

多酸电化学 导论



中国环境科学出版社

王秀丽 赵岷 等编著

多酸电化学导论

王秀丽 赵岷等 编著

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

多酸电化学导论/王秀丽, 赵岷等编著. —北京: 中国环境科学出版社, 2006.12

ISBN 7-80209-458-5

I. 多… II. ①王… ②赵… III. 多酸—电化学
IV. 0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 145360 号

责任编辑 黄晓燕 李卫民
责任校对 扣志红
封面设计 龙文视觉

出版发行 中国环境科学出版社
(100062 北京崇文区广渠门内大街 16 号)
网址: <http://www.cesp.cn>
联系电话: 010-67112765 (总编室)
发行热线: 010-67125803

印 刷 北京东海印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2006 年 12 月第一版
印 次 2006 年 12 月第一次印刷
印 数 1—3000
开 本 787×960 1/16
印 张 15.5
字 数 278 千字
定 价 30 元

【版权所有。未经许可请勿翻印、转载，侵权必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题，请寄回本社更换

前 言

多金属氧酸盐是一类电化学性质非常优秀的金属-氧簇化合物，近些年来关于该类化合物及其修饰电极的电化学和电催化的研究十分活跃，国际上以 Nadjo 为代表、国内以长春应用化学研究所的董绍俊为代表在这一领域做了很多出色的工作，是一个充满希望的研究领域。为了进一步促进我国多酸电化学的发展和反映我国科学工作者在此领域的贡献，我们感到有必要出版一本比较全面地介绍多酸电化学知识的书。近年来我们一直从事这方面的研究工作，已有一些研究成果报道，并且进行了大量文献搜集工作。我们希望把自己的研究成果与文献结合起来，因此尝试撰写了本书。但是，有关文献数量太多，我们不可能一一收入本书，只是选择一些有代表性的研究成果汇编到本书。

本书共分为五章，在概括介绍多酸化学研究进展的基础上，主要介绍了多金属氧酸盐化学修饰电极的类型及制备方法、各种结构的多金属氧酸盐及其修饰电极的电化学、电催化，包括在分析中的应用，另外还介绍了近些年来出现的用于修饰电极的多金属氧酸盐基的新材料像杂化材料、纳米材料等的电化学及电催化。本书所有介绍均通过典型实例直观地加以描述，力求做到原理清楚、方法具体，内容新颖并具有前沿性和新颖性。

本书主要由王秀丽教授、赵岷教授编著，李兴伟、林宏艳、刘国成几位教师参与了部分章节的翻译、编写工作，在成稿与勘校等工作中得到了本实验室的赵海燕、毕研峰、房佳妮几位研究生的大力协助，在此一并表示感谢。

本书的问世若能对我国多酸化学及其电化学的研究和教学工作有一定的促进作用，我们将为此感到欣慰。由于作者水平有限，谬误和疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

作 者

2006年8月1日于渤海大学

目 录

1	多金属酸盐化学的发展	1
1.1	多金属酸盐的发展概述	1
1.2	多金属酸盐化学研究的最新进展	3
1.2.1	多金属酸盐合成和结构的新发展	3
1.2.2	多金属酸盐基的分子材料	14
1.2.3	多金属酸盐的显示器件	15
1.2.4	多金属酸盐/聚电解质纳米多层膜	18
1.2.5	多金属酸盐的药物化学	20
1.2.6	多金属酸盐的催化化学	21
1.3	多金属酸盐电化学概述	22
1.3.1	Keggin 型和 Dawson 型杂多阴离子的电化学行为	23
1.3.2	混配型和过渡金属取代的杂多阴离子的电化学行为	23
1.3.3	多金属酸盐的电催化还原	24
1.3.4	多金属酸盐的电催化氧化	26
1.3.5	多酸化学修饰电极	28
	参考文献	29
2	多金属酸盐化学修饰电极的类型及制备	34
2.1	单层膜修饰电极	34
2.1.1	电化学沉积法	34
2.1.2	吸附法	35
2.1.3	分子组装法	36
2.2	多层有序膜修饰电极	37

2.2.1	分子组装法	37
2.2.2	电化学与静电作用结合法	40
2.2.3	LB膜法	41
2.3	无序膜修饰电极	41
2.3.1	聚合物包埋法	41
2.3.2	溶胶-凝胶法	43
2.4	组合法修饰电极	44
2.4.1	碳陶瓷复合电极	44
2.4.2	碳糊电极	45
2.5	其他类型的多金属氧酸盐修饰电极	47
	参考文献	48
3	多金属氧酸盐的电化学	52
3.1	Keggin型多金属氧酸盐	53
3.1.1	Keggin型钨系列多金属氧酸盐	54
3.1.2	Keggin型钼系列杂多金属氧酸盐	60
3.1.3	Keggin型混配型多金属氧酸盐	74
3.2	Dawson型多金属氧酸盐	78
3.2.1	Dawson型钨系列多金属氧酸盐 ($P_2W_{18}O_{62}^{6-}$)	78
3.2.2	Dawson型钼系列多金属氧酸盐 ($P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$)	82
3.2.3	其他Dawson型多金属氧酸盐	84
3.3	夹心型多金属氧酸盐	90
3.3.1	在溶液中的电化学反应	90
3.3.2	修饰电极的电化学反应	91
3.4	缺位型和取代型多金属氧酸盐	95
3.5	稀土双系列多金属氧酸盐	109
3.6	同多及其他多金属氧酸盐	113
	参考文献	119

4 多金属氧酸盐的电催化及其在分析中的应用	125
4.1 电催化还原	126
4.1.1 Keggin 型多金属氧酸盐	126
4.1.2 Dawson 型多金属氧酸盐	146
4.1.3 夹心型多金属氧酸盐	159
4.1.4 稀土双系列型多金属氧酸盐	163
4.1.5 其他多金属氧酸盐	166
4.2 电催化氧化	170
4.2.1 过渡金属取代的多金属氧酸盐	170
4.2.2 混配型多金属氧酸盐	176
4.2.3 Keggin 型多金属氧酸盐	177
4.3 多金属氧酸盐电催化在分析中的应用	179
4.3.1 亚硝酸盐电流型传感器及其分析测定	179
4.3.2 过氧化氢电流型传感器及其分析测定	183
4.3.3 pH 电位型传感器	183
4.3.4 其他传感器	184
参考文献	186
5 用于修饰电极的多金属氧酸盐基的新材料	191
5.1 多金属氧酸盐基的无机-有机杂化材料	191
5.1.1 Keggin 型多金属氧酸盐基的无机-有机杂化材料	191
5.1.2 Dawson 型多金属氧酸盐基的无机-有机杂化材料	208
5.2 多金属氧酸盐基的纳米材料	217
5.2.1 Keggin 型多金属氧酸盐纳米粒子	218
5.2.2 Dawson 型多金属氧酸盐纳米粒子	223
5.3 多金属氧酸盐基的复合材料	233
参考文献	239

1 多金属氧酸盐化学的发展

1.1 多金属氧酸盐的发展概述

多金属氧酸盐 (polyoxometalates, 简称为 POMs), 通常称为多酸 (盐), 是由前过渡金属离子通过氧连接而形成的金属-氧簇类化合物^[1-3]。前过渡金属离子通常处于最高氧化态, 如 V (V), Nb (V), Ta (V), Mo (VI) 和 W (VI), 其中 Mo (VI) 和 W (VI) 构成了绝大多数 POMs。构成 POMs 的基本单元主要是 $\{MO_6\}$ 八面体和 $\{MO_4\}$ 四面体, 多面体之间通过共角、共边或共面等方式相互连接产生了大量不同的阴离子结构。

多金属氧酸盐可根据组成不同分为同多 (iso-) 和杂多 (hetero-) 金属氧酸盐两大类。其分类方法一直沿用早期化学家的观点: 即由同种含氧酸盐缩合形成的称为同多酸 (盐); 由不同种含氧酸盐缩合形成的称为杂多酸 (盐)^[4]。

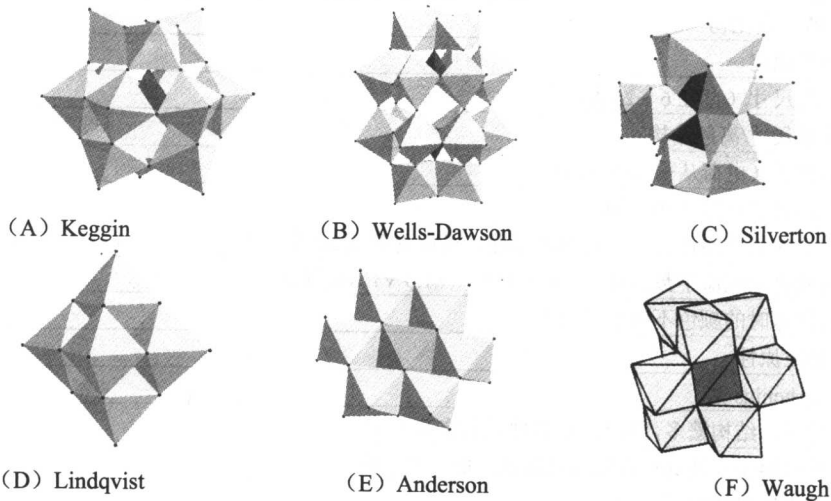


图 1-1 6 种经典多金属氧酸盐的结构

1826年, J. Berzerius 成功地制备出第一个杂多酸盐: 12-钼磷酸铵 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[5]。但是直到 1862 年 Marignac 发现了钨硅酸后, 才精确地测定了这些杂多酸的组成。1933 年英国的物理学家 J. F. Keggin 通过 X 射线粉末衍射测定了 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构, 提出了著名的 Keggin 结构模型^[6]。1974 年人们利用单晶衍射确证了 Keggin 结构的正确性。除 Keggin 结构外, 其他 5 种由人名命名的经典多酸结构类型如图 1-1 所示。

20 世纪 60 年代以前, 多酸化学发展缓慢; 20 世纪 60 年代后, 随着科技水平的提高和人们认识的深化, 多酸化学得到了迅速发展。人们除了继续在溶液中寻找和确定多酸阴离子物种外, 主要对经典的 Keggin 和 Dawson 结构的杂多阴离子进行降解, 然后使用缺位结构的杂多酸离子与金属离子或有机金属基团进行配位和修饰。1966 年 Baker 等首次报道了混配型多酸阴离子 $(\text{SiCoW}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2)^{7-}$ 的制备^[7]; 次年, Weakley 等发展了这一领域, 将稀土离子引入到杂多阴离子中, 开创了稀土多金属氧酸盐化学^[8]。迄今为止, 元素周期表中除 0 族元素(惰性气体)以外的其他族大部分元素均能够引入到多酸化合物结构中。

当前, 多金属氧酸盐吸引着越来越多的化学工作者投身于这一领域, 研究成果逐年增多。例如: 仅在 1996 年公开发表的关于多金属氧酸盐的论文就有 600 余篇, 专利 120 项^[9]。我国从事多金属氧酸盐研究工作的化学工作者也在增加, 1998 年中国在多酸化学领域发表的论文数量位居世界第三位^[9], 从中可见一斑。多金属氧酸盐受到如此重视的原因在于它具有丰富多样的结构和广泛的应用前景^[1~9]。

表 1-1 多金属氧酸盐的性质^[9]

1. 类似于氧化物
2. 相当稳定
3. 大的尺寸(直径 6~25 Å)
4. 离散尺寸/离散结构
5. 阴离子(电荷从-3 到-14)
6. 大的离子重量($10^3 \sim 10^4$)
7. 完全的氧化态化合物, 具有还原性, 可接受多达 32 个电子
8. 可氧化的配原子数目可变 ($E_{1/2} = 0.5 \sim -1.0 \text{ V}$, vs. SCE)
9. 氧化态时的颜色不同于还原态
10. 光还原性
11. Arrhenius 酸
12. 种类、结构繁多, 可有 70 多种元素作杂原子
13. 酸可溶于水及其他含氧有机溶剂(醚、醇、酮)
14. 可水解成特定的结构

历经百余年的变化发展，多金属氧酸盐化学目前已进入了一个崭新的阶段。由于 X 射线结晶学的硬件和软件及 ESR、NMR 等测试手段的发展和精细的电化学方法的应用，多金属氧酸盐性质的多样性已为人们所认识（表 1-1）。多金属氧酸盐的合成已进入了分子剪裁和组装领域，从对稳定氧化态物质的合成、研究进入亚稳态和变价化合物及超分子化合物的研究；纳米结构和高聚合度多金属氧酸盐阴离子、夹心式多金属氧酸盐阴离子、链式有机金属多金属氧酸盐及具有空半球结构的多金属氧酸盐阴离子的研究方兴未艾；多金属氧酸盐有机-无机复合材料，作为一类新型的电、磁、非线性光学材料极具开发价值；多金属氧酸盐化学的应用几乎涉及了所有的领域（表 1-2），但大多数的研究仅仅是利用少数 Keggin 结构多金属氧酸盐及其氧化还原性、光化学、离子电荷、导电性、离子重量等有限的几种性质，而其他繁多结构的多金属氧酸盐及其多样的性质还没有得到充分开发和利用，因此多金属氧酸盐化学有着极其广阔的应用前景。

表 1-2 多金属氧酸盐的应用^[9]

1. 耐腐蚀薄膜	11. 分析化学
2. 放射性废物的处理剂	12. 非导电聚合物膜的掺杂剂
3. 分离	13. 导电聚合物膜的掺杂剂
4. 废气吸收剂	14. 溶胶-凝胶的掺杂剂
5. 传感器	15. 阳离子交换剂
6. 染料/颜料	16. 纸浆漂白剂
7. 电光器件	17. 临床分析
8. 电化学和电极	18. 食品化学
9. 薄膜	19. 催化
10. 电容器/电池	20. 药物化学

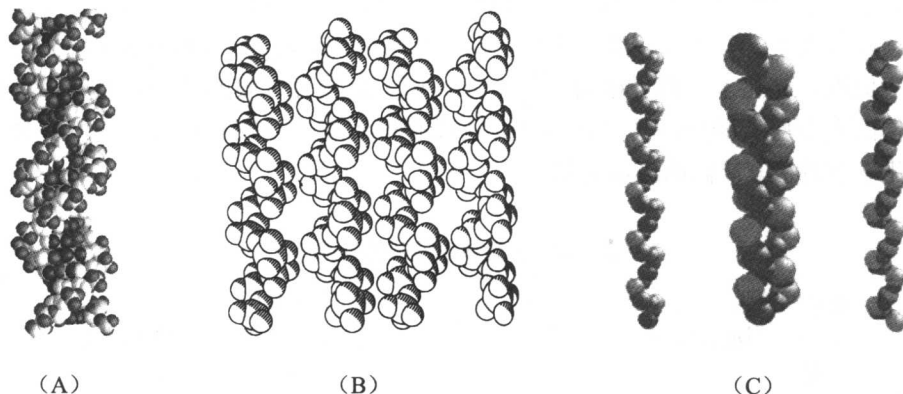
1.2 多金属氧酸盐化学研究的最新进展

1.2.1 多金属氧酸盐合成和结构的新发展

进入 20 世纪 90 年代后，由于水热、高温固相、室温固相等合成技术的引入和先进物理测试手段的不断更新，尤其是 X 射线单晶衍射仪的普及，以及利用 X 射线粉末衍射数据进行晶体结构解析技术的发展，一大批结构新颖、意义重大的多金属氧酸盐相继被合成出来，极大地突破了经典多酸的范畴，为多酸化学提供了更加丰富的研究内容。

当前的多酸化学研究呈现出前所未有的活跃，多酸的合成化学已进入分子剪裁和组装领域。从对分立的金属氧簇的合成研究，进入到以其为建筑单元向高维结构的合成研究；从对稳定氧化态物种的合成研究，进入到亚稳态化合物的研究；从简单的多酸化合物合成进入到超分子化合物和超大物种的合成研究上；综合现在的研究报告，可以看出多酸合成化学已呈现出 5 个主要的发展趋势。

1.2.1.1 仿生化



(A) DNA 分子的双螺旋结构；(B) $[M_{0.5}(VO)(HPO_4)(4,4'-bipy)]_n$

(M=Ni, Co) 的无机螺旋链结构；(C) $[Cu_2Mo_2O_8(4,4'-bipy)]_n \cdot 3nH_2O$ 的双螺旋结构

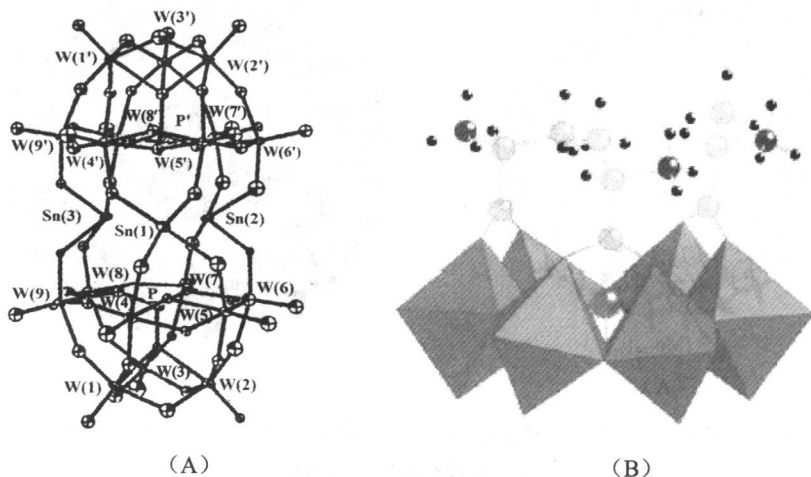
图 1-2 DNA 和一些金属氧簇类化合物的螺旋结构图^[10, 12, 13]

当前，大多数人认为生命起源于高温高压的原始海洋深处，其中 DNA 双螺旋结构是最稳定的核酸高级结构[图 1-2 (A)]^[10]。1993 年，Zubieta 等在 Science 上发表文章，利用水热技术制备了类似 DNA 的手性双螺旋结构化合物 $(Me_2NH_2)K_4[V_{10}O_{10}(H_2O)_2(OH)_4(PO_4)_7] \cdot 4H_2O$ ^[11]，这为无机物种模拟相关的生物结构提供了范例。随后，合成化学家们开始致力于无机物结构的仿生化研究，一系列具有螺旋结构的金属氧簇类化合物相继被合成出来^[12, 13][图 1-2 (B)、(C)]。

具有手性的多金属氧酸盐化学的研究近年来也逐渐活跃起来，这类化合物在催化、医药和材料等科学领域有很好的应用前景。在催化中，POMs 具有手性选择性，可开展手性催化合成；在医药领域，具有手性构型的 POMs 对病毒等的抑制作用更具专一性和选择性。

目前所报道的手性 POMs 化合物，根据结构特点可分为三种情况：(1) 通过部分水解或流动行为，发生快速外消旋。1996 年，Pope 等人合成了 A-型的 $XW_9O_{34}^{n-}$ (X=P, As) 锡(II) 衍生物^[14]，其中多氧钨酸盐结构由于孤对电子存在而引起了手性特征(图 1-3 (A))；(2) 结构稳定的手性 POMs，其中含有对映异构体；简言之，

是结构稳定的外消旋体；如： $[\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$ ， $[\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ 以及它们的金属取代物^[15,16]；(3) 结构稳定的手性 POMs，即旋光异构体，例如 $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]^{6-}$ ^[17]和 $[\text{P}_6\text{W}_{18}\text{O}_{79}]^{20-}$ ^[18]。最近德国 Körtz 小组利用手性 β -氨基酸羧基基团的羧基化作用合成一系列具有 Anderson 型的有机官能团化杂多钨酸盐，其中手性氨基酸的应用使整个衍生物具有手性^[19]，如图 1-3 (B) 所示。



(A) $[\text{Sn}^{\text{II}}_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})]^{14-}$ 的结构；(B) $[\text{Se}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{L}-\text{O}_2\text{CCHCH}_3\text{NH}_3)_3]^{2-}$ 的结构

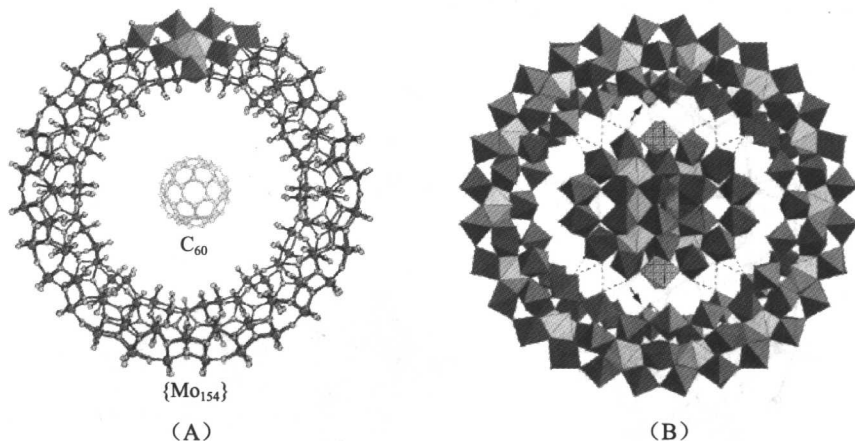
图 1-3 手性多金属氧酸盐衍生物的结构图^[14, 19]

1.2.1.2 高核化

当前，从事多金属氧酸盐合成研究的重要目标之一是将具有 $\{\text{MO}_x\}$ 的多面体单元或低聚的 $\{\text{M}_x\text{O}_y\}$ 片段通过各种方法连接起来，构筑新型的高核金属-氧簇或具有“纳米尺寸”的超大金属-氧簇。这是将多酸结构研究从微观领域引入到介观领域的一条“捷径”^[20]。在这一领域，Müller 小组的研究一直处于世界领先地位。通常的合成方法是将钼酸盐的水溶液经简单酸化并向体系中引入适当还原剂（如羟胺等），依靠金属-氧簇片段间的分子识别，进行自组装，产生一系列结构新颖的轮型高核钼-氧簇，如图 1-4 所示。Müller 小组对这一领域工作进行了多次的评述^[21]。制备这类化合物的一个最重要的策略是在溶液中通过自组装过程生成相对较大的直接连接的中间体，同时防止发生无限制的交联或沉淀，从而保证中间体具有较高溶解度，缓慢生成晶体。

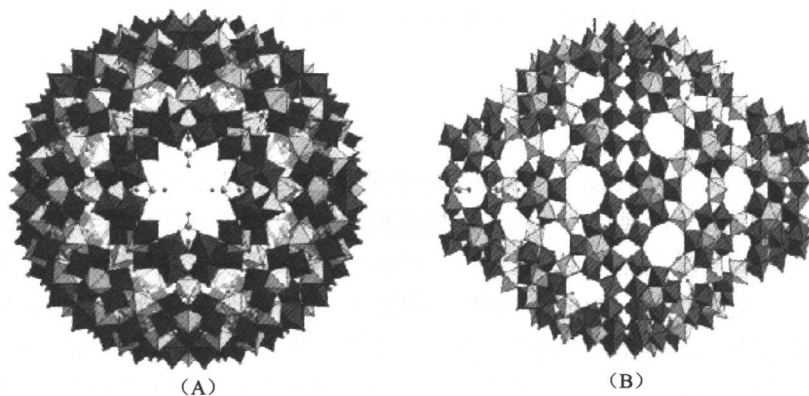
到目前为止，已报道的最大的高核钼簇为 $\text{Na}_{48}[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}] \cdot \text{ca} \cdot 1\,000\text{H}_2\text{O}$ ^[22]。这是一个相当不寻常的巨大钼氧化物的纳米簇，具有血红蛋白尺寸（直径大约为 6 nm），含有 368 个金属钼（1 880 个非氢）原子，这些原子是通过 64

个 $\{\text{Mo}_1\}$ -，32个 $\{\text{Mo}_2\}$ -，40个 $\{\text{Mo}-(\text{Mo}_5)\}$ -型单元通过显著的对称分裂方式相连接而形成的(图1-5)。使用还原剂是制备这类物质的常用方法，但是日本的 Yamase 小组对制备这类化合物的方法进行了创新，不采用化学还原法而是采用光照还原法，制备出新型的高核钼簇 $[\text{Mo}_{142}\text{O}_{432}\text{H}_{28}(\text{H}_2\text{O})_{58}]^{12-}$ ^[23]。



(A) $\{\text{Mo}_{154}\}$: $[\text{Mo}_{126}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]$ 与 C_{60} 结构的比较; (B) $\{\text{Mo}_{36}\text{-Mo}_{148}\}$ 的结构

图 1-4 两种高核钼簇的结构^[21]

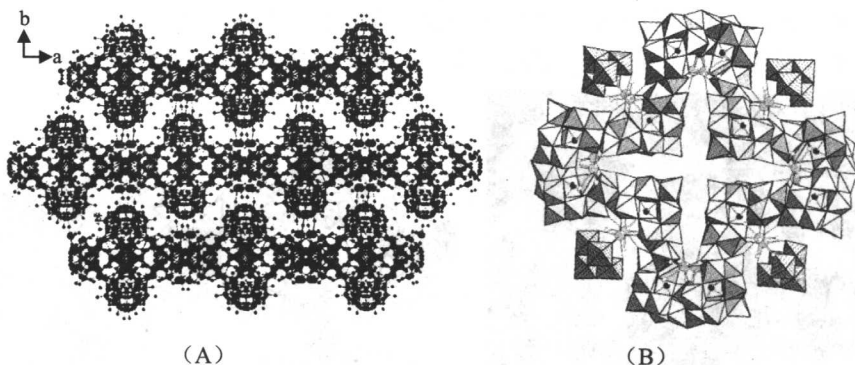


(A) $\{\text{Mo}_{368}\}$ 的结构; (B) $\{\text{Mo}_{368}\}$ 沿 α -轴的垂直视图

图 1-5 高核纳米钼簇 $\{\text{Mo}_{368}\}$ 的结构^[22]

同高核钼簇相比，高核钨簇的制备更多的是基于 Keggin 或 Dawson 结构部分降解后的片段，通过其他简单金属离子、非金属离子或低聚钨氧簇连接，进而构成高聚簇。其中，镧系离子被广泛用作金属氧簇建筑块的“黏合剂”，这是由于镧系离子具有多配位几何构型以及很好的亲氧性，适合与多酸阴离子的氧原子配位而形成以

金属-氧簇为框架的新型材料。在合成过程中,反应温度和溶液 pH 值是至关重要的因素。当前,由镧系离子与杂多钨氧簇构筑的高核钨簇报道最为广泛,例如链状的 $[\text{Ce}\{\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}(3\text{H}_2\text{O})\}]_n^{5n-}$ ^[24]和锯齿状的 $\text{K}_{15}\text{Na}_6(\text{H}_3\text{O})_9[(\text{PY}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38})_4(\text{W}_3\text{O}_{14})]$ (图 1-6 (A))^[25],而目前含钨原子数最高的高核钨簇 $[\text{Ln}_{16}\text{As}_{12}\text{W}_{148}\text{O}_{524}(\text{H}_2\text{O})_{36}]^{76-}$ ($\{\text{W}_{148}\}$)也是由镧系离子连接杂多钨氧簇组成的[图 1-6 (B)]^[26]。

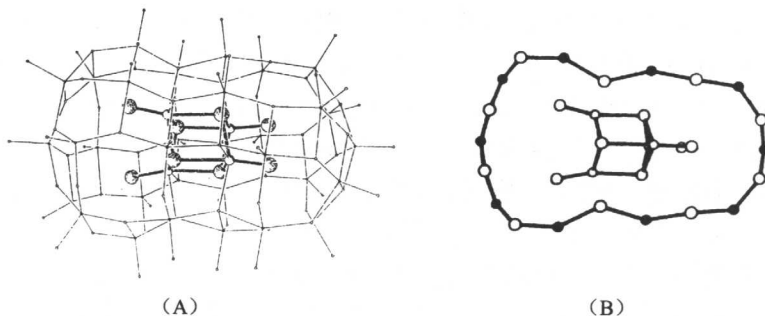


(A) $\text{K}_{15}\text{Na}_6(\text{H}_3\text{O})_9[(\text{PY}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38})_4(\text{W}_3\text{O}_{14})]$ 的堆积图;

(B) $\{\text{W}_{148}\}$: $[\text{Ln}_{16}\text{As}_{12}\text{W}_{148}\text{O}_{524}(\text{H}_2\text{O})_{36}]^{76-}$ 的结构图

图 1-6 两种含稀土元素的高核钨簇的结构^[25, 26]

高核钒氧簇,尽管其基本构造原理同高核钼氧簇、高核钨氧簇的相同,但是对于高核钒氧簇来说,其重要的特征是存在着多种类型的 $\{\text{MO}_x\}$ 多面体建筑单元,例如 $\{\text{VO}_4\}$ 、 $\{\text{VO}_5\}$ 和 $\{\text{VO}_6\}$ 等,利于在自组装过程中形成笼型结构。此外,无机酸根离子、有机小分子以及较小的金属氧簇片段也极易成为构筑高核钒氧簇时的模板,在形成笼形“主体”单元时作为“客体”被封入笼内,并能影响笼形的拓扑学几何构型^[27]。迄今为止,含钒原子数目最高的钒氧簇是 $\{\text{V}_{34}\}$,即 $[\{(\text{V}^{\text{IV}}_4\text{O}_4)_4\}\text{V}^{\text{IV}}_{12}\text{V}^{\text{V}}_{18}\text{O}_{74}]^{10-}$,其中 $\{(\text{V}^{\text{IV}}_4\text{O}_4)_4\}$ 单元被封裹在笼形钒氧簇 $\{\text{V}_{30}\text{O}_{74}\}$ 内部^[28] (图 1-7)。

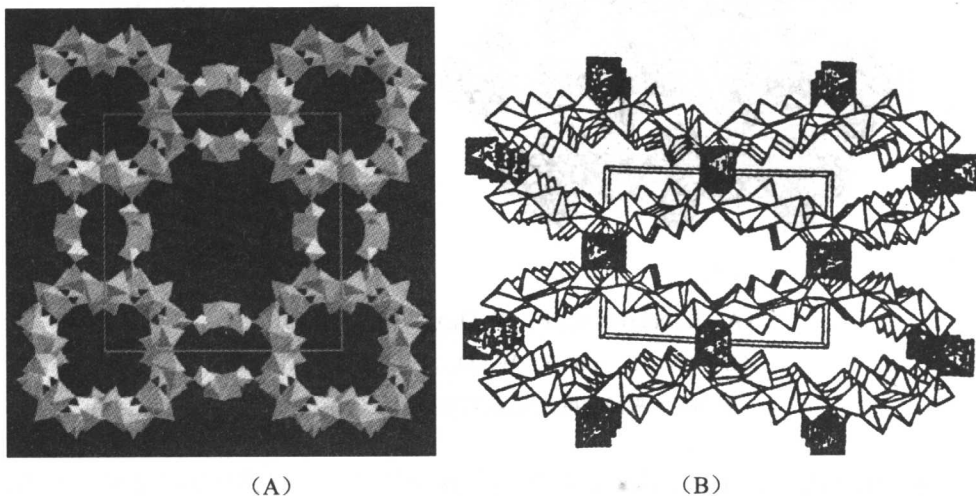


(A) $\{\text{V}_{34}\}$ 的结构; (B) $\{\text{V}_{34}\}$ 的简化模型

图 1-7 $\{\text{V}_{34}\}$ 的结构及其简化模型^[28]

1.2.1.3 多维多孔化

三维多孔的无机材料由于具有空旷结构和巨大的表面积（内表面和外表面）使它们的催化和吸附等能力显著增强，在吸附剂、非均相催化剂、各类载体和离子交换剂等领域有着广泛的应用前景。沸石和分子筛是这类材料的典型代表，它们的结构特性和应用前景使人们对制备具有这类结构的新型无机材料兴趣大增。而在多金属氧酸盐合成领域，制备类沸石和类分子筛的三维多孔金属-氧簇亦成为热点研究领域^[29]。



(A) $\text{Cs}_3[\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的结构;

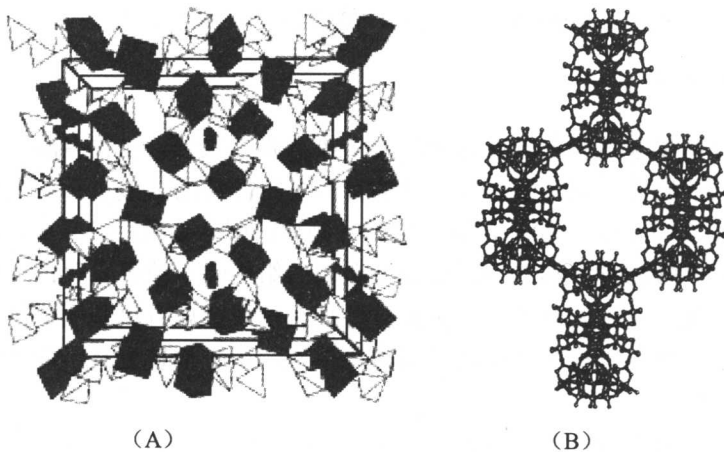
(B) $[\text{V}^{\text{III}}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_5)_8(\text{OH})_4(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{5-}$ 的结构

图 1-8 两种钒磷酸盐的三维大孔结构^[30, 31]

Khan 研究组从 KVO_3 和 H_3PO_4 等简单无机原料出发合成了三维大孔的非硅分子筛型化合物 $\text{Cs}_3[\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [图 1-8 (A)], 其基本骨架单元是 $\{\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_2\}$, 由 5 个 VO_5 四方锥和 4 个 PO_4 四面体构成^[30]。Zubieta 等报道了利用水热方法制备的具有三维大孔结构的、混合价态的钒磷酸盐 $(\text{H}_2\text{en})_2(\text{Hen})[\text{V}^{\text{III}}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_5)_8(\text{OH})_4(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 其中, $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_5$ 四方锥与 HPO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 四面体共角连接形成波浪层状结构, 层与层之间通过 $\text{V}^{\text{III}}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 八面体连接形成具有椭圆空腔的三维主体结构, 空腔的近似尺寸 $7 \times 18.4 \text{ \AA}$, 这些大的空腔被质子化的有机胺阳离子所占据^[31] [图 1-8 (B)]。

另外一个有趣的例子是台湾李光华课题组报道的具有三维微孔结构的钼磷酸盐 $\text{AgMo}_3\text{P}_8\text{O}_{33}$, 在该化合物结构中具有 10 元环和 8 元环两种形状的孔道, Ag^+ 分布于 8 元环孔道中 [图 1-9 (A)]^[32]。法国 Sécheresse 课题组最近报道了一种新型的三维微孔钼磷酸盐 $\text{Na}_{15}\text{Mn}_{10}[(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_3\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_3]_4(\text{PO}_4) \cdot 48\text{H}_2\text{O}$, 在这一钼磷酸盐中,

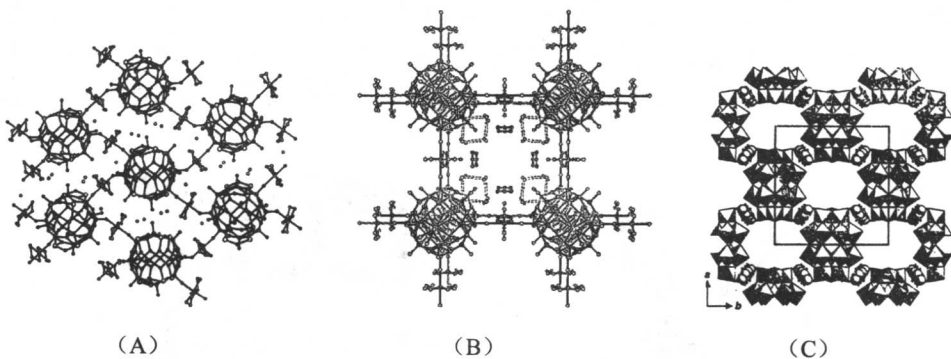
位于 $\bar{4}$ 轴上的 PO_4 基团将 4 个线型的锰磷酸盐四聚物 $\{\text{Mn}_4\}$ 连接在一起, 构成三维结构, 由 Mn^{2+} 桥连的两个 $\{\text{P}_4\text{Mo}_6\}$ 二聚物固定在其中 (图 1-9 (B)) [33]。



(A) $\text{AgMo}_5\text{P}_8\text{O}_{33}$ 的三维框架结构;

(B) $\text{Na}_{15}\text{Mn}_{10}[(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_3\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_3]_4(\text{PO}_4) \cdot 48\text{H}_2\text{O}$ 的结构

图 1-9 两种钼磷酸盐的三维微孔结构^[32, 33]



(A) $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]_4[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的结构; (B) $[\text{Fe}_3\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{VO}_4)] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 的结构;

(C) $[\{\text{Co}(\text{en})_2\}_2\text{Sb}^{\text{III}}_8\text{V}^{\text{IV}}_{14}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结构

图 1-10 由经典及新型的多金属氧酸盐形成的三维大孔化合物的结构^[34-36]

利用经典的多金属氧酸盐为基本建筑单元, 也制备出一系列新型的三维多孔类化合物。例如 Hölischer 等利用水热技术制备了由 2-电子还原的 Dawson 结构阴离子 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{8-}$ 和完全质子化的 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]^{2+}$ 组成的微孔固体 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]_4[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[34]; 阴离子和阳离子之间通过氢键相互作用[图 1-10 (A)]。Khan 等报道了以多钒酸盐阴离子 $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{VO}_4)]$ 为建筑块、通过 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]$

连接而成的三维网状结构[图 1-10 (B)]^[35]。我国徐吉庆教授课题组最近制备了一种新型的多酸化合物 $[\{Co(en)_2\}_2Sb_8V_{14}O_{42}(H_2O)] \cdot 6H_2O$ ^[36]，其中新型笼状多阴离子 $[Sb_8V_{14}O_{42}(H_2O)]$ 通过 $Co(en)_2$ 基团连接成二维的格子状网络结构[图 1-10 (C)]。

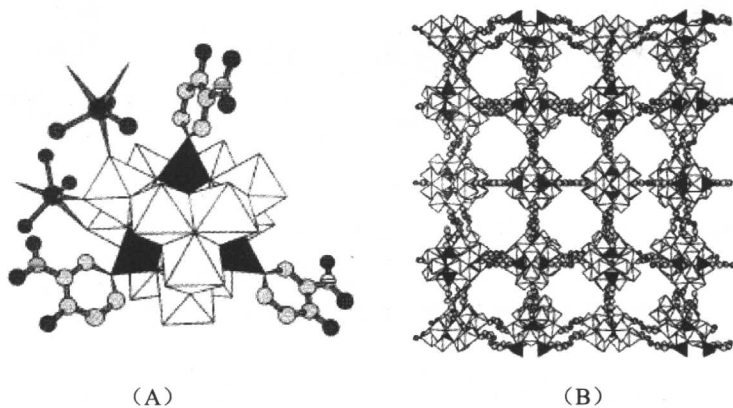
1.2.1.4 修饰化学

多酸的修饰化学是新近发展起来的又一热点研究领域。以往多酸化学的研究大多基于分立簇的研究，而多酸修饰化学的目的是将传统的多酸进行衍生化。这一研究领域至少有 3 个特点：第一，通过修饰（例如：引入无机帽单元）可以稳定亚稳态或高活性的多酸物种；第二，通过调节金属的组成，可改善富氧的多酸表面，使表面氧原子活化，具有配位能力，进而被各种有机或金属有机基团修饰；第三，被修饰的多酸衍生物可以成为潜在的次级建筑单元，用于构筑更高维度的分子框架和树枝状分子网络。

从目前的发展来看，多酸修饰化学至少有六大研究方向，包括：有机金属化、羟基化、卤化、羧基化、炔氧基化以及亚氨基化。

1. 有机金属化

使用金属有机基团或过渡金属配合物片段对金属-氧簇表面进行修饰是最近几年最为活跃的研究领域^[37]。美国 Stein 研究小组用具有苯硝基、羧基和羟基基团的有机胂制备了一系列反 Keggin 型多酸衍生物[图 1-11 (A)]，并通过芳环的 π - π 相互作用以及羧基的氢键作用将这一次级亚单元构筑成为具有三维多孔的网络^[38]，如图 1-11 (B) 所示。



(A) 反 Keggin 结构的 $[Mo_{12}O_{46}(AsR)_4]^{4-}$;

(B) $[Mo_{12}O_{46}(AsR)_4]^{4-}$ ($R=C_6H_4As-4-OH-3-NO_2$) 的堆积结构图

图 1-11 多酸有机金属衍生物的结构及其构筑的三维多孔结构^[37, 38]