第 35 卷第 1 期
2019 年 1 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.35 No.1
43-49

两个基于多金属氧簇和咪唑类化合物的有机–无机杂化物的合成及性质

周 欣 叶 晶 王志花 靳素荣*
(武汉理工大学化学化工与生命科学学院,武汉 430070)

摘要:在室温条件下合成了 2 个多金属氧簇化合物$(Hbidp)_3(PMo_{12}O_{40})\cdot bidp$ (**1**)和$(Hbid)_3(PMo_{12}O_{40})\cdot bid$ (**2**)(bidp=苯并咪唑基苯酚,bid=苯并咪唑)。通过红外、元素分析和 X 射线单晶衍射分析对 2 个化合物进行了表征。化合物中多酸阴离子与有机组分通过氢键、静电引力及 π-π 堆积作用形成一维链状多金属氧簇化合物晶体。电化学性质研究表明化合物 **1** 和 **2** 均具有优良的氧化还原性质。光催化研究结果显示化合物 **1** 和化合物 **2** 对罗丹明 B 和亚甲基蓝具有良好的光催化降解作用。

关键词:多金属氧酸盐;有机组分;晶体结构;光催化降解
中图分类号:O614.61+2 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-4861(2019)01-0043-07
DOI:10.11862/CJIC.2019.023

Two Inorganic-Organic Hybrid Crystals Based on Polyoxometallates and Imidazole Compounds: Syntheses and Properties

ZHOU Xin YE Jing WANG Zhi-Hua JIN Su-Rong*
(*School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*)

Abstract: Two one-dimensional chain polyoxometallic cluster compounds connecting poly-acid anions with organic components benzimidazolyl phenol(bidp) or benzimidazole(bid) by hydrogen bond, electrostatic attraction and π-π stacking have been synthesized at room temperature, which are $(Hbidp)_3(PMo_{12}O_{40})\cdot bidp$ (**1**) and $(Hbid)_3(PMo_{12}O_{40})\cdot bid$ (**2**), and they have been unequivocally characterized by IR spectroscopy, complete elemental analysis and single crystal X-ray diffraction. The cyclic voltammogran indicted that compounds **1** and **2** have excellent redox properties. The photocatalytic performance of compounds **1** and **2** were investigated with photodegradation of methylene blue (MB) and rhodamine B (RhB) with UV irradiation. CCDC: 1458018, **1**; 1469803, **2**.

Keywords: polyoxometalate; organic components; crystal structure; photocatalytic degradation

多金属氧酸盐含有丰富的端氧和桥氧原子,是一类功能无机建筑块,可以利用其多个氧原子与各种有机化合物连接构筑具有新颖结构的有机–无机杂化材料。这类材料由于其结构和性能的多样性,使其在材料、催化、医药等领域具有潜在应用[1-5]。近年来基于多金属氧酸盐–有机杂化化合物的研究已成为多酸化学领域的重要内容,一系列基于多金属氧酸盐组装的杂化材料已被报道[6-8]。有机组分的选择对合成这类化合物起关键作用[9-10]。由于 Keggin 型 POMs 近似球形、高对称性、具有合适大小尺寸及结构稳定性[11-12],可以作为无机构筑块与各类有机组分连接构筑杂化材料。而含氮有机组分可以通过不同的连接方式和多金属氧酸盐结合对多金属氧酸盐进行修饰,从而构建新型基于多金属氧酸盐

收稿日期:2018-03-01。收修改稿日期:2018-11-20。
中央高校基本科研业务费专项资金(No.2018-IB-024)资助项目。
*通信联系人。E-mail:jinsr@163.com

的有机–无机杂化材料，如$[Cu_2(4\text{-}NH_2\text{-}trz)_4(Mo_8O_{26})(H_2O)_4]\cdot 5H_2O$、$[Cu_4(4\text{-}NH_2\text{-}trz)_4Mo_8O_{26}]$，(4-$NH_2$-trz =4-氨基-1,2,4-三唑)[13]和$[Cu_2(Do)(H_2O)_2Cl](PMo_{12}O_{40})2CH_3OH$(Do=1,10-菲咯啉-5,6-二酮)[14]以及$[Ag_2L_2][HPW_{12}O_{40}]\cdot 7.5H_2O$，L=1,2-双(咪唑-1-甲基)苯[15]。

我们尝试将具有含氮杂环结构的有机组分苯并咪唑和苯并咪唑基苯酚引入多金属氧酸盐体系，合成出了 2 个新的化合物$(Hbidp)_3(PMo_{12}O_{40})\cdot$bidp (**1**)和$(Hbid)_3(PMo_{12}O_{40})\cdot$bid (**2**)，同时研究了它们的电化学和光催化性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用的试剂均为分析纯，未进行进一步纯化。罗丹明 B 试剂购于上海化学试剂有限公司，苯并咪唑等试剂均购于上海阿拉丁生化科技有限公司。晶体结构用 Bruker Smart Apex Ⅱ CCD X 射线单晶衍射仪进行测定，红外光谱使用 AVATAR 370 型傅里叶变换红外光谱仪测定，波长范围为 4 000~400 cm^{-1}，C、H、N 元素分析采用 Perkin-Elmer240C 型元素分析仪测定，P、Mo 含量在 Optima 4300DV 型 ICP 光谱仪上测试，电化学性质使用电化学工作站(CHI660，上海辰华科技股份公司)测定，紫外可见分光光度计型号为 UV 5800PC，购于上海元析仪器有限公司。

1.2 化合物的制备

1.2.1 化合物 **1** 的合成

将 $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot xH_2O$(300 mg,0.16 mmol)与 bidp[16](20 mg,0.095 mmol) 在室温下置于 20 mL 95%乙醇溶剂中，并将其超声 2 min 使其充分混合。采用溶剂挥发法制备单晶，4 d 后有黑色块状晶体析出，过滤并用去离子水清洗，真空干燥。产率约为 41%(以 Mo 计算)。元素分析按 $C_{52}H_{36}Mo_{12}N_8O_{44}P$ 的计算值(%)：C 23.98，H 1.65，N 4.30 ，P 1.19，Mo 44.28；实验值(%)：C 23.48，H 1.36，N 4.22，P 1.14，Mo 43.22。

1.2.2 化合物 **2** 的合成

称取 $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot xH_2O$(900 mg,0.50 mmol)，于 100 mL 烧杯中，加入 30 mL 95%甲醇，振荡溶解，再加入 bid(24 mg,0.20 mmol)，超声至澄清溶液。采用溶剂挥发法制备单晶，4 d 后有绿色块状晶体析出，过滤并用去离子水清洗，除去其表面杂质，真空干燥。产率约为 32%(以 Mo 计算)。元素分析按 $C_{28}H_{27}Mo_{12}N_8O_{40}P$ 的计算值 (%)：C 14.62，H 1.18，N 4.87，P 1.35，Mo 50.14。实验值(%)：C 14.20，H 0.83，N 5.22，P 1.22，Mo 45.6。

1.3 化合物晶体结构检测

选取合适尺寸的晶体用于单晶结构测试，用石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线(λ=0.071 073 nm)，使用 X 射线对晶体进行扫描，在 296 K 下收集衍射数据。所有数据经 Lp 因子校正，利用直接法得到全部非氢原子坐标，并进行各向异性修正。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(SHELXL-2014)[17-18]，由于测试条件原因，晶体 **1** 和 **2** 均是在常温条件下测试的。解析过程中发现外界溶剂水分子严重无序，因而用 PLATON[19]程序对这些水分子进行了 SQUEEZE 处理。处理计算结果表明，2 个化合物分子外界均包括 2 个水分子。2 种化合物的晶体学参数见表 1。

CCDC：1458018，**1**；1469803，**2**。

表 1 化合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data and refinement parameters for complexes 1 and 2

Compound	1	2
Empirical formula	$C_{52}H_{43}Mo_{12}N_8O_{44}P$	$C_{28}H_{27}Mo_{12}N_8O_{40}P$
Formula weight	2 601.77	2 297.53
Crystal size / mm	0.22× 0.20×0.18	0.22× 0.20× 0.18
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
θ range / (°)	1.545~25.185	1.647~25.170
a / nm	1.326 04(8)	1.212 21(8)
b / nm	1.400 95(8)	1.260 87(8)
c / nm	1.408 28(8)	2.379 46(15)
α / (°)	70.850 (10)	81.858(2)

续表 1

β / (°)	75.320(2)	85.399(2)
γ / (°)	65.255(2)	81.652(2)
V / nm^3	2.223 8(2)	3.555 4(4)
Z	1	1
F(000)	1 274	2 118
D_c / (g·cm^{-3})	1.986	2.091
μ / mm^{-1}	1.737	2.146
GOF	0.898	1.085
Data, restraint, parameter	7 943, 942, 684	12 616, 85, 790
Independent reflection	7 943	12 616
R_{int}	0.0163	0.0283
R_1[a], wR_2[a] [$I\geqslant 2\sigma(I)$]	0.048 1, 0.195 6	0.049 8, 0.142 5
R_1[a], wR_2[a] (all data)	0.056 3, 0.210 8	0.076 0, 0.154 2
Largest diff. peak and hole / (e·nm^{-3})	1 065 and −1 135	922 and −1 138

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

1.4　光催化实验

采用分光光度法研究了化合物 **1** 和化合物 **2** 对有机染料亚甲基蓝和罗丹明 B 的光催化降解性能。向浓度为 10 mg·L^{-1} 的 1 L 亚甲基蓝/罗丹明 B 溶液中分别加入 10 mg 的化合物 **1** 和化合物 **2** 晶体粉末,在黑暗中磁力搅拌 30 min,将所得混合溶液置于自然光下照射,照射一定时间后,测其光照后的亚甲基蓝和罗丹明 B 的吸收曲线,直至稳定不再发生变化。降解率 D 通过下式计算:

$$D=(C_0-C)/C_0\times 100\%$$

式中,C_0 是光照前混合溶液的浓度;C 为光照一定时间后混合溶液的浓度。

2　结果与讨论

2.1　化合物晶体结构

化合物 **1** 的分子结构如图 1 所示。化合物由一个经典的 Keggin 型[$PMo_{12}O_{40}$]$^{3-}$和 4 个苯并咪唑基苯酚组成。化合物中 4 个苯并咪唑基苯酚对称地分布在多酸笼结构两侧。有机分子中苯并咪唑和苯酚的二面角为 178°,基本处在同一平面上,其中 3 个苯并咪唑基苯酚上的氮原子发生质子化,多酸阴离子与苯并咪唑基苯酚通过氢键及静电引力作用形成超分子化合物。相邻的 2 个结构单元之间,苯并咪唑基苯酚分子与另一个结构单元的苯并咪唑基苯酚分子以面对面的 π-π 堆积的方式连接,π-π 堆积的距离为 0.328 nm。结构单元之间通过这样的方式沿 c 轴生成一维链状结构(图 2)。

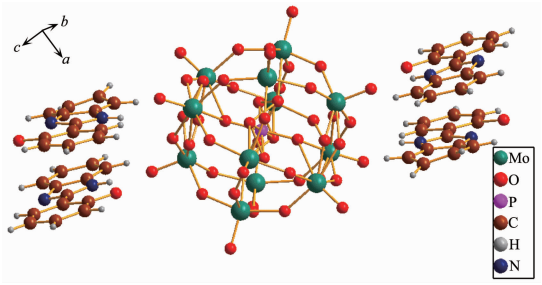


图 1　化合物 **1** 的分子结构图

Fig.1　Molecular structure of compound **1**

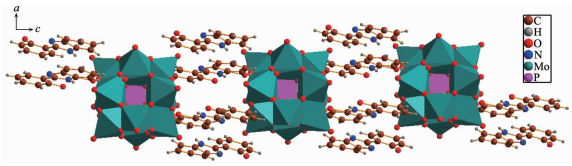


图 2　化合物 **1** 的一维链结构图

Fig.2　View of one-dimensional chain structure of compound **1**

一维平行链中苯并咪唑基苯酚上的氮原子和相邻一维平行链上的多酸阴离子的端氧形成 N(1)–H(1)···O(20)(N(1)···O(20) 0.289 6 nm)及 N(3)–H(3)···O(13)(N(3)···O(13) 0.279 2 nm)氢键,链与链通过氢键连接形成二维层状结构(图 3)。

化合物 **2** 中杂多阴离子保持原有 Keggin 结构,其结构单元由磷钼酸阴离子和 4 个苯并咪唑组成(图 4)。结构单元中 4 个苯并咪唑有机分子,有 3 个发生质子化与多酸阴离子以静电引力和氢键作用,而另外一个苯并咪唑分子以游离分子状态通过氢

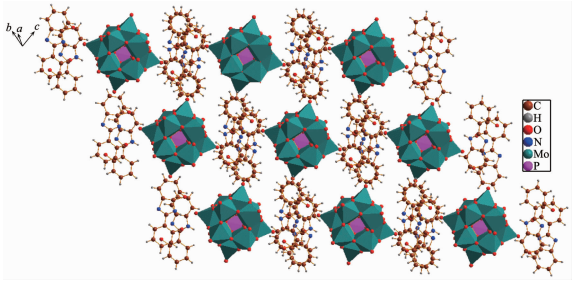


图 3 化合物 **1** 的二维层状结构图

Fig.3 View of two-dimensional layered structure of compound **1**

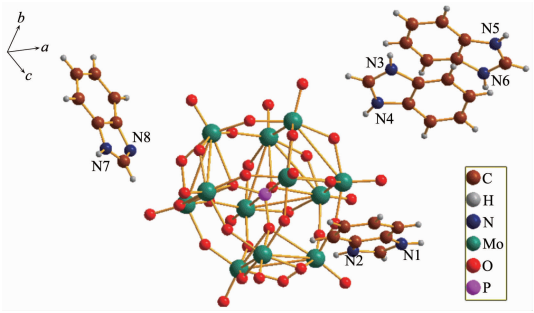


图 4 化合物 **2** 的分子结构图

Fig.4 Molecular structure of compound **2**

键与杂多阴离子作用。这 4 个苯并咪唑分子呈弯月形环绕在多酸笼状结构一侧。苯并咪唑分子中苯环与咪唑环处于同一平面,其中 2 个苯并咪唑分子互为反向平行(距离为 0.356 3 nm),形成面对面的 π-π 堆积作用。化合物中苯并咪唑中的 N 原子等与多金属氧簇骨架氧的距离在 0.273 0~0.338 6 nm, 处于氢键范围。化合物 **2** 的氢键键长与键角见表 2。

化合物 **2** 结构单元之间通过静电引力和氢键 N(3)–H(3)···O(17)连接,沿 *b* 轴形成无限增长的一维链状结构(图 5),链与链之间相互平行。平行链之间结构单元上的氮原子与相邻一维链的多酸阴离子通过氢键(N(7)–H(7)···O(8))连接,从而形成平行于 *ab* 面的二维层状结构(图 6)。

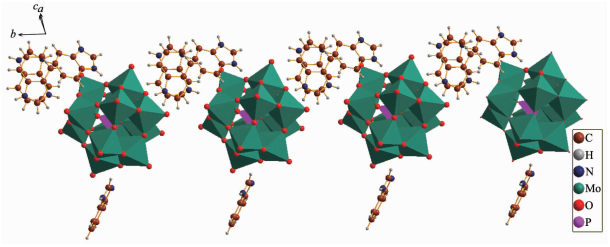


图 5 化合物 **2** 的一维链结构图

Fig.5 View of one-dimensional chain structure of compound **2**

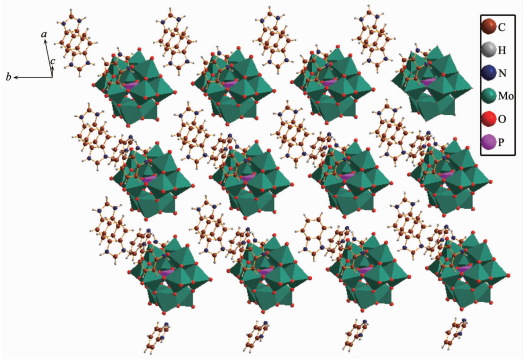


图 6 化合物 **2** 的二维层状结构图

Fig.6 View of two-dimensional layered structure of compound **2**

表 2 化合物 2 的部分氢键数据

Table 2 Hydrogen bond parameters for compound 2

D–H···A	*d*(D-H) / nm	*d*(H···A) / nm	*d*(D···A) / nm	∠DHA / (°)
N(2)–H(2)···O(22)#4	0.086	0.211	0.296 2(8)	168.4
N(3)–H(3A)···O(17)#2	0.086	0.250	0.303 9(10)	121.5
N(4)–H(4A)···O(32)#1	0.086	0.189	0.273 1(9)	165.6
N(5)–H(5A)···O(14)#3	0.086	0.264	0.338 5(11)	146.0
N(6)–H(6)···O(31)	0.086	0.264	0.311 7(9)	115.9
N(7)–H(7A)···O(8)#1	0.086	0.256	0.304 3(17)	116.6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: *x*–1, *y*, *z*; #2: *x*–1, *y*+1, *z*; #3: *x*, *y*+1, *z*; #4: 1–*x*, 1–*y*, 1–*z*

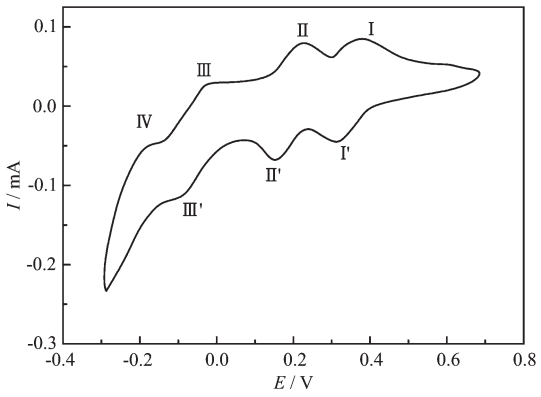
2.2 红外光谱分析

在化合物 **1** 的 IR 光谱中,966、878、799 和 1 064 cm^{-1} 处出现的特征峰可归结为化合物 **1** 中 PMo_{12} 多阴离子 ν(Mo-Od)、ν(Mo-Ob-Mo)、ν(Mo-Oc-Mo)和 ν(P-O)的伸缩振动峰。在 3 450、3 225、2 967 cm^{-1} 及 1 623~1 241 cm^{-1} 范围内的谱带, 归结为苯并咪唑基苯酚的特征振动吸收峰。在化合物 **2** 的 IR 光谱中,964、875、800 和 1 068 cm^{-1} 处出现的特征峰可归结为化合物 **2** 中 PMo_{12} 多阴离子 ν(Mo-Od)、ν(Mo-Ob-Mo)、ν(Mo-Oc-Mo)和 ν(P-O)的伸缩振动

峰。在 3 127、2 974 cm^{-1} 及 1 620~1 252 cm^{-1} 范围内的谱带,归结为苯并咪唑的特征振动吸收峰,同时在 3 545 cm^{-1} 处出现氢键的吸收峰。化合物 **1** 和 **2** 与母体杂多阴离子及有机组份相比各振动频率产生一定的位移,这是由于有机组分与磷钼酸阴离子相互作用而导致的。

2.3　电化学性质分析

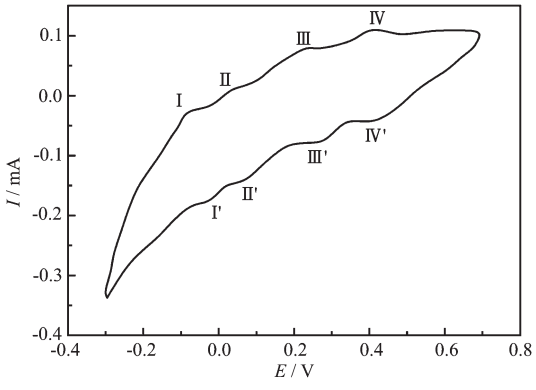
将化合物制备成化学修饰性电极(**1**-CPE 和 **2**-CPE),使用循环伏安法研究其在 0.1 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中的电化学性质,结果如图 7、8 所示。在–0.4~0.8 V 扫描范围内,可观察到化合物 **1** 的 4 对氧化还原峰 Ⅰ-Ⅰ′、Ⅱ-Ⅱ′、Ⅲ-Ⅲ′和Ⅳ-Ⅳ′。当扫描速率为 100 mV·s^{-1} 时,氧化还原峰 Ⅰ-Ⅰ′、Ⅱ-Ⅱ′、Ⅲ-Ⅲ′的半波电位 $E_{1/2}$ ($E_{1/2}$=(E_{pa}+E_{pc})/2) 分别为 341、187 和 –64 mV,峰电位差分别为 67、65 和 69 mV,且氧化还原峰 Ⅰ-Ⅰ′、Ⅱ-Ⅱ′的 $i_{pc}/i_{pa}\approx1$,说明其氧化还原过程是可逆的,归属于 Mo 离子(Ⅵ→Ⅴ)的电子转移过程,但第四对 $PMoO_{40}$ 氧化还原峰位于–0.2 V 的阳极峰对应的阴极峰被氢析出的大电流峰所掩盖。



Solution: 0.1 mol·L^{-1} H_2SO_4; Scan rate: 100 mV·s^{-1}

图 7　化合物 **1** 的循环伏安图

Fig.7　Cyclic voltammogram of **1**



Solution: 0.1 mol·L^{-1} H_2SO_4; Scan rate: 100 mV·s^{-1}

图 8　化合物 **2** 的循环伏安图

Fig.8　Cyclic voltammogram of **2**

在–0.3~0.7 V 电位范围内,**2**-CPE 出现了 4 对氧化还原峰 Ⅰ-Ⅰ′、Ⅱ-Ⅱ′、Ⅲ-Ⅲ′和Ⅳ-Ⅳ′,当扫速为 100 mV·s^{-1} 时,从 Ⅰ-Ⅰ′到Ⅳ-Ⅳ′的半波电位分别为–45、40、230 和 410 mV,峰电位差分别为 6.4、16.5、56.2 和 29.4 mV,峰电流值 $i_{pc}/i_{pa}\neq1$,说明其氧化还原过程是不可逆的,归属于 $PMo_{12}O_{40}$ 阴离子的 4 个 Mo 原子(Ⅵ→Ⅴ)连续的电子转移过程[20-21]。

2.4　光催化性质

以化合物 **1** 为光催化剂催化降解染料,吸收曲线(图 9a)表明亚甲基蓝在 660 nm 处的吸光度值在 30 min 内从 0.9 下降至 0.18,罗丹明 B 在 554 nm 处的吸光度值在 7 h 内从 1.1 降至 0.3(图 10a),催化降解率分别为 80%和 70%(图 11、12)。以化合物 2 为催化剂进行降解实验,吸收曲线(图 9b)表明亚甲基蓝在 660 nm 处的吸收强度在 30 min 内从 0.9 下降至 0.1,罗丹明 B 在 554 nm 处的吸收强度在 2 h 内从 1.1 降至 0.1(图 10b),催化降解率分别为 89%和 90%(图 11、12)。

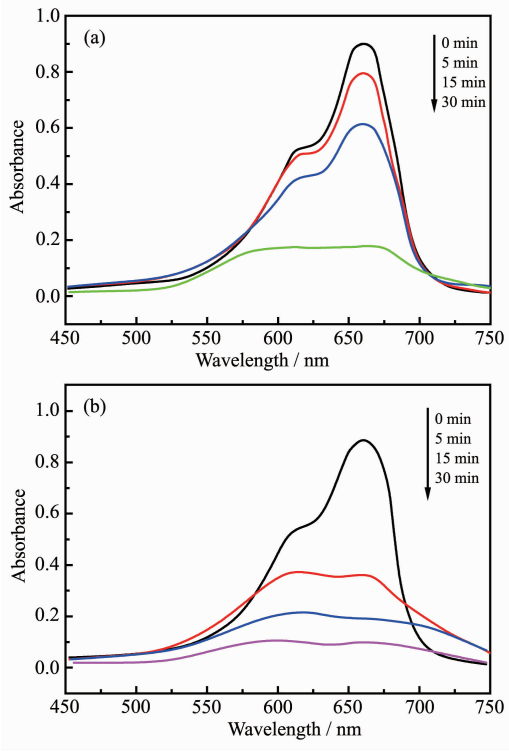


图 9　化合物 **1** (a)和 **2** (b)对亚甲基蓝溶液的光催化降解反应过程的吸收光谱

Fig.9　Absorption spectra of MB solution during the decomposition reaction photo-catalyzed by compounds **1** (a) and **2** (b)

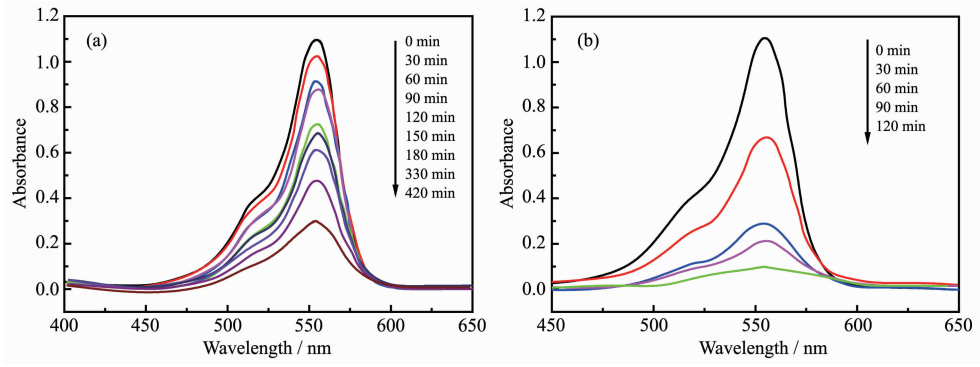


图 10 化合物 **1** (a)和 **2** (b)对罗丹明 B 溶液的光催化降解反应过程的吸收光谱

Fig.10 Absorption spectra of RhB solution during the decomposition reaction photo-catalyzed by compounds **1** (a) and **2** (b)

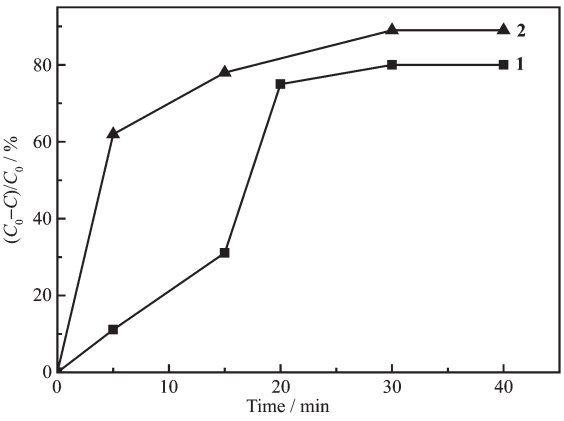


图 11 化合物 **1** 和 **2** 对亚甲基蓝的光催化降解率

Fig.11 Photocatalytic degradation efficiency of MB solution during the decomposition reaction photo-catalyzed by compounds **1** and **2**

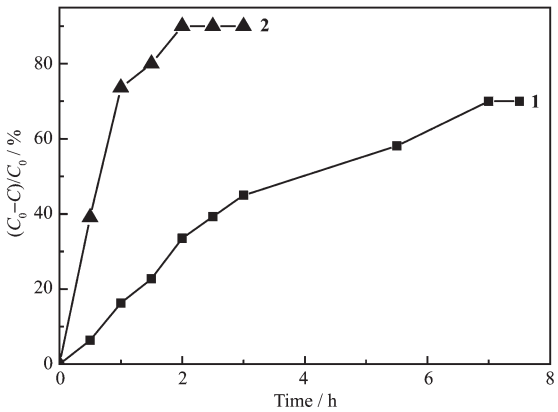


图 12 化合物 **1** 和 **2** 对罗丹明 B 的光催化降解率

Fig.12 Photocatalytic degradation efficiency of RhB solution during the decomposition reaction photo-catalyzed by compounds **1** and **2**

3 结 论

通过 Keggin 型$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$杂多阴离子分别与苯并咪唑和苯并咪唑基苯酚作用,成功合成了 2 个具有光催化活性的多金属氧酸盐化合物,并对化合物进行了晶体学结构表征、红外光谱分析、电化学性质研究和光催化性能研究。电化学性质研究表明化合物 **1** 和 **2** 均具有较好的氧化还原性质;光催化性能研究结果表明化合物 **1** 和 **2** 均可作为降解有机染料亚甲基蓝和罗丹明 B 的催化剂,化合物 **2** 的催化效果优于化合物 **1**。化合物 **2** 对罗丹明 B(降解率 90%)和亚甲基蓝(降解率 89%)的光催化降解率几乎相同,但二者光催化速率却相差较大,罗丹明 B 和亚甲基蓝的光催化降解反应用时分别为 180 和 30 min,这表明亚甲基蓝比罗丹明 B 更容易被化合物 **2** 光催化降解。

参考文献:

[1] Du D Y, Qin J S, Li S L, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**(13):4615-4632

[2] Fu H, Qin C, Lu Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**51**(32):7985-7989

[3] Han Q X, Zhang L Z, He C, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**,**51**(9):5118-5127

[4] Zhang Z M, Zhang T, Wang C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(9):3197-3200

[5] GU Wen-Jun(顾文君), GU Jin-Zhong(顾金忠). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(2):227-236

[6] Laurencin B, Thouvenot R, Boubekeur K, et al. *Organometallics*, **2009**,**28**:3140-3151

[7] Long D L, Tsunashima R, Cronin L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**(10):1736-1758

[8] Matsunaga S, Inoue Y, Mihara K, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2017**,**80**:61-64

[9] Huang Y Q, Wan Y, Chen H Y, et al. *New J. Chem.*, **2016**, **40**(9):7587-7595

[10]Huang Y Q, Chen H Y, Li Z G, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2017**,**466**:71-77

[11]Du D Y, Yan L K, Su Z M, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, **257**(3/4):702-717

[12]Xiong J, Kubo K, Noro S, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2016**,**16** (2):800-807

[13]LIU Yuan-Yuan(刘媛媛), ZHANG Hui-Ming(张慧敏), WANG Xin-Rui(王鑫蕊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**32**(4):791-799

[14]WANG Lei(王蕾), GU Xiao-Min(顾晓敏), NI Liang(倪良), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(4): 691-698

[15]Zhu M, Su S Q, Song X Z, et al. *CrystEngComm*, **2012**,**14** (20):6452-6461

[16]ZHAO Zhen(赵振). *Thesis for Master of Tianjin University of Technology*(天津理工大学硕士论文). **2013**.

[17]Sheldrick G M. *SHELXL*-2014, *Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, **2014**.

[18]Sheldrick G M. *SHELXL, Ver*. 2014/3, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, **2014**.

[19]Spek A L. *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**,**36**:7-13

[20]YE Dan-Dan(叶丹丹), GU Xiao-Min(顾晓敏), NI Liang(倪良), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32** (9):1629-1636

[21]Hou G, Bi L H, Li B, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**(10): 3526-3535