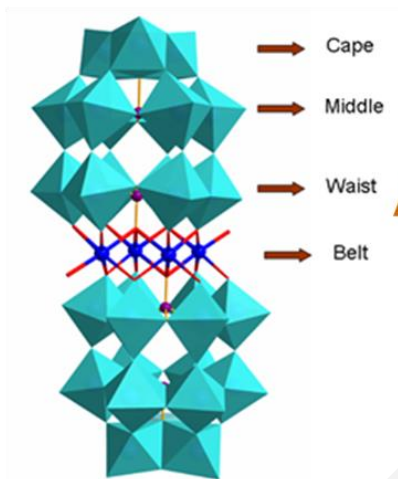


Synthesis and characterization of three new  
solid polyoxometalates based on Wells-  
Dawson-derived sandwich-type polyanions  
 $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$

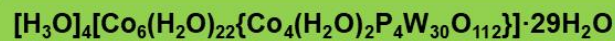
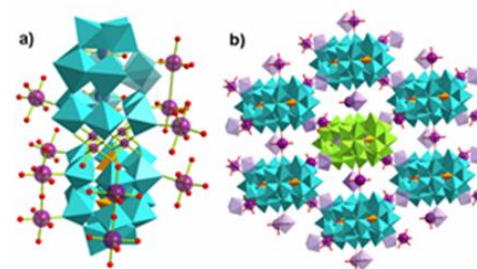
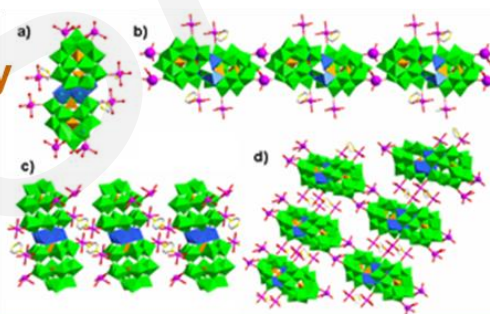
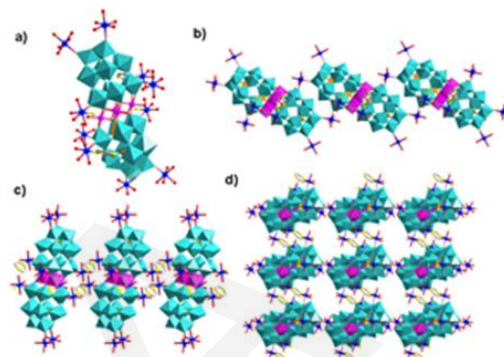
Jijie YE, Xuan XU, Chuande WU

Cite this as: Jijie YE, Xuan XU, Chuande WU, 2024. Synthesis and characterization of three new solid polyoxometalates based on Wells-Dawson-derived sandwich-type polyanions  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ . *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*, 25(3):268-274.

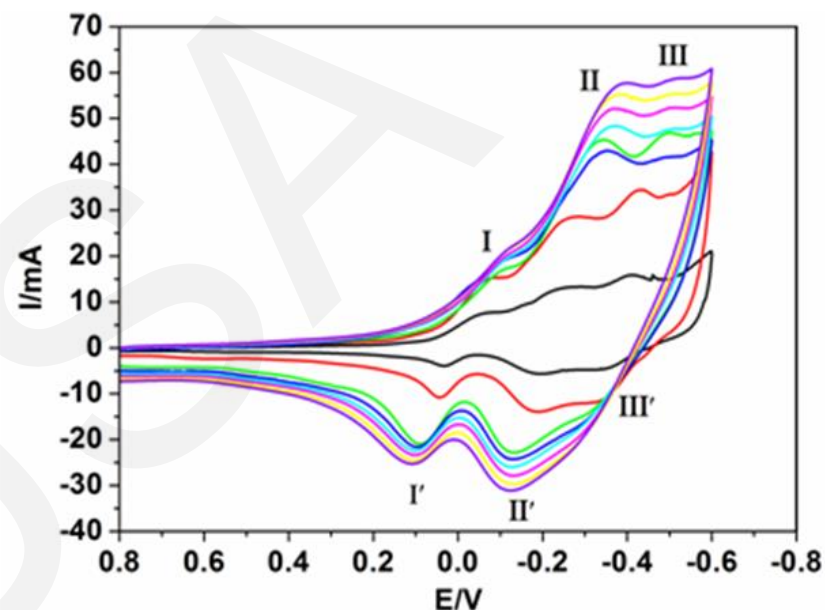
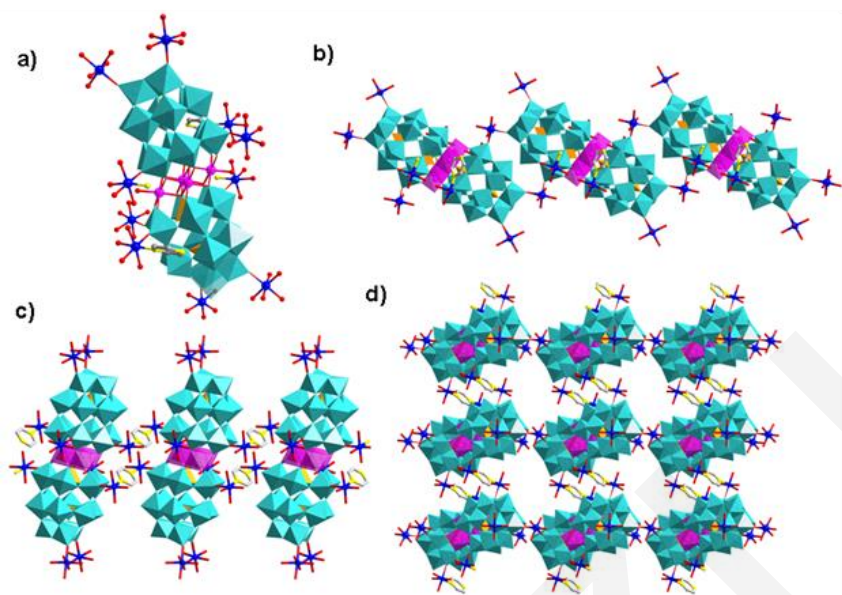
<https://doi.org/10.1631/jzus.A2300250>



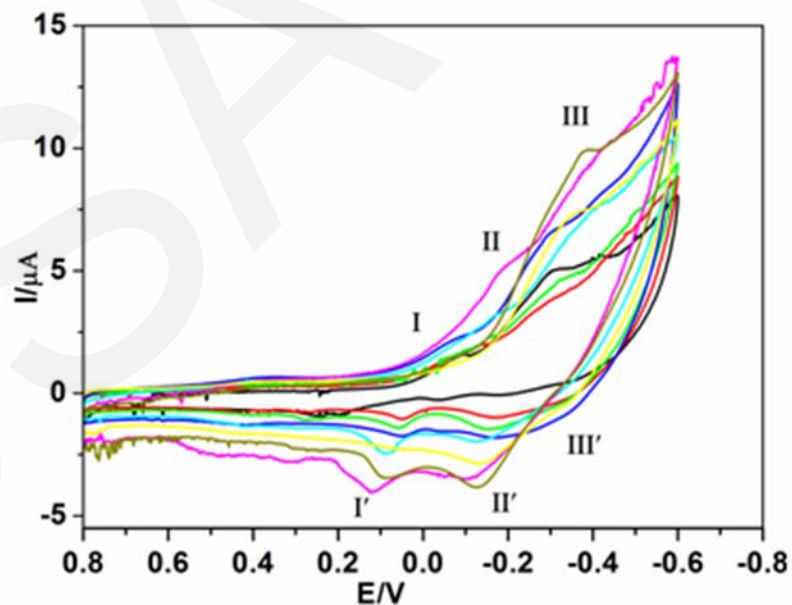
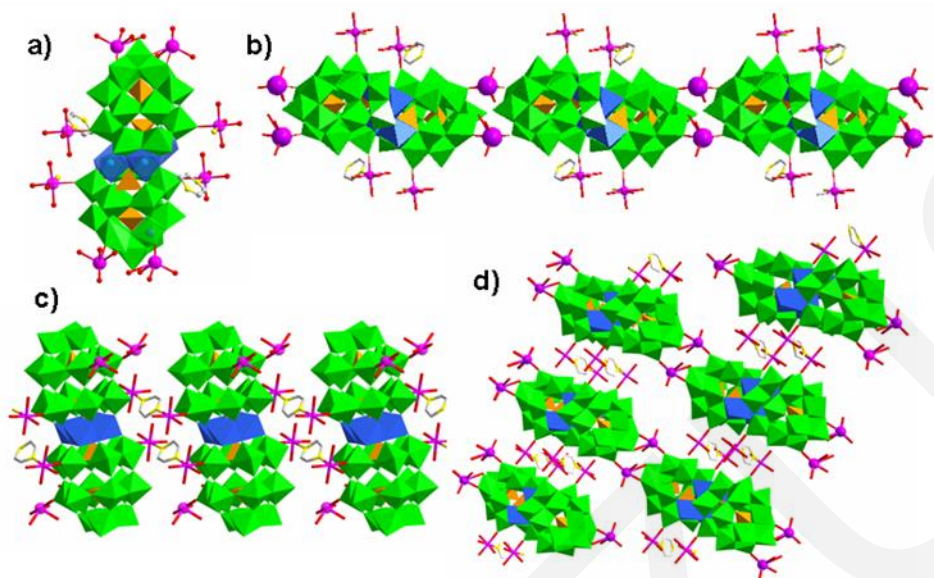
A new synthesis strategy



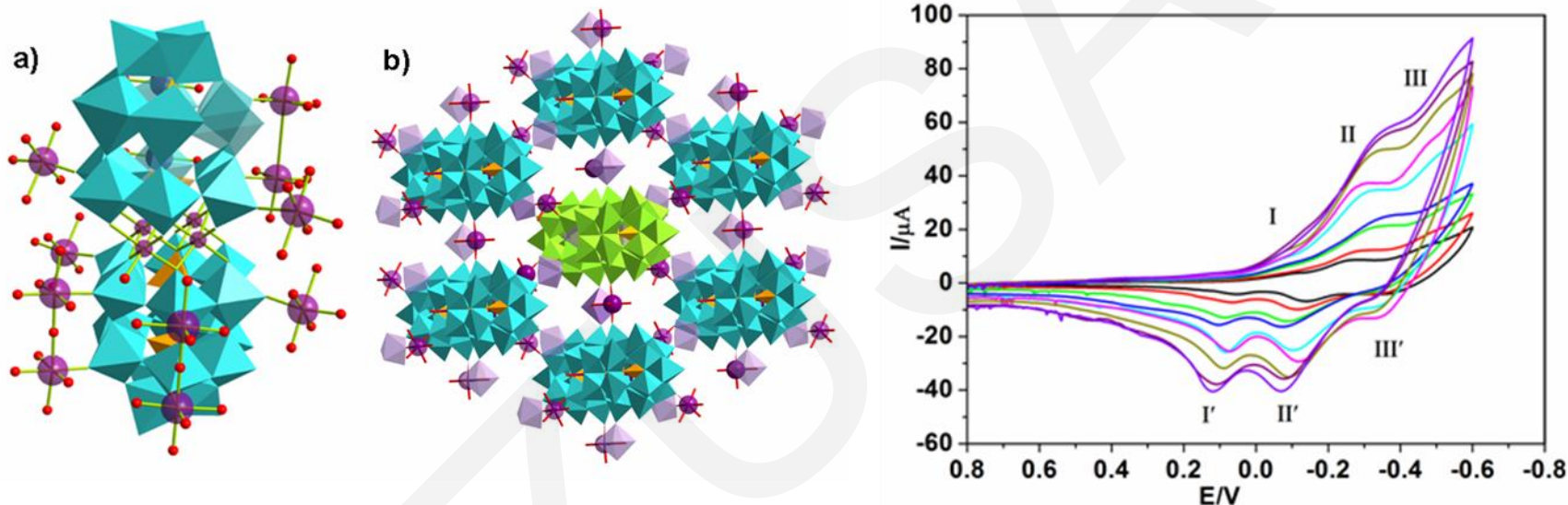
本文首次以Weakley型杂多酸 $[Co_4(H_2O)_2P_4W_{30}O_{112}]$  (简称为 $\{Co_4P_4W_{30}\}$ )为构筑单元制备了三种有机-无机杂化材料



将 $\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和吡嗪(pyrazine, 简称为pz)配体在酸性溶液中共热反应得到了具有二维层状结构的红色晶体 $[\text{H}_3\text{O}]_4[\text{Co}_6(\text{H}_2\text{O})_{22}(\text{pz})_2\{\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{P}_4\text{W}_{30}\text{O}_{112}\}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ 。该化合物是由两个B型的 $\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}\}$ 碎片和一个含有四个钴原子的夹心环带构成。 $\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$ 单元作为十齿配体与十个 $\text{Co}(\text{II})$ 配位形成一维链状结构, 然后进一步被吡嗪桥联形成二维层状结构。循环伏安曲线表现出了三个可逆的氧化还原峰, 体现了W中心的连续两电子转移过程。



用 $\{Zn_4P_4W_{30}\}$ 替换 $\{Co_4P_4W_{30}\}$ 与 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和吡嗪在酸性溶液中共热反应，得到了具有二维层状结构的红色晶体 $[Co_8(H_2O)_{34}(pz)_2\{Co_4(H_2O)_2P_4W_{30}O_{112}\}] \cdot 16H_2O$ 。在形成化合物的过程中， $\{Zn_4P_4W_{30}\}$ 单元中的Zn(II)几乎完全被Co(II)替换，首次实现了在温和条件下取代Wells-Dawson三明治型杂多酸阴离子中的夹心金属离子。 $\{Co_4P_4W_{30}\}$ 作为八齿配体与吡嗪有机配体一起连接Co(II)离子形成了二维层状化合物。循环伏安曲线体现了W中心的连续两电子转移过程。



用4,4'-联吡啶替换吡嗪与 $\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在酸性溶液中共热得到了二维层状化合物 $[\text{H}_3\text{O}]_4[\text{Co}_6(\text{H}_2\text{O})_{22}\{\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{P}_4\text{W}_{30}\text{O}_{112}\}] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 。虽然在化合物中没有4,4'-联吡啶，但是如果不加入4,4'-联吡啶则只能形成无定型粉红色粉末，说明4,4'-联吡啶在晶体形成过程中起到了关键作用。 $\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$ 作为十二齿配体联接Co(II)离子，然后拓展成二维层状结构。循环伏安曲线体现了W中心的连续两电子转移过程。

**结论：**在温和条件下制备了由Wells-Dawson三明治型  $\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$  杂多酸作为无机配体构筑的三个固体配位材料，发现起始原料中的夹心环带金属阳离子能够影响杂化材料的骨架结构。除此之外，还首次证明了夹心环带中的金属阳离子在相对温和的条件下容易被环境中的过渡金属离子取代。该研究为合理设计和组装具有潜在应用前景的有机-无机杂化材料提供了有价值的信息。