



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110894300 A

(43)申请公布日 2020.03.20

(21)申请号 201911269972.X

(22)申请日 2019.12.11

(71)申请人 嘉兴学院

地址 314000 浙江省嘉兴市秀洲区康和路
1288号光伏科创园2号楼

(72)发明人 谢景力 徐昊 潘伟 张俊勇

(74)专利代理机构 北京远大卓悦知识产权代理
事务所(普通合伙) 11369

代理人 王莹

(51) Int. Cl.

C08G 83/00(2006.01)

B01J 31/22(2006.01)

C02F 1/30(2006.01)

C02F 101/38(2006.01)

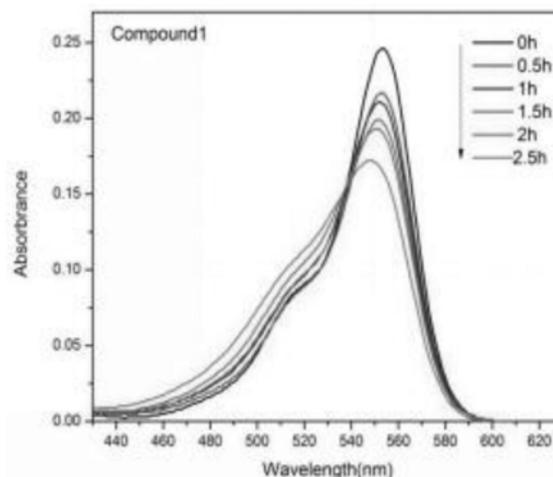
权利要求书1页 说明书12页 附图6页

(54)发明名称

基于刚性含氮配体的多酸杂化材料、制备方法及应用

(57)摘要

本发明公开了一种基于刚性含氮配体的多酸杂化材料的制备方法,将杂多酸、铜盐、刚性含氮配体和水组成的混合物经过调控pH后进行水热处理以后获得的杂化材料,其中,刚性含氮配体为4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)。本发明公开了一种基于刚性含氮配体的多酸杂化材料及其作为光降解催化剂降解罗丹明B的应用。本发明具有光催化降解罗丹明B的有益效果。



1. 基于刚性含氮配体的多酸杂化材料的制备方法,其特征在于,将杂多酸、铜盐、刚性含氮配体和水组成的混合物经过调控pH后进行水处理以后获得的杂化材料,其中,刚性含氮配体为4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)。

2. 如权利要求1所述的基于刚性含氮配体的多酸杂化材料的制备方法,其特征在于,杂多酸为 SiW_{12} 、铜盐为 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,制备方法具体为:

将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, SiW_{12} , 4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)和水加入聚四氟乙烯内衬的高压不锈钢反应釜中,调节pH至3.5,密封后将反应釜置于烘箱中,160°C反应3天,提纯即得,其中, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 SiW_{12} 、4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)、水的摩尔体积比为0.5mmol:0.1mmol:0.1mmol:10mL。

3. 如权利要求2所述的基于刚性含氮配体的多酸杂化材料的制备方法,其特征在于,用 HNO_3 溶液和 NaOH 溶液调节pH。

4. 如权利要求1所述的基于刚性含氮配体的多酸杂化材料的制备方法,其特征在于,杂多酸为 PMo_{12} 、铜盐为 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$,制备方法具体为:

将 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, PMo_{12} , 4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)和水加入聚四氟乙烯内衬的高压不锈钢反应釜中,调节pH至4.5,密封后将反应釜置于烘箱中,160°C反应3天,提纯即得,其中, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 PMo_{12} 、4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)、水的摩尔体积比为1.2mmol:0.075mmol:0.2mmol:10mL。

5. 如权利要求4所述的基于刚性含氮配体的多酸杂化材料的制备方法,其特征在于,用 HCl 溶液和 NaOH 溶液调节pH。

6. 一种基于刚性含氮配体的多酸杂化材料,其特征在于,其利用如权利要求书3所述的制备方法制备得到,其化学式为 $\text{C}_{10}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{23}\text{Si}_{0.5}\text{W}_6\text{Na}_{0.25}$,其中,晶系为单斜晶系;空间群为 $\text{P}2_1/c$;单胞参数为 $a=13.4567(5)\text{\AA}$ 、 $b=20.8687(7)\text{\AA}$ 、 $c=13.2231(4)\text{\AA}$ 、 $V=3586.8(2)\text{\AA}^3$ 、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=105.001(4)^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$ 、 $Z=4$ 。

7. 一种基于刚性含氮配体的多酸杂化材料,其特征在于,其利用如权利要求书5所述的制备方法制备得到,其化学式为 $\text{C}_5\text{H}_4\text{Cu}_{1.25}\text{N}_3\text{O}$,其中,晶系为四方晶系;空间群为 $\text{I}4_1/\text{amd}$;单胞参数为 $a=25.9860(4)\text{\AA}$ 、 $b=25.9860(4)\text{\AA}$ 、 $c=5.01190(10)\text{\AA}$ 、 $V=3384.40(12)\text{\AA}^3$ 、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$ 、 $Z=16$ 。

8. 如权利要求6-7任一项所述的基于刚性含氮配体的多酸杂化材料作为光降解催化剂降解罗丹明B的应用。

基于刚性含氮配体的多酸杂化材料、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及多酸杂化材料制备技术领域。更具体地说,本发明涉及一种基于刚性含氮配体的多酸杂化材料、制备方法及应用。

背景技术

[0002] 随着现代印染工业的迅速发展,通过各种途径进入水体中的化合物的种类和数量急剧增多,有机废水中含有许多难以降解有毒的污染物,其中,罗丹明B具有较高的难降解性和易累积等特点,对生态系统和人类健康构成了严重的威胁。要实现有机废水中罗丹明B的有效降解,光降解催化剂的设计是核心问题。

[0003] 多金属氧酸盐 (Polyoxometalates, 简称POMs, 又名多酸) 是一类在催化剂、生物、医药以及材料科学领域有着广泛应用的无机化合物,其具备多种特殊的电学、光学性质,例如,电致变色、光致变色、可逆氧化还原活性等,成为构造新型功能晶态材料的重要无机建筑基元。

[0004] 金属-有机配位聚合物是一类由金属中心离子与有机配体自组装而构成的具有周期性网络结构的骨架化合物,其中包括一维 (1-D)、二维 (2-D)、或三维 (3-D) 结构。它既不同于简单配合物也不同于一般的无机化合物或有机高分子化合物,它可以包含多种多样的金属离子和有机配体,因此具有种类的多样性和特殊的物理、化学性质。其发展依赖于具有新奇的结构和性质的金属-有机配位聚合物的设计与合成。物质的组成与结构的多样性决定了其性能的多样性。结构的复杂性,可能使得其具有独特的功能特性。为了阐释配合物的性质和结构,人们经历了由浅入深,认知、实践、再认知、再实践的不断深化过程。通过收集的实验事实,试图用一种合适的理论去解释和联系所有的事实,然而理论往往会随着取得越多的素材而发生改变,或进行修正,甚至完全抛弃并创立新的理论。我们可以从前人探索思维演变中得到启迪,获取创新灵感,学到思维方式在填补和发展理论上的不足(缺失)之处,学到突破老旧的禁锢,开辟新天地,推动新理论的创建、发展。这是我们在学习配合物的理论发展中所应得到的教益。因此,如何设计和合成结构新颖、并具备光降解催化性能的多金属氧酸盐化合物是目前晶体工程学家和配位化学家研究的热点之一。

发明内容

[0005] 本发明的一个目的是解决至少上述问题,并提供至少后面将说明的优点。

[0006] 本发明还有一个目的是提供一种基于刚性含氮配体的多酸杂化材料的制备方法,其以刚性含氮配体为4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)作为配体,制备方法简单,产率高,且两个化合物的批量样品均是单一纯相。

[0007] 本发明还有一个目的是提供一种基于刚性含氮配体的多酸杂化材料,包括化合物1(化学式为 $C_{10}Cu_2N_6O_{23}Si_{0.5}W_6Na_{0.25}$)及化合物2(化学式为 $C_5H_4Cu_{1.25}N_3O$),两者均具有光催化降解罗丹明B的效果。

[0008] 本发明还有一个目的是提供一种基于刚性含氮配体的多酸杂化材料作为光降解

催化剂降解罗丹明B的应用。

[0009] 为了实现根据本发明的这些目的和其它优点,提供了一种基于刚性含氮配体的多酸杂化材料的制备方法,将杂多酸、铜盐、刚性含氮配体和水组成的混合物经过调控pH后进行水热处理以后获得的杂化材料,其中,刚性含氮配体为4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)。

[0010] 优选的是,杂多酸为 SiW_{12} 、铜盐为 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,制备方法具体为:

[0011] 将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 SiW_{12} 、4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)和水加入聚四氟乙烯内衬的高压不锈钢反应釜中,调节pH至3.5,密封后将反应釜置于烘箱中,160°C反应3天,提纯即得,其中, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 SiW_{12} 、4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)、水的摩尔体积比为0.5mmol:0.1mmol:0.1mmol:10mL。

[0012] 优选的是,用 HNO_3 溶液和 NaOH 溶液调节pH。

[0013] 优选的是,杂多酸为 PMo_{12} 、铜盐为 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$,制备方法具体为:

[0014] 将 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 PMo_{12} 、4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)和水加入聚四氟乙烯内衬的高压不锈钢反应釜中,调节pH至4.5,密封后将反应釜置于烘箱中,160°C反应3天,提纯即得,其中, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 PMo_{12} 、4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)、水的摩尔体积比为1.2mmol:0.075mmol:0.2mmol:10mL。

[0015] 优选的是,用 HCl 溶液和 NaOH 溶液调节pH。

[0016] 一种基于刚性含氮配体的多酸杂化材料,其利用如权利要求书3所述的制备方法制备得到,其化学式为 $\text{C}_{10}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{23}\text{Si}_{0.5}\text{W}_6\text{Na}_{0.25}$,其中,晶系为单斜晶系;空间群为 $\text{P}2_1/\text{c}$;单胞参数为 $a=13.4567(5)\text{\AA}$ 、 $b=20.8687(7)\text{\AA}$ 、 $c=13.2231(4)\text{\AA}$ 、 $V=3586.8(2)\text{\AA}^3$ 、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=105.001(4)^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$ 、 $Z=4$ 。

[0017] 一种基于刚性含氮配体的多酸杂化材料,其利用如权利要求书5所述的制备方法制备得到,其化学式为 $\text{C}_5\text{H}_4\text{Cu}_{1.25}\text{N}_3\text{O}$,其中,晶系为四方晶系;空间群为 $\text{I}4_1/\text{amd}$;单胞参数为 $a=25.9860(4)\text{\AA}$ 、 $b=25.9860(4)\text{\AA}$ 、 $c=5.01190(10)\text{\AA}$ 、 $V=3384.40(12)\text{\AA}^3$ 、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$ 、 $Z=16$ 。

[0018] 一种基于刚性含氮配体的多酸杂化材料作为光降解催化剂降解罗丹明B的应用。

[0019] 本发明至少包括以下有益效果:

[0020] 制备方法简单,产率高,且两个化合物的批量样品均是单一纯相;

[0021] 以刚性含氮配体4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)配合杂多酸、铜盐制备的化合物1和化合物2均对罗丹明B催化降解能力强的有益效果。

[0022] 本发明的其它优点、目标和特征将部分通过下面的说明体现,部分还将通过对本发明的研究和实践而为本领域的技术人员所理解。

附图说明

[0023] 图1为本发明的所述化合物1的理论和实验X-射线粉末衍射的对比图;

[0024] 图2为本发明的所述化合物2的理论和实验X-射线粉末衍射的对比图;

[0025] 图3为本发明的所述化合物1中Cu的配位环境图;

[0026] 图4为本发明的所述化合物1的1-D链结构示意图;

- [0027] 图5为本发明的所述化合物1的2-D平面结构图；
[0028] 图6为本发明的所述化合物2中Cu的配位环境图；
[0029] 图7为本发明的所述化合物2的2-D层结构示意图；
[0030] 图8为本发明的所述化合物2的3-D孔状结构图；
[0031] 图9为本发明的所述化合物1的红外光谱图；
[0032] 图10为本发明的所述化合物2的红外光谱图；
[0033] 图11为本发明的所述化合物1的光降解谱图；
[0034] 图12为本发明的所述化合物2的光降解谱图。

具体实施方式

[0035] 下面结合实施例对本发明做进一步的详细说明,以令本领域技术人员参照说明书文字能够据以实施。

[0036] <实施例1>

[0037] 基于刚性含氮配体的多酸杂化材料,其为化合物1,化合物1的化学式为 $C_{10}Cu_2N_6O_{23}Si_{0.5}W_6Na_{0.25}$,其中,晶系为单斜晶系;空间群为 $P2_1/c$;单胞参数为 $a=13.4567(5)\text{\AA}$ 、 $b=20.8687(7)\text{\AA}$ 、 $c=13.2231(4)\text{\AA}$ 、 $V=3586.8(2)\text{\AA}^3$ 、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=105.001(4)^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$ 、 $Z=4$ 。

[0038] 化合物1的制备方法为:将 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.5mmol), SiW_{12} (0.1mmol), 4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑) (0.1mmol) 和水10mL加入聚四氟乙烯内衬的高压不锈钢反应釜中,用 HNO_3 溶液和NaOH溶液调节pH至3.5,密封后将反应釜置于烘箱中,160℃反应3天,清水洗涤,超声过滤,得深蓝色块状晶体,产率81.3%。

[0039] <实施例2>

[0040] 基于刚性含氮配体的多酸杂化材料,其为化合物2,化合物2的化学式为: $C_5H_4Cu_{1.25}N_3O$,其中,晶系为四方晶系;空间群为 $I4_1/amd$;单胞参数为 $a=25.9860(4)\text{\AA}$ 、 $b=25.9860(4)\text{\AA}$ 、 $c=5.01190(10)\text{\AA}$ 、 $V=3384.40(12)\text{\AA}^3$ 、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$ 、 $Z=16$ 。

[0041] 化合物2的制备方法具体为:

[0042] 将 $Cu(OAc)_2$ (1.2mmol), PMo_{12} (0.075mmol), 4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑) (0.2mmol) 和水10mL加入聚四氟乙烯内衬的高压不锈钢反应釜中,用HCl溶液和NaOH溶液调节pH至4.5,密封后将反应釜置于烘箱中,160℃反应3天,清水洗涤,超声过滤,得条状黄褐色晶体,产率80.6%。

[0043] 实验

[0044] 1、粉末X-射线衍射表征相纯度

[0045] 分别对实施例1制备的化合物1、实施例2制备的化合物2进行X-射线粉末表征,化合物1和化合物2的X-射线粉末衍射(PXRD)数据通过具有D/teX超级衍射仪和以Cu K α ($\lambda=1.54184\text{\AA}$)放射源的Ultima IV在30kV和20mA的条件下测得。

[0046] 对比发现:

[0047] 如图1-2所示,实验测得的化合物1和化合物2晶体的X-粉末衍射数据结果和与对应的理论衍射数据在主要的位置处均是相匹配的,故可说明两个化合物(化合物1和化合物

2) 的批量样品均是单一纯相。

[0048] 衍射峰强度的不同可能是由于在实验PXRD模式收集数据过程中,粉末择优取向的变化。

[0049] 2、晶体结构测定

[0050] 在室温下,通过显微镜观察实施例1制备的化合物1、实施例2制备的化合物2选取目标化合物晶体,在室温下分别进行X-射线衍射实验。晶体的X-射线衍射数据在Oxford Diffraction Gemini R Ultra衍射仪上收集,用经石墨单色器单色化的Cu K α 射线($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$),在296K温度下以 φ - ω 方式收集衍射数据,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,所有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,C-H原子的位置按理论模式计算从而确定,O-H原子首先根据差值Fourier找到,然后,其氢原子坐标及各向同性参数进行全矩阵最小二乘修正,并参与最终结构精修,具体如下表所示:

[0051] 表1化合物1和化合物2的晶体学数据和结构参数

Compounds	化合物 1	化合物 2
Empirical formula	C ₁₀ Cu ₂ N ₆ O ₂₃ Si _{0.5} W ₆ Na _{0.25}	C ₅ H ₄ Cu _{1.25} N ₃ O
Formula weight	1822.13	201.54
Temperature/K	293(2)	293(2)
Crystal system	monoclinic	tetragonal
Space group	P2 ₁ /c	I4 ₁ /amd
a/ \AA	13.4567(5)	25.9860(4)
b/ \AA	20.8687(7)	25.9860(4)
c/ \AA	13.2231(4)	5.01190(10)
α / $^\circ$	90	90
β / $^\circ$	105.001(4)	90
γ / $^\circ$	90	90
Volume/ \AA^3	3586.8(2)	3384.40(12)
Z	4	16

[0052]

[0053]

$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	3.374	1.582
μ/mm^{-1}	36.739	3.835
F(000)	3191.0	1588.0
Radiation	Cu K α ($\lambda = 1.54184$)	Cu K α ($\lambda=1.54184$)
2 Θ range for data collection/ $^\circ$	8.014 to 144.506	9.626 to 143.868
Reflections collected	13930	2782
Independent reflections	6885	868
Rint	0.0745	0.0268
Rsigma	0.0857	0.0201
Data/restraints/parameters	6885/846/448	868/0/53
Goodness-of-fit on F^2	1.430	3.601
R_1, wR_2 [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.1329, 0.3344	0.2336, 0.6231
R_1, wR_2 [all data]	0.1494, 0.3697	0.2372, 0.6335
Largest diff. peak/hole/ $e \text{ \AA}^{-3}$	14.31/-9.18	8.27/-2.00
^a $R_1 = \Sigma F_o - F_c /\Sigma F_o $, ^b $wR_2 = \Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]^{1/2}$.		

[0054] 表2化合物1主要的键长(\AA)

[0055]

W(1)-O(2)	1.72(3)	Si(1)-O(20)	1.65(5)
W(1)-O(3)	1.88(3)	Si(1)-O(19)	1.68(6)
W(1)-O(11)	1.86(3)	Si(1)-O(19)1	1.68(6)
W(1)-O(4)	1.90(3)	O(3)-W(6)1	1.93(3)
W(1)-O(5)	1.94(3)	O(4)-W(5)1	1.89(3)
W(1)-O(19)	2.33(6)	O(15)-W(2)1	1.98(3)
W(1)-O(22)1	2.39(5)	O(18)-W(3)1	1.90(3)
W(2)-O(6)	1.65(2)	O(19)-W(6)1	2.38(6)
W(2)-O(7)	1.84(3)	O(20)-W(4)1	2.31(5)
W(2)-O(11)	1.86(3)	O(20)-W(5)1	2.41(5)
W(2)-O(9)	1.89(3)	O(20)-W(2)1	2.44(5)
W(2)-O(15)1	1.98(3)	O(21)-O(22)1	1.65(8)

[0056]

W(2)-O(19)	2.38(5)	O(22)-O(21)1	1.65(8)
W(2)-O(20)1	2.44(5)	O(22)-W(3)1	2.37(5)
W(3)-O(16)	1.67(3)	O(22)-W(1)1	2.39(5)
W(3)-O(5)	1.82(3)	Cu(1)-O(1W)	1.881(19)
W(3)-O(14)	1.85(3)	Cu(1)-O(2W)	1.902(18)
W(3)-O(18)1	1.90(3)	Cu(1)-N(4)2	1.99(2)
W(3)-O(17)	1.90(3)	Cu(1)-N(1)	2.01(2)
W(3)-O(21)	2.30(6)	Cu(2)-O(1W)	1.96(2)
W(3)-O(22)1	2.37(5)	Cu(2)-O(2W)3	1.96(2)
W(4)-O(1)	1.70(3)	Cu(2)-N(2)	2.02(2)
W(4)-O(9)	1.85(3)	Cu(2)-N(5)4	2.026(19)
W(4)-O(10)	1.85(3)	O(2W)-Cu(2)5	1.96(2)
W(4)-O(17)	1.91(3)	N(1)-C(1)	1.27(3)
W(4)-O(12)	1.96(3)	N(1)-N(2)	1.37(3)
W(4)-O(20)1	2.31(5)	N(2)-C(2)	1.30(3)
W(5)-O(8)	1.69(3)	N(3)-C(2)	1.37(3)
W(5)-O(10)	1.85(3)	N(3)-C(3)	1.41(3)
W(5)-O(4)1	1.89(3)	N(3)-C(1)	1.42(3)
W(5)-O(7)	1.91(3)	N(4)-C(9)	1.33(3)
W(5)-O(18)	1.92(3)	N(4)-N(5)	1.38(3)
W(5)-O(20)1	2.41(6)	N(4)-Cu(1)6	1.99(2)
W(5)-O(22)	2.42(6)	N(5)-C(10)	1.30(3)
W(6)-O(13)	1.709(18)	N(5)-Cu(2)7	2.026(19)
W(6)-O(14)	1.85(3)	N(6)-C(9)	1.35(3)
W(6)-O(12)	1.91(3)	N(6)-C(10)	1.36(3)
W(6)-O(3)1	1.93(3)	N(6)-C(6)	1.45(3)
W(6)-O(15)	1.96(3)	C(3)-C(8)	1.39(3)
W(6)-O(19)1	2.38(6)	C(3)-C(4)	1.42(4)

[0057]	Si(1)-O(21)	1.52(6)	C(4)-C(5)	1.40(3)
	Si(1)-O(21)1	1.52(6)	C(5)-C(6)	1.36(3)
	Si(1)-O(22)1	1.62(6)	C(6)-C(7)	1.40(4)
	Si(1)-O(22)	1.62(6)	C(7)-C(8)	1.46(3)
	Si(1)-O(20)1	1.65(5)		
11-X,1-Y,2-Z; 2-1+X,+Y,+Z; 3+X,3/2-Y,-1/2+Z; 4-1+X,3/2-Y,-1/2+Z; 5+X,3/2-Y,1/2+Z; 61+X,+Y,+Z; 71+X,3/2-Y,1/2+Z				

[0058] 表3化合物2主要的键长(Å)

Compound 2				
[0059]	Cu(01)-O(003)	1.78(2)	N(004)-C(009)	1.38(3)
	Cu(01)-O(003)1	1.78(2)	N(004)-C(008)	1.37(2)
	Cu(01)-O(003)2	1.78(2)	N(004)-C(008)7	1.38(2)
	Cu(01)-O(003)3	1.78(2)	N(005)-C(008)	1.287(19)
	Cu(02)-N(005)4	1.950(11)	N(005)-N(005)7	1.38(2)
	Cu(02)-N(005)	1.950(11)	C(009)-C(00A)7	1.49(2)
	Cu(02)-O(003)5	2.237(12)	C(009)-C(00A)	1.49(2)
	Cu(02)-O(003)	2.237(12)	C(00A)-C(00A)8	1.36(4)
	O(003)-Cu(02)6	2.237(12)		
11/4+Y,3/4-X,13/4-Z; 23/4-Y,-1/4+X,13/4-Z; 31-X,1/2-Y,+Z; 41/4+Y,-1/4+X,9/4-Z; 53/4-Y,-1/4+X,9/4-Z; 61/4+Y,3/4-X,9/4-Z; 7+X,1/2-Y,+Z; 81/2-X,+Y,1/2-Z				

[0060] 表4化合物1主要的键角(°)

[0061]	O(2)-W(1)-O(3)	98.1(13)	O(15)-W(6)-O(19)1	69.0(15)
	O(2)-W(1)-O(11)	103.3(13)	O(21)-Si(1)-O(21)1	180.000(19)
	O(3)-W(1)-O(11)	88.6(12)	O(21)-Si(1)-O(22)1	63(3)
	O(2)-W(1)-O(4)	101.4(13)	O(21)1-Si(1)-O(22)1	117(3)
	O(3)-W(1)-O(4)	88.8(12)	O(21)-Si(1)-O(22)	117(3)
	O(11)-W(1)-O(4)	155.3(13)	O(21)1-Si(1)-O(22)	63(3)
	O(2)-W(1)-O(5)	103.8(12)	O(22)1-Si(1)-O(22)	180.0
	O(3)-W(1)-O(5)	158.0(13)	O(21)-Si(1)-O(20)1	71(3)
	O(11)-W(1)-O(5)	84.0(12)	O(21)1-Si(1)-O(20)1	109(3)
	O(4)-W(1)-O(5)	89.3(12)	O(22)1-Si(1)-O(20)1	107(3)

[0062]

O(2)-W(1)-O(19)	155.0(16)	O(22)-Si(1)-O(20)1	73(3)
O(3)-W(1)-O(19)	65.0(16)	O(21)-Si(1)-O(20)	109(3)
O(11)-W(1)-O(19)	60.2(16)	O(21)1-Si(1)-O(20)	71(3)
O(4)-W(1)-O(19)	96.6(16)	O(22)1-Si(1)-O(20)	73(3)
O(5)-W(1)-O(19)	93.4(16)	O(22)-Si(1)-O(20)	107(3)
O(2)-W(1)-O(22)1	158.5(16)	O(20)1-Si(1)-O(20)	179.998(18)
O(3)-W(1)-O(22)1	98.2(16)	O(21)-Si(1)-O(19)	105(3)
O(11)-W(1)-O(22)1	91.1(16)	O(21)1-Si(1)-O(19)	75(3)
O(4)-W(1)-O(22)1	64.9(16)	O(22)1-Si(1)-O(19)	69(3)
O(5)-W(1)-O(22)1	61.4(15)	O(22)-Si(1)-O(19)	111(3)
O(19)-W(1)-O(22)1	46(2)	O(20)1-Si(1)-O(19)	73(3)
O(6)-W(2)-O(7)	101.8(12)	O(20)-Si(1)-O(19)	107(3)
O(6)-W(2)-O(11)	105.4(12)	O(21)-Si(1)-O(19)1	75(3)
O(7)-W(2)-O(11)	152.8(13)	O(21)1-Si(1)-O(19)1	105(3)
O(6)-W(2)-O(9)	104.6(12)	O(22)1-Si(1)-O(19)1	111(3)
O(7)-W(2)-O(9)	87.9(13)	O(22)-Si(1)-O(19)1	69(3)
O(11)-W(2)-O(9)	84.9(13)	O(20)1-Si(1)-O(19)1	107(3)
O(6)-W(2)-O(15)1	94.2(12)	O(20)-Si(1)-O(19)1	73(3)
O(7)-W(2)-O(15)1	91.0(12)	O(19)-Si(1)-O(19)1	179.998(17)
O(11)-W(2)-O(15)1	87.5(12)	W(1)-O(3)-W(6)1	135.1(17)
O(9)-W(2)-O(15)1	161.1(12)	W(5)1-O(4)-W(1)	136.3(16)
O(6)-W(2)-O(19)	156.5(16)	W(3)-O(5)-W(1)	138.8(16)
O(7)-W(2)-O(19)	94.9(17)	W(2)-O(7)-W(5)	141.9(18)
O(11)-W(2)-O(19)	59.4(16)	W(4)-O(9)-W(2)	142.7(16)
O(9)-W(2)-O(19)	92.4(16)	W(5)-O(10)-W(4)	145.4(18)
O(15)1-W(2)-O(19)	68.8(16)	W(2)-O(11)-W(1)	142.7(16)
O(6)-W(2)-O(20)1	154.7(14)	W(6)-O(12)-W(4)	132.5(17)
O(7)-W(2)-O(20)1	62.0(16)	W(6)-O(14)-W(3)	144.3(17)
O(11)-W(2)-O(20)1	92.2(16)	W(6)-O(15)-W(2)1	126.6(15)
O(9)-W(2)-O(20)1	58.3(15)	W(3)-O(17)-W(4)	135.5(16)
O(15)1-W(2)-O(20)1	104.8(14)	W(3)1-O(18)-W(5)	134.3(16)
O(19)-W(2)-O(20)1	48.8(18)	Si(1)-O(19)-W(1)	122(3)
O(16)-W(3)-O(5)	101.9(14)	Si(1)-O(19)-W(2)	120(3)
O(16)-W(3)-O(14)	105.2(14)	W(1)-O(19)-W(2)	97(2)
O(5)-W(3)-O(14)	152.8(13)	Si(1)-O(19)-W(6)1	120(3)
O(16)-W(3)-O(18)1	97.5(13)	W(1)-O(19)-W(6)1	96(2)
O(5)-W(3)-O(18)1	90.1(12)	W(2)-O(19)-W(6)1	95(2)
O(14)-W(3)-O(18)1	84.6(12)	Si(1)-O(20)-W(4)1	126(3)
O(16)-W(3)-O(17)	100.1(13)	Si(1)-O(20)-W(5)1	119(3)
O(5)-W(3)-O(17)	88.4(13)	W(4)1-O(20)-W(5)1	96.9(18)
O(14)-W(3)-O(17)	88.8(12)	Si(1)-O(20)-W(2)1	118(2)
O(18)1-W(3)-O(17)	162.2(13)	W(4)1-O(20)-W(2)1	96.4(18)

	O(16)-W(3)-O(21)	162.0(17)	W(5)1-O(20)-W(2)1	93.9(19)
	O(5)-W(3)-O(21)	91.7(17)	Si(1)-O(21)-O(22)1	61(3)
	O(14)-W(3)-O(21)	62.3(17)	Si(1)-O(21)-W(3)	133(3)
	O(18)1-W(3)-O(21)	94.1(16)	O(22)1-O(21)-W(3)	72(3)
	O(17)-W(3)-O(21)	68.2(16)	Si(1)-O(22)-O(21)1	55(3)
	O(16)-W(3)-O(22)1	156.5(17)	Si(1)-O(22)-W(3)1	122(3)
	O(5)-W(3)-O(22)1	63.2(16)	O(21)1-O(22)-W(3)1	67(3)
	O(14)-W(3)-O(22)1	90.5(16)	Si(1)-O(22)-W(1)1	122(3)
	O(18)1-W(3)-O(22)1	66.2(16)	O(21)1-O(22)-W(1)1	133(3)
	O(17)-W(3)-O(22)1	97.5(17)	W(3)1-O(22)-W(1)1	95.7(19)
	O(21)-W(3)-O(22)1	41.4(19)	Si(1)-O(22)-W(5)	120(3)
	O(1)-W(4)-O(9)	105.5(13)	O(21)1-O(22)-W(5)	129(3)
	O(1)-W(4)-O(10)	107.4(13)	W(3)1-O(22)-W(5)	95(2)
	O(9)-W(4)-O(10)	87.6(13)	W(1)1-O(22)-W(5)	94(2)
	O(1)-W(4)-O(17)	97.5(13)	O(1W)-Cu(1)-O(2W)	168.0(12)
	O(9)-W(4)-O(17)	86.4(14)	O(1W)-Cu(1)-N(4)2	92.2(9)
	O(10)-W(4)-O(17)	155.0(12)	O(2W)-Cu(1)-N(4)2	88.5(9)
	O(1)-W(4)-O(12)	97.9(13)	O(1W)-Cu(1)-N(1)	90.5(9)
	O(9)-W(4)-O(12)	156.5(12)	O(2W)-Cu(1)-N(1)	91.5(8)
[0063]	O(10)-W(4)-O(12)	87.6(13)	N(4)2-Cu(1)-N(1)	166.7(12)
	O(17)-W(4)-O(12)	88.3(13)	O(1W)-Cu(2)-O(2W)3	176.8(9)
	O(1)-W(4)-O(20)1	160.0(17)	O(1W)-Cu(2)-N(2)	88.1(9)
	O(9)-W(4)-O(20)1	61.4(16)	O(2W)3-Cu(2)-N(2)	90.6(9)
	O(10)-W(4)-O(20)1	59.5(16)	O(1W)-Cu(2)-N(5)4	93.0(9)
	O(17)-W(4)-O(20)1	96.6(16)	O(2W)3-Cu(2)-N(5)4	88.5(9)
	O(12)-W(4)-O(20)1	96.6(16)	N(2)-Cu(2)-N(5)4	173.8(11)
	O(8)-W(5)-O(10)	103.0(13)	Cu(1)-O(1W)-Cu(2)	122.0(11)
	O(8)-W(5)-O(4)1	101.0(13)	Cu(1)-O(2W)-Cu(2)5	119.3(10)
	O(10)-W(5)-O(4)1	86.3(12)	C(1)-N(1)-N(2)	111(2)
	O(8)-W(5)-O(7)	102.8(13)	C(1)-N(1)-Cu(1)	130.1(19)
	O(10)-W(5)-O(7)	86.1(13)	N(2)-N(1)-Cu(1)	118.5(15)
	O(4)1-W(5)-O(7)	156.1(13)	C(2)-N(2)-N(1)	107(2)
	O(8)-W(5)-O(18)	101.3(13)	C(2)-N(2)-Cu(2)	131.9(18)
	O(10)-W(5)-O(18)	155.7(13)	N(1)-N(2)-Cu(2)	120.7(17)
	O(4)1-W(5)-O(18)	89.4(11)	C(2)-N(3)-C(3)	129(2)
	O(7)-W(5)-O(18)	88.2(12)	C(2)-N(3)-C(1)	105.1(19)
	O(8)-W(5)-O(20)1	154.0(14)	C(3)-N(3)-C(1)	125(2)
	O(10)-W(5)-O(20)1	57.4(16)	C(9)-N(4)-N(5)	106(2)
	X,1-Y,2-Z; 2-1+X,+Y,+Z; 3+X,3/2-Y,-1/2+Z; 4-1+X,3/2-Y,-1/2+Z; 5+X,3/2-Y,1/2+Z; 6 1+X,+Y,+Z; 71+X,3/2-Y,1/2+Z			

[0064] 表5化合物2主要的键角 (o)

[0065]	O(003)-Cu(01)-O(003)1	110.3(5)	Cu(01)-O(003)-Cu(02)	118.1(6)
--------	-----------------------	----------	----------------------	----------

	O(003)-Cu(01)-O(003)2	110.3(5)	Cu(02)6-O(003)-Cu(02)	97.5(7)
	O(003)1-Cu(01)-O(003)2	107.8(11)	C(009)-N(004)-C(008)	128.1(9)
	O(003)-Cu(01)-O(003)3	107.8(11)	C(009)-N(004)-C(008)7	128.1(9)
	O(003)1-Cu(01)-O(003)3	110.3(5)	C(008)-N(004)-C(008)7	103.7(19)
	O(003)2-Cu(01)-O(003)3	110.3(5)	C(008)-N(005)-N(005)7	107.7(9)
	N(005)4-Cu(02)-N(005)	162.9(8)	C(008)-N(005)-Cu(02)	129.8(11)
[0066]	N(005)4-Cu(02)-O(003)5	90.3(6)	N(005)7-N(005)-Cu(02)	120.6(4)
	N(005)-Cu(02)-O(003)5	100.1(6)	N(005)-C(008)-N(004)	110.4(14)
	N(005)4-Cu(02)-O(003)	100.1(6)	N(004)-C(009)-C(00A)7	119.3(14)
	N(005)-Cu(02)-O(003)	90.3(6)	N(004)-C(009)-C(00A)	119.3(14)
	O(003)5-Cu(02)-O(003)	105.1(9)	C(00A)7-C(009)-C(00A)	121(3)
	Cu(01)-O(003)-Cu(02)6	118.1(6)	C(00A)8-C(00A)-C(009)	119.3(15)
	11/4+Y,3/4-X,13/4-Z; 23/4-Y,-1/4+X,13/4-Z; 31-X,1/2-Y,+Z; 41/4+Y,-1/4+X,9/4-Z; 53/4-Y,-1/4+X,9/4-Z; 61/4+Y,3/4-X,9/4-Z; 7+X,1/2-Y,+Z; 81/2-X,+Y,1/2-Z			

[0067] 化合物1晶体结构分析:

[0068] 由表1和表2结合的单晶X-射线衍射分析可知,化合物1中包含了两个Cu(1)离子和两个Cu(2)离子,Cu(1)离子和Cu(2)离子通过结晶水中的同一个O原子进行连接配位,且分别与两个4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)配体上两端的N原子进行配位,使得Cu(1)离子和Cu(2)离子分别进行四配位,共含六个结晶水分子,结晶在四方空间晶系 $P2_1/c$ 。

[0069] 通过键价计算表明,所有的Cu离子都是+II氧化态,Si原子都是+IV氧化态,W原子都是+VI氧化态,Cu-O键和Cu-N键的键长范围分别在1.881(9)-1.96(2) Å和1.99(2)-2.026(19) Å。

[0070] 相邻的Cu(1)离子和Cu(2)离子与结晶水中的O原子交错连接,与配体分别进行四配位,形成一维链状结构,在此基础上化合物1继续通过Cu-O及配体4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)向水平面不断延伸进行生长,长成如下图所示的二维平面结构,具体如图3-5。

[0071] 化合物2晶体结构分析:

[0072] 单晶X-射线衍射分析表明化合物2中包含了4个Cu(2)离子和一个Cu(1)离子,4个4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)配体,结晶在单斜晶系 $I4_1/amd$ 。

[0073] 键价计算表明,所有的Cu离子都是+II氧化态。在化合物2中,Cu(1)离子分别与结晶水中的四个O原子进行四配位,Cu(2)离子分别与两个4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)配体上的一个氮原子和与Cu(1)离子配位的两个O原子进行四配位,形成了如图所示结构。

[0074] 相邻的Cu(2)离子通过同样的配位方式与配体和结晶水中的O原子进行四配位,形成一维结构。Cu(1)离子分别和四个结晶水中的O原子进行四配位链接,逐渐纵向形成二维层状结构,通过Cu(1)离子的链接继续朝着纵向生长成三维孔状结构,具体如图6-8所示。

[0075] 为了使结构图(图3-8)更加清晰,图中所有结构中的氢原子已被省略。

[0076] 3、红外光谱分析

[0077] 实施例1制备的化合物1、实施例2制备的化合物2的红外光谱图分别如图9-10

所示。测定红外时,均用KBr与化合物以100:1的比例混合后压片通过Varian 640型号FT-IR光谱仪测得。通过光谱图可以分析得出:

[0078] 化合物1中:

[0079] 3420 cm^{-1} 处的特征峰是羟基中的O-H伸缩振动;

[0080] 3130 cm^{-1} 处的特征峰是羧酸中的O-H伸缩振动

[0081] 1640 cm^{-1} 处的峰是4'-(1,4-苯基)双(4H-1,2,4-三氮唑)配体中 $\nu_{\text{as}}(\text{C-N})$ 的特征吸收峰;

[0082] 1150 cm^{-1} 、1260 cm^{-1} 是苯环上 $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ 的伸缩振动特征吸收峰;

[0083] 922~1550 cm^{-1} 处的特征峰为C-N,C=C的伸缩振动。

[0084] 化合物2中:

[0085] 3449 cm^{-1} 处的特征峰是羟基中的O-H伸缩振动;

[0086] 3110 cm^{-1} 处的特征峰是羧酸中的O-H伸缩振动

[0087] 1570 cm^{-1} 和1540 cm^{-1} 处的峰一般为 $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2)$ 的特征吸收峰;

[0088] 1100 cm^{-1} 处的峰是苯环上 $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ 的伸缩振动特征吸收峰;

[0089] 630 cm^{-1} ,690 cm^{-1} 和848 cm^{-1} 处的特征峰可以归属为 $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-Ot})$ 、 $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O-Mo})$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$ 的特征吸收峰。

[0090] 4、光降解性能分析

[0091] 图11为实施例1制备的化合物1对罗丹明B的光催化降解紫外吸收光谱图,从图中可以明显看出化合物1对罗丹明B都有催化降解作用,即在化合物1的存在下,罗丹明B溶液的吸收峰都是随着时间的增加而减弱,且光照时间越长,催化效率越高。罗丹明B溶液在2.5小时光照后的降解率达到8.26%;

[0092] 图12为实施例2制备的化合物2对罗丹明B的光催化降解紫外吸收光谱图,从图中可以明显看出化合物2对罗丹明B都有催化降解作用,即在化合物2的存在下,罗丹明B溶液的吸收峰都是随着时间的增加而减弱,且光照时间越长,催化效率越高。罗丹明B溶液在2.5小时光照后的降解率达到4.41%。

[0093] 尽管本发明的实施方案已公开如上,但其并不仅仅限于说明书和实施方式中所列运用,它完全可以被适用于各种适合本发明的领域,对于熟悉本领域的人员而言,可容易地实现另外的修改,因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下,本发明并不限于特定的细节和这里示出与描述的图例。

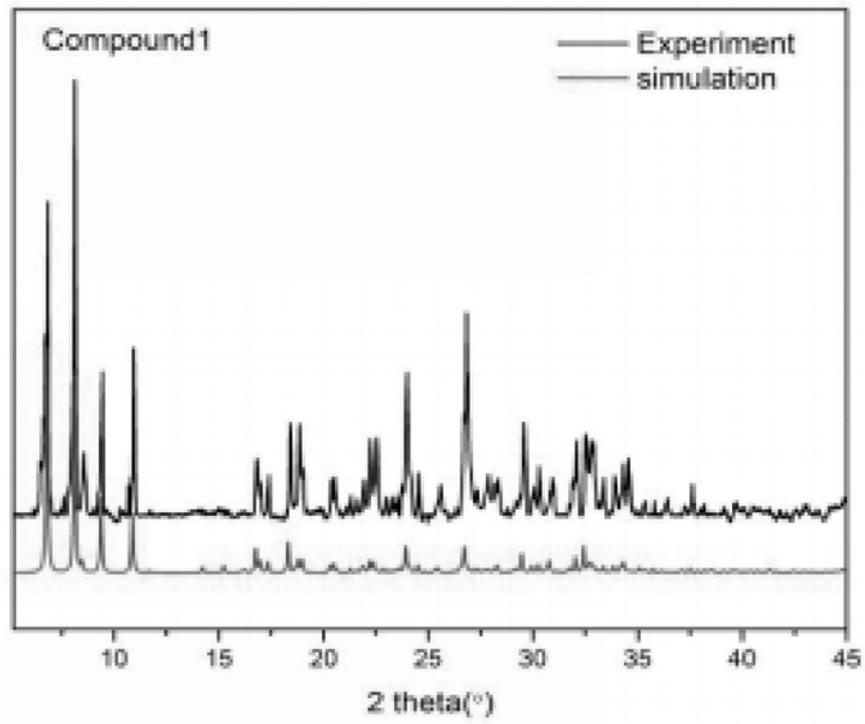


图1

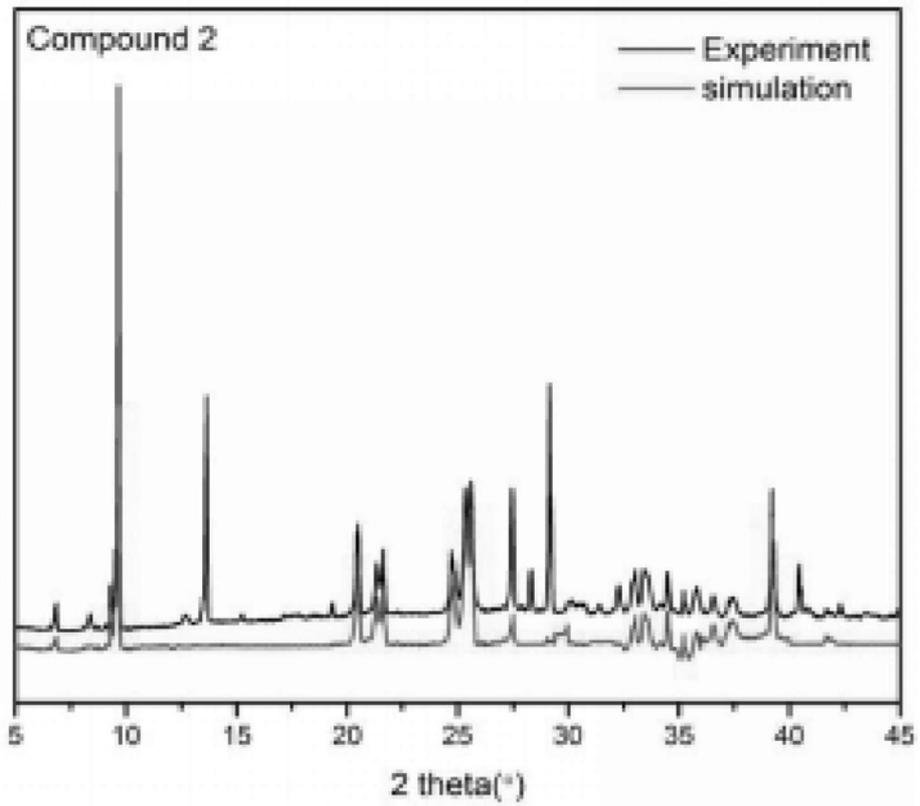


图2

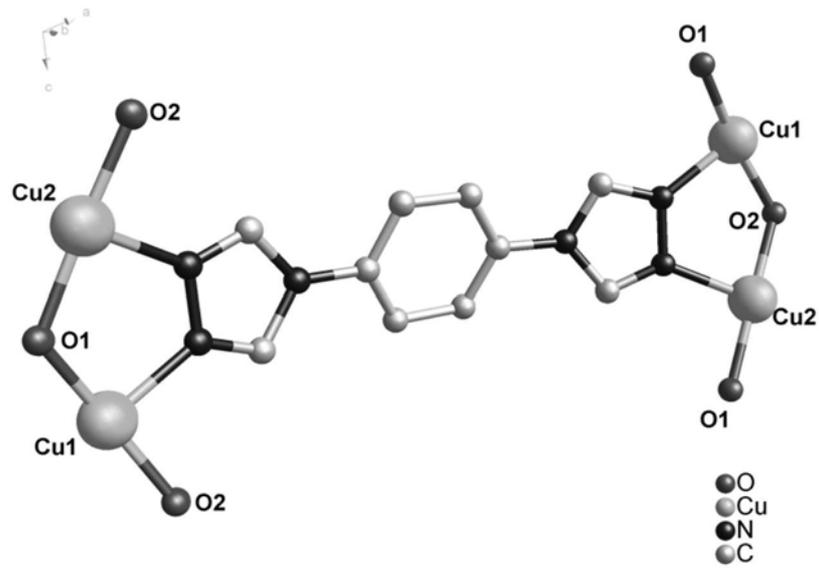


图3

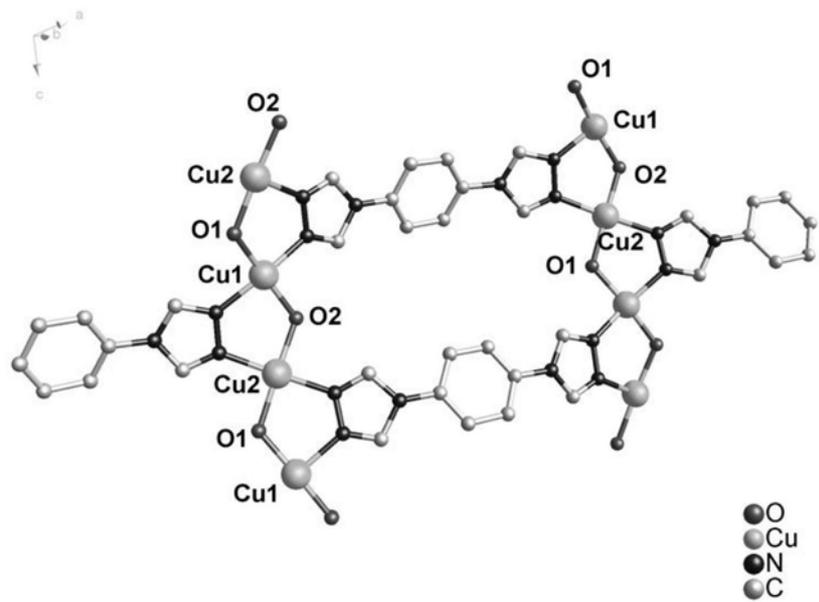


图4

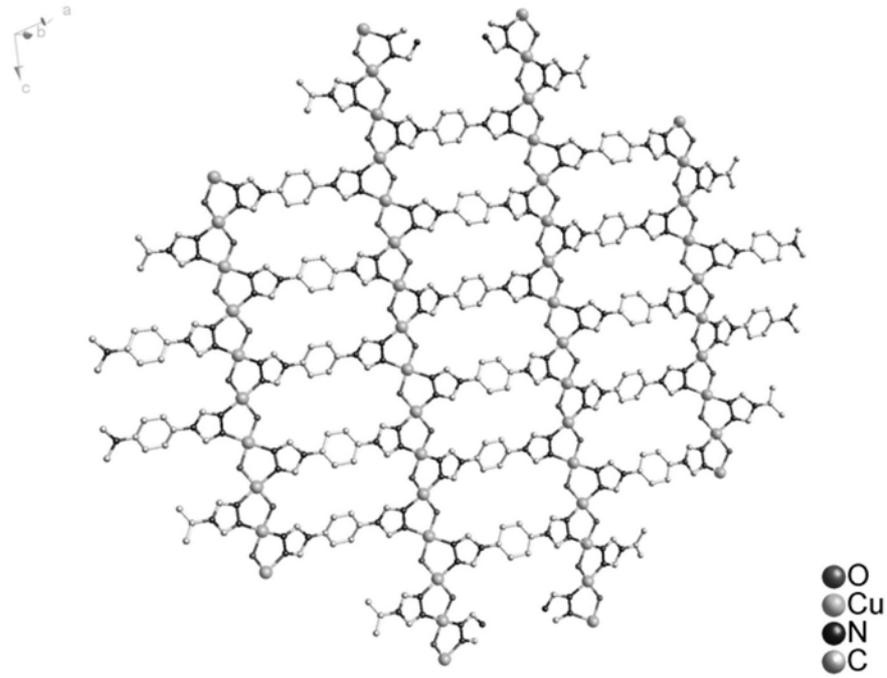


图5

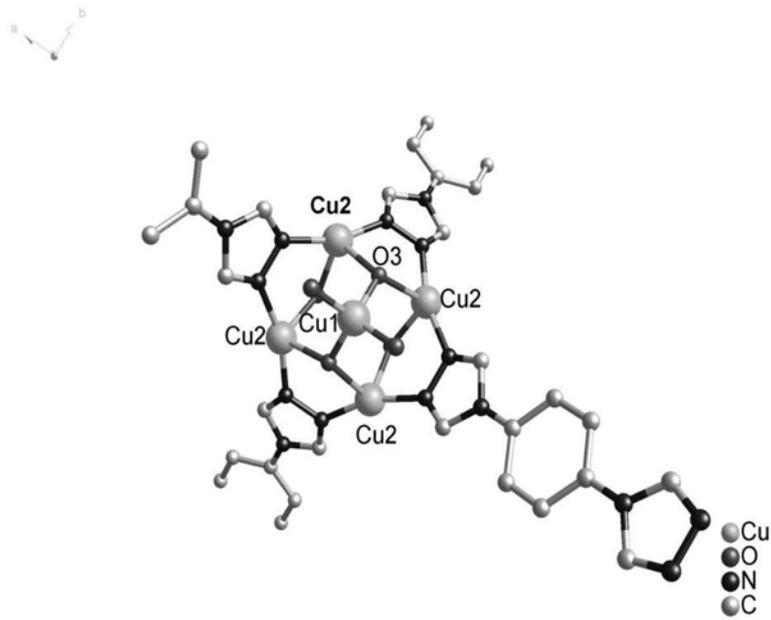


图6

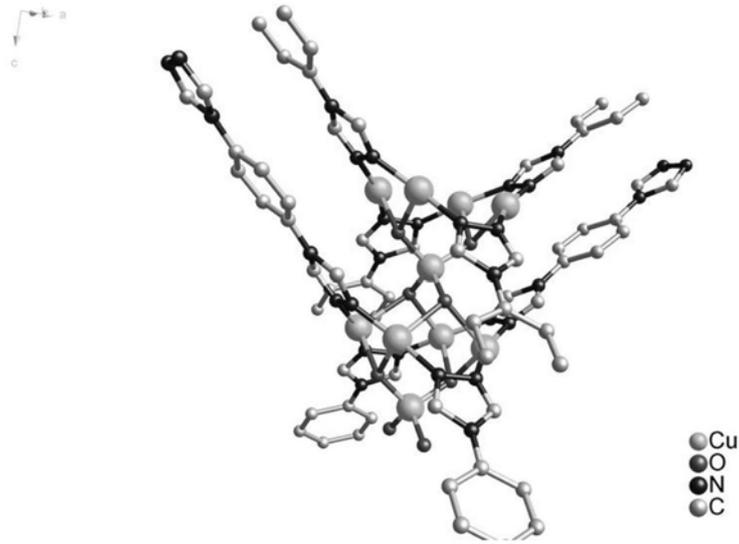


图7

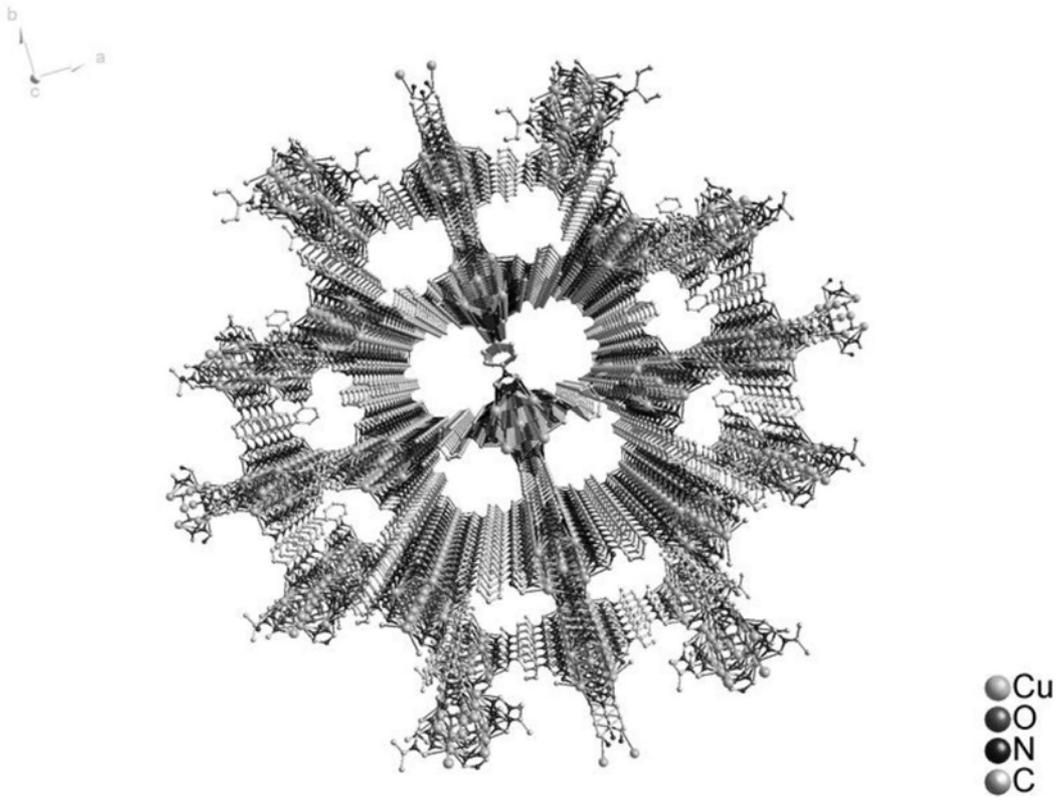


图8

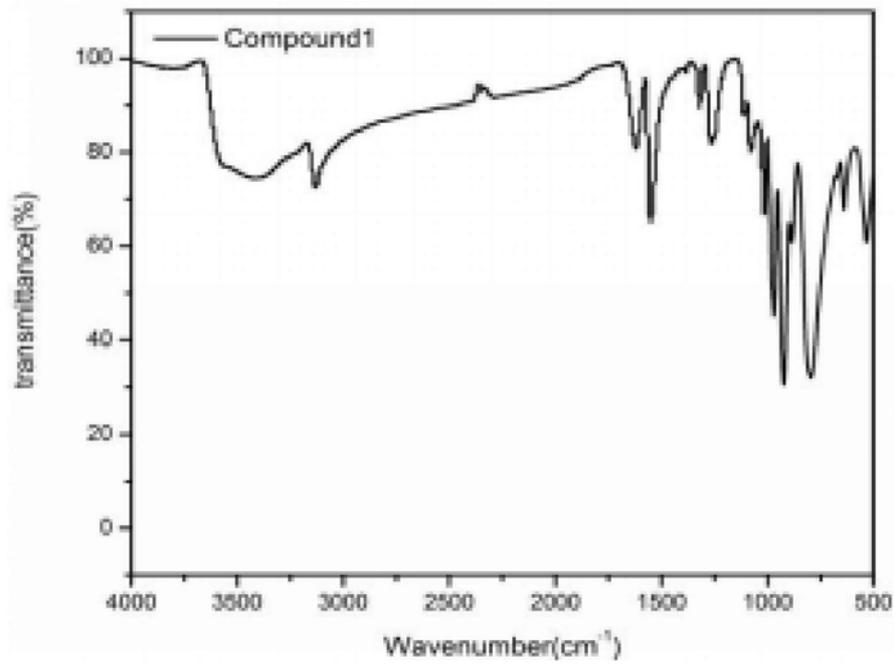


图9

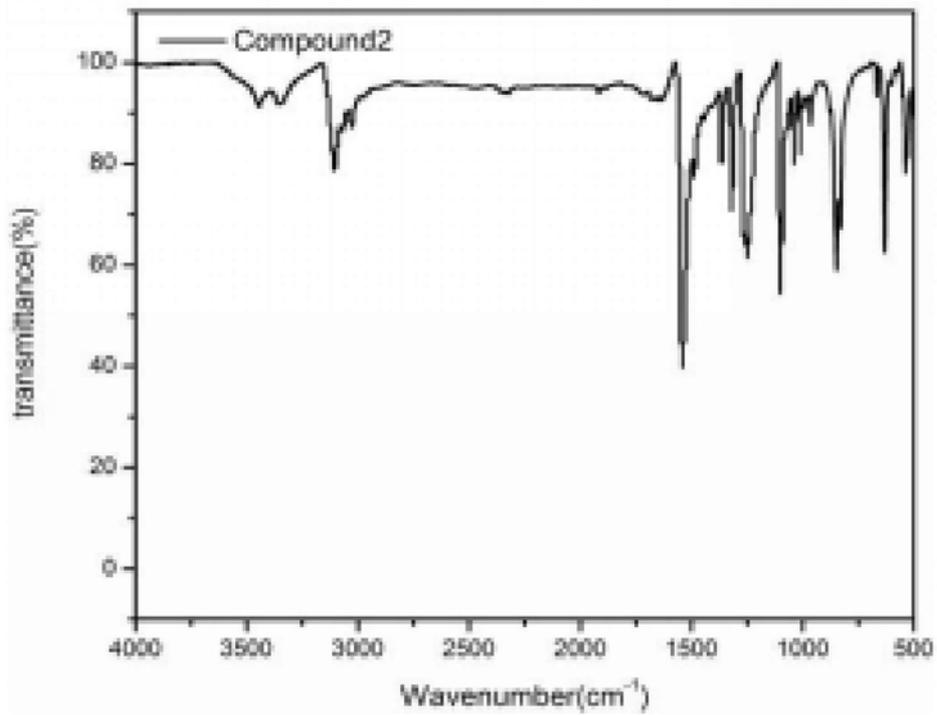


图10

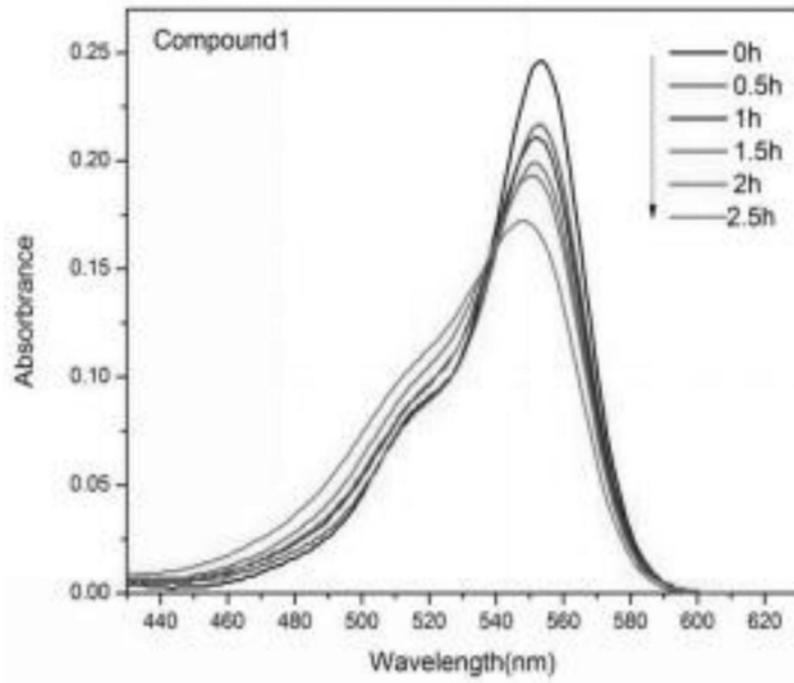


图11

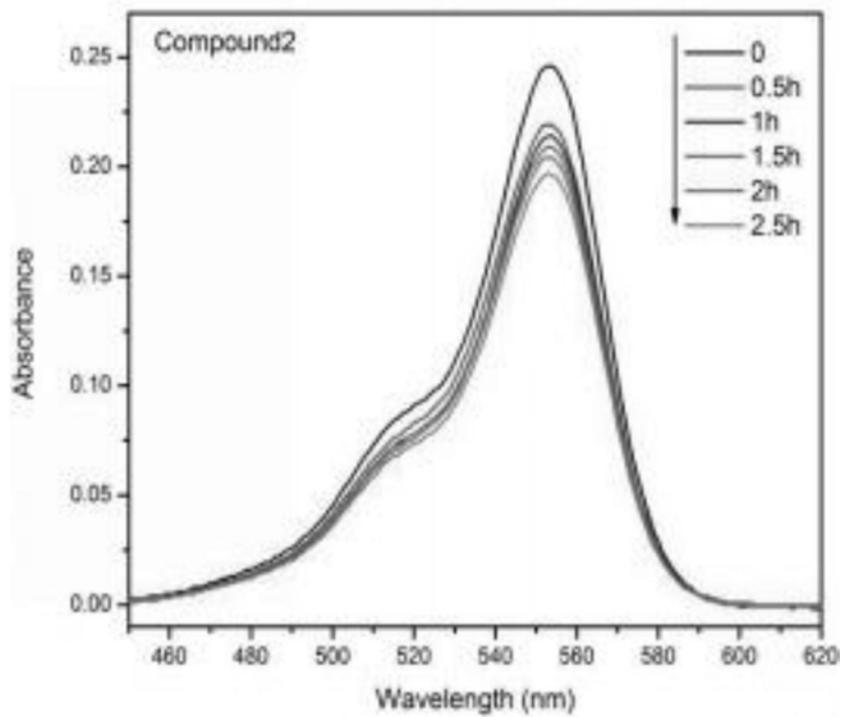


图12