2, 6-bis(1H-imidazol-1-yl)pyridine) made up of N-heterocyclic ligands, has been synthesized by hydrothermal methods and characterized by elemental analysis, X-ray single crystal diffraction, IR spectrum, X-ray powder diffraction and thermogravimetric analysis. According to the structural analyses, the compound crystallizes in the triclinic $P\bar{1}$ space group with the cell parameters: $a = 10.0046(7) \text{ \AA}$, $b = 11.7982(8) \text{ \AA}$, $c = 12.0116(8) \text{ \AA}$, $V = 1242.98(15) \text{ \AA}^3$. The metal ion exhibits two-coordinated mononuclear unit by two bip ligands and further extends to a 1D chain by $\pi\cdots\pi$ stacking interaction. $\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ interpenetrated between each 1D chain. It exhibits good catalytic activity for NaNO_2 that by using an electrochemical workstation.

Key words Keggin polyoxometalate; 2,6-bis(1H-imidazol-1-yl)pyridine; electrochemistry