

基于磷钨杂多酸的银配位聚合物的 合成及其电化学性能研究

王晓芳¹, 骆昱晖², 沃建港²

(1. 攀枝花学院国家钒钛检测重点实验室, 攀枝花 617000; 2. 江苏海洋大学, 连云港 222000)

摘要: 本文利用水热合成法, 合成得到了一种基于磷钨杂多酸($H_3PW_{12}O_{40}$)的银离子配位聚合物材料($[Ag_2(BPBP)_3PW_{12}O_{40}]$)。单晶 X-射线衍射分析表明: 银离子连接有机配体形成一维链状结构, 而多酸通过 Ag-O 键位于链的一侧, 最终链状结构通过氢键等超分子作用链接成三维超分子结构。本文利用复合改性玻碳电极 (GCE) 作为工作电极, 研究了材料的电化学性能。此外, 本文还研究了材料的热稳定性。

关键词: 配位聚合物; 磷钨杂多酸; 水热合成; 电化学

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2022.045004

Synthesis and electrochemical properties of silver coordination polymer based on phosphotungstic heteropolyacid

WANG Xiao-Fang¹, LUO Yu-Hui², WO Jian-Gang²

(1. State Key Laboratory of Titanium and Vanadium Testing, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China;

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222000, China)

Abstract: In this work, a silver ion coordination polymer material ($[Ag_2(BPBP)_3PW_{12}O_{40}]$), based on phosphotungstic heteropolyacid ($H_3PW_{12}O_{40}$) was synthesised by hydrothermal method. Single crystal X-ray diffraction analysis showed that silver ion was connected with organic ligand to form a one-dimensional chain, while Ag-O bonds linked POMs which located on one side of the chain. The chains form to final three-dimensional structure through supramolecular interactions such as hydrogen bonds. We used carbon electrode (GCE) as the working electrode, and investigated the electrochemical properties of the material. Meanwhile, we studied the thermal stability of the material.

Keywords: Coordination polymer; POMs; Hydrothermally synthesis; Electrochemistry

1 引言

配位聚合物(CPs), 代表一类可设计的分子基功能材料。它是通过金属中心和有机配体的自组装, 将不同的结构单元在分子水平上进行组合, 而兼具无机材料和有机材料的优点。通过对有机配体的设计, 可以实现结构组成的可预测性及可控

性, 进而获得具有理想结构和功能的结晶材料^[1-4]。随着对配位聚合物的合成、结构及功能等方面研究的不断深入, 大量结构新颖且功能独特的配位聚合物被相继报道。目前, 不同的金属中心和有机配体已被广泛应用。金属中心研究范围从过渡金属离子、稀土金属离子到碱金属/碱土金属离子等^[5-8]。有机配体更是从羧酸配体、含氮配体和氮杂环配体

收稿日期: 2022-05-09

基金项目: 攀枝花学院博士科研启动经费项目; 国家钒钛检测重点实验室项目(20180816)

作者简介: 王晓芳(1987—), 女, 吉林桦甸人, 博士, 讲师, 研究方向为配位聚合物。E-mail: xiaofang-132412w@163.com

到含吡唑、吡啶和咪唑等特殊官能团的多种多样且结构新颖的有机配体. 合成得到的配位聚合物在储能、发光、催化和传感等方面具有潜在的应用^[9-12].

多金属氧酸盐简称多酸 (POM),是由前过渡金属离子(Mo^{VI} 、 W^{VI} 、 V^{V} 、 Nb^{V} 和 Ta^{V} 等)连接氧原子而形成的一类金属-氧簇类化合物,由于金属氧簇及其结合方式的不同,形成 Keggin、Wells-Dawson、Anderson、Silverton、Waugh 和 Lindqvist 型六种基本结构类型. 因其在催化、生物技术、电化学和光学等领域具有重要应用,因此近年来广受关注^[13-15]. POM 具有丰富的表面氧原子,因此不仅可以作为模板,还可以作为供氧配体与金属离子配位. 值得注意的是,POM 和 CP 组合可以生成具有增强性能的复合材料. 目前已经有许多基于 POM 的 CP 被报道^[16-18]. Keggin 型杂多酸 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (PW_{12})高达 53 个原子,大的分子体积有助于支撑分子骨架,促进结构功能化^[19]. 但大的分子体积和刚性的空间位阻会阻碍复杂结构的 CPs 的形成.

具有柔性亚甲基的含氮 N 配体因为具备两方面的特性而逐渐受到人们的关注. 一方面,柔性氮

杂环配体具有很强的配位性能力;另一方面,这些配体的柔性结构可以适应 POM 的刚性空间位阻^[20]. 因此,我们选择 4,4'-双((3,5-二甲基-1H-吡唑-4-基)甲基-1,1)联苯(BPBP)作为有机配体. 它具有以下优点:(1) 配体包含的柔性亚甲基可以形成多种不同的构象,有利于增加结构的复杂性;(2) 配体的吡唑基含有两个相邻的氮原子可以形成不同的配位模式;(3) 吡唑基有助于形成氢键以进一步形成稳定的超分子结构.

综上,我们选择过渡金属中心银、有机配体 BPBP 以及磷钨杂多酸在水热条件下合成得到化合物 ($[\text{Ag}_2(\text{BPBP})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$) (以下简称:化合物 1). 结构分析表明,化合物 1 表现一维链状结构,而多酸通过 Ag-O 键位于链的一侧,最终链状结构通过氢键等超分子作用形成三维超分子结构. 此外,我们还研究了此化合物的电化学性质.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

实验所需的试剂均为分析纯,未经过进一步纯化;实验所用的水溶剂为蒸馏水. 所用仪器见表 1.

表 1 仪器
Tab. 1 Instruments

仪器名称	型号	生产单位
单晶衍射仪	Bruker Smart Apex II	德国布鲁克
元素分析仪	Perkin-Elmer 2400	美国珀金埃尔默
X-射线粉末衍射仪	Panalytical MPD	荷兰帕纳科公司
同步热分析仪	STA449F3	德国耐驰公司
红外光谱仪	WGH-30A	天津市港东科技有限公司
电热恒温鼓风烘箱	XTL-340E	上海精宏实验设备有限公司
电子分析天平	BS-210S	赛多利斯科学仪器(北京)有限公司

2.2 有机配体及材料的合成

2.2.1 有机配体 BPBP 的合成 我们根据文献^[21]的合成方法来合成 BPBP,合成路线如图 1 所示. 量取 200 mL 乙腈倒入 500 mL 三口烧瓶中,在氮气的氛围下,将 20.07 g 三甲基氯硅烷溶于 200 mL 乙腈中. 加入 27.75 g 碘化钠和 4 mL 乙酰丙酮. 在冰浴条件下,将以上获得的橙色悬浮混合液冷却至 0 ℃,随后加入 3.99 g 联苯二甲醛. 将上述混合液加热到 25 ℃,在 25 ℃的条件下反应 6 h,之后在 60 ℃条件下冷凝回流 10 h. 反应结束冷却至室温,将得到的深棕色产物倒入 400 mL 蒸馏水中清洗,混合物用分液漏斗分层,保留下层固相

产物. 将上述固相产物分别用 150 mL 乙醚浸洗 3 次,收集乙醚相. 用 10% 50 mL 的硫代硫酸钠水溶液与深棕色有机相浸洗 7 次,至乙醚相变成淡黄色,然后加入硫酸钠吸收水分,用循环水式真空泵抽滤收集澄清溶液. 将上述澄清溶液用真空旋转蒸发仪旋干,得到淡黄色的固体,在真空干燥箱 50 ℃干燥 6 h,将干燥产物加入沸水中,清洗提纯,得到白色粉末,过滤烘干后,加 150 mL 无水乙醇使其溶解,随后加入 2 mL 水合肼,在室温下反应 1 d,得到白色沉淀,过滤,分别用 100 mL 乙醇洗涤 3 次,干燥后收集产物 3.51 g,产率约为 50% (以联苯二甲醛计),红外光谱表征如图 3 所示.

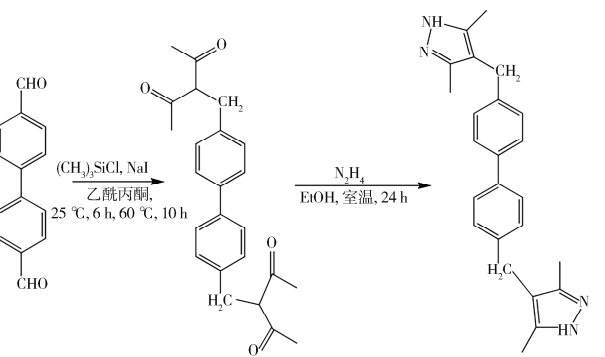


图 1 有机配体 BPBP 的合成
Fig. 1 Synthesis of BPBP

2.2.2 化合物的合成 将 AgNO₃ (17 mg, 0.1 mmol), 磷钨酸 (100 mg, 0.03 mmol), BPBP (12.5 mg, 0.03 mmol), H₂O (10 mL) 和三滴 HCl(1 mol/L)混合搅拌,然后装入到带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,180 °C 加热 72 h,得到无色块状晶体,产率为 53% (以 Ag 计). 元素分析,C₇₂H₇₂N₁₂O₄₁PW₁₂Ag₂(理论值):C, 20.52; H, 1.72; N, 3.99. (实验值):C, 20.59; H, 1.79; N, 3.91. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3421 (s), 3237 (m), 2929 (w), 2858 (w), 2080 (w), 1983 (w), 1712 (w), 1626 (s), 1463 (w), 1403 (s), 1312 (w), 1080 (s), 982 (s), 891 (s), 809 (m), 599 (m), 523 (s).

3 结果与讨论

3.1 X-射线晶体学衍射数据

化合物 1 的晶体衍射数据用石墨单色器进行收集,条件是 Mo-K α射线(λ=0.071 073 nm),室温 293 K. 吸收校正多重扫描技术下进行. 晶体结构均通过 SHELXL-97 软件包以直接法解析,并运用最小二乘法 F²精修. 所有非氢原子用各向异性温度因子修正,碳原子采用理论加氢. 相关晶体学数据及结构精修参数见表 2,选择性键长、键角列在表 3 中,CCDC 编号为 2011729.

表 2 化合物 1 的晶体学数据

Tab. 2 Crystal data and structure refinement parameters for complex 1

Parameters	Results
Formula	C ₇₂ H ₇₂ Ag ₂ N ₁₂ O ₄₁ PW ₁₂
Formula weight	4214.21
Crystal system	Triclinic
Space group	Pī

(续表 2)

Parameters	Results
<i>a</i> /nm	1.3706(12)
<i>b</i> /nm	1.8723(16)
<i>c</i> /nm	2.1308(18)
α/°	107.597(12)
β/°	91.724(10)
γ/°	108.828(11)
<i>V</i> /nm ³	4.884(7)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calc} / (g · cm ⁻³)	2.871
μ/mm ⁻¹	14.561
<i>F</i> (000)	3840
Independent reflections	16784 [<i>R</i> _{int} =0.1001, <i>R</i> _{sigma} = 0.2785]
Data/restraints/parameters	16748/756/1162
Goodness-of-fit on F ²	0.938
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [I > 2σ(I)]	0.1028, 0.2490
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.2397, 0.2895

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

表 3 化合物 1 的选择性键长[nm]和键角[°]

Tab. 3 Selected bond lengths(nm) and selected bond angles(°) for compound 1

Bonds/nm	
Ag(1)-N(5)	0.187(2)
Ag(1)-N(5)	0.293(4)
Ag(2)-N(3)	0.188(3)
Ag(2)-N(8)	0.19(5)
Bond angles/(°)	
N(1)-Ag(1)-N(5)	17.25(13)
C(28)-C(25)-N(5)-Ag-(1)	1.8(6)
N(7)-N8-Ag(2)	12.45(19)
C(25)-N(5)-Ag	12.5(3)
N(3)-Ag(2)-N(8)	17.1(10)
C(26)-C(25)-N(5)Ag(1)	16.2(2)
C(44)-N(8)-Ag(2)	12.67(19)
C(3)-N(2)-N(1)-Ag(1))	17.20(19)

3.2 化合物 1 的晶体结构描述

经过单晶 X-射线数据分析表明化合物([Ag₂(BPBP)₃PW₁₂O₄₀])结晶于三斜晶系,Pī 空间群. 其不对称单元包含两个独立的 Ag⁺ 离子,两个独立的及两个半个的 BPBP 配体分子,一个 PW₁₂多

酸阴离子。在该结构中,Ag⁺离子采用两种配位方式(Ag1,Ag2),Ag1 为四配位连接了两个氮原子和两个氧原子,两个氮原子分别来自两个不同的BPBP 分子,两个氧原子来自 PW₁₂ 多酸阴离子;Ag2 为二配位连接了两个氮原子,为两个不同的BPBP 分子提供;BPBP 以反式配位方式连接两个Ag⁺离子;PW₁₂多酸阴离子以一个端氧和一个桥氧配位的形式与 Ag1 离子相连.通过以上的连接方式(图 2a),Ag⁺离子连接 BPBP 形成一维链,PW₁₂多酸阴离子位于链的一侧(图 2b),不同的链通过氢键(N(4) - H···O(9), 0.2858 nm, N(2) - H···O(23), 0.2877 nm)形成三维结构(图 2c).

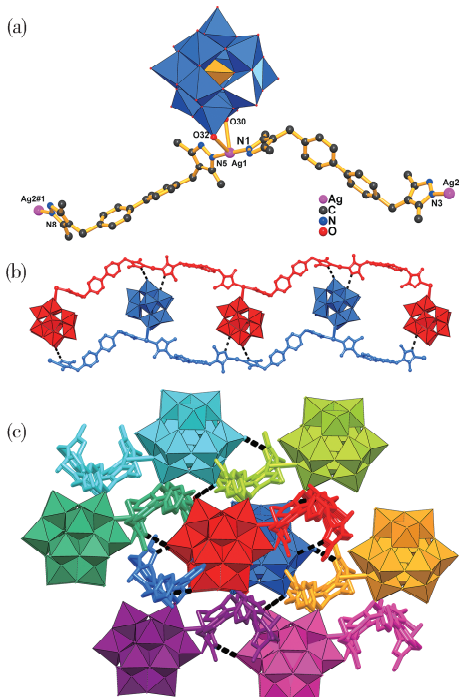


图 2 化合物 1 中(a) Ag⁺ 的配位方式; (b)一维链(c)三维超分子结构
Fig. 2 For complex 1 (a) coordination environment of Ag⁺ ions; (b) view of the 1D chain (c) the 3D structure through supramolecular interactions

3.3 化合物 1 的红外光谱分析

为了进行对比研究,我们同时对 PW₁₂ 和 BPBP 进行红外光谱测试. 从图 3 图谱中可以看出,在 3300 cm⁻¹波数附近的明显特征峰可认为是 N-H 的伸缩振动. 3000 cm⁻¹波数附近的特征峰稍弱,此为含有不饱和的 C-H 在此处的伸缩振动. 同时从红外图谱的分析可知,在 1400 和 600 cm⁻¹处出现的特征峰可归为苯环的特征峰. 从图 3 中也可以发现波数在 1000 cm⁻¹附近的磷钨酸的特

征峰,分别为 1080、982、891 和 809 cm⁻¹,表明了结构中包含磷钨酸.

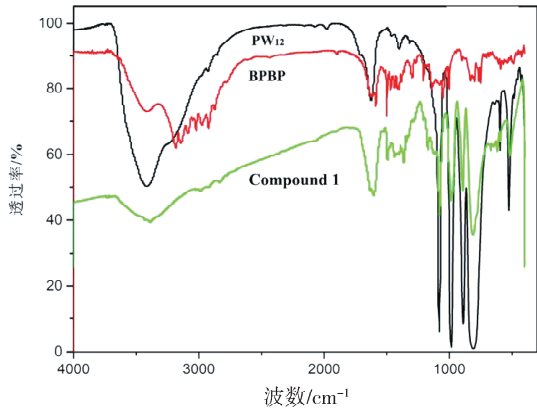


图 3 化合物 1 的红外分析曲线
Fig. 3 IR curve of compound 1

3.4 热重分析

为了对化合物 1 的热稳定性进行表征,我们对化合物 1 进行了 TGA 测试分析. 测试的条件为,在空气气氛下进行加热,温度的上升速率为 10 °C/min. 得到的化合物 1 的 TGA 曲线如图 4 所示. 从热重图谱可以看出化合物 1 仅有一步失重,是在 420 °C 左右开始,归因于化合物结构骨架的坍塌.

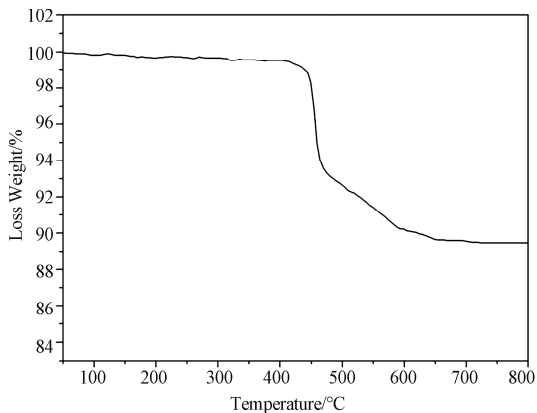


图 4 化合物 1 的热重分析曲线
Fig. 4 TGA diagrams of compound 1

3.5 PXRD 分析

我们对三种化合物进行了粉末 X-射线衍射分析,得到的图谱与计算机的模拟图谱进行了对比,如图 5 所示. 从图 5 可以看出,我们所测得的 PXRD 图谱所处的峰值位置与模拟的图谱所出的峰值位置相同,这表明化合物 1 有良好的纯度,并且和单晶所测量的结果是一致的.

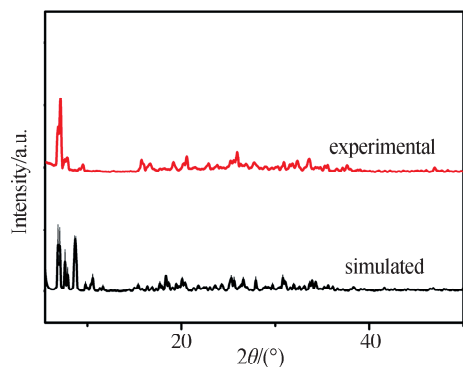


图 5 化合物 1 的 X-射线粉末衍射谱图
Fig. 5 The PXRD patterns of compound 1

3.6 电化学性质分析

以化合物改性玻碳电极(GCE)为工作电极,研究了化合物的电化学性能.将 2 mg 化合物粉末、2 mg 炭黑(CB)和 20 μL Nafion (5% 乙醇溶液)在 2 mL 乙醇中混合并超声处理数小时以获得浆液.将 10 μL 浆液加入 GCE 表面并在室温下干

燥.在 0.5 mmol/L H_2SO_4 水溶液、电位范围为 $-720\sim 0$ mV 的条件下获得化合物的循环伏安图(CVs),如图 6 所示.如图 6a 所示,当扫描速率为 100 mV s^{-1} 时,在 $-0.8\sim 0.1$ V 的电势范围,1-GCE 的 CV 曲线显示出三对可逆的氧化还原峰.其显示的平均峰电位根据($E_{1/2} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$)计算分别为 -0.643 (III-III'), -0.452 (II-II'), -0.247 (I-I') V. 当扫描速率增加时, CV 曲线的阴极峰电位向负方向移动,而相应的阳极峰电位向正方向移动.对于 1-GCE,峰 III 和 III' 的电流与扫描速率成正比(图 6b),表明 1-GCE 的氧化还原过程是表面受控的.同时,化合物 1 显示出对亚硝酸盐还原的电催化活性(图 6c).随着亚硝酸盐浓度的增加,1-GCE 的还原峰电流都大幅度增加,表明 GCEs 中的所有还原物种都能有效地电催化亚硝酸盐的还原.相比之下,亚硝酸盐的直接电化学还原通常需要很大的过电位^[22].

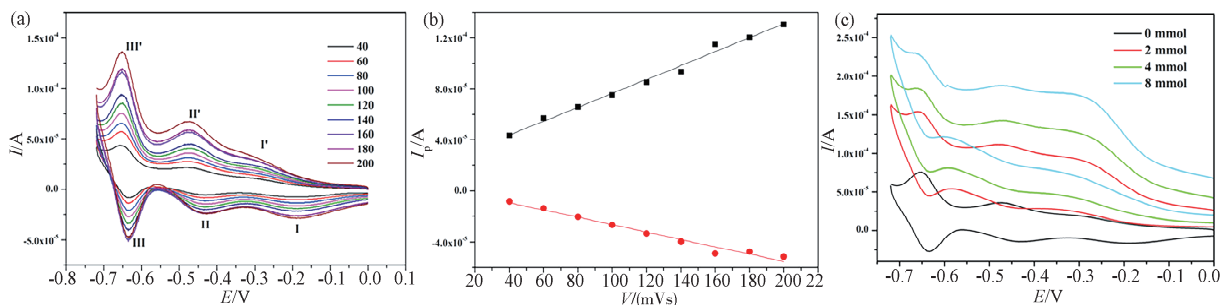


图 6 (a) 化合物 1 在不同扫描速率下的 CV 曲线; (b) 1-GCE 的阴极峰(III)和阳极峰(III')与扫描速率的正比关系; (c) 1-GCE 在分别包含 0、2、4、8 mmol/L NaNO_2 的 0.5 mmol/L H_2SO_4 的 CV 曲线. 扫描速率: 100 mV/s

Fig. 6 (a) The CV curves of compound 1 at different scan rates; (b) the cathodic peak (III) and anodic peak (III') currents of 1-GCE are all proportional to the scan rates; (c) the CV curves of 1-GCE in 0.5 mmol/L H_2SO_4 solution containing 0, 2, 4, 8 mmol/L NaNO_2 . Scan rate: 100 mV/s

4 结 论

本文采用水热合成法合成得到了一种基于磷钨杂多酸的银离子配位聚合物材料($[\text{Ag}_2(\text{BPBP})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$). 结构分析表明,该材料由银离子连接有机配体形成一维链状结构,多酸通过 Ag-O 键连接于链的一侧,进一步通过氢键($\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$)等分子间弱作用力形成三维超分子结构.材料的电化学性能表明其显示出对亚硝酸盐还原的电催化活性.

参考文献:

[1] Yaghi O M. Reticular chemistry: molecular precision in infinite 2D and 3D [J]. Mol Front J, 2019,

3: 66.

[2] Eddaoudi M, Moler D B, Li H, *et al.* Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks [J]. Acc Chem Res, 2001, 34: 319.
[3] Gao W Y, Cai R, Pham T, *et al.* Remote stabilization of copper paddlewheel based molecular building blocks in metal-organic frameworks [J]. Chem Mater, 2015, 27: 2144.
[4] Zhang Y B, Furukawa H, Ko N, *et al.* Introduction of functionality, selection of topology, and enhancement of gas adsorption in multivariate metal-organic framework-177 [J]. J Am Chem Soc, 2015, 137: 2641.

- [5] Wang C, Liu C, He X, *et al.* A cluster-based Mesoporous Ti-MOF with sodalite supercages [J]. *Chem Comm*, 2017, 53: 11670.
- [6] Alezi D, Belmabkhout Y, Suyetin M, *et al.* MOF crystal chemistry paving the way to gas storage needs: aluminum-based soc-MOF for CH₄, O₂, and CO₂ storage [J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 13308.
- [7] 吴小说, 汪鹏飞. 基于甲酸根离子原位形成的单个稀土配位聚合物的构筑及其掺杂化合物的荧光性质研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 147.
- [8] Wang L J, Deng H X, Furukawa H, *et al.* Synthesis and characterization of metal-organic framework-74 containing 2, 4, 6, 8, and 10 different metals [J]. *Inorg Chem*, 2014, 53: 5881.
- [9] Wang C J, Wang T T, Lan Q, *et al.* Polyoxometalate-based supramolecular architecture constructed from a purely inorganic 1D chain and a metal-organic layer with efficient catalytic activity [J]. *RSC Adv*, 2016, 6: 15513.
- [10] Bao S J, Krishna R, He Y B, *et al.* A stable metal-organic framework with suitable pore sizes and rich uncoordinated nitrogen atoms on the internal surface of micropores for highly efficient CO₂ capture [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 7361.
- [11] Yang L B, Wang H C, Fang X D, *et al.* A series of Zn(II) and Cd(II) coordination compounds based on 4-(4H-1, 2, 4-triazol-4-yl) benzoic acid: synthesis, structure and photoluminescence properties [J]. *Cryst Eng Comm*, 2016, 18: 130.
- [12] He X X, Liu Y, Dong Y Y, *et al.* L- and D-[LnZn(IN)₃(C₂H₄O₂)_n] (Ln = Eu, Sm, and Gd): chiral enantiomerically 3D 3d-4f coordination polymers constructed by interesting butterfly-like building units and -[Ln-O-Zn]_n- Helices [J]. *Inorg Chem*, 2016, 55: 2048.
- [13] Mialane P, Mellot-Draznieks C, Gairola P, *et al.* Heterogenisation of polyoxometalates and other metal-based complexes in metal-organic frameworks: from synthesis to characterisation and applications in catalysis [J]. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 6152.
- [14] Chen L, Chen W L, Wang X L, *et al.* Polyoxometalates in dye-sensitized solar cells [J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 260.
- [15] Gumerova N I, Rompel A. Polyoxometalates in solution: speciation under spotlight [J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 7568.
- [16] Li W, Zhu J N, Shen N N, *et al.* Assembling [M(P₄Mo₆)₂] (M = Na, Mn, Na/Cu) dimeric clusters via transition metal/sodium ions into 0D to 3D phosphomolybdates [J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21: 971.
- [17] Anyushin A V, Kondinski A, Parac-Vogt T N. Hybrid polyoxometalates as post-functionalization platforms: from fundamentals to emerging applications [J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 382.
- [18] Du D Y, Qin J S, Li S L, *et al.* Recent advances in porous polyoxometalate-based metal-organic framework materials [J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 4615.
- [19] Duan C Y, Wei M L, Guo D, *et al.* Crystal structures and properties of large protonated water clusters encapsulated by metal-organic frameworks [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 3321.
- [20] Fu J J, Wo J G, Luo Y H, *et al.* Self-assembly of three novel entangled polyoxometalate-based coordination polymers with redox properties [J]. *J Solid State Chem*, 2021, 294: 121839.
- [21] Tăbăcaru A, Pettinari C, Marchetti F, *et al.* Bis(pyrazolato)-based metal-organic frameworks fabricated with 4,4'-bis((3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)methyl) biphenyl and late transition metals [J]. *Cryst Growth Des*, 2014, 14: 3142.
- [22] Luo Y H, Yu X Y, Zhang H. Two unprecedented entangled coordination polymers based on α -{SiW₁₂O₄₀}⁴⁻ [J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16: 6664.

引用本文格式:

中 文: 王晓芳, 骆昱晖, 沃建港. 基于磷钨杂多酸的银配位聚合物的合成及其电化学性能研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2022, 59: 045004.

英 文: Wang X F, Luo Y H, Wo J G. Synthesis and electrochemical properties of silver coordination polymer based on phosphotungstic heteropolyacid [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2022, 59: 045004.