论文

调控水热合成条件诱导合成以富含共轭环的苯并吡嗪配体修饰的Lindqvist型化合物

田爱香*, 田妍, 季学彬, 倪怀平, 刘国成, 应俊*

渤海大学化学系, 锦州 121013

*通讯作者, E-mail: tian@bhu.edu.cn; yingji808@163.com

收稿日期: 2017-03-22; 接受日期: 2017-07-24; 网络版发表日期: 2017-09-26

国家自然科学基金(编号: 21571023, 21101015, 21401010, 21471021)和辽宁省高等学校青年学者成长计划(编号: LJQ2012097)资助项目

摘要 在水热条件下, 利用富含共轭环的苯并吡嗪配体2,3-二苯基-苯并吡嗪(L), 本文合成了3个新的Lindqvist型多酸基化合物: $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{L}_3(\text{Mo}_6\text{O}_{19})]$ (1)、 $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{L}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{O}_{19})_2]$ (2)和 $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{Mo}_6\text{O}_{19})]$ (3) ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}$ =四丁基铵). 利用红外光谱、元素分析和X射线单晶衍射分析对3个化合物进行了表征. 化合物1中, Cu^{I} 离子作为连接体连接两个L分子构成 $[\text{CuL}]_n^{m+}$ 金属-有机链, 并通过 Mo_6 阴离子构成1D链. 这些1D链共用 Mo_6 阴离子构成网格状2D层. 化合物2中仍存在 $[\text{CuL}]_n^{m+}$ 链, Mo_6 阴离子提供一个端氧原子通过共价键作用, 悬挂于金属-有机链的上下两端. 化合物3中存在两种功能的L配体(a、b类型): a型配体和Cl桥通过 Cu^{I} 离子相连, 构建成金属-有机链; b型配体和 Mo_6 阴离子悬挂在链的两侧. 此外, 本文还研究了这3个化合物的电化学和光催化性质.

关键词 多金属氧酸盐, Lindqvist型多酸, 2,3-二苯基-苯并吡嗪, 电化学和光催化性质

1 引言

多金属氧酸盐(POMs)由于结构多样且性质优良, 受到了研究者的广泛关注^[1]. 随着多酸化学的发展, 人们已经发现了POMs的优秀前景, 如在催化、吸附、生物化学、光化学和磁性等方面的潜在应用^[2]. POMs阴离子具有丰富的端/桥氧原子, 容易与过渡金属配合物(TMCs)配位. 截至目前, 已经合成了许多具有多种新奇拓扑结构和杰出性质的POM-TMC化合物^[3]. 然而, 报道的大多数POM-TMC化合物都是基于Keggin、Wells-Dawson和八钨酸盐阴离子^[4]. 比较来说, 基于Lindqvist型阴离子的化合物十分少见^[5]. Lindqvist型阴离子的中心氧原子桥连6个金属(Mo、W、V、Nb、

Ta等)中心. 每个金属中心为 MO_6 八面体配位模式, 包括一个端氧(O_t)、四个桥氧(O_b)和一个中心氧(O_c)原子^[6]. 与Keggin或Wells-Dawson型多酸类似, Lindqvist型阴离子同样含有丰富的端/桥氧原子, 提供了大量的配位点与过渡金属离子配位^[7]. 因此, 设计和合成Lindqvist基化合物以丰富POMs化合物结构是具有吸引力和挑战性的工作.

由于有机配体能够控制和调整化合物的最终结构, 因此对于合成POM-TMC化合物来说, 配体的选择是关键因素之一^[8]. 目前, 含氮配体被广泛应用于POM基化合物中, 如咪唑^[9]、吡啶^[10]、吡唑^[11]、菲咯啉^[12]、三氮唑^[13]及其衍生物^[14]等. 然而, 苯并吡嗪衍生物配体很少被应用在多酸领域中^[15], 目前还没有将苯并吡

引用格式: 田爱香, 田妍, 季学彬, 倪怀平, 刘国成, 应俊. 调控水热合成条件诱导合成以富含共轭环的苯并吡嗪配体修饰的Lindqvist型化合物. 中国科学: 化学, 2017, 47: 1179–1190
Tian A, Tian Y, Ji X, Ni H, Liu G, Ying J. Three Lindqvist-type POM-based compounds constructed by a conjugate ring-riched quinoxaline derivative through controlling the hydrothermal conditions. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 1179–1190, doi: [10.1360/N032017-00060](https://doi.org/10.1360/N032017-00060)

嗪衍生物配体应用在Lindqvist型化合物中的报道. 本文尝试利用苯并吡嗪的衍生物2,3-二苯基-苯并吡嗪(L)来修饰Lindqvist型阴离子. L作为具有大量共轭环的苯并吡嗪衍生物, 包含两个能参与TM离子配位的N给体, 具有很强的配位能力. 除了有机配体, 过渡金属阳离子的选择也是构筑POM-TMC化合物的重要因素. 铜离子具有+1/+2两种氧化态, 拥有强大的配位能力和多样的配位模式. 因此, 我们尝试探索Lindqvist/Cu/L体系, 旨在合成新的多酸基化合物.

水热技术是合成POM-TMC化合物的有效方法, 受到反应物的摩尔比、反应物类型、pH、反应温度、反应时间和填充度等因素的影响. 我们通过调控Lindqvist/Cu/L体系的反应前驱体的种类和填充度, 成功得到了3个具有1D到2D不同结构的化合物: $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{L}_3(\text{Mo}_6\text{O}_{19})]$ (1)、 $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{L}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{O}_{19})_2]$ (2)和 $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{Mo}_6\text{O}_{19})]$ (3) ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}$ =四丁基铵), 并研究了这些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

本文所有试剂均为商业购买, 其中醋酸铜、钼酸钠、配体L购于九鼎化学科技有限公司(中国), 未经过进一步纯化处理. $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 按照文献[16]合成并通过红外光谱表征.

元素分析用Perkin Elmer 240C元素分析仪(美国)测试, FTIR光谱利用Varian FTIR 640光谱仪(KBr压片)(美国)测试. UV-Vis吸收光谱利用Lambda UV-1801紫外分光光度计(美国)测试. 电化学测试采用传统的三电极系统(饱和甘汞电极作参比电极, 铂丝作对电极, 化合物修饰的碳糊电极为工作电极), 数据在CHI 440电化学工作站收集.

2.2 $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{L}_3(\text{Mo}_6\text{O}_{19})]$ (1)的合成

室温下, 将 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.080 g, 0.401 mmol)、 $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.09 g, 0.075 mmol)和L (0.02 g, 0.071 mmol)溶解于8 mL蒸馏水中. 混合液搅拌约1 h至均匀, 用1.0 mol L⁻¹的HCl溶液将pH调节至3.86. 将悬浊液转移至25 mL聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 170℃下晶化4 d. 然后以10℃ h⁻¹的速率将温度降至室温, 用蒸馏水充分洗涤

过滤后得到红色块状晶体(产率为23%, 以Mo为基准). $\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{N}_6\text{O}_{19}$ (1853.74)的元素分析理论值为C 38.88, H 2.28, N 4.53, Cu 6.86, Mo 31.05; 实验值为C 38.97, H 2.21, N, 4.45, Cu 6.78, Mo 31.01.

2.3 $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{L}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{O}_{19})_2]$ (2)的合成

室温下, 将 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.082 g, 0.411 mmol)、 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (0.098 g, 0.072 mmol)和L (0.02 g, 0.071 mmol)溶解于8 mL蒸馏水中. 混合液搅拌约1 h至均匀, 用1.0 mol L⁻¹的HCl溶液将pH调节至3.9. 将悬浊液转移至25 mL聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 170℃下晶化4 d. 然后以10℃ h⁻¹的速率将温度降至室温, 用蒸馏水充分洗涤过滤后得到红色块状晶体(产率为35%, 以Mo为基准). $\text{C}_{72}\text{H}_{100}\text{N}_6\text{Cu}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{38}$ (2935.9)的元素分析理论值为C 29.45, H 3.43, N 2.86, Cu 4.33, Mo 39.21; 实验值为C 29.54, H 3.51, N 2.81, Cu 4.44, Mo 39.13.

2.4 $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{Mo}_6\text{O}_{19})]$ (3)的合成

室温下, 将 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.080 g, 0.401 mmol)、 $(\text{H}_3\text{O})_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.09 g, 0.075 mmol)和L (0.02 g, 0.071 mmol)溶解于10 mL蒸馏水中. 混合液搅拌约1 h至均匀, 用1.0 mol L⁻¹的HCl溶液将pH调节至3.85. 将悬浊液转移至25 mL聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 在170℃下晶化4 d. 然后以10℃ h⁻¹的速率将温度降至室温, 用蒸馏水充分洗涤过滤后得到红色块状晶体(产率为32%, 以Mo为基准). $\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{Cu}_4\text{Cl}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ (2334.07)的元素分析理论值为C 41.17, H 2.42, N 4.80, Cu 10.89, Mo 24.66; 实验值为C 41.10, H 2.36, N 4.87, Cu 10.98, Mo 24.58.

2.5 化合物1~3修饰碳糊电极的制备

化合物1修饰的碳糊电极(1-CPE)制作方法: 将0.1 g石墨粉和10 mg化合物1的混合物在玛瑙研钵中混合研磨1 h, 加入0.1 mL的石蜡油搅拌均匀. 将混合均匀的混合物封装到一个内径为1.5 mm的石英管中(封装长度1 cm), 选择合适大小的铜棒插入电极后面将石英管中的混合物轻轻压实, 并将电极表面用称量纸磨平. 利用相同方法制备2-CPE和3-CPE.

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. 化合物

1~3的晶体学数据是293 K下, 在Bruker SMART APEX II (德国)上用Mo靶以 $K\alpha$ ($\lambda=0.71073$ Å)在 ω 和 θ 扫描模式下收集. 所有的结构通过用SHELXL-2014程序包以直接法和全矩阵最小二乘法 F^2 精修解析^[17]. 详细的晶体学参数见表1, 部分键长键角见表2. 化合物**1~3**的CCDC号为1520058~1520060.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

化合物**1**的晶体结构. X射线晶体学结构分析表明, 化合物**1**分子结构单元包含两个 Cu^+ 离子、一个Lindqvist型杂多酸阴离子 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (缩写为 Mo_6)和3个L配体分子(图1(a)). 如图1(b)所示, Mo_6 阴离子为经典的Lindqvist型POM, 与4个 Cu^+ 离子对称配位, 形似青蛙. 价键计算^[18]结果表明, 所有Mo原子都是+6氧化态,

Cu原子为+1氧化态. 文中3个化合物的合成都是以二价铜盐为原料, 但最终却获得 Cu^+ 化合物. 原因在于有机胺分子在水热条件下不仅作为有机配体, 同样也可以作为还原剂, 将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , 这种还原现象在多酸/ Cu^{2+} /有机胺体系中经常发生^[19].

化合物**1**中, 有2个晶体学独立的 Cu^+ 离子(Cu1 和 Cu2). Cu1 是四配位模式, 连接了两个N1原子(来自两个L配体)和两个端氧O2原子(来自两个不同的 Mo_6 阴离子). Cu-N 键长为1.924(5) Å, Cu-O 键长为2.710(2) Å, 键角 $\angle\text{N-Cu-N}=\angle\text{O-Cu-O}=180^\circ$. Cu2 与 Cu1 同样为四配位结构, 与两个N2原子(来自两个L配体)和两个端氧O4原子(来自两个不同的 Mo_6 阴离子)相连. Cu-N 键长为1.933(5) Å, Cu-O 键长为2.713(3) Å, 键角 $\angle\text{N-Cu-N}=\angle\text{O-Cu-O}=180^\circ$.

化合物**1**中的配体L提供两个对位的氮原子, 与 Cu^+ 交替配位, 构成 $[\text{CuL}]_n^{n+}$ 金属-有机链(图2(a)). 有趣的

表1 化合物**1~3**的晶体学参数

化合物	1	2	3
分子式	$\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{N}_6\text{O}_{19}$	$\text{C}_{72}\text{H}_{100}\text{N}_6\text{Cu}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{38}$	$\text{C}_{80}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{Cu}_4\text{Cl}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$
相对分子质量	1853.74	2935.93	2334.07
晶系	三斜	单斜	单斜
空间群	$P-1$	$P2_1/c$	$C2/c$
a (Å)	11.5013(6)	20.6169(11)	20.3981(8)
b (Å)	12.3244(6)	13.1119(7)	12.5573(8)
c (Å)	12.3939(6)	33.6319(17)	31.8793(18)
α (°)	83.3970(10)	—	—
β (°)	66.9570(10)	93.1620(10)	90.410(2)
γ (°)	64.7820(10)	—	—
V (Å ³)	1459.72(13)	9077.8(8)	8165.5(8)
Z	1	4	4
D_c (g cm ⁻³)	2.109	2.148	1.898
μ (mm ⁻¹)	2.042	2.142	2.048
$F(000)$	906.0	5760.0	4584.0
所有衍射点数目	8055	53178	23682
独立衍射点数目	5964	18563	7460
R_{int}	0.0137	0.0307	0.0539
$GOOF$	1.321	1.018	1.059
$R_1^{\text{a)}}$, $wR_2^{\text{b)}}$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0532, 0.1245	0.0322, 0.0764	0.0743, 0.1824
$R_1^{\text{a)}}$, $wR_2^{\text{b)}}$ (所有数据)	0.0555, 0.1260	0.0451, 0.0839	0.1274, 0.2140

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

表2 化合物1~3的键长键角表

化合物1					
化学键	键长 (Å)	化学键	键角 (°)	化学键	键角 (°)
Cu(1)–N(1)#1	1.924(5)	C(1)–N(2)–Cu(2)	120.4(5)	C(8)–N(1)–Cu(1)	117.8(5)
Cu(2)–N(2)	1.933(5)	N(1)–Cu(1)–N(1)#1	180	N(2)–Cu(2)–N(2)#3	180.0(4)
Cu(1)–N(1)	1.924(5)	C(2)–N(1)–Cu(1)	122.3(4)	C(7)–N(2)–Cu(2)	120.4(5)
Cu(2)–N(2)#3	1.933(5)	–	–	–	–
#1 1-x,1-y,2-z; #2 1-x,1-y,1-z; #3 -x,1-y,3-z					
化合物2					
化学键	键长 (Å)	化学键	键角 (°)	化学键	键角 (°)
Cu(1)–N(1)	1.923(2)	C(21)–N(3)–Cu(2)	122.2(2)	C(7)–N(2)–Cu(2)	118.8(2)
Cu(2)–N(3)	1.923(2)	C(8)–N(1)–Cu(1)	117.7(2)	N(1)–Cu(1)–N(4)#1	175.63(9)
Cu(1)–N(4)#1	1.926(2)	C(1)–N(1)–Cu(1)	122.2(2)	N(2)–Cu(2)–N(3)	177.50(9)
Cu(2)–N(2)	1.922(2)	C(6)–N(2)–Cu(2)	121.7(2)	C(28)–N(3)–Cu(2)	118.0(2)
N(4)–Cu(1)#2	1.926(2)	C(27)–N(4)–Cu(1)#2	118.6(2)	C(26)–N(4)–Cu(1)#2	121.7(2)
#1 +x, -1+y,+z; #2 +x,1+y,+z					
化合物3					
化学键	键长 (Å)	化学键	键角 (°)	化学键	键角 (°)
Cu(1)–N(1)#1	1.919(7)	Mo(1)–O(5)–Cu(1)	122.4(2)	C(21)–N(3)–Cu(2)	120.5(8)
Cl(1)–Cu(2)	2.303(5)	Cu(3)–Cl(1)–Cu(2)	89.8(2)	N(1)#1–Cu(1)–O(5)	98.4(2)
Cu(2)–N(3)	2.021(9)	N(3)–Cu(2)–Cl(1)	106.5(3)	Cl(1)–Cu(3)–Cl(1)#2	180.0
Cu(1)–N(1)	1.920(8)	C(22)–N(3)–Cu(2)	119.7(7)	N(1)#1–Cu(1)–N(1)	163.2(5)
Cl(1)–Cu(3)	2.143(5)	N(1)–Cu(1)–O(5)	98.4(2)	Mo(1)#1–O(5)–Cu(1)	122.4(2)
Cu(3)–Cl(1)#2	2.143(5)	C(1)–N(1)–Cu(1)	125.0(6)	C(2)–N(1)–Cu(1)	115.9(6)
Cu(1)–O(5)	2.261(10)	N(2)–Cu(2)–Cl(1)	127.4(3)	N(2)–Cu(2)–N(3)	126.0(4)
Cu(2)–N(2)	1.966(8)	C(3)–N(2)–Cu(2)	118.7(6)	C(4)–N(2)–Cu(2)	121.2(7)
#1 1-x, +y, 1/2-z; #2 3/2-x,-1/2-y,1-z					

图1 (a) 化合物1的非对称单元球棍图(为了清晰, 氢原子已省略); (b) Mo₆阴离子的配位模式(网络版彩图)

是, 配体L的苯并基团和两个苯基在该链上下交替排列. 这种排列方式可以减少分子间的斥力, 从而稳定结构. 此外, 每个Mo₆阴离子提供两个O原子与[CuL]_nⁿ⁺

链相连, 形成波浪状1D链I (图2(b)). 并且Mo₆阴离子在1D链的上下交替悬挂. 此外, Mo₆阴离子和Cu⁺离子(Cu1/Cu2)相连, 形成POM-TM一维链II (图2(c)). 链I和链II通过共用相同的Cu⁺离子(Cu1/Cu2), 形成了化合物1的2D结构(图2(d)). 若我们将配体简化成一条线, 可以得到该化合物的2D拓扑结构, 类似手拉手相连的青蛙(图2(e)).

化合物2的晶体结构. X射线晶体学结构分析表明, 化合物2分子结构单元包含两个Cu⁺离子、一个Mo₆阴离子、两个游离的四丁基铵离子和两个L配体分子(图3(a)). 如图3(b)所示, Mo₆阴离子只有一个端O原子与Cu⁺离子配位. 价键计算^[18]结果表明, 所有Mo原子都是+6氧化态, Cu原子为+1氧化态.

图 2 (a) 化合物1中的 $[\text{CuL}]_n^{n+}$ 金属-有机链; (b) 1D波浪状链I; (c) 1D POM-TM链II; (d) 链I和链II共享 Cu^+ 离子; (e) 化合物1的2D拓扑结构(网络版彩图)

图 3 (a) 化合物2的非对称单元球棍图(为了清晰, 氢原子已省略); (b) Mo_6 阴离子的配位模式(网络版彩图)

化合物2中, 存在2个晶体学独立的 Cu^+ 离子(Cu1 和 Cu2), 它们具有相似的配位模式. Cu1 和 Cu2 均为T字型配位模式, 与两个来自不同 L 配体的N原子(Cu1 : N1 和 N4 , Cu2 : N2 和 N3)和一个来自 Mo_6 阴离子端氧原子(Cu1 : O26 , Cu2 : O4)配位. Cu-N 键长范围为 $1.922(2)\sim 1.926(2)$ Å, Cu-O 键长为 $2.604(8)$ 和 $2.612(3)$ Å, 键角 $\angle\text{N-Cu-N}$ 为 $175.6(9)^\circ$ 和 $177.5(9)^\circ$. 化合物2中, L 配体只有一种配位模式, 即提供两个N给体连接两个 Cu^+ 离子, 这与化合物1中 L 的配位模式相同.

化合物2中包含两个TBA分子, 占据了较大的空间, 使得化合物2并没有形成1中的2D结构, 而是形成了1D链. 化合物2中, L 配体的两个N给体连接两个 Cu^+ 离子, 这与化合物1中的配位模式相同. L 配体与 Cu^+ 离子连接成与化合物1相似的 $[\text{CuL}]_n^{n+}$ 链, 即配体 L 的苯并基团和两个苯基上下交替排列(图4(A)). 但与化合物1不同的是, 化合物2中的 Mo_6 阴离子只提供一个端O原子交替连接在 $[\text{CuL}]_n^{n+}$ 链上下(图4(B)).

化合物3的晶体结构. X射线晶体学结构分析表明, 化合物3分子结构单元包含4个 Cu^+ 离子、一个 Mo_6 阴离子、两个 Cl^- 离子和4个 L 配体分子(图5(a)). 如图5(b)

图 4 (A) 化合物2的1D $[\text{CuL}]_n^{n+}$ 链; (B) 化合物2中 Mo_6 阴离子与 Cu^+ 上下交替连接形成1D链(网络版彩图)

图 5 (a) 化合物3的非对称单元球棍图(为了清晰, 氢原子已省略); (b) Mo_6 阴离子的配位模式(网络版彩图)

所示, Mo_6 阴离子只通过一个桥O原子与 Cu^+ 离子配位(图5(b)). 价键计算^[18]结果表明, 所有Mo原子都是+6氧化态, Cu原子为+1氧化态.

在化合物3中, L 配体有a型和b型两种配位模式: a型的 L 配体两个对位的N给体与两个Cu原子配位(图6(A)); 而b型的 L 配体只提供一个N原子与一个Cu原子配位(图6(B)). 在化合物3中, 有3个晶体学独立的 Cu^+ 离子(Cu1 、 Cu2 和 Cu3). Cu1 离子为Y字形三配位模式(图6(C)), 连接两个不同的a型 L 配体与一个 Mo_6 阴离子的桥氧 O5 . Cu-N 键长为 $1.919(7)\sim 1.920(8)$ Å, Cu-O 键长为 $2.261(10)$ Å, $\angle\text{N-Cu-N}$ 的键角为 $163.2(5)^\circ$. Cu2 离子同样是三配位的配位模式, 与来自不同类型 L 配体的两个N原子(N2 和 N3 分别来自a型和b型配体)和一个 Cl1 原子相连(图6(D)). 周围 Cu-N 键长为 $1.966(8)\sim 2.021(9)$ Å, Cu-Cl 键长为 $2.303(5)$ Å, $\angle\text{N-Cu-N}$ 的键角为 $126.0(4)^\circ$. 如图6(E)所

示, Cu3离子是两配位的直线型构型, 连接了两个Cl原子, Cu-Cl键长为2.143(5) Å, $\angle \text{Cl-Cu-Cl}$ 的键角为180°.

在化合物3中, 存在由两个a型L配体通过Cu⁺离子连接形成的[Cu₃L_a₂]³⁺金属-有机片段. 而b型L配体悬挂于该金属-有机片段的一侧, 形成了[Cu₃L_a₂L_b]³⁺模块. Cl1-Cu3-Cl1连接[Cu₃L_a₂L_b]³⁺模块可形成金属-有机链(图7(A)). 在这条链中, b型的L配体上下交替排列. 此外, 金属-有机链中的Cu1原子通过Cu1-O5键连接Mo₆阴离子, 形成1D链. 若将L配体简化为一个蓝色的点, 可以得到该链的一个简化图(图7(B)).

反应原料与填充度对化合物结构的影响. 通过控制水热合成条件, 可以控制合成不同结构的化合物(图8). 首先利用(H₃O)₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈]·7H₂O作为POM前驱体, 意外的是, Anderson型阴离子[Co(OH)₆-

图8 原料和填充度影响化合物结构的示意图(网络版彩图)

图6 (A, B): 化合物3中两种类型的L配体(a型和b型); (C~E) 化合物3中Cu⁺离子的3种配位模式(网络版彩图)

图7 (A) 化合物3由[Cu₃L_a₂L_b]³⁺模块和Cl1-Cu3-Cl1键构筑的1D金属-有机链; (B) 化合物3简化的1D链(网络版彩图)

Mo₆O₁₈]³⁻并没有被保持, 而是转化为了Mo₆阴离子. 因此, 我们得到了基于Mo₆O₁₉具有2D结构的化合物1. 然后我们改变了POM前驱体, 直接利用Lindqvist型[(n-C₄H₉)₄N]₂[Mo₆O₁₉]作为原料, 探索能否得到相同的结构. 有趣的是, 我们得到了一个基于Mo₆O₁₉的新化合物2. 比较化合物1和2, 在水热反应中使用了不同的反应原料(化合物1为(H₃O)₃[Co(OH)₆Mo₆O₁₈]·7H₂O; 化合物2为[(n-C₄H₉)₄N]₂[Mo₆O₁₉]), 诱导合成了两个基于Mo₆阴离子具有不同结构的化合物. 除此之外, 水热条件下还有许多因素可以影响结构, 因此我们尝试改变不锈钢反应釜的填充度, 研究这一因素是否会对化合物的结构产生影响. 结果表明, 不锈钢反应釜的填充度能影响反应的压力. 化合物1和3就是在不同填充度的条件下得到的(化合物1填充度为8 mL; 化合物3填充度为10 mL). 不同的填充度影响了化合物的结构(化合物1为2D结构, 化合物3为1D结构). 在之前的工作中, 我们已经研究了在Ag-L-Keggin体系中改变POM前驱体可诱导不同的2D结构^[20]. 本研究中, 不同的POM前驱体和填充度都可对Cu-L-Lindqvist体系的结构产生影响, 这为Lindqvist型多酸化合物的合成提供了一定的实验数据支撑.

3.2 化合物1~3的红外光谱和粉末X射线衍射光谱图分析

在化合物1~3的红外光谱谱图中, 特征峰935、796和700 cm⁻¹ (化合物1), 947、797和704 cm⁻¹ (化合物2)及

948、792和705 cm^{-1} (化合物3)分别归属于 $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$ 、 $\nu(\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo})$ 和 $\nu(\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo})$ 的特征吸收峰. 在吸收带1801~1265 cm^{-1} 、1801~1280 cm^{-1} 和1788~1273 cm^{-1} 范围内的特征峰分别归属于化合物1~3配体L的特征振动吸收峰(图9).

图10为化合物1~3的粉末X射线衍射光谱图, 模拟与实验的衍射峰位置吻合度很好, 证明化合物1~3具有良好的相纯度.

3.3 化合物1~3的热重分析

如图11所示, 为了研究了化合物1~3的热稳定性, 我们对3个化合物进行了热重分析(TGA). TGA实验在25~800 $^{\circ}\text{C}$ 内 N_2 气氛下进行. 这3个化合物的TGA曲线在25~800 $^{\circ}\text{C}$ 都有一个明显的失重过程, 对应于结构

图9 化合物1~3的红外光谱图. (a) 化合物1; (b) 化合物2; (c) 化合物3 (网络版彩图)

图10 化合物1~3的粉末X射线衍射图. (A) 化合物1; (B) 化合物2; (C) 化合物3 (3个图中的a代表模拟, b代表实验, c代表光催化亚甲基蓝(MB)后重复利用, d代表光催化罗丹明(RhB)后重复利用样品粉末X射线衍射图) (网络版彩图)

图11 化合物1~3的热重分析图(网络版彩图)

中有机分子 $\mathbf{L}$ 的失去, 失重量分别为45.78% ($\mathbf{1}$)、36.65% ($\mathbf{2}$)和50.28% ($\mathbf{3}$) (计算值为44.85% ($\mathbf{1}$)、35.77% ($\mathbf{2}$)和49.38% ($\mathbf{3}$)). TGA结果表明3个化合物具有良好的热稳定性.

3.4 化合物 $\mathbf{1}$ ~ $\mathbf{3}$ 的XPS分析

我们为了验证化合物 $\mathbf{1}$ ~ $\mathbf{3}$ 中的Mo以及Cu元素的价态, 对化合物 $\mathbf{1}$ ~ $\mathbf{3}$ 进行了X射线光电子能谱(XPS)分析. 如图12所示, 化合物 $\mathbf{1}$ 出现在232.9、236.0 eV, 化合物 $\mathbf{2}$ 在232.8、235.9 eV, 化合物 $\mathbf{3}$ 在233.0、236.1 eV的两个峰归属于 $\text{Mo}^{6+}(\text{3d}_{5/2})$ 和 $\text{Mo}^{6+}(\text{3d}_{3/2})$. 化合物 $\mathbf{1}$ 出现在933.3、952.9 eV, 化合物 $\mathbf{2}$ 在933.1、952.9 eV, 化合物 $\mathbf{3}$ 在933.3、953.1 eV的两个峰归属于 $\text{Cu}^+(\text{2p}_{3/2})$ 以及 $\text{Cu}^+(\text{2p}_{5/2})$ ^[21]. 该实验结果与3个化合物中Mo以及Cu的价态保持一致.

3.5 化合物 $\mathbf{1}$ ~ $\mathbf{3}$ 修饰的碳糊电极的电化学行为

我们研究了化合物 $\mathbf{1}$ ~ $\mathbf{3}$ 的电化学性质. 由于在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中 $\mathbf{1}$ -、 $\mathbf{2}$ -及 $\mathbf{3}$ -CPEs的电化学行为相似, 故以 $\mathbf{2}$ -CPE为例进行分析. 如图13左侧所示为 $\mathbf{2}$ -CPE在+400~+100 mV不同扫速的循环伏安曲线. $\mathbf{2}$ -CPE有两对氧化还原峰I-I'和II-II', 半波电位($E_{1/2} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$)分别为+261.5和+151.5 mV (扫速为 60 mV s^{-1}), 这与 Mo_6 阴离子连续的两电子过程相对应^[22]. 半波电位与文献报道的有一定差距^[23], 可能是由于金属有机单元对POM的修饰而导致. 当扫速从20到 500 mV s^{-1} 变化时, 阴极峰向负方向移动, 相应的阳极峰向正方向移动. 直到 500 mV s^{-1} , 峰值电流与扫描速率成正比(图13(b)), 表明 $\mathbf{2}$ -CPE的氧化还原过程是表面控制过程.

图12 化合物 $\mathbf{1}$ ~ $\mathbf{3}$ 的XPS谱图

图14(A)展示了2-CPE对 NO_2^- 的电催化还原. 可以明显地观察到, 随着 NO_2^- 的加入, 所有的还原峰电流逐渐增加, 对应的氧化峰电流逐渐降低. 这说明了 Mo_6 阴离子作为还原物种对 NO_2^- 还原表现出良好的电催化活性. 此外, 2-CPE对溴酸根也表现出相似的电催化活性(图14(B)). 图14(C)为2-CPE在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中的电化学行为. 随着 H_2O_2 的加入, 两对还原峰电流增加, 对应的氧化峰电流减小. 2-CPE对 NO_2^- 、 BrO_3^- 和 H_2O_2 的还原都表现出良好的电催化活性.

3.6 化合物1~3的光催化性质

在紫外灯的照射下, 我们研究了化合物1~3对亚甲基蓝(MB)和罗丹明(RhB)的光催化行为. 实验步骤如下: (a) 100 mg化合物1~3分别放置在 0.02 mmol L^{-1} MB/RhB溶液中(90 mL). 为确保溶液混合均匀, 在黑暗条件下磁力搅拌15 min; (b) 将混合溶液置于Hg灯的紫外线下不断照射; (c) 每隔30 min取5.0 mL样品, 用Lambda UV-1801紫外分光光度计进行测试.

如图15所示, 随着时间的增加, MB的光催化效果明显的增加. 120 min之后, 化合物1~3对MB的转化率分别为63.71%、40.90%和42.71% (图15(d)). 图16表明, 120 min之后, 化合物1~3对RhB的转化率分别为45.09%、26.17%和51.45%. 上述实验表明, 化合物1~3对MB和RhB均具有良好的光催化效果. 多羧基化合物光催化活性的产生可能是多酸及金属-有机修饰单元的协同效果, 因此, 化合物1~3虽然组成类似, 但修饰单元Cu-L结构不同, 可能导致了3个化合物催化效果的不同. 为了证实化合物1~3作为催化剂在光催化过程中是否保持结构完整性, 我们分别测试了光催化前以及光催化后回收样品的XRD, 如图10所示, 光催化前与回收样品的衍射峰位置吻合度很好, 证明光催化过程中化合物1~3结构能够保持完整性.

4 结论

本文利用富含共轭环的L配体, 通过调节水热合成的条件, 合成了3个基于 Mo_6 阴离子的化合物. 通过

图13 (a) 2-CPE在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中, 在不同扫描速率下(从里到外: 20、40、60、80、100、120、140、160、180、200、250、300、350、400、450和 500 mV s^{-1})的循环伏安图; (b) 2-CPE对应II-II'阳极和阴极峰电流与扫描速率的关系(网络版彩图)

图14 2-CPE在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 含 NO_2^- (A)、 BrO_3^- (B)和 H_2O_2 (C)中的循环伏安曲线(网络版彩图)

图 15 在紫外灯照射下, 化合物1~3对MB溶液的光催化降解反应过程的吸收光谱(a~c)及光催化降解率(d) (网络版彩图)

图 16 在紫外灯照射下, 化合物1~3对RhB溶液的光催化降解反应过程的吸收光谱(a~c)及光催化降解率(d) (网络版彩图)

改变反应物前驱体合成了具有不同结构的化合物1和2. 其中化合物1为2D网格层结构, 而化合物2为1D链状结构. 当我们在化合物1合成方法的基础上改变不锈

钢反应釜的填充度时, 得到了具有链状结构的化合物3. 3个化合物表现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 Lu XX, Luo YH, Liu YS, Ma WW, Xu Y, Zhang H. *CrystEngComm*, 2016, 18: 3650–3654
- 2 (a) Zhang P, Peng J, Pang H, Sha J, Zhu M, Wang D, Liu M, Su Z. *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 2736–2742; (b) Sha JQ, Sun LJ, Zhu PP, Jiang J. *CrystEngComm*, 2016, 18: 283–289; (c) Guo W, Lv H, Bacsá J, Gao Y, Lee JS, Hill CL. *Inorg Chem*, 2016, 55: 461–466
- 3 Zhao C, Li S, Ma H, Zhang C, Pang H, Yu Y, Zhang Z. *CrystEngComm*, 2016, 18: 6233–6244
- 4 (a) Wang X, Li J, Tian A, Zhao D, Liu G, Lin H. *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 3456–3462; (b) Sha J, Lu H, Peng J, et al. *Solid State Sci*, 2010, 12: 262–266; (c) Wu P, Xue Q, Dong X, Zhang Y, Liu B, Hu H, Xue G. *CrystEngComm*, 2016, 18: 5320–5326
- 5 Yang GS, Zang HY, Lan YQ, Wang XL, Jiang CJ, Su ZM, Zhu LD. *CrystEngComm*, 2011, 13: 1461–1466
- 6 Sarma M, Chatterjee T, Das SK. *Dalton Trans*, 2011, 40: 2954–2966
- 7 Hou G, Bi L, Li B, Wang B, Wu L. *CrystEngComm*, 2011, 13: 3526–3535
- 8 Li S, Ma H, Pang H, Zhang L. *Cryst Growth Des*, 2014, 14: 4450–4460
- 9 Ying J, Lin XL, Liu YJ, Xiao R, Wang XL, Tian AX. *Z anorg allg Chem*, 2012, 638: 1351–1355
- 10 Yang W, Lu C, Zhuang H. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2002, 2879–2884
- 11 Tian AX, Tian Y, Ni HP, Ji XB, Ning YL, Hou X, Liu GC, Ying J. *J Coordin Chem*, 2016, 69: 2855–2863
- 12 Wang XL, Chang ZH, Lin HY, Liu GC, Xu C, Luan J, Tian AX, Zhang JW. *Inorg Chim Acta*, 2014, 413: 16–22
- 13 Wang D, Peng J, Zhang P, Wang X, Zhu M, Liu M, Meng C, Alimaje K. *Inorg Chem Commun*, 2011, 14: 1911–1914
- 14 (a) Ying J, Sun N, Yan L, Lin XL, Liu YJ, Yang Y, Xiao R, Tian AX. *Z anorg allg Chem*, 2014, 640: 968–973; (b) Tian AX, Ning YL, Ying J, Hou X, Li TJ, Wang XL. *Dalton Trans*, 2015, 44: 386–394; (c) Tian AX, Ning YL, Ying J, Zhang JW, Hou X, Li TJ, Wang XL. *Dalton Trans*, 2015, 44: 10499–10507
- 15 Wu CD, Lu CZ, Zhuang HH, Huang JS. *Inorg Chem*, 2002, 41: 5636–5637
- 16 Zhang QZ, Yu YQ, Chen SM, He X, Yan Y, Liu JH, Chen LJ, Xia CK, Xu XJ, Wu XY, Lu CZ. *Chin J Struct Chem*, 2004, 23: 1269–1273; (a) Klemperer WG. *Inorg Synth*, 1990, 27: 74–85
- 17 Sheldrick GM. SHELXS-2014, 2014; (a) Sheldrick GM. *Acta Crystallogr A*, 2008, 64: 112–122
- 18 Brown ID, Altermatt D. *Acta Crystlogr B Struct Sci*, 1985, 41: 244–247
- 19 Liu CM, Zhang DQ, Zhu DB. *Cryst Growth Des*, 2006, 6: 524–529
- 20 Tian A, Tian Y, Ning Y, Hou X, Ni H, Ji X, Liu G, Ying J. *Dalton Trans*, 2016, 45: 13925–13936
- 21 Sha JQ, Peng J, Liu HS, Chen J, Tian AX, Zhang PP. *Inorg Chem*, 2007, 46: 11183–11189
- 22 Sadakane M, Steckhan E. *Chem Rev*, 1998, 98: 219–238
- 23 Qu ZK, Yu K, Zhao ZF, Su Z, Sha JQ, Wang CM, Zhou BB. *Dalton Trans*, 2014, 43: 6744–6751

Three Lindqvist-type POM-based compounds constructed by a conjugate ring-riched quinoxaline derivative through controlling the hydrothermal conditions

Aixiang Tian^{*}, Yan Tian, Xuebin Ji, Huaiping Ni, Guocheng Liu, Jun Ying^{*}

Department of Chemistry, Bohai University, Jinzhou 121013, China

^{*}Corresponding authors (tian@bhu.edu.cn; yingj808@163.com)

Abstract: Using a conjugate ring-riched quinoxaline derivative 2,3-diphenyl-quinoxaline (**L**), three new Lindqvist polymolybdate based compounds, $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{L}_3(\text{Mo}_6\text{O}_{19})]$ (**1**), $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{L}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_2(\text{Mo}_6\text{O}_{19})_2]$ (**2**) and $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{Mo}_6\text{O}_{19})]$ (**3**) ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}$ =tetrabutyl ammonium), were synthesized under hydrothermal conditions and characterized by single crystal X-ray diffraction. In compound **1**, the Cu^+ ions as connecting bodies are linked by **L** molecules to form a $[\text{CuL}]_n^{n+}$ metal-organic line, and these lines link the Mo_6 anions to construct 1D chains. Then these 1D chains connect each other by sharing the same Mo_6 anions and a 2D grid-like layer is built. In compound **2**, there is also a $[\text{CuL}]_n^{n+}$ line. The Mo_6 anions offering one terminal O atom covalently hang this metal-organic line to construct a wave-like 1D chain of compound **2**. There exist two types of **L** ligands (type-a and type-b) in compound **3**. The type-a **L** molecules and Cl-bridging are linked by Cu^+ ions to form a metal-organic line, with the type-b **L** and Mo_6 anions covalently hanging it up and down. Additionally, the electrochemical and photocatalytic properties of the three compounds were also studied.

Keywords: polyoxometalates, Lindqvist polyoxometalate, 2,3-diphenyl-quinoxaline, electrochemical and photocatalytic properties

doi: [10.1360/N032017-00060](https://doi.org/10.1360/N032017-00060)