

有机-无机复合物 $[H_2(PW_{12}O_{40})\{Zn(C_{10}H_8N_2)_2(H_2O)\}] \cdot 1.5[Zn(C_{10}H_8N_2)_3] \cdot 1.75H_2O$ 的合成、结构及性能

叶燕珠^{1,2} 林深^{*1} 陈心琴¹ 徐伟¹
(¹福建师范大学化学与材料学院,福州 350007)
(²福建教育学院化学与生命科学系,福州 350001)

关键词:多金属氧酸盐;金属有机配合物;锌;水热合成

中图分类号:O614.24[†] 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2007)02-0310-05

Synthesis, Crystal Structure and Catalytic Activity of an Organic-inorganic Hybrid Complex $[H_2(PW_{12}O_{40})\{Zn(C_{10}H_8N_2)_2(H_2O)\}] \cdot 1.5[Zn(C_{10}H_8N_2)_3] \cdot 1.75H_2O$

YE Yan-Zhu^{1,2} LIN Shen^{*1} CHEN Xin-Qin¹ XU Wei¹
(¹College of Chemistry and Material Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)
(²Department of Chemistry and Life Science, Fujian Educational College, Fuzhou 350001)

Abstract: An organic-inorganic hybrid complex, $[H_2(PW_{12}O_{40})\{Zn(C_{10}H_8N_2)_2(H_2O)\}] \cdot 1.5[Zn(C_{10}H_8N_2)_3] \cdot 1.75H_2O$ has been synthesized hydrothermally and structurally characterized by X-ray crystallography. The crystal belongs to monoclinic, space group $C2/c$, with $a=4.7094(2)$ nm, $b=1.43177(7)$ nm, $c=2.62107(1)$ nm, $\beta=90.125(4)^\circ$, $V=17.6734(2)$ nm³, $Z=8$, $D_c=3.087$ Mg·m⁻³, $F(000)=14884$, $\mu(Mo K\alpha)=16.327$ mm⁻¹. The structure was refined to $R_1=0.0687$ and $wR_2=0.1580$ for 20128 observed reflections with $I>2\sigma(I)$. Single crystal structure shows that the title compound is constructed from $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ cluster anion and $[Zn(C_{10}H_8N_2)_2(H_2O)]^{2+}$ metal-organic complex cation, in which metal Zn(II) cation are coordinately bonded to the terminal oxygen of Keggin polyanions. The title compound exhibits good catalytic activity for oxidation of benzaldehyde to benzoic acid. CCDC: 624772.

Key words: polyoxometalate; metal-organic complex; zinc; hydrothermal synthesis

多金属氧酸盐因其独特的结构多样性和优良的理化性质,已经成为构筑新型分子基功能材料的重要无机构筑块^[1-6]。多金属氧酸阴离子具有较强的接受电子的能力,是一类良好的电子受体,它可以与含 N、S、O 等原子的有机电子给体结合,形成具有光、电、磁和超导性质的有机-无机复合物^[7-9]。文献曾报道了杂多酸作为电子受体形成的电荷转移化合物的合成及非线性光学性质^[10-14]。我们也曾报道

过杂多酸和含氮有机给体形成的电荷转移化合物的合成及表征^[15,16]。这些化合物的结构中,有机给体与杂多阴离子之间虽然存在弱相互作用,但是没有直接的联系,在晶体培养中我们发现该类化合物的晶体不稳定,难以测定其结构,更难对其晶体的性质进行研究。基于分子设计的原理,我们向有机-无机配合物的结构中引入过渡金属离子,目的是使过渡金属离子与有机给体配位,以期增强晶体的稳定

收稿日期:2006-08-29。收修改稿日期:2006-11-07。

福建省自然科学基金(No.E0510012),福建省教育厅重点项目(No.JA04167)。

*通讯联系人。E-mail:shenlin@fjnu.edu.cn

第一作者:叶燕珠,女,26岁,助教;研究方向:功能配合物和催化化学。

性,并希望产生新的结构和性质,从而为设计和选择功能材料提供依据^[6,17-20]。有文献报导过金属阳离子与同多金属氧酸盐中的 MoO_6 八面体的端氧配位^[21,22],本文报道一种新的有机-无机复合物 $[H_2(PW_{12}O_{40})\{Zn(C_{10}H_8N_2)_2(H_2O)\}] \cdot 1.5[Zn(C_{10}H_8N_2)_3] \cdot 1.75H_2O$ 的合成与表征。

多金属氧酸盐的性能可通过改变中心原子或配位原子的种类和个数来调变,过渡金属具有 d 电子容易得失电子表现出多种化合价,有较强的催化性能,据此我们还初步探讨了该化合物在苯甲醛氧化制备苯甲酸中的催化活性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

晶体结构用 Rigaku R-AXIS RAPID IP X-射线衍射仪($Mo K\alpha$)测定;红外光谱使用 Nicolet FTIR-170 红外光谱仪(KBr 压片)测定。所用的试剂均为分析纯。

1.2 标题化合物的合成

取 0.06 g $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 、0.37 g $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ 和 0.10 g NH_4VO_3 加入 12 mL H_2O ,边搅拌边缓慢滴加 5 mL 2,2'-联吡啶($0.15 mol \cdot L^{-1}$)的乙醇溶液,调节溶液 pH 值约为 3.2。将溶液封入内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 180 °C 晶化 4 d,冷却至室温,得黑色菱形晶体,产率 12%。

1.3 晶体结构分析

选择大小为 $0.31 mm \times 0.26 mm \times 0.12 mm$ 的单晶,用 Rigaku R-AXIS RAPID IP X-射线衍射仪($Mo K\alpha$ 射线)在 293(2) K 下测定晶胞参数并收集衍射数据,扫描范围 $3.02^\circ \leq \theta \leq 27.49^\circ$ 。结构由直接法解出。用直接法得到全部非氢原子坐标,氢原子坐标采用几何加氢的方法得到。对所有非氢原子坐标及其各向异性热参数用全矩阵最小二乘法修正。最终偏离因子 $R_1=0.0687$, $wR_2=0.1580$, 最终残余电子密度的最大值和最小值分别为 $2790 e \cdot nm^{-3}$ 和 $-5496 e \cdot nm^{-3}$ 。所有计算均使用 SHELXTL-97 程序。

CCDC:624772。

1.4 催化活性评价

向 100 mL 反应瓶中依次加入 0.15 g 的催化剂(标题化合物)和 5.0 mL($0.050 mol$)苯甲醛,以氮气为保护气,缓慢滴加 12.5 mL 30% H_2O_2 ,边加边搅拌,在 50 °C 下恒温反应 2 h。反应结束后加入乙醇

溶解反应产物,用 NaOH 滴定,计算产量。

2 结果与讨论

2.1 单晶结构

化合物 $[H_2(PW_{12}O_{40})\{Zn(C_{10}H_8N_2)_2(H_2O)\}] \cdot 1.5[Zn(C_{10}H_8N_2)_3] \cdot 1.75H_2O$ 的分子结构如图 1 所示,该化合物的主要键长、键角分别列于表 1 和表 2 中。晶体结构表明,该化合物是由 Keggin 结构的磷钨杂多阴离子,金属-有机配阳离子 $[Zn(C_{10}H_8N_2)_2(H_2O)]^{2+}$,金属-有机配阳离子 $[Zn(C_{10}H_8N_2)_3]^{2+}$ 和结晶水分子构成的。其中,配阳离子 $[Zn(C_{10}H_8N_2)_2(H_2O)]^{2+}$ 中的 Zn^{2+} 与杂多阴离子 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 的端氧配位,而 $[Zn(C_{10}H_8N_2)_3]^{2+}$ 则通过静电引力与杂多阴离子结合。配阳离子中 Zn^{2+} 离子均为六配位,具有畸变的八面体构型。配阳离子 $[Zn(C_{10}H_8N_2)_3]^{2+}$ 中 Zn^{2+} 的配位原子分别来自 3 个 2,2'-联吡啶分子中的氮原子,而配阳离子 $[Zn(C_{10}H_8N_2)_2(H_2O)]^{2+}$ 中 Zn^{2+} 的配位原子则分别来自 2 个 2,2'-联吡啶分子中的氮原子、1 个 H_2O 分子中的氧原子以及杂多阴离子 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 中的端氧原子。配位 $Zn(1)^{2+}$ 离子的 $Zn(1)-O_d$ 键长为 0.2154 nm,而 $Zn(1)-O(H_2O)$ 键长为 0.2138 nm,即 $Zn-O_d$ 键长 $>$ $Zn-O(H_2O)$ 键长,这可能是由于给电子能力 $H_2O > [PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 造成的^[23]。

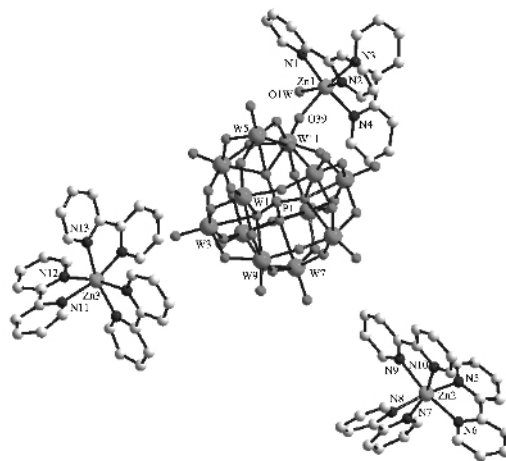


图 1 标题化合物的分子结构

Fig.1 Molecule structure of the title complex

标题化合物中 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 杂多阴离子仍具有基本的 Keggin 结构。中心原子 P 以 PO_4 四面体形式存在,12 个 W 原子中每 3 个 W 分别以 WO_6 八面体边边之间共用桥氧(O_c)组成 4 个三金属簇 W_3O_{13} ;同一 W_3O_{13} 三金属簇中的 3 个 W 原子共用 1 个氧原子(O_a);每组三金属簇 W_3O_{13} 之间通过共用角顶氧(O_b)

表1 标题化合物的主要键长

Table 1 Selected bond lengths (nm) of the title compound

W(1)-O(6)	0.170 6(9)	W(1)-O(5)	0.188 2(1)	W(1)-O(2)	0.190 2(1)
W(1)-O(4)	0.190 4(9)	W(1)-O(3)	0.194 7(9)	W(1)-O(1)	0.244 1(8)
W(2)-O(11)	0.170 2(1)	W(2)-O(10)	0.190 6(1)	W(2)-O(9)	0.190 7(1)
W(2)-O(2)	0.191 3(1)	W(2)-O(8)	0.191 7(1)	W(2)-O(7)	0.241 7(8)
W(3)-O(15)	0.170 3(1)	W(3)-O(14)	0.188 7(9)	W(3)-O(13)	0.191 2(1)
W(3)-O(12)	0.191 3(1)	W(3)-O(4)	0.193 6(9)	W(3)-O(1)	0.245 2(9)
P(1)-O(1)	0.152 3(8)	P(1)-O(7)	0.153 0(9)	P(1)-O(16)	0.153 1(9)
P(1)-O(23)	0.153 2(9)	O(39)-Zn(1)	0.215 4(9)	Zn(1)-N(3)	0.210 7(1)
Zn(1)-N(1)	0.211 3(1)	Zn(1)-N(4)	0.212 1(1)	Zn(1)-N(2)	0.213 1(2)
Zn(1)-O(1W)	0.213 8(1)	Zn(2)-N(5)	0.212 0(1)	Zn(2)-N(10)	0.213 6(1)
Zn(2)-N(6)	0.215 8(1)	Zn(2)-N(7)	0.217 5(1)	Zn(2)-N(8)	0.217 6(1)
Zn(2)-N(9)	0.218 2(1)	Zn(3)-N(13)	0.212 0(1)	Zn(3)-N(13)	0.212 0(1)
Zn(3)-N(11)	0.216 3(1)	Zn(3)-N(11)	0.216 3(1)	Zn(3)-N(12)	0.220 6(1)
Zn(3)-N(12)	0.220 6(1)	N(1)-C(10)	0.129(3)	N(1)-C(1)	0.130(3)
N(3)-C(11)	0.132 4(2)	N(3)-C(20)	0.137 5(2)	N(5)-C(21)	0.133(2)
N(5)-C(30)	0.134(2)	N(7)-C(31)	0.133 1(2)	N(7)-C(40)	0.134 0(2)
N(9)-C(41)	0.132(2)	N(9)-C(50)	0.136(2)	N(11)-C(51)	0.130(3)
N(11)-C(60)	0.136(2)	N(13)-C(61)	0.133(2)	N(13)-C(65)	0.134(2)

表2 标题化合物的主要键角

Table 2 Selected bond angles of the title compound (°)

O(6)-W(1)-O(5)	102.9(5)	O(6)-W(1)-O(2)	103.0(5)	O(5)-W(1)-O(2)	87.8(4)
O(6)-W(1)-O(4)	100.9(5)	O(5)-W(1)-O(4)	89.6(4)	O(2)-W(1)-O(4)	155.9(4)
O(6)-W(1)-O(3)	100.8(5)	O(5)-W(1)-O(3)	156.3(4)	O(2)-W(1)-O(3)	87.2(4)
O(4)-W(1)-O(3)	85.6(4)	O(6)-W(1)-O(1)	170.5(4)	O(5)-W(1)-O(1)	84.4(3)
O(2)-W(1)-O(1)	83.2(4)	O(4)-W(1)-O(1)	72.8(3)	O(3)-W(1)-O(1)	72.1(3)
O(11)-W(2)-O(10)	102.0(5)	O(11)-W(2)-O(9)	102.6(5)	O(10)-W(2)-O(9)	88.6(4)
O(11)-W(2)-O(2)	101.5(5)	O(10)-W(2)-O(2)	156.4(4)	O(9)-W(2)-O(2)	85.0(4)
O(11)-W(2)-O(8)	100.9(5)	O(10)-W(2)-O(8)	88.2(4)	O(9)-W(2)-O(8)	156.5(4)
O(2)-W(2)-O(8)	88.6(4)	O(11)-W(2)-O(7)	172.4(4)	O(10)-W(2)-O(7)	73.2(4)
O(9)-W(2)-O(7)	83.4(4)	O(2)-W(2)-O(7)	83.5(3)	O(8)-W(2)-O(7)	73.4(4)
O(1)-P(1)-O(7)	109.6(5)	O(1)-P(1)-O(16)	109.5(5)	O(7)-P(1)-O(16)	109.3(5)
O(1)-P(1)-O(23)	108.8(5)	O(7)-P(1)-O(23)	109.8(5)	O(16)-P(1)-O(23)	109.7(5)
P(1)-O(1)-W(9)	126.3(5)	W(9)-O(1)-W(1)	89.3(3)	W(8)-O(8)-W(2)	126.0(6)
N(3)-Zn(1)-N(1)	95.2(5)	N(3)-Zn(1)-N(4)	78.5(5)	N(1)-Zn(1)-N(4)	172.5(6)
N(3)-Zn(1)-N(2)	95.2(5)	N(1)-Zn(1)-N(2)	77.4(7)	N(4)-Zn(1)-N(2)	98.8(6)
N(3)-Zn(1)-O(1W)	97.1(5)	N(1)-Zn(1)-O(1W)	92.8(6)	N(4)-Zn(1)-O(1W)	92.2(5)
N(2)-Zn(1)-O(1W)	164.9(5)	N(3)-Zn(1)-O(39)	170.5(4)	N(1)-Zn(1)-O(39)	94.2(5)
N(4)-Zn(1)-O(39)	92.1(4)	N(2)-Zn(1)-O(39)	87.9(5)	O(1W)-Zn(1)-O(39)	81.4(5)
N(5)-Zn(2)-N(10)	100.1(5)	N(5)-Zn(2)-N(6)	77.5(5)	N(10)-Zn(2)-N(6)	94.0(6)
N(5)-Zn(2)-N(7)	91.9(5)	N(10)-Zn(2)-N(7)	165.2(5)	N(6)-Zn(2)-N(7)	97.0(5)
N(5)-Zn(2)-N(8)	168.3(5)	N(10)-Zn(2)-N(8)	91.5(5)	N(6)-Zn(2)-N(8)	100.7(5)
N(7)-Zn(2)-N(8)	76.8(5)	N(5)-Zn(2)-N(9)	97.2(5)	N(10)-Zn(2)-N(9)	76.9(5)
N(6)-Zn(2)-N(9)	168.7(5)	N(7)-Zn(2)-N(9)	93.1(5)	N(8)-Zn(2)-N(9)	86.5(5)
N(13)-Zn(3)-N(13)	77.2(7)	N(13)-Zn(3)-N(11)	165.0(6)	N(13)-Zn(3)-N(11)	96.2(6)

续表 2

N(13)-Zn(3)-N(11)	96.2(6)	N(13)-Zn(3)-N(11)	165.0(6)	N(11)-Zn(3)-N(11)	93.2(9)
N(13)-Zn(3)-N(12)	95.5(5)	N(13)-Zn(3)-N(12)	91.9(5)	N(11)-Zn(3)-N(12)	98.2(5)
N(11)-Zn(3)-N(12)	75.1(6)	N(13)-Zn(3)-N(12)	91.9(5)	N(13)-Zn(3)-N(12)	95.5(5)
N(11)-Zn(3)-N(12)	75.1(5)	N(11)-Zn(3)-N(12)	98.2(5)	N(12)-Zn(3)-N(12)	170.5(7)

相连;每个 WO_6 八面体中有 1 个端基氧(O_d)。在 PO_4 四面体中, $P-O_a$ 键长范围在 0.152 3~0.153 2 nm 之间,平均值为 0.152 9 nm; $O-P-O$ 键角为 $108.8^\circ \sim 109.8^\circ$,与正四面体的键角 109.5° ,最大偏差约为 0.7° ,表明 PO_4 四面体畸变较小。这说明尽管杂多酸阴离子受过渡金属-有机配阳离子的作用,但由于外层 WO_6 八面体的保护作用,配离子对 PO_4 四面体作用较弱。在 WO_6 八面体中, $W-O$ 键长在较宽范围内变化,从 0.169 1 nm 到 0.247 1 nm。最短的 $W-O$ 键为端基氧键,键长范围在 0.169 1~0.172 2 nm 之间,平均值 0.170 6 nm,比文献值长 0.002 4 nm^[9];最长的 $W-O$ 键长为 0.240 6~0.247 1 nm,是连接 W 原子和 P 原子的桥氧,平均值 0.243 3 nm,比文献值长 0.004 3 nm^[9];在连接桥氧的 $W-O_{lc}$ 键长中, $W-O_{lc}$ 的键长在 0.188 0~0.194 7 nm 范围内,平均值 0.191 3 nm,比文献值短 0.002 2 nm^[9]。以上分析结果表明,杂多阴离子中 WO_6 八面体发生了较大的畸变,说明杂多阴离子与配阳离子之间存在较强的相互作用,这与该化合物的红外光谱分析结果相吻合。

2.2 红外光谱

红外光谱结果表明(见图 2),标题化合物仍基本保持 Keggin 结构特征峰,只是振动频率发生不同程度的变化。比较标题化合物和 $H_3PW_{12}O_{40}$ 的红外光谱,发现该化合物的 $W-O_d$ 键振动峰从 985.0 cm^{-1} 红移至 959.3 cm^{-1} ; $W-O_b$ 键振动峰从 895.0 cm^{-1} 红移至 878.0 cm^{-1} ; $W-O_c$ 键振动峰从 811.4 cm^{-1} 红移

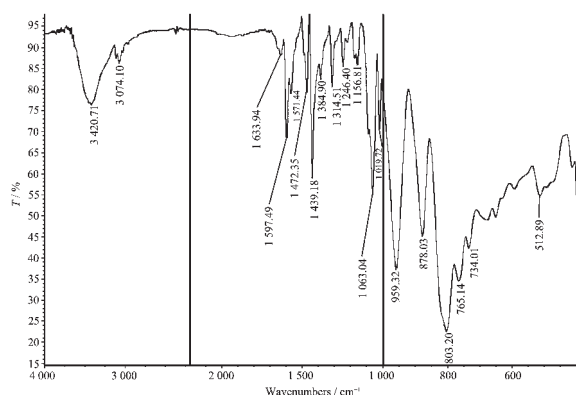


图 2 标题化合物的红外光谱

Fig.2 IR spectra of the title complex

至 803.2 cm^{-1} ; $P-O_a$ 键振动峰从 1081.4 cm^{-1} 红移至 1063.0 cm^{-1} 。以上结果表明,配阳离子和阴离子之间存在较强的相互作用。同时 2,2'-联吡啶的 ν_{C-N} 由游离时的 1579.0 cm^{-1} 红移至 1571.4 cm^{-1} 处,红移了 7.6 cm^{-1} ,表明 2,2'-联吡啶是以 $C-N$ 上的氮原子与 Zn 配位,这与晶体结构数据的结论一致。由于氮原子与金属离子配位,氮上电子向金属离子转移,导致氮上电子云密度降低,结果使得 $C-N$ 键的伸缩振动频率降低^[23]。

2.3 催化活性

催化活性实验结果表明,当反应温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$,催化剂用量为 $30 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 苯甲醛, H_2O_2 用量为 $2.5 \text{ mL} \cdot \text{mL}^{-1}$ 苯甲醛,反应时间为 2.0 h 时,苯甲酸的收率可达 64.8%。而未加催化剂,苯甲酸的产率只有 10.3%^[24]。由此可见,该化合物对苯甲醛选择性氧化制苯甲酸具有较高的催化活性。

参考文献:

- [1] Coronado E, Gomez-Garcia C. *J. Chem. Rev.*, **1998**,**98**(1):273~296
- [2] Hu C, Hushimoto M, Okuhara T. *J. Catal.*, **1993**,**143**(2):437~448
- [3] Wang S Y, Wang E B, Xu Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**(21):5468~5471
- [4] Magueres P Le, Hubig S M, Lindeman S V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**122**:10073~10082
- [5] Niu J Y, You X Z, Duan C Y, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**,**35**(14):4211~4217
- [6] WANG Jing-Ping(王敬平), HAN Qiu-Xia(韩秋霞), NIU Jing-Yang(牛景扬). *Jiegou Huaxue (Chinese J. Struct. Chem.)*, **2004**,**23**(4):425~431
- [7] Gomez-Garcia C J, Gimenez-Saiz C, Triki S, et al. *Inorg. Chem.*, **1995**,**34**(16):4139~4151
- [8] Coronado E, Galan-Macaras J R, Gimenez-Saiz C, et al. *J. Mater. Chem.*, **1998**,**8**(2):313~317
- [9] Magneres P Le, Ouahab L, Golben S, et al. *Inorg. Chem.*, **1994**,**33**(23):5180~5187
- [10] NIU J Y, Wang J P, Chen W. *J. Coord. Chem.*, **2001**,**53**(2):153~162

- [11] NIU Jing-Yang(牛景杨), WANG Jing-Ping(王敬平), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **1999**,**3**:401~404
- [12] Fun H K, Chinnakali K, Yip B C, et al. *Acta Crystallogr.*, **1998**,**C54**:327~329
- [13] Yu L, Wang J, Chen H. *J. Solid State Chem.*, **1992**,**97**:239~243
- [14] Ana S J, Wery J M, Gutierrez-Zorrilla A L. *Polyhedron.*, **1998**, **17**(8):1247~1258
- [15] YE Yan-Zhu(叶燕珠), TANG En(唐恩), JIANG Jian(蒋健), et al. *Fujian Shifan Daxue Xuebao(Journal of Fujian Normal University)*, **2005**,**21**(1):53~56
- [16] YE Yan-Zhu(叶燕珠), LIN Shen(林深), WANG Shi-Ming(王世铭). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2005**,**21**(6):910~914
- [17] Niu J Y, Wu Q, Wang J P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**,**12**:2512~2516
- [18] WANG Jing-Ping(王敬平), WU Qiang(吴强), NIU Jing-Yang(牛景杨). *Zhongguo Kexue(Science in China)*, **2002**,**32**(3):210~217
- [19] WANG Jing-Ping(王敬平), WU Qiang(吴强), NIU Jing-Yang(牛景杨). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2002**,**18**(9):957~960
- [20] Wang J P, Han Q X, Niu J Y. *Acta Chemica Sinica*, **2002**,**8**:1445~1451
- [21] XU Jie-Qing(徐吉庆), WANG Ren-Zhang(王仁章), GUO Chun-Xiao(郭纯孝), et al. *Zhongguo Kexue (Science in China)*, **2001**,**31**(2):138~145
- [22] Hagerman D, Zubieta C, Rose D J, et al. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**,**36**:873~875
- [23] WANG Jing-Ping(王敬平), WEI Hai-Mei(魏梅林), NIU Jing-Yang(牛景杨). *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2003**,**61**(8):1276~1280
- [24] He Q L, Wang E B, Hu C W, et al. *J. Mol. Struct.*, **1999**,**484**(1):139~143