

# 新型无机-有机杂化材料 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$ 的合成、结构及性能研究 (bpy = 4,4'-bipyridine)

罗新泽<sup>1</sup> 郭洪猷<sup>2</sup> 于景华<sup>2\*</sup>

(1. 伊犁师范学院生物学化学与环境科学系, 新疆 伊犁 835000; 2. 北京化工大学理学院, 北京 100029)

**摘要:** 以  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4,4'-联吡啶、冰乙酸和无水乙醇为原料, 在 150 °C 下反应 3 d, 得到粉绿色晶体  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$ 。通过红外光谱、元素分析和单晶 X-射线衍射法表征该无机-有机杂化材料的结构。结果表明: 该晶体属单斜晶系,  $P$  空间群; 晶胞参数  $a = 10.7200(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.1819(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.7464(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.7930(10)^\circ$ ,  $V = 1745.15(17) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ; 用 6518 个独立衍射点 ( $R(\text{int}) = 0.0185$ ) 精修结构, 最终残差因子  $R_1 = 0.0239$ ,  $wR_2 = 0.0261$ 。通过 UV/VIS/NIR 反射光谱的研究表明, 此杂化材料对太阳辐射具有选择性的吸收; 同时探讨了反应条件对合成产物的影响。本晶体结构数据已收录于英国剑桥晶体学数据库, 编号为: CCDC 286752。

**关键词:** 无机-有机杂化材料; 钼-氧簇合物; 4,4'-联吡啶; 溶剂热合成; 晶体结构

**中图分类号:** O743.51

多酸盐具有催化、氧化还原、光学和生物等特性, 是一类重要的功能材料, 将功能性的多酸根作为构件引入配位聚合物, 同多齿有机配体一起与过渡金属离子(模板) 构成扩展的共价骨架, 既导出新的结构类型, 又使多酸根单个地固定在共价骨架内, 以充分发挥它的功能作用<sup>[1-3]</sup>。而联吡啶作为有机配体, 在多酸盐中起着结构导向的作用, 构筑起新型结构的多酸盐的无机-有机杂化材料, 在导电材料、磁性材料以及催化材料等方面均有应用, 为多酸化学开辟了一个更加丰富的研究领域<sup>[4-5]</sup>。

多钼酸盐随着溶液的酸碱度不同, 以不同的钼氧酸根形式存在, 如  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ ,  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ ,  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  等, 是目前研究较多的一个领域。但是以它们为建筑块组装的无机-有机杂化材料的研究还刚开始。钼氧簇可以与有机配体以共价键或离子键及分子间力相结合得到无机-有机杂化材料。二吡啶类化合物与钼氧簇合物所形成的无机-有机杂化材料有以下几类: 第一类是二吡啶质子化后, 作为电荷平衡阳离子和钼氧簇负离子堆积成晶体, 本文报道的产物属于这一类; 第二类是二吡啶作

为配体, 直接与钼键合, 形成化合物; 第三类是二吡啶作为配体, 通过一种过渡金属离子和钼氧簇键连, 构成配合物<sup>[6-7]</sup>。研究有机配体对多钼酸盐晶体的结构导向作用, 组装出符合要求的无机-有机杂化材料, 在理论上和应用上具有突出的价值<sup>[8]</sup>。

本文用溶剂热法, 合成一个新型的多钼酸无机-有机杂化材料  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$ , 用红外光谱、元素分析以及单晶 X-射线衍射对该化合物的结构进行了表征; 用紫外-可见-近红外漫反射光谱法测定了晶体的光吸收性能, 并讨论了反应条件对合成产物的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

$(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 天津市化学试剂四厂;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 北京四环化学试剂厂; 4,4'-联吡啶, 分析纯, 北京市昌平石鹰化工厂; 冰乙酸, 分析纯, 天津化学试剂三厂; 无水乙醇, 分析纯, 天津市瑞金特化学品有限公司。

### 1.2 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$ 的合成

将 0.0728 g (0.25 mmol)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.3390 g (0.25 mmol)  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶解在 14 mL 去离子水和 4 mL 乙醇的混合溶剂中, 边搅拌边加入 0.0391 g (0.25 mmol) 4,4'-联吡啶/乙醇

收稿日期: 2007-01-28

第一作者: 男, 1963 年生, 副教授

\*通讯联系人

E-mail: pla1315@163.com

(2 mL), 均匀混合, 滴加乙酸, 调节 pH = 5, 将混合液加入容积为 25 mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应罐中, 在 150 °C 下反应 3 d, 自然冷却至室温, 得到粉绿色的块状晶体。经过滤后, 用蒸馏水、乙醇洗涤, 自然干燥。产物经 EDS 和元素分析结果表明: 有重原子 Mo 存在, 各元素质量分数为 C 16.10, H 1.31, N 3.50, 与最简式为  $\text{Mo}_4\text{O}_{13}(\text{H}_2\text{bpy})$  的理论值 (C 16.00, H 1.30, N 3.70) 相符。

### 1.3 红外光谱分析

用 Thermo Nicolet Avatar 330 FT 红外光谱仪对产物进行分析测定, KBr 为参比。

### 1.4 晶体结构的测定

用 Bruker Smart Apex CCD diffractometer 单晶 X-射线衍射仪收集体积大小为 0.40 mm × 0.32 mm × 0.27 mm 的晶体的衍射数据。采用石墨单色化的 Mo/ $K$  辐射 ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )。在  $2.33^\circ$ – $33.45^\circ$  范围内扫描, 共收集到 15498 个衍射点, 其中独立衍射点  $[R(\text{int}) = 0.0185]$  6518 个。通过经验吸收校正强度数据。

用直接法解出非氢原子的位置, 用理论计算得到氢原子坐标, 用全矩阵最小二乘法对全部非氢原子进行各向异性的精修。残差因子  $R_1 = 0.0239$ ,  $wR_2 = 0.0261$ 。结构解析使用 SHELX97 程序完成<sup>[9]</sup>。

### 1.5 UV/VIS/NIR 反射光谱的测定

采用积分球直径为 60 mm 的 Shimadzu UV 3100 光谱仪记录其 UV-VIS-NIR (250 ~ 2500 nm) 漫反射光谱数据,  $\text{BaSO}_4$  为参比, 反射率为 100 %。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$ 的红外光谱

产物  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$  的红外光谱图见图 1。从图 1 中可见, 在  $3438 \text{ cm}^{-1}$  处有 N—H 的伸缩振动峰,  $3010 \text{ cm}^{-1}$  处有环上 C—H 的伸缩振动,  $2962 \text{ cm}^{-1}$  为 —CH— 的伸缩振动,  $1630 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1504 \text{ cm}^{-1}$  和  $1458 \text{ cm}^{-1}$  为吡啶环的 C=N 和 C=C 键的伸缩振动峰。952, 870, 741,  $473 \text{ cm}^{-1}$  为端氧 Mo=O 和桥氧 O—Mo—O 的振动吸收。

红外光谱分析表明产物中含有质子化的 4,4'-联吡啶和 Mo—O 骨架。

### 2.2 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$ 的晶体结构

$\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$  属于单斜晶系,  $P$  空间群; 晶胞参数:  $a = 10.7200(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.1819(9) \text{ \AA}$ ,  $c =$

$10.7464(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.7930(10)^\circ$ ,  $V = 1745.15(17) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ 。非氢原子坐标原子坐标及各向异性热参数列于表 1, 氢键数据列于表 2。

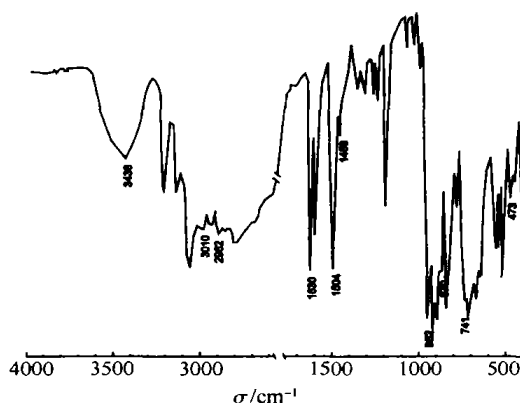


图 1  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$  的红外光谱

Fig. 1 IR spectrum of  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$

表 1  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$  原子坐标及各向同性热参数 ( $U_{\text{eq}}$ )

Table 1 Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters  $U_{\text{eq}}$  for  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$  tensor

名称	原子坐标 ( $\times 10^4$ ) / $\text{\AA}$			$U_{\text{eq}} (\times 10^3) / \text{\AA}^2$
	x	y	z	
Mo (1)	-17(1)	5407(1)	2405(1)	21(1)
Mo (2)	-131(1)	6115(1)	5502(1)	18(1)
Mo (3)	-2579(1)	5240(1)	4106(1)	21(1)
Mo (4)	2481(1)	6306(1)	3773(1)	24(1)
O (1)	919(2)	4733(1)	1585(2)	32(1)
O (2)	-1108(1)	5802(1)	1319(2)	32(1)
O (3)	-1059(2)	6747(1)	6357(2)	30(1)
O (4)	-3395(2)	5930(1)	4990(2)	32(1)
O (5)	-3305(2)	5307(1)	2652(2)	31(1)
O (6)	3362(2)	5692(1)	2846(2)	40(1)
O (7)	3145(2)	7333(1)	3765(2)	37(1)
O (8)	1026(1)	6409(1)	2637(1)	27(1)
O (9)	1001(1)	6843(1)	5018(2)	25(1)
O (10)	-3090(1)	4113(1)	4625(2)	27(1)
O (11)	-1121(1)	6044(1)	3921(1)	20(1)
O (12)	-946(1)	4456(1)	3200(1)	21(1)
O (13)	1063(1)	5127(1)	4320(1)	20(1)
N (1)	-594(2)	2746(1)	1355(2)	31(1)
N (2)	-6813(2)	4014(1)	1112(2)	34(1)
C (1)	-1332(2)	2421(2)	2183(2)	32(1)
C (2)	-2568(2)	2663(2)	2152(2)	28(1)
C (3)	-3037(2)	3248(1)	1243(2)	24(1)
C (4)	-2236(2)	3560(2)	380(2)	37(1)
C (5)	-1001(2)	3302(2)	467(2)	41(1)
C (6)	-6211(2)	4050(2)	70(2)	33(1)
C (7)	-4977(2)	3809(2)	87(2)	29(1)
C (8)	-4365(2)	3527(1)	1198(2)	24(1)
C (9)	-5029(2)	3511(2)	2268(2)	33(1)
C (10)	-6268(2)	3755(2)	2195(2)	38(1)

表 2 氢键键长

Table 2 C—H...O hydrogen bond distances

氢键类型	$D_{\text{C} \cdots \text{O}}/\text{\AA}$	氢键类型	$D_{\text{C} \cdots \text{O}}/\text{\AA}$
C1—H...O	3.248	C11—H...O	3.052
C21—H...O	3.242	C21—H...O	3.171
C23—H...O	3.177	C14—H...O	3.243

对称操作:  $x+1, y, z+1$

晶体的不对称单位为  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ , 和一个双质子化的 4,4'-联吡啶,  $[\text{H}_2\text{bpy}]^{2+}$ , 如图 2 所示。在  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$  中, 结构单元  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  含两个中心对称性相关的不对称单位  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ , 每个 Mo 都与六个氧原子配位形成八面体,  $[\text{MoO}_6]$ 。而每个  $[\text{MoO}_6]$  通过共享边和三个  $[\text{MoO}_6]$  连接, 构成笼状的  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 。

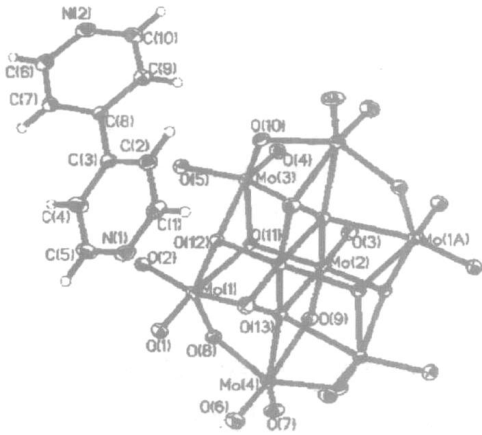


图 2  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$  的不对称单位结构图

Fig. 2 ORTEP drawing for  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$ , with 50 % probability ellipsoids, showing the atomic numbering scheme

不对称单位的 13 个氧原子有四种类型。7 个一配位的氧原子, O1, O2, O3, O4, O5, O6, O7, 3 个二配位的桥氧, O8, O9, O10, 2 个三配位的氧原子 O11, O12 和一个五配位的氧原子 O13。钼氧键的键长分别约为 1.7035 Å (端氧), 1.9426 Å (二桥), 2.0919 Å (三桥) 和 2.3307 Å (五桥)。

在  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$  中, 每个  $[\text{H}_2\text{bpy}]^{2+}$  与两个  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  的端氧通过氢键连接, 而一个  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  通过四个端氧和  $[\text{H}_2\text{bpy}]^{2+}$  形成氢键,  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-} - [\text{H}_2\text{bpy}]^{2+}$  氢键层通过分子间作用力堆积成三维结构, 见图 3。

值得指出的是: 在  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$  结构中,  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  的端氧与邻近 bpy 上的 -C 上的氢原

子形成 C—H...O 氢键, 如表 2, 这种结构是罕见的。

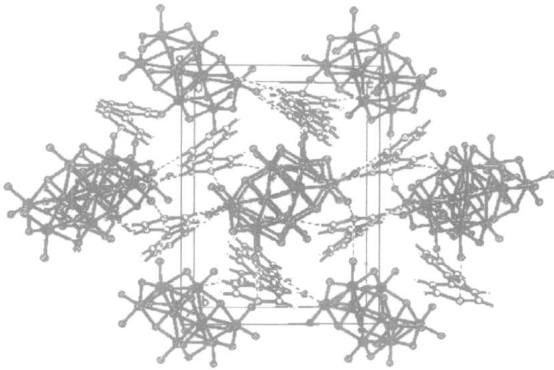


图 3  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$  沿着 a 轴方向的堆积图

Fig. 3 Crystal packing view along the a-axis direction for  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$

2.3 光吸收性能

由于研究化合物对太阳辐射的吸收能力在实际应用中具有重要意义, 所以对  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$  的紫外-可见-近红外反射光谱进行了测定, 原理见文献[10]。

由图 4 可见,  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$  在紫外光 290 nm (4.26 eV) 处有最强的吸收; 在可见光部分吸收较弱; 在近红外光处有一定的吸收; 总之, 产物对太阳光的吸收具有一定的选择性。

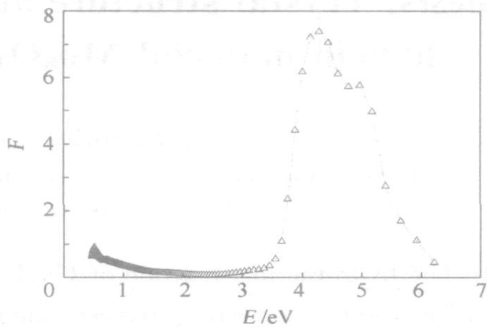


图 4  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$  的 F-E 曲线

Fig. 4 F-E curve for  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$

2.4 反应条件对合成产物的影响

(1) pH 值对产物的影响。产物的合成需要在 pH=5 的条件下完成。这时 bpy 的 N 原子质子化, 和  $\text{Co}^{2+}$  配位能力降低, 形成零维结构的  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$  晶体。

(2) 原料比对产物的影响。当原料配比为  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{bpy} = 1 : 1 : 1$  时, 会生成完整的单晶, 其他的配比不能获得好的晶体。

(3)  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$  的合成中,加入了过渡金属离子( $\text{Co}^{2+}$ ),然而金属离子并没有参加反应,只得到了  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$ 。我们推测过渡金属离子没有进入最终的晶体结构,可能是吡啶基的 N 原子首先质子化的缘故。但是,如果反应体系中没有金属钴离子存在,也得不到产物晶体。因此,过渡金属离子对反应结果的作用有待进一步研究。

#### 参考文献:

- [1] LU Ying, WANG Eebo, YUAN Mei, et al. Hydrothermal synthesis and crystal structure of an one-dimensional mixed valence molybdenum oxide  $[\text{Mo}_3\text{O}_8(2,2\text{-bipy})_2]$  [J]. J Mol Struct, 2003, 649(1): 191 - 195.
- [2] 岳斌, 许静玉, 江磊, 等. 具有一维钼-氧螺旋链的  $[\text{Mo}_3\text{O}_9(2,2\text{-bpy})_2]$  的水热合成和晶体结构[J]. 复旦学报, 2002, 41(4): 399 - 404.
- [3] 王恩波, 胡长文, 徐林. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [4] BURKHOLDER E, ZUBIETA J. Hydrothermal synthesis and structure of  $[\text{Ni}(\text{tpypryz})_2]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{F}_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a material exhibiting an unusual tetranuclear polyoxofluoromolybdate cluster  $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{F}_2]$  [J]. Inorg Chim Acta, 2004, 357: 279 - 284.
- [5] KATSOULIS D E. A survey of applications of polyoxometalates[J]. Chem Rev, 1998, 98: 359 - 388.
- [6] CHIANG R K. Synthesis and structure of  $(\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Co}_7(\text{PO}_4)_6$ , a novel open framework cobalt phosphate [J]. Inorg Chem, 2000, 39(21): 4985 - 4988.
- [7] HARRISON W T A, DUSSACK L L, JACOBSON A J. Tris(piperazinium) octamolybdate,  $[\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{12}]_3[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]$  [J]. Acta Cryst, 1996, C52: 1075 - 1077.
- [8] ZAPF P J, HAUSHALTER R C, ZUBIETA J. Crystal engineering of inorganic/organic composite solids, the structure-directing role of aromatic ammonium cations in the synthesis of the step-layered molybdenum oxide phase  $[4,4\text{-H}_2\text{bpy}][\text{Mo}_7\text{O}_{22}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [J]. Chem Commun, 1997(3): 321 - 322.
- [9] SHELDRICK G M. SHELXS 97, Program for the solution of crystal structures [CP]. Göttingen: University of Göttingen, 1997.
- [10] 于景华, 杜洪光, 韩克飞, 等. 新型银配位聚合物的制备和光吸收性能[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2006, 33(4): 61 - 65.

## Synthesis, crystal structure and properties of a novel inorganic-organic hybrid material $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$ (bpy = 4,4-bipyridine)

LUO XinZe<sup>1</sup> GUO Hong You<sup>2</sup> YU JingHua<sup>2</sup>

(1. Department of Biology, Chemistry and Environmental Science, Yili Normal University, Yili Xinjiang, 835000;

2. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The hydrothermal reaction of  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 4,4-bipyridine, HOAc and ethanol at 150 °C for 3 days produced pale green crystals,  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$ . The material was characterized by IR spectroscopy, elemental analysis and single-crystal X-ray diffraction. Crystals are monoclinic with space group P and unit cell parameters as follows:  $a = 10.7200(6)$ ,  $b = 15.1819(9)$ ,  $c = 10.7464(6)$  Å,  $\beta = 93.7930(10)^\circ$ ,  $V = 1745.15(17)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Structure solution and refinement based on 6518 ( $R(\text{int}) = 0.0185$ ) reflections converged at  $R_1 = 0.0239$  and  $wR_2 = 0.0261$ . UV/VIS/NIR diffuse reflectance spectra indicate that  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{H}_2\text{bpy})_2$  has useful solar radiation absorption properties. Crystallographic data for the structural analysis have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center, CCDC No. 286752 for the title compound.

**Key words:** inorganic-organic hybrid material; molybdenum-oxygen cluster; 4,4-bipyridine; solvothermal synthesis; crystal structure