论文

调节悬臂式配体氮给体位置而诱导的单核及多核 Keggin 型化合物

田爱香*, 宁亚莉, 应俊, 侯雪, 田妍, 李天娇, 王秀丽*

渤海大学化学系, 锦州 121013

*通讯作者, E-mail: tian@bhu.edu.cn; wangxiuli@bhu.edu.cn

收稿日期: 2015-09-30; 接受日期: 2015-11-02; 网络版发表日期: 2016-04-27

国家自然科学基金(编号: 21571023, 21171025, 21201021)、辽宁省创新团队(LT-2012020)和辽宁省高等学校青年学者成长计划(LJQ2012097)资助项目

摘要 通过调节苄基-1*H*-三氮唑配体中 N 给体位置, 利用水热技术合成了 5 个新的 Keggin 型有机-无机杂化合物: $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-btz})_4(\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40})] \cdot (2\text{-btz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-btz})_4(\text{HPW}_{12}\text{O}_{40})] \cdot (2\text{-btz}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Ag}^{\text{I}}_4(2\text{-btz})_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})]$ (**3**), $[\text{Ag}^{\text{I}}_4(2\text{-btz})_4(\text{HPW}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40})]$ (**4**), $[\text{Cd}^{\text{II}}_3(3\text{-btz})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{HSiMo}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) (2-btz=1-苄基-1*H*-(1,2,4)三氮, 3-btz=1-苄基-1*H*-(1,3,4)三氮唑), 并通过红外、元素分析和 X-射线单晶衍射分析对 5 个化合物进行了表征. 化合物 **1** 中多酸阴离子利用单核 $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-btz})_4]^{2+}$ 亚单元共价交替连接形成一维直链结构; 化合物 **2** 的多阴离子同样靠单核 $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-btz})_4]^{2+}$ 亚单元交替连接, 但形成的是“Z”字形链结构; 化合物 **3** 与 **4** 同构, 包含多阴离子作横栏的“梯子”型一维链结构, 相邻一维链通过 Ag-O 键连接进一步形成三维框架结构. 化合物 **1~4** 中的单核结构是由 2-btz 配体中分散的 N 给体诱导形成的. 我们选用具有两个连续 N 给体的 3-btz, 获得了具有直线型三核簇的化合物 **5**. 通过调节同分异构配体中 N 给体位置, 成功调控了多酸基单核及多核簇的形成.

关键词 多金属氧酸盐, Keggin 型多酸, 悬臂式配体, 电化学和光催化性质

1 引言

多金属氧酸盐(简称多酸), 作为一类优良金属-氧簇, 因包含丰富的端氧以及桥氧原子, 可成为优良的无机配体^[1~3]. 多酸能利用其多个氧配位点来连接各种过渡金属络合物(TMCs)来构建具有新颖拓扑结构和迷人性质的多酸基材料^[4], 该方向已经成为多酸化学的一个吸引人的重要分支. 选择合适的有机

配体成为合成该类多酸基化合物的重要策略. 目前, 带有两个对称配位基团的柔性配体已经被广泛应用于构建过渡金属配合物, 从而对多酸进行修饰, 如中间带有烷基链的双(咪唑)^[5]、双(三氮唑)^[6]以及双(四唑)^[7]配体. 更多配位点以及柔性烷基链的引入, 使得这些配体具有更强配位能力以及明显的柔韧性, 利于构建具有新颖的拓扑结构的高维骨架. 但是到目前为止, 此类配体研究已经很充分, 因此在此次工作

引用格式: 田爱香, 宁亚莉, 应俊, 侯雪, 田妍, 李天娇, 王秀丽. 调节悬臂式配体氮给体位置而诱导的单核及多核 Keggin 型化合物. 中国科学: 化学, 2016, 46: 688–698
Tian AX, Ning LL, Ying J, Hou X, Tian Y, Li TJ, Wang XL. Tuning N donor sites of pendent ligands to induce mono- and multi-nuclear Keggin-based compounds. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 688–698, doi: 10.1360/N032015-00199

中, 我们尝试改变合成策略, 将柔性双(配位基团)有机分子中的一个配位基团去掉, 使其成为悬臂式配体来构筑多酸基化合物, 并探索只有一个非对称配位基团且带有烷基或芳香基团“尾巴”的悬臂有机配体是否也能够构建新奇的多酸基化合物. 我们将之前工作中选用的柔性双(三氮唑)配体(1,4-双(1,2,4-三氮唑-1-甲基)苯)^[8]去除其中的一个三氮唑基团, 利用剩下的苄基-1*H*-三氮唑作为有机配体来修饰多酸阴离子, 探索配位点减半的简单有机配体对于多酸基化合物结构的构建是否有影响.

本次工作所选用的有机配体苄基-1*H*-三氮唑存在两种同分异构体: 1-苄基-1*H*-(1,2,4)三氮唑(2-btz)和 1-苄基-1*H*-(1,3,4)三氮唑(3-btz) (图 1). 这两种配体最大的区别在于: 在 2-btz 中, 三氮唑基团中两个可利用的含氮配位点是不连续的, 这一特点导致了 2-btz 不利于聚集金属但能够作为连接体拓展化合物的结构; 而在 3-btz 中, 三氮唑基团上的两个可配位 N 给体是相邻的, 这一特点有利于其聚集金属而构建多核金属簇. 到目前为止, 多核金属簇对多酸修饰的实例并不多见. 本次工作选用这两种配体(2-btz 和 3-btz), 目的是想通过调节同分异构配体中 N 给体位置来调控单核或多核簇的生成. 利用 2-btz, 确实得到了 4 个单核化合物, 即 $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-btz})_4(\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 2\text{-btz} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-btz})_4(\text{HPW}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 2\text{-btz} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)、 $[\text{Ag}^{\text{I}}_4(2\text{-btz})_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})]$ (3) 和 $[\text{Ag}^{\text{I}}_4(2\text{-btz})_4(\text{HPW}^{\text{V}}_2\text{W}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40})]$ (4); 若选用具有连续 N 给体的 3-btz, 则成功得到包含三核镉簇的多酸基化合物 $[\text{Cd}^{\text{II}}_3(3\text{-btz})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{HSiMo}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5). 同时, 我们研究了标题化合物的电化学和光催化性质.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

所用试剂及溶剂均为国产分析纯, 未经进一步纯化处理直接使用.

单晶结构使用 Bruker Smart Apex II 型 X-射线单晶衍射仪(德国), CCD 面探测器测定. C、H、N 元素分析使用 Perkin Elmer 2400 CHN 元素分析仪(中国)测定. IR 光谱用 Magna FT-IR560 型红外光谱仪(KBr 压片; NICOLET, 美国)在 400~4000 cm^{-1} 范围测定. 电化学性质使用传统的三电极体系利用 CHI 440 型

图 1 所选用两种同分异构配体: 1-苄基-1*H*-(1,2,4)三氮唑(2-btz)和 1-苄基-1*H*-(1,3,4)三氮唑(3-btz)

电化学石英晶体微天平(上海, 中国)测定, 光催化使用 Hg 灯光源. 紫外可见光谱使用 SP-1901 UV-Vis 紫外可见分光光度计(日本)测定.

2.2 $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-btz})_4(\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40})] \cdot (2\text{-btz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) 和 $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-btz})_4(\text{HPW}_{12}\text{O}_{40})] \cdot (2\text{-btz}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) 的合成

将反应物 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.068 g, 0.36 mmol)、2-btz (0.036 g, 0.23 mmol)和 10 mL H_2O 混合并搅拌 5 min, 然后向混合溶液中加入 $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (0.12 g, 0.058 mmol), 搅拌 30 min 后, 用稀释的盐酸(1.0 mol/L)调节溶液 pH 至 2.0. 将悬浊液转移至具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 置于 160℃烘箱中晶化 4 d, 自然冷却至室温(最终 pH 2.3), 得到绿色片状晶体化合物 1. 晶体过滤并用去离子水清洗, 在室温下自然干燥, 产率约为 56% (以 Mo 计算). 元素分析: 按分子式 $\text{C}_{45}\text{H}_{50}\text{N}_{15}\text{O}_{42}\text{CuPMo}_{12}$ 计算值(%) C 19.88, H 1.85, N 7.72; 实验值(%) C 19.83, H 1.87, N 7.75.

化合物 2 的合成过程与化合物 1 类似, 只是用 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (0.12 g, 0.039 mmol) 代替 $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (最终 pH 2.2), 得到蓝色片状晶体化合物 2. 产率约为 50% (以 W 计算). 元素分析: 按分子式 $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{N}_{15}\text{O}_{41}\text{CuPW}_{12}$ 计算值(%) C 14.39, H 1.28, N 5.59; 实验值(%) C 14.34, H 1.30, N 5.62.

2.3 $[\text{Ag}^{\text{I}}_4(2\text{-btz})_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})]$ (3) 和 $[\text{Ag}^{\text{I}}_4(2\text{-btz})_4(\text{HPW}^{\text{V}}_2\text{W}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40})]$ (4) 的合成

将 AgNO_3 (0.079 g, 0.46 mmol)、2-btz (0.02 g, 0.13 mmol)、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g, 0.08 mmol)、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.05 g, 0.18 mmol)和 10 mL H_2O 混合并搅拌 40 min, 用稀释的硝酸(1.0 mol/L)调节溶液

pH 为 1.2, 然后将此混合物置于具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 放在 160℃ 烘箱中晶化 4 d, 自然冷却至室温(最终 pH 1.4), 得到黄色块状晶体化合物 **3**. 经过滤, 蒸馏水清洗, 产率约为 38% (以 Mo 计算). 元素分析: 按分子式 $C_{36}H_{36}N_{12}O_{40}Ag_4SiMo_{12}$ 计算值(%) C 14.98, H 1.25, N 5.82; 实验值(%) C 14.93, H 1.27, N 5.85. 化合物 **4** 合成方法与 **3** 类似, 只是用 $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 13H_2O$ (0.12 g, 0.039 mmol) 代替 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 和 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (最终 pH 1.3), 得到黄色块状晶体化合物 **4**. 在室温下放置自然干燥, 产率约为 30% (以 W 计算). 元素分析: 按分子式 $C_{36}H_{37}N_{12}O_{40}Ag_4PW_{12}$ 计算值(%) C 10.96, H 0.94, N 4.25; 实验值(%) C 10.91, H 0.96, N 4.28.

2.4 $[Cd^{II}_3(3-btz)_8(H_2O)_4] \cdot (HSiMo_{12}O_{40})_2 \cdot 2H_2O$ (**5**) 的合成

将 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.092 g, 0.3 mmol)、3-btz (0.06 g, 0.38 mmol)、 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (0.05 g, 0.04 mmol)、 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (0.025 g, 0.088 mmol) 和 10 mL H_2O 混合并搅拌 40 min, 用稀释的盐酸(1.0 mol/L)调节溶液 pH 为 2.7, 然后将此混合物置于具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 放在 160℃ 烘箱中晶化 4 d, 自然冷却至室温(最终 pH 2.5), 得到黄色块状晶

体化合物 **5**. 经过滤, 蒸馏水清洗, 在室温下放置自然干燥, 产率约为 28% (以 Mo 计算). 元素分析: 按分子式 $C_{72}H_{86}N_{24}O_{86}Cd_3Si_2Mo_{24}$ 计算值(%) C 16.14, H 1.61, N 6.27; 实验值(%) C 16.09, H 1.63, N 6.30.

2.5 化合物 1~5 修饰碳糊电极的制备

化合物 **1** 修饰碳糊电极(**1**-CPE)制作过程如下: 将 0.095 g 石墨粉与 9 mg 化合物 **1** 混合于玛瑙研钵中研磨 40 min 以得到均匀的混合物. 然后向混合物中滴加 0.1 mL 石蜡油, 搅拌均匀形成碳糊后将其装入内径 1.5 mm 的玻璃管中压实, 用铜棒将玻璃管中的混合物轻轻压实, 表面用称量纸擦平待测.

化合物 **2~5** 的修饰电极制作方法与 **1** 相同.

2.6 晶体结构的测定

选取合适尺寸的晶体用于单晶结构测试. 用石墨单色器单色化的 Mo-K α 射线($\lambda=0.071073$ nm), 以 ω 扫描方式在 293 K 下收集衍射数据. 所有数据经 LP 因子校正, 用直接法结合差值 Fourier 合解^[9]. 得到全部非氢原子坐标(SHELXS-97 Sheldrick, 1990), 有机基团上的氢原子坐标采用几何加氢的方法得到, 用全矩阵最小二乘法精修结构(SHELXS-97 Sheldrick, 1997). 标题化合物的晶体学参数见表 1. 晶体的

表 1 化合物 1~5 的晶体学参数

Compounds	1	2	3	4	5
Formula	$C_{45}H_{50}N_{15}O_{42}CuPMo_{12}$	$C_{45}H_{48}N_{15}O_{41}CuPW_{12}$	$C_{36}H_{36}N_{12}O_{40}Ag_4SiMo_{12}$	$C_{36}H_{37}N_{12}O_{40}Ag_4PW_{12}$	$C_{72}H_{86}N_{24}O_{86}Cd_3Si_2Mo_{24}$
Formula weight	2718.79	3755.69	2887.62	3946.43	5359.59
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P-1$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P-1$
a (Å)	10.9118(6)	10.8570(12)	12.518(3)	12.4881(8)	13.9812(6)
b (Å)	16.5960(10)	24.680(3)	13.482(3)	13.6155(9)	15.9293(6)
c (Å)	22.8263(13)	27.749(3)	20.019(5)	19.9578(12)	19.0601(7)
α (°)	102.9500(10)				76.3750(10)
β (°)	95.1900(10)	100.164(2)	94.405(5)	94.4260(10)	77.3620(10)
γ (°)	107.9740(10)				72.4360(10)
V (Å ³)	3774.7(4)	7318.6(14)	3368.6(13)	3383.3(4)	3882.8(3)
D (g/cm ³)	2.391	3.408	2.847	3.873	2.286
Z	2	4	2	2	1
$F(000)$	2616	6728	2724	3494	2540
μ (mm ⁻¹)	2.321	19.182	3.403	21.554	2.377
θ range (°)	0.93~27.61	1.11~25.00	1.82~25.40	1.81~28.29	1.36~24.71
R_{int} (on F^2)	0.0276	0.0614	0.0701	0.0451	0.0220
$R_1^{a)}$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0465	0.0603	0.0873	0.0651	0.0742
$wR_2^{b)}$ (all data)	0.1245	0.1609	0.2026	0.1733	0.2125
GOF on F^2	1.029	1.099	1.058	1.099	1.089

a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; b) $wR_2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]^{1/2}$

CCDC 号为 1423411-1423415.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

3.1.1 化合物 1 晶体结构

X 射线晶体学结构分析表明, 化合物 **1** 分子结构单元包含 1 个 Cu^{II} 离子、1 个 Keggin 型杂多酸阴离子 $[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{2-}$ (缩写为 PMo_{12})、4 个配位的 2-btz 及 1 个游离的 2-btz 配体分子和两个游离的水分子. 如图 2(a)所示, PMo_{12} 中与中心 P 原子相连的 8 个 O 原子展现了半占有的配位模式. 价键计算结果表明^[10], 所有 Mo 原子都是 +6 价氧化态, Cu 原子为 +2 价氧化态, 为了平衡电荷, 在分子式中加入了 1 个 H 质子.

化合物 **1** 中存在 1 个晶体学独立的 Cu1 离子, 分别与来自 4 个配体的 N 原子(N1、N4、N7、N10)和来自两个 PMo_{12} 阴离子的两个 O 原子(O16、O23)进行配位, 展现了一个六配位的八面体配位模式. Cu–N 键长范围为 1.995(5)~2.012(5) Å, Cu–O 键长为 2.414(4)和 2.667(4) Å, N–Cu–N 键角为 87.1(2)°~175.6(2)°, N–Cu–O 键角为 86.78(19)°~101.92(19)°.

化合物 **1** 中的配体 2-btz 有两个不连续的可配位的氮原子, 但只有其中一个顶端氮原子与 Cu^{II} 进行配位. 由 4 个配体与 1 个 Cu^{II} 配位, 形成单核 $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-btz})_4]^{2+}$ 亚单元(图 2(b)).

由于配体中的亚甲基可以灵活的旋转, 导致单核亚单元中的苯基向不同的方向伸展, 减小空间位阻. 此外, PMo_{12} 阴离子作为无机配体提供两个对称的端位氧原子(O16、O23)交替连接相邻的两个单核亚单元, 得到了一个无限的一维直链状结构(图 2(c)).

3.1.2 化合物 2 晶体结构

X 射线晶体学研究表明, 化合物 **2** 的分子结构单元是由 1 个 Cu^{II} 离子、1 个 Keggin 型杂多酸阴离子 $[\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}]^{2-}$ (缩写为 PW_{12})、4 个配位的及 1 个游离的 2-btz 配体和 1 个游离的水分子组成(图 3(a)). PW_{12} 中与中心 P 原子相连的 8 个 O 原子同样展现了半占有的配位模式. 价键计算结果表明^[10], 所有 W 原子均为 +6 价氧化态, Cu 原子为 +2 价氧化态. 为了平衡电荷, 在分子式中加入了 1 个 H 质子.

化合物 **2** 中存在 1 个晶体学独立的 Cu1 离子, 与来自 4 个配体的 N 原子(N1、N4、N7、N10)和来自两个 PMo_{12} 阴离子的两个 O 原子(O15、O16)进行配位, 展现了 1 个六配位的八面体配位模式. Cu–N 键长范围为 1.991(14)~2.033(13) Å, Cu–O 键长为 2.364(12)和 2.431(13) Å, N–Cu–N 键角为 86.7(6)°~178.5(6)°, N–Cu–O 键角在 84.4(5)°~95.9(5)°范围内. 化合物 **2** 与 **1** 类似, 同样包含单核金属有机单元 $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-btz})_4]^{2+}$ (图 3(b)). 但是和化合物 **1** 不同, **2** 中的 Keggin 阴离子提供两个不对称的端氧原子(O15、O16)来连接

图 2 (a) 化合物 **1** 单胞的球棍图; (b) 化合物 **1** 中的单核金属有机单元; (c) 化合物 **1** 的一维直链结构(为清晰起见, 所有的 H 原子和游离水分子和配体分子已忽略)(网络版彩图)

图 3 (a) 化合物 **2** 单胞的球棍图; (b) 化合物 **2** 中的单核金属有机单元; (c) 化合物 **2** 的“Z”型一维链结构(为清晰起见, 所有的 H 原子和游离水分子和配体分子已忽略)(网络版彩图)

单核亚单元, 二者交替连接得到了一个不同于 **1** 的“Z”字形的无限一维链状结构(图 3(c)). 化合物 **1** 和 **2** 只是因为 Keggin 阴离子提供的氧配位点变化而影响了化合物的结构.

3.1.3 化合物 3 晶体结构

X 射线晶体研究表明, 化合物 **3** 的分子结构单元是由 4 个 Ag^{I} 离子、1 个 Keggin 型杂多酸阴离子 $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ (缩写为 SiMo_{12})、4 个 2-btz 配体分子组成(图 4(a)). 价键计算结果表明^[10], 所有 Mo 原子都显示+6 价氧化态, Ag 原子均为+1 价氧化态. 在化合物 **3** 中存在两个晶体学独立的 Ag^{I} 离子(Ag1 和 Ag2): Ag1 与来自两个 2-btz 的 N 原子(N1 、 N4)和来自两个 SiMo_{12} 阴离子的两个 O 原子(O6 、 O9)进行配位, 展现了一个四配位的扭曲四边形配位模式; Ag2 分别与来自两个配体的 N 原子(N3 、 N6)进行配位, 展现了直线型配位模式. Ag-N 键长为 2.152(13)~2.207(13) Å, Ag-O 键长为 2.714(12)和 2.844(13) Å, N-Ag-N 键角为 171.0(5)°和 172.0(6)°.

化合物 **3** 中, 2-btz 配体同样提供一个端 N 原子起到连接作用, 分别与 Ag^{I} 离子配位形成一个金属-有机一维链, 相邻的两个一维链通过多酸阴离子 SiMo_{12} 中两个对称端氧原子(O6)与 Ag1 相互连接形成一个“梯子”型的链, 多阴离子作为“梯子”的横栏而使其更稳固(图 4(b)). “梯子”型链之间通过多酸阴离子中的两个对称的桥氧(O9)与相邻链的 Ag1 离子连接, 从而构筑一个三维的框架结构(图 4(c, d)).

3.1.4 化合物 4 晶体结构

X 射线晶体研究表明, 化合物 **4** 与 **3** 同构, 是由 4 个 Ag^{I} 离子、1 个 PW_{12} 多酸阴离子、4 个配位的 2-btz 配体分子组成. 价键计算结果表明^[10], 十二个 W 原子中两个为+5 价, Ag 原子均为+1 价氧化态, 为了平衡电荷, 在分子式中加入了一个 H 质子.

3.1.5 化合物 5 晶体结构

X 射线晶体研究表明, 化合物 **5** 是由 3 个 Cd^{II} 离子、两个游离的 Keggin 型杂多酸 SiMo_{12} 、8 个 3-btz 分子、4 个配位水分子和 2 个游离水分子组成(图 5). 价键计算结果表明^[10], 所有 Mo 原子都显示+6 价氧化态, Cd 原子均为+2 价氧化态.

化合物 **5** 中存在两个晶体学独立的 Cd^{II} 离子(Cd1

图 4 (a) 化合物 **3** 单胞的球棍图; (b) 化合物 **3** 的“梯子”型一维链; (c) 多酸及银离子简化代表示意图; (d) 化合物 **3** 的三维框架结构拓扑图(为清晰起见, 所有的 H 原子或配体分子已忽略)(网络版彩图)

图 5 化合物 **5** 单胞的球棍图(为了清晰起见, 所有的 H 原子和游离水分子已忽略, 绿色虚线代表氢键)(网络版彩图)

图 6 同分异构配体对化合物 **1**~**5** 单核及多核结构的影响(网络版彩图)

图7 1, 2, 3-CPE 在 0.1 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L Na_2SO_4 水溶液中不同扫速下的循环伏安图(左)以及对应的峰电流与扫速的关系(右). 扫速: 从里到外依次为 20、40、60、80、100、120、140、160、180、200、250、300、350、400、450 和 500 mV/s (网络版彩图)

和 Cd^{2+}): Cd^{2+} 分别与来自 4 个配体的 N 原子(N1、N4、N8、N10)和两个水分子进行配位, 展现了 1 个六配位的八面体配位模式; Cd^{2+} 分别与来自 6 个配体的 6 个 N 原子(两组 N2、N5、N7)进行配位, 同样展现了八面体配位模式. Cd-N 键长范围为 2.263(12)~2.364(11) Å, Cd-O 键长为 2.380(12)~2.396(14) Å, N-Cd-N 键角为 87.2(4)°~180°. 化合物 **5** 中的 3-btz 配体存在两个连续的氮配位点, 这种组成特点更有利于形成多核

金属簇. 在 **5** 中, 3 个 Cd^{2+} 被 8 个 3-btz 配体共价聚集, 形成了一个三核镉簇 $[\text{Cd}_3(\text{3-btz})_8(\text{H}_2\text{O})_4]^{6+}$. 在该三核镉簇中, 6 个 3-btz 的两个连续端 N 原子全部用于固定 Cd^{2+} , 而两个包含 N10 给体的 3-btz 则只提供其中一个 N 来满足 Cd^{2+} 的配位数. 三核簇的两端被 4 个配位水分子占据, 阻碍了三核镉簇维度上的进一步扩展, 使其成为抗衡阳离子而和多酸阴离子形成零维的孤立结构, 二者之间存在丰富的氢键作用力.

图8 1, 2, 3-CPE 在不同浓度 NO_2^- 溶液中的循环伏安图. 缓冲溶液: 0.1 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L Na_2SO_4 ; 扫描速率: 60 mV/s (网络版彩图)

3.1.6 同分异构配体对构筑单核/多核结构的影响

有机配体的选择对合成新颖多酸基化合物起到了至关重要的作用. 我们选择悬臂式同分异构配体 2-btz 和 3-btz, 其中三氮唑基团中可配位的两个 N 给体的位置不同(2-btz 中两个 N 不连续, 3-btz 中两个 N 相邻). 利用 2-btz, 不连续的 N 给体诱导了化合物 1~4 中单核片段的形成(图6): 化合物 1 为直线型链; 2 为“Z”字型链; 3 和 4 同构, 为单核片段构筑的三维框架. 而 2-btz 的同分异构配体 3-btz 中, 两个连续的 N 给体使得 Cd^{II} 聚集, 形成了化合物 5 中的直线型三核簇. 因此, 我们选择调节悬臂式同分异构配体中 N 给体位置来调控单核及多核簇形成的合成策略是合理的.

3.2 化合物 1~5 的红外分析

在化合物 1 的 IR 光谱中, 964、880、802 和 1063 cm^{-1} 处出现的特征峰可归结为化合物 1 中 PMo_{12} 多阴离子 $\nu(\text{Mo}-\text{O}_d)$ 、 $\nu(\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo})$ 、 $\nu(\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo})$ 和

$\nu(\text{P}-\text{O})$ 的吸收峰^[11]. 在化合物 2 和 4 的 IR 光谱中, 在 983、897、814 和 1080 cm^{-1} 以及 970、889、808 和 1070 cm^{-1} 处出现的特征峰分别归结为化合物 2 和 4 中 PW_{12} 多阴离子的 $\nu(\text{W}-\text{O}_d)$ 、 $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ 、 $\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ 和 $\nu(\text{P}-\text{O})$ 特征峰^[12]. 在化合物 3 和 5 的 IR 光谱中, 943、905、795 和 1043 cm^{-1} 以及 951、903、790 和 1080 cm^{-1} 处出现的特征峰分别归结为化合物 3 和 5 中 $\nu(\text{Mo}-\text{O}_d)$ 、 $\nu(\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo})$ 、 $\nu(\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo})$ 和 $\nu(\text{Si}-\text{O})$ 的吸收峰^[13]. 化合物 1~4 中, 在 1624~1126、1647~1126、1647~1147 以及 1637~1146 cm^{-1} 范围内的谱带, 归结为 2-btz 有机分子的特征振动吸收峰; 而 5 中在 1616~1114 cm^{-1} 范围内出现的谱带, 归属于 3-btz 有机分子的特征振动吸收峰^[14].

3.3 化合物 1~5 修饰的碳糊电极的电化学行为

现今, 循环伏安法是研究多酸的电化学性质最为广泛的方法. 多酸化合物修饰的碳糊电极不仅易于准备和掌握, 而且可靠、廉价, 用其来研究目标化

图9 在紫外灯照射下, 化合物1~5对MB溶液的光催化降解反应过程的吸收光谱(a~e)以及光催化降解图(f) (网络版彩图)

化合物的电化学性质已经成为最理想的选择. 化合物2和4, 3和5的电化学行为相似, 所以我们选择以化合物1、2、3修饰碳糊电极(1, 2, 3-CPE)为例, 对其在0.1 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液中的电化学性质进行了研究, 如图7所示. 由图中可以看到, 在-310~+700 mV 电位范围内, 1-CPE出现了3对可逆的氧化还原峰 I-I'、II-II'和 III-III', 归属于 PMo_{12} 多阴离子的3个连续的两电子氧化还原过程^[15,16]. 当扫速为60 mV/s 时, 这三对峰的半波电位 $E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2$ 分别是+195 (I-I')、+32 (II-II')和-221 mV (III-III'). 在-940~+700 mV 电位范围内, 2-CPE出现了3对可逆的

氧化还原峰 II-II'、III-III'和 IV-IV', 归属于 PW_{12} 多阴离子两个连续的单电子以及一个两电子的氧化还原过程^[17,18]. 当扫速为60 mV/s 时, 这3对峰的半波电位 $E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2$ 分别是-315 (II-II')、-550 (III-III')和-782 mV (IV-IV'). 可逆的氧化峰(I-I')归属于铜中心的氧化还原峰^[19]. 在-310~+700 mV 电位范围内, 3-CPE出现了3对可逆的氧化还原峰 I-I'、II-II'和 III-III', 归属于 $SiMo_{12}$ 多阴离子的3个连续的两电子氧化还原过程^[20,21]. 当扫速为60 mV/s 时, 这3对峰的半波电位 $E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2$ 分别是+140 (I-I')、+16 (II-II')和-175 mV (III-III'). 从图中可看出, 随着扫速

的提高(20~500 mV/s), 峰电位逐渐发生变化, 即阴极的峰电位向负方向移动, 相应的阳极峰电位向正方向移动, 相应的峰电流与扫速成正比, 这表明 **1**, **2**, **3**-CPE 的氧化还原都是表面控制过程^[22].

我们研究了在 0.1 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液中 **1**, **2**, **3**-CPE 对过亚硝酸根还原的电催化过程, 如图 8 所示. 随着亚硝酸根的加入, 3 个还原峰电流都急剧增加, 而相应的氧化峰电流都降低. 结果表明, 化合物 **1** 中的 PMo_{12} , 化合物 **2** 中的 PW_{12} 以及 **3** 中的 SiMo_{12} 多阴离子对亚硝酸根的还原具有较好的电催化活性.

3.4 化合物 1~5 的光催化性质

本文研究了化合物 **1**~**5** 对有机染料亚甲基蓝(MB)和罗丹明 B (RhB)的光催化降解性能. 将 90 mg 化合物分散到 90 mL 0.02 mol/L 的 MB 或 RhB 溶液中, 在黑暗处机械搅拌 10 min, 得到悬浊液. 将悬浊液置于汞灯下照射, 并不停地进行搅拌, 每 20 min 取一次样品, 测试其在汞灯紫外线照射下的吸收曲线.

如图 9 所示, 80 min 后, 化合物 **1**~**5** 对 MB 的催化降解率分别为 94.7%、86.3%、67.2%、66.4%、46.6%. 该结果表明, 化合物 **1**~**5** 可作为一种出色的降解有机染料 MB 的催化剂, 特别是化合物 **1** 和 **2**. 另外, 80 min 后, 化合物 **1**~**5** 对 RhB 的催化降解率分别为 75.2%、20.9%、23.7%、15.1%、51.1%, 表明化合物 **2**~**4** 作催化剂的降解率较差, 而 **1** 和 **5** 可作为有效降解 RhB 的催化剂(图 10). 而 Keggin 单体 PMo_{12} 、 PW_{12} 、 SiMo_{12} 作为催化剂对 MB 以及 RhB 的光催化降解效果并不明显.

3.5 化合物 3~5 荧光性质

一直以来, 多酸基配合物荧光性质的研究与应用吸引了广大研究者的关注^[23]. 我们测定了化合物 **3**~**5** 在室温下的固体荧光光谱(图 11). 选用激发波长 340 nm, 测得化合物 **3** 在 463 和 531 nm 以及化合物 **4** 在 462 和 529 nm 处有两个发射峰, 而化合物 **5** 则在 477 nm 处只有 1 个发射峰. 3 个化合物的荧光行为主要归属于配体到金属的电荷传递(LMCT)^[24].

图 10 在紫外灯照射下, 化合物 **1** 和 **5** 对 RhB 溶液的光催化降解反应过程的吸收光谱(a, b)以及光催化降解图(c) (网络版彩图)

图 11 化合物 3~5 的荧光光谱(网络版彩图)

4 结论

本文利用水热合成方法, 通过调节悬臂式同分异构配体的配位点合成了 5 个基于 Keggin 型多金属氧酸盐和金属有机单元构筑的结构新颖的化合物。其中, 若采用两个 N 给体不相邻的 2-btz 配体, 得到了单核的一维及三维化合物 1~4; 若选用具有两个连续 N 给体的同分异构配体 3-btz, 则得到了包含直线型的三核簇化合物 5。5 个化合物的获得, 证实了非对称配位基团的简单有机配体同样能够诱导形成新的多酸基配合物, 并且通过调控同分异构配体 N 给体位置能调节单核及多核簇的形成。标题化合物表现出了良好的电化学及光催化性质, 为催化剂材料研究提供了更多的素材。

参考文献

- 1 Zhou J, Zhao JW, Wei Q, Zhang J, Yang GY. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 5065–5071
- 2 Liu CG, Guan XH, Su ZM. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1910–1915
- 3 Han ZG, Bond AM, Zhao C. *Sci China Chem*, 2011, 54: 1877–1887
- 4 Fu H, Qin C, Lu Y, Zhang ZM, Li YG, Su ZM, Li WL, Wang EB. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 7985–7989
- 5 Lan YQ, Li SL, Wang XL, Shao KZ, Du DY, Zang HY, Su ZM. *Inorg Chem*, 2008, 47: 8179–8187
- 6 Liu B, Yu ZT, Yang J, Hua W, Liu YY, Ma JF. *Inorg Chem*, 2011, 50: 8967–8972
- 7 Wang XL, Hu HL, Tian AX, Lin HY, Li J. *Inorg Chem*, 2010, 49: 10299–10306
- 8 Tian AX, Ying J, Peng J, Sha JQ, Su ZM, Pang HJ, Zhang PP, Chen Y, Zhu M, Shen Y. *Cryst Growth Des*, 2010, 10: 1104–1110
- 9 a) Sheldrick GM. SHELXS-97. Germany: University of Göttingen, 1997; b) Sheldrick GM. *Acta Crystallogr A*, 2008, 64: 112–122
- 10 Brown ID, Altermatt D. *Acta Crystallogr, Sect B: Struct Sci*, 1985, 41: 244–247
- 11 Sha JQ, Li MT, Sun JW, Zhang YN, Yan PF, Li GM. *Dalton Trans*, 2013, 42: 7803–7809
- 12 Fan LL, Xiao DR, Wang EB, Li YG, Su ZM, Wang XL, Liu J. *Cryst Growth Des*, 2007, 7: 592–594
- 13 Li SB, Zhang L, Ma HY, Pang HJ, Zhao CY. *New J Chem*, 2015, 39: 3528–3535
- 14 Qin C, Wang XL, Yuan L, Wang EB. *Cryst Growth Des*, 2008, 8: 2093–2095
- 15 Sadakane M, Steckhan E. *Chem Rev*, 1998, 98: 219–238
- 16 Liu HY, Wu H, Yang J, Liu YY, Ma JF, Bai HY. *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 1786–1797
- 17 Shi ZY, Peng J, Li YG, Zhang ZY, Yu X, Alimajea K, Wang X. *CrystEngComm*, 2013, 15: 7583–7588
- 18 Tian AX, Hou X, Ying J, Liu GC, Ning YL, Li TJ, Wang XL. *Inorg Chim Acta*, 2016, 439: 43–48
- 19 Zhao CY, Ma HY, Pang HJ, Li SB, Yu Y, Yu TT, Zhang ZF. *J Coord Chem*, 2014, 67: 2820–2829
- 20 Dong BX, Xu Q. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 2776–2782
- 21 Lan YQ, Li SL, Shao KZ, Wang XL, Su ZM. *Dalton Trans*, 2008, 37: 3824–3835
- 22 Wang XL, Gao Q, Tian AX, Hu HL, Liu GC. *J Solid State Chem*, 2012, 187: 219–224
- 23 Liu L, Li HM, Dai JC. *Sci China Chem*, 2014, 57: 918–922
- 24 Huang YQ, Ding B, Song HB, Zhao B, Ren P, Cheng P, Wang HG, Liao DZ, Yan SP. *Chem Commun*, 2006, 47: 4906–4908

Tuning N donor sites of pendent ligands to induce mono- and multi-nuclear Keggin-based compounds

Aixiang Tian^{*}, Yali Ning, Jun Ying, Xue Hou, Yan Tian, Tianjiao Li, XiuLi Wang^{*}

Department of Chemistry, Bohai University, Jinzhou 121013, China

^{*}Corresponding authors (email: tian@bhu.edu.cn; wangxiuli@bhu.edu.cn)

Abstract: Through tuning N donor sites of 1-benzyl-1*H*-triazole ligands, five new Keggin-based organic-inorganic hybrid compounds, $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-btz})_4(\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40})] \cdot (2\text{-btz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-btz})_4(\text{HPW}_{12}\text{O}_{40})] \cdot (2\text{-btz}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Ag}^{\text{I}}_4(2\text{-btz})_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})]$ (**3**), $[\text{Ag}^{\text{I}}_4(2\text{-btz})_4(\text{HPW}_2\text{W}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40})]$ (**4**) and $[\text{Cd}^{\text{II}}_3(3\text{-btz})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{HSiMo}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) (2-btz = 1-benzyl-1*H*-(1,2,4)triazole, 3-btz = 1-benzyl-1*H*-(1,3,4)triazole), were synthesized by hydrothermal technique. They were characterized by IR spectra, elemental analyses and single crystal X-ray diffraction. In compound **1**, polyoxoanions are covalently linked by mono-nuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-btz})_4]^{2+}$ subunits alternately to form a 1D straight chain. The polyoxoanions in **2** are also connected by $[\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-btz})_4]^{2+}$ alternately and a 1D “Z”-type chain is constructed. Compounds **3** and **4** are isostructural, containing “ladder” like 1D chain with polyoxoanions as rails. Adjacent chains link each other through Ag–O bonds to build a 3D framework. The mono-nuclear structures in compounds **1–4** are induced by non-successive N donors in 2-btz. When we used 3-btz with two successive N donors, compound **5** containing linear tri-nuclear Cd^{II} clusters was obtained. Through tuning N donor sites of isomeric ligands, the formation of POM-based mono- or multi-nuclear clusters can be tuned.

Keywords: polyoxometalates, Keggin polyoxometalate, pendent organic ligand, electrochemical and photocatalytic properties

doi: 10.1360/N032015-00199