

含磷钼酸及 2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸配体的铜配位聚合物的合成、晶体结构与电化学性质

王志花¹ 王鑫鹏¹ 赵胜能¹ 王 琴¹ 孟祥高² 靳素荣^{*,1}

(¹ 武汉理工大学理学院化学系, 武汉 430070)

(² 华中师范大学化学学院, 武汉 430072)

摘要: 在水热条件下合成了一个新的化合物 $[\{Cu_4(PMo_{12}O_{40})(H_2O)_5(H_2bpdC)(HbpdC)(bpdC)_2\} \cdot 6H_2O]_n$ ($H_2bpdC=2,2'$ -联吡啶-3,3'-二羧酸), 并用元素分析、IR、TG 和 X-射线衍射等手段进行了表征。结果表明本化合物的晶体结构中, 最小不对称单元包含 1 个 $[Cu_4(H_2O)_5(H_2bpdC)(HbpdC)(bpdC)_2]^{3+}$ 阳离子, 1 个 $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 阴离子和 6 个结晶水分子。Cu(II) 与相邻 $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 的桥氧原子配位, 形成一维链状结构。电化学研究表明, 化合物存在三步氧化还原过程。

关键词: 多金属氧酸盐; 铜配位聚合物; 水热合成; 晶体结构

中图分类号: O614.121 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)09-1877-05

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.271

Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Property of a Copper Coordination Polymer Containing Molybdophosphate and 2,2'-Bipyridine-3,3'-dicarboxylic Acid Ligands

WANG Zhi-Hua¹ WANG Xin-Peng¹ ZHAO Sheng-Neng¹ WANG Qin¹ MENG Xiang-Gao² JIN Su-Rong^{*,1}

(¹ School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(² College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430072, China)

Abstract: A complex $[\{Cu_4(PMo_{12}O_{40})(H_2O)_5(H_2bpdC)(HbpdC)(bpdC)_2\} \cdot 6H_2O]_n$ was synthesized under hydrothermal condition using $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, H_2bpdC , $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ as raw materials and characterized by elemental analysis, IR, TG and single-crystal X-ray diffraction. The title compound consists of polyoxoanion $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, cations $[Cu_4(H_2O)_5(H_2bpdC)(HbpdC)(bpdC)_2]^{3+}$ and lattice water molecules. The structure refinement indicates that the title compound forms a one-dimensional chain from the polyanions and $[Cu_4(H_2O)_5(H_2bpdC)(HbpdC)(bpdC)_2]^{3+}$ through O bridge. The cyclic voltammogram indicates that three couples redox waves are observed on the compound modified carbon paste electrode. CCDC: 748899.

Key words: polyoxometalate; copper coordination polymer; hydrothermal synthesis; crystal structure

0 引言

多金属氧酸盐(POMs)是一类重要的无机功能化合物, 由于其组成和结构的多样性在催化、光、电、磁材料和医药等领域有重要应用。在这一领域一个引人注意的研究就是多金属氧酸盐修饰或桥联有机配

体或金属有机化合物合成基于多金属氧酸盐的杂化材料^[1-5]。这类杂化材料兼备了多金属氧酸盐和有机或有机金属的优点, 如结构的多样性与独特的框架结构和特异的物理化学性质。目前, 大量基于多金属氧酸盐的杂化材料已成功合成, 如 $[Dy(HL)(L)_{1.5}(H_2O)_3][PMo_{11}VO_{40}] \cdot 8H_2O$ ^[6], $(TBA)_3[PMo^V_8Mo^{VI}_4O_{36}(OH)_4Zn_4]$

收稿日期: 2012-07-21。收修改稿日期: 2013-05-04。

中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2012-Ia-042)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: rsjin@whut.edu.cn

$[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3]_{4/3} \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\varepsilon(\text{trim})^{4/3})^{[7]}$, $[\text{Cu}^{\text{II}}_8(\text{trz})_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_8][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[8]}$, $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{HPW}^{\text{VI}}_9\text{W}^{\text{V}}_2\text{W}^{\text{IV}}\text{O}_{40}]_2[\text{Cu}(\text{en})_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^{[9]}$, $[\text{Cu}^{\text{II}}(2, 2'\text{-bipy})_2][\text{Cu}^{\text{II}}(2, 2'\text{-bipy})_2]_2(\text{BW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[10]}$ 等。这些研究结果表明,多金属氧酸盐的结构与性质、过渡金属离子配位几何以及有机配体的性质在这类材料中都起到非常重要的作用。最近,2, 2'-联吡啶-3, 3'-二羧酸(H_2bpdc)及其衍生物由于其特殊的配位能力以及桥联金属离子形成具有新奇结构的多核簇合物或聚合物引起人们的注意^[11-13]。本文报道在水热条件下以 2, 2'-联吡啶-3, 3'-二羧酸(H_2bpdc)、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为原料,制得了一个含磷钼酸及 2, 2'-联吡啶-3, 3'-二羧酸配体的铜配位聚合物 $\{[\text{Cu}_4(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{bpdc})(\text{Hbpdc})(\text{bpdc})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$,通过红外光谱、元素分析和单晶 X-射线衍射等手段对其结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

H_2bpdc 按文献^[14]方法合成,其余化学试剂均为分析纯,使用前未进一步纯化。C、H、N 元素分析使用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪测试;Mo、Cu 含量在 Optima 4300DV 型 ICP 光谱仪上测试;红外光谱用 AVATAR 370 型光谱仪测定,KBr 压片,记录范围 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$;循环伏安测试采用 CHI660 型电化学工作站分析系统,三电极体系:1-CPE 为工作电极,铂电极为对电极,AgCl/Ag 电极为参比电极。

1.2 化合物的制备

将反应物 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol)、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol)、 H_2bpdc (0.2 mmol)和 H_2O (10 mL)在室温条件下,充分搅拌 1 h,然后封入 18 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 下晶化 5 d,自然冷却至室温,用去离子水漂洗,除去杂质,自然干燥得到黑色块状晶体。产率约为 54%(按 Cu 计算)。元素分析结果给出产物组成式为 $\text{C}_{48}\text{N}_8\text{H}_{49}\text{Cu}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{67}$ 。实验值(%):C 16.84, H 1.73, N 3.20, Mo 36.19, Cu 7.20, P 1.10;计算值(%):C 17.74, H 1.51, N 3.45, Mo 35.46, Cu 7.88, P 0.95。

1.3 化合物的晶体结构测定

选取大小为 $0.16\text{ mm} \times 0.12\text{ mm} \times 0.10\text{ mm}$ 的单晶,采用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$)为辐射源,在 293 K 下,采用 Bruker Smart-CCD 单晶 X 射线衍射仪,扫描范围: $1.79^\circ \leq \theta \leq 28.31^\circ$, h $-17 \sim 17$, k $-17 \sim 17$, l $0 \sim 24$,共收集 15804 个衍射点,其中可观测的

独立衍射点有 15804 个($R_{\text{int}}=0.0703$)($I>2\sigma(I)$)。所有数据经 L_p 因子校正及经验吸收校正。晶体结构用直接法解出,对全部非氢原子及其各项异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,水分子上的氢原子由 Fourier 合成法得到,其它氢原子坐标采用几何加氢方法得到,最终偏离因子 $R_1=0.045\,4$, $wR_2=0.097\,2$ 。结构分析表明,该晶体属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,晶胞参数: $a=1.490\,41(4)\text{ nm}$, $b=1.498\,81(4)\text{ nm}$, $c=2.046\,02(5)\text{ nm}$, $\alpha=96.510\,0(10)^\circ$, $\beta=90.643\,0(10)^\circ$, $\gamma=94.198\,0(10)^\circ$, $V=45.279(2)\text{ nm}^3$, $Z=2$, $D_c=2.408\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=3168$ 。所有计算均使用 SHELXTL-97 程序完成。

CCDC: 748899。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

标题化合物的红外光谱在 $1\,064$ 、 960 、 879 、 770 cm^{-1} 处出现了 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 阴离子的特征峰 $\nu(\text{P-Oa})$ 、 $\nu(\text{Mo-Od})$ 、 $\nu(\text{Mo-Ob})$ 、 $\nu(\text{Mo-Oc})$ 。与其母体酸 $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 的相应数据比较,这 4 个特征峰都发生了位移,说明化合物的阴离子尽管受到阳离子的影响,但仍然保持 Keggin 结构的基本骨架;同时在 $1\,604$ 、 $1\,580$ 、 $1\,423$ 和 $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 2, 2'-联吡啶分子的特征振动峰, $1\,708\text{ cm}^{-1}$ 处出现 C=O 的伸缩振动峰, $3\,224\text{ cm}^{-1}$ 处出现 O-H 的伸缩振动峰。与游离 2, 2'-联吡啶-3, 3'-二羧酸的相应数据相比,均发生了不同程度的位移,这是由于氮原子和氧原子与金属离子配位所造成的。

2.2 晶体结构描述

标题化合物的主要键长和键角列于表 1。标题化合物的晶体结构中,最小不对称单元包含 1 个 $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{bpdc})(\text{Hbpdc})(\text{bpdc})_2]^{3+}$ 阳离子, 1 个 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 阴离子和 6 个结晶水分子(图 1)。 $\{[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{bpdc})(\text{Hbpdc})(\text{bpdc})_2]^{3+}\}_n$ 阳离子中 Cu(II)与相邻 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 的桥氧原子配位,形成一维链状结构。化合物中 4 个铜原子配位方式不同,分为两类(图 2): (i) Cu(1)和 Cu(4)采取的是五配位四方锥构型,从 Cu(1)和 Cu(4)的配位环境可以看出, Cu(1)与来自 2,2'-联吡啶的 2 个氮原子和 2 个水分子中的氧原子及另一分子配体的羧基氧原子构成四方锥型配位构型($\text{Cu-O}=0.194\,7(4) \sim 0.2231(5)\text{ nm}$, $\text{Cu-N}:0.198\,6(5) \sim 0.201\,65(5)\text{ nm}$);而 Cu(4)是与来自 2,2'-联吡啶的 2 个氮原子和另一分子配体中的 2 个羧基氧原子及杂

表 1 标题化合物的主要键长(nm)和键角(°)
Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for the title compound

Cu(1)-O(7A)	0.1947(4)	Cu(3)-O(5A)	0.1973(4)	Cu(1)-N(2)	0.1986(5)
Cu(3)-N(5)	0.2000(5)	Cu(1)-O(2S)	0.1992(4)	Cu(3)-N(6)	0.2014(5)
Cu(1)-N(1)	0.2016(5)	Cu(3)-O(5S)	0.2277(5)	Cu(1)-O(1S)	0.2231(5)
Cu(3)-O(1)	0.2499(4)	Cu(2)-O(14A)	0.1916(4)	Cu(4)-O(26)	0.2646(4)
Cu(2)-O(3S)	0.1965(5)	Cu(4)-O(12A)	0.1923(5)	Cu(2)-N(4)	0.1991(5)
Cu(4)-O(10A)	0.1950(4)	Cu(2)-N(3)	0.1996(5)	Cu(4)-N(8) ^{#1}	0.1968(5)
Cu(2)-O(2)	0.2564(4)	Cu(4)-N(7) ^{#1}	0.1984(5)	Cu(2)-O(30)	0.2704(4)
N(7)-Cu(4) ^{#1}	0.1984(5)	Cu(3)-O(4S)	0.1967(4)	N(8)-Cu(4) ^{#1}	0.1968(5)
O(7A)-Cu(1)-N(2)	92.8(2)	O(4S)-Cu(3)-N(5)	171.80(18)	O(7A)-Cu(1)-O(2S)	91.51(18)
O(5A)-Cu(3)-N(5)	92.48(17)	N(2)-Cu(1)-O(2S)	166.4(2)	O(4S)-Cu(3)-N(6)	94.97(19)
O(7A)-Cu(1)-N(1)	169.15(19)	O(5A)-Cu(3)-N(6)	170.10(18)	N(2)-Cu(1)-N(1)	80.5(2)
N(5)-Cu(3)-N(6)	80.1(2)	O(2S)-Cu(1)-N(1)	93.2(2)	O(4S)-Cu(3)-O(5S)	92.79(18)
O(7A)-Cu(1)-O(1S)	98.41(18)	O(5A)-Cu(3)-O(5S)	95.29(17)	N(2)-Cu(1)-O(1S)	97.63(19)
N(5)-Cu(3)-O(5S)	93.94(19)	O(2S)-Cu(1)-O(1S)	94.55(19)	N(6)-Cu(3)-O(5S)	91.83(19)
N(1)-Cu(1)-O(1S)	90.94(19)	O(4S)-Cu(3)-O(1)	86.37(16)	O(14A)-Cu(2)-O(3S)	92.2(2)
O(5A)-Cu(3)-O(1)	83.47(15)	O(14A)-Cu(2)-N(4)	90.60(19)	N(5)-Cu(3)-O(1)	87.01(17)
O(3S)-Cu(2)-N(4)	166.3(2)	N(6)-Cu(3)-O(1)	89.51(17)	O(14A)-Cu(2)-N(3)	173.31(19)
O(5S)-Cu(3)-O(1)	178.48(16)	O(3S)-Cu(2)-N(3)	94.3(2)	O(12A)-Cu(4)-O(10A)	87.72(18)
N(4)-Cu(2)-N(3)	82.71(19)	O(12A)-Cu(4)-N(8) ^{#1}	168.3(2)	O(14A)-Cu(2)-O(2)	92.30(17)
O(10A)-Cu(4)-N(8) ^{#1}	97.26(19)	O(3S)-Cu(2)-O(2)	85.66(19)	O(12A)-Cu(4)-N(7) ^{#1}	94.12(19)
N(4)-Cu(2)-O(2)	80.79(16)	O(10A)-Cu(4)-N(7) ^{#1}	177.60(19)	N(3)-Cu(2)-O(2)	86.90(16)
N(8) ^{#1} -Cu(4)-N(7) ^{#1}	81.2(2)	O(4S)-Cu(3)-O(5A)	91.56(17)		

Symmetry code: ^{#1} 2-x, 1-y, 2-z

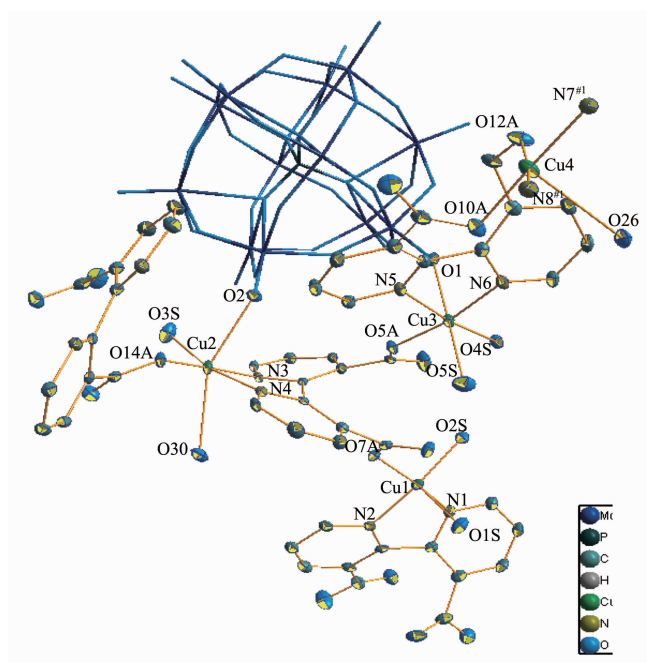
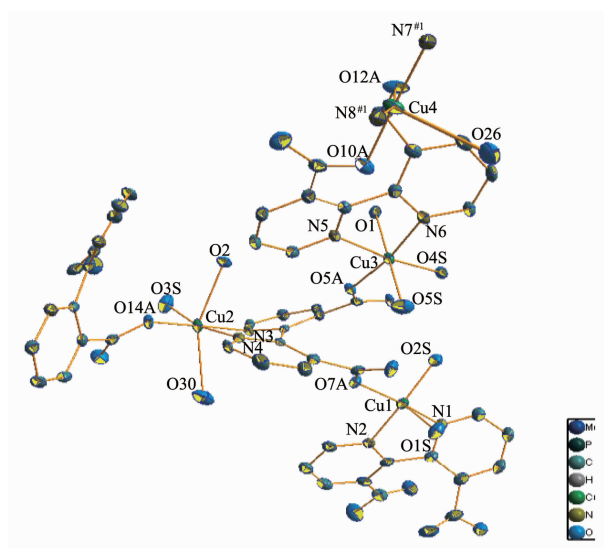


图 1 标题化合物的分子结构图
Fig.1 View of the molecular structure of title compound

图 2 $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{bpdc})(\text{Hbpdc})(\text{bpdc})_2]^{3+}$ 阳离子的结构图Fig.2 View of the $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{bpdc})(\text{Hbpdc})(\text{bpdc})_2]^{3+}$

多阴离子上的桥氧原子, 构成四方锥型配位构型 ($\text{Cu}-\text{O}$: 0.192 3(5)~0.264 6(4) nm, $\text{Cu}-\text{N}$: 0.196 8(5)~0.198 4(5) nm), 杂多阴离子作为配体配位到 $\text{Cu}(4)$ 上。(ii) $\text{Cu}(2)$ 和 $\text{Cu}(3)$ 采取六配位八面体构型, $\text{Cu}(2)$ 八面体由 2,2'-联吡啶的 2 个氮原子、1 个水分子和 2 个 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 簇阴离子中的氧原子占据 ($\text{Cu}-\text{O}$: 0.191 6(4)~0.270 4(4) nm, $\text{Cu}-\text{N}$: 0.199 1(5)~0.199 6(5) nm)。 $\text{Cu}(3)$ 八面体由 2,2'-联吡啶的两个氮原子、2

个水分子、1 个羧基氧原子及 1 个 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 簇阴离子中的氧原子占据 ($\text{Cu}-\text{O}$: 0.194 2 (2)~0.249 9(4) nm, $\text{Cu}-\text{N}$: 0.2000(5)~0.2014(5) nm)。 $\text{Cu}(2)$ 通过与杂多阴离子的端氧配位相连, 形成 $\text{POM}\cdots\text{Cu}\cdots\text{POM}\cdots\text{Cu}$ 一维无限链, 同时一维无限链之间又通过 $\text{Cu}(4)$ 与杂多阴离子中端氧的配位作用形成稳定的二维层状结构(图 3)。

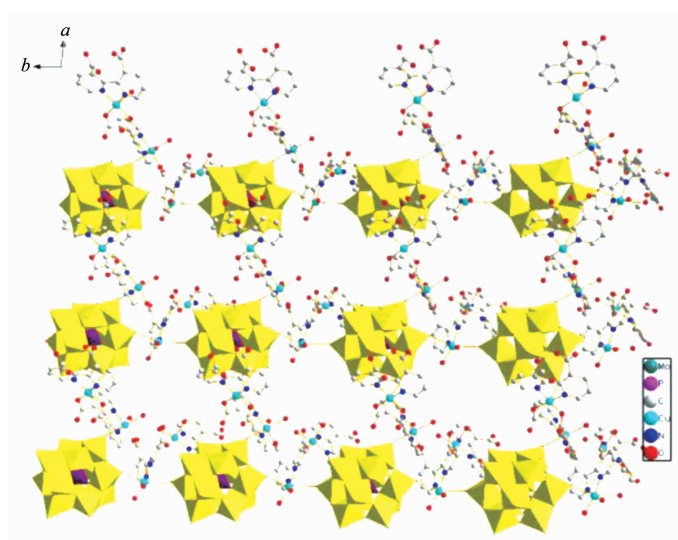


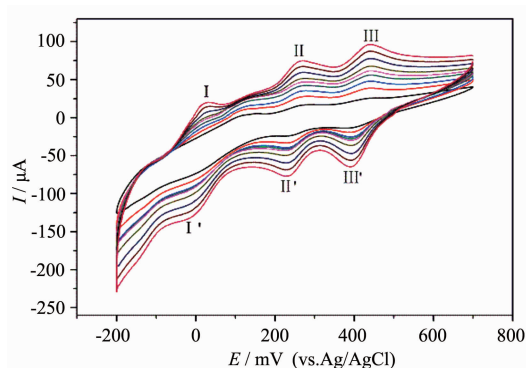
图 3 标题化合物的二维层状结构图

Fig.3 Two-dimensional layer structure of the title compound

2.3 电化学性质

标题化合物的电化学性质测量采用 CHI660 型电化学工作站, 三电极体系: 铂丝电极为对电极, $\text{Ag}/$

AgCl 电极为参比电极, 制得标题化合物修饰的碳糊电极 (1-CPE) 为工作电极。图 4 给出了 1-CPE 在 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线, 扫描范围:



From inner to outer: 20, 50, 80, 100, 120, 150, 200, 250 and 300 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 4 标题化合物在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中不同扫描速率下的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammograms of title compound in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution with different scan rates

-200~700 mV。从循环伏安图可知,标题化合物出现 3 对氧化还原波,表明化合物存在三步氧化还原过程, $E_{1/2}(E_{1/2}=(E_{pc}+E_{pa})/2)$ 分别为 8、249 和 418 mV。3 个波的峰电位差分别是 51、43 和 51 mV,且 i_{pc}/i_{pa} 均近似等于 1,说明其氧化还原过程是可逆的。在循环伏安曲线中,第一个氧化还原波(I - I')和第二个氧化还原波(II - II')对应于杂多阴离子中 Mo 的氧化还原过程,第三个氧化还原波(III - III')对应于 Cu 的氧化还原过程。这种现象在其它金属钨酸盐中也观察到^[15-17]。对 1-CPE 的电化学过程进一步研究结果表明,随着扫描速率的增加峰电流随之增加,并且在扫描速率在 $20 \sim 300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围时,峰电流与扫描速率成正比(图 5),这说明电极氧化还原过程是表面控制过程。

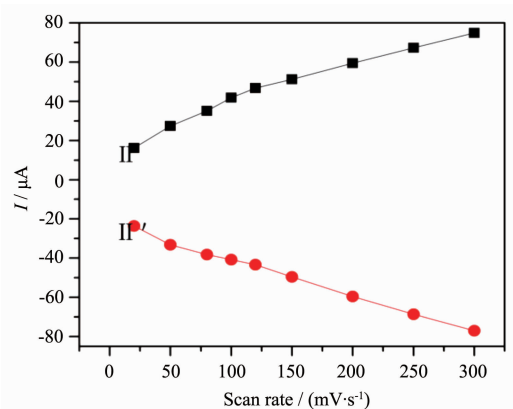


图 5 峰电流与扫描速率的关系

Fig.5 Relationship of the redox peak currents and the scan rates

3 结 论

在水热条件下得到一个新型含磷钼酸及 2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸配体的铜配位聚合物,并通过元素分析、红外光谱、X-射线单晶衍射等手段对其结构进行了表征。结果表明, $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{bpd})_2(\text{Hbpd})_2]^{3+}$ 阳离子中 Cu(II)与相邻 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 中的氧原子配位,形成一维无限链。一维无限链之间又通过 Cu(4)与杂多阴离子中端氧的配位作用形成稳定的二维层状结构。循环伏安研究显示化合物存在三步氧化还原过程,且在 $20 \sim 300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内,峰电流与扫描速率成正比,表明电极氧化还原过程是表面控制过程。

参考文献:

- [1] Hill C L. *Chem. Rev.*, **1998**, **98**:1-2
- [2] Pope M T, Muller A. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1991**, **30**:34-48
- [3] Ren Y P, Kong X J, Hu X Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**: 4016-4023
- [4] Zheng S T, Zhang J, Yang G Y. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, **47**:3909-3913
- [5] Fu H, Wang X L, Chen W L, et al. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2011**, **32**:650-654
- [6] Hao X L, Luo M F, Wang X, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, **14**:1698-1702
- [7] Brigitte Nohra, Hani El Moll, L. Marleny Rodriguez Albelo, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**:13363-13374
- [8] Wang D D, Peng J, Zhang P P, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, **14**:1911-1914
- [9] JIN Su-Rong(靳素荣), ZHANG Lian-Meng(张联盟), LIU Shi-Zhong(柳士忠), et al. *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2008**, **17**:2011-2016
- [10] ZHAO Sheng-Neng(赵胜能), SHAO Xue-Yi(邵学义), WANG Zhi-Hua(王志花), et al. *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2010**, **21**:2206-2210
- [11] Keum Kwak, Kil Sik Min, Bong Gon Kim. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, **360**:1678-1683
- [12] Chen X L, Yao Y J, Hu H M, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, **362**:2686-2697
- [13] Hu M, Wang Q L, Xu G F, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, **360**:1684-1690
- [14] Dholakia S, Gillard R D, Wimmer F L. *Polyhedron*, **1985**, **4**: 791-795
- [15] Tian A X, Peng J, Sha J Q, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**: 3274-3283
- [16] Zhang W, Liu S X, Feng D, et al. *J. Mol. Struct.*, **2009**, **936**: 194-198
- [17] Sha J Q, Peng J, Liu H S, et al. *J. Mol. Struct.*, **2007**, **871**:85-91