

Dawson 型磷钨酸盐与混合配体桥连的四核 Cu-Phen 配合物构筑的杂化物

孙 岳¹ 张先徽² 那延祥¹ 李昌立^{*1} 冯克成^{*1}

(¹ 长春理工大学理学院, 长春 130022)

(² 厦门大学物理与机电工程学院, 厦门 361005)

摘要: 通过水热合成得到了一个新颖的包含四核铜配合物的无机-有机杂化化合物 $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{Phen})][\{(\text{CuPhen})_2\text{Cl}_2\}_2(\text{bdc})_2][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (Phen=1, 10-phenanthroline 和 bdc=1, 4-benzenedicarboxylate), 对其进行了元素分析、红外光谱、热重、电化学等表征, 并用 X-射线单晶衍射测定了它的晶体结构。化合物 **1** 含有由 Cl 和 bdc 桥连的四核铜配合物阳离子 $[\{(\text{CuPhen})_2\text{Cl}_2\}_2(\text{bdc})]^{2+}$ 。此外, 化合物 **1** 的电化学研究表明其对亚硝酸的还原具有很好的电催化活性。

关键词: 无机-有机杂化化合物; Dawson 型多金属氧酸盐; 四核铜配合物; 对苯二甲酸连接体; 电化学性质

中图分类号: O614.121 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)12-2568-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.401

Construction of Organic-Inorganic Hybrid from Dawson-Type Tungstophosphate and Tetranuclear Copper Complex

SUN Yue¹ ZHANG Xian-Hui² NA Yan-Xiang¹ LI Chang-Li^{*1} FENG Ke-Cheng^{*1}

(¹ School of science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(² School of Physics and Mechanical and Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: A novel hybrid compound $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{Phen})][\{(\text{CuPhen})_2\text{Cl}_2\}_2(\text{bdc})_2][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (Phen=1, 10-phenanthroline and bdc=1, 4-benzenedicarboxylate), containing multinuclear Cu^{II} complex cations, has been obtained in hydrothermal conditions and characterized by IR, elemental, thermogravimetric, electrochemical and single-crystal X-ray diffraction analysis. The main structural feature to this compound is the copper-Phen complex moieties which compose new tetranuclear copper-Phen complex cation $[\{(\text{CuPhen})_2\text{Cl}_2\}_2(\text{bdc})]^{2+}$ bridged by Cl and bdc ligands. Furthermore, a compound **1**-modified carbon paste electrode (**1**-CPE) displays the good electrocatalytic activity toward the reduction of nitrite. CCDC: 952036.

Key words: organic-inorganic hybrid; dawson-type POM; tetranuclear copper complex; 1,4-bdc linkage; electrocatalytic property

0 引 言

由于过渡金属配合物的引入使基于多金属氧酸盐的无机-有机杂化材料具有迷人的拓扑结构和广泛的应用, 并成为设计新型材料的主要研究对

象^[1-6]。通过选择不同的配体能够形成具有新颖的结构和不同核性的过渡金属配合物, 在特定的反应条件下与多金属氧酸盐作用得到能够应用于光学、磁学、电化学等研究领域的新型化合物^[7-11]。

近几年来, Cu-phen 配合物由于其可变的核性

收稿日期: 2012-07-16。收修改稿日期: 2013-06-06。

*通讯联系人。E-mail: lichangli123123@163.com, fengke1943@163.com; 会员登记号: S040330639S。

而受到了广泛的关注^[12-15]。一些由多金属氧酸盐阴离子和不同 Cu-phen 配合物组成的杂化化合物已经被报道,并且这些 Cu-phen 配合物的核性从一到四,桥连的配体通常为羧酸类配体(例如醋酸和草酸)^[16-19]。当前我们致力于研究含有多核 Cu 簇的配合物与多金属氧酸盐的反应,期望获得新颖的能够应用于不同研究领域的无机-有机杂化化合物。在合成的过程中 1,10-邻菲罗啉(phen)和 Cl 被引入到反应体系中。另外,由于对苯二甲酸(1,4-H₂bdc)具有可变的配位形式,并且它作为刚性的桥连配体连接 Cu(II)离子能形成具有不同维度的扩展结构(0D 到 3D)^[20-22]也被引入到该反应体系。由于反应物的混合通常导致大量的沉淀使化合物在常温条件下很难结晶,我们采用水热合成的方法成功的合成了一个新颖的化合物 [CuCl(H₂O)₄][CuCl(H₂O)(Phen)][{(CuPhen)₂Cl₂}(bdc)]₂[P₂W₁₈O₆₂]·5H₂O (**1**)。这里我们研究了它们的合成、结构、热稳定性和电化学性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

前驱体 Na₁₂[α-P₂W₁₅O₅₆]·18H₂O 根据文献方法制备^[23],并通过红外光谱和核磁证明其纯度。其它的试剂都是商业购买(分析纯),使用时没有进一步纯化。晶体学数据用德国 Bruker 公司生产的 Bruker Smart CCD Apex(II)单晶衍射仪进行收集;红外光谱在 Alpha Centaur FT/IR 红外光谱仪上测量,采用 KBr 压片,测量的范围 400~4 000 cm⁻¹;元素分析在 Perkin-Elmer 240 CHN 元素分析仪和 PLASMASPEC (I) ICP 仪器上测量;热重分析采用 Perkin Elmer Pyris II 热分析仪,氮气环境中,升温速率为 10 °C·min⁻¹;电化学分析使用 CHI660B CHI660 电化学工作站连接一台电脑用于电化学测试和数据收集。所用体系为常规三电极体系:工作电极为空白碳糊电极(CPE)、杂化材料本体修饰的碳糊电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极,铂丝做对电极。

1.2 化合物的合成

化合物 [CuCl(H₂O)₄][CuCl(H₂O)(Phen)][{(CuPhen)₂Cl₂}(bdc)]₂[P₂W₁₈O₆₂]·5H₂O (**1**) 的合成:称取 0.5 g (1.350 mmol) Cu(ClO₄)₂·6H₂O, 0.1 g (0.549 mmol) Phen, 0.06 g (0.361 mmol) 1,4-H₂bdc 溶于 5 mL (277 mmol) H₂O 中,在室温下继续搅拌 30 min,得到混合物 A。将 0.6 g (0.139 mmol) Na₁₂[α-P₂W₁₅O₅₆]·18H₂O 溶于 5 mL (277 mmol) H₂O 中,得到溶液 B,将 B 缓

慢的滴加到混合物 A 中,室温下搅拌 20 min 得到混合物 C,将混合物 C 装入 30 mL 聚四氟乙烯衬里的高压釜中,在 170 °C 下加热 4 d 后以 10 °C·h⁻¹ 的速度降到室温,得到绿色块状的晶体 **1**。经去离子水充分洗涤后过滤收集。产率约为 63%(按照 Cu 计算)。化合物 **1** 在空气中稳定并且不溶于水和一般的有机溶剂。元素分析(C₁₂₄H₁₀₀Cl₁₀Cu₁₀N₁₈O₈₀P₂W₁₈)计算值(%):C,19.90;H,1.35;N,3.37;P,0.83;Cl,4.74;Cu,8.49;W,44.22;实验值(%):C,20.11;H,1.27;N,3.45;P,0.79;Cl,4.89;Cu,8.37;W,43.98。IR(KBr 压片,cm⁻¹):3 339 (w),1 609 (m),1 559 (m),1 516(m),1 427(m),1 384(m),1 339(m),1 225(m),1 143(m),1 091(m),953(m),906(m),786(s),721(s),524(m)。

1.3 X-射线晶体学测定

选取尺寸为 0.25 mm×0.23 mm×0.22 mm 的化合物 **1** 的单晶,在 293 K 下,在 Bruker Smart CCD Apex(II)单晶衍射仪上用石墨单色化的 Mo Kα (λ=0.071 037 nm)射线扫描,收集单晶衍射数据。化合物的晶体结构使用 SHELXLTL 程序采用直接法解出,对所有的非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法精修。氢原子位置坐标通过理论加氢算法给出。化合物 **1** 的晶体学数据见 Table1,化合物 **1** 的选择性键长和键角见 Table2。

CCDC:952036。

2 结果与讨论

2.1 化合物的合成

虽然在合成过程中使用缺位的前驱体 Na₁₂[α-P₂W₁₅O₅₆]·18H₂O 作为初始原料,但是在化合物 **1** 中生成了饱和的多阴离子 [P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻。在反应的过程中多氧阴离子 [α-P₂W₁₅O₅₆]¹²⁻经历了从缺位到饱和 Dawson 型多氧阴离子的转化。一些已经报道的实验结果也表明在酸性的条件下缺位的 Dawson 型多氧阴离子能够转化成饱和的多氧阴离子^[24-26]。值得注意的是在水热条件下,我们也尝试用 [P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻代替缺位的反应前驱体,可是并不能得到化合物 **1**。

2.2 化合物的晶体结构

化合物 **1** 结晶在单斜的 C2/c 空间群,图 1 与图 2 分别为化合物 **1** 的非对称单元结构图和分子结构示意图。如图 2 所示,化合物 **1** 包含 1 个 [Cu(H₂O)₄Cl]⁺配阳离子,1 个 [CuCl(H₂O)(Phen)]⁺配阳离子,1 个 [P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻阴离子,2 个与多金属氧酸盐阴离子共价相连的四核铜阳离子配合物 [{(CuPhen)₂Cl₂}(bdc)]²⁺

表 1 化合物 1 的晶体数据

Table 1 Crystal data and structural refinement for compound 1

Formula	C ₁₂₄ H ₁₀₀ Cl ₁₀ Cu ₁₀ N ₁₈ O ₈₀ P ₂ W ₁₈	<i>V</i> / nm ³	18.410(2)
Formula weight	7 483.25	<i>Z</i>	4
<i>T</i> / K	296 (2)	<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	2.7
Wavelength / nm	0.071 073	μ / mm ⁻¹	12.572
Crystal system	Monoclinic	<i>F</i> (000)	13 728
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	Crystal size / mm	0.25×0.23×0.22
<i>a</i> / nm	2.112 23(16)	Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.923
<i>b</i> / nm	2.971 76(16)	Final <i>R</i> indices (<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ =0.047 8, <i>wR</i> ₂ =0.128 7
<i>c</i> / nm	2.963 88(18)	<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.087 9, <i>wR</i> ₂ =0.160 1
β / (°)	98.298 0(10)		

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

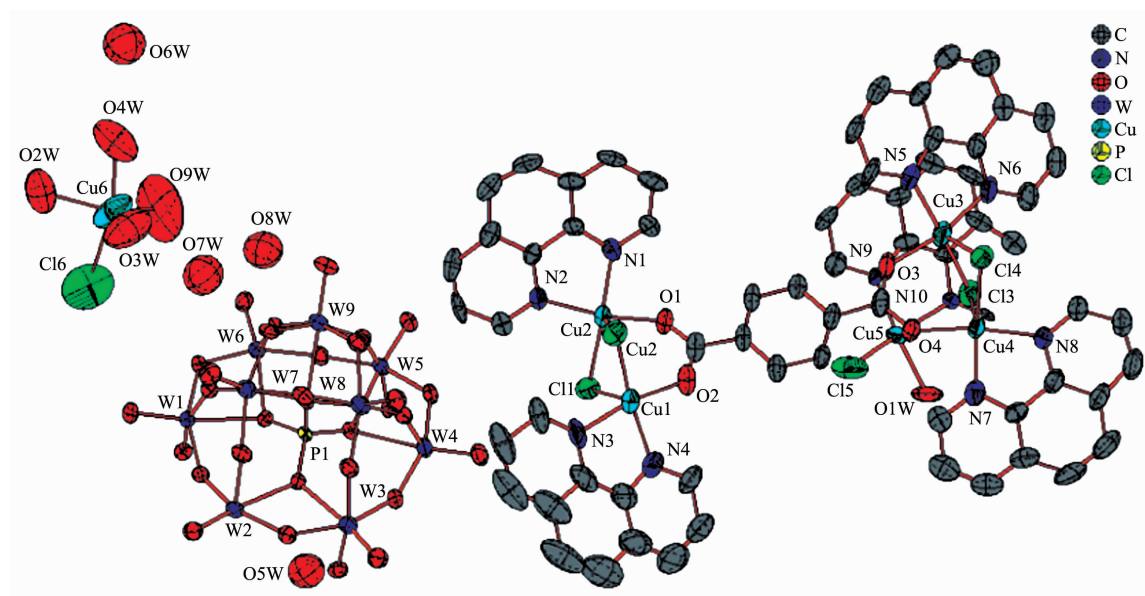
表 2 化合物 1 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) in compound 1

Cu1-O2	0.195 4(12)	Cu3-O3	0.193 5(12)	Cu4-Cl4	0.228 8(5)
Cu1-N3	0.201 6(15)	Cu3-N5	0.201 9(13)	Cu5-O1w	0.200(2)
Cu1-N4	0.198 4(16)	Cu3-N6	0.201 8(15)	Cu5-N9	0.189 8(16)
Cu1-Cl1	0.256 5(5)	Cu3-Cl3	0.228 6(5)	Cu5-N10	0.211(3)
Cu1-Cl2	0.227 8(5)	Cu3-Cl4	0.255 3(5)	Cu5-Cl5	0.230 8(11)
Cu2-O1	0.191 4(11)	Cu4-O4	0.193 0(11)	Cu6-Cl6	0.258(2)
Cu2-N1	0.200 0(14)	Cu4-O32	0.274 6(9)	Cu6-O2w	0.220(2)
Cu2-N2	0.198 1(13)	Cu4-N7	0.199 6(14)	Cu6-O3w	0.196(4)
Cu2-Cl1	0.228 9(5)	Cu4-N8	0.198 8(13)	Cu6-O4w	0.210(4)
Cu2-Cl2	0.263 6(6)	Cu4-Cl3	0.269 1(6)	Cu6-O9w	0.197(3)
N4-Cu1-N3	81.0(8)	N3-Cu1-Cl1	90.1(5)	N3-Cu1-Cl2	95.6(5)
N4-Cu1-Cl1	104.7(6)	N4-Cu1-Cl2	158.5(6)	O2-Cu1-N3	170.6(6)
O2-Cu1-Cl1	91.8(4)	O2-Cu1-N4	89.7(7)	O2-Cu1-Cl2	93.3(4)
Cl1-Cu1-Cl2	96.53(18)	O1-Cu2-N1	88.7(5)	O1-Cu2-Cl1	93.1(4)
O1-Cu2-N2	169.3(6)	O1-Cu2-Cl2	92.5(4)	N1-Cu2-Cl1	174.4(5)
N2-Cu2-Cl1	95.9(4)	N1-Cu2-Cl2	90.9(5)	N2-Cu2-Cl2	92.6(4)
N1-Cu2-N2	81.8(6)	Cl1-Cu2-Cl2	94.32(19)	O3-Cu3-N5	86.5(5)
O3-Cu3-Cl3	93.2(4)	O3-Cu3-N6	165.6(5)	O3-Cu3-Cl4	93.3(4)
N5-Cu3-Cl3	165.2(4)	N6-Cu3-Cl3	94.2(4)	N5-Cu3-Cl4	99.9(4)
N6-Cu3-Cl4	98.4(4)	N5-Cu3-N6	83.2(6)	Cl3-Cu3-Cl4	94.85(17)
O4-Cu4-N7	88.0(5)	O4-Cu4-Cl3	91.3(4)	O4-Cu4-N8	169.1(6)
O4-Cu4-Cl4	93.9(4)	N7-Cu4-Cl3	98.8(4)	N8-Cu4-Cl3	94.9(4)
N7-Cu4-Cl4	169.8(4)	N8-Cu4-Cl4	94.9(4)	N7-Cu4-N8	82.2(6)
Cl3-Cu4-Cl4	91.19(17)	O4-Cu4-O32	95.83(40)	N10-Cu5-O1w	91.03(101)
N9-Cu5-N10	83.89(86)	Cl5-Cu5-O1w	90.63(82)	N9-Cu5-Cl5	92.86(65)

和 5 个结晶水分子。化合物 1 包含 6 个晶体学独立的 Cu 中心, 四核铜阳离子配合物 $[(\text{CuPhen})_2\text{Cl}_2]_2(\text{bdc})]^{2+}$ 中包含 Cu1、Cu2、Cu3 和 Cu4, 其中 Cu1、Cu2 和 Cu3 分别与 2 个 Cl 原子, 2 个 phen 配体上的 N

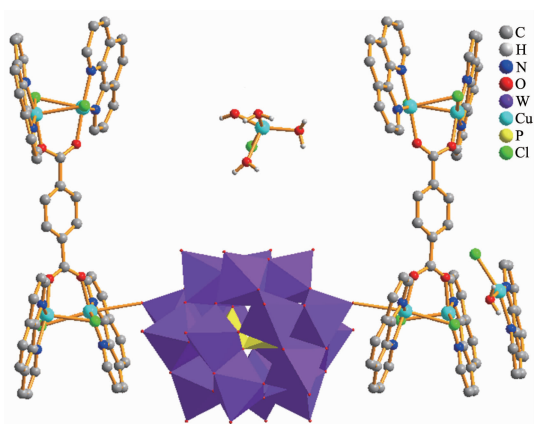
原子和 1 个来自于 bdc 的氧原子配位, 形成了五配位的“4+1”型几何构型, 而 Cu4 原子与 2 个来自于 phen 配体的 N 原子、1 个 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 上的氧原子、1 个 Cl 原子则和 1 个来自于 bdc 的氧原子配位, 形成



All hydrogen atoms are omitted for clarity

图 1 化合物 1 的不对称单元椭球图

Fig.1 Ortep view of the asymmetric unit of 1 with 30% probability of ellipsoid



Water molecules of crystallization and hydrogen atoms of phen are omitted for clarity

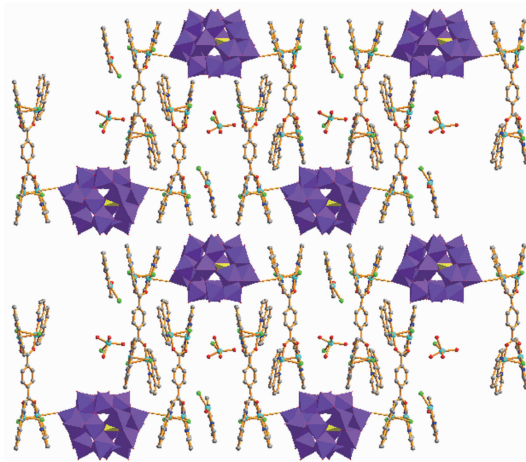
图 2 化合物 1 的分子结构示意图

Fig.2 Molecular structural unit of 1

了六配位“4+2”八面体配位几何构型, $[(\text{CuPhenH}_2\text{O})\text{Cl}]^+$ 配阳离子中的 Cu5 分别与 2 个来自于 phen 配体的 N 原子、1 个水分子和 1 个 Cl 原子配位形成 4 配位的平面正方形几何构型, 而 $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 配阳离子中的 Cu6 别与 1 个 Cl 原子、4 个水分子配位, 形成了五配位的“4+1”型几何构型。Cu-N、Cu-O、Cu-Cl 的键长范围分别为 0.190~0.211、0.191~0.275 和 0.228~0.269 nm, N-Cu-N、N-Cu-O、Cl-Cu-Cl、N-Cu-Cl、O-Cu-Cl 键角的范围分别是 $81.0^\circ\sim 83.9^\circ$ 、 $86.5^\circ\sim 170.6^\circ$ 、 $91.2^\circ\sim 96.5^\circ$ 、 $90.1^\circ\sim 174.4^\circ$ 、 $90.6^\circ\sim 93.9^\circ$ 。多金属氧酸盐阴离子 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 的所有的键长和键角都

在正常的范围内, 与文献报道的相一致^[27-29]。

在化合物 1 的铜配合物阳离子 $[\{(\text{CuPhen})_2\text{Cl}_2\}_2(\text{bdc})]^{2+}$ 中 bdc 配体连接 2 个二核的 $[(\text{CuPhen})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ 阳离子, Cl 和 phen 分别作为这 2 个二核铜配合物片段的桥连配体和外围配体。配合物阳离子 $[\{(\text{CuPhen})_2\text{Cl}_2\}_2(\text{bdc})]^{2+}$ 通过 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 的末端氧原子与多金属氧酸盐连接, 铜氧的键长为 0.275 nm。每 1 个 $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{Phen})][\{(\text{CuPhen})_2\text{Cl}_2\}_2(\text{bdc})]_2[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ 分子通过 bdc 和 Phen 的 $\pi-\pi$ 作用 (0.352~0.373 nm) 及阴阳离子间的静电作用沿 *c* 轴

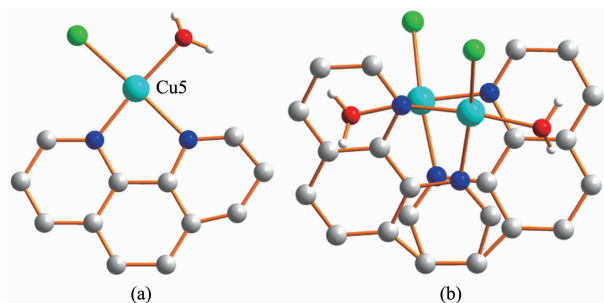


Water molecules of crystallization and hydrogen atoms are omitted for clarity; Color code is the same as in Fig.2

图 3 化合物 1 的空间排列

Fig.3 Packing arrangement of 1

方向堆积成拉链状的一维链。相邻的链通过 POMs 的端氧原子与 Phen 环上的 C 原子间的氢键作用在 *bc* 平面上形成二维层(Fig.3)。二维的层又通过 phen 之间的 π - π 作用堆积成三维的超分子框架^[30]。在化合物 **1** 中 $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 阳离子 $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{Phen})]^+$ 阳离子分别在 2 个位置上无序, 无序占有率为 50% (Fig.4)。价键计算表明所有的 W 原子都是 +6 价氧化态, Cu 原子都是 +2 价氧化态。



Hydrogen atoms of phen are omitted for clarity; Color code is the same as in Fig.2

图 4 化合物 **1** 的 $[(\text{CuPhenH}_2\text{O})\text{Cl}]^+$ 阳离子结构示意图(a); 无序的 $[(\text{CuPhenH}_2\text{O})\text{Cl}]^+$ 阳离子结构示意图(b)

Fig.4 View of $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{Phen})]^+$ of **1** (a) and the view of the disordered $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{Phen})]^+$ of **1** (b)

2.3 化合物的红外光谱

化合物 **1** 在 $3\,339\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归属为水分子的振动, 在 $1\,091\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归属为 $\nu(\text{P}-\text{O})$, 而在 953 、 906 、 786 、 721 和 524 cm^{-1} 处的峰则归属为 Dawson 多金属氧酸盐阴离子中的 $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_\text{b}-\text{W})$, $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_\text{c}-\text{W})$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_\text{d})$ 的振动。在 $1\,609$ 、 $1\,516$ 、 $1\,427$ 、 $1\,339$ 、 $1\,225$ 和 $1\,143\text{ cm}^{-1}$ 处显示了 phen 配体的伸缩振动, 而在桥连配体 bdc 中的两种不同配位模式的振动峰 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 分别在 $1\,559$ 和 $1\,384\text{ cm}^{-1}$ 处被观察到^[31-32]。

2.4 化合物热重分析

我们对化合物 **1** 的稳定性进行了初步研究。它的晶体在室温下的空气中放置几个月后仍然保持完整, 没有观察到风化现象, 并且不溶于水和常见的有机溶剂(包括甲醇、甲酸、乙醇、乙酸、乙腈、丙酮、DMF、氯仿)。

此外我们还研究了化合物 **1** 的热稳定性, 同时也进一步证明了它们的化学结构组成, 如 Fig.5 所示。化合物 **1** 的热重曲线表明在 $22\sim 631\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内有三步连续的失重约为 33.41%, 与计算值 33.20% 相接近。在 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 前的第一步失重约 1.29% 对应于

所有的结晶水分子的失去(计算值为 1.20%)。在 $125\sim 631\text{ }^\circ\text{C}$ 间的二步失重大约为 32.12% 归属为配位水分子、bdc、phen 和 Cl_2 配体的分解(计算值为 32.00%)。在 $631\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内样品没有进一步的重量失去。

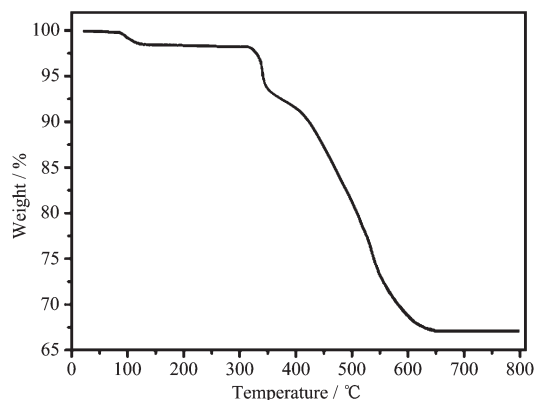


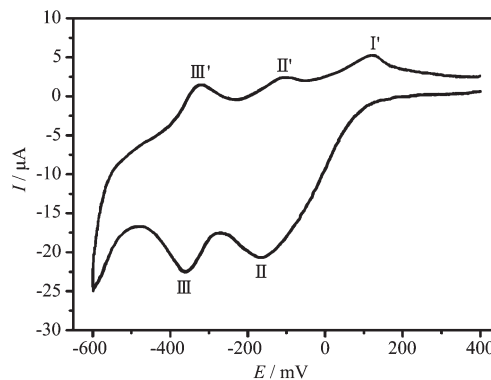
图 5 化合物 **1** 的热重曲线

Fig.5 TG curve of compound **1**

2.5 电化学性质及分析

由于化合物 **1** 不溶于水及常见的有机溶剂, 我们研究了以化合物 **1** 为修饰剂的本体修饰碳糊电极(1-CPE)的电化学行为和电催化活性。记录了 1-CPE 在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中, $-600\sim 400\text{ mV}$ 电势范围内不同扫速的电化学行为(Fig.6)。当扫速为 $60\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 2 对可逆的氧化还原峰 II'-II'、III-III' 归属为 W 中心的 2 个连续的两电子过程, 它们的半波电位(E_{mid})分别为 -146 (II'-II') 和 -343 (III-III') mV $E_{\text{mid}}=(E_{\text{pc}}+E_{\text{pa}})/2$, E_{pc} 和 E_{pa} 分别为阴极和阳极峰电势^[33-34]。在 $+118\text{ mV}$ 处不可逆的峰 I' 归属为铜中心的氧化。

NO_x 的催化还原, 尤其是用多金属氧酸盐催化还原亚硝酸盐已经成为检测其电催化活性的经典

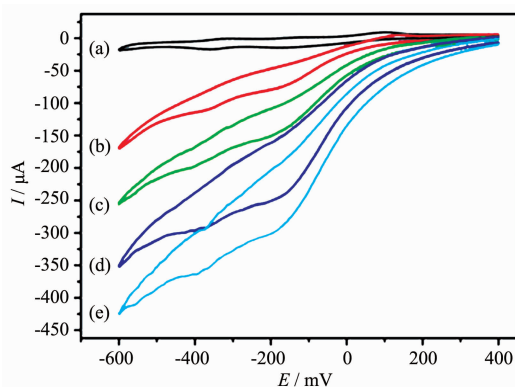


In the $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at scan rates of $60\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

图 6 1-CPE 的循环伏安图

Fig.6 Cyclic voltammograms of the 1-CPE

的检验。但是只有一些多金属氧酸盐对于亚硝酸盐的还原具有电催化活性。并且在 NO_x 体系中亚硝酸盐的电催化还原过程需要几个电子,以至于这一过程的实现仍然具有一定的困难。因此我们用 **1**-CPE 电催化还原 NO_2^- 来进一步研究化合物 **1** 的电催化活性。实验证明 **1**-CPE 对于亚硝酸盐还原具有很好的电催化活性。如图 7 所示,随着亚硝酸盐的增加,所有的还原峰电流增加,而对应的氧化峰电流降低,这表明化合物 **1** 的还原种类对于亚硝酸的还原具有催化活性。值得注意的是,**1**-CPE 是十分稳定的,当扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,经过几百圈的扫描峰电流几乎保持不变。**1**-CPE 在室温下储存一个月后,峰电流只有微小的改变,并且从管中挤出少量的碳糊后其电化学性质能够得到复原。**1**-CPE 可能成为研究多金属氧酸盐杂化化合物电催化性质的一个理想的电极材料。



In $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution containing (a) $0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; (e) $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2$; Scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 7 **1**-CPE 的循环伏安图

Fig.7 Cyclic voltammograms of **1**-CPE

3 结 论

在水热条件下使用 Cu-phen 配合物与多金属氧酸盐前驱体反应合成出一个基于多金属氧酸盐簇 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 的无机-有机杂化化合物。在化合物 **1** 中不同的 Cu-phen 配合物片段通过 Cl 和 bdc 桥的连接组合成了新的四核 Cu-phen 配合物。化合物 **1** 的高热稳定性、在不同溶剂中的低溶解性及富含多金属氧酸盐的特性使 **1**-CPE 对于亚硝酸盐的还原具有很好的电催化活性,有可能成为理想的电催化材料。化合物 **1** 的成功合成表明反应原料、反应物的比例和阴阳离子的尺寸的适当结合在水热条件下能够形成具有新颖结构和功能的新型材料。

参考文献:

- [1] Pope M T, Müller A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**,**30**:34-48
- [2] Hill C L, Prosser-McCarthy C M. *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, **143**:407-455
- [3] Müller A, Peters F, Pope M T, et al. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**: 239-271
- [4] Rhule J T, Hill C L, Judd D A, et al. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**: 327-357
- [5] Gouzerh P, Proust A. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**:77-111
- [6] Clemente-Juan J M, Coronado R. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, **193-195**:361-394
- [7] Hagraman P J, Hagraman K, Zubieta J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**,**38**:2638-2684
- [8] Chesnut D J, Hagraman D, Zapf P J, et al. *J. Coord. Chem. Rev.*, **1999**,**190-192**:737-769
- [9] Hagraman P J, Finn R C, Zubieta J. *Solid State Sci.*, **2001**,**3**: 745-774
- [10] Kozhevnikov I V. *Catalysis by Polyoxometalates*. Chichester (UK): Wiley, **2002**.
- [11] Contant R, Hervé G. *Rev. Inorg. Chem.*, **2002**,**22**:63-111
- [12] Ushak S, Spodine E, Fur E L, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**: 5393-5399
- [13] Burrows A D, Chan C W, Chowdhry M M. *Chem. Soc. Rev.*, **1995**,**24**:329-339
- [14] Wang S T, Wang E B, Hou Y, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**,**349**:123-127
- [15] Ghosh A K, Ghoshal D, Ribas J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6**:36-39
- [16] Reinoso S, Vitoria P, Felices L S, et al. *Chem. Eur. J.*, **2005**,**11**:1538-1548
- [17] Reinoso S, Vitoria P, Felices L S, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:108-118
- [18] Shivaiah V, Chatterjee T, Srinivasu K, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**:231-234
- [19] Reinoso S, Vitoria P, Gutiérrez-Zorrilla J M, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**:4010-4021
- [20] Bian H, Xu J, Gu W, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**,**6**: 573-576
- [21] Mukherjee P A, Hoshal D, Zangrando E, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**:4675-4680
- [22] Paul B, Zimmermann B, Fromm K M, et al. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **2004**,**630**:1650-1654
- [23] Contant R. *Inorg. Synth.*, **1990**,**27**:104-109
- [24] WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin (许琳). *Introduction of Polyacid Chemistry(多酸化学导论)*. Beijing: Chemical Industry Press, **1998**.
- [25] Zhang C D, Liu S X, Ma F J, et al. *Dalton Trans.*, **2010**,**39**:

- 8033-8037
- [26]Zhao J W, Zheng S T, Liu W, et al. *J. Solid State Chem.*, **2008**,**181**:637-645
- [27]Niu J, Guo D, Zhao J, et al. *New J. Chem.*, **2004**,**28**:980-987
- [28]Lu Y, Xu Y, Li Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:2055-2060
- [29]Tian A, Ying J, Peng J, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**:3274-3283
- [30]Janiak C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**:3885-3896
- [31]Deakin L, Arif A M, Miller J S. *Inorg. Chem.*, **1999**,**38**:5072-5077
- [32]Massoud S S, Mautner F A, Vicente R, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**,**359**:1489-1500
- [33]Sadakane M, Steckhan E. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**:219-237
- [34]McCormac T, Fabre B, Bidan G J. *Electroanal. Chem.*, **1997**,**425**:49-54