单一配体与混合配体协同构筑的一系列多酸基化合物: 结构、电化学及选择性光催化性能研究

田爱香*, 李婷婷, 刘佳妮, 田妍, 应俊*

渤海大学化学系, 锦州 121013

*通讯作者, E-mail: tian@bhu.edu.cn; yingj808@163.com

收稿日期: 2018-05-27; 接受日期: 2018-07-05; 网络版发表日期: 2018-09-21

国家自然科学基金(编号: 21571023, 21101015)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 通过使用吡嗪(pz)及其衍生物2,3-萘吩基-苯并吡嗪(npz)和2,3-二苯基-苯并吡嗪(dpz), 水热合成了1个基于Lindqvist型和6个Keggin型多酸的化合物, 该系列化合物由单一配体或混合配体共同修饰多阴离子而构筑: $[\text{Ag}_2(\text{npz})_4(\text{W}_6\text{O}_{19})] \cdot (\text{npz})$ (**1**), $[\text{Ag}_2(\text{npz})_3(\text{HPW}_{12}\text{O}_{40})]$ (**2**), $[\text{Ag}_3(\text{npz})_4(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})]$ (**3**), $[\text{Ag}_4(\text{pz})_5(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})]$ (**4**), $[\text{Ag}_4(\text{npz})_2(\text{pz})(\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}_{11}^{\text{VI}}\text{O}_{40})]$ (**5**), $[\text{Ag}_4(\text{npz})_4(\text{dpz})_2(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**6**), $\{\text{Ag}_5\text{K}^{\text{I}}_2(\text{npz})_4(\text{dpz})_2[\text{H}(\text{PW}^{\text{V}}\text{W}_{11}^{\text{VI}}\text{O}_{40})_2]\}$ (**7**), 并用X射线单晶衍射表征了它们的结构. 化合物**1**中包含一个扭曲的“T”型的 $[\text{Ag}(\text{npz})_2]^+$ 亚单元, 其中两个npz相互垂直. 两个 $[\text{Ag}(\text{npz})_2]^+$ 亚单元对称的支撑在 $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 阴离子上. 在化合物**2**中, 由一个二配位连接型和两个单配位终端npz配体构筑 $[\text{Ag}_2(\text{npz})_3]^{2+}$ 簇, 该簇由 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 进一步连接形成“日出”型链. 化合物**3**中包含一个孤立的 $[\text{Ag}_2(\text{npz})_3]^{2+}$ 簇和一个单支撑的多阴离子 $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{npz})(\text{HPW}_{12}\text{O}_{40})]^-$. 化合物**4**展示了一个蜂窝状的Ag-pz层, 包含两种环路: 六元环I和八元环II. 多酸阴离子靠Ag连接形成的多酸二聚体, 并倾斜嵌入较大的环路II中. 在化合物**5**中, 1个pz和2个npz被4个Ag^I连接形成一个直线型的 $[\text{Ag}_4(\text{npz})_2(\text{pz})]^{4+}$ 亚单元. PMo_{12} 多阴离子交替连接链状亚单元从而构筑一个一维链结构. 化合物**6**中存在孤立的 $[\text{Ag}_2(\text{npz})_2(\text{dpz})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 亚单元和多阴离子. 化合物**7**中, Keggin-K无机链被 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-npz-dpz}$ 亚单元连接形成一个二维层. 相邻层被多阴离子进一步连接构筑三维框架. 此外, 还研究了该系列多酸基化合物的电化学和光催化性质.

关键词 多金属氧酸盐, 单一配体, 混合配体, 电化学性质, 选择性光催化剂

1 引言

多金属氧酸盐(POMs)是一类多核金属氧簇阴离子, 在催化、磁性、生物医学、材料科学和纳米技术等领域具有广泛的应用^[1-4]. 一般来说, 多酸阴离子可分为两大类, 即同多酸和杂多酸阴离子, 这取决于它们

是否含有杂原子(通常为Si、Ge、P、As、Sb、Bi)^[5]. 由于多酸具有丰富的端氧、桥氧原子, 我们选择了经典的Lindqvist型同多酸阴离子和Keggin型杂多酸阴离子作为无机连接体, 与结构多样、用途广泛的过渡金属配合物(TMCs)配位^[6-8]. 在众多的金属离子中, 我们选择 Ag^{I} 离子构筑TMCs, 因为 Ag^{I} 具有较强的配位能力

引用格式: Tian A, Li T, Liu J, Tian Y, Ying J. A series of POM-based compounds constructed by mono- and mixed-ligands synergetically: structures, electrochemical and selective photocatalytic properties. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 319–337, doi: [10.1360/N032018-00123](https://doi.org/10.1360/N032018-00123)

和多种配位模式. 因此, 在本项工作中, 我们选择探索新的 Ag^{I} 配合物来分别修饰Lindqvist型和Keggin型多酸阴离子, 旨在合成新的且有用的多酸基材料.

到目前为止, 对于POM-TMC体系, 含N配体越来越受欢迎, 主要基于吡啶^[9]、咪唑^[10]、吡唑^[11]、三氮唑^[12]、四氮唑^[13]及其衍生物^[14]. 相比较而言, 吡嗪和吡嗪衍生物则在多酸基化合物中很少用到. 吡嗪基团含有两个N原子, 处于六元共轭环对位, 这一特点有利于将两个TMs连接起来形成金属-有机链. 例如, 2016年, 本课题组^[15]曾利用2,3-二苯基-苯并吡嗪及其衍生物构筑了一系列Keggin型和Lindqvist型多酸基化合物. 本文选择了一个钥匙形状的配体2,3-萘吩基-苯并吡嗪(npz)来构筑新的POM基化合物. 该配体首次被应用于POM领域, 它是一个平面刚性配体, 具有稳定的配位模式. 此外, 配体npz具有丰富的共轭环可以诱导丰富的 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用. 通过新配体npz引入POMs体系, 我们得到了3种预期的基于单一npz配体的POM基化合物. 然而, 利用两种混合配体同时修饰多酸阴离子, 如吡嗪及其衍生物, 相关研究很少被报道. 混合配体的引入, 对于构筑具有新颖结构及性能的多酸基配合物具有重要的意义. 首先, 混合配体有利于利用它们不同的配位模式产生配位协同效应来连接金属离子和多酸阴离子, 从而构筑不同于单一配体的新颖结构; 其次, 混合配体可能会诱导性能优异的多酸基材料的组装, 利于与单一配体化合物的性能作对比, 从而促进多酸材料化学的发展. 因此, 为了进一步探索混合配体修饰多酸, 我们将第二配体吡嗪(pz)或者2,3-二苯基-苯并吡嗪(dpz), 引入到POM- Ag^{I} -npz体系, 又成功地获得了3个混合配体修饰多酸基化合物. 与此同时, 我们也尝试使用不同的金属离子, 大量的实验证明, Ag^{I} 混合配体化合物最为理想, 我们预测应该是 Ag^{I} 离子的半径和配位方式是最合适的. 因此, 利用混合配体产生的协同效应来构筑新的多酸结构, 将开启多酸领域的一个新分支.

本文合成了7个基于吡嗪及其衍生物的新型多酸化合物: $[\text{Ag}_2^{\text{I}}(\text{npz})_4(\text{W}_6\text{O}_{19})]\cdot(\text{npz})$ (**1**), $[\text{Ag}_2^{\text{I}}(\text{npz})_3(\text{HPW}_{12}\text{O}_{40})]$ (**2**), $[\text{Ag}_3^{\text{I}}(\text{npz})_4(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})]$ (**3**), $[\text{Ag}_4^{\text{I}}(\text{pz})_5(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})]$ (**4**), $[\text{Ag}_4^{\text{I}}(\text{npz})_2(\text{pz})(\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}_{11}^{\text{VI}}\text{O}_{40})]$ (**5**), $[\text{Ag}_4^{\text{I}}(\text{npz})_4(\text{dpz})_2(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**6**), $\{\text{Ag}_5^{\text{I}}\text{K}_2^{\text{I}}(\text{npz})_4(\text{dpz})_2[\text{H}(\text{PW}^{\text{V}}\text{W}_{11}^{\text{VI}}\text{O}_{40})_2]\}$ (**7**), 并对其结构进行了表征. 此外, 还研究了这些化合物的电化学和光催化性能.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

1.0 M稀硝酸、 AgNO_3 、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 、吡嗪及其衍生物, 均购于九鼎化学科技有限公司(中国), 未经过进一步纯化处理直接使用. $\text{KHW}_6\text{O}_{19}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 根据文献^[16]合成.

元素分析采用Perkin Elmer 240C元素分析仪(美国)进行测试. 傅里叶转换红外光谱(FT-IR)利用Varian FT-IR 640光谱仪(KBr压片)(美国)进行测试. UV-Vis吸收光谱采用Lambda UV-1801紫外分光光度计(美国)进行. 电化学测量采用最初的三电极测试系统(参比电极为饱和甘汞电极, 铂丝作对电极, 工作电极则是化合物修饰的碳糊电极), 数据收集在CHI 440 (上海辰华)电化学工作站上获取.

2.2 $[\text{Ag}_2^{\text{I}}(\text{npz})_4(\text{W}_6\text{O}_{19})]\cdot(\text{npz})$ (**1**)的合成

在室温下, 将 AgNO_3 (0.080 g, 0.471 mmol)、 $\text{KHW}_6\text{O}_{19}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (0.080 g, 0.042 mmol) 和npz (0.020 g, 0.079 mmol)溶解于10 mL蒸馏水中. 搅拌约1 h, 用1.0 M稀 HNO_3 溶液调pH至1.1. 利用移液枪将悬浊液转移至25 mL的高压釜中(聚四氟乙烯内衬), 烘箱温度170℃, 保持4 d. 手动降温至室温, 用蒸馏水将产物充分洗涤过滤, 最后得到黄色的块状晶体(产率为24%, 以W为基准), 测得反应后的母液pH 2.3. $\text{C}_{90}\text{H}_{50}\text{Ag}_2\text{W}_6\text{N}_{10}\text{O}_{19}$ (2894)的元素分析理论值为: C 37.35, H 1.74, N 4.84, Ag 7.45, W 38.11; 实验值: C 37.31, H 1.78, N 4.80, Ag 7.40, W 38.04.

2.3 $[\text{Ag}_2^{\text{I}}(\text{npz})_3(\text{HPW}_{12}\text{O}_{40})]$ (**2**)的合成

化合物**2**的合成方法与**1**相类似, 只需要将 $\text{KHW}_6\text{O}_{19}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 换成 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (0.080 g, 0.024 mmol). pH调至1.2, 用蒸馏水将产物充分洗涤过滤, 最后得到红色块状晶体(产率为44%, 以W为基准), 测得反应后的母液pH为2.5. $\text{C}_{54}\text{H}_{30}\text{Ag}_2\text{W}_{12}\text{N}_6\text{O}_{40}\text{P}$ (3856)的元素分析理论值为: C 16.82, H 0.78, N 2.18, Ag 5.60, W 57.22; 实验值: C 16.78, H 0.83, N 2.22, Ag 5.68, W 57.14.

2.4 $[\text{Ag}_3^{\text{I}}(\text{npz})_4(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})]$ (3) 的合成

在室温下, 将 AgNO_3 (0.070 g, 0.412 mmol)、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0.070 g, 0.038 mmol) 和 npz (0.016 g, 0.063 mmol) 溶解于 10 mL 蒸馏水中. 在空气中搅拌约 1 h, 用 1.0 M HNO_3 溶液调节混合溶液的 pH 为 1.3. 将悬浊液转移至高压釜中(聚四氟乙烯内衬), 保持温度 170°C 4 d. 手动降温至室温, 将产物用蒸馏水充分洗涤过滤, 最后得到红色块状晶体(产率为 20%, 以 Mo 为基准), 测得反应后的母液 pH 为 2.7. $\text{C}_{72}\text{H}_{40}\text{Ag}_3\text{Mo}_{12}\text{N}_8\text{O}_{40}\text{P}$ (3163) 的元素分析理论值为: C 27.34, H 1.27, N 3.54, Ag 10.23, Mo 36.40; 实验值: C 27.31, H 1.32, N 3.48, Ag 10.29, Mo 36.33.

2.5 $[\text{Ag}_4^{\text{I}}(\text{pz})_5(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})]$ (4) 的合成

在室温下, 将 AgNO_3 (0.070 g, 0.412 mmol)、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.100 g, 0.081 mmol)、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.056 g, 0.197 mmol)、pz (0.016 g, 0.063 mmol) 溶解于 10 mL 蒸馏水中. 在空气中搅拌约 1 h, 用 1.0 M HNO_3 溶液调节 pH 为 1.5. 将悬浊液转移至高压釜中(聚四氟乙烯内衬), 保持温度为 170°C 4 d. 手动降温至室温, 将产物用蒸馏水充分洗涤过滤, 测得反应后的母液 pH 为 2.2, 最后得到黄色块状晶体(产率为 31%, 以 Mo 为基准). $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ag}_4\text{Mo}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_{40}\text{Si}$ (2651) 的元素分析理论值为: C 9.06, H 0.76, N 5.28, Ag 16.27, Mo 43.42; 实验值: C 8.99, H 0.81, N 5.24, Ag 16.21, Mo 43.35.

2.6 $[\text{Ag}_4^{\text{I}}(\text{npz})_2(\text{pz})(\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}_{11}^{\text{VI}}\text{O}_{40})]$ (5) 的合成

化合物 5 的合成方法与 4 类似, 只需要将 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 换成 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0.070 g, 0.038 mmol) 和加入 npz (0.016 g, 0.063 mmol). 调节 pH 至 2.4, 将产物用蒸馏水充分洗涤过滤, 最后得到红色块状晶体(产率为 32%, 以 Mo 为基准), 测得反应后的母液 pH 为 3.1. $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{Ag}_4\text{Mo}_{12}\text{N}_6\text{O}_{40}\text{P}$ (2842) 的元素分析理论值为: C 16.90, H 0.85, N 2.96, Ag 15.18, Mo 40.50; 实验值: C 16.95, H 0.83, N 2.94, Ag 15.13, Mo 40.41.

2.7 $[\text{Ag}_4^{\text{I}}(\text{npz})_4(\text{dpz})_2(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6) 的合成

在室温下, 将 AgNO_3 (0.100 g, 0.589 mmol)、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (0.100 g, 0.030 mmol)、npz (0.020 g, 0.079 mmol) 和 dpz (0.010 g, 0.043 mmol) 溶解

于 10 mL 蒸馏水中. 在空气中搅拌约 1 h, 用 1.0 M HNO_3 溶液调节混合溶液的 pH 至 1.1. 将悬浊液转移至高压釜中(聚四氟乙烯内衬), 保持温度 170°C 4 d. 手动降温至室温, 用蒸馏水充分洗涤过滤产物, 最后得到黄色块状晶体(产率为 16%, 以 W 为基准), 测得反应后的母液 pH 为 2.5. $\text{C}_{104}\text{H}_{64}\text{Ag}_4\text{W}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_{42}\text{Si}$ (4819) 的元素分析理论值为: C 25.92, H 1.34, N 3.49, Ag 8.95, W 45.78; 实验值: C 25.88, H 1.31, N 3.46, Ag 8.99, W 45.77.

2.8 $\{[\text{Ag}_5^{\text{I}}\text{K}^{\text{I}}_2(\text{npz})_4(\text{dpz})_2][\text{H}(\text{PW}^{\text{V}}\text{W}_{11}^{\text{VI}}\text{O}_{40})_2]\}$ (7) 的合成

在室温下, 将 AgNO_3 (0.070 g, 0.412 mmol)、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (0.070 g, 0.021 mmol)、npz (0.016 g, 0.063 mmol) 和 dpz (0.016 g, 0.069 mmol) 溶解于 10 mL 蒸馏水中. 在空气中搅拌约 1 h, 用 1.0 M KOH 和 1.0 M HNO_3 溶液将调节 pH 至 2.1. 将悬浊液转移至 25 mL 的高压釜中(内衬为聚四氟乙烯材料), 保持温度为 170°C 4 d. 手动降温至室温, 用蒸馏水充分洗涤过滤最后的产物, 得到黄色块状晶体(产率为 36%, 以 W 为基准), 测得反应后的母液 pH 为 3.4. $\text{C}_{104}\text{H}_{64}\text{Ag}_7\text{W}_{24}\text{N}_{12}\text{O}_{80}\text{P}_2$ (7991) 的元素分析理论值为: C 15.63, H 0.81, N 2.10, Ag 9.45, W 55.22; 实验值: C 15.66, H 0.83, N 2.14, Ag 9.40, W 55.28.

2.9 化合物 1~7 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 石墨粉与 10 mg 化合物 1 混合, 并用玛瑙研钵将混合物研磨 40 min 左右, 然后滴入 0.1 mL 的石蜡油将上述混合物搅拌至均匀. 接着混合物被封装到 1.5 mm 内径的石英管中(封装混合物长度约为 1 cm), 将选择好的尺寸适中的铜棒插入电极后面, 同时起到使混合物在石英管中压实的作用, 最后将电极表面在称量纸上轻轻摩擦 2~3 次至表面光滑. 利用相似的方式制备 2-CPE~7-CPE.

2.10 晶体结构的测定

选取尺寸合适及质量较好的晶体用于单晶结构测试. 在 293 K 下获取化合物 1~7 的晶体学数据, 在 Bruker SMART APEX II 上用 Mo 靶以 $\text{K}\alpha$ ($\lambda=0.71073$ 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].

详细的晶体数据和结构细节见表1. 化合物1~7的CCDC号为1833690-1833696.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

3.1.1 化合物1的晶体结构

单晶X射线衍射数据显示: 化合物1结构单元由1个经典的Lindqvist型的 $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 阴离子(简称为 W_6O_{19})、2个 Ag^{I} 离子和4个配位的及1个游离的npz配体构成(图1(a)). W_6O_{19} 阴离子是经典的Lindqvist型同多酸, 包含6个 $\{\text{WO}_6\}$ 八面体, 通过共边相连而成. 通过价键理论计算^[18]可以得出所有的W原子的氧化态均为+VI, 所有的Ag原子氧化态均为+I (所有金属元素价态见表S2, 补充材料).

在化合物1中, 只有一个晶体学独立的Ag离子. Ag^{I} 为三配位, 分别与两个npz配体中的N原子(N1和N4)和 W_6O_{19} 阴离子的端氧原子O8配位, 呈现了“T”型

配位模式. 在Ag1周围, Ag–N键长为2.165(7)和2.169(7) Å, N–Ag–N键角为169.5(2)°.

在化合物1中, npz配体展现单齿配体配位模式, 提供一端的N原子连接一个 Ag^{I} 离子. npz配体和 Ag^{I} 的配位特点诱导形成了一个“T”型的 $[\text{Ag}(\text{npz})_2]^+$ 结构单元, 其中两个npz配体垂直排列. W_6O_{19} 阴离子提供两个对称的端氧原子连接两个“T”型的 $[\text{Ag}(\text{npz})_2]^+$ 结构, 即 W_6O_{19} 阴离子双支撑这两个 $[\text{Ag}(\text{npz})_2]^+$ 结构单元. 相邻的双支撑阴离子之间通过氢键作用相互连接而构成了一维链(图1(b)). 相邻的链之间通过npz配体之间的 $\pi \cdots \pi$ 相互作用连接起来从而形成2D层(图1(c), 表S3). 游离的npz配体则嵌入到相邻的层之间.

3.1.2 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结构单元中含有1个 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 阴离子(简称为 PW_{12})、2个 Ag^{I} 离子和3个npz配体(图2(a)). PW_{12} 是经典的以P原子为中心的 α -Keggin型阴离子. 价键理论计算^[18]显示所有的W

表1 化合物1~7的晶体学参数

Table 1 Crystal data and structure refinement for compounds 1–7

	1	2	3	4	5	6	7
Formula	$\text{C}_{90}\text{H}_{50}\text{Ag}_2\text{W}_6\text{N}_{10}\text{O}_{19}$	$\text{C}_{54}\text{H}_{31}\text{Ag}_2\text{W}_{12}\text{N}_6\text{O}_{40}\text{P}$	$\text{C}_{72}\text{H}_{40}\text{Ag}_3\text{Mo}_{12}\text{N}_8\text{O}_{40}\text{P}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ag}_4\text{Mo}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_{40}\text{Si}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{Ag}_4\text{Mo}_{12}\text{N}_6\text{O}_{40}\text{P}$	$\text{C}_{104}\text{H}_{64}\text{Ag}_4\text{W}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_{42}\text{Si}$	$\text{C}_{104}\text{H}_{65}\text{Ag}_5\text{K}_2\text{W}_{24}\text{N}_{12}\text{O}_{80}\text{P}_2$
F_w	2894	3857	3163	2651	2842	4819	7854
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	$C 2/c$	$P-1$	$P 2_1/c$	$P 2_1/n$	$P -1$	$P 2_1/c$	$P -1$
a (Å)	28.176(2)	11.8125(10)	13.9327(7)	11.3571(9)	9.7160(10)	16.0208(11)	11.4122(7)
b (Å)	13.8929(9)	13.8716(12)	21.3138(12)	36.942(3)	12.8570(13)	12.2002(8)	12.9476(8)
c (Å)	20.8107(13)	23.852(2)	26.8823(14)	12.8354(10)	13.2062(13)	28.599(2)	24.8406(16)
α (°)	90	101.268(2)	90	90	87.918(2)	90	91.2010(10)
β (°)	102.600(2)	97.594(2)	92.4970(10)	103.743(2)	82.451(2)	103.191(2)	98.356(2)
γ (°)	90	111.086(2)	90	90	68.115(2)	90	95.418(2)
V (Å ³)	7950.1(9)	3487.7(5)	7975.4(7)	5231.0(7)	1517.4(3)	5442.4(6)	3613.0(4)
Z	4	2	4	4	1	2	1
D_c (g cm ⁻³)	2.418	3.671	2.634	3.367	3.111	2.941	3.609
μ (mm ⁻¹)	9.207	20.368	2.658	4.365	3.779	13.427	19.850
$F(000)$	5400	3426	6032	4944	1333	4396	3491
R_1^a [$I > 2\sigma(I)$]	0.0478	0.0490	0.0446	0.0522	0.0742	0.0854	0.0551
wR_2^b (all data)	0.1156	0.1306	0.1094	0.1522	0.1970	0.1705	0.0978
GOF on F^2	1.007	1.034	0.961	1.010	0.963	1.034	0.994

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

图 1 (a) 化合物1的球棍单胞图(氢原子已省略); (b) 化合物1的 Ag^{I} -npz与 W_6O_{19} 形成的一维链; (c) 化合物1的2D超分子层(网络版彩图)

Figure 1 (a) Ball/stick view of the asymmetric unit of **1** (the hydrogen atoms are omitted for clarity); (b) the 1D supramolecular chain of **1** containing Ag^{I} -npz and W_6O_{19} anions; (c) the 2D supramolecular layer of **1** (color online).

原子都显示+VI氧化态, 所有的Ag原子均为+I氧化态。

在化合物**2**中, 有两个晶体学独立的Ag离子(Ag1和Ag2)。Ag1是四配位的, 分别与两个npz配体中的N原子(N2和N4), 和 PW_{12} 阴离子的两个端氧原子O8和O35配位, 呈现扭曲的四面体构型。在Ag1周围, Ag-N键长范围为2.218(11)~2.286(10) Å, Ag-O键长范围为2.485(9)~2.544(9) Å, N-Ag-O键角范围为85.2(3)°~113.6(3)°, O-Ag-O和N-Ag-N键角分别是84.4(3)°和147.0(4)°。Ag2则与两个npz配体中的两个N原子(N3和N6)采取二配位的V型配位模式。在Ag2原子周围, Ag-N键长为2.203(10) Å, N-Ag-N键角为156.0(4)°。

在化合物**2**中, npz配体显示两种配位模式: (1) npz配体提供两端的N原子连接两个 Ag^{I} 离子, 起到连接体的作用; (2) npz配体只提供一端的N原子作为终端配体连接一个 Ag^{I} 离子。一个起连接作用的npz配体和两个终端npz配体配位两个 Ag^{I} 离子形成一个 $[\text{Ag}_2(\text{npz})_3]^{2+}$ 簇, 如图S1 (补充材料)所示。 $[\text{Ag}_2(\text{npz})_3]^{2+}$ 簇与 PW_{12} 阴

图 2 (a) 化合物2的球棍单胞图(已省略氢原子); (b) 化合物2中的纯无机链和 PW_{12} 阴离子嵌入图; (c) 化合物2的2D超分子层(网络版彩图)

Figure 2 (a) Ball/stick view of the asymmetric unit of **2** (the hydrogen atoms are omitted for clarity); (b) the pure inorganic chain of **2** and the PW_{12} anions floating on $\text{Ag}_2\text{-L}^{\text{I}}$ subunits; (c) the 2D supramolecular layer of **2** (color online).

离子之间通过Ag1-O8和Ag1-O35键相连而形成一条带有多酸漂浮在Ag-npz上方的一维链结构(图2(b)). 如图2(c)所示, 该链类似海上日出。相邻的一维链之间通过 PW_{12} 阴离子的端氧原子和 $[\text{Ag}_2(\text{npz})_3]^{2+}$ 簇之间通过氢键相互作用从而形成2D超分子层, 如 $\text{O9}\cdots\text{Ag2}$ (2.741 Å)和 $\text{O38}\cdots\text{C24}$ (3.142 Å) (图2(c)).

图3 (a) 化合物3的单元球棍图(已省略氢原子); (b) 化合物3中的通过 $\text{Ag2}\cdots\text{N2}$ 相互作用形成的1D金属有机链; (c) 化合物3的一维超分子链(网络版彩图)

Figure 3 (a) Ball/stick view of the asymmetric unit of **3** (the hydrogen atoms are omitted for clarity); (b) the 1D metal-organic chain linked by weak interactions of $\text{Ag2}\cdots\text{N2}$; (c) the 1D supramolecular chain of compound **3** (color online).

3.1.3 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**结构单元中含有1个Keggin型 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 阴离子(简称为 PMo_{12})、3个 Ag^{I} 离子和4个npz配体(图3(a)). 价键理论计算^[18]显示, 所有的Mo原子都显示+VI氧化态, 所有的Ag原子均为+I氧化态.

在化合物**3**中, 存在3个晶体学独立的Ag离子(Ag1 、 Ag2 和 Ag3). Ag1 和 Ag3 均显示二配位, 分别与npz配体中的两个N原子(N1 和 N3 与 Ag1 , N4 和 N5 与 Ag3)采取直线型配位构型配位. 在 Ag1 和 Ag3 原子周围, Ag-N 键长范围为 $2.174(7)\sim 2.257(7)$ Å, N-Ag-N 的键角分别为 $166.8(3)^\circ$ 和 $151.6(3)^\circ$. Ag2 是三配位的, 与一个npz配体中的 N7 原子, 一个 PMo_{12} 中的 O17 和 O24 采取扭曲的T字形配位构型配位. 在 Ag2 原子周围, Ag2-N7 键长为 $2.144(7)$ Å, Ag-O 键长范围在 $2.301(6)\sim 2.529(6)$ Å之间, N-Ag-O 的键角范围是 $128.9(3)^\circ\sim 165.2(3)^\circ$, O-Ag-O 键角为 $65.2(2)^\circ$.

在化合物**3**中, 含有与化合物**2**中相似的 $[\text{Ag}_2(\text{npz})_3]^{2+}$ 结构单元, 其中包含一个连接体npz和两个终端npz. 如图3(b)所示, $[\text{Ag}_2(\text{npz})_3]^{2+}$ 簇都是孤立的, 它们之间通过微弱的 $\text{Ag2}\cdots\text{N2}$ 相互作用(2.852 Å)而形成了1D金属有机链. 另外, PMo_{12} 阴离子与一个 $[\text{Ag}(\text{npz})]^+$ 共价连接. $[\text{Ag}(\text{npz})]^+$ 单支撑的 PMo_{12} 阴离子之间通过氢键作用形成了一条一维链(图3(c), 表S3).

3.1.4 化合物4晶体结构

X射线衍射数据分析表明, 化合物**4**的结构中, 每个单元中含有1个Keggin型 $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 阴离子(简称为 SiMo_{12})、4个 Ag^{I} 离子和5个pz配体(图4(a)). 价键理论计算^[18]显示所有的Mo原子氧化态都显示+VI, 所有的Ag原子氧化态均为+I.

在化合物**4**中, 有5个晶体学独立的Ag离子(Ag1 、 Ag2 、 Ag3 、 Ag4 和 Ag5), 且具有3种不同的配位模式. 其中 Ag1 、 Ag2 和 Ag3 全是三配位的, 分别与3个pz配体中的3个N原子采取平面三角形配位模式配位. Ag4 与来自两个pz配体的两个 N5 原子采取直线型二配位模式配位. Ag5 则起到桥连作用, 与两个 SiMo_{12} 阴离子中的两个 O14 和两个 O36 原子配位, 呈现平面四边形几何构型. 在Ag原子周围, Ag-N 键长为 $2.220(14)\sim 2.422(15)$ Å. N-Ag-N 键角为 $102.7(4)^\circ\sim 179.999(2)^\circ$. Ag-O 键长则为 $2.341(9)\sim 2.587(8)$ Å, O-Ag-O 键角为 $64.4(3)^\circ\sim 179.999(1)^\circ$.

在化合物**4**中, pz配体提供两个N原子配位两个 Ag^{I} . pz配体和 Ag^{I} 的这种配位方式诱导了一个蜂窝状的2D金属有机层(图4(b)). 在这个2D层中, 存在两种 Ag^{I} 环: 六元环I和八元环II. 环I为 $[\text{Ag}_6(\text{pz})_6]^{6+}$ 结构单元构筑而成, 环II为 $[\text{Ag}_8(\text{pz})_8]^{8+}$ 结构单元构筑而成. 此外, 两个 SiMo_{12} 阴离子由 Ag^{I} 连接形成的一个阴离子二聚体, 作为一个独立的簇存在. Keggin二聚体倾斜地嵌入在较大的环II中, 如图4(c)所示. 相邻的嵌入POM的层之间通过氢键作用相互连接起来(表S3).

3.1.5 化合物5的晶体结构

X射线晶体学结构显示表明, 化合物**5**结构单元中含有1个 PMo_{12} 阴离子、4个 Ag^{I} 离子、2个npz配体和1个pz配体(图5(a)). 价键理论计算^[18]显示, 其中一个Mo原子显示+V氧化态, 剩余所有的Mo原子都显示+VI氧

图 4 (a) 化合物4的单元结构图(已省略氢原子); (b) 化合物4的含有两种 Ag^{I} 环的2D金属有机层; (c) 化合物4的环II中嵌入一对Keggin阴离子(网络版彩图)

Figure 4 (a) Ball/stick view of the asymmetric unit of 4 (the hydrogen atoms are omitted for clarity); (b) the 2D metal-organic layer and its schematic view of two kinds of Ag^{I} cycles of 4; (c) the 2D layer with anionic dimers embedding bigger cycle II aslant (color online).

化态, 与X射线光电子能谱(XPS)结果保持一致(图S2), 所有的Ag原子均为+I氧化态。

在化合物5中, 有两个晶体学独立的Ag离子(Ag1和Ag2)。Ag1是二配位的, 分别与npz配体的N1原子和pz配体的N3原子配位。Ag2也是二配位的, 分别与一个npz配体中的N2原子, PMo_{12} 阴离子中的O11原子配位。Ag1和Ag2的配位模式均为变形的V构型。在Ag原子周围, Ag–N的键长范围是2.152(10)~2.197(10) Å, N–Ag–N键角为165.9(4)°。

在化合物5中, npz和pz配体都提供两个N原子连接两个 Ag^{I} 离子。1个pz和2个npz与4个 Ag^{I} 离子连接构成一个 $[\text{Ag}_2(\text{npz})_2(\text{pz})]^{2+}$ 结构单元。如图5(b)所示, PMo_{12} 阴离子提供两个对称的端氧原子连接两个相邻的 $[\text{Ag}_2(\text{npz})_2(\text{pz})]^{2+}$ 结构单元, 构筑了化合物5的一维链结构。相邻的1D链之间通过氢键和 $\pi\cdots\pi$ 作用形成了2D超分子层(图5(c), 表S3)。

图 5 (a) 化合物5的单元球棍结构图(已省略氢原子); (b) 化合物5的一维链; (c) 化合物5的2D超分子层(网络版彩图)

Figure 5 (a) Ball/stick view of the asymmetric unit of 5 (the hydrogen atoms are omitted for clarity); (b) the 1D chain of 5; (c) the 2D supramolecular layer of 5 (color online).

3.1.6 化合物6的晶体结构

X射线晶体学结构分析表明, 化合物6结构单元中含有1个 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 阴离子(简称为 SiW_{12})、4个 Ag^{I} 离子、4个npz配体、2个dpz配体和2个配位水分子(图6(a))。价键理论计算^[18]显示所有的W原子都显示+VI氧化态, 所有的Ag原子氧化态均为+I。

在化合物6中, 有两个晶体学独立的Ag离子(Ag1和Ag2)。Ag1是二配位的, 分别与npz配体的一个N3原子和dpz配体中的一个N5原子配位, 呈现直线型配位构型。Ag2则是三配位的, 与npz配体中的N2原子, pz配体中的N6原子和水分子O1W进行配位, 展示畸变的T型配位构型。在Ag原子周围, Ag–N键长范围为2.13(2)~2.22(2) Å, N–Ag–N键角范围为163.0(8)°~170.0(9)°。

在化合物6中, npz配体提供一端的N原子连接一个 Ag^{I} 离子, 而dpz配体提供两端的N原子连接两个 Ag^{I} 离子。两个npz和一个dpz与两个 Ag^{I} 离子连接形成了一个 $[\text{Ag}_2(\text{npz})_2(\text{dpz})]^{2+}$ 结构单元。 SiW_{12} 阴离子与 $[\text{Ag}_2(\text{npz})_2(\text{dpz})]^{2+}$ 都是孤立的单元, 它们之间没有共价键作用, 如图6(b)所示。另外, 相邻的孤立单元之间构筑的一维超分子链和相邻链之间构成的2D层都是通过氢键和 $\pi\cdots\pi$ 作用连接而成(图6(c))。

图6 (a) 化合物6的单胞球棍图(已省略氢原子); (b) 化合物6的一维超分子链; (c) 化合物6的2D超分子层(网络版彩图)

Figure 6 (a) Ball/stick view of the asymmetric unit of 6 (the hydrogen atoms and crystal water molecules are omitted for clarity); (b) the 1D chain of compound 6; (c) the 2D supramolecular layer of 6 (color online).

3.1.7 化合物7的晶体结构

X射线衍射数据分析表明, 化合物7结构单元中含有2个 PW_{12} 阴离子、5个 Ag^{I} 离子、2个 K^{I} 离子、4个npz配体和2个dpz配体(图7(a)). 价键理论计算^[18]显示其中一个W原子显示+V氧化态, 剩余所有的W原子都显示+VI氧化态, 与XPS结果保持一致(图S2), 所有的 Ag^{I} 和 K^{I} 均为+I氧化态.

在化合物7中, 有3个晶体学独立的Ag离子. Ag1 是三配位的, 分别与npz配体中的N4原子、dpz配体中的N6原子和 PW_{12} 中的O4原子配位, 呈现畸变的T字形配位构型. Ag2 和 Ag3 均为二配位, 分别与两个dpz配体中

图7 (a) 化合物7的单胞球棍图(已省略氢原子); (b) 化合物7中K连接的1D无机链; (c) 化合物7的2D层结构; (d) 化合物7的3D框架结构(网络版彩图)

Figure 7 (a) Ball/stick view of the asymmetric unit of 7 (the hydrogen atoms and crystal water molecules are omitted for clarity); (b) the 1D inorganic chain connected by K; (c) the 2D layer of compound 7; (d) the 3D structure of compound 7 (color online).

的两个N5原子、npz配体中的N2和N3原子配位, 展示直线型配位模式. 在Ag原子周围, $\text{Ag}-\text{N}$ 键键长为 $2.162(15)\sim 2.216(14)$ Å, $\text{N}-\text{Ag}-\text{N}$ 键角范围为 $157.3(6)^\circ\sim 180.0(4)^\circ$. $\text{Ag1}-\text{O4}$ 键长为 $2.583(13)$ Å, $\text{N}-\text{Ag}-\text{O}$ 的键角范围则在 $87.6(5)^\circ\sim 90.2(5)^\circ$ 之间. K1 是四配位的, 分别与npz配体中的一个N1原子、两个多酸阴离子中的O24、O31和O39配位, 呈现畸变的四面体构型. $\text{K}-\text{N}$ 的键长为 $2.244(19)$ Å, $\text{K}-\text{O}$ 的键长为 $2.852(18)\sim 2.974(13)$ Å.

在化合物7中, 相邻的 PW_{12} 阴离子被两个 K^{I} 离子连接构筑了一个1D的纯无机链(图7(b)). npz配体和dpz配体均提供两端的N原子连接两个 Ag^{I} 离子. 两种配体通

过共享Ag而构筑一个 $[\text{Ag}_5(\text{npz})_4(\text{dpz})_2]^{5+}$ 结构单元. 相邻的1D无机链之间通过 $[\text{Ag}_5(\text{npz})_4(\text{dpz})_2]^{5+}$ 结构单元中npz配体提供N原子而形成K-N键构筑了2D层结构, 如图7(c)所示. 相邻的层之间通过 PW_{12} 阴离子连接而形成了3D框架(图7(d)).

3.1.8 利用单一配体和混合配体的协同效应探索新的多酸结构

npz是具有一个吡嗪基和丰富的共轭环的配体, 这有利于连接一个或两个过渡金属离子而形成金属-有机链. npz配体首次被应用到多酸领域. 因其具有稳定的配位模式, 所以npz配体可以充当结构连接体或终端配体的作用. 通过使用单一的npz配体, 按照预期得到了3个化合物: 化合物1是独立的双支撑 $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 阴离子结构; 化合物2是像日出一样的一维链; 化合物3中则有 $[\text{Ag}_2(\text{L}^1)]^{2+}$ 簇和单支撑的多酸阴离子(图8). 通过npz配体中丰富的共轭环产生的 $\pi \cdots \pi$ 作用, 使得它们自身空间位阻过大, 而无法扩展维度. 当小分子pz配体引入到体系中, 构筑了一个较大环中嵌入多酸二聚体的

蜂窝状2D层化合物4. 然后通过调节合成策略, 同时使用npz和pz配体, 合成了一个具有一维结构的化合物5. 在前期工作中, 本课题组曾在多酸领域使用过dpz配体. 本文将npz和dpz混合配体引入到POM-Ag^I体系中, 获得了两个化合物6和7. 配体npz和dpz的协同效应诱导了化合物6的独立结构和具有3D结构的化合物7. 因此, 分别引入单一和混合配体到多酸领域可以诱导产生新的结构, 也证明了一种合成新型POM基化合物的有效策略.

3.2 化合物1~7的红外分析

图S3为化合物1~7的红外光谱. 在化合物1的红外谱图中, 982、812、589和445 cm^{-1} 归属于 $\nu(\text{W}-\text{O}_d)$ 、 $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ 和 $\nu(\text{W}-\text{O}_c)$ 的特征峰^[19]. 在2的谱图中, 1087、982和812 cm^{-1} 归属于 $\nu(\text{P}-\text{O}_a)$ 、 $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ 和 $\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ 特征峰^[20]. 在3的谱图中, 1061、963、877和806 cm^{-1} 归属于 $\nu(\text{P}-\text{O})$ 、 $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$ 和 $\nu(\text{Mo}-\text{O}_{b/c}-\text{Mo})$ 的特征峰^[21]. 在4的谱图中, 1061、963、903和786 cm^{-1} 归属于 $\nu(\text{Si}-\text{O})$ 、 $\nu(\text{Mo}-\text{O}_d)$ 和 $\nu(\text{Mo}-\text{O}_{b/c}-\text{Mo})$

图8 单一配体和混合配体协同效应诱导的不同结构的化合物(网络版彩图)

Figure 8 Different structures induced by synergetic effects of mono- and mixed-ligands (color online).

的特征峰^[15]. 在**5**的谱图中, 1067、949、877和792 cm^{-1} 归属于 $\nu(\text{P}-\text{O})$ 、 $\nu(\text{Mo}-\text{O}_\text{t})$ 和 $\nu(\text{Mo}-\text{O}_{\text{b/c}}-\text{Mo})$ 的特征峰. 在**6**的谱图中, 969、923、806和707 cm^{-1} 归属于 $\nu(\text{W}-\text{O}_\text{d})$ 、 $\nu(\text{Si}-\text{O}_\text{a})$ 和 $\nu(\text{W}-\text{O}_{\text{b/c}}-\text{W})$ 的特征峰^[22]. 在**7**的谱图中, 1080、982和812 cm^{-1} 则归属于 $\nu(\text{P}-\text{O}_\text{a})$ 、 $\nu(\text{W}-\text{O}_\text{b}-\text{W})$ 和 $\nu(\text{W}-\text{O}_\text{c}-\text{W})$ 的振动特征峰. 化合物**1**~**3**中, 在吸收带1617~1034、1617~1179和1617~1054 cm^{-1} 范围的吸收峰分别归属于npz配体的特征吸收峰. 化合物**5**中的吸收带1611~1106 cm^{-1} 则归属于npz和pz配体的吸收峰. 而在化合物**6**和**7**中的吸收带1617~1015和1611~1152 cm^{-1} 归属于npz和dpz配体

的特征吸收峰. 在化合物**4**中的吸收峰1617~1080 cm^{-1} 则是归属于pz配体.

3.3 化合物**1**~**7**修饰的碳糊电极的电化学行为

由于化合物**2**和**7**、**3**和**5**修饰的碳糊电极的电化学行为相似, 本文以**1**-CPE、**2**-CPE、**3**-CPE、**4**-CPE和**6**-CPE为例, 研究了它们的电化学性能. **1**~**4**和**6**的电化学性质是在0.1 M H_2SO_4 +0.5 M Na_2SO_4 的溶液中进行测试研究的. **1**-CPE~**4**-CPE和**6**-CPE在不同扫速下的循环伏安曲线如图9所示. 在+400~-800 mV的范围内, **1**-CPE存在两对氧化还原峰I-I'和II-II', 利用公式 $E_{1/2} =$

图9 **1**-CPE~**4**-CPE和**6**-CPE在0.1 M H_2SO_4 +0.5 M Na_2SO_4 水溶液中调节不同扫速获得的循环伏安曲线(从内到外分别为: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 250, 300, 350, 400, 450和500 mV s^{-1}) (网络版彩图)

Figure 9 The cyclic voltammograms of the **2**-CPE~**4**-CPE and **6**-CPEs in 0.1 M H_2SO_4 +0.5 M Na_2SO_4 aqueous solution at different scan rates (from inner to outer: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 250, 300, 350, 400, 450 and 500 mV s^{-1} , respectively, only the **1**-CPE is at 500 mV s^{-1} scan rate (color online).

$(E_{pa}+E_{pc})/2$ 计算半波电位, 与 W_6O_{19} 的氧化还原过程相对应^[23] 的半波电位分别为 -158 和 -365 mV (扫描速率: 250 mV s^{-1}). 在 +200~850 mV 范围内, 2-CPE 也存在两对可逆的氧化还原峰 I-I' 和 II-II'. 利用公式 $E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2$ 计算半波电位, 结果为 -445 和 -652 mV (扫描速率: 250 mV s^{-1}). 这与 PW_{12} 的 W 中心的两个连续两电子的氧化还原过程相对应^[24] (表 S4). 在 +800~253 mV 范围内, 3-CPE 存在三对氧化还原峰 I-I'、II-II' 和 III-III', 用 $E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2$ 计算半波电位, 分别为 +314、+176 和 -365 mV (扫描速率: 250 mV s^{-1}), 与 Mo 中心 3 个连续的两电子的氧化还原过程相对应^[25] (表 S4). 在 +600~-120 mV 的范围内, 4-CPE 也存在三对氧化还原峰 I-I'、II-II' 和 III-III'. 利用公式 $E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2$ 计算半波电位, 结果分别是 +280、+169、-43 mV (扫描速率: 250 mV s^{-1}). 这与 Mo 中心的 3 个连续两电子的氧化还原过程相对应^[26] (表 S4). 在 +400~853 mV 范围内, 6-CPE 也

存在两对可逆的氧化还原峰 I-I' 和 II-II'. 利用公式 $E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2$ 计算半波电位, 计算结果分别为 -387 和 -661 mV (扫描速率: 250 mV s^{-1}). 这与 SiW_{12} 的 W 中心的两个连续两电子的氧化还原过程相对应^[27] (表 S4).

随着扫速从 20 到 500 mV s^{-1} 的增加, 2-CPE~4-CPE 和 6-CPE 的循环伏安曲线的阴极峰电位依次向负方向移动, 而相应的阳极峰电位同时向正方向移动. 当扫描速率调至 500 mV s^{-1} 时, 峰电流与扫描速率成正比例关系(图 S4), 这表明 2-CPE~4-CPE 和 6-CPE 的氧化还原是表面受限的过程.

本文研究了 2-CPE~4-CPE 和 6-CPE 对 KNO_2 、 $KBrO_3$ 和 H_2O_2 电催化还原的循环伏安曲线. 从图 10 中可以看出, 随着 $KBrO_3$ 的不断加入, 两个还原峰的电流显著增加, 相应的氧化峰电流也随着逐渐减弱. 这表明 2-CPE~4-CPE 和 6-CPE 中还原物种对溴酸盐具有还原性.

图 10 2-CPE~4-CPE 和 6-CPE 在 $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4+0.5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 含 0 (a), 2.0 (b), 4.0 (c), 6.0 (d), 8.0 mM (e) 溴酸钾溶液中的循环伏安曲线(扫速: 200 mV s^{-1}) (网络版彩图)

Figure 10 Cyclic voltammograms of the 2-CPE~4-CPE and 6-CPEs in $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4+0.5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ aqueous solution containing 0 (a), 2.0 (b), 4.0 (c), 6.0 (d) and 8.0 mM (e) $KBrO_3$. Scan rate: 200 mV s^{-1} (color online).

如图11所示, 随着 KNO_2 药品的加入, 两个还原峰电流也显著增加, 而相应的氧化峰电流逐渐减弱. 这一结果表明2-CPE~4-CPE和6-CPE中阴离子还原物种电催化 NO_2^- 效果非常理想.

如图12所示, 当加入过氧化氢时, 2-CPE~4-CPE的还原峰电流均显著增加, 相应的氧化峰电流减小, 而6-CPE对还原 H_2O_2 无电催化作用.

3.4 2-CPE~4-CPE和6-CPE用于过氧化氢、溴酸钾和亚硝酸钾安培传感器

根据上述电化学循环伏安结果, 本文使用2-CPE~4-CPE和6-CPE用于过氧化氢、溴酸钾和亚硝酸钾安培传感器^[28]. 根据稳态条件下过氧化氢、溴酸钾和亚硝酸钾电催化电位的电位依赖性, 2-CPE~4-CPE和6-CPE选择的最佳极化电位分别为-500、200、200和-500 mV. 我们先后将过氧化氢、溴酸钾和亚硝酸钾加入到连续搅拌的0.1 M H_2SO_4 +0.5 M Na_2SO_4 水

溶液中, 得到2-CPE、3-CPE、4-CPE和6-CPE典型的流体力学电流测量, 如图S5, S6和图13所示. 2-CPE~4-CPE和6-CPE响应时间均为4.5 s. 图S5中插图为2-CPE~4-CPE和6-CPE过氧化氢还原的校准图. 分别在浓度 $8 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-2}$ 、 $8 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-2}$ 、 $1.6 \times 10^{-2} \sim 5.2 \times 10^{-2}$ 和 $4 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-2}$ M范围内, 过氧化氢的电极响应呈线性, 灵敏度分别为174.64、9.98、4.18和537.45 $\mu\text{A mM}^{-1}$ (相关系数为0.99904、0.99849、0.99554、0.99547), 当信噪比为3时, 检出限分别为 4.31×10^{-5} 、 2.53×10^{-6} 、 1.42×10^{-6} 和 4.80×10^{-5} M. 图S6插图则为2-CPE~4-CPE和6-CPE溴酸钾还原的校准图. 分别在浓度 $4 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4}$ 、 $4 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4}$ 、 $3.2 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4}$ 和 $4 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4}$ M范围内, 溴酸钾的电极响应呈线性, 灵敏度分别为408.77、13.42、9.85和1203.75 $\mu\text{A mM}^{-1}$ (相关系数为0.99271、0.99609、0.99908、0.99195), 当信噪比为3时, 检出限分别为 1.24×10^{-5} 、 7.28×10^{-7} 、 2.72×10^{-7} 和 5.54×10^{-5} M. 图13中插图为2-CPE~4-CPE和6-CPE亚硝酸钾还原的校准

图11 2-CPE~4-CPE和6-CPE在0.1 M H_2SO_4 +0.5 M Na_2SO_4 含0 (a), 2.0 (b), 4.0 (c), 6.0 (d), 8.0 mM (e)亚硝酸钾溶液中的循环伏安曲线(扫速: 200 mV s^{-1}) (网络版彩图)

Figure 11 Cyclic voltammograms of the 2-CPE~4-CPE and 6-CPE in 0.1 M H_2SO_4 +0.5 M Na_2SO_4 aqueous solution containing 0 (a), 2.0 (b), 4.0 (c), 6.0 (d) and 8.0 mM (e) KNO_2 . Scan rate: 200 mV s^{-1} (color online).

图 12 2-CPE~4-CPE在0.1 M H_2SO_4 +0.5 M Na_2SO_4 含0 (a), 2.0 (b), 4.0 (c), 6.0 (d), 8.0 mM (e)过氧化氢溶液中的循环伏安曲线 (扫速: 200 mV s^{-1}) (网络版彩图)

Figure 12 Cyclic voltammograms of the 2-CPE~4-CPE in 0.1 M H_2SO_4 +0.5 M Na_2SO_4 aqueous solution containing 0 (a), 2.0 (b), 4.0 (c), 6.0 (d) and 8.0 mM (e) H_2O_2 . Scan rate: 200 mV s^{-1} (color online).

图. 分别在浓度 $1.6 \times 10^{-4} \sim 4.8 \times 10^{-4}$ 、 $3.2 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4}$ 、 $3.2 \times 10^{-4} \sim 6.4 \times 10^{-4}$ 和 $3.6 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4} \text{ M}$ 范围内, 亚硝酸钾的电极响应呈线性. 灵敏度分别为188.13、162.80、237.70和209.41 $\mu\text{A mM}^{-1}$ (相关系数为0.99436、0.99949、0.99965和0.99938), 当信噪比为3时, 检出限分别为 1.49×10^{-5} 、 2.56×10^{-6} 、 3.30×10^{-6} 和 $1.85 \times 10^{-5} \text{ M}$.

3.5 化合物1~7的光催化性质

POM基化合物对某些有机污染物的降解表现出光催化活性^[29,30]. 本文对化合物1~7在紫外光照射下对染料罗丹明B (RhB)和亚甲基蓝(MB)的光催化活性进行了深入研究. 首先, 称取150 mg的化合物1~7晶体, 将其分别分散在0.02 mM罗丹明B水溶液和亚甲基蓝水溶液(90 mL)中, 接着在黑暗条件下搅拌约15 min以确保溶液达到均匀稳定状态. 然后, 将混合溶液置于紫外线汞灯照射下连续搅拌. 每间隔30 min取溶液1

5.0 mL, 采用Lambda UV-1801紫外分光光度计进行样品分析. 化合物2~7操作同上. 结果如图S7、S8和图14所示, 随着时间的变化, 化合物1~7催化罗丹明B和亚甲基蓝的吸收峰显著降低. 2 h之后, 化合物1~7对RhB的转化率分别达到40%、37%、22%、85%、36%、32%和47% (图S7和S8(a)). 而它们对MB的转化率分别达到40%、39%、41%、84%、42%、46%和64% (图14和S8(b)). 本文中的7个化合物对罗丹明B (RhB)和亚甲基蓝(MB)染料的降解均表现出了良好的光催化性能, 但化合物4的效果最出色.

为了进一步研究催化剂的用量对催化效果的影响, 我们将催化剂用量由0.1 g降至0.05 g, 其他条件如上进行实验. 结果如图S9和S10所示, 随着时间的变化, 化合物1~7催化MB和RhB的吸收峰降低. 2 h之后, 化合物1~7对MB的转化率分别达到32%、35%、27%、83%、36%、39%和44%. 而对RhB的转化率分别达到29%、35%、15%、59%、35%、32%和34%. 如图S11

图 13 2-CPE~4-CPE和6-CPE的电极在亚硝酸钾中的安培响应. 插图为电流与亚硝酸钾浓度的稳态校准曲线(网络版彩图)

Figure 13 Amperometric response for the 2-CPE~4-CPE and 6-CPE on successive addition of potassium nitrite. The inset: the steady-state calibration curve for current versus potassium nitrite concentration (color online).

和S12所示, 催化剂用量由0.1 g增至0.2 g, 随时间变化, 化合物1~7对MB的转化率分别达到40%、39%、42%、84%、43%、48%和65%。而它们对RhB的转化率分别达到41%、37%、23%、85%、36%、32%和48%。为方便观察每种催化剂用量对催化效果的影响, 我们对比了化合物1~7对MB和RhB降解率的影响(图S13和S14)。

3.6 化合物1~7的选择性光催化性质

与不同染料的降解相比, 选择性降解和毒性染料的分离具有更强的吸引力和挑战性^[31,32]。为了定量研究POM-TMCs是否具有降解不同染料的能力, 我们选择了不同颜色的染料进行实验研究。基于光催化实验的基础, 化合物4对MB具有较高的吸收率和较好的降解能

力, 因此我们选择电荷相同、大小不同的阳离子染料MB和MO为模型, 检测合成化合物的选择性降解能力。

如图15所示, 化合物1~7在等摩尔比的MB (蓝色) 和MO (橙色)混合绿色溶液中浸泡并搅拌后, 对降解后溶液进行紫外可见光谱测定, 检测化合物1~7的分离降解能力。结果显示, 所有的亚甲基蓝的吸收峰逐渐降低至消失, 只剩下MO的特征吸收峰暴露在相应的染料混合物中。染料选择性降解照片(图16)清楚显示出, 混合MB-MO溶液的颜色从墨绿色到纯橙色, 肉眼可以很容易观察到这一点。这一测验结果表明, 该材料对废水中阳离子MB染料具有良好的选择性降解能力, 而且化合物4的降解能力非常好。

为了研究化合物1~7作为催化剂在催化过程中的再利用性, 我们将催化剂回收, 在相同条件下, 重复利

图 14 在紫外线汞灯照射下, 化合物1~7在光催化降解过程中对MB溶液的吸收光谱图(网络版彩图)

Figure 14 Absorption spectra of the MB solution during the decomposition reaction under UV irradiation with the presence of compounds 1–7 (color online).

图 15 在紫外光照射下, 化合物1~7作为催化剂对MB-MO混合溶液的降解反应过程的吸收光谱图(网络版彩图)

Figure 15 Absorption spectra of the MB-MO solution during the decomposition reaction under UV irradiation with the presence of compounds 1–7 (color online).

图 16 MB-MO混合溶液从绿色变为橙色的颜色变化过程(网络版彩图)

Figure 16 The color change from green for mixed MB-MO to pure orange for MO solution (color online).

用, 循环上述选择性光催化实验3次. 2 h之后, 化合物1~7对MB的催化降解率几乎不变(图17). 这说明化合物1~7作为催化剂可以重复使用, 因此使得这些催化剂在废水处理等方面选择性降解的应用前景广阔.

4 结论

本文利用单一配体和混合配体协同修饰Lindqvist和Keggin型多金属氧酸盐构筑了7个化合物1~7. 通过使用单一配体npz, 3个分别具有零维和一维结构的化合物1~3被合成. 通过使用小配体pz, 阴离子二聚体嵌

图 17 化合物1~7作为催化剂循环实验降解率(网络版彩图)

Figure 17 Degradation rates of compounds 1-7 as catalyst in cyclic test (color online).

入大环中的2D蜂窝状的化合物4成功获得. 混合配体npz和pz诱导了具有新的1D链结构的化合物5. 当将dpz配体引入到POM-Ag-npz体系中, 又获得了两个新结构的化合物6和7. 单一配体和混合配体的协同效应都可以构筑新的多酸基化合物结构. 进一步探索其他混合配体构筑多酸基化合物的研究正在进行中.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Cui P, Ma YG, Li HH, Zhao B, Li JR, Cheng P, Balbuena PB, Zhou HC. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 18892-18895
- Gao Q, Wang XL, Xu J, Bu XH. *Chem Eur J*, 2016, 22: 9082-9086
- Chen YQ, Li GR, Qu YK, Zhang YH, He KH, Gao Q, Bu XH. *Cryst Growth Des*, 2013, 13: 901-907
- Zhang SY, Zhang ZJ, Shi W, Zhao B, Cheng P, Liao DZ, Yan SP. *Dalton Trans*, 2011, 40: 7993-8002
- Wang X, Lin H, Bi Y, Chen B, Liu G. *J Solid State Chem*, 2008, 181: 556-561
- Tian AX, Ji XB, Xiao R, Ni HP, Tian Y, Liu GC, Ying J. *J Coord Chem*, 2017, 70: 404-416
- Gao S, Yang X, Wei MJ, Liang S, Zang HY, Tan HQ, Wang YH, Li YG. *New J Chem*, 2017, 42: 198-203
- Li L, Niu Y, Dong K, Ma P, Zhang C, Niu J, Wang J. *RSC Adv*, 2017, 7: 28696-28701
- Sha J, Lu H, Peng J, Pang H, Tian A, Lv Y, Liu H. *Solid State Sci*, 2010, 12: 262-266
- Liu H, Qin C, Wei YG, Xu L, Gao GG, Li FY, Qu XS. *Inorg Chem*, 2008, 47: 4166-4172
- Thomas J, Ramanan A. *Cryst Growth Des*, 2008, 8: 3390-3400
- Tian AX, Ning YL, Ying J, Hou X, Tian Y, Li TJ, Wang XL. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 688-698 (in Chinese) [田爱香, 宁亚莉, 应俊, 侯雪, 田研, 李天骄, 王秀丽. 中国科学: 化学, 2016, 46: 688-698]
- Tian AX, Hou X, Ying J, Liu GC, Yang Y, Ning YL, Li TJ, Wang XL. *RSC Adv*, 2015, 5: 53757-53765
- Wang X, Sun J, Lin H, Chang Z, Wang X, Liu G. *Dalton Trans*, 2016, 45: 12465-12478

- 15 Tian A, Tian Y, Ning Y, Hou X, Ni H, Ji X, Liu G, Ying J. *Dalton Trans*, 2016, 45: 13925–13936
- 16 Chen WL, Wang EB. *Polyoxometalate Chemistry*. Beijing: Science Press, 2013 (in Chinese) [陈维林, 王恩波. 多酸化学. 北京: 科学出版社, 2013]
- 17 (a) Sheldrick GM. SHELXS-2014. Göttingen: University of Göttingen, 2014; (b) Sheldrick GM. *Acta Crystallogr A*, 2008, 64: 112–122
- 18 Brown ID, Altermatt D. *Acta Crystallogr B Struct Sci*, 1985, 41: 244–247
- 19 Zhang P, Peng J, Pang H, Sha J, Zhu M, Wang D, Liu M. *CrystEngComm*, 2011, 13: 3832–3841
- 20 Tian A, Ying J, Peng J, Sha J, Su Z, Pang H, Zhang P, Chen Y, Zhu M, Shen Y. *Cryst Growth Des*, 2010, 10: 1104–1110
- 21 Ying J, Li TT, Liu JN, Tian Y, Ni HP, Ji XB, Liu GC, Tian AX. *J Coord Chem*, 2017, 70: 1872–1881
- 22 Wang XL, Gao Q, Liu GC, Lin HY, Tian AX, Li J. *Inorg Chem Commun*, 2011, 14: 745–748
- 23 Ueda T, Kodani K, Ota H, Shiro M, Guo SX, Boas JF, Bond AM. *Inorg Chem*, 2017, 56: 3990–4001
- 24 Li YW, Guo LY, Su HF, Jagodič M, Luo M, Zhou XQ, Zeng SY, Tung CH, Sun D, Zheng LS. *Inorg Chem*, 2017, 56: 2481–2489
- 25 Ying J, Liu JN, Li TT, Tian Y, Ni HP, Ji XB, Liu GC, Tian AX. *J Coord Chem*, 2017, 70: 1146–1155
- 26 Zhao JW, Li YZ, Chen LJ, Yang GY. *Chem Commun*, 2016, 52: 4418–4445
- 27 Tian L, Chen L, Liu L, Lu N, Song W, Xu H. *Sensor Actuat B-Chem*, 2006, 113: 150–155
- 28 Ghiasi Moaser A, Khoshnavazi R. *New J Chem*, 2017, 41: 9472–9481
- 29 Xu N, Zhang JW, Wang XL, Liu GC, Li TJ. *Dalton Trans*, 2016, 45: 760–767
- 30 Wu Q, Wu W, Wang B, Qiao Y, Ju H, Liu Y, Wang H. *J Coord Chem*, 2016, 70: 381–391
- 31 Sun W, Yu J, Pang H, Ma H, Zhao C. *New J Chem*, 2016, 40: 2944–2948
- 32 Wang XL, Rong X, Lin HY, Liu DN, Wang X, Liu GC, Song G. *Inorg Chim Acta*, 2017, 461: 279–289

A series of POM-based compounds constructed by mono- and mixed-ligands synergetically: structures, electrochemical and selective photocatalytic properties

Aixiang Tian^{*}, Tingting Li, Jiani Liu, Yan Tian, Jun Ying^{*}

Department of Chemistry, Bohai University, Jinzhou 121013, China

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

Abstract: By using pyrazine (pz) and its derivatives 2,3-naphthalenylphenazine (npz) and 2,3-diphenylpyrazine (dpz), one Lindqvist- and six Keggin-based compounds, $[\text{Ag}_2^{\text{I}}(\text{npz})_4(\text{W}_6\text{O}_{19})] \cdot \text{npz}$ (**1**), $[\text{Ag}_2^{\text{I}}(\text{npz})_3(\text{HPW}_{12}\text{O}_{40})]$ (**2**), $[\text{Ag}_3^{\text{I}}(\text{npz})_4(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})]$ (**3**), $[\text{Ag}_4^{\text{I}}(\text{pz})_5(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})]$ (**4**), $[\text{Ag}_4^{\text{I}}(\text{npz})_2(\text{pz})(\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}_{11}^{\text{VI}}\text{O}_{40})]$ (**5**), $[\text{Ag}_4^{\text{I}}(\text{npz})_4(\text{dpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})]$ (**6**) and $\{\text{Ag}_5^{\text{I}}\text{K}^{\text{I}}_2(\text{npz})_4(\text{dpz})_2[\text{H}(\text{PW}^{\text{V}}\text{W}_{11}^{\text{VI}}\text{O}_{40})_2]\}$ (**7**), have been hydrothermally synthesized and characterized by single-crystal X-ray diffraction analyses. In compound **1**, there is a distorted “I”-type $[\text{Ag}(\text{npz})_2]^+$ subunit with two npz arranging vertically. Two $[\text{Ag}(\text{npz})_2]^+$ subunits support the $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ anion symmetrically. In compound **2**, there are $[\text{Ag}_2(\text{npz})_3]^{2+}$ clusters with one linking and two terminate npz, which are further linked by $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ anions to form a “sunrise”-like chain. In compound **3**, there exist a discrete $[\text{Ag}_2(\text{npz})_3]^{2+}$ cluster and a mono-supporting anion $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{npz})-(\text{HPW}_{12}\text{O}_{40})]^-$. In compound **4**, there are two kinds of cycles in honeycomb-like Ag-pz layer: six-membered cycle I and eight-membered cycle II. An anion dimmer linked by a Ag^{I} ion embeds in bigger cycle II. In compound **5**, one pz and two npz are connected by four Ag^{I} ions to build a linear $[\text{Ag}_4(\text{npz})_2(\text{pz})]^{4+}$ subunit. The PMo_{12} anions link the linear subunits alternately and a 1D chain is formed. In compound **6**, there exists discrete $[\text{Ag}_2(\text{npz})_2(\text{dpz})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ subunit and Keggin anion. In compound **7**, the Keggin-K inorganic chains are connected by Ag^{I} -npz-dpz subunits to form a 2D layer. The adjacent layers are further linked by anions to build a 3D framework. Moreover, we also have investigated the electrochemical and photocatalytic properties of **1–7**.

Keywords: polyoxometalates, mono-ligand, mixed-ligand, electrochemical property, selective photocatalysis

doi: [10.1360/N032018-00123](https://doi.org/10.1360/N032018-00123)