

以 Keggin 型磷钼酸阴离子为模板的 超分子化合物的合成与表征

黄绍春, 刘利, 张昀

(华侨大学 材料物理化学研究所, 福建 厦门 361021)

摘要: 采用溶液法合成一个捕获二维无限水层的多酸杂化化合物 $3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6 \cdot 31\text{H}_2\text{O} \cdot \text{X}$ 射线单晶衍射表明:标题化合物属于三方晶系,空间群为 $P-3$;其晶胞参数 $a=1.754\ 0(9)\ \text{nm}$, $b=1.754\ 0(9)\ \text{nm}$, $c=1.330\ 5(3)\ \text{nm}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $V=3.545\ 3(4)\ \text{nm}^3$. 该化合物中的 Keggin 型多酸阴离子作为模板诱导了水簇形成,搭构成一个二维水层 $\{(\text{H}_2\text{O})_{30}\}_n$, 三氨基三嗪填充孔洞后增强了水簇的稳定性. 热失重分析和循环伏安测试结果表明:标题化合物具有较好的热稳定性和优良的氧化还原性能.

关键词: 超分子化合物; 水簇; 多酸阴离子; 三氨基三嗪; Keggin 结构

中图分类号: O 641.4

文献标志码: A

水簇是一类水分子通过氢键集合在一起的水分子聚集体,研究水簇结构与周围环境的关系有助于人们研究许多生物、化学和物理过程中^[1-2]的水-水相互作用性质. 人们已经发现越来越多的主体基质材料(包括有机化合物、金属配合物及配位聚合物)捕获到小分子水簇 $(\text{H}_2\text{O})_n$, 一维(1D)到三维(3D)的水分子聚集体,目前的研究主要集中在利用配体分子或较小的离子(H^+ , Cl^- , OH^- , NO_3^- 等)诱导水簇的形成^[3-10]. 多酸阴离子作为一类优良的质子,电子受体分子,具有较大的体积. 以多酸阴离子作为主体构筑材料时,通常可以形成较大的孔隙并容纳某些客体分子. 然而,利用多酸主体作为模板诱导和设计纳米尺寸的水簇仍然是一个很大的挑战^[11-12]. 本文采用类球形的 Keggin 结构 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 作为模板^[13-14],加入有机分子三氨基三嗪,获得一种含有 $\{(\text{H}_2\text{O})_{30}\}_n$ 二维水层的超分子化合物.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

EA 3000 型元素分析仪(意大利 Euro Vector 公司); KM-4 CCD 型衍射仪(英国 Oxford Diffraction 公司); Nexus 470 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 NICOLET 公司, KBr 压片); FL-FS920 TCSPC 型荧光光谱仪(英国 Edinburgh 公司). 所用试剂均为市售分析纯,使用前未进一步提纯.

1.2 实验步骤

称取 182.7 g(0.1 mmol)磷钼酸,17.3 g(0.1 mmol)氯化铜,25.8 g(0.2 mmol)三氨基三嗪(MA)放入 10 mL 烧杯中,加入 2 mL 甲醇和 5 mL 水溶解,超声 10 min 后,于 80 ℃ 水浴中加热 20 min,得到黄绿色溶液,7 d 后析出黄色块状晶体(按 Mo 计算的产率为 31%).

标题化合物的化学式为 $3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, 相对分子质量为 6 800.2, 其 IR 谱峰(KBr 压片, cm^{-1}): 3 340 (m), 3 150 (m), 1 680 (s), 1 620 (m), 1 500 (s), 1 360 (m), 1 065 (s), 970 (s), 870 (s), 790 (s).

1.3 单晶结构测定

在光学显微镜下,选择晶体尺寸为 0.20 mm×0.13 mm×0.19 mm 的黄色透明单晶,粘结到铜棒

收稿日期: 2014-03-08

通信作者: 刘利(1983-),男,博士研究生,主要从事无机材料和功能材料的研究. E-mail:liuli123@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50971063);福建省自然科学基金资助项目(2003F006, 2010J01042)

上的玻璃纤维细丝,将铜棒装上载晶台,在 KM-4-CCD 型衍射仪上进行实验. 采用 CrysAlis RED 软件作为单胞测定程序,采用 CrysAlis RED 软件进行数据还原;运用 SHELXS-97 和 Olex2 软件,采用直接法对标题化合物结构进行解析,通过 SHELXL-97 软件采用 F^2 全矩阵最小二乘法对结构进行精修. 单胞所属晶系和空间群由 Platon 子程序 Addsym SHELX 辅助验证,其图形操作软件为 Diamond.

标题化合物中的原子 O_5 具有较大的位移参数,将 O_5 的位置分裂成 O_5 和 O_{5a} ;标题化合物中的原子 O_{10} 位于 C_3 轴上, H_{10a} 和 H_{10b} 分别对称成 3 个原子,占有率各占 1/3,对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正,所有氢原子位置由理论计算或差值 Fourier 分析得到,标题化合物最终的精修结果收敛于 $R=0.039\ 6$, $R_w=0.134\ 9$, $S=0.998$,最大及最小残余峰分别为 $2\ 006$ 和 $-1\ 814\ e\cdot nm^{-3}$. 表 1 为标题化合物的主要晶体学数据,其他更加详细的参见英国剑桥国际晶体数据库(www.ccdc.cam.ac.uk),登记号为 CCDC 977796 的 CIF 文件.

表 1 标题化合物的主要晶体学数据

Tab. 1 Crystal data and structural refinements for the title compound

参数	数据	参数	数据	参数	数据	参数	数据
晶系	三方	观察数	21 073	Z	1	$(\Delta/\sigma)_{\max}/e\cdot nm^{-3}$	2 006
空间群	$P\bar{3}$	$\alpha/(^{\circ})$	90	GOF	0.998	$(\Delta/\sigma)_{\min}/e\cdot nm^{-3}$	-1 814
特征值	4 157	$\beta/(^{\circ})$	90	$F(000)$	3 241	$D_c/Mg\cdot m^{-3}$	3.185
a/nm	17.541	$\gamma/(^{\circ})$	120	h	$-20\leq h\leq 20$	θ_{\max}	25.00
b/nm	17.541	R_{int}	0.036 1	k	$-20\leq k\leq 20$	θ_{\min}	3.34
c/nm	13.305	R_1	0.039 6	l	$-15\leq l\leq 15$	V/nm^{-3}	3.545 3

由于 X 射线衍射测得的结构不足以准确确定出氢原子的位置,因此不能很准确地识别质子的位置,质子也不能确定是位于多酸阴离子上或是与 MA 形成抗衡阳离子. 根据 X 射线结构分析结果, H^+ 可认为是离域在与多酸阴离子连接的氢键上^[15].

2 结果与讨论

2.1 结构描述

标题化合物的单胞是由 Keggin 构型磷钼酸,MA 和水分子构成,如图 1 所示. 多酸阴离子的结构可表示为 $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$,由 4 个 M_3O_{13} 与磷氧四面体通过共角相连而成;多酸阴离子的 $P-O$ 键长(l)处于 $0.152\ 8(1)\sim 0.155\ 3(5)\ nm$ 范围之内, $Mo-O_t$ (端基氧)之间键长在 $0.165\ 4(4)\sim 0.169\ 5(6)\ nm$ 范围之内, $M-O_b$ (桥氧)之间的键长在 $0.180\ 8(9)\sim 0.203\ 8(4)\ nm$ 范围之内,而 $M-O_c$ (中心磷氧四面体上的氧)之间的键长在 $0.240\ 1(5)\sim 0.246\ 8(2)\ nm$ 范围之内,均处在 Keggin 型多酸的键长正常范围内(表 2).

表 2 标题化合物的选择性键长

Tab. 2 Selected bond lenthls of the title compound

键	l/nm	键	l/nm	键	l/nm
Mo(1)-O(28)	0.181 4(6)	Mo(6)-O(4)	0.179 9(8)	Mo(2)-O(26)	0.201 7(5)
Mo(1)-O(21)	0.201 1(5)	Mo(6)-O(6)	0.246 3(12)	P(1)-O(27)	0.154 4(10)
Mo(1)-O(18)	0.241 4(5)	Mo(4)-O(16)	0.200 4(6)	Mo(5)-O(7)	0.165 4(6)
Mo(3)-O(21)	0.181 7(5)	Mo(5)-O(5)	0.180 8(9)	P(2)-O(6)	0.152 8(13)
Mo(3)-O(24)	0.200 8(6)	Mo(5)-O(6)	0.246 4(12)	Mo(6)-O(2)	0.179 1(8)
Mo(2)-O(25)	0.169 4(6)	Mo(1)-O(19)	0.183 1(5)	Mo(6)-O(5)	0.198 6(9)
Mo(2)-O(28)	0.201 5(6)	Mo(1)-O(17)	0.203 5(6)	Mo(4)-O(17)	0.183 5(6)
Mo(2)-O(27)	0.241 3(6)	Mo(3)-O(22)	0.167 7(5)	Mo(4)-O(15)	0.167 8(6)
P(1)-O(18)	0.155 3(5)	Mo(3)-O(23)	0.185 5(6)	Mo(5)-O(8)	0.180 9(9)
P(2)-O(1)	0.153 0(3)	Mo(4)-O(18)	0.240 1(5)		
Mo(6)-O(3)	0.165 7(6)	Mo(2)-O(24)	0.181 0(6)		

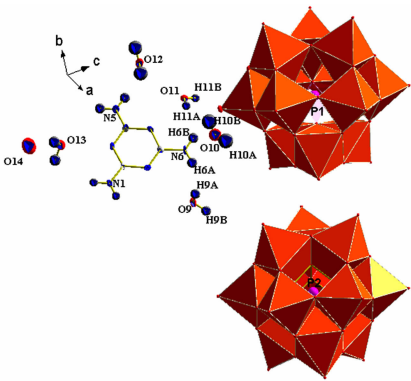


图 1 标题化合物晶体结构单元的 ORTEP 图

Fig. 1 ORTEP diagram depicting the building unit of crystal structure

标题化合物中的多酸阴离子可作为主体构筑单元, 通过多酸单元之间的氢键相互作用, 以 ABAB 的排列方式堆叠成三方晶系. 游离的水分子填充在类似夹心饼干的 ABA 结构间隙中, 它们可被诱导为二维水层 $L_{30}(6)^{[16-17]}$. 中心 B 层的多酸阴离子作为模板, 使水分子围绕在多酸阴离子周围形成水簇; B 层上方和下方的 6 个多酸阴离子与水层之间形成氢键 ($O_{11}-H_{11B}\cdots O_{15}$), 较强的氢键对水簇的形成有着支撑作用, 且多酸阴离子较大的空间位阻可使水簇上下折叠成穴醚状. MA 分子填充在水簇与中心多酸阴离子之间, 与水簇之间形成较强的氢键 ($N_6-H_{6A}\cdots O_9$), 加强了水簇的稳定性, 同时 MA 作为填充客体, 填充大环水簇的孔洞, 使得孔洞直径约为 2.026 nm 的大环水簇能稳定存在.

诱导得到的水簇是一个基本构筑单元为 $\{(H_2O)_{30}\}$ 的二维水层, $\{(H_2O)_{30}\}$ 是由氧原子 O_9, O_{10}, O_{11} 通过氢键作用形成的, 其连接式如图 2 所示, 氢键如表 3 所示. 表 3 中: l 为键长; φ 为键角; 对称码 i, ii, iii 分别为 ($y, -x+y, -z+1$), ($-y+1, x-y, z$), ($-x+1, -y, -z+1$). 由此可知: 氧原子 O_9, O_{10}, O_{11} 通过氢键 $O_9-H_{9B}\cdots O_{11}^i, O_{10}-H_{10A}\cdots O_{11}^{ii}, O_{10}-H_{10B}\cdots O_{11}^{iii}$ 形成了一维折线, 再通过氢键 $O_9-H_{9B}\cdots O_9^{iv}$ 连接形成类冠醚状的 $\{(H_2O)_{30}\}$, 每个 $\{(H_2O)_{30}\}$ 与相邻的 6 个 $\{(H_2O)_{30}\}$ 相连, 形成类似 7 个齿轮相互嵌合的图像, 氧原子 O_{10} 作为 3 连节点, 使 $\{(H_2O)_{30}\}$ 单元沿平面 xOy 方向扩展形成二维的水层.

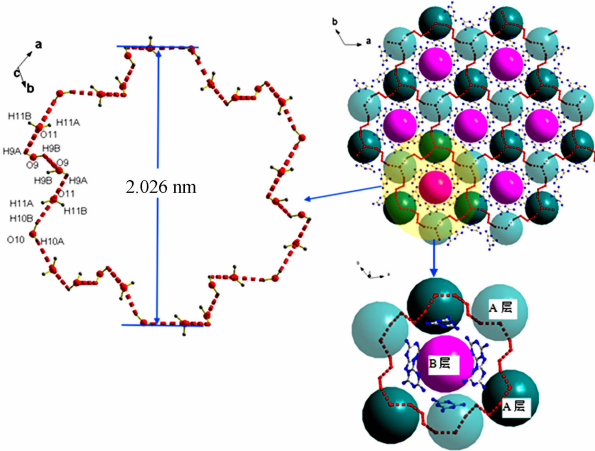


图 2 二维无限水簇的结构及其诱导方式和填充方式
Fig. 2 Induction and filling methods of 2-dimensional infinite water clusters structure

表 3 标题化合物的水簇氢键表

Tab. 3 Hydrogen bond parameters for the title compound

D—H \cdots A	$l(D-H)/nm$	$l(H\cdots A)/nm$	$l(D\cdots A)/nm$	$\varphi(D-H\cdots A)/(^\circ)$
$O_9-H_{9A}\cdots O_{11}^i$	0.089	0.243	0.289 9(7)	113.1
$O_{10}-H_{10B}\cdots O_{11}$	0.085	0.211	0.292 1(6)	158.6
$O_{10}-H_{10A}\cdots O_{11}^{ii}$	0.085	0.245	0.292 3(3)	115.3
$O_9-H_{9B}\cdots O_9^{iv}$	0.087	0.273	0.305 8(4)	128.8
$N_6-H_{6A}\cdots O_9$	0.086	0.220	0.296 6(2)	149.2
$O_{11}-H_{11B}\cdots O_{15}$	0.081	0.228	0.287 3(4)	130.4

2.2 表征与性质

2.2.1 红外表征 标题化合物红外谱图, 如图 3 所示. 由图 3 可知: $1\,620$ 和 $1\,680\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是芳环的振动峰; $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是 N—H 弯曲振动; $1\,360\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 O—H 的振动峰; $1\,080$ 和 $1\,020\text{ cm}^{-1}$ 附近强峰归属于 P—O 的伸缩振动; $960, 870, 760\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归属于端基 $Mo=O$ 和 $Mo-O-Mo$ 的特征峰; 氢键缔合峰一般出现在 $3\,550\sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$ 处. 因此, $3\,310\sim 3\,370, 3\,100\sim 3\,230\text{ cm}^{-1}$ 处的较宽峰说明了标题化合物中存在 O—H \cdots O 和 N—H \cdots O 氢键.

2.2.2 热稳定性 标题化合物的热重谱图, 如图 4 所示. 由图 4 可以看出: 标题化合物的失质量可分为 2 个阶段: 第一阶段发生在 $93\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$, 约失质量 8.0%, 归属于结晶水和配位水的失去(理论计算值为 8.19%); 第二阶段发生在 $360\sim 570\text{ }^\circ\text{C}$, 进一步失质量, 归属于配体的分解和 Keggin 结构的分解, 最终的残余量为 61.4%, 产物可能为 Mo_2O_3 (理论计算为 61.9%).

2.2.3 电化学性质 标题化合物与光谱纯石墨粉按 1:10 的质量比研磨均匀, 之后添加少量石蜡油混合均匀, 制成电极 1-CPE. 在 $-1\sim 1\text{ V}$ 范围内, 以 $50\text{ m}\cdot\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度扫描得到 1-CPE 的循环伏安图, 如图 5 所示. 由图 5(a)可知: 在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸中, 电极 1-CPE 的 4 对氧化还原峰的 $E_{1/2}$ 分别是 $-0.193, -0.010, 0.215, 0.374\text{ V}$. 由图 5(b)可知: 在 $\text{pH}=2.5$ 的磷酸/磷酸二氢钠缓冲溶液中, 电极 1-CPE 的 4 对氧化还原峰的 $E_{1/2}$ 分别为 $-0.148, 0.012, 0.207, 0.399\text{ V}$. 图 5 的氧化还原峰与文献

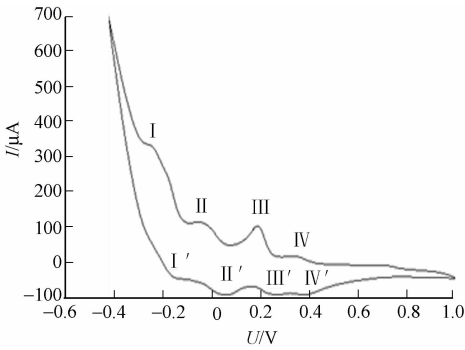


图 3 标题化合物的红外谱图
Fig. 3 IR spectrum of compound

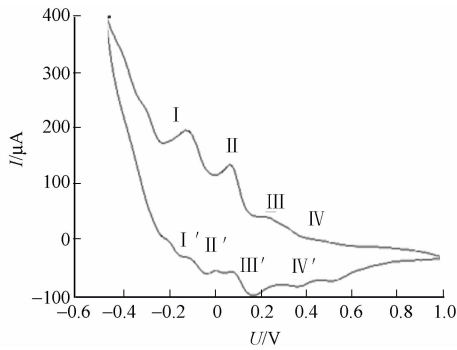
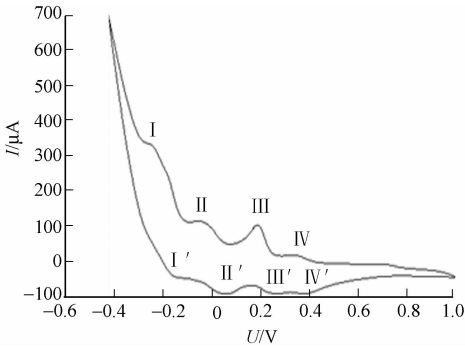
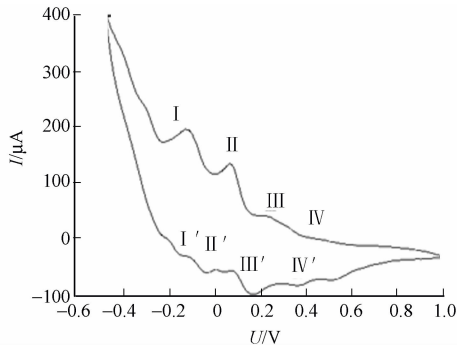


图 4 标题化合物的热重谱图
Fig. 4 TGA spectrum of compound

[18]介绍的 Keggin 磷钼酸的 $E_{1/2}$ 为 $-0.15, -0.01, 0.22, 0.36$ V 吻合较好,说明出现的 4 对氧化还原峰是标题化合物中 Mo 原子发生氧化还原的结果. 图 5 中的 4 对氧化峰和还原峰之间的电位差 (ΔE_p) 均小于 65 mV,说明 4 对氧化还原峰均为可逆的. 以上结果说明标题化合物具有一定的电化学活性.



(a) $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸



(b) pH=2.5 的磷酸/磷酸二氢钠缓冲溶液

图 5 电极 1-CPE 的循环伏安曲线
Fig. 5 Cyclic voltammograms of the 1-CPE

3 结束语

采用溶液法合成的多酸杂化化合物 $3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ 中存在一个二维无限水层 $\{(\text{H}_2\text{O})_{30}\}_n$, 多酸阴离子作为模板剂诱导这个具有较大孔洞的水层的出现, MA 分子填充在水层的间隙中并增强水层的稳定性. X 射线单晶衍射表明, 标题化合物的晶体中的二维无限 $\{(\text{H}_2\text{O})_{30}\}_n$ 水层表现出六齿轮状的类冠醚结构, 这不同于文献中报道的理论计算的最稳定的 $(\text{H}_2\text{O})_{30}$ 水笼结构^[19]. 该二维无限水层的发现为复杂的大环水簇的研究提供了一个生动的例子.

参考文献:

[1] ZWIER T S. The structure of protonated water clusters[J]. Science, 2004, 304(5674): 1119-1120.
[2] NANGIA A. Encyclopaedia of supramolecular chemistry[M]. New York: Taylor Francis, 2007: 1-9.
[3] AGHABOZORG H, ESTHTIAGH H, SALIMI A R, et al. A brief review on formation of $(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters in supramolecular proton transfer compounds and their complexes[J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2010, 7(2): 289-300.
[4] RODRIGUEZ C P, VARGAS D G, HERBERT H, et al. Modification of 2D water that contains hexameric units in chair and boat conformations-a contribution to the structural elucidation of bulk water[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(23): 3041-3044.
[5] CARBALLO R, COVELO B, FERNANDEZ H N, et al. Supramolecular aggregation of hexameric water clusters into a 2D water polymer containing $(\text{H}_2\text{O})_{18}$ holes[J]. Cryst Growth Des, 2006, 6: 629-631.
[6] CHEN Wen-jian, LONG La-sheng, HUANG Rong-bin, et al. A dihalide-decahydrate cluster of $[\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2-}$ in a

- Supramolecular Architecture of $\{[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{O TMEQ}[6])]\cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3)\}\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}[\text{J}]$. Cryst Growth Des, 2013, 13(6): 2507-2513.
- [7] CAO Man-li, WU Jin-ji, YE Bao-hui, et al. Template trapping and crystal structure of the magic number $(\text{H}_2\text{O})_{21}$ cluster in the tetrahedral hole of a nanoscale global ion packed in a face-centered cubic pattern[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131: 3458-3459.
- [8] WANG Yan, OKAMURA T, SUN Wei-yin, et al. Large $(\text{H}_2\text{O})_{56}(\text{OH})_6$ and $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ clusters inside a nanometer-sized M_6L_6 cage constructed by five-coordinated copper (II) and flexible carboxamide-containing tripodal ligand[J]. Cryst Growth Des, 2008, 3: 802-804.
- [9] RAJARSHI C, LUNA P, DIPAK K H, et al. Encapsulation of a double-helical water-nitrate chain inside unique double helical chiral channels formed from Keggin POM and hexaquo-cobalt (II) units[J]. Polyhedron, 2014, 68(1): 265-271.
- [10] XU Wen-zhi, SUN Jun-liang, HUANG Zhi-tang, et al. Molecular encapsulation of a discrete $(\text{H}_2\text{O})_{32}$ cluster with S_6 symmetry in an organic crystalline supermolecule[J]. Chemical Communications, 2009(2): 171-173.
- [11] MIYAZAKI M, FUJII A, EBATA T, et al. Infrared spectroscopic evidence for protonated water clusters forming nanoscale cages[J]. Science, 2004, 304(5674): 1134-1137.
- [12] SHIN J W, HAMMER N I, DIKEN E G, et al. Infrared Signature of structures associated with the $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=6$ to 27) clusters[J]. Science, 2004, 304(5674): 1137-1140.
- [13] KANG Zhen-hui, WANG En-bo, MAO Bao-dong, et al. Controllable fabrication of carbon nanotube and nanobelt with a polyoxometalate-assisted mild hydrothermal process[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 6534-6535.
- [14] WEI Mei-lin, HE Cheng, HUA Wei-jie, et al. A large protonated water cluster $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{27}$ in a 3D metal-organic framework[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(41): 13318-13319.
- [15] JIAN Fang-fang, WANG Xian, WANG Jing, et al. A new method for the synthesis of organic-polyoxometallate hybrid compounds[J]. Polyhedron, 2010, 29(2): 886-896.
- [16] INFANTES L, CHISHOLM J, MOTHERWELL S. Extended motifs from water and chemical functional groups in organic molecular crystals[J]. Cryst Eng Comm, 2003, 5(85): 480-486.
- [17] MASCAL M, INFANTES L, CHISHOLM J. Water oligomers in crystal hydrates: What's news and what isn't? [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(1): 32-36.
- [18] 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 14-18.
- [19] KHAN A. Theoretical studies of large water clusters: $(\text{H}_2\text{O})_{28}$, $(\text{H}_2\text{O})_{29}$, $(\text{H}_2\text{O})_{30}$, and $(\text{H}_2\text{O})_{31}$ hexakaidecahedral structures[J]. The Journal of Chemical Physics, 1997, 106(13): 5537-5540.

An Interesting 2D-Infinite Water Layers $\{(\text{H}_2\text{O})_{30}\}_n$ in a New Keggin POMs: $3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6\cdot 31\text{H}_2\text{O}$

HUANG Shao-chun, LIU Li, ZHANG Yun

(Institute of Materials Physical Chemistry, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: An polyoxometalates (POMs) compound $3\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{MA}\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ (1) (MA = Melamine) has been synthesized by solution evaporation method, which can trapped an infinite 2D water layers. X-ray single-crystal diffraction analysis revealed that the title compound crystallized in the trigonal system P-3 space group with $a = 1.754\ 0(9)\text{ nm}$, $b = 1.754\ 0(9)\text{ nm}$, $c = 1.330\ 5(3)\text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 3.545\ 3(4)\text{ nm}^3$. The structure of the 2D-infinite water layers $\{(\text{H}_2\text{O})_{30}\}_n$ was induced by the template effect of the Keggin-type POMs anion. The MA molecules filling in the pores enhanced the stability of the water layers. Thermogravimetric, and electrochemical studies have been carried out. The results showed that title compound have good thermal stability and electrochemical properties.

Keywords: Ssupramolecular compound; water clusters; POMs; MA; CV