论文

以新型 $[\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{28}]^{6-}$ 多阴离子为建筑单元的 2D $\rightarrow$ 3D 互锁配位聚合物的组装、结构及性质

王秀丽*, 李锦, 田爱香, 刘国成, 林宏艳

渤海大学化学化工学院, 锦州 121000

*通讯作者, E-mail: wangxiuli@bhu.edu.cn

收稿日期: 2010-11-03; 接受日期: 2010-12-23

doi: 10.1360/032010-810

摘要 以 NiCl_2 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 、 NaOH 及柔性配体 1,3-二(1,2,4-三氮唑-1-)丙烷(Btp)为原料, 采用水热技术合成了一个结构新颖的基于多金属氧酸盐(多酸) $[\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{28}]^{6-}$ 的二维有机-无机杂化配位聚合物 $[\text{Ni}(\text{Btp})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{28}(\mu_2\text{-OH})_2]_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}(\mathbf{1})$. 通过元素分析、IR、TG 和 X-射线单晶衍射等对化合物 $\mathbf{1}$ 进行了表征. X-射线单晶结构分析表明, 该化合物属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 晶胞参数 $a = 11.6871(8) \text{ \AA}$, $b = 21.7506(15) \text{ \AA}$, $c = 14.9208(8) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0487$, $wR_2 = 0.1409$. 化合物 $\mathbf{1}$ 中含有一种新型的多酸阴离子簇 $[\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{28}]^{6-}$, 可以看作是由 $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 转化成的具有 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 结构特征的新型多酸. 该多酸被镍和 Btp 形成的二维 (2D) 层夹在中间, 形成一种夹心型的 2D 柱状层结构. 二维柱状层之间相互穿插形成了一个二维 $\rightarrow$ 三维(2D $\rightarrow$ 3D)的互锁结构, 柱状层之间的氢键作用又进一步稳固了整个框架. 此外, 该化合物具有较好的电催化和光催化性能.

关键词多金属氧酸盐
2D 互锁结构
配位聚合物
电化学和荧光性质
光催化活性

1 引言

多金属氧酸盐(多酸)作为一大类多核簇合物, 具有独特的分子结构及物理、化学性质, 它们在催化、吸附、光学、磁性等功能材料方面具有潜在的应用前景, 受到人们广泛关注^[1-6]. 近年来, 人们已设计合成了大量的以多酸为基本建筑单元的功能化材料^[7-11]. 同多钼酸盐 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 作为多酸家族中的重要一员, 因具有可变的结构模式, 在构筑多酸基杂化材料方面引起人们很大的兴趣. 迄今为止, 已被报道过的 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 的异构体形式包括 α , β , γ , δ , ϵ , ζ , η 和 θ 型共 8 种^[12-16].

$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 阴离子作为构筑单元可以被过渡金属离子 Cu^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Ag^{I} 等通过端氧或桥氧修饰, 并扩展形成不同维度的网络结构^[12, 14, 17-18]. 碱金属 Na^{I} 修

饰其他多酸阴离子构筑的框架结构已有报道^[19-21], 但 Na^{I} 修饰 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 阴离子形成混合多金属氧簇, 并作为构筑单元进一步和过渡金属-有机配体链接构成的高维框架结构目前还未见报道.

大量实验结果表明, 水热合成技术与多酸及金属-有机分子的结合是合成结构新颖的多酸基杂化物的有效方法. 目前, 许多高维的、高连接的具有穿插(自穿插和互穿)、多轮烷、缠绕等新颖结构特点的多酸基金属-有机框架已被报道^[22-24]. 虽然三维无限延伸的金属有机框架和索烃已有研究, 然而与索烃具有相似特点的互锁结构的多酸基金属-有机杂化物的报道却非常有限^[25, 26].

本文采用水热技术合成了一个结构新奇的 $[\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{28}]^{6-}$ 基的二维配位聚合物 $[\text{Ni}(\text{Btp})_2(\text{H}_2\text{O})]$

[Mo₈Na₂O₂₆(μ₂-OH)₂]_{0.5}·H₂O (**1**) (Btp=1,3-二(1,2,4-三氮唑-1-丙烷), 该结构包括一个由金属-有机单元组成的二维格子, 通过一种新型多酸[Mo₈Na₂O₂₈]⁶⁻阴离子的链接形成一个夹心型的二维柱状层, 柱状层之间以一种交错的方式互锁, 最后构成一个有趣的 2D→3D 的互锁结构. 本文研究了标题化合物的电催化和光催化性能.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯, 未经进一步纯化直接使用. 配体 Btp 根据文献合成^[27]. C, H, N 元素分析使用 Perkin Elmer 240C 元素分析仪(美国)测定, 热重分析使用 Pyris 热重分析仪(美国)测定, IR 光谱用 Magna FT-IR560 型红外光谱仪(KBr 压片)测定, 电化学性质使用 CHI 440 型电化学石英晶体微天平(上海)测定, 荧光光谱使用 HITACHI F-4500 (日本)荧光光谱仪测定, 光催化性能使用 SP-1900UV 型双光束紫外可见分光光度计(上海)测定, 单晶结构使用 Bruker Smart 1000 CCD 型 X-射线单晶衍射仪(德国)测定.

2.2 [Ni(Btp)₂(H₂O)][Mo₈Na₂O₂₆(μ₂-OH)₂]_{0.5}·H₂O 的合成(1)

将 NiCl₂·6H₂O (0.12 g, 0.5 mmol), Btp (0.043 g, 0.2 mmol), (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (0.124 g, 0.1 mmol), H₂O (10 mL)和 NaOH (0.3 mL, 1.0 mol/L)在烧杯中混合, 置于搅拌器上搅拌 60 min, 用 1.0 mol/L 的盐酸调节溶液 pH 值为 1.3, 然后将此混合物置于具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 160 °C 下晶化 3 d, 自然冷却至室温, 得到蓝色块状晶体. 晶体过滤并用蒸馏水清洗, 在室温下放置干燥, 产率约为 20%(以 Ni 计算). 元素分析: 按分子式 C₁₄H₂₅Mo₄N₁₂NaNiO₁₆ 计算值(%) C 15.53, H 2.33, N 15.53; 实验值(%) C 15.61, H 2.18, N 15.33. 红外光谱 IR (KBr, cm⁻¹): 3443w, 3112m, 1635s, 1531s, 1450w, 1290s, 1382w, 1125s, 995w, 951s, 912s, 845m, 721s, 675m.

2.3 化合物 1 本体修饰碳糊电极的制备

将 0.5 g 石墨粉与 30 mg 标题化合物混合后在玛瑙研钵中研磨 30 min, 得到均匀的混合物. 向混合物中加入 0.15 mL 石蜡油, 搅拌均匀后将这种碳糊装入一个内径 3 mm 的玻璃管中压实, 封装长度 0.8 cm.

表面用称量纸擦平. 空白碳糊电极的制法与上述相同, 只是没有加入修饰剂(化合物 1).

2.4 晶体结构的测定

选取尺寸为 0.15 mm × 0.20 mm × 0.24 mm 的晶体用于单晶结构解析. 用石墨单色器单色化的 Mo Kα 射线(λ = 0.071073 nm), 在 1.87° ≤ θ ≤ 26.00° 范围内共收集 16591 个衍射点, 其中独立的衍射点为 6044 个(R_{int} = 0.0372). 数据还原在 BRUKER SAINT 程序上进行, 部分结构的衍射数据使用 SADABS 程序进行吸收校正. 晶体结构由直接法结合差值 Fourier 合解^[28]. 全部非氢原子坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正. H₂O 上氢原子由差值 Fourier 图合成法得到, 其他氢原子坐标为理论加氢而得. 配合物的最终一致性因子为 R₁ = 0.0487, wR₂ = 0.1409. 标题化合物的晶体学参数和主要键长见表 1 和表 2. 晶体的 CCDC 号为 798291.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

X-射线单晶结构分析表明, 化合物 1 是一个二维

表 1 化合物 1 的晶体学参数

分子式	C ₁₄ H ₂₅ Mo ₄ N ₁₂ NaNiO ₁₆
分子量	1082.92
晶体结构	单斜晶体
空间点群	P2 ₁ /c
a (Å)	11.6871(8)
b (Å)	21.7506(15)
c (Å)	14.9208(8)
α (°)	90
β (°)	125.951(4)
γ (°)	90
V (Å ³)	3070.4(3)
D/g cm ⁻³	2.340
Z	4
F(000)	2108
M(mm ⁻¹)	2.295
T (K)	296(2)
θ range (°)	1.87~26.00
R _{int} (on F ²)	0.0372
R ₁ ^{a)} [I > 2σ(I)]	0.0487
wR ₂ ^{b)} (all data)	0.1409
GOF on F ²	1.050
Δρ _{max} (e Å ⁻³)	0.937
Δρ _{min} (e Å ⁻³)	-2.497

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

→三维(2D→3D)的互锁结构. 其不对称单元包括 $[\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{26}(\mu_2\text{-OH})_2]^{4-}$ 阴离子、 Ni^{II} 阳离子、Btp配体分子和水分子(图1). 由图1可知, $[\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{26}(\mu_2\text{-OH})_2]^{4-}$ 阴离子含有8个端基氧(O_t)、14个 $\mu_2\text{-O}$ 、4个 $\mu_3\text{-O}$ 和2个 $\mu_6\text{-O}$, 显示出与 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 相似的结构特征, 包括8个 $[\text{MoO}_6]$ 八面体和2个 $[\text{NaO}_6]$ 八面体, 形成10个八面体共边排列、两个 $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]$ 子单元交错堆积的结构. $\text{Na}(1)\text{-O}$ 1.714(7)–2.491(7)Å, $\text{O-Na}(1)\text{-O}$ 73.4(2)–165.2(3)°, 这些数据与文献报道的键长键角范围一致^[19]. 两个 Na^+ 通过4个端氧和一个 $\mu_5\text{-O}$ 与 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 阴离子配位, 形成具有 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 结构特征的新多酸阴离子 $[\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{26}(\mu_2\text{-OH})_2]^{4-}$, Na^+ 的另一端通过 $\mu_2\text{-OH}$ ^[29](O_{14})与Ni1连接, 这种情况在基于 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$

图1 化合物1 $[\text{Ni}(\text{Btp})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{26}(\mu_2\text{-OH})_2]_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的配位单元结构图(为了清晰, 游离水已经删去)

表2 化合物1的部分键长(Å)

$\text{Ni}(1)\text{-N}(6)$	2.057(6)	$\text{Na}(1)\text{-O}(6)$	1.847(8)
$\text{Ni}(1)\text{-N}(8)$	2.069(6)	$\text{Na}(1)\text{-O}(5)$	2.207(7)
$\text{Ni}(1)\text{-O}(14)$	2.072(5)	$\text{Na}(1)\text{-O}(10)$	2.330(6)
$\text{Ni}(1)\text{-N}(7)$	2.083(6)	$\text{Na}(1)\text{-O}(13)$	2.352(9)
$\text{Ni}(1)\text{-N}(9)$	2.116(6)	$\text{Na}(1)\text{-O}(8)\#1$	2.491(7)
$\text{Ni}(1)\text{-O}(1\text{W})$	2.126(5)	$\text{Na}(1)\text{-O}(14)$	1.714(7)
$\text{Mo}(1)\text{-O}(8)$	1.685(5)	$\text{Mo}(3)\text{-O}(10)$	2.330(5)
$\text{Mo}(1)\text{-O}(10)\#1$	2.182(5)	$\text{Mo}(1)\text{-O}(4)$	1.721(5)
$\text{Mo}(1)\text{-O}(10)$	2.341(5)	$\text{Mo}(1)\text{-O}(12)$	1.948(5)
$\text{Mo}(2)\text{-O}(2)$	1.691(6)	$\text{Mo}(1)\text{-O}(11)$	1.953(5)
$\text{Mo}(2)\text{-O}(13)$	1.709(6)	$\text{Mo}(4)\text{-O}(1)$	1.713(6)
$\text{Mo}(2)\text{-O}(7)$	1.858(5)	$\text{Mo}(4)\text{-O}(6)$	1.735(6)
$\text{Mo}(2)\text{-O}(12)\#1$	2.032(5)	$\text{Mo}(4)\text{-O}(3)$	1.946(6)
$\text{Mo}(2)\text{-O}(11)$	2.270(5)	$\text{Mo}(4)\text{-O}(7)$	1.968(6)
$\text{Mo}(2)\text{-O}(10)$	2.369(5)	$\text{Mo}(4)\text{-O}(4)$	2.333(5)
$\text{Mo}(3)\text{-O}(5)$	1.674(6)	$\text{Mo}(4)\text{-O}(10)$	2.400(5)
$\text{Mo}(3)\text{-O}(9)$	1.703(5)	$\text{Mo}(3)\text{-O}(12)$	2.316(5)
$\text{Mo}(3)\text{-O}(11)\#1$	2.001(5)	$\text{Mo}(3)\text{-O}(3)$	1.915(6)

注: 用于产生等效原子的对称代码 #1 $-x+2, -y, -z+1$

的金属-有机体系中尚属首例, 是该化合物有趣特点之一. 该化合物中每个晶体学独立的 Ni^{II} 离子都是六配位的, 与来自4个Btp配体的4个N原子($\text{N}6, \text{N}7, \text{N}8$ 和 $\text{N}9$), 一个桥连 $\text{Na}1$ 的 $\mu_2\text{-OH}$ (O_{14})和一个来自水中的氧原子($\text{O}_{1\text{W}}$)配位形成扭曲的八面体配位模式, $\text{Ni}(1)\text{-N}$ 2.057(6)–2.116(6)Å, $\text{Ni}(1)\text{-O}$ 2.072(5)–2.126(5)Å, $\text{N-Ni}(1)\text{-N}$ 87.5(2)–178.8(2)°, $\text{O-Ni}(1)\text{-O}$ 178.0(2)°. 每个晶体学独立的 Na^+ 离子同样是六配位的, 分别与来自 $[\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{26}(\mu_2\text{-OH})_2]^{4-}$ 的4个 O_t 、一个 $\mu_5\text{-O}$ 和一个桥连Ni1的 $\mu_2\text{-OH}$ (O_{14})配位, 采取扭曲的八面体配位模式. 每一个 Ni^{II} 离子通过4个Btp配体分子和相邻的4个 Ni^{II} 离子连接形成一个沿 ac 面的二维格子层(图2), 由于沿 a 轴和 c 轴配体的构型不同, 使两个方向的 $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ 距离不同, 分别为11.687和12.428 Å. 这些格子层都是成对的且相互平行.

$[\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{26}(\mu_2\text{-OH})_2]^{4-}$ 阴离子作为建筑单元, 通过 Na^+ 离子的桥连, 将相邻的格子层连接成一个夹心型的二维柱状层(图3(a)). 层与层之间的距离为14.084 Å, 见图3(b). 化合物1中一个最吸引人的特点是每一个柱状层都与 ac 面平行, 并且以一种交错的方式与邻近的柱状层互锁(沿 a 轴), 从而形成了一个2D→3D的互锁结构(图4). 每一个柱状层结构中多酸的端基氧和另一个柱状层结构中的配位水氧通过氢键作用($\text{O}_{1\text{W}}\text{-H}\cdots\text{O}_9 = 2.8074$ Å)进一步稳固整个框架, 形成了3D的超分子结构. 这种基于多酸的2D→3D互锁结构并不多见, 化合物1是首例以交错方式互锁的多酸基化合物, 它不同于陈亚光等报道的以平行方式互锁的结构^[26].

图2 化合物1的二维格子结构

图3 标题化合物的柱状层结构. (a)棍/多面体图, (b)拓扑结构图

图4 化合物1的交错互锁结构示意图

3.2 化合物1的热分析

热分析表明, 化合物1在室温到800℃范围内有三大步明显失重, 第一步在60~250℃之间, 质量损失为3.68%(理论值3.33%), 对应于失去1个结晶水分子和1个结构水分子; 第二步失重在320~620℃之间, 质量损失为48.37%(理论值48.48%), 对应于失去2个Btp配体分子. 前两步的总失重52.05%与理论失重值51.81%(2个水分子和2个配体分子)基本吻合. 当温度高于670℃后, 出现一个急剧的失重过程, 直到800℃也没有结束, 这可能是由于 MoO_3 的升华所致^[30].

3.3 化合物1本体修饰碳糊电极的电化学行为

化合物1本体修饰碳糊电极(1-CPE)的电化学研究在1.0 mol/L H_2SO_4 水溶液中进行. 在+400~-300 mV的电位范围内, 1-CPE上有一对明显的氧化-还原峰, 其平均峰电位为114 mV [$E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$]. 此峰应归属于 $\text{Mo(VI)}/\text{Mo(V)}$ 的氧化还原^[31~32]. 图5给出了1-CPE在不同扫速下的循环伏安图. 当扫速由40 mV/s逐渐增至450 mV/s时, 峰电位逐渐发生变化: 随扫速的增大, 阴极峰电位逐渐向负方向移动, 阳极峰电位逐渐向正方向移动. 峰电流随扫速的变化情况见插图, 在测定的扫速范围内, 阴极峰和阳极峰电流与扫速成直线关系, 表明这个氧化-还原过程是表面控制过程.

图6给出了在1.0 mol/L H_2SO_4 水溶液中亚硝酸盐在1-CPE上的电催化还原图. 图中可见, 随着亚硝

图5 1-CPE在1.0 mol/L H_2SO_4 水溶液中不同扫速下(从里到外: 40, 80, 120, 160, 200, 250, 300, 350, 400和450 mV/s)的循环伏安图(插图: 峰电流与扫速的关系)

图6 1-CPE在含有不同浓度 KNO_2 的1.0 mol/L H_2SO_4 水溶液中的循环伏安图(扫速: 300 mV/s)

酸钾浓度的增大, 还原峰电流逐渐增大, 而相应的氧化峰电流逐渐降低, 这表明化合物 **1** 中 $[\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{26}(\mu_2\text{-OH})_2]^{4-}$ 阴离子对亚硝酸根的还原具有电催化作用^[33, 34].

3.4 化合物 **1** 的光催化性质

亚甲基蓝(MB)作为一种典型的染料, 可以用来评估光催化剂的催化活性^[35, 36]. 我们研究了化合物 **1** 在紫外灯照射下对 MB 的光催化降解作用. 实验中, 将 90 mL 10.0 mg/L 亚甲基蓝和 50 mg 化合物 **1** 加入烧杯中, 在超声条件下分散 0.5 h, 构成悬浮体系. 在 8 W 的汞灯照射下进行光催化降解实验, 并不停的搅拌. 每隔 20 min 取一组样品, 测试其吸收曲线 (图 7). 在开始的 20 min 内, 大约 50 % 的 MB 已降解, 降解速率为 1.534 mg/L/h. 160 min 后, 接近 80% 的 MB 降解完. 作为对照, 在相同的条件下进行了不加化合

图 7 在紫外灯照射下, 化合物 **1** 对 MB 溶液光催化降解反应过程的吸收光谱($\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$)

物 **1** 的光催化降解 MB 实验, 160 min 后, MB 降解不足 10%, 表明化合物 **1** 对 MB 的降解有较高的光催化活性.

3.5 化合物 **1** 的荧光性质

室温下, 分别测定了 Btp 配体和化合物 **1** 的固体荧光光谱. 自由配体的激发光谱在 310 nm 附近有吸收, 用该波长的光进行激发, 在 418 nm 附近出现一个宽的配体荧光发射峰, 对应于配体内 $\pi^* \rightarrow n$ 跃迁^[37]. 化合物 **1** 的激发波长在 350 nm 附近有吸收, 其发射光谱显示一个主峰在 470 nm 处, 并且在 454 nm 处存在一个肩峰. 化合物 **1** 的这个肩峰很可能是由于配体间的能量传递造成的^[38]. 所以化合物 **1** 的荧光行为主要归属于配体到金属的电荷传递 (LMCT)^[39].

4 结论

利用水热法合成了一个结构新颖的基于新型混金属的多酸簇阴离子 $[\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{26}(\mu_2\text{-OH})_2]^{4-}$ 和 Ni-有机双三唑配体的 2D 配位聚合物 $[\text{Ni}(\text{Btp})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{26}(\mu_2\text{-OH})_2]_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$. 该化合物通过 $[\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{26}(\mu_2\text{-OH})_2]^{4-}$ 中的 Na^+ 连接相邻的金属 Ni-有机配体二维格子层, 形成一种夹心型柱状层. 相邻的柱状层以一种交错的方式互锁, 从而形成了一个特殊的 2D $\rightarrow$ 3D 的互锁结构. 标题化合物表现出了较好的电化学、荧光以及光催化性质, 其成功合成不仅证实了多酸结构的多样性, 丰富了多酸基杂化化合物, 而且为光催化降解环境污染物提供了一种新催化剂, 相关化合物合成与性能的深入研究还在进行中.

致谢 本工作得到国家自然科学基金项目(20871022)、教育部“新世纪优秀人才”支持计划项目(NCET-09-0853)和“辽宁省高校优秀人才”支持计划项目(2009R03)基金资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Liu T, Diemann E, Li H, Dress AWM, Müller A. Self-assembly in aqueous solution of wheel-shaped Mo_{154} oxide clusters into vesicles. *Nature*, 2003, 426: 59–62
- 2 Zeng H, Newkome GR, Hill CL. Poly(polyoxometalate) dendrimers: molecular prototypes of new catalytic materials. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 1771–1774
- 3 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论. 北京: 化学工业出版社, 1998. 1–38
- 4 Coronado E, Gómez-García CJ. Polyoxometalate-based molecular materials. *Chem Rev*, 1998, 98: 273–296

- 5 Müller A, Kögerler P. Erratum to “from simple building blocks to structures with increasing size and complexity”. *Coord Chem Rev*, 2000, 199: 335–341
- 6 Jiang CJ, Lesbani A, Kawamoto R, Uchida S, Mizuno N. Channel-selective independent sorption and collection of hydrophilic and hydrophobic molecules by $\text{Cs}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ ionic crystal. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 14240–14241
- 7 Hagrman D, Zubieta C, Rose DJ, Zubieta J, Haushalter RC. Composite solids constructed from one-dimensional coordination polymer matrices and molybdenum oxide subunits: polyoxomolybdate clusters within $[\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ and $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})_2\}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ and one-dimensional oxide chains in $[\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}_4\text{Mo}_{15}\text{O}_{47}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Angew Chem Int Ed*, 1997, 36: 873–876
- 8 Tian AX, Ying J, Peng J, Sha JQ, Han ZG, Ma JF, Su ZM, Hu NH, Jia HQ. Assembly of the highest connectivity Wells-Dawson polyoxometalate coordination polymer: the use of organic ligand flexibility. *Inorg Chem*, 2008, 47: 3274–3283
- 9 Reinoso S, Vitoria P, Felices LS, Montero A, Lezama L, Gutiérrez-Zorrilla JM. Tetrahydroxy-*p*-benzoquinone as a source of polydentate O-donor ligands. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of the $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dhmal})]_2$ dimer and the two-dimensional $[\{\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ox})\}_2]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ inorganic–metalorganic hybrid. *Inorg Chem*, 2007, 46: 1237–1249
- 10 Lin HS, Maggard PA. Synthesis and structures of a new series of silver-Vanadate hybrid solids and their optical and photocatalytic properties. *Inorg Chem*, 2008, 47: 8044–8052
- 11 王敬平, 马鹏涛, 牛景杨. 新型有机-无机杂化的类 Dawson 型多金属钨酸盐 $[\text{Co}(2,2'\text{-bpy})_3]_2[\text{Co}(2,2'\text{-bpy})_2\text{Cl}][\text{Co}(2,2'\text{-bpy})_2]\text{H}_2[\text{SbW}_{18}\text{O}_{60}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构及性质. 中国科学 B 辑: 化学, 2007, 37: 575–580
- 12 Hagrman D, Zubieta C, Haushalter RC, Zubieta J. Composite solids constructed from one-dimensional coordination polymer matrices and molybdenum oxide subunits: Polyoxomolybdate clusters within $[\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ and $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})_2\}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ and one-dimensional oxide chains in $[\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}_4\text{Mo}_{15}\text{O}_{47}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Angew Chem Int Ed*, 1997, 36: 873–876
- 13 Bridgeman AJ. The electronic structure and stability of the isomers of octamolybdate. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 12151–12160
- 14 Wu CD, Lu CZ, Zhuang HH, Huang JS. Hybrid coordination polymer constructed from β -octamolybdates linked by quinoxaline and its oxidized product benzimidazole coordinated to binuclear copper(I) fragments. *Inorg Chem*, 2002, 41: 5636–5637
- 15 Hageman D, Zapf PJ, Zubieta J. A two-dimensional network constructed from hexamolybdate, octamolybdate and $[\text{Cu}_3(4,7\text{-phen})_3]^{3+}$ clusters: $[\{\text{Cu}_3(4,7\text{-phen})_3\}_2\{\text{Mo}_{14}\text{O}_{43}\}]$. *Chem Commun*, 1998, 12: 1283–1284
- 16 Raring RS, Zubieta J. Hydrothermal synthesis and structural characterization of an organic–inorganic hybrid material: $(\text{H}_2\text{tpz})_2[\delta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{tpz}=2,4,6\text{-tripyridyltriazine}$). *Inorg Chim Acta*, 2001, 312: 188–196
- 17 Zhai QG, Wu XY, Chen ZG, Lu CZ. Construction of $\text{Ag}/1,2,4\text{-triazole/polyoxometalates}$ hybrid family varying from diverse supramolecular assemblies to 3-D rod-packing framework. *Inorg Chem*, 2007, 46: 5046–5058
- 18 Dong BX, Xu Q. Investigation of flexible organic ligands in the molybdate system: Delicate influence of a peripheral cluster environment on the isopolymolybdate. *Inorg Chem*, 2009, 48: 5861–5873
- 19 Honma N, Kutsuhiro K, Ozeki T. Self-assembly of a lacunary α -Keggin undecatungstophosphate into a three-dimensional network linked by s-block cations. *Chem Commun*, 2002, 23: 2896–2897
- 20 An HY, Xu TQ, Zheng H, Han ZB. A new double-Keggin-anion-templated organic-inorganic hybrid architecture: Synthesis, crystal structure and photoluminescence. *Inorg Chem Commun*, 2010, 13: 302–305
- 21 Wang SM, Chen WL, Wang EB, Li YG, Feng XJ, Liu L. Three new polyoxometalate-based hybrids prepared from choline chloride/urea deep eutectic mixture at room temperature. *Inorg Chem Commun*, 2010, 13: 972–975
- 22 Wang XL, Qin C, Wang EB, Su ZM. An unusual polyoxometalate-encapsulating 3D polyrolytaxane framework formed by molecular squares threading on a twofold interpenetrated diamondoid skeleton. *Chem Commun*, 2007, 41: 4245–4247
- 23 Wang XL, Qin C, Wang EB, Su ZM, Li YG, Xu L. Self-assembly of nanometer-scale $[\text{Cu}_{24}\text{I}_{10}\text{L}_{12}]^{14+}$ cages and ball-shaped Keggin clusters into a (4,12)-connected 3D framework with photoluminescent and electrochemical properties. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 7411–7414
- 24 Zheng ST, Yang GY. The first polyoxometalate-templated four-fold interpenetrated coordination polymer with new topology and ferroelectricity. *Dalton Trans*, 2010, 39: 700–703
- 25 Kuang XF, Wu XY, Yu RM, Donahue JP, Huang JS, Lu CZ. Assembly of a metal-organic framework by sextuple intercatenation of discrete adamantane-like cages. *Nature Chem*, 2010, 2: 461–465
- 26 Zhang CJ, Pang HJ, Tang Q, Wang HY, Chen YG. Tailoring microstructures of isopolymolybdates: regular tuning of the ligand spacer length and metal coordination preferences. *Dalton Trans*, 2010, 39: 7993–7999
- 27 Liu XG, Zhang YM, Li BL. Synthesis and crystal structure of 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-yl)butane. *J Suzhou Univ (Natural Sci)*, 2005, 21: 59–62
- 28 Sheldrick GM. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr Sect. A Found. Crystallogr*, 2008, 64: 112–12

- 29 Yu F, Kong XJ, Zheng YY, Ren YP, Long LS, Huang RB, Zheng LS. pH-Dependent assembly of 0D to 3D Keggin-based coordination polymers: Structures and catalytic properties. *Dalton Trans*, 2009, 43: 9503–9509
- 30 Wang XL, Bi YF, Chen BK, Lin HY, Liu GC. Self-assembly of organic–inorganic hybrid materials constructed from eight-connected coordination polymer hosts with nanotube channels and polyoxometalate guests as templates. *Inorg Chem*, 2008, 47: 2442–2448
- 31 Li YW, Wang YH, Li YG, Wang EB. A new supramolecular compound based on Mn^{III} -Schiff-base and β -octamolybdate. *Inorg Chem Commun*, 2009, 12: 112–115
- 32 Qin C, Wang XL, Qi YF, Wang EB, Hu CW, Xu L. A novel two-dimensional β -octamolybdate supported alkaline-earth metal complex: $[\text{Ba}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot 2\text{DMF}$. *J Solid State Chem*, 2004, 177: 3263–3269
- 33 Sadakane M, Steckhan E. Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts. *Chem Rev*, 1998, 98: 219–238
- 34 Chen SM. Bicatalyst electrocatalytic reduction and oxidation of nitrite by $\text{Fe}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ complexes in the same solution. *J Electroanal Chem*, 1998, 457: 23–30
- 35 Hu Y, Luo F, Dong FF. Design synthesis and photocatalytic activity of a novel lilac-like silver-vanadate hybrid solid based on dicyclic rings of $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ with $\{\text{Ag}_7\}^{7+}$ cluster. *Chem Commun*, 2010, DOI: 10.1039/c0cc02965c.
- 36 刘东, 曾祥武, 罗晓刚. 纳米四氧化三铁降解亚甲基蓝的研究. *化学与生物工程*, 2010, 27: 28–30
- 37 Yang EC, Li J, Ding B, Liang QQ, Wang XG, Zhao XJ. An eight-connected 3D lead(II) metal–organic framework with octanuclear lead(II) as a secondary building unit: synthesis, characterization and luminescent property. *CrystEngComm*, 2008, 10: 158–161
- 38 Ashiry KO, Zhao YH, Shao KZ, Su ZM. Syntheses and characterizations of three coordination polymers based on dipyritylbenzoates and 1,4-benzenedicarboxylate. *Polyhedron*, 2009, 28: 975–979
- 39 Liu XG, Wang LY, Xia Z, Li BL, Zhang Y. Structural versatility of eight zinc(II) coordination polymers constructed with a long flexible ligand 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-yl)-butane. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 3997–4005

A novel 2D→3D polycatenated coordination polymer based on a new $[\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{28}]^{6-}$ building unit: Assembly, structure and properties

WANG XiuLi, LI Jin, TIAN AiXiang, LIU GuoCheng & LIN HongYan

Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121000, China

Abstract: A novel 2D inorganic-organic hybrid coordination polymer based on polyoxometalate $[\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{28}]^{6-}$, $[\text{Ni}(\text{Btp})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{26}(\mu_2\text{-OH})_2]_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (Btp = 1,3-bis(1,2,4-triazol-1-yl)propane), has been prepared under hydrothermal reaction with a mixture of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, flexible ligand (Btp), NaOH and water, and structurally characterized by elemental analyses, IR spectroscopy, TG, and single-crystal X-ray diffraction analysis. X-ray crystal structure analysis shows that, the compound belongs to monoclinic crystal system, space group $P2_1/c$, crystal data: $a = 11.6871(8) \text{ \AA}$, $b = 21.7506(15) \text{ \AA}$, $c = 14.9208(8) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0487$, $wR_2 = 0.1409$. Compound **1** contains a kind of new polyoxometalate cluster $[\text{Mo}_8\text{Na}_2\text{O}_{28}]^{6-}$, which could be regarded as the transformation from β - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ and with the structural characteristics similar to $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ polyanion. The polyoxometalates are sandwiched by the 2D layer constructed by Ni^{II} and Btp, leading to the formation of sandwich-like 2D columnar layer. The 2D columnar layer penetrates each other and finally results in the construction of an interesting 2D→3D polycatenated structure. In addition, the title complex shows good electrocatalytic and photocatalytic activity.

Keywords: polyoxometalates, 2D polycatenated structure, coordination polymer, electrochemistry and fluorescence properties, photocatalytic activity