

硅钨酸晶体合成和谱学研究及与罗丹明 B 复合反应探索

孙瑞卿, 石林, 陈义平*, 孙燕琼

福州大学化学学院, 福建 福州 350116

摘要 通过水热法合成新型硅钨酸化合物 $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_n\{[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{SiW}_{12}\text{O}_{39.5}]\}_n(\text{OH})_n \cdot n(\text{en})$ 。化合物属于三斜晶系, P空间群, 呈一维双链结构, 配体与簇阴离子间的氢键构成二维层状结构, 层与层之间通过游离的乙二胺(en)分子、羟基与簇阴离子间的强氢键作用连结成三维超分子。利用X射线粉末衍射、红外光谱、磁微扰及热微扰下的二维红外光谱、固体紫外可见漫反射光谱和热重分析等方法对化合物进行研究。X射线粉末衍射(XRD)显示, 化合物测试谱图和单晶结构数据模拟谱图主要峰位重合, 峰形基本一致, 表明合成的化合物较纯。红外光谱(FIR)显示, 在 $1\ 100\sim 700\ \text{cm}^{-1}$, 出现了饱和 Keggin 结构 4 个特征振动吸收峰, $3\ 600\sim 3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 处 $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{H})$ 吸收峰由于形成氢键峰出现了宽化; $5\sim 50\text{mT}$ 磁场变化下的 2D-IR COS 显示, $890, 800$ 和 $780\ \text{cm}^{-1}$ 处较强的磁响应峰分别为 $\nu_{\text{c}}(\text{W}=\text{O}_\text{d})$, $\nu(\text{W}-\text{O}_\text{b}-\text{W})$ 和 $\nu(\text{W}-\text{O}_\text{c}-\text{W})$, 这是由于磁性粒子 Cu 与簇阴离子上的端氧配位导致钨氧骨架伸缩振动时偶极矩随磁场发生变化; $50\sim 120\ ^\circ\text{C}$ 热微扰 2D-IR COS 显示, $920\ \text{cm}^{-1}$ 处出现很强的 $\nu_{\text{as}}(\text{W}=\text{O}_\text{d})$ 响应峰, $762\ \text{cm}^{-1}$ 处的 $\nu(\text{W}-\text{O}_\text{b}-\text{W})$ 和 $748\ \text{cm}^{-1}$ 处的 $\nu(\text{W}-\text{O}_\text{c}-\text{W})$ 响应峰相对较弱, 验证了结构分析中簇笼上端氧形成的氢键比桥氧的氢键多, 强氢键作用导致整个簇阴离子骨架对热响应敏感; 固体紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)光谱表明, 化合物分别在 309 和 558 nm 处出现了 O \rightarrow W 的 LMCT 跃迁和 Cu²⁺ 的 d \rightarrow d 跃迁。热重分析(TGA)显示, 失重过程分为 3 个阶段, 第 1 阶段主要失去游离的乙二胺分子和羟基, 第 2 阶段失去配位乙二胺和配位水, 第 3 阶段 540 $^\circ\text{C}$ 后, 钨氧簇骨架开始坍塌。探讨不同 pH 条件下化合物与染料罗丹明 B(RhB)的复合反应情况, 实验表明强酸性条件有利于复合反应, 生成紫色复合物沉淀, 在 pH 1 时绘制 RhB 的标准浓度曲线, 并利用紫外吸收光谱检测复合反应后试液中残余的 RhB 的吸光度, 通过进一步计算得出 RhB 与化合物复合反应的最佳配比为 4 : 1, 为去除工业废水中难以降解的有机污染物 RhB 提供了新的途径, 显示了化合物的潜在应用前景。

关键词 硅钨酸; Keggin 结构; 二维红外光谱; 复合物

中图分类号: O644.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)08-2455-07

引言

杂多化合物的种类丰富^[1-4], 在催化、磁性、电化学、光学、生物活性等方面表现出良好的性质^[5-10], 应用前景广阔。在对该类化合物^[11-14]结构及光谱研究的基础上, 通过合成新型的硅钨酸化合物 $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_n\{[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{SiW}_{12}\text{O}_{39.5}]\}_n(\text{OH})_n \cdot n(\text{en})$, 分析其结构特征, 利用 X 射线粉末衍射、红外光谱、磁微扰及热微扰下的二维红外光谱和固体紫外可见漫反射光谱等方法, 深入研究化合物的谱学性质与结构的关系, 丰富了光谱学的应用; 并利用紫外-可见吸收光

谱, 探索在不同条件下化合物与有机染料罗丹明 B 的复合反应^[13-14], 为去除工业有机污染物 RhB 提供新的途径。

1 实验部分

1.1 化合物的合成

移取 $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (2 mL, $0.05\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1 mL, $0.2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 到小烧杯中, 加入 7 mL 去离子水, 搅拌约 10 min 后, 加入 0.05 mL 有机配体乙二胺, 搅拌至均匀, 并调节 pH 约 6.60, 继续搅拌 1 h, 将溶液转移到 25 mL 的不锈钢水热反应釜(聚四氟乙烯内衬)中, $170\ ^\circ\text{C}$

收稿日期: 2020-08-12, 修订日期: 2020-12-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(21971040)资助

作者简介: 孙瑞卿, 1967 年生, 福州大学化学学院正高级实验师

e-mail: 1031598981@qq.com

* 通讯作者 e-mail: ypchen@fzu.edu.cn

恒温反应 5 d。反应后常温静置 24 h, 得到深蓝色晶体, 呈长方形。

1.2 化合物结构测试和谱学表征

用 Rigaku Saturn 724 CCD 衍射仪对化合物进行 X 射线单晶衍射测定, 用 Rigaku UltimaIV X-Ray Diffractometer 粉末衍射仪对化合物进行 X 射线粉末衍射测定。用 Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪在 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围扫描 32 次测定化合物的红外光谱, 此外, 在热微扰和磁微扰下分别测试动态红外相关光谱。热微扰红外相关光谱测试采用可编程温度控制器, 在 $50\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内每 20 min 升温 $10\text{ }^\circ\text{C}$; 在 $0\sim 50\text{ mT}$ 磁性范围内, 每 5 mT 测定磁微扰下的红外动态光谱。用 Perkin-Elmer Lambda 900 紫外-可见近红外光谱仪在 $200\sim 800\text{ nm}$ 范围内测试紫外-可见漫反射光谱。在氩气条件下, $25\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 用 Mettler Tpled TGA/SDTA 815e 分析仪进行热重分析。

1.3 化合物与罗丹明 B 复合反应实验

在室温下, 配制 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RhB 母液。实验分成二组, 每组用罗丹明 B(RhB) 母液配成浓度为 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 不同 pH 值(pH 值为 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) 的溶液 9 份。其中第 1 组为对照组, 不添加化合物; 第 2 组为实验组, 分别加入 20 mg 过量化合物。避光搅拌 1 h 后, 离心过滤, 取清液用 UV-Vis 分光光度计进行检测。

用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RhB 母液, 配成 pH 1 的 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB 溶液, 再分别稀释成不同浓度的 16 份溶液, 用 UV-Vis 分光光度计在 $400\sim 800\text{ nm}$ 扫描, 并读取 $\lambda_{\text{max}} = 553\text{ nm}$ 的吸光度 A 值, 作相应的 $A\sim C_{\text{RhB}}$ 标准浓度曲线。

用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RhB 母液, 配成 10 mL pH 1 的 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ RhB 溶液 10 份, 按 RhB 和化合物配比 $X = n_{\text{RhB}}/n_{\text{化合物}}$, 分别称取 10 份相应量的化合物晶体粉末加入到溶液中, 避光搅拌 1 h, 取清液 0.4 mL 并稀释 100 倍后, 用 UV-Vis 分光光度计测溶液中残余 RhB 的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 化合物的 X 射线单晶衍射测定和结构特征

利用 X 射线单晶衍射数据进行结构解析, 得到化合物 $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_n\{[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{SiW}_{12}\text{O}_{39.5}]\}_n(\text{OH})_n\cdot n(\text{en})$, 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。不对称单元由 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{39.5}]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, en, OH 各 1 个组成, 见图 1。O30 占有率为 0.5, 其他原子都处于一般等效点上, W 原子为六配位, Si 原子为四配位。

化合物为一维双链结构, 两个簇阴离子之间通过共用 O30 连接形成一个二聚体, 二聚体之间通过 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 与端氧 O_d 配位 $[\text{O}_d28\text{-Cu1}(2.583\text{ \AA}), \text{O}_d32\text{-Cu1}(2.482\text{ \AA})]$ 连成一维双链结构, 链与链之间还通过游离乙二胺中的 N 与相邻双链簇阴离子上的 $\text{O}[\text{N}10\cdots\text{O}_b31(2.70\text{ \AA}), \text{N}9\cdots\text{O}_b15(2.97\text{ \AA})]$ 形成氢键, 进一步加强了双链; $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 中的 N 与相邻双链 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{39.5}]^{3-}$ 的 $\text{O}[\text{N}7\cdots\text{O}_d1(2.97\text{ \AA}), \text{N}8\cdots\text{O}_d23(2.97\text{ \AA})]$ 形成氢键而构成二维层状结

构, 见图 2(a, b)。此外, 层间通过 en 分子、OH 与 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{39.5}]^{3-}$ 间形成氢键, 进而构成三维超分子结构 $[\text{N}1\cdots\text{O}_d10(2.89\text{ \AA}), \text{N}3\cdots\text{O}5(2.99\text{ \AA}), \text{N}9\cdots\text{O}w1(2.83\text{ \AA}), \text{N}9\cdots\text{O}_d6(2.73\text{ \AA}), \text{N}10\cdots\text{O}_d10(2.92\text{ \AA}), \text{O}w1\cdots\text{O}_d16(2.88\text{ \AA}), \text{O}w2\cdots\text{O}_d6(2.77\text{ \AA})]$ 。可以看出, 簇阴离子上端氧形成的强氢键多于桥氧。

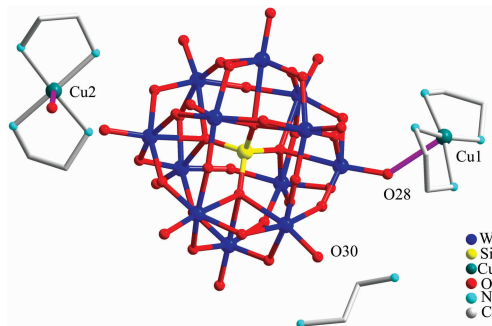


图 1 化合物不对称单元(省略水分子)

Fig. 1 The asymmetric unit(water molecules were omitted)

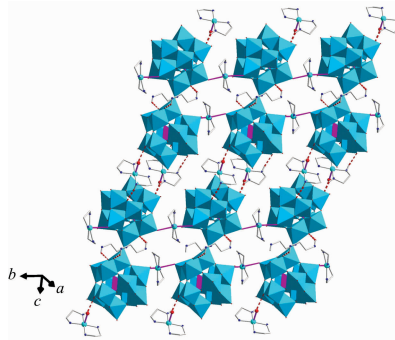


图 2 化合物在 bc 面结构

Fig. 2 The structure on bc plane

2.2 化合物的 X 射线粉末衍射(XRD)

在室温下测试的 XRD 谱图(图 3 下部)和单晶结构数据模拟的 XRD 谱图(图 3 上部)相比, 除了强度略有不同, 二者主要峰位重合, 峰形基本一致, 表明所合成的晶体较纯, 可用于其他性质的表征。

2.3 化合物的红外光谱和二维红外相关光谱

化合物的簇阴离子为饱和的 Keggin 型, 其中氧原子依配位方式不同分为四类, 相应地在 $1\ 100\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现 4 个特征振动吸收峰: 与中心原子 Si 配位的为 O_s , 连接两个三金属簇 W_3O_{13} 的桥氧为 O_b , 单个三金属簇的顶角氧为 O_c , 只与一个 W 配位的端氧为 O_d 。 $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}_s)$ 振动吸收峰在 $1\ 039\text{ cm}^{-1}$ 附近, 而 $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$, $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$, $\nu_{\text{as}}(\text{W}=\text{O}_d)$ 的峰位分别在 $890\sim 820$, $800\sim 750$ 和 $960\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内。由于化合物中含有配位水及 OH, 故在 $3\ 600\sim 3\ 300$ 和 $1\ 600\sim 1\ 630\text{ cm}^{-1}$ 附近出现 $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{H})$ 和 $\delta(\text{O}-\text{H})$ 吸收峰, H_2O 与簇阴离子之间形成氢键导致 $3\ 600\sim 3\ 300\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰宽化, 见图 4(a, b), 红外峰归属见表 1。

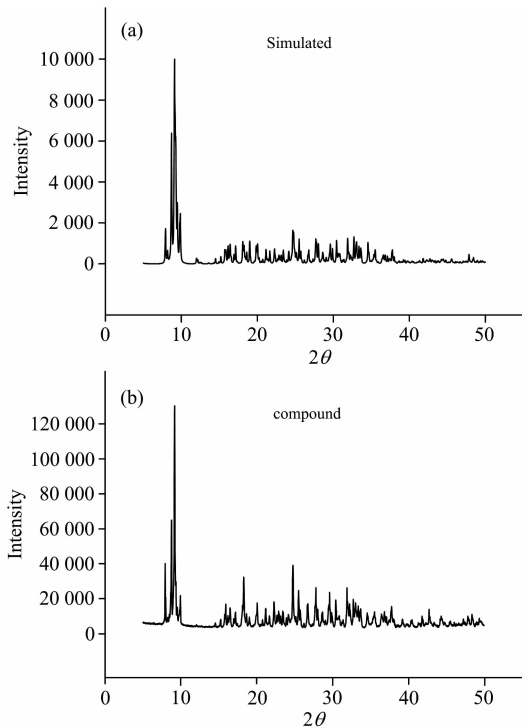


图 3 化合物的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD for compound

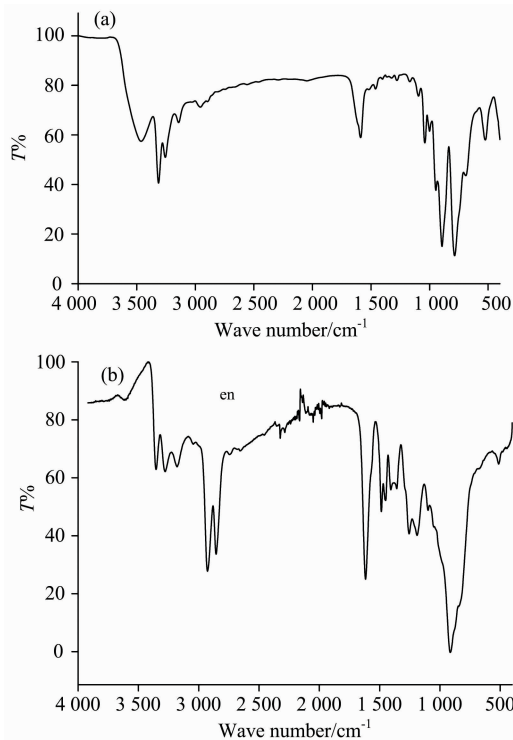


图 4 化合物 (a) 和配体 (b) 的红外谱图

Fig. 4 The FTIR spectra of compound (a) and ligand (b)

根据 5~50 mT 磁场变化下的 2D-IR COS 同步图[图 5(a1)], 700~1 000 cm^{-1} 出现 3 个较强的自动峰, 表明

$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{39.5}]^{3-}$ 对磁场变化反应灵敏, 其中 890 cm^{-1} 处最强, 为 $\nu_s(\text{W}=\text{O}_d)$, 这是由于 O_d 28 与磁性粒子 CuI 配位导致其对称伸缩振动时偶极矩随磁场发生变化, 800 和 780 cm^{-1} 处也出现了较强的磁响应峰, 归属为 $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ 和 $\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$, 一方面由于簇阴离子 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{39.5}]^{3-}$ 带电荷, 另一方面 Cu 与端氧配位, 造成钨氧骨架振动时偶极矩随磁场发生变化; 化合物在 3 308 和 3 255 cm^{-1} 处的强响应峰归属于 $\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$ 和 $\nu_s(\text{N}-\text{H})$ [图 5(a2)], 这是由于磁性粒子 CuI 和 Cu2 与乙二胺上 N 原子配位, 导致 $\nu(\text{N}-\text{H})$ 伸缩振动随磁场发生变化。

表 1 化合物和乙二胺的红外特征峰

Table 1 The IR of compound and en

Assignments	Compound	en
$\nu_{as}(\text{O}-\text{H})$	3 465(s)	—
$\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$	3 315(s)	3 277(m)
$\nu_{as}(\text{C}-\text{H})$	—	2 927(s), 2 855(s)
$\delta(-\text{NH})$	1 587(m)	—
$\nu_{as}(\text{C}-\text{N})$	—	1 261(m)
$\nu_{as}(\text{Si}-\text{O})$	1 040	—
$\nu_{as}(\text{W}=\text{O}_d)$	948(s)	—
$\nu_{as}(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$	896(s)	—
$\nu_{as}(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$	787(s)	—

根据热微扰图[图 5(b1)], 920 cm^{-1} 处出现很强的 $\nu_{as}(\text{W}=\text{O}_d)$ 响应峰, 762 和 748 cm^{-1} 处响应峰相对较弱, 分别为 $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ 和 $\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$, 表明簇笼上端氧的氢键比桥氧的氢键多, 与结构解析的结果吻合; 在 3 450 cm^{-1} 处出现较强且较宽的 $\nu_{as}(\text{O}-\text{H})$ 响应峰, 3 325 cm^{-1} 处出现 $\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$ 的响应峰[图 5(b2)], 是由于簇笼上含有水、乙二胺且存在强氢键, 导致整个簇阴离子骨架对热响应敏感。

2.4 化合物的紫外-可见光谱

UV-Vis 光谱图(图 6)显示 309 nm 处存在较强的吸收峰, 由 $\text{O} \rightarrow \text{W}$ 的电子移跃迁引起; 558 nm 处较宽的吸收峰由 Cu^{2+} 的 $d \rightarrow d$ 跃迁产生。

2.5 化合物的热重分析

根据热重分析图[图 7], 失重过程分为 3 个阶段, 第 1 阶段在 50~200 $^{\circ}\text{C}$ 失重 2.3%, 理论失重为 2.3%, 此过程中失去 OH 和一个游离 en; 第 2 阶段在 200~540 $^{\circ}\text{C}$ 失重 7.4%, 理论失重为 7.7%, 此过程配位键断裂, 4 个配位 en、配位水丢失; 第 3 阶段在 540 $^{\circ}\text{C}$ 后, 钨氧簇骨架开始坍塌。

2.6 化合物与罗丹明 B 复合反应研究

RhB 溶液为枚红色, 加入化合物后, 试液呈紫色, 见图 8, 二者间可能发生复合反应^[13-14], 离心后得到紫色沉淀。紫色复合物 XRD 测试显示, 反应前后化合物结构发生了明显的变化, 说明生成了一种新的复合物, 而不是催化降解反应, 见图 9。

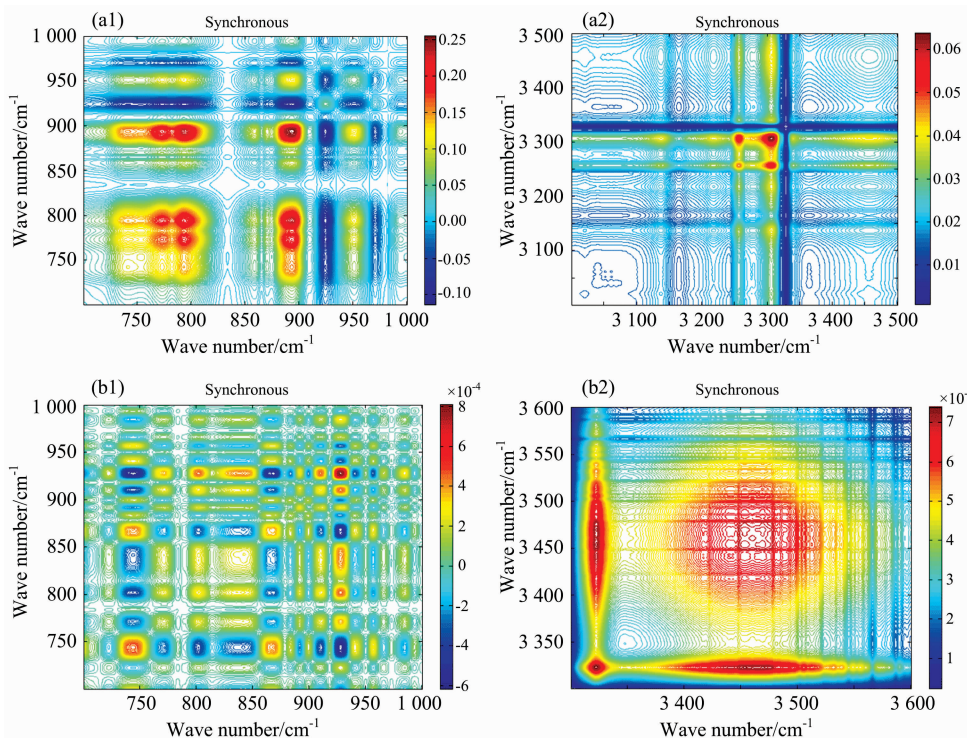


图 5 化合物在 5~50 mT 磁微扰 (a1, a2) 和 50~120 °C 热微扰 (b1, b2) 下的二维红外相关同步图
 Fig. 5 Synchronous 2D-IR COS of compound (5~50 mT) (a1, a2) and (50~120 °C) (b1, b2)

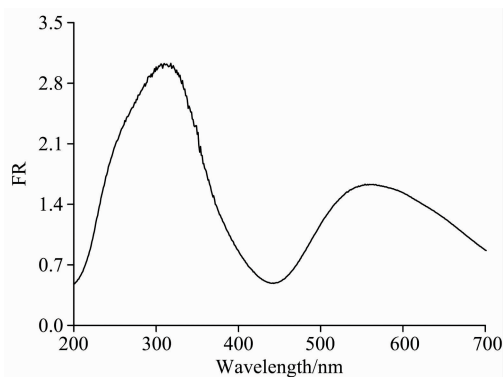


图 6 化合物的紫外-可见光谱
 Fig. 6 The UV-Vis DRS of compound

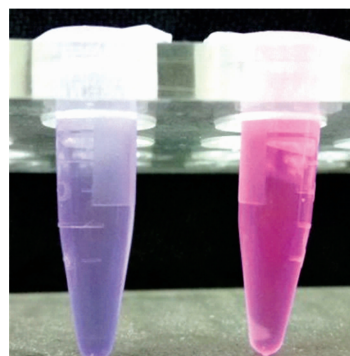


图 8 复合物(左)和 RhB(右)
 Fig. 8 Complex and RhB

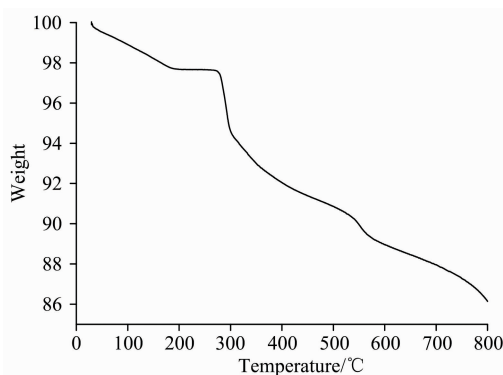


图 7 化合物的热失重图
 Fig. 7 The TG spectrum of compound

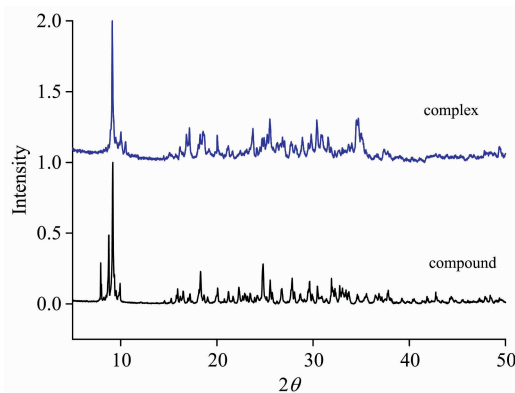


图 9 复合物与原化合物的 XRD 图
 Fig. 9 XRD of complex and compound

不同 pH 条件下 RhB 溶液 UV-Vis 分光光度计测试结果表明, 对照组[图 10(a)]RhB 吸光度在 pH>1 时, 受 pH 影响较小, 但 pH 0 时谱图明显不同。实验组[Fig. 10(b)]残余 RhB 吸光度显示, pH<3 时, 反应较为完全; pH>3 时, 吸光度变化较小, 复合反应程度较低, 说明强酸性条件利于复合反应, 后续实验均在 pH=1 条件下进行。

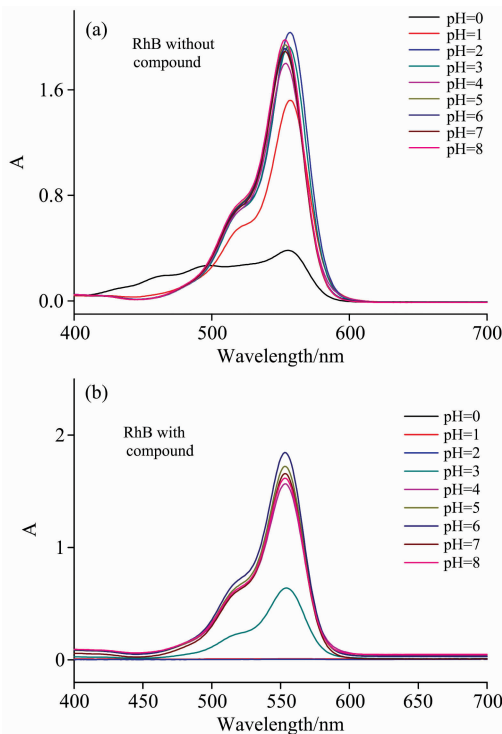


图 10 pH 0~8 对照组(a)和实验组(b)RhB 溶液吸收曲线
Fig. 10 The RhB UV-Vis spectra of control group (a) and study group (b) under pH 0~8

不同浓度 pH=1 的 RhB 溶液, UV-Vis 分光光度计在 400~800 nm 扫描, 并取 $\lambda_{\max} = 553 \text{ nm}$ 的吸光度 A 值, 拟合的 $A \sim c_{\text{RhB}}$ 线性方程为

$$A = 0.104c_{\text{RhB}} + 0.00262$$

其中: $R^2 = 0.994$

表明 A 与 c_{RhB} 有较好的线性关系, 方程拟合度好。A ~ c_{RhB} 标准浓度曲线见图 11。

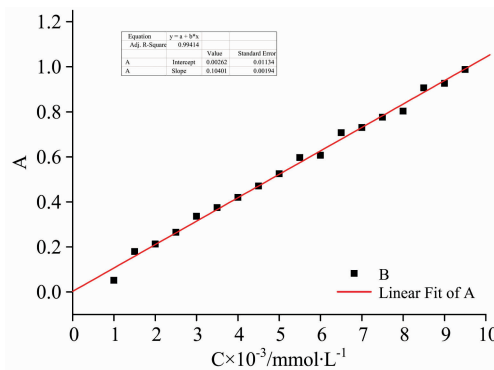


图 11 RhB 拟合的标准曲线 (pH=1)
Fig. 11 The standard curve of RhB under pH 1

用 UV-Vis 分光光度计测不同配比溶液中残余的 RhB 吸光度, 结果见图 12 和表 2。

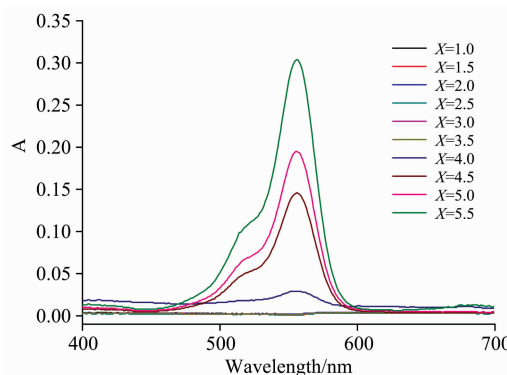


图 12 不同配比复合反应 RhB 吸收曲线
Fig. 12 The UV-Vis spectra of RhB with different quantity compound

表 2 RhB 与化合物复合反应配比计算

Table 2 The calculation of complex ratio of RhB to compound

投料配比 X ($n_{\text{RhB}}/n_{\text{化合物}}$)	A_{RhB}	残余 $c_{\text{RhB}}/$ ($\times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	残余 $n_{\text{RhB}}/$ ($\times 10^{-3} \text{ mmol}$)	反应 $n_{\text{RhB}}/$ ($\times 10^{-3} \text{ mmol}$)	$m_{\text{化合物}}/$ g	$n_{\text{化合物}}/$ ($\times 10^{-3} \text{ mmol}$)	复合配比 $n_{\text{RhB}}/n_{\text{化合物}}$
1.0	0.001	0		10	0.0324	9.680	—
1.5	0.001	0		10	0.0216	6.454	—
2.0	0.002	0		10	0.0162	4.840	—
2.5	0.001	0		10	0.0130	3.884	—
3.0	0.002	0		10	0.0108	3.227	—
3.5	0.001	0		10	0.0090	2.689	—
4.0	0.029	0.254	0.254	9.746	0.0081	2.420	4.027
4.5	0.142	1.340	1.340	8.660	0.0072	2.151	4.026
5.0	0.191	1.811	1.811	8.189	0.0065	1.942	4.217
5.5	0.297	2.831	2.831	7.169	0.0059	1.763	4.067

利用 RhB 标准浓度曲线 $A = 0.104c_{\text{RhB}} + 0.00262$, 求出对应的 RhB 溶液的浓度, 从而计算出反应体系中残余 RhB

量。根据图 12, 当 $X \leq 3.5$ 时, 溶液中 RhB 完全与化合物发生复合反应, 剩余 RhB 几乎为 0; 当 $X = 4$ 时, 有极少量 RhB

剩余; 当 $X > 4$ 时, RhB 均有剩余。因此, 选取 $X = 4, 4.5, 5$ 和 5.5 等 4 个点进行计算, 得到复合反应配合比平均值为 $4.084[(4.027 + 4.026 + 4.217 + 4.067)/4]$, 即当 RhB 与化合物配合比为 $4 : 1$ 时, RhB 与阴离子刚好完全反应。由于在溶液中 RhB 带 1 个单位正电荷, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{39.5}]^{3-}$ 带 3 个单

位负电荷、 OH^- 带 1 个单位负电荷, 说明可能在静电吸引基础上完成此复合反应。

致谢: 感谢清华大学孙素琴教授在二维相关光谱的软件分析中提供的帮助。

References

- [1] Shi D Y, Cui C J, Sun J X, et al. *New J. Chem.*, 2020, 44: 11336.
- [2] Nadiia I G, Tania C F, Alexander R, et al. *Inorg. Chem.*, 2019, 58: 106.
- [3] Dong H M, Li W H, Ou Y Q, et al. *Langmuir*, 2020, 36: 4454.
- [4] Ding Y, Chen W L. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, 117: 107937.
- [5] Shi S Y, Bai D, Chen L Y. *Inorganic Chemistry Communications*, 2019, 101: 40.
- [6] ZHANG Zhuan-fang, ZHENG Jian-hua, XIN Jian-jiao, et al(张转芳, 郑建华, 辛建娇, 等). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 2020, 37(4): 481.
- [7] Li H L, Lian C, Yin D P, et al. *Dalton Trans*, 2019, 48: 14306.
- [8] Ma P T, Hu F, Wu H C, et al. *Journal of Luminescence*, 2020, 217: 116760.
- [9] Wang J, Ma P T, Li S J, et al. *Inorg. Chem.*, 2019, 58: 57.
- [10] Catarina P, Inês V D S, Andreia F M, et al. *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, 21: 2467.
- [11] Gong Z H, Shi L, Gao X M, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1206: 127716.
- [12] Gao X M, Gong Z H, Bi W C, et al. *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 228: 117856.
- [13] YANG Yan-yan, FENG Su-yang, LI Shuai, et al(杨艳艳, 冯素洋, 李 帅, 等). *Chinese Journal of Molecular Science(分子科学学报)*, 2019, 35(3): 191.
- [14] FENG Su-yang, YANG Yan-yan, QU Xiao-shu, et al(冯素洋, 杨艳艳, 曲小妹, 等). *Chemical Research and Application(化学研究与应用)*, 2018, 30(3): 383.

Syntheses and Spectral Study of the Polyoxosilicotungstate and Its Complex Reaction With RhB

SUN Rui-qing, SHI Lin, CHEN Yi-ping*, SUN Yan-qiong

Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China

Abstract A novel triclinic polyoxosilicotungstate $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_n \{[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{SiW}_{12}\text{O}_{39.5}]\}_n (\text{OH})_n \cdot n(\text{en})$ was hydrothermally synthesized with $P\bar{1}$ space group and a one-dimensional double chains structure. The hydrogen bonds between ligands and cluster anions formed a two-dimensional layered structure. The layers were connected to form a three-dimensional supramolecule by strong hydrogen bonds between free en molecules, hydroxyls and cluster anions. The compound was characterized by XRD, FTIR, two-dimensional(2D) correlation infrared spectroscopy under magnetic and thermal perturbation, UV-Vis DRS spectrum and TG etc. XRD showed that the spectrum was basically consistent with the simulation by single crystal structure data, and the main peaks were the same, indicating that the synthesized compound was relatively pure. The FT-IR spectrum indicated that there was four characteristic stretching vibration of Keggin cluster anion skeleton in the range of 1100 to 700 cm^{-1} , the $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{H})$ at $3\ 600 \sim 3\ 300\text{ cm}^{-1}$ was broadened due to the formation of hydrogen bonds. Furthermore, the two-dimensional infrared correlation spectroscopy under $5 \sim 50\text{ mT}$ magnetic showed that the strong response peaks at $890, 800$ and 780 cm^{-1} were $\nu_{\text{s}}(\text{W}=\text{O}_d)$, $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ and $\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ respectively. This might be caused by the coordination between magnetic Cu and O_d of cluster anion, which led to the variation of the dipole moment of $\text{W}-\text{O}$ skeleton stretching vibration with magnetic. The 2D-IR COS under $50 \sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ illustrated that there was a strong $\nu_{\text{as}}(\text{W}=\text{O}_d)$ response peak at 920 cm^{-1} , while $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ at 762 cm^{-1} and $\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ at 748 cm^{-1} was relatively weak, which verified that the hydrogen bonds formed by O_d were more than those of O_b in the structural analysis. The strong hydrogen bonding made the whole cluster anion skeleton more sensitive to the thermal response. UV-Vis DRS found the $\text{O}_d \rightarrow \text{W}(\text{LMCT})$ and $d \rightarrow d$ transition of Cu^{2+} happened at 309 and 558 nm respectively. TGA showed that the weight loss process could be divided into three stages. In the first stage, the free en and hydroxyl groups were lost, and in the second, the coordinated en and coordination water was lost. At

last, in the third stage, the framework of the tungsten oxide cluster began to collapse from 540 °C. The complex reaction of the compound and RhB under different pH conditions were performed and discussed. The results showed that strong acid condition was more favorable for the complex reaction and the formation of the purple complex. The standard concentration curve of RhB was drawn under pH 1, and the absorbance of residual RhB in the test solution after the complex reaction was detected by UV-Vis. Through further calculation, the best ratio of RhB to the compound was determined as 4 : 1. This research provided a novel way to remove organic pollutant RhB from industrial wastewater and revealed the potential application prospects of the compound.

Keywords Polyoxosilicotungstate; Keggin structure; Two dimensional infrared correlation spectral; The complex

(Received Aug. 12, 2020; accepted Dec. 19, 2020)

* Corresponding author

本 刊 声 明

近期以来, 一些不法分子假冒《光谱学与光谱分析》期刊社名义, 以虚假网站等形式欺骗广大作者、读者。这些虚假网站公然假冒《光谱学与光谱分析》期刊名义进行大肆的征稿并骗取作者的审稿费和版面费。经部分作者及读者举报, 现有有关部门已就此介入调查。本刊将通过法律途径向假冒者追究相应的责任, 维护本刊权利。

本刊官方网站已正式开通, 网址为

<http://www.gpxygpfx.com/>

在此郑重声明, 本网址为《光谱学与光谱分析》期刊唯一开通运行的官方网站。本刊从未授权任何单位或个人以任何形式(包括网上网下)代理本刊征稿、审稿等业务。

希望广大读者和作者切实维护好自身的合法权益, 防止受骗上当。

《光谱学与光谱分析》期刊社

2019 年 3 月 15 日