

二茂铁功能化的两例镉金属有机框架材料的合成、结构和表征[※]

张容^{a,b} 柳江萍^{a,b} 朱子怡^{a,b} 陈淑妹^{*,a} 王飞^{*,b} 张健^b

(^a 福州大学 化学学院 福州 350108)

(^b 中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室 福州 350002)

摘要 含有二茂铁单元的 1,1'-二茂铁二羧酸(H₂FcDCA)是构筑具有氧化还原活性的金属有机框架(MOFs)的理想配体,然而由于其不可控的配位模式和扭转角,目前基于 H₂FcDCA 的配合物的合成仍然具有挑战性. 本工作中,利用 H₂FcDCA 与 Cd²⁺ 反应合成了 2 个新颖的 MOFs. 化合物 **1** 中,镉中心被 FcDCA 和 4,4'-联吡啶(bpy)桥连形成二维层. 在该体系中引入草酸则实现了三维框架的构筑(化合物 **2**). 和 **1** 不同, **2** 中具有双核 Cd₂ 单元,该单元通过 bpy 和草酸连接形成具有金刚石型拓扑的框架, FcDCA 同时作为功能单元和孔分割配体. 这 2 个化合物都表现出可见光吸收、光电流响应和典型的二茂铁氧化还原特性,这些特性使其在光电催化方面具有潜在的应用前景.

关键词 金属有机框架; 单晶结构; 光电流; 循环伏安; 二茂铁

Synthesis, Structure and Characterization of Two Ferrocene Functionalized Cadmium Metal Organic Frameworks[※]

Zhang, Rong^{a,b} Liu, Jiangping^{a,b} Zhu, Ziyi^{a,b} Chen, Shumei^{*,a} Wang, Fei^{*,b}
Zhang, Jian^b

(^a College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

(^b State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

Abstract Metal-organic frameworks (MOFs) are one of the most important crystalline porous materials. In recent years, there has been a strong interest in MOFs based devices with electrochemical activity. MOFs with redox activity are the ideal choice for such devices. 1,1'-Ferrocene dicarboxylic acid (H₂FcDCA) containing ferrocene units is an ideal ligand for constructing MOFs with redox activity. However, due to its uncontrollable coordination mode and torsion angle, there is still a challenge to construct such materials. In this paper, two MOFs were synthesized by the reaction of functional ligand H₂FcDCA with Cd²⁺ under different hydrothermal conditions: [Cd(FcDCA)(bpy)(H₂O)]•(bpy) (**1**) (bpy=4,4'-bipyridine) and [Cd₂(FcDCA)(bpy)(OX)(H₂O)₂]•2H₂O (**2**) (H₂OX=oxalic acid). The single crystal structure, fluorescence properties, redox activity of two compounds were characterized and described. In compound **1**, Cd center was linked by FcDCA to form a zigzag chain, and it was linked by bpy to form a chain. Both chains linked each other by sharing the Cd center to give birth to a 2D layer with square lattice topology (sql). These layers were packed in AA mode along *ac* plane. Bpy as guest molecules are filled in the channel of it. By introducing H₂OX in this system under similar condition, compound **2** with 3D framework was obtained. Different to compound **1**, two Cd atoms were coordinated by OX ligands to form a binuclear Cd₂ unit. The Cd₂ units were connected by bpy and OX ligands to form a 3D framework with typical 4-connected diamond topology (dia). Each FcDCA ligand linked two Cd₂ units as functional unit and pore partition agent. The whole framework of compound **2** can be simplified as 6-connected sxd topology by treating three kinds of ligands FcDCA, bpy and OX as linkers. Both compounds exhibited strong visible light absorption ability, photocurrent response, and typical redox properties of ferrocene, which may be good candidates for photoelectric catalysts.

Keywords metal-organic frameworks (MOFs); single crystal structure; photocurrent; cyclic voltammetry; ferrocene

1 引言

1951 年首次报道了二茂铁这种特殊的过渡金属有机配合物,二茂铁含有一个铁中心,位于两个环戊二烯

配体之间^[1]. 二茂铁不但热稳定性和化学稳定性较高,而且具有芳香性、氧化还原活性等特性,结合其他分子时会表现出一些特殊的性能,因此二茂铁及其衍生物的相关研究引起了化学、材料科学家们的广泛关注. 近年

[※] Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

* E-mail: csm@fzu.edu.cn; wangfei04@fjirsm.ac.cn

Received December 31, 2021; published February 17, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21871050).

[※] 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞.

项目受国家自然科学基金(No. 21871050)资助.

来, 金属有机框架材料 (metal-organic frameworks, MOFs) 因其独特的结构和可定向设计等特点, 是一类非常有应用前景的多功能材料^[2-10]. 特别是基于二茂铁衍生物构筑的 MOFs 在催化、光电响应等方面显示出各种有趣的应用^[11-16]. 如二茂铁二羧酸功能化钛化合物可提高光催化剂的电荷转移效率, 从而显著影响了二氧化碳还原反应(carbon dioxide reduction reaction, CO₂RR)的光催化性能^[16]; 一例二茂铁衍生物钴金属有机框架用作玻碳电极(1-GCE)的改性剂, 来探索其超级电容器性能, 使用 1-GCE 进行的详细电化学研究显示, 其具有高电荷存储效率并且具有出色的循环寿命和高倍率性能^[17].

其中, 含有 2 个羧基的 1,1'-二茂铁二羧酸(H₂FcDCA)是构筑氧化还原活性(redox activity) MOFs 的理想配体. 然而, 由于其不可控的配位模式和扭转角, 构筑相关功能材料依然具有挑战性. 目前基于 H₂FcDCA 的 MOF 材料的合成与性能研究比较少^[18-24]. 2021 年本课题组^[25]利用 H₂FcDCA 的柔性构象构筑了系列基于钪金属框架材料, 而其与镉重金属离子的配位合成还鲜见报道. 众所周知, 重金属镉对人体健康有害, 开展这些金属离子与相关配体的配位合成及其性质研究具有重要的意义^[26]. 因此, 本工作利用功能配体 H₂FcDCA 反应构筑了 2 个重金属配合物, 分别为 [Cd(FcDCA)(bpy)(H₂O)]·(bpy) (**1**) 和 [Cd₂(FcDCA)(bpy)(OX)(H₂O)₂]·2H₂O (**2**) (bpy=4,4'-联吡啶, OX=草酸), 并对这 2 个化合物进行了详细的结构表征和性能的探索. 研究表明, 这两个化合物都具有二茂铁功能化的新颖框架, 展现出强的可见光吸收能力和光电流响应, 同时具有二茂铁典型的氧化还原性能.

2 结果与讨论

2.1 化合物[Cd(FcDCA)(bpy)(H₂O)]·(bpy) (**1**) 的单晶结构描述

单晶 X 射线衍射分析表明, 化合物 **1** 属于单斜晶系, *P*2₁/*n* 空间群. **1** 的不对称单元包含一个 Cd(II) 离子, 一个 FcDCA²⁻, 一个配位水, 一个配位的 bpy 和一个客体分子 bpy (图 1a). Cd—O 键长范围为 0.231~0.244 nm, Cd—N 键长范围为 0.239~0.242 nm, 与文献相比都在合理的范围内^[27-30]. Cd 中心为七配位, 包括 1 个配位水, 四个羧基氧原子和两个 bpy 氮原子. FcDCA 配体上的两个羧基成 142° 的扭转角, 同一个羧基的两个氧原子以螯合配位的形式配位到 Cd 中心. 因此, FcDCA 起到桥连配体的作用, 连接临近的两个 Cd 中心沿着 *a* 轴方向形成一条“之”字形链 (图 1b). 同时, bpy 配体桥连 Cd 原子形成不同的一维链 (图 1b). 不同的链之间通过共用 Cd 中心的形式沿着 *ac* 面形成二维层状结构 (图 1c). 该层状结构可简化为 4-连接的 sql 拓扑. 层与层之间以 AA 形式规则堆积, 沿着 *b* 轴产生一维的孔道, bpy 客体分子填充在孔道内 (图 1d). 需要指出的是, 我们之前的工作

中, In 中心采取 8-配位但是 4-连接的形式由 4 个 FcDCA 配体连接形成具有 sql 拓扑的层状结构, 由于三价的 In 中心被 4 个负一价的羧酸配位, 整体上是阴离子型的框架, bpy 质子化形成阳离子填充在其中. 而这里的化合物 **1** 中, 二价的 Cd 离子则是由 2 个羧基配位, 电荷已平衡, 同时由 2 个 FcDCA 配体和 2 个 bpy 桥连形成类似的层, 其中填充的则是中性的 bpy 客体. 由此可见, 类似的反应条件下, 不同价态的金属中心会自主选择合适的配体和组装方式构筑 MOF 框架, 进一步显示出 MOF 材料的结构可调性优点.

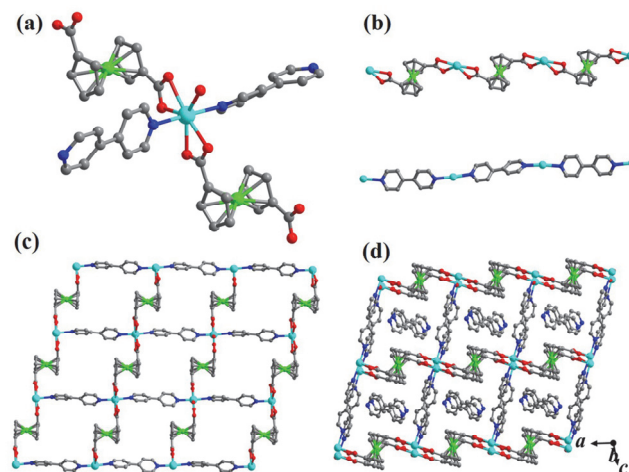


图1 化合物**1**的结构图: (a) **1**的配位环境图; (b) FcDCA-Cd和bpy-Cd的1D链; (c) 沿着*ac*面形成2D层状结构; (d) *b*轴上的堆积. 为了更清楚显示结构, 部分氢原子已被删除

Figure 1 Structures of compound **1**: (a) Coordination environment of **1**; (b) Illustrations of 1D FcDCA-Cd and 1D bpy-Cd; (c) 2D layered structure along the *ac* plane; (d) *b* axis pack. Some hydrogen atoms are removed for clarity

2.2 化合物[Cd₂(FcDCA)(bpy)(OX)(H₂O)₂]·2H₂O (**2**) 的晶体结构描述

考虑到化合物 **1** 中还有配位水占据的不饱和配位点, 我们进一步引入配位能力较强的草酸配体来构筑新型的 MOF 框架并成功得到了化合物 **2**. 单晶 X 射线衍射分析表明, 化合物 **2** 结晶于单斜晶系 *I*2/*a* 空间群. **2** 的不对称单元包含 1 个 Cd(II) 离子, 半个 FcDCA²⁻, 半个 bpy, 半个草酸根和一个配位水. Cd(II) 离子同样是七配位的, 包括一个水, 1 个 bpy 的氮原子, 两个螯合配位的 FcDCA 羧基氧原子, 两个氧原子来自草酸上不同的羧基, 以及一个桥连的草酸羧基氧原子 (图 2a). Cd—O 键长范围在 0.2339~0.2413 nm, Cd—N 键长 0.2299 nm. 配位水与草酸配体的 O 形成氢键 (O1—H1B...O5, O—H...O 键的角度为 152.8°, O...O 的距离为 0.2686 nm), 与 FcDCA 上的羧基氧原子形成氢键 (O1—H1A...O2, O—H...O 键的角度为 157.7°, O...O 的距离为 0.2698 nm). 此外, 化合物 **2** 还包含一个溶剂分子 H₂O, 该溶剂分子和 FcDCA²⁻ 的 O 形成两个氢键 (O6—H6B...O4, O—H...O 键

的角度为 167.7° , $\text{O}\cdots\text{O}$ 距离为 0.2899 nm ; $\text{O6}-\text{H6A}\cdots\text{O4}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 键的角度为 165.2° , $\text{O}\cdots\text{O}$ 距离为 0.2852 nm).

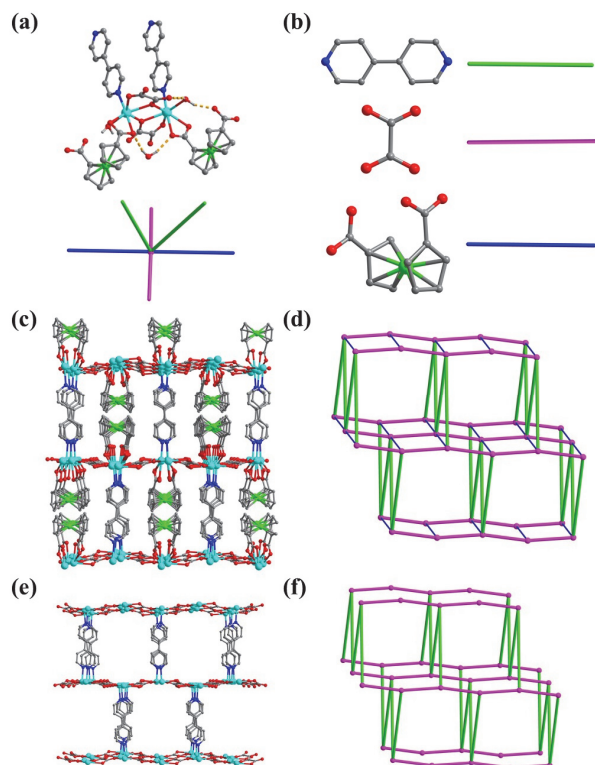


图2 化合物2的结构图: (a) 2中的双核镉单元及其简化的6-连接节点, 氢键相关的部分氢原子保留; (b) 草酸、联吡啶和二茂铁羧酸作为桥连配体分别简化为三种不同的连接体; (c) 沿 a 轴方向显示的三维框架; (d) 简化的6-连接 sxd 拓扑; (e) 草酸和联吡啶连接双核镉单元形成的三维框架; (f) 及其对应的金刚石拓扑

Figure 2 Structures of compound 2: (a) the Cd_2 SBUs and simplified 6-connected node of 2; parts of hydrogen atoms are kept for clear exhibition of the H-bonds; (b) bpy, OX and FcDCA as linkers; (c) view of the 3D framework along a axis; (d) the simplified 6-connected sxd topology; (e) view of the 3D framework only constructed by bpy and OX ligands; (f) 4-connected dia topology

和化合物1的单核镉中心不同, 化合物2中含有一个双核镉单元(图2a). 在2中, 草酸配体用临近的两个羧基氧原子螯合配位到Cd中心, 同时, 其中一个O原子还配位到临近的Cd中心, 结果两个草酸连接两个Cd形成一个双核单元. 有意思的是, 该双核单元除了有两个草酸配体配位之外, 还有2个bpy配体和2个 FcDCA^{2-} 配体, 而且三种配体均作为桥联配体(图2b). FcDCA 配体上的两个羧基朝向同侧, 扭转角大约为 71° , 这点和化合物1也有很大的不同(图2b). 三种不同的配体共同连接双核镉单元形成最终的三维框架(图2c).

我们进一步用拓扑分析的方法来更加清楚地展示该框架结构. 前面提到双核镉单元周围有6个配体配位可以简化为6-连接的节点(图2a), 三种配体均为桥联配体(图2b), 因此, 整体框架可简化为一个6-连接的具有sxd拓扑的网络(图2d), 对应的符号是 $(3^3.4^6.5^5.6)$. 这是

一种比较少见的拓扑网络, 但是该拓扑和我们熟知的金刚石拓扑有一定的关系. 如果只考虑草酸和bpy的作用, 双核单元可以认为是一个4-连接的节点, 二者连接双核单元同样形成三维的框架(图2e). 该框架可简化为金刚石拓扑(dia, 图2f), 这是一种线性配体构筑的非常见的4-连接的拓扑网络. 而 FcDCA^{2-} 配体可以认为是悬挂在该框架上的配体, 对孔道起到分割和功能化的作用.

2.3 红外(IR)光谱分析

我们对化合物1和2的红外光谱进行研究, 通过KBr压片制样, 波长范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$. 如图所示, 3323 cm^{-1} 为OH的伸缩振动, 3047 cm^{-1} 为茂环上的C—H的伸缩振动, 1590 cm^{-1} 为类羰基不对称伸缩振动(类羰基, 羧酸盐形式上类似羰基峰), 1470 cm^{-1} 为茂环上的C=C的伸缩振动, 1050 cm^{-1} 为茂环上的C—C的变形振动, 790 cm^{-1} 为茂环上的=C—H的弯曲振动, 480 cm^{-1} 为茂环与Fe的伸缩振动.

2.4 热稳定分析和X射线粉末衍射分析

为了研究这些配合物的热稳定性, 我们对化合物1和2进行了热分析(TGA)测试. 测试条件: 氮气流速为 $5\text{ cm}^3/\text{min}$, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度从室温开始, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 结束. TGA曲线显示化合物1共有三步明显的失重(支持信息, 图S5). 室温到 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 之间失重约2.5%, 对应的是晶体中配位 H_2O 分子的去除. 在 $110\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 之间处于平台, $180\sim 270\text{ }^\circ\text{C}$ 失重约7%, $270\sim 370\text{ }^\circ\text{C}$ 对应的是客体分子和配位的bpy的失去. 从 $370\text{ }^\circ\text{C}$ 开始失重最后剩余大概为15%, 残余物为氧化镉和碳等化合物. 而对于化合物2, 它的TGA曲线显示(支持信息, 图S6), 室温至 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 失重大概为5%, 对应的是晶体中 H_2O 分子的去除. 在 $170\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 之间失重约10%, 对应晶体中OX去除, $250\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 之间有明显的失重, 大概为50%, 对应的是bpy的失去. 从 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 到结束最后剩余约11%, 残余物为氧化镉和碳等化合物. 另外, 粉末X射线衍射图谱(PXRD)结合单晶衍射分析说明得到的化合物1和2具有较高的纯度(支持信息, 图S1~S2).

2.5 紫外可见漫反射光谱

紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)用于测定材料光学吸收边进而确定其禁带宽度. 化合物1和2均有较深的颜色, 因此, 我们对其进行了紫外可见漫反射光谱测试. 结果表明, 化合物1和2在可见光区和紫外光区有较强的光吸收, 其主要吸收在紫外光区(图3). 根据光谱测试结果, 我们使用Kubelka-Munk函数进一步计算化合物1的禁带宽度为 3.1 eV , 化合物2的禁带宽度为 3.2 eV , 二者非常接近.

2.6 光电流响应

我们进一步研究了它在可见光照射下的光电流响应. 为了消除由不均匀的膜厚度引起的误差, 使用背面照明方法来解决. 在测试过程中, 使用手动遮挡物保持

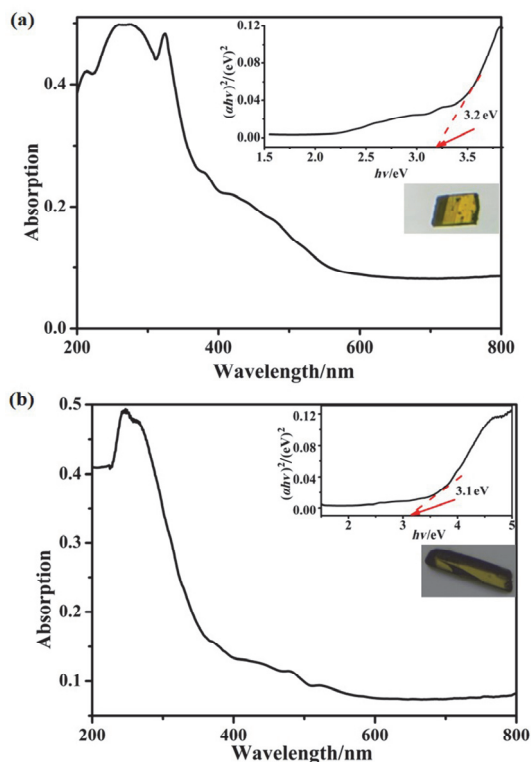


图3 (a) 化合物1的UV-Vis DRS; (b) 化合物2的UV-Vis DRS
Figure 3 (a) UV-Vis DRS of 1; (b) UV-Vis DRS of 2

氙灯开-关循环照射(间隔为10 s), 电压保持在0 V. 如图4所示, 化合物1和2均观察到明显的光电流方向. 阴极光电流快速产生并保持稳定, 强度没有明显降低, 表明它们具有良好的光电响应和较高的光物理稳定性.

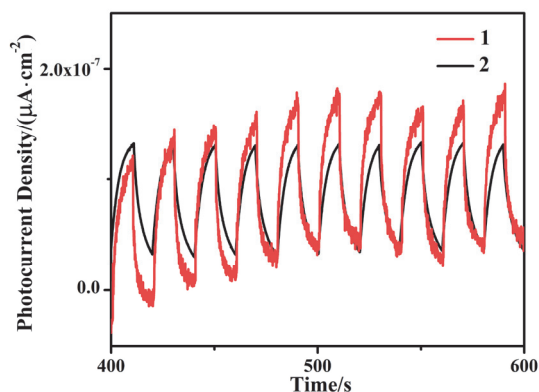


图4 化合物1和2的光电流测试
Figure 4 Photocurrent test of compounds 1 and 2

2.7 循环伏安性能

考虑到 H_2FcDCA 中, 茂环的电化学活性比较好, 我们还研究了化合物1和2的氧化还原活性. 在可逆氧化还原过程中, 二茂铁构建单元 $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Cp})_2]$ 被氧化为二茂铁鎓离子 $[\text{Fe}(\text{III})(\text{Cp})_2]^+$, 随后还原为 $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Cp})_2]$. 如图5所示, 涂在ITO导电玻璃上的化合物1和2, 可以检测到一个可逆的氧化还原过程(第20

个循环), 而且二者信号强度有所不同, 氧化峰 0.527~0.545 V, 还原峰为 0.428~0.452 V. 可以将该氧化还原过程分配给 FcDCA^{2-} 的可逆氧化 $[\text{Fe}(\text{II})(\text{Cp})_2]/[\text{Fe}(\text{III})(\text{Cp})_2]^+$.

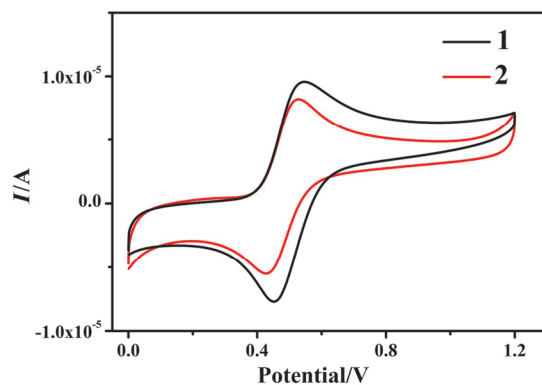


图5 化合物1和2(第20周期)的循环伏安图
Figure 5 Cyclic voltammograms for the compounds 1 and 2 (20th cycle)

2.8 荧光性能研究

我们还进一步研究了化合物1和2与 H_2FcDCA 配体的室温固态荧光光谱(图6). 化合物1在290 nm的波长激发下在435 nm有较强的荧光发射. 考虑到化合物1中有较多的bpy配体和客体, 参考文献^[31]结果, 我们认为其发射主要来自bpy. 化合物2在290 nm的波长激发下最大发射峰出现在620 nm, 为红光发射. 而 H_2FcDCA 配体在290 nm的波长激发下最大发射峰也出现在620 nm, 因此化合物2的荧光主要来源于 FcDCA 配体.

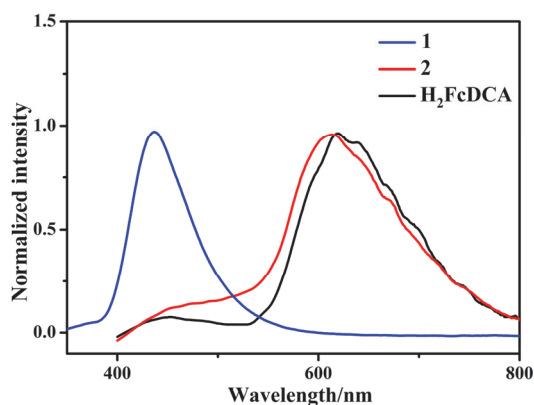


图6 1,1'-二茂铁二羧酸(H_2FcDCA)配体和化合物1和2的荧光发射图
Figure 6 Normalized emission spectra measured for the H_2FcDCA ligand and compounds 1 and 2

3 结论

我们通过控制反应条件, 构筑了2个基于 H_2FcDCA 配体的镆配合物. 这2个化合物展现出新颖的框架结构, 强的可见光吸收和光电流响应, 再结合二茂铁单元自身

的电化学活性, 未来有望成为优异的光电催化材料。

4 实验部分

4.1 仪器与试剂

液态金属靶单晶仪, 型号 Metaljet D2+, GaK α ($\lambda=0.13405$ nm)光源辐射; X 射线粉末衍射仪, 型号 MiniFlex-II, Cu K α ($\lambda=0.154184$ nm)光源辐射, 扫描速度 3 ($^{\circ}$)/min; 傅里叶变换红外光谱仪, 型号为 Magna 750 (500~4000 cm^{-1}), 采用 KBr 压片测试; 综合热分析仪, 型号 STA449F3, 测试环境为氮气气氛, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 紫外-近红外稳态荧光光谱仪, 型号 FLS1000, 用于室温下固体样品的荧光数据收集。

二水合草酸(安耐吉, 纯度98%), 4,4'-联吡啶(阿拉丁, 纯度99%), 四水合硝酸镉(Adamas-beta, 纯度99%), 1,1'-二茂铁二羧酸(Adamas-beta, 纯度98%); 蒸馏水则为自制。

4.2 材料的制备

4.2.1 化合物[Cd(FcDCA)(bpy)(H₂O)] $\cdot$ (bpy) (1)的合成

将 4,4'-联吡啶(64.0 mg, 0.4 mmol), H₂O (3 mL), 分别加入 23 mL 玻璃小瓶中, 然后将 H₂FcDCA (108 mg, 0.4 mmol)和 NaOH (32 mg, 0.8 mmol)配成 1 mL 的水溶液, Cd(NO₃)₂ $\cdot$ 4H₂O (246 mg, 0.8 mmol)配成 1 mL 水溶液, 分别加入上述小瓶, 超声 5 min 密封放置在 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱加热 5 d. 取出玻璃小瓶, 冷却至室温后, 得到高质量的黄色晶体 20 mg (基于 H₂FcDCA, 产率约 35%)。

4.2.2 化合物[Cd₂(FcDCA)(bpy)(OX)(H₂O)₂] $\cdot$ 2H₂O (2)的合成

将 4,4'-联吡啶(78.0 mg, 0.5 mmol), 二水合草酸(6.3 mg, 0.05 mmol), H₂O (3 mL), 分别加入 23 mL 玻璃小瓶中, 然后将 H₂FcDCA (135 mg, 0.5 mmol)和 NaOH (40 mg, 1 mmol)配成 1 mL 的水溶液, Cd(NO₃)₂ $\cdot$ 4H₂O (150 mg, 0.5 mmol)配成 1 mL 水溶液, 分别加入上述小瓶, 密封放置在 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱加热 10 d. 取出玻璃小瓶, 冷却至室温后, 得到高质量的黄色晶体 20 mg (基于 H₂FcDCA, 产率约 31%)。

4.3 紫外可见漫反射光谱

化合物 1 和 2 的固体样品的测试是在 PerkinElmer Lambda-950 型 UV-Vis 光谱仪上完成的, 采用小积分球固体粉末漫反射附件, 并且以反射率 $R_{\infty}\approx 1$ 的 BaSO₄ 做为标准物质, 在 200~800 nm 扫描。Kubelka-Munk 公式: $F(R_{\infty})=(1-R_{\infty})^2/(2R_{\infty})=\alpha/S$. R_{∞} 是无限厚样品的反射率, α 为吸收系数, S 为散射系数。

4.4 光电流测试

我们通过溶液涂覆法制备工作电极, 具体做法如下: 将新制备的样品(5 mg)和 nafion (10 μL)溶于 0.5 mL 乙醇中, 然后超声处理并将 40 μL 溶液分 8 次均匀滴在

干净的 ITO 导电玻璃(1.0 cm $\times$ 4.0 cm, 10 $\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)上, 得到涂膜。光电流实验是在三电极体系的 CHI760E 电化学工作站上进行的, 其中 Pt 片为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极。实验在室温下于 0.2 mol/L Na₂SO₄ 电解质中进行, 并使用 300 W 高压汞灯(配备有滤光片(>420 nm))作为可见光源。

4.5 循环伏安测试

通过溶液涂覆法制备工作电极。将新制备的样品(5 mg)和 nafion (10 μL)溶于 0.5 mL 乙醇中。然后超声处理并将 40 μL 溶液分 8 次均匀滴在干净的 ITO 导电玻璃上(1.0 cm $\times$ 4.0 cm, 10 $\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$), 以获得涂膜。循环伏安实验是在三电极体系的 CHI760E 电化学工作站上进行的, 其中 Pt 片为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极。实验在室温下于 0.2 mol/L Na₂SO₄ 电解质中进行。以 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率测量 CV 周期。

References

- [1] Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- [2] Liang, Y.; Xu, X. D.; Ni, J. L.; Li, J. F.; Wang, F. M. *Chin. J. Struct. Chem.* **2021**, *40*, 193 (in Chinese). (梁宇, 许秀典, 倪建玲, 李俊峰, 汪芳明, 结构化学, **2021**, *40*, 193.)
- [3] Wang, X. T.; Wei, W.; Zhang, K.; Du, S. W. *Chin. J. Struct. Chem.* **2021**, *40*, 369 (in Chinese). (王雪婷, 魏伟, 张凯, 杜少武, 结构化学, **2021**, *40*, 369.)
- [4] Chen, R. Y.; Chen, G. H.; He, Y. P.; Zhang, J. *Chin. J. Struct. Chem.* **2022**, *41*, 2201001 (in Chinese). (陈瑞燕, 陈光辉, 何燕萍, 张健, 结构化学, **2022**, *41*, 2201001.)
- [5] Li, G. P.; Li, Z. Z.; Xie, H. F.; Fu, Y. L.; Wang, Y. Y. *Chin. J. Struct. Chem.* **2021**, *40*, 1047 (in Chinese). (李高鹏, 李贞贞, 谢红芳, 付云龙, 王尧宇, 结构化学, **2021**, *40*, 1047.)
- [6] Zhao, Y.-W.; Li, X.; Zhang, F.-Q.; Zhang, X. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 1409 (in Chinese). (赵彦武, 李星, 张富强, 张祥, 化学学报, **2021**, *79*, 1409.)
- [7] Hao, X.-K.; Zhai, Z.-Y.; Sun, Y. -X.; Li, C.-J. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 49 (in Chinese). (郝肖柯, 翟振宇, 孙亚昕, 李从举, 化学学报, **2022**, *80*, 49.)
- [8] Chen, G. H.; He, Y. P.; Zhang, L.; Zhang, J. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1411 (in Chinese). (陈光辉, 何燕萍, 张磊, 张健, 化学学报, **2020**, *78*, 1411.)
- [9] Dong, J.-L.; Shen, L.-Z.; Wen, B.; Song, Z.; Feng, J. J.; Liang, G.; Liu, B.; Yang, B. S. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1260 (in Chinese). (董金龙, 沈腊珍, 文斌, 宋珍, 冯俊杰, 梁钢, 刘斌, 杨斌盛, 化学学报, **2020**, *78*, 1260.)
- [10] Zhou, H. L.; Zhang, Y. B.; Zhang, J. P.; Chen, X. M. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6917.
- [11] Patra, M.; Gasser, G. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0066.
- [12] Ludwig, B. S.; Correia, J. D. G.; Kühn, F. E. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *396*, 22.
- [13] Qian, Y.; Sun, Y.-M.; Liu, J.-Z. *Acta Chim. Sinica* **1998**, *56*, 453 (in Chinese). (钱鹰, 孙岳明, 刘举正, 化学学报, **1998**, *56*, 340.)
- [14] Kaur, S.; Kaur, M.; Kaur, P.; Clays, K.; Singh, K. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *343*, 185.
- [15] Gu, H. B.; Mu, S. D.; Qiu, G. R.; Liu, X.; Zhang, L.; Yuan, Y. F.; Astruc, D. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *364*, 51.
- [16] Dwadnia, N.; Roger, J.; Pirio, N.; Cattey, H.; Hierso, J. C. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *355*, 74.
- [17] Liu, J. J.; Li, N.; Sun, J. W.; Liu, J.; Dong, L. Z.; Yao, S. J.; Zhang, L.; Xin, Z. F.; Shi, J. W.; Wang, J. X.; Li, S. L.; Lan, Y. Q. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 4510.
- [18] Rajak, R.; Saraf, M.; Mohammad, A.; Mobin, S. M. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 17998.
- [19] Han, E. M.; Yu, W. D.; Li, L. J.; Yi, X. Y.; Yan, J.; Liu, C. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 2792.
- [20] Li, G.; Hou, H. W.; Li, L. K.; Meng, X. R.; Fan, Y. T.; Zhu, Y. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4995.

- [21] Meng, X. R.; Li, G.; Hou, H. W.; Han, H. Y.; Fan, Y. T.; Zhu, Y.; Du, C. X. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 679, 153.
- [22] Deng, Z.; Fang, C.; Ma, X.; Li, X.; Zeng, Y.-J.; Peng, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 20321.
- [23] Hirai, K.; Uehara, H.; Kitagawa, S.; Furukawa, S. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 3924.
- [24] Benecke, J.; Grape, E. S.; Fuss, A.; Wohlbrandt, S.; Engesser, T. A.; Inge, A. K.; Stock, N.; Reinsch, H. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 9969.
- [25] Gao, R.; Chen, S. M.; Wang, F.; Zhang, J. *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 239.
- [26] Du, C.-L.; Wang, L.-H.; Jiang, N.; Huang, X.-H. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 601 (in Chinese). (杜春蕾, 王丽红, 江娜, 黄晓华, 化学学报, **2011**, 69, 601.)
- [27] Yue, Q.; Wang, Y. Y.; Hu, X. L.; Guo, X. W.; Gao, E. Q. *CrystEngComm* **2019**, 21, 6719.
- [28] Kim, J.; Jo, H.; Yoon, S. W.; Lee, M. H.; Choi, W. J.; Choi, K. Y.; Ok, K.M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 5, 452.
- [29] Wang, X. Y.; Li, X. M.; Pan, Y. R.; Liu, B.; Zhou, S. *Chin. J. Struct. Chem.* **2019**, 38, 1275 (in Chinese). (王秀艳, 李秀梅, 潘亚茹, 刘博, 周实, 结构化学, **2019**, 38, 1275.)
- [30] Li, Z. T.; Ding, L. W.; Wang, Y. L. *Chin. J. Struct. Chem.* **2020**, 39, 132 (in Chinese). (李振涛, 丁立稳, 王玉玲, 结构化学, **2020**, 39, 132.)
- [31] Wang, X. W.; Chen, J. Z.; Liu, J. *Naturforsch.* **2007**, 62, 1139.

(Cheng, B.)