

三个基于 Wells-Dawson 型多酸的三核铜簇的合成、结构及性能

应 俊* 宁亚莉 侯 雪 田爱香

(渤海大学化学系, 锦州 121013)

摘要: 在水热条件下, 通过 Wells-Dawson 型多酸 $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 、氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 5-(4-吡啶基)-1H-四氮唑(4-ptz)的反应, 在同一反应釜中合成出 2 个结构完全不同的、都包含三核铜簇的多酸基化合物 $[\text{Cu}_3(4\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_7(\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ (**1**)和 $[\text{Cu}_3(4\text{-ptz})_5(\text{H}_2\text{O})_5(\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot 47\text{H}_2\text{O}$ (**2**); 当我们以另一种 Wells-Dawson 型多酸 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 、氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 5-(3-吡啶基)-1H-四氮唑(3-ptz)反应, 获得了另一种多酸基三核铜簇化合物 $[\text{Cu}_3(3\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (**3**)。X 射线单晶衍射结果表明, 化合物 **1** 为多酸单支撑三核铜簇的悬臂式结构, 化合物 **2** 的多阴离子被三核铜簇交替连接形成一维链式结构, 而化合物 **3** 为多阴离子和三核铜簇形成的孤立结构。吡啶-四氮唑类配体(3-ptz 和 4-ptz)是形成化合物 **1~3** 中三核铜簇的重要结构因素。同时, 研究了 3 个化合物的电化学以及光催化性能。

关键词: Wells-Dawson 型多酸; 多核铜簇; 水热合成; 电化学; 光催化

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)02-0267-08

DOI: 10.11862/CJIC.2016.036

Syntheses, Structures and Properties of Three Tri-nuclear Copper Clusters Based on Wells-Dawson Polyoxometalate

YING Jun* NING Ya-Li HOU Xue TIAN Ai-Xiang

(Department of Chemistry, Bohai University, Jinzhou, Liaoning 121013, China)

Abstract: Through using Wells-Dawson type anion $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 5-(4-pyridyl)-1H-tetrazole (4-ptz), two different POM-based compounds containing tri-nuclear copper clusters were synthesized in one-pot under hydrothermal conditions, namely $[\text{Cu}_3(4\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_7(\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Cu}_3(4\text{-ptz})_5(\text{H}_2\text{O})_5(\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot 47\text{H}_2\text{O}$ (**2**). When we used another Wells-Dawson anion $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 5-(3-pyridyl)-1H-tetrazole (3-ptz), another POM-based tri-nuclear copper cluster was also obtained, namely $[\text{Cu}_3(3\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Single crystal X-ray diffraction shows that compound **1** is a tri-nuclear copper cluster supporting pendent structure, and compound **2** is a one dimensional chain with anions and tri-nuclear copper clusters arranging alternately, while compound **3** is a discrete structure containing anions and tri-nuclear copper clusters. 3-ptz and 4-ptz are important structural factors for constructing tri-nuclear copper clusters in compounds **1~3**. The electrochemical and photocatalytic activities of the title compounds have been studied. CCDC: 1416806, **1**; 1406807, **2**; 1406808, **3**.

Keywords: Wells-Dawson polyoxometalate; multi-nuclear copper cluster; hydrothermal synthesis; electrochemistry; photocatalysis

收稿日期: 2015-09-15。收修改稿日期: 2015-11-28。

国家自然科学基金(No.21571023)和辽宁省高等学校青年学者成长计划(No.LJQ2012097)资助项目。

*通信联系人。E-mail: ying@bhu.edu.cn

多金属氧酸盐,简称多酸,是距今发展近二百年的无机化学一个重要分支,在催化、电化学、磁性等领域有着广泛的应用^[1-3]。到目前为止,多酸化学发展的方向除了继续探索、合成新型多酸以增加多酸种类以外,另一个重要方向就是多酸的修饰化学,即将过渡金属配合物片段引入多酸体系,对多酸分子进行修饰。所引入的过渡金属配合物片段在该类多酸基化合物中通常起到 3 种作用:(i) 配合物片段作为抗衡阳离子而游离于多酸分子之间,起到平衡电荷作用从而构筑零维结构^[4];(ii) 配合物通过连接多阴离子上的端氧或桥氧原子而共价嫁接到多酸表面,形成孤立的支撑结构^[5];(iii) 配合物片段可以作为连接体将多阴离子共价连接起来而构筑一维^[6]、二维^[7]以及三维框架结构^[8]。被过渡金属配合物修饰的多酸种类,主要集中在 Keggin 型多酸^[9],并获得了一系列高维、高连接多酸基化合物。和 Keggin 阴离子相比,对 Wells-Dawson 型多酸进行修饰的例子却相对较少^[10-12]。因此,开展过渡金属配合物对 Wells-Dawson 型多酸的修饰成为多酸修饰化学一个吸引人且具有一定挑战性的方向。

作为多酸阴离子的修饰体,过渡金属配合物通常都是单核配合物,而多核金属簇对多酸的修饰实例相对较少^[13]。并且在所报道的多酸基多核过渡金属配合物中,通常都集中在了多核银簇上,因为银离子的配位特性利于多核簇的形成^[14]。但是,多核铜簇对多酸的修饰非常少见,只有刘术侠课题组^[15]曾报道了一例基于 Wells-Dawson 多阴离子的七核铜簇化合物。要想成功制备该类多酸基多核铜簇化合物,合适的有机配体的选择是一个关键的合成因素。在本工作中,我们选择了吡啶-四氮唑类配体 5-(4-吡啶基)-1H-四氮唑(4-ptz)和 5-(3-吡啶基)-1H-四氮唑(3-ptz)作为有机组分,构筑多核铜簇(图 1),从而达到对多酸的修饰作用。配体 4-ptz 和 3-ptz 中,四氮唑基团的 4 个给体 N 原子是连续的,利于铜原子的聚集;而吡啶基团则利于结构维度的拓展。

本工作中,我们选择(Wells-Dawson/铜/吡啶四氮唑)体系,在水热条件下成功获得了 3 个基于 Wells-Dawson 多酸的三核铜簇化合物 $[\text{Cu}_3(4\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_7(\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ (**1**)、 $[\text{Cu}_3(4\text{-ptz})_5(\text{H}_2\text{O})_5(\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot 47\text{H}_2\text{O}$ (**2**)和 $[\text{Cu}_3(3\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (**3**)。其中,化合物 **1** 和 **2** 在同一反应釜中获得。我们表征了晶体结构,并研究了 3 个化合物的电化学以及光催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4-ptz 和 3-ptz 按文献合成^[16]。 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_6[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ 和 $\text{H}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ 为国产分析纯试剂。红外光谱(IR)采用美国 Nicolet 公司 Alpha-Centauri 560 型 FT-IR 光谱仪(溴化钾压片),扫描范围 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。电化学测试采用 CHI660 电化学工作站,所用体系为常规三电极体系;工作电极为空白碳糊电极(CPE)和杂化材料本体修饰的碳糊电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝做对电极。紫外-可见光谱使用 SP-1900 UV-Vis(日本)紫外可见分光光度计测定。晶体结构用德国布鲁克公司 CCD 面探 X 射线衍射仪测定。热重数据利用 PYRIS DIAMOND TG/DTA 热分析仪测定。X 射线粉末衍射在 Rigaku Ultima IV 仪器上测定, $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154\,056\text{ nm}$),管电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA ,测量角度范围为 $3.5^\circ \sim 40^\circ$;扫描速度为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;步长为 0.02° 。

1.2 化合物 1~3 的合成

化合物 **1** 和 **2** 的合成:将 $\text{H}_6[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ (0.45 g , 0.1 mmol)、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.34 g , 2.0 mmol)、4-ptz(0.06 g , 0.4 mmol)和 $10\text{ mL H}_2\text{O}$ 混合,在搅拌条件下以 $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 调节体系 pH 值至 4.5。室温下剧烈搅拌 1 h ,然后将反应混合物置于 20 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,放入 160°C 烘箱内,在自生压力条件下反应 3 d 后逐渐冷却到室温。经过滤、去离子水洗涤后于

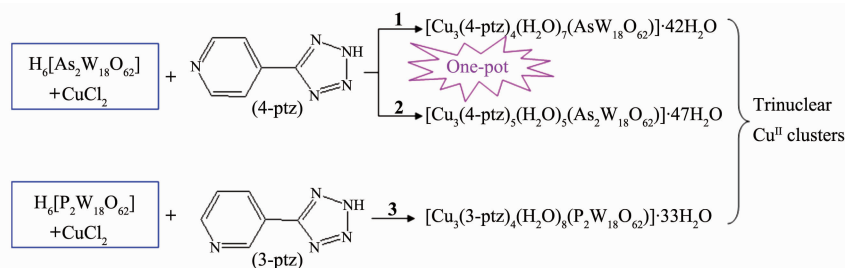


图 1 3 个化合物的合成路线示意图

Fig.1 Synthetic scheme for compounds **1**~**3**

室温下晾干,得到蓝色块状晶体 **1** 和绿色块状晶体 **2**, 产率(以 W 元素计):30% (**1**)和 35% (**2**)。C₂₄H₁₁₄N₂₀O₁₁₁Cu₃As₂W₁₈ (**1**)的元素分析计算值(实验值),%:C 4.71 (4.64),H 1.88(1.98),N 4.58(4.52)。C₃₀H₁₂₄N₂₅O₁₁₄Cu₃As₂W₁₈ (**2**)的元素分析计算值(实验值),%:C 5.71(5.75),H 1.98 (2.02),N 5.55(5.51)。

化合物 **3** 的合成与 **1**、**2** 相似,只是用 H₆[P₂W₁₈O₆₂] (0.44 g, 0.1 mmol)和 3-ptz (0.05 g, 0.3 mmol)分别替换 H₆[As₂W₁₈O₆₂]和 4-ptz,得到蓝色块状晶体 **3**。产率(以 W 元素计):30%。C₂₄H₉₈N₂₀O₁₀₃Cu₃P₂W₁₈ (**3**)的元素分析计算值 (实验值),%:C 4.91 (4.95),H 1.68 (1.63),N 4.77 (4.72)。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 0.16 mm×0.14 mm×0.12 mm (**1**)、0.24 mm×0.20 mm×0.18 mm (**2**)和 0.26 mm×0.24 mm×0.20 mm (**3**)的单晶样品,置于 Buker SMART-1000 CCD 面探 X 射线单晶衍射仪进行数据收集,用 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),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,用直接法得到全部非氢原子坐标(SHELXS-97^[17a]),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^[17b])。单晶解析揭示了化合物 **1~3** 中的结晶水高度无序,在此采用 PLATON 中的 SQUEEZE 程序将水分子除去^[18]。所报道的结构为去除客体水分子的结构,并采用 SQUEEZE 程序中 *.hkp 文件精修。化合物 **1~3** 中结晶水分子数目通过热重及元素分析结果综合确定。这种方法是一种处理无序水的可靠方法,多见于文献^[19]。晶体学数据见表 1。

CCDC: 1416806, **1**; 1406807, **2**; 1406808, **3**。

1.4 化合物修饰碳糊电极(**1**、**2**、**3**-CPE)的制备

称取 90 mg 石墨粉和 8 mg 化合物 **1** 混合,在玛瑙研钵中研磨 30 min,加入 0.1 mL 液体石蜡,用玻璃棒搅拌均匀。将所得混合物装入内径 1.5 mm 的玻璃管中,封装长度约 0.8 cm,用铜棒从后面轻轻压实,并作为导电连线。所得碳糊电极的表面在称量纸上擦平。**2**、**3**-CPE 按类似方法制备。

1.5 光催化实验过程

将 100 mg 的化合物分散到 250 mL 0.02 mol·L⁻¹ 的有机染料(罗丹明 B 或亚甲基蓝)溶液中,在黑暗处机械搅拌 10 min,得到悬浊液,并将该悬浊液置于汞

表 1 化合物 **1~3** 的晶体学参数

Table 1 Crystal data and structure refinements for compounds **1~3**

Compound	1	2	3
Formula	C ₂₄ H ₁₁₄ N ₂₀ O ₁₁₁ Cu ₃ As ₂ W ₁₈	C ₃₀ H ₁₂₄ N ₂₅ O ₁₁₄ Cu ₃ As ₂ W ₁₈	C ₂₄ H ₉₈ N ₂₀ O ₁₀₃ Cu ₃ P ₂ W ₁₈
Formula weight	6 108	6 309	5 877
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / nm	2.307 5(5)	1.840 5(5)	1.812 3(5)
<i>b</i> / nm	1.949 7(5)	1.953 4(5)	2.410 3(5)
<i>c</i> / nm	2.992 4(5)	3.282 3(5)	2.290 1(5)
β / (°)	129.833(11)	95.568(5)	90.490(5)
<i>V</i> / nm ³	10.338(4)	11.745(5)	10.003(4)
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	4.563	3.120	3.582
<i>Z</i>	4	4	4
<i>F</i> (000)	9 341	9 584	9 236
μ / mm ⁻¹	21.269	18.725	21.358
θ range / (°)	1.36~26.01	1.11~25.0	1.41~27.18
Reflections collected, unique	58 508, 20 265	58 863, 20 689	59 383, 21 957
<i>R_{int}</i>	0.068 0	0.088 3	0.076 0
Reflections number	13 010	12 572	12 070
<i>R</i> ₁ ^a [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.058 4	0.074 8	0.057 7
<i>wR</i> ₂ ^b (all data)	0.171 0	0.188 9	0.151 5
GOF on <i>F</i> ²	1.042	0.917	1.088

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

灯下照射,并不停的进行搅拌。每隔相同时间段取一次样品,测试其吸收曲线。利用如下公式计算降解率(D):

$$D=(1-A_t/A_0)\times 100\%$$

A_0 : 初始吸光度; A_t : t 时刻吸光度。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

2.1.1 化合物 1 晶体结构

X 射线晶体学研究表明化合物 1 的结构单元包含 3 个 Cu^{II} 离子, 4 个 4-ptz 配体分子, 7 个配位水分子, 1 个 $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (简称为 As_2W_{18}) 杂多阴离子和 42 个游离水分子, 如图 2a 所示。 As_2W_{18} 杂多阴离子具有经典的 Wells-Dawson 结构^[20]。 $\text{As}-\text{O}$ 键长在 0.162 7(13)~0.172 4(13) nm 之间。 $\text{W}-\text{O}$ 键长在较宽范围内变化: 0.165 8(13)~0.238 9(12) nm。 $\text{As}-\text{O}$ 键长和 $\text{W}-\text{O}$ 键长与文献报道的 As_2W_{18} 化合物相一致。价键理论计算^[21], 所有的 W 都是 +6 氧化态, 所有的 Cu 离子都是 +2 氧化态。有机配体 4-ptz 在化合物 1 和 2 中都为中性分子。

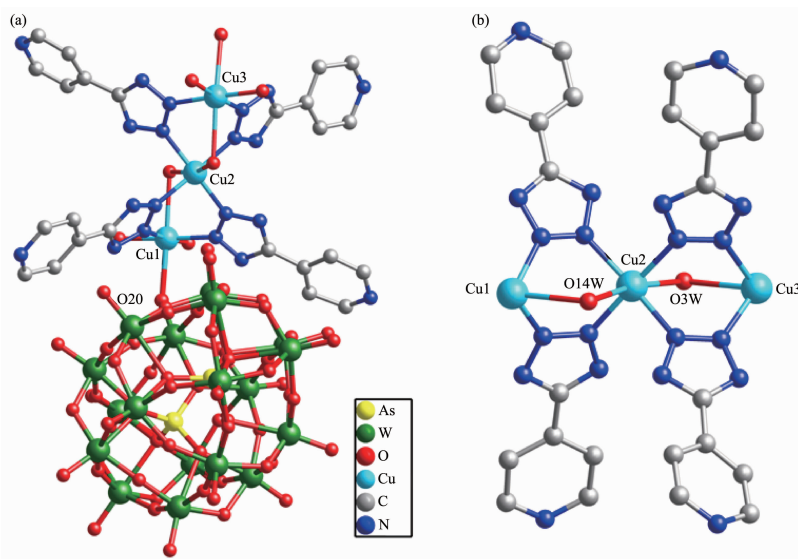
在化合物 1 中, 存在 3 个晶体学独立的 Cu^{II} 离子, 都展示了六配位的扭曲八面体构型。 $\text{Cu}1$ 与来自 2 个 4-ptz 配体的 2 个 N 原子 ($\text{N}3$ 和 $\text{N}8$), 3 个水分子 ($\text{O}1\text{W}$, $\text{O}2\text{W}$ 和 $\text{O}14\text{W}$) 和 1 个多酸端基氧原子 $\text{O}20$ 配位; $\text{Cu}2$ 与来自 4 个 4-ptz 配体的 4 个 N 原子 ($\text{N}4$, $\text{N}9$, $\text{N}13$ 和 $\text{N}8$) 和 2 个水分子 ($\text{O}3\text{W}$, $\text{O}14\text{W}$) 配位; 而 $\text{Cu}3$ 与

2 个 4-ptz 配体的 2 个 N 原子 ($\text{N}14$ 和 $\text{N}19$) 和 4 个水分子 ($\text{O}3\text{W}$, $\text{O}4\text{W}$, $\text{O}5\text{W}$ 和 $\text{O}6\text{W}$) 进行配位。其中 $\text{Cu}-\text{N}$ 键长在 0.197 4(16)~0.202 6(17) nm 范围内, 而 $\text{Cu}-\text{O}$ 键长在 0.196 6(16)~0.256 6(15) nm 范围。有机配体 4-ptz 展示了单一的配位模式, 利用四氮唑顶端的 2 个 N 原子来固定 Cu^{II} 离子, 与水分子配合构筑了化合物 1 中的三核铜簇 $[\text{Cu}_3(4\text{-ptzH})_4(\text{H}_2\text{O})_7]^{6+}$, 其中 $\text{O}3\text{W}$ 和 $\text{O}14\text{W}$ 作为水桥固定了三核铜簇(图 2b)。 As_2W_{18} 多阴离子提供 1 个赤道位上的端基氧原子 $\text{O}20$ 与该三核铜簇共价连接, 形成了化合物 1 中多酸单支撑三核铜簇的悬臂式结构。

2.1.2 化合物 2 晶体结构

X 射线晶体学研究表明化合物 2 的结构单元包含 3 个 Cu^{II} 离子, 5 个 4-ptz 配体分子, 5 个配位水分子, 1 个 As_2W_{18} 和 47 个游离水分子, 如图 3a 所示。价键计算^[21]结果显示所有的 W 都是 +6 氧化态, 所有的 Cu 离子都是 +2 氧化态。

在化合物 2 中, 3 个晶体学独立的 Cu^{II} 离子同样展示了六配位的扭曲八面体构型。 $\text{Cu}1$ 与来自 2 个 4-ptz 配体的 2 个 N 原子 ($\text{N}4$ 和 $\text{N}8$), 3 个水分子 ($\text{O}1\text{W}$, $\text{O}4\text{W}$ 和 $\text{O}5\text{W}$) 和 1 个多酸端基氧原子 $\text{O}33$ 配位; $\text{Cu}2$ 与来自 3 个 4-ptz 配体的 3 个 N 原子 ($\text{N}13$, $\text{N}18$ 和 $\text{N}23$), 2 个水分子 ($\text{O}2\text{W}$ 和 $\text{O}3\text{W}$) 和多酸的 1 个端氧 $\text{O}12$ 配位; 而 $\text{Cu}3$ 与 4 个 4-ptz 配体的 4 个 N 原子 ($\text{N}3$, $\text{N}9$, $\text{N}19$ 和 $\text{N}24$) 和 2 个水分子 ($\text{O}3\text{W}$ 和 $\text{O}4\text{W}$) 进行配位。 $\text{Cu}-\text{N}$ 和 $\text{Cu}-\text{O}$ 键长分别在 0.198(2)~0.205 6(18)



Hydrogen atoms are omitted for clarity; some coordination water are omitted in (b)

图 2 (a) 化合物 1 的单胞图; (b) 化合物 1 中的三核铜簇

Fig.2 (a) Unit of 1; (b) Tri-nuclear copper cluster of 1

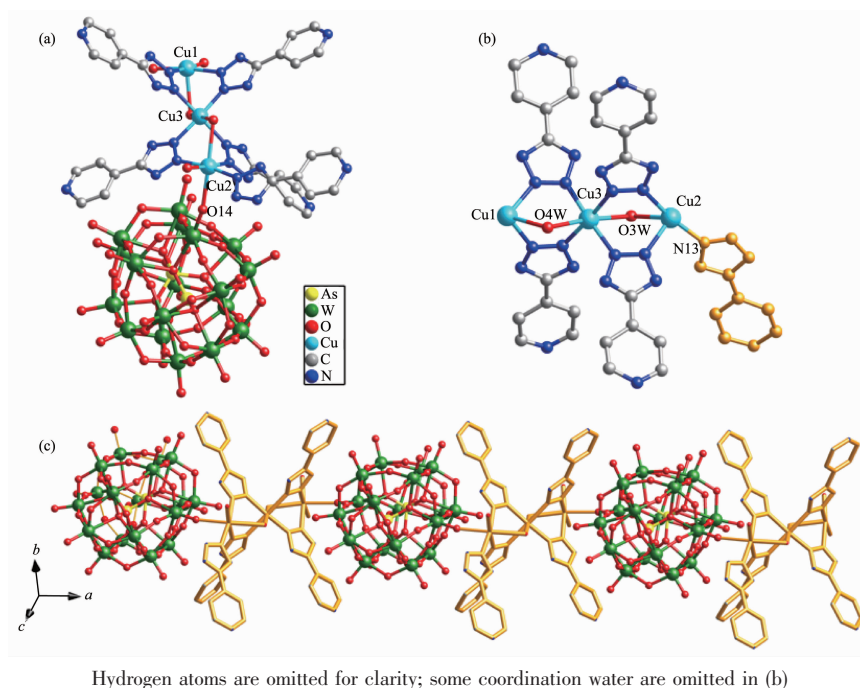


图 3 (a) 化合物 **2** 的单元图; (b) 化合物 **2** 中的三核铜簇; (c) **2** 中多酸和三核铜簇交替连接形成的一维链结构
Fig.3 (a) Unit of **2**; (b) Tri-nuclear copper cluster of **2**; (c) 1D chain of **2** with anions and tri-nuclear clusters arranging alternately

nm 和 0.194(2)~0.245 7(19) nm 范围内。与 **1** 中 4-ptz 配位模式相同, 化合物 **2** 中的部分配体利用四氮唑顶端的 2 个 N 原子与 2 个 Cu^{II} 离子配位; 而包含 N13 的配体 4-ptz 只提供 1 个四氮唑上的端 N 原子来连接 1 个 Cu^{II} 离子(图 3b)。 Cu^{II} 离子与 4-ptz 的配位特点诱导了 **2** 中三核铜簇 $[\text{Cu}_3(4\text{-ptzH})_5(\text{H}_2\text{O})_5]^{6+}$ 的形成, 其中 O3W 和 O4W 作为水桥。每个 As_2W_{18} 多阴离子提供 2 个赤道位上的端基氧原子 O14 与 O33 与两组三核铜簇共价连接, 形成了化合物 **2** 中多酸与三核铜簇交替连接的一维链式结构(图 3c)。

2.1.3 化合物 **3** 晶体结构

X 射线晶体学研究表明化合物 **3** 的结构单元包含 3 个 Cu^{II} 离子, 4 个 3-ptz 配体分子, 8 个配位水分子, 1 个 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (简称为 P_2W_{18}) 杂多阴离子和 33 个游离水分子。其中 3-ptz 为中性分子。化合物 **3** 是一个超分子结构, 包含 2 个孤立建筑单元: P_2W_{18} 和三核铜簇 $[\text{Cu}_3(3\text{-ptzH})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{6+}$ (图 4)。该三核铜簇里 Cu^{II} 离子的配位模式与 **1** 和 **2** 类似, 同样是水分子作为桥来固定三核簇。多酸阴离子 P_2W_{18} 和孤立的三核铜簇之间存在丰富的氢键作用力而诱导了 **3** 中三维超分子结

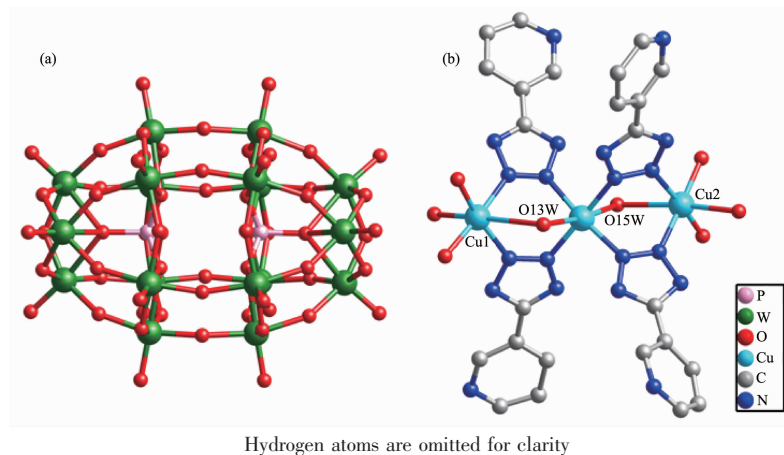


图 4 化合物 **3** 的 2 个孤立建筑单元: P_2W_{18} (a) 与三核铜簇 $[\text{Cu}_3^{\text{II}}(3\text{-ptzH})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{6+}$ (b)
Fig.4 Two discrete building blocks of **3**: P_2W_{18} anion (a) and tri-nuclear cluster $[\text{Cu}_3^{\text{II}}(3\text{-ptzH})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{6+}$ (b)

构的形成。

2.2 红外光谱

化合物 **1** 和 **2** 的 IR 光谱分别在 1 077、961、888、802 cm^{-1} 和 1 090、962、912、790 cm^{-1} 处出现的特征峰可归结为化合物 **1** 和 **2** 中 As_2W_{18} 多阴离子 $\nu(\text{As}-\text{O})$, $\nu(\text{W}-\text{O}_\text{d})$ 和 $\nu(\text{W}-\text{O}_{\text{bc}}-\text{W})$ 的吸收峰。在 1 631~1 220 cm^{-1} 和 1 636~1 162 cm^{-1} 范围内的谱带是 **1** 和 **2** 中 4-ptz 分子的特征振动吸收峰。化合物 **3** 的 IR 光谱在 1 095、960、913 和 786 cm^{-1} 处出现的特征峰可归属为化合物 **3** 中 P_2W_{18} 多阴离子 $\nu(\text{P}-\text{O})$, $\nu(\text{W}-\text{O}_\text{d})$ 和 $\nu(\text{W}-\text{O}_{\text{bc}}-\text{W})$ 的吸收峰。1 618~1 263 cm^{-1} 范围内的谱带是 **3** 中 3-ptz 分子的特征振动吸收峰。

2.3 化合物 **1** 和 **2** 的 X 射线粉末衍射

化合物 **1** 和 **2** 同时同一反应釜中获得,即使其颜色以及形状差别大而易于进行手工分离,我们也进行了化合物 **1** 和 **2** 的 X 射线粉末衍射来证实其纯度。图 5 展示了化合物 **1** 和 **2** 的 X 射线粉末衍射图。从图中可以看出,化合物 **1** 和 **2** 样品的 X 射线粉末衍射峰位与模拟衍射峰比较吻合,证实了用于测试的样品 **1** 和 **2** 具有较好相纯度。

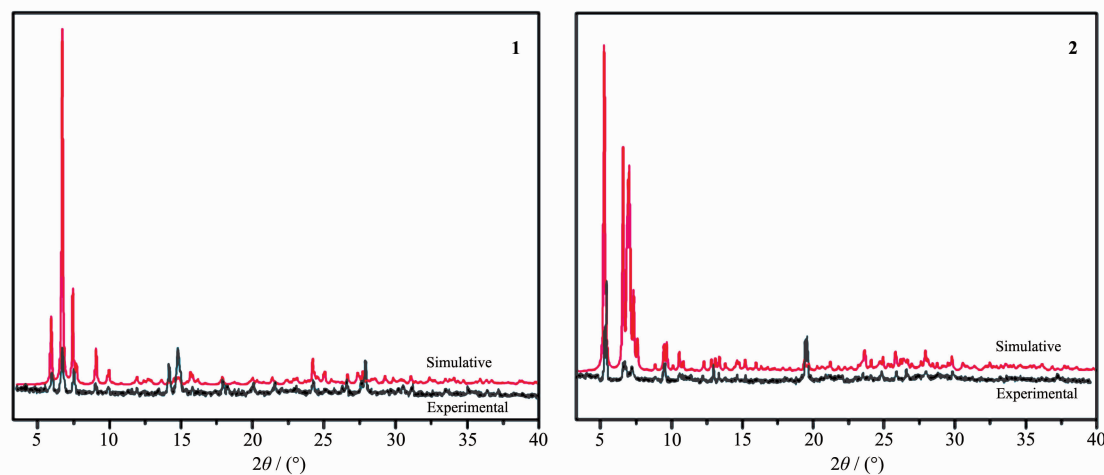


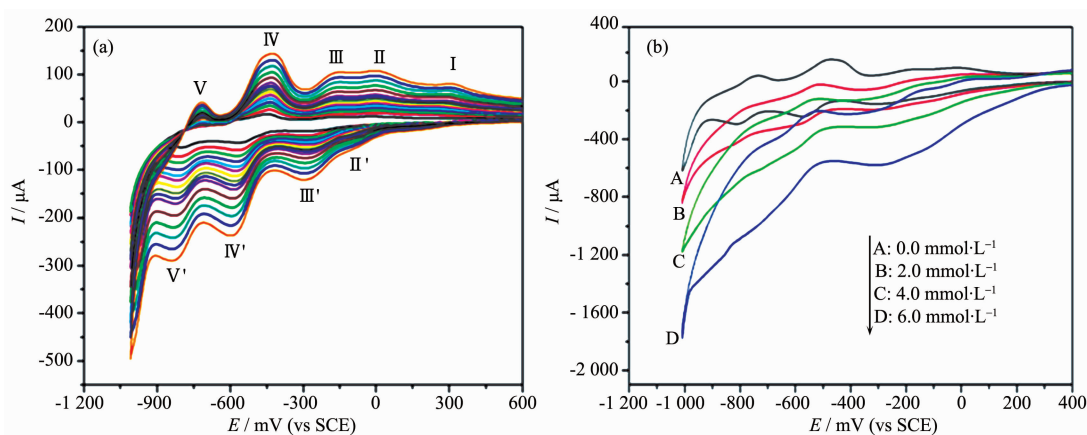
图 5 化合物 **1** 和 **2** 的模拟以及实验样品的粉末 X 射线衍射图

Fig.5 Simulative and experimental powder X-ray diffraction patterns for complexes **1** and **2**

2.4 电化学性能

化合物 **1**~**3** 的电化学性质相似(图 S2, S3),我们以化合物 **3** 为例来研究其电化学性质。我们研究了化

合物 **3** 修饰碳糊电极(3-CPE)在 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 +0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液中的电化学行为。由图 6a 中可以看到,在+600~-1 010 mV 电位范围内,出现了 1 个不



From inner to outer: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280 and 300 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively; Scan rate: 200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 6 (a) 3-CPE 在 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 + 0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 水溶液中不同扫速下的循环伏安图; (b) 3-CPE 在加入不同浓度的 NO_2^- 的 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 +0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 水溶液中的循环伏安图

Fig.6 (a) Cyclic voltammograms of the 3-CPE in 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 +0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 aqueous solution at different scan rates;

(b) Cyclic voltammograms of the 3-CPE in 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 +0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 aqueous solution containing NO_2^-

可逆的阳极峰 I 和 4 对可逆的氧化还原峰 II-II'、III-III'、IV-IV' 和 V-V'; 阳极峰 I 归属于铜中心的氧化, 而可逆的氧化还原峰 II-II' 和 III-III' 归属于 P_2W_{18} 多阴离子 W 的 2 个连续的一电子氧化还原过程, IV-IV' 和 V-V' 归属于 W 的 2 个连续的两电子氧化还原过程^[22]。当扫速为 $120 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 这 4 对氧化还原峰的半波电位根据 $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ 求出, 分别是 -38 (II-II'), -217 (III-III'), -506 (IV-IV') 和 -771 (V-V') mV。从图 6a 中我们可以观察到: 随着扫速的提高 ($20 \sim 300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), 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, 并且阴极和阳极峰峰位差有所增加。

如图 6b 所示, 3-CPE 对亚硝酸根的还原具有良

好的电催化活性。随着亚硝酸根的加入, 4 个还原峰电流都急剧增加, 而相应的氧化峰电流都降低。因此我们可推知, P_2W_{18} 多阴离子的 1、2、4、6-电子还原物种都对亚硝酸根的还原有良好的电催化活性。

2.5 光催化性能

罗丹明 B (RhB) 和亚甲基蓝 (MB) 是两种经典的有机染料, 我们研究了化合物 1~3 对 RhB 和 MB 的光催化降解性能, 但只有化合物 3 的光催化效果明显, 而 1 和 2 则几乎没有光催化效果。如图 7 所示, 化合物 3 对 RhB 的催化降解率能达到 92% 左右, 表明化合物 3 可作为一种出色的降解 RhB 的催化剂。同样将化合物 3 分散到 MB 溶液中, 降解实验的吸收曲线如图 8 所示。从图中我们可以看出, 化合物 3 对 MB 的催化降

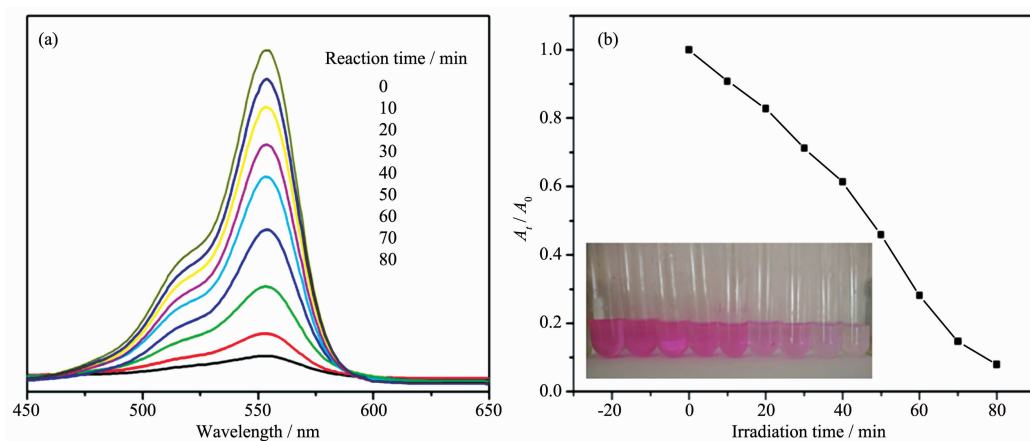


图 7 (a) 在紫外灯照射下, 化合物 3 对 RhB 溶液光催化降解过程的吸收光谱; (b) RhB 溶液的光催化降解率

Fig.7 (a) Absorption spectra of the RhB solution during the decomposition reaction under UV irradiation with the presence of compound 3; (b) Photocatalytic decomposition rates of RhB solutions under UV irradiation with the use of the title compound 3

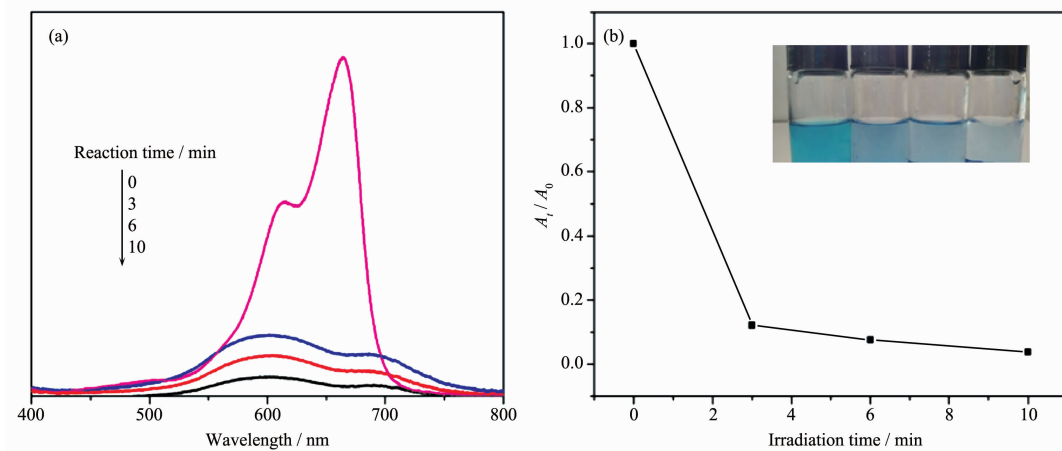


图 8 (a) 在紫外灯照射下, 化合物 3 对 MB 溶液光催化降解过程的吸收光谱; (b) MB 溶液的光催化降解率

Fig.8 (a) Absorption spectra of the MB solution during the decomposition reaction under UV irradiation with the presence of compound 3; (b) Photocatalytic decomposition rates of MB solutions under UV irradiation with the use of the title compound 3

解速率很快, 10 min 时催化降解率已达到 96%。多酸化合物对亚甲基蓝染料的降解能达到这样快速且高效的催化降解率并不多见, 因此化合物 **3** 同样是降解 MB 的优良催化剂。

3 结 论

在水热条件下, 我们利用 Wells-Dawson 型多酸、氯化铜和 2 种吡啶-四氮唑类配体 3-ptz 和 4-ptz, 成功合成了 3 个多酸基化合物 **1~3**。对 $\text{As}_2\text{W}_{18}/\text{Cu}^{\text{II}}/4\text{-ptz}$ 体系, 同一反应釜中我们获得了 2 种类型的晶体: 化合物 **1** 和 **2**。对 $\text{P}_2\text{W}_{18}/\text{Cu}^{\text{II}}/3\text{-ptz}$ 体系, 我们得到了化合物 **3**。3 个目标化合物都包含线型的三核铜簇, 进一步证实了 3-ptz 和 4-ptz 配体选择的合理性。3 个化合物为制备多核簇修饰的多酸基化合物提供了实验范例。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

参考文献:

- [1] Rubinstein A, Jiménez-Lozano P, Carbó J J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*(31):10941-10948
- [2] Shi D Y, He C, Qi B, et al. *Chem. Sci.*, **2015**, *6*(2):1035-1042
- [3] Douvas A M, Makarona E, Glezos N. *ACS Nano*, **2008**, *2*(4): 733-742
- [4] Schulz-Dobrick M, Jansen M. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*(11): 4380-4382
- [5] Zhang H, Yu K, Wang C M, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*(23): 12337-12347
- [6] Zheng S T, Zhang J, Clemente-Juan J M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*(39):7176-7179
- [7] Wang X L, Liu X J, Tian A X, et al. *Dalton Trans.*, **2012**, *41*(32):9587-9589
- [8] Lü J, Lin J X, Zhao X L, et al. *Chem. Comm.*, **2012**, *48*(5): 669-671
- [9] Pang H J, Ma H Y, Peng J, et al. *CrystEngComm*, **2011**, *13*(23):7079-7085
- [10] Wang X, Peng J, Liu M G, et al. *CrystEngComm*, **2012**, *14*(9):3220-3226
- [11] Sha J Q, Peng J, Lan Y Q, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*(12): 5145-5153
- [12] Tian A X, Ying J, Peng J, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*(8): 3274-3283
- [13] Wang X L, Wang Y F, Liu G C, et al. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*(36):9299-9305
- [14] Wang X L, Li N, Tian A X, et al. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*(41):14856-14865
- [15] Zhang C D, Liu S X, Sun C Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, *9*(8):3655-3660
- [16] Demko Z P, Sharpless K B. *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*(24): 7945-7950
- [17] (a) Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2008**, *64*(1):112-122
(b) Sheldrick G M. *SHELXS-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [18] Spek A L. *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, *71*: 9-18
- [19] Tian A X, Ning Y L, Ying J, et al. *CrystEngComm*, **2015**, *17*(29):5569-5578
- [20] Yang Y, Liu S X, Li C C, et al. *Inorg. Chem. Comm.*, **2012**, *17*:54-57
- [21] Brown I D, Altermatt D. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, **1985**, *41*(4):244-247
- [22] Sadakane M, Steckhan E. *Chem. Rev.*, **1998**, *98*(1):219-237