中国科学: 化学 2026 年 第 56 卷 第 5 期: 1457 ~ 1467
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

基于多酸和羧酸混合阴离子的3D超分子框架: 醌的催化合成、酚的智能检测与深度识别

杨莲[1], 刘国成[1,2*], 徐娜[1], 张众[1,3*], 王秀丽[1], 魏永革[2*]

1. 渤海大学化学学院, 锦州 121013
2. 清华大学化学系, 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084
3. 南开大学先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071
*通讯作者, E-mail: lgch1004@sina.com; zhangzhong666@126.com; yonggewei@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2025-10-14; 接受日期: 2026-01-19; 网络版发表日期: 2026-03-18
国家自然科学基金(编号: 22101030, 21901018, 22271021, 22571025)、辽宁省教育厅基金(编号: LJ212410167017, LJ232410167011, LJ212510167020)和辽宁省自然科学基金(编号: 2025-MS-282, 2022-MS-373)资助项目

摘要 本文通过引入$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$和草酸根(ox^{2-})两种阴离子以及Cu^{2+}和质子化的*N*,*N*′-双(3-亚甲基吡啶)萘-2,6-二酰胺(H_2L^{2+})两种阳离子合成了一例新的化合物$[Cu_2(L_a)(HL_b)_2(TeMo_6O_{24})(ox)]\cdot(H_2L_c)\cdot2(H_2O)$ (**1**). 化合物**1**中, $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$、草酸根以及Cu^{2+}构筑的金属-有机链通过两种配位模式的酰胺配体形成二维配位网络, 并最终拓展成三维超分子框架. 将化合物**1**作为类过氧化物酶, 我们研究了其对7种酚类化合物比色检测性能, 相应的检出限(LOD)在7.24~44.8 nM之间. 通过主要成分分析构建比色传感阵列, 具有结构关联性的5种酚类化合物的准确区分被实现. 以2,3,6-三甲基酚为代表性研究对象, 我们探索了智能手机辅助便携式检测策略, LOD为390 nM. 化合物**1**可作为非均相催化剂, 实现酚类氧化合成相应的醌类, 具有较好的转化率和选择性. 材料的稳定性和催化氧化机理也被研究.

关键词 多金属氧酸盐, 酚比色检测, 相似物阵列识别, 便携式智能检测, 醌催化合成

1 引言

随着工业化技术的升级和人类环境保护意识的提升, 人们的生活环境, 尤其是水环境日渐向好[1,2]. 然而, 水体环境与人们的生活和安全密切相关, 时刻需要保持警惕. 酚类有机物广泛存在于自然界和工业产品中[3~6]. 其中一些具有一定的毒性, 对生态系统和环境造成不同程度的危害[7~10]. 准确、便捷地识别酚类有机物污染物, 尤其是结构具有相似性的酚类有机物具有重要的意义. 目前, 检测酚类化合物的方法有电化学传感、色谱、电化学发光等[11,12]. 但上述检测方法存在成本高、操作复杂、二次污染等缺点[13~15]. 因此, 开发直接、有效、灵敏的比色法有望成为控制酚类污染物的一种潜在策略. 但是, 如果只检测酚类污染物的存在, 而不将其进行绿色化处理, 则没有根本解决酚类污染物带来的环境问题[16,17]. 如果在检测酚类污染物

引用格式: Yang L, Liu G, Xu N, Zhang Z, Wang X, Wei Y. 3D supramolecular framework based on mixed anions of polyoxometalate and carboxylate: catalytic synthesis of quinones, intelligent detection and deep recognition of phenols. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 1457–1467, doi: 10.1360/SSC-2025-0267

© 2026 《中国科学》杂志社

的同时, 能够对其进行有效地资源再利用, 将其转化成具有一定经济价值的化工产品, 这样既可以实现环境的优化, 又可以变废为宝, 可谓一举两得. 这一策略无疑将具有重大意义.

多金属氧酸盐(POM)是一种金属氧簇类化合物, 其具有结构多样性、优异的催化性能和良好的热稳定性[18~27]. 通过有机配体将POM和过渡金属离子进行配位连接来制备配合物, 能够有效集合POM和过渡金属的双重催化性能[28~37]. 同时, 对配合物结构的优化也能在一定程度上实现构效关系的调控. 2025年, 兰亚乾课题组[38]利用Keggin型多酸基配合物实现了高效催化叔胺和末端炔烃的C–C偶联反应. 2024年杨国昱课题组[39]利用夹心型多酸与钴卟啉结合探索出在海水中在较低过电位下高效析氢策略. 魏永革课题组[40]利用Anderson型多酸基材料实现了一锅法三组分反应合成两类杂环化合物. 然而, 大多数现有的基于POM的材料只关注单一功能. 如果能利用具有良好催化性能的多酸基材料开发一种既可以实现对有机污染物的便携和高灵敏度检测, 并对结构类似化合物进行精确鉴别, 又可以将有机污染物转化成具有一定经济价值的有机化工产品的新策略, 将具有重要意义, 同时这也是一项巨大的挑战.

基于以上考虑, 我们在乙醇和水的混合溶剂热条件下, 利用草酸根(ox^{2-})和Anderson型多酸$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$两种阴离子、三种配位构型的半刚性*N*,*N*′-双(3-亚甲基吡啶)萘-2,6-二酰胺(以**L**表示)与铜离子配位合成了基于多金属氧酸盐二维无机-有机杂化纳米片的三维超分子化合物$[Cu_2(L_a)(HL_b)_2(TeMo_6O_{24})(ox)\cdot(H_2L_c)]\cdot 2(H_2O)$ (**1**). 利用红外光谱(IR)、粉末X射线衍射(PXRD)、单晶X射线衍射、X射线光电子能谱(XPS)表征了化合物的组分、纯度、结构以及价态. 将化合物**1**作为类过氧化物酶, 研究了其对7个酚类化合物比色检测性能, 检测限(LOD)范围为7.24~44.8 nM. 通过主成分分析(PCA)构建比色传感阵列, 探究了5种结构具有关联性的酚类化合物2,3,6-三甲基酚(2,3,6-TMP)、3,5-二甲基酚(3,5-DMP)、2,3-二甲基酚(2,3-DMP)、邻氯酚和邻溴酚的准确区分. 以2,3,6-TMP为代表性研究对象, 建立智能手机辅助便携式检测, LOD为390 nM. 化合物**1**作为非均相催化剂, 研究了其催化酚类氧化合成相应的醌类化合物, 具有较高的转化率和选择性. 利用对比试验、自由基捕获实验、电子顺磁共振(EPR)、拉曼光谱研究了比色检测和催化氧化机理(图1).

2 实验部分

$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$、3-氨甲基吡啶、2,6-萘二酸、钼酸钠、吡啶等所有试剂均购自九鼎化学科技有限公司(中国), 未经纯化处理直接使用. *N*,*N*′-双(3-亚甲基吡啶)萘-2,6-二酰胺配体通过文献[41]合成.

2.1 试剂与仪器

利用Varian FTIR 640光谱仪(KBr压片)在400~4000 cm^{-1}范围内测试了傅里叶变换红外光谱(FTIR). PXRD数据采用Rigaku Ultima IV衍射仪收集. 紫外-可见吸收光谱(UV-vis)采用SP-1900 UV-vis分光光度计进行测试. 催化性质结果采用GC-7900气相色谱仪(上海天美)进行测试. 荧光光谱采用F-380进行测试. XPS采用JEM-F200进行数据记录, EPR采用Bruker EMXnano进行测试, 拉曼光谱采用HORIBA-LabRAM HR进行测试. 化合物**1**的晶体学数据在SMART D8 QUEST和Mo Kα (波长λ = 0.071073 nm)上用Mo靶以ω和θ扫描模式收集. 所有的结构通过Olex 2程序包以直接法和全矩阵最小二乘法F^2精修解析[42]. 详细的晶体数据和结构细节见表S1. 化合物**1**的CCDC号为2472196.

2.2 实验方法

化合物**1**的合成: 在室温下, 将配体**L** (0.130 g、0.24 mmol), $(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$ (0.50 g、0.037 mmol), $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$ (0.50 g、0.26 mmol)和草酸 (0.05 g、0.04 mmol)溶于含有去离子水(4 mL)和乙醇(2 mL)混合溶液的高压釜(聚四氟乙烯内衬)中. 混合液搅拌2 h后用3 M NaOH溶液调节混合溶液的pH至4.6. 在120 °C下加热4天, 自然冷却后将产物用蒸馏水充分洗涤过滤得到蓝色晶体, 以$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$计产率为28.6%. $Cu_2C_{98}O_{36}N_{16}H_{84}TeMo_6$ (2892.13)的元素分析理论值为: C 12.40, H 1.16, N 2.41; 实验值: C 12.46, H 1.25, N 2.40. 红外值(KBr, cm^{-1}; w表示弱峰; s表示强峰): 3427 (w), 3137 (w), 1634 (w), 1244 (w), 903 (s), 675 (s), 617 (s), 543 (w).

类过氧化物酶活性: 以2,3,6-TMP为底物, 4-氨基安替比林(4-AAP)为显色剂氧化偶联反应, 进一

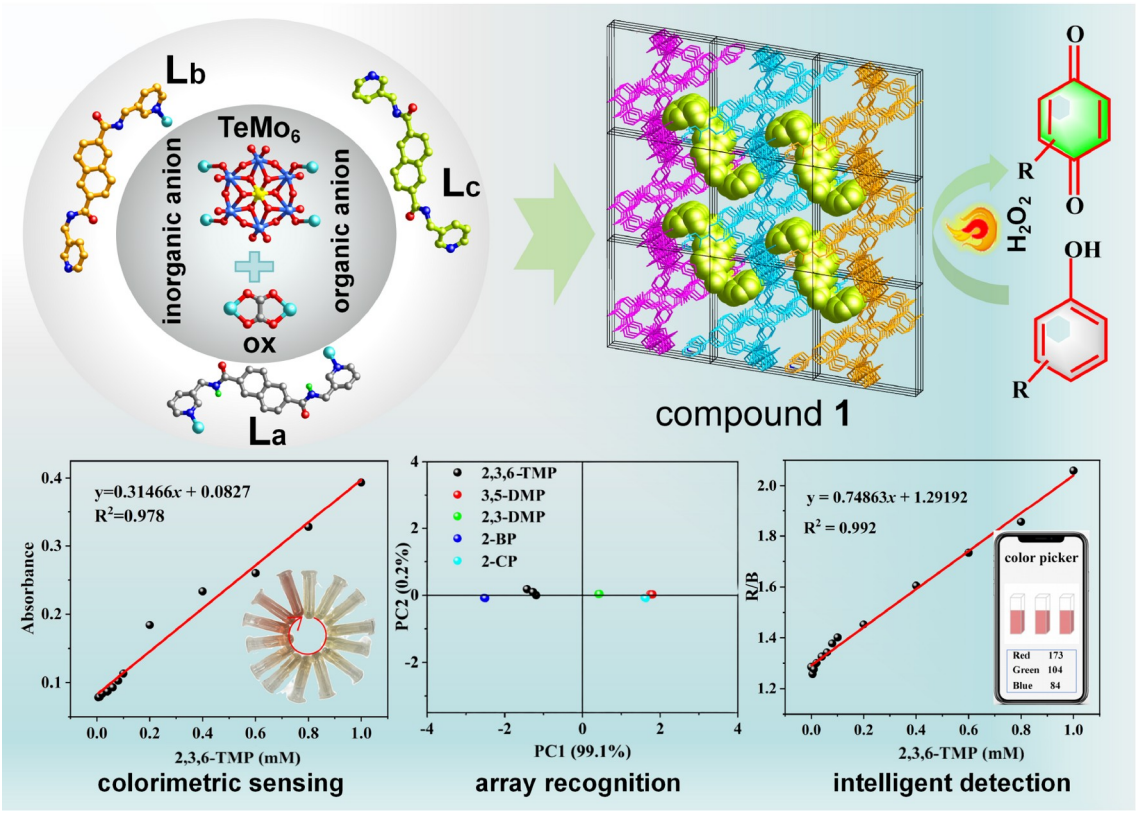


图 1　(网络版彩图)化合物**1**合成及其对酚类物质的比色传感、阵列识别和智能检测以及催化酚转化为醌类物质示意图

Figure 1　(Color online) Schematic view of the synthesis of compound **1** and its colorimetric sensing, array recognition, intelligent detection of phenolic substances, as well as the catalytic conversion of phenols into quinones.

步来探索化合物**1**的类过氧化物酶活性. 将化合物**1** (0.5 mg mL^{-1}), 4-AAP (2 mg mL^{-1})、2,3,6-TMP (6 mM)和H_2O_2 (5 mM), 按体积比为1:0.5:0.5:1加入到5 mL离心管中, 并将溶液的总体积设置为3 mL. 在室温下上述混合溶液反应30 min, 用紫外-可见分光光度计对其溶液进行测试.

酚类化合物比色传感和鉴别: 将五种不同浓度的酚类化合物加入到含有化合物**1** (0.6 mg mL^{-1})、4-AAP (2.5 mg mL^{-1})、H_2O_2 (6 mM)的体系中, 在室温下反应30 min, 用紫外-可见分光光度计对其溶液进行测试. 为了区分相似酚类化合物, 采用类似的实验方法对两组酚类化合物: 取代基一样的(2,3,6-TMP、2,3-DMP、3,5-DMP)和取代基不一样的(2,3,6-TMP、2-溴苯酚(2-BP)、2-氯苯酚(2-CP)共五种酚类化合物进行检测. 每隔3 min记录一次吸光度值, 实验值重复3次所取得的数据用于PCA进行分析.

基于智能手机辅助比色法检测2,3,6-TMP: 首先将不同浓度的2,3,6-TMP加入化合物**1** (0.6 mg mL^{-1})、4-AAP (2.5 mg mL^{-1})和H_2O_2 (6 mM)的体系中, 混合溶液在室温下反应30 min. 为了保证实验的一致性, 测试过程中反应样品和手机固定在同一个位置, 随后选择手机识别器来识别样品中溶液颜色并将其转换为红色(R)、绿色(G)和蓝色(B)值. 获取的数据建立R/B比值与2,3,6-TMP浓度建立标准曲线.

对苯酚催化合成对苯醌: 20 mg萘(内标)、0.25 mmol 2,3,6-TMP (底物)、1 mL溶剂、一定量的化合物**1**和H_2O_2加入反应管中混合充分, 将反应管置于油浴锅进行反应, 油浴锅温度提前加热到反应所需的温度. 用气相色谱测定反应后混合物中的产物. 反应后的催化剂用乙腈洗涤4次离心回收, 回收的催化剂在85 °C的真空烘箱中干燥6 h后用于下一轮反应.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

单晶结构分析表明该三维超分子框架是由二维的褶皱状配位聚合物和游离的质子化酰胺配体构成. 价键计算结果表明, 铜离子为+2价, Anderson型多酸离子中的Mo为+6价(图S1, 表S2). 化合物**1**中的酰胺配体有三种存在形式, 分别为桥连配位模式(L_a)、单齿配位模式(L_b)以及非配位模式(L_c). 其中非配位的酰胺配体中的吡啶N原子发生了质子化. 这样L_b以及L_c分别表达为$[HL_b]^+$和$[H_2L_c]^{2+}$. 因此, 化合物**1**的不对称单元包括一个Cu^{2+}、半个中性的L_a、一个$[HL_b]^+$、半个$[H_2L_c]^{2+}$、半个草酸(ox^{2-})、半个$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$, 实现了电荷平衡. 单晶结构分析表明Cu^{2+}为典型的六配位模式, 两个晶体学等效的Cu^{2+}通过一个ox^{2-}连接成双核金属-有机结构单元$[Cu_2(ox)]^{2+}$ (图2a). 该结构单元与两个$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$中的四个端O配位, 进而交替连接成一维结构$[Cu_2(ox)(TeMo_6O_{24})]_n$ (图2b). 每个铜离子与一个L_a和一个$[HL_b]^+$配位(图2a). 所有键长均在合理范围内(表S3). L_a将相互平行的$Cu_2(ox)(TeMo_6O_{24})]_n$链连接成二维金属-有机阴离子层(图2b). 单齿配位的$[HL_b]^+$修饰在上述金属-有机层的两侧(图2b). 将Cu^{2+}和$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$分别理解为4连接无机节点, 将L_a和草酸根理解为有机连接子整个结构可以理解为非典型的4,4-连接二维网络(图2c). 相互平行的二维金属-有机阴离子层通过氢键作用最终拓展成三维超分子框架, $[H_2L_c]^{2+}$占据着层间的空间(表S4), 通过静电作用稳定了超分子框架(图2d).

3.2 化合物1的IR光谱、PXRD和XPS

化合物**1**的红外光谱如图3a所示, 在3100~3400 cm^{-1}范围的吸收峰对应的是酰胺配体中的亚甲基[43]. 在1640 cm^{-1}的吸收峰归属于酰胺配体中羰基的振动吸收峰. 在1200~1600 cm^{-1}范围内的吸收峰对应的是萘环的骨架振动[44]. 在640~780 cm^{-1}范围内的吸收峰归属于酰胺配体中的吡啶杂环[45]. 在800~1000 cm^{-1}的特征峰归属于$[TeMo_6]^{6-}$ (图S2a)[46]. 如图S2b所示, PXRD图谱的理论值和实验值的衍射峰基本一致, 说明化合物**1**具有良好的相纯度. 在XPS谱图中化合物**1**中Cu是以+2价态存在, Mo以+6价态存在. 该

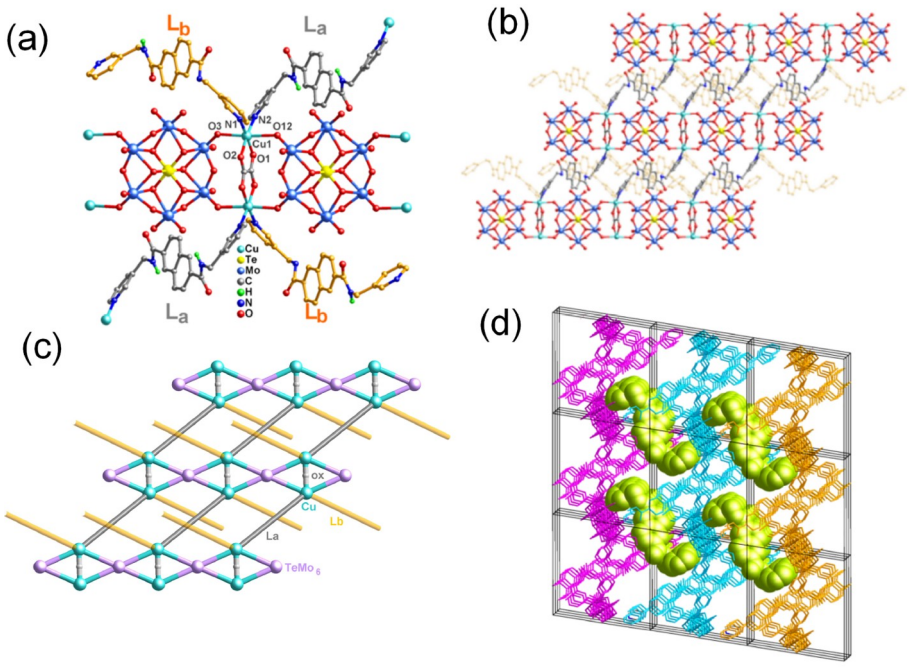


图 2 (网络版彩图) (a) 化合物**1**的配位环境图(为了清晰起见, 省略了氢原子、溶剂分子); (b) 化合物**1**的二维网络图; (c) 二维网络示意图; (d) $[H_2L_c]^{2+}$填充的三维堆积图

Figure 2 (Color online) (a) The coordinated environment of compound **1** (the hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarity); (b) 2D network of compound **1**; (c) the schematic view of the 2D network; (d) 3D stacking array occupied with $[H_2L_c]^{2+}$.

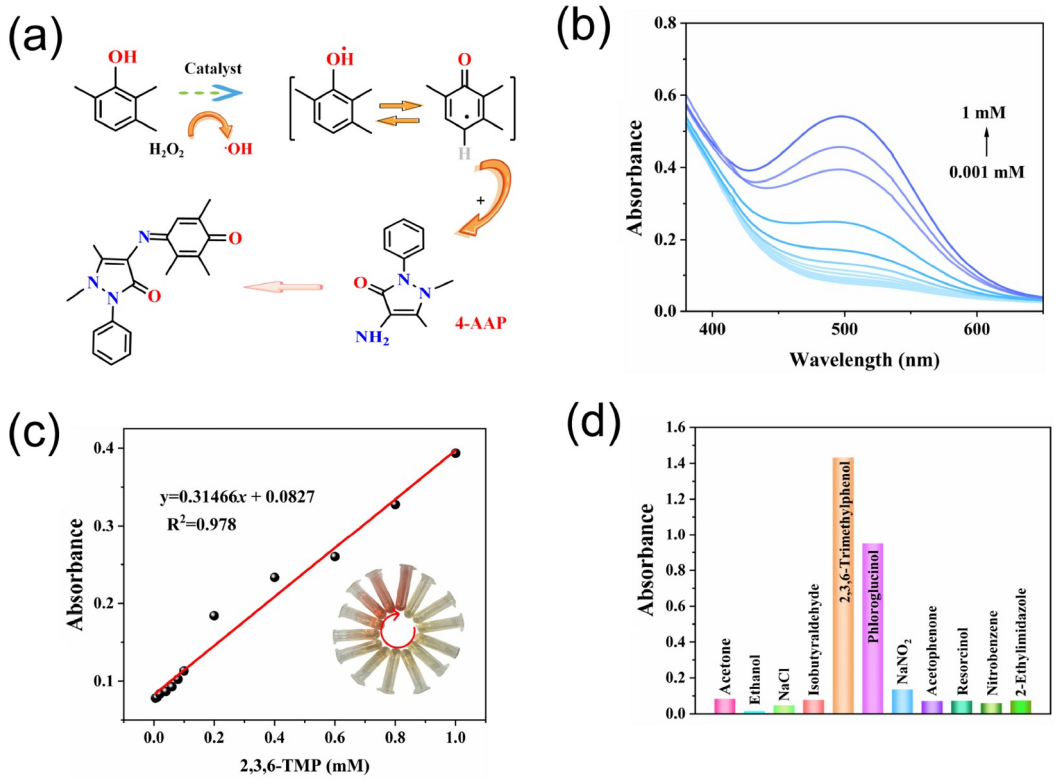


图 3　(网络版彩图) (a) 比色传感的示意图; (b) 化合物**1** + H_2O_2 + 4-AAP体系比色检测2,3,6-TMP的紫外-可见吸收光谱; (c) 2,3,6-TMP检测的线性曲线; (d) 2,3,6-TMP检测的抗干扰实验

Figure 3　(Color online) (a) The schematic view of colorimetric sensing; (b) UV-vis absorbance spectra of the colorimetric detection of TMP in the compound **1** + H_2O_2 + 4-AAP system; (c) the linear calibration curve for 2,3,6-TMP detection; (d) 2,3,6-TMP detection of anti-interference experiment.

结果与价键计算和晶体解析结果保持一致, 共同验证了化合物**1**的电荷平衡(图S2c, d).

3.3　酚类化合物的比色检测

为了研究化合物**1**的类过氧化物酶性质, 以H_2O_2为氧化剂和2,3,6-TMP为代表, 探究了其与4-AAP的氧化偶联反应(图3a). 如图S3a通过紫外-可见吸收光谱检测粉红色偶联产物, 即醌酰亚胺的浓度变化. 当只向2,3,6-TMP和4-AAP体系中加入H_2O_2或化合物**1**时, 没有观察到明显的颜色变化. 在500 nm附近没有增强的吸收峰. 当2,3,6-TMP和4-AAP体系中同时加入H_2O_2和化合物**1**时, 肉眼可观察到明显的颜色变化, 溶液由无色变为粉红色, 500 nm附近的吸收峰明显增强. 这一现象表明化合物**1**具有类过氧物酶活性, 可以催化H_2O_2氧化2,3,6-TMP和4-AAP的偶联反应. 以此可建立其对酚类物质的比色检测.

为了探究化合物**1**类过氧化物酶活性的来源, 在相同条件下进行了4组对比实验(图S3b). 在2,3,6-TMP + 4-AAP + H_2O_2体系中分别加入: **L**、$(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$或$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$. 当体系中只含有**L**时, 在500 nm附近没有增加的吸收峰. 当体系中加入$(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$时, 在500 nm附近没有明显的吸收峰. 当体系中加入$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$时, 在500 nm附近的吸收峰略有增加. 表明Cu^{2+}和$(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$对显色反应有一定的催化活性. 相同的条件下, 化合物**1**加入反应体系的吸收峰强度是$(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$的5.5倍, 是$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$的2.2倍. 综上实验表明, 化合物**1**的类过氧化物酶活性主要来源于其结构中Cu^{2+}和$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$的协同作用.

为了实现更好的比色性能, 以2,3,6-TMP为底物, 研究pH、4-AAP、H_2O_2和催化剂用量等实验条件对化合物**1**的类过氧化物酶活性的影响(图S4a~e). 在4-

AAP的用量范围0.5~3.5 mg mL^{-1}, pH范围2~8, H_2O_2用量2~8 mmol, 催化剂用量范围0.1~0.7 mg mL^{-1}, 反应时间范围5~75 min对比实验条件下, 得出酚类化合物最佳检测条件为: 4-AAP = 2.5 mg mL^{-1}、pH 6、H_2O_2 = 6 mM、催化剂 = 0.6 mg mL^{-1}、反应时间 = 30 min. 将浓度为(0.001~1 mM)的不同酚类化合物(2,3,6-TMP、2,3-DMP、2,6-DMP、3,5-DMP、2,3,5-TMP、2,5-DMP、2-MP)加入到4-AAP + **1**体系的溶液中然后加入H_2O_2. 随着酚类化合物浓度(0.001~1 mM)的增加, 在500 nm处的吸光度的强度也逐渐增加(图3b, 图S5a~f). 2,3,6-TMP、2,3,5-TMP、2,3-DMP、2,5-DMP、2,6-DMP、3,5-DMP、2-MP的检出限分别为7.24、8.25、29.0、8.57、28.5、44.8、19.1 nM (图3c, 图S6a~f). 显著优于大多数已报道的催化剂(表S5). 进一步研究了化合物**1**的抗干扰性和选择性, 在4-AAP + H_2O_2 + **1**体系中分别加入丙酮、乙醇、间苯二酚、亚硝酸钠、2-乙基咪唑、苯乙酮、硝基苯、异丁醛和间苯三酚等物质. 上述物质加入对2,3,6-TMP检测的影响几乎可以忽略不计(图3d), 表明化合物**1**对2,3,6-TMP检测具有良好抗干扰性能.

本文采用羟基促进对苯二甲酸(TA)的光致发光实验探索2,3,6-TMP的检测机理. 将(I) TA、(II) TA + **1**、(III) TA + H_2O_2和(IV) TA + H_2O_2 +**1**作为四组对比实验, 分别置于5 mL离心管中(TA: 0.5 mM; **1**: 0.6 mg mL^{-1}; H_2O_2: 6 mM), 设置体系总体积为3 mL. 在黑暗中反应12 h后离心分离得到待测混合液. 在320 nm的激发波长下检测混合溶液的荧光发射光谱. 四组实验在425 nm处均观察到发射峰. 其中(I) TA、(II) TA + **1**、(III) TA + H_2O_2在425 nm的发射峰较弱, (IV) TA + H_2O_2 + **1**在425 nm的发射峰明显强于前三个实验组(图S7). 根据文献[47]报道可知, 由过氧化氢作为氧化剂, 多酸基过渡金属配合物能够实现类芬顿催化反应. 因此综合上述实验结果和文献报道, 标题化合物的比色检测能力主要是由于Cu^{2+}和$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$为化合物**1**的二维配位骨架的结构单元. 相比于高维配位结构, 二维材料中的活性位点更容易被暴露. 这样, 有利于H_2O_2到羟基自由基的转化. 羟基自由的较强的氧化能力, 能够从苯酚的羟基中获取电子生成醌自由基. 最终, 4-AAP与醌自由基发生氧化偶联生成了粉红色的醌亚胺.

3.4 相似酚类化合物的比色鉴别

结构具有相似性的不同酚类化合物对环境的污染程度各不相同, 准确区分这些化合物不仅重要而且具有一定的挑战. 为了研究基于化合物**1**的比色传感器的鉴别能力, 五种酚类化合物被分为两组进行研究. 第I组包括2,3,6-TMP、3,5-DMP和2,3-DMP,这些虽然都具有–CH_3取代基但位置和数量不同. 第II组则包括2,3,6-TMP、2-CP和2-BP, 这些化合物的取代基类型不同. 如图4所示, 随着反应时间的增加可以肉眼观察到溶液颜色逐渐加深(图4a, d), 通过4-AAP + H_2O_2 + **1**体系中两组酚类化合物的偶联产物的吸光度随时间变化情况, 可以观察到不同反应动力学的斜率差异(图4b, e). 在第I组中, 与2,3,6-TMP和3,5-DMP相比, 2,3-DMP在传感系统中的颜色响应更为敏感(图4b). 在第II二组中, 2-CP的颜色响应比2-BP和2,3,6-TMP更敏感(图4e). 因此, 可以建立一个基于两组酚类化合物吸光度数据的有效传感阵列(图4c, f), 该阵列能够区分相似的酚类污染物. 具体细节如下: 10个时间点, 3次重复实验, 所获得的数据通过PCA处理生成了二维模型图(表S6, S7). 如图4c, f所示, I组中的三种酚类化合物与II组中对应的酚类化合物分布相对独立且分散程度较小. 结果表明, 传感阵列能够完全识别相似的酚类化合物.

3.5 基于智能手机模拟的酚类化合物便携式检测

与荧光光谱仪或紫外可见光谱仪等大型仪器相比, 智能手机传感平台具有方便、省时、成本低的特点, 有利于便携式传感分析, 因此手机颜色识别器被用作2,3,6-TMP的检测平台. 将不同浓度的2,3,6-TMP加入到4-AAP + H_2O_2 + **1**反应体系中, 室温下反应30 min溶液由无色变为粉红色, 随后通过手机识别获取红(R)、绿(G)、蓝(G)三色值(图5a, b). 为了确保实验的一致性, 测试中使用同一部手机, 实验选择在白天同样时段进行. R/B与浓度之间存在良好的线性关系, 拟合的线性方程为$y = 0.74863x + 1.29192$, R^2 = 0.992, 检出限(LOD = 390 nM) (图5c). 为了验证传感平台的准确性, 将4-AAP + H_2O_2 + **1**反应系统中的2,3,6-TMP的浓度配置为0.3和0.5 mM. 测得的R/B数据值分别为1.50和1.65. 根据线性方程计算出的相应浓度分别为0.28和0.48 mM, 与实际值接近(图5d). 进一步证明, 该智能手机辅助传感平台可用于检测和分析不

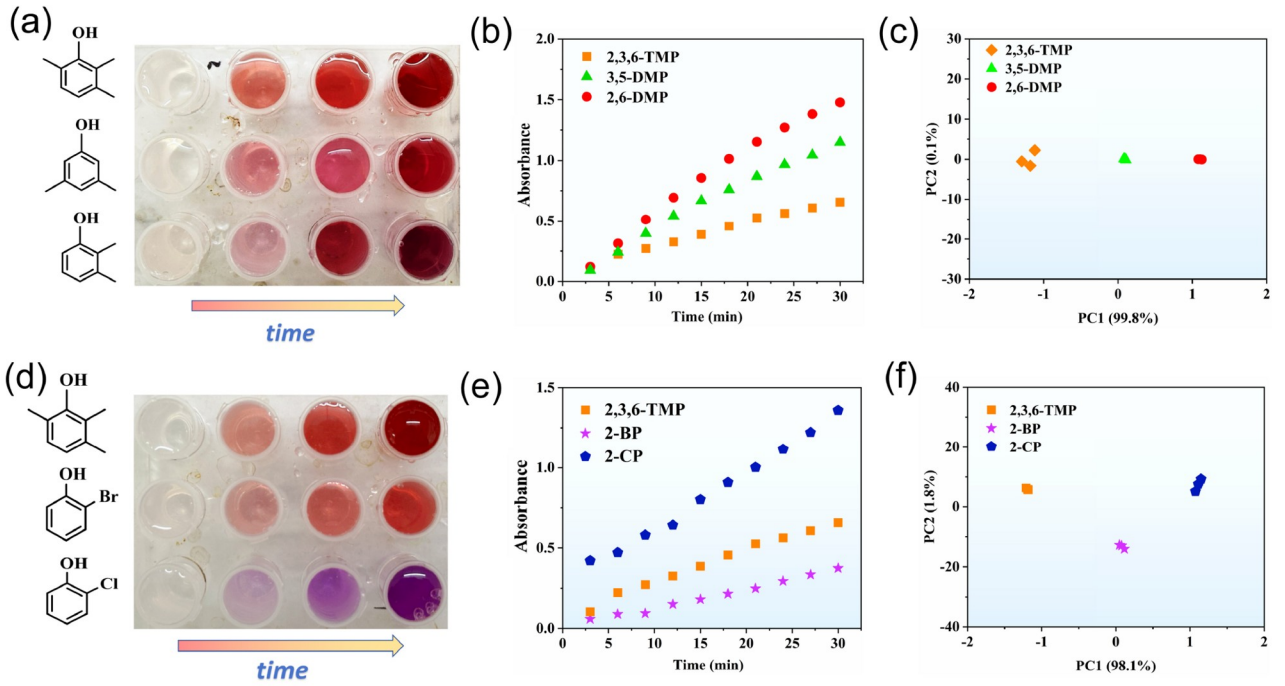


图 4　(网络版彩图) (a, d) 两组相似酚类化合物的结构及随反应时间溶液的颜色变化; (b, e) 传感体系的吸光度强度随时间的变化; (c, f) 两组酚类对应的PCA

Figure 4　(Color online) (a, d) The structures of two groups of similar phenolic compounds and the corresponding change in color with time; (b, e) the absorbance intensity of the sensing system changing with time; (c, f) the PCA corresponding to the two groups of phenols.

同浓度的2,3,6-TMP, 并具有良好的可靠性.

3.6　对苯醌的催化合成

对苯醌类化合物可以作为生产维生素E的关键中间体[48]. 因此, 以2,3,6-TMP模型底物, H_2O_2 (30%)作为氧化剂, 化合物**1**作为非均相催化剂初步研究了2,3,6-TMP催化氧化合成2,3,6-TMBQ (表S8). 为了探索最佳反应条件, 系统研究了不同溶剂、催化剂用量、氧化剂用量、反应温度和反应时间对合成的影响. 首先, 研究了不同溶剂对反应的影响, 当使用乙醇(EtOH)、甲醇(MeOH)、乙腈(ACN)、二氯甲烷(DCM)和环己烷(CYH)作为溶剂时, 转化率分别为65.4%、73.2%、86.7%、18.4%和15.0% (图S8a, 表S9). 研究了催化剂对反应的影响(表S8, 条目1、2、3、4、9, 表S10). 当催化剂的质量范围为0~12 mg时, 转化率从18.3%提升至99.3%, 相应的选择性也从18.3%提高到99.0%. 氧化剂用量对反应的影响(表S8, 条目5、6、7、8、10, 表S11). 当氧化剂的量从0变为2.5 mmol时, 转化率由0%上升到99.3%, 选择性由0%上升到99.0%. 转化率随温度升高而升高, 温度也是一个需要考虑的因素. 温度范围为40~70 °C, 转化率范围为60.7%~90.7%, 选择性范围为79.0%~99.0% (图S8b, 表S12). 考察五个不同的反应时间(5、10、15、20和25 min)相应的转化率范围为80.1%~99.0%, 选择性则在53.0%~99.0% (图S8c, 表S13). 基于上述研究, 确定了最佳反应条件: 乙腈作为溶剂, 催化剂用量为10 mg, 氧化剂用量为2 mmol, 反应温度设定为60 °C, 反应时间持续20 min. 以上结果优于大多数已报道的多酸基催化剂(表S14). 为了研究2,3,6-TMP催化反应的动力学特性, 在最佳反应条件下, 探讨初始浓度(C_0)与反应时间比值$\ln(C_t/C_0)$之间的关系. 其中C_0和C_t分别代表反应开始时及反应过程中某一时刻的2,3,6-TMP浓度. 从图S8d可以看出, 转化率与反应时间呈良好的线性关系, 符合一级动力学. 反应速率常数$K = -0.25138\ \text{min}^{-1}$.

底物探索: 为了研究化合物**1**非均相催化功能, 在已优化的条件下催化不同的苯酚衍生物的选择性氧化(表S15). 2,3,5-TMP是2,3,6-TMP同分异构体(表S15, 条目1), 在相同的反应条件下2,3,5-TMP转化率低于2,3,6-

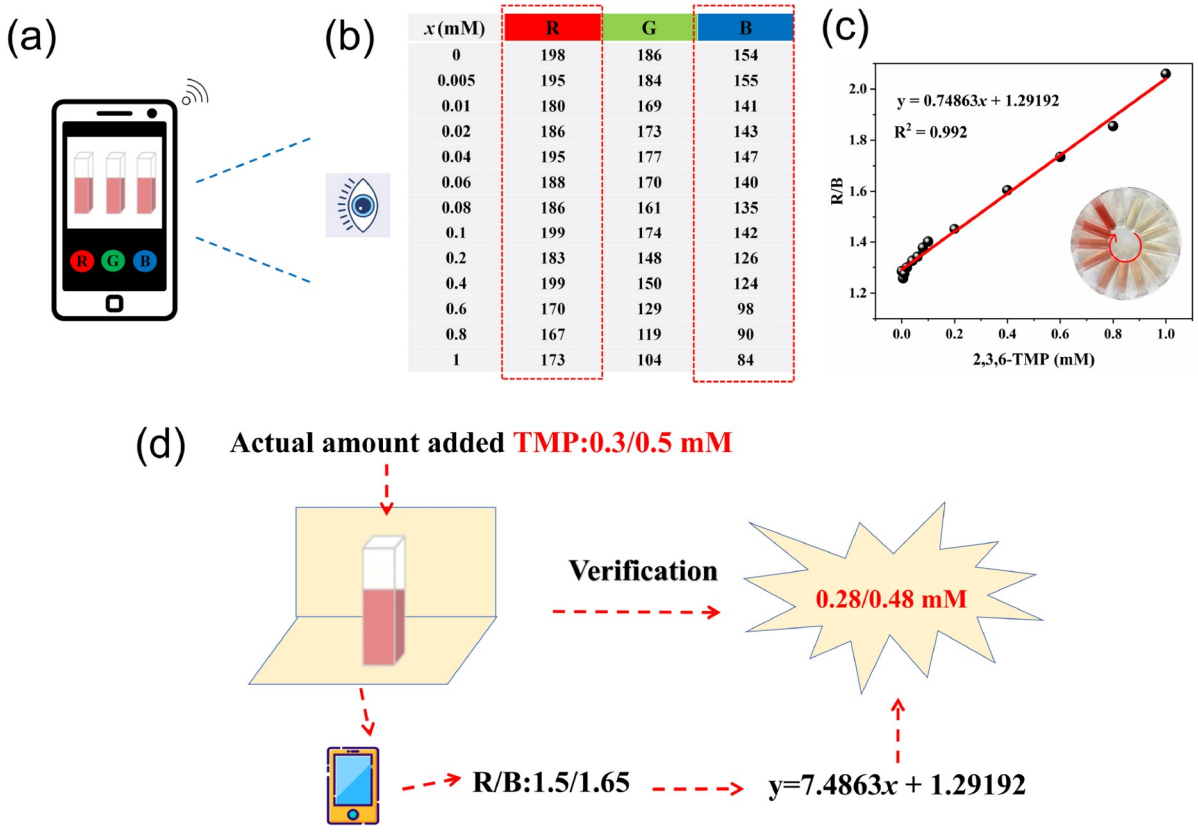


图 5 (网络版彩图) (a) 手机智能检测示意图; (b) RGB测试值与2,3,6-TMP浓度的对应关系; (c) R/B强度比值与2,3,6-TMP浓度的关系; (d) 手机检测示意图

Figure 5 (Color online) (a) The schematic view of smart mobile phone detection; (b) the relationship between RGB intensity and 2,3,6-TMP concentration; (c) the relationship between R/B intensity ratio and 2,3,6-TMP concentration; (d) the schematic view of mobile phone simulation detection.

TMP. 由于2,3,5-TMP的对位上有较大的空间位阻, 限制了过氧多酸物种在氧转移机制中的接近. 二烷基衍生物(2,3-DMP (转化率: 90.54%)、2,6-DMP (转化率: 86.1%)、3,5-DMP (转化率: 86.9%)、2,5-DMP (转化率: 69.6%) (表S15, 条目2~5))和单烷基衍生物(邻甲苯酚(转化率: 84.2%)、间甲苯酚(转化率: 77.5%))同样也出现了空间位阻影响催化效果的现象(表S15, 条目6, 7). 综上实验验证, 单烷基对苯醌和二烷基对苯醌的选择性制备效率低于三烷基对苯醌(*p*-BQs). 根据铜位点的均裂自由基机理, 反应中会产生苯氧基自由基和苄基自由基, 进而引发C–O和C–C偶联反应[49].

稳定性和循环性: 在反应5 min之后, 快速的分离出反应体系中的固体催化剂, 对滤液继续加热, 结果显示转化率几乎没有改变, 表明化合物**1**为非均相催化剂(图S9a). 为了评价催化剂的稳定性, 四次的循环实验结果发现, 转化率和选择性没有明显的改变(图S9b). 将反应后的催化剂洗涤烘干后测试其红外光谱和PXRD (图S10, S11). 反应前后的图谱基本一致. 为了确定化合物**1**中反应后的Cu^{2+}和Mo^{VI}离子价态, 对反应后的配合物进行XPS分析. 在XPS图谱中935.24和956.42 eV, 归属于Cu^{2+}的特征峰(图S12a). 在图S12b中, 在XPS图谱中233.56和235.52 eV归属于Mo^{VI}的特征峰. 说明化合物**1**具有良好的稳定性.

机理研究: 为了探究化合物**1**在2,3,6-TMP选择性氧化过程中的催化活性位点, 在最佳催化条件下进行了对比实验. 当L作为催化剂时, 转化率为19.1% (表S16, 条目1). 当$(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$和$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$作为催化剂时, 转化率分别为68.5%和80.4% (表S16, 条目2, 3). 此外, 将化合物**1**的原料, 用物理混合物的方法处理并作为催化剂, 结果显示转化率显著高于

单一原料(表S16, 条目4). 因此, 说明在催化合成过程中Cu^{2+}和$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$均起到了催化作用.

为了进一步探究催化反应机理, 向反应体系中引入自由基清除剂(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)开展自由基捕获实验. 当加入BHT时, 反应转化率显著下降, 从99.0%降至30.5% (表S16, 条目6), 表明此反应遵循自由基途径. Na_2CO_3作为超氧自由基清除剂、异丙醇作为羟基自由基清除剂, 以上两种清除剂加入反应体系后转化率分别降至23.5%和65.0% (表S16, 条目7, 8). 表明参与反应的主要活性. 采用*N*-叔丁基-α-苯基硝酮作为自旋捕获剂进行EPR实验, 进一步证明两种自由基的存在(图S13a, b). 此外, 当同时添加两种自由基清除剂时, 2,3,6-TMP的转化率仍为25.6% (表S16, 条目9), 这表明存在另一种不由Cu位点催化的反应路径. 可能归因于$TeMo_6O_{24}{}^{6-}$阴离子的催化作用(表S16, 条目2), 该过程涉及异裂氧原子转移途径. 在这个途径中过氧化钼酸盐被认为是活性中间体, 接下来通过拉曼光谱确认活性过氧钼酸盐的生成. 如图S13c中看出经过H_2O_2处理的化合物**1**在890 cm^{-1}处出现了一个O–O峰, 这是由于过氧化物向钼转移电荷所致[50]. 基于上述发现, 提出由$TeMo_6O_{24}{}^{6-}$ (途径A)和Cu位点(途径B)催化的2,3,6-TMP氧化反应可能途径(图6). 途径A机理如下: 化合物**1**的$TeMo_6O_{24}{}^{6-}$被H_2O_2氧化生成活性过氧钼酸盐. 随后, 2,3,6-TMP的对位C–H受到活性过氧钼酸盐的亲电攻击形成中间体A1. 不稳定的A1被H_2O_2迅速转化为最醌产物, 同时POM被还原为其初始状态. 途径B: 在化合物**1**中Cu^{2+}与H_2O_2反应, 再生Cu^{+},过氧羟基自由基(·OOH)和H^+. ·OOH从酚羟基中夺取一个氢原子, 形成苯氧基自由基(B1), 该自由基发生分子内重排(B2). 随后, Cu^{+}与H_2O_2反应生成Cu^{2+}, 羟基自由基(·OH)和OH^-. 随后B2与·OH生成不稳定的中间体B3, 该中间体最终迅速脱水生成醌产物. 综上实验所述, 化合物**1**中, Cu^{2+}作为二维结构的节点可以作为电子转移载体, 有利于H_2O_2生成羟基自由基. $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$裸露在二维结构的表面, 可以有效稳定Cu^{2+}物种[51], 阻止其聚集和失活, 并可能通过其氧化还原特性调节铜的氧化态, 从而促进羟基自由基的持续生成. 此外, $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$可与H_2O_2形成过氧多金属氧酸盐活性中间体. 总之, 化合物**1**的有效组份及其二维结构特点最终实现酚类到醌类化合物的氧化合成.

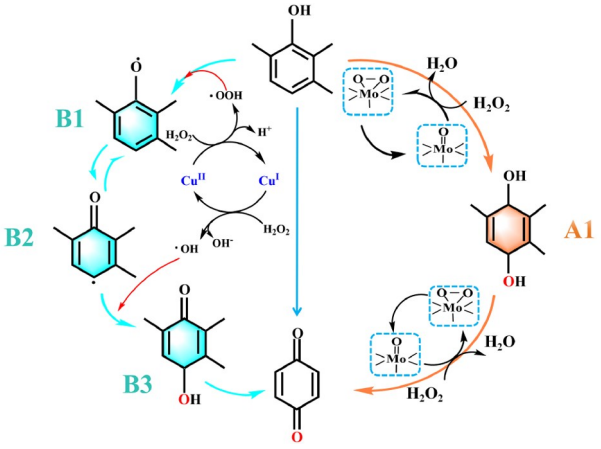


图 6　(网络版彩图)催化氧化2,3,6-三甲基苯酚的可能途径

Figure 6　(Color online) Possible pathways for the catalytic oxidation synthesis of 2,3,6-TMP.

4　结论

通过引入$[TeMo_6O_{24}]^{6-}$和草酸根(ox^{2-})两种阴离子, 本文成功地将铜离子Cu^{2+}和质子化的*N*,*N*′-双(3-亚甲基吡啶)萘-2,6-二酰胺(H_2L^{2+})两种阳离子进行结合, 构筑了一例三维超分子框架. 将化合物**1**作为类过氧化物酶, 实现了其对7种酚类化合物nM级别的比色检测. 通过PCA构建比色传感阵列, 5种具有相似结构的酚类化合物(2,3,6-三甲基酚、3,5-二甲基酚、2,3-二甲基酚、邻氯酚和邻溴酚)被准确区分. 并且借助智能手机实现了2,3,6-TMP的nM级别便携式检测. 此外, 本文研究了以化合物**1**作为非均相催化剂, 利用酚类氧化合成相应的醌类. 通过一系列的测试, 确定羟基自由基和超氧自由基是化合物**1**作为优异的比色传感材料和酚氧化合成醌的催化剂的关键原因. 这项工作为丰富POMs基化合物用于污染物的检测和变废为宝提供了可参考的策略.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

1 Xin X, Li Z, Chi M, Zhang M, Dong Y, Lv H, Yang GY. *Green Chem*, 2023, 25: 2815–2824
2 Yu Y, Lai RD, Sun C, Sun YQ, Zeng QX, Li XX, Zheng ST. *Chem Commun*, 2023, 59: 3735–3738
3 Ming MD, Wang XH, Liu Y, Ren J, Yao JR, Chen X, Shao ZZ, Ling SJ. *ACS Appl Mater*, 2026, 18: 2795–2806
4 Xin J, Pang H, Jin Z, Wu Q, Yu X, Ma H, Wang X, Tan L, Yang G. *Inorg Chem*, 2022, 61: 16055–16063
5 Xu R, Liu M, Yao C, Xu X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17: 5401–5409
6 Li D, Cheng Y, Zuo H, Zhang W, Pan G, Fu Y, Wei Q. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 603: 771–782
7 Li H, Chen Y, Zhang Y, Han W, Sun X, Li J, Wang L. *J Electroanal Chem*, 2013, 689: 193–200
8 Zhao T, He J, Wang X, Ma B, Wang X, Zhang L, Li P, Liu N, Lu J, Zhang X. *J Pharm BioMed Anal*, 2014, 98: 311–320
9 Kaur M, Mehta SK, Kansal SK. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 245: 938–945
10 Tu Y, Xiong Y, Tian S, Kong L, Descorme C. *J Hazard Mater*, 2014, 276: 88–96
11 Song R, Chi H, Ma Q, Li D, Wang X, Gao W, Wang H, Wang X, Li Z, Li C. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 13664–13674
12 Lin Y, Wang F, Yu J, Zhang X, Lu GP. *J Hazard Mater*, 2022, 425: 127763
13 Yang JF, Ma YY, Xie N, Tang YT, Du J, Yin XR, Lin ZG, Han ZG. *Inorg Chem*, 2024, 63: 18200–18210
14 Ong WJ, Tan LL, Ng YH, Yong ST, Chai SP. *Chem Rev*, 2016, 116: 7159–7329
15 Liu JJ, Sun SN, Liu J, Kuang Y, Shi JW, Dong LZ, Li N, Lu JN, Lin JM, Li SL, Lan YQ. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 6112–6122
16 Ghysels S, Arteaga-Pérez LE, Léon AE, Menares T, Backx S, Mangelinckx S, Ronsse F. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 13765–13777
17 Gu Z, Zhang Z, Ni N, Hu C, Qu J. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 4356–4366
18 Han Q, Ding Y. *Dalton Trans*, 2018, 47: 8180–8188
19 Lian L, Zhang H, An S, Chen W, Song YF. *Sci China Chem*, 2021, 64: 1117–1130
20 Li K, Liu YF, Lin XL, Yang GP. *Inorg Chem*, 2022, 61: 6934–6942
21 Zhao Z, Wei J, Lang ZL, Chi M, Liu X, Yang J, Yang GY, Lv H. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 25107–25114
22 Liu J, Jiang N, Lin JM, Mei ZB, Dong LZ, Kuang Y, Liu JJ, Yao SJ, Li SL, Lan YQ. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202304728
23 Huang P, Yang MY, Zhang SB, Li ZH, Zhang H, Wang SM, Peng YY, Zhang M, Li SL, Lu M, Lan YQ. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202423091
24 Wang Y, Xue S, Geng J, Lu Y, Li T, Duan X, Bai X, Yang Y, Yang J, Liu S. *Sci China Chem*, 2024, 67: 3299–3309
25 Li J, Zhou J, Wang XH, Guo C, Li RH, Zhuang H, Feng W, Hua Y, Lan YQ. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202411721
26 Hong LH, Yue SN, Huang X, Sun C, Cai PW, Sun YQ, Li XX, Zheng ST. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202404314
27 Zhong K, Hu L, Du W, Sun X, Tang L, Yan X, Li X, Li J. *Food Res Int*, 2025, 201: 115613
28 Li DH, Zhang XY, Lv JQ, Cai PW, Sun YQ, Sun C, Zheng ST. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202312706
29 Chang X, Yang XF, Qiao Y, Wang S, Zhang MH, Xu J, Wang DH, Bu XH. *Small*, 2020, 16: 1906432
30 Lu JN, Liu JJ, Dong LZ, Lin JM, Yu F, Liu J, Lan YQ. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202308505
31 Lai RD, Zhang J, Li XX, Zheng ST, Yang GY. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 19603–19610
32 Li XX, Li CH, Hou MJ, Zhu B, Chen WC, Sun CY, Yuan Y, Guan W, Qin C, Shao KZ, Wang XL, Su ZM. *Nat Commun*, 2023, 14: 5025
33 Liu JX, Zhang XB, Li YL, Huang SL, Yang GY. *Coord Chem Rev*, 2020, 414: 213260
34 Xiao HP, Hao YS, Li XX, Xu P, Huang MD, Zheng ST. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202210019
35 Manivel A, Sivakumar R, Anandan S, Ashokkumar M. *Electrocatalysis*, 2012, 3: 22–29
36 Ma XY, Bi HX, Zhang XJ, Du J, Ma YY, Han ZG. *Polyoxometalates*, 2025, 4: 9140090
37 Song H, Guo MS, Wang JF, Liu YQ, Bi HX, Du J, An WT, Ma YY, Han ZG. *Polyoxometalates*, 2024, 3: 9140065
38 Gao Z, Yu F, Zhang M, Huang X, Fu S, Azam M, Shen G, Yao Q, Zhang Q, Chen Y, Lan YQ. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202516079
39 Ping J, He D, Wang F, Wang N, Fu Y, Xing Z, Jia Z, Yang GY. *Nano Res*, 2024, 17: 1281–1287
40 Dai G, Li Q, Zang D, Wei Y. *Green Chem*, 2023, 25: 6263–6269
41 Sarkar M, Biradha K. *Cryst Growth Des*, 2006, 6: 202–208

42 Zhao H, Schuck P. *Acta Crystlogr D Biol Crystlogr*, 2015, 71: 3–14
43 Li GB, Chen J, Song BQ, Wang SM, Yang QY. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17: 50916–50924
44 Cui YM, Zhu YJ, Sun J, Wu D, Wang X, Wu XS, Su ZM. *ACS Mater Lett*, 2024, 6: 4255–4261
45 Luo XM, Li NF, Hu ZB, Cao JP, Cui CH, Lin QF, Xu Y. *Inorg Chem*, 2019, 58: 2463–2470
46 Zhang Y, Wang X, Wang Y, Xu N, Wang XL. *Dalton Trans*, 2022, 51: 7109–7117
47 Zhang M, Zhou Y, Wu B, Lu C, Quan G, Huang Z, Wu C, Pan X. *Mater Adv*, 2023, 4: 5420–5430
48 Chang S, Chen Y, An H, Zhu Q, Luo H, Huang Y. *Green Chem*, 2021, 23: 8591–8603
49 Chang S, Chen Y, An H, Zhu Q, Luo H, Xu T. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 21261–21271
50 Chang S, An H, Chen Y, Zhu Q, Luo H, Huang Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 4728–4740
51 Wang XL, Tian Y, Chang ZH, Lin H. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 15696–15702

3D supramolecular framework based on mixed anions of polyoxometalate and carboxylate: catalytic synthesis of quinones, intelligent detection and deep recognition of phenols

Lian Yang[1], Guocheng Liu[1,2*], Na Xu[1], Zhong Zhang[1,3*], Xiuli Wang[1], Yongge Wei[2*]

[1] *College of Chemistry and Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China*
[2] *Key Lab of Organic Optoelectronics & Molecular Engineering of Ministry of Education, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China*
[3] *Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry, Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071, China*
**Corresponding authors (email: lgch1004@sina.com; zhangzhong666@126.com; yonggewei@mail.tsinghua.edu.cn)*

Abstract: In this work, a new compound $[Cu_2(L)(HL)_2(TeMo_6O_{24})(ox)]\cdot(H_2L)\cdot 2(H_2O)$ (**1**) was synthesized by introducing two anions, $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ and oxalate (ox^{2-}), as well as two cations, the copper ion Cu^{2+} and the protonated *N*,*N*′-bis (3-methylpyridine) naphthalene-2,6-dicarboxylamide (H_2L^{2+}). In compound **1**, the metal-organic chain constructed by $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$, oxalate, and Cu^{2+} forms a two-dimensional coordination network through two amide ligands with different coordination modes and eventually expands into a three-dimensional supramolecular framework. Compound **1** was used as a peroxidase-like substance to study its colorimetric detection performance for seven phenolic compounds, and the corresponding limit of detection (LOD) ranged from 7.24 to 44.8 nM. A colorimetric sensing array was constructed by principal component analysis to explore the accurate differentiation of five structurally correlated phenolic compounds. Taking 2,3,6-trimethylphenol as the representative research object, a smartphone-assisted portable detection strategy was established, with a LOD of 390 nM. Compound **1** was used as a heterogeneous catalyst to study the synthesis of corresponding quinones by the oxidation of phenols, which demonstrated good conversion rates and selectivity. The stability of the material and the catalytic oxidation mechanism have also been studied.

Keywords: polyoxometalate, colorimetric sensing of phenol, array recognition of similarity, portable intelligent detection, quinone catalytic synthesis

doi: 10.1360/SSC-2025-0267