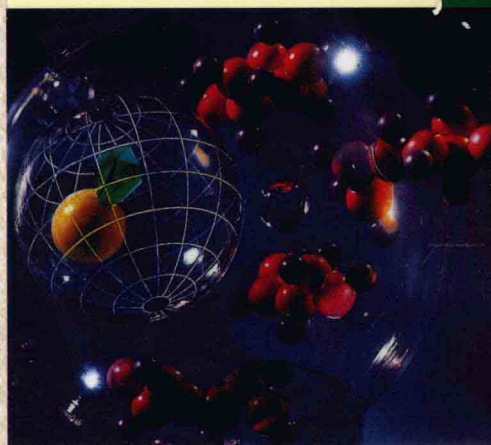


学者书屋系列

杂多配合物 异构体

马荣华 刘春涛◎著



内 容 简 介

本书系统地介绍了多酸化学的基础知识及研究进展。全书共分8章,对多酸化学的发展历史、研究范围、多酸异构体的研究方法进行了介绍。重点讨论了 Keggin 结构。杂多配合物,1:11 系列,1:9 系列杂多配合物异构体及过氧杂多配合物异构体的合成方法,结构表征方法。全面讨论了核磁、红外、极谱、杂多配合物异构体的电化学及热化学研究法在杂多配合物中的应用,详细讨论了杂多酸异构体的氧化还原性质,热分解动力学,多酸的催化化学。另外,还介绍了杂多酸在分析化学、材料领域、医药化学领域、环保等领域的应用前景。本书是结合著者的研究工作和研究心得写成的。

本书可供多酸化学、固体化学、合成化学、催化化学及相关学科的科研人员参考,也可作为教学参考书或本科高年级及研究生教材使用。

ISBN 978 - 7 - 81073 - 249 - 9

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451 - 82519328
传 真 0451 - 82519699
经 销 新华书店
印 刷 黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂
开 本 787mm × 960mm 1/16
印 张 15
字 数 205 千字
版 次 2007 年 9 月修订
印 次 2007 年 9 月第 2 次印刷
定 价 29.00 元

<http://press.hrbeu.edu.cn>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

多酸化学是无机化学中的一个重要的研究领域,从 1864 年 Marignac 发现和表征第一个杂多钨酸盐算起,至今已有 100 多年的历史。从上个世纪 70 年代开始,由于多酸具有多方面的应用前景,如在催化领域、生物化学、医疗化学和药物学、固态化学和分析化学等发展迅速,日本至今采用多酸作催化剂的项目已有八个实现了工业化。其中,混配型(取代型)杂多化合物,可以大幅度的改变多酸化合物的酸碱性、氧化还原性和热稳定性,因而,受到人们的关注。近 10 年来,一批具有新奇结构和性能独特的多酸层状、链状、多孔、纳米簇化合物被合成出来,其具有优异的非线性光学特性、磁特性和导电性。因此,杂多配合物除传统的用作催化剂外,近代在材料科学、药物化学等领域也倍受瞩目,特别是光、电、磁功能材料及药物化学进行抗艾滋病、抗肿瘤、抗病毒的研究。古老的多酸化学,经历百余年的变化、进展,现已进入一个崭新的时代。

在种类繁多的杂多配合物中最重要的是 Keggin 结构,由于 β 异构体的介稳定性和异构化,合成困难,很难得到纯的异构体,我们经过多年的研究找到了合成纯异构体的方法,并且发现, β 异构体比 α 异构体具有更高的催化活性,异构体的研究具有重要意义。

本书是根据自己的研究工作写成的,该书主要阐述了 Keggin 结构杂多配合物异构体的理论研究成果。第一章是关于简单的历史回顾,第二章是本领域的一般性综述,包括结构、分类、性质,第三章、第四章和第五章分别阐述了取代型杂多配合物异构体、过氧杂多配合异构体和稀土元素杂多配合物异构体的合成方法、结构表征方法、性质及应用,第六章介绍了杂多配合物在材料等领域的应用,第七章讨论了杂多配合物异构体的催化作用,第八章描述了杂多配合物的应用前景。

本书中的研究成果都是在东北师范大学化学学院瞿伦玉教授(博士生导师)的指导下取得的,在此向我最尊敬的老师表示衷心的感谢,也殷切期望得到读者的批评指正。

著 者

目 录

第一章 绪论	1
1.1 多酸化学的发展简史	1
1.2 杂多酸的概念和分类	3
参考文献	5
第二章 杂多配合物的结构	6
2.1 1:12A 系列杂多酸的结构(Keggin 结构)	6
2.1.1 基本结构单元	6
2.1.2 杂多酸的一级结构和二级结构	9
2.2 杂多酸异构体	10
2.3 1:11 系列及(1:11) ₂ 双系列杂多配合物	12
2.4 1:9 系列杂多配合物	16
参考文献	18
第三章 杂多配合物的合成方法及结构表征	19
3.1 杂多配合物的合成方法概述	19
3.1.1 杂多配盐的合成	19
3.1.2 杂多酸的制备方法	21
3.1.3 Keggin 结构缺位阴离子的合成	22
3.2 主族元素杂多配合物位置异构体的合成和表征	29
3.2.1 杂多化合物的制备	30
3.2.2 结构表征	31
3.2.3 X 光电子能谱和核磁共振谱(NMR)	34
3.2.4 氧化还原性质	42

3.2.5 热性质	49
3.3 过渡元素杂多配合物位置异构体的合成和表征	50
3.3.1 合成方法	50
3.3.2 结构表征	51
3.3.3 X 光电子能谱(XPS)	56
3.3.4 极谱和循环伏安	59
3.3.5 ^{183}W NMR 谱	68
3.3.6 X—射线粉末衍射研究	70
3.3.7 杂多配合物的热稳定性	71
3.4 单过渡金属配位的杂多配合物的热分解动力学	72
3.4.1 化合物的热性质	72
3.4.2 热解反应的反应级数和活化能	79
3.5 十一钨镍杂多配合物异构体的晶体结构	81
3.5.1 晶体结构分析	81
3.5.2 结构的描述	85
参考文献	86
第四章 过氧杂多配合物的合成方法及结构表征	88
4.1 单铈和单过氧铈钨磷杂多配合物的合成及表征	88
4.1.1 合成方法	88
4.1.2 化合物的表征	89
4.2 过氧铈钨硅杂多配合物位置异构体的合成及表征	94
4.2.1 制备方法	94
4.2.2 结构表征	95
4.3 三铈和三过氧铈钨磷杂多配合物的合成和表征	102
4.3.1 合成方法	103
4.3.2 表征方法	105
4.4 过氧杂多配合物的热分解动力学	111

4.4.1 化合物的热性质	111
4.4.2 热分解反应级数和活化能	119
4.5 其它过氧杂多配合物的合成和表征	120
4.5.1 钛(锆)和过氧钛(锆)杂多配合物的合成	120
4.5.2 表征方法	120
参考文献	126
第五章 稀土元素杂多配合物异构体	128
5.1 稀土杂多配合物的制备方法	128
5.1.1 $(1:11)_2$ 双系列稀土杂多配合物的合成方法	128
5.1.2 $(2:17)_2$ 双系列杂多化合物的合成	130
5.2 稀土元素杂多配合物的氧化还原性质	134
5.2.1 1:12 系列稀土元素杂多配合物的氧化性	134
5.2.2 1:11 双系列稀土杂多配合物的氧化还原性质	138
5.2.3 2:17 双系列稀土元素杂多配合物的氧化还原性质	144
5.2.4 1:9 稀土杂多配合物的氧化还原性质	145
5.3 稀土杂多配合物的结构性质	147
5.3.1 稀土杂多配合物的电子光谱	147
5.3.2 稀土杂多配合物的红外光谱	153
5.3.3 稀土杂多配合物的 NMR 和 xps 谱	158
5.3.4 稀土杂多配合物的稳定性	161
5.3.5 稀土杂多配合物的晶体结构测定	166
5.4 总结与展望	168
参考文献	173
第六章 多酸化学的新领域	174
6.1 有机和有机金属衍生物	174
6.1.1 含有 12 个金属原子的有机金属杂多酸衍生物	174
6.1.2 含有 11 个金属原子的 Keggin 结构单缺位有机	

金属络合物	175
6.1.3 Keggin 结构三缺位杂多阴离子的有机衍生物	180
6.1.4 Dawson 结构的有机金属衍生物	183
6.1.5 其它杂多阴离子的有机金属多酸衍生物	184
6.2 杂多酸型层柱化合物	186
6.2.1 组成与结构	187
6.2.2 杂多阴离子柱撑阴离子粘土微孔材料的合成方法	189
6.2.3 多酸型层柱化合物的催化作用	194
6.3 杂多酸盐作为构筑块自组装合成新型功能分子材料	196
参考文献	198
第七章 杂多配合物异构体的催化作用	199
7.1 杂多配合物的结构特征和催化特性	200
7.1.1 结构特征	200
7.1.2 吸附性与“假液相”	201
7.1.3 杂多酸的酸性和酸催化反应	203
7.1.4 氧化还原性质和氧化还原催化	207
7.1.5 杂多酸作为双功能催化剂	211
7.1.6 杂多酸的热稳定性	212
7.2 杂多配合物催化反应研究实例	212
参考文献	219
第八章 杂多配合物的应用前景	221
8.1 在分析化学中的应用	221
8.2 在生物化学中的应用	221
8.3 在催化方面	222
8.4 在功能材料方面	223
8.4.1 杂多配合物作为构筑块的新型功能性分子材料	223
8.4.2 杂多配合物可作为构筑块的分子基材料	223

8.4.3 杂多配合物作为分子基磁性材料	224
8.4.4 杂多配合物作为构筑块的分子基导电材料	225
8.4.5 杂多配合物作为构筑块的其它功能材料	225
8.4.6 固体杂多化合物具有较好的质子传导性	226
8.5 杂多配合物在药物化学上的应用	226
8.5.1 抗 HIV	227
8.5.2 抗肿瘤	227
8.5.3 抗病毒	228
8.5.4 抗血凝和抗风湿	228
8.6 杂多配合物的其它应用	228
参考文献	229

第一章 绪 论

1.1 多酸化学的发展简史

多酸化学是无机化学中的一个古老的研究领域,从 1864 年 Marignac 发现和表征了第一个杂多酸盐算起,至今已有 100 多年的历史。从上个世纪 70 年代开始,由于多酸具有多方面的应有前景,诸如在催化包括光催化领域,生物化学,医疗化学,固态化学和分析化学等领域发展迅速。

近 20 年来,杂多酸作为新型高效催化剂在有机合成、石油化工、医药等领域的研究十分活跃。杂多酸作为新型高效催化剂具有转化率高、选择性好、易于再生和反应条件温和、腐蚀性小、污染轻微等优点。在多相和均相催化中既可作氧化型催化剂,又可作酸型催化剂或双功能催化剂,因此应用十分广泛。它包括:饱和烃、烯烃、芳烃、醇、醛、酮、醚、酯、羧酸、呋喃、腈类及其衍生物的合成,以及粉煤和循环油的氢化,石油的加氢脱硫等。日本至今采用多酸做催化剂实现工业化的化工项目已达八个,成为世界瞩目的先进工艺。

早在 1826 年, Berzelius^[1]就描述了将钼酸铵加到磷酸中产生黄色沉淀,这就是现在人们熟知的 12 - 钼磷酸铵,1848 年 Svanberg 和 Struve 将此化合物应用到分析化学中,直到 1864 年 Marignac^[2]发现了钨硅酸及其盐之后,才精确地测定了这些杂多酸的分析组成,得到 $\text{SiO}_2:\text{WO}_3 = 1:12$, 这就是今天的 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (12 - 钨硅酸),从而开拓了多酸研究的新时代。此后,这一领域迅速发展,相继合成了 12 - 钨磷酸、12 - 钨硼酸,到本世纪头 10 年为止,已发现了 60 种不同的杂多酸(衍生出几百种

盐)。随着科学的发展和研究的深入,科学家们更关心杂多酸的结构问题。在此期间,Miolati - Rosenheim 和 Pauling 等都提出了各种学说,但都没有从根本上解决问题,直到 1933 年,Keggin 用 X - 射线衍射法通过对 32 条粉末衍射线的分析,才确定了 $\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构。多酸的 Keggin 结构,在多酸历史上具有划时代的意义,他揭示了杂多酸多个边共用多面体的紧密堆积结构。随着 x - ray 结晶学的发展,新的杂多阴离子的结构不断被测出,1953 年,Dawson^[3]测定了 $\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 的结构,指出它为三斜晶系, $a = 1.286 \text{ nm}$, $b = 1.483 \text{ nm}$, $c = 2.234 \text{ nm}$, $\alpha = 94^\circ 24'$, $\beta = 116^\circ 52'$, $\gamma = 115^\circ 36'$ 。后人把这类化合物称为 Dawson 结构,此后,相继推测和报道了 Anderson 结构、Waugh 结构和 Silverton 结构。1970 年美国的 Backer 指出,Keggin 结构有三种异构体,1973 年,山村和佐佐本证实了 $\beta - \text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的存在,并指出, β - 型在水溶液中不稳定易变成 α - 型。

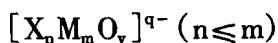
上个世纪 70 年代,杂多化合物作为一类新型高效催化剂在工业上取得了突破性的进展,1972 年日本率先以 12 - 钨硅酸为催化剂进行丙烯水合反应实现了工业化,从此多酸的研究受到各国学者的普遍重视,使杂多酸的研究工作十分活跃。使多酸化学的研究进入了一个新的历史时期。

杂多化合物因其具有大的分子体积、高分子量对电子和质子的传输作用和贮备能力、高的热稳定性、“晶格氧”的活泼性、高的质子酸性、良好的显色和沉淀作用等方面的独特性质,以及无毒、无味、无挥发性、便于分离和可以用有机溶剂萃取等特点,而得到了广泛应用。可作为新型高效的工业催化剂至今已实现八个项目工业化;作为药物,某些杂多化合物在抗艾滋病、抗肿瘤、抗搔痒病毒、流感病毒、伪狂犬病病毒、DNA 和 RNA 等方面具有特殊的作用;作为功能材料,杂多化合物在高质子导体,非线性光学材料,磁性材料等方面将大有作为^[4]。杂多配合物的应用研究领域十分广阔,应用前景十分诱人。世界上已形成美国、中国、俄罗

斯、法国和日本五个研究中心,可以说对杂多配合物的研究已进入了一个前所未有的崭新时期。

1.2 杂多酸的概念和分类

杂多酸是由不同种含氧酸缩合而成的缩合酸,杂多酸及其盐统称为杂多配合物。它是由杂多阴离子和抗衡阳离子所组成。杂多阴离子可由下式表示:



式中 M——配原子,通常是 Mo、W、V、Nb、Ta 中的一种或几种混合;

X——杂原子,能做杂原子的元素在周期表各族中有 67 种。表 1-1 列出了已知的可以作为杂原子的元素。

表 1-1 目前已知的杂多阴离子中的杂原子

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII		I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	
H																
Li	Be										B	C				
Na	Mg										Al	Si	P	S		
K	Ca		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh		Ag		In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os		Pt			Tl	Pb	Bi		
	Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Cd	Tb		Ho	Er		Yb			
	Th		U	Np	Pu	Am	Cm		Cf							

通常杂多阴离子由金属及杂原子以适当比例的溶液混合并酸化的

方法合成。酸化过程导致金属氧阴离子在适当 pH 条件下的去氢和多聚,从而形成不同结构类型的杂多酸。到目前为止,杂多酸的结构类型有 Keggin、Dawson、Anderson、Waggon 和 Silvertson 五大类(图 1-1)。

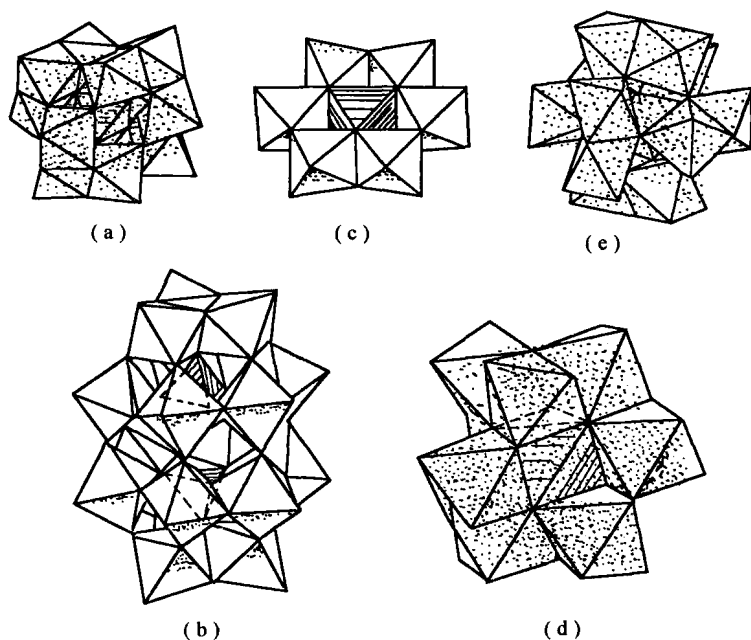


图 1-1 五大类结构类型的多面体表示
(a)Keggin; (b)Dawson; (c)Anderson; (d)Waggon; (e)Silvertson

在种类繁多的杂多配合物中最重要的是 Keggin 结构,其组分比较简单,结构确定兼具有络合物和金属氧化物的主要特征。由 Keggin 结构化合物可以得到一系列缺位杂多阴离子,这些缺位杂多阴离子反应活性很强,当金属离子进入空位时,就形成三元杂多配合物(称为混配型杂多配合物)。近年来,大量的催化化学表明^[5,6,7,8,9,10]混配型 Keggin 杂多配合物具有更高的活性和选择性。

在取代型(混配型)的杂多钨酸盐中,取代金属离子位于类卟啉环境中,因而它具有金属卟啉的类似结构,在烯烃环氧化反应中它具有比金属卟啉更优异的催化活性和选择性。特别重要的是在它的骨架中有不能被氧化的 d^0 组态的 W^{6+} 和 O^{2-} 结合的配体,其抗氧能力强,且耐热性高,在烯烃基质存在下比金属卟啉稳定,催化寿命持久,而环氧化物又是重要的化工产品。因此,研究这类杂多配合物对烯烃环氧化反应的催化活性具有十分重要的意义。本书根据自己的研究工作,重点对 Keggin 结构单缺位位置异构体的合成方法,结构表征及催化性能等方面做详细的介绍。

参考文献

- [1] Berzelius J. Pogg. Ann. 1826, 6: 369.
- [2] Marignac C. Ann. Chem. Phys. 1864, 4: 5.
- [3] Dawson B. Acta Crystallogr. 1953, 6: 113.
- [4] 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [5] 马荣华, 瞿伦玉. 无机化学学报. 1996, 3: 278.
- [6] 马荣华, 刘春涛, 瞿伦玉. 无机化学学报. 2000, 16: 688.
- [7] 马荣华, 刘春涛, 瞿伦玉. 无机化学学报. 2001, 17: 143.
- [8] 马荣华, 刘春涛, 瞿伦玉. 应用化学. 2000, 17: 477.
- [9] 马荣华, 刘春涛, 瞿伦玉. 应用化学. 2001, 18: 21.
- [10] 马荣华, 瞿伦玉. 分子科学学报. 1995, 11: 120.

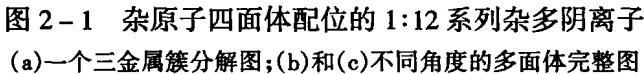
第二章 杂多配合物的结构

2.1 1:12A 系列杂多酸的结构(Keggin 结构)

2.1.1 基本结构单元

杂多配合物是由大分子量的杂多阴离子所构成的一大类配位类型的固体杂多酸盐。固体杂多配合物是由杂多阴离子、阳离子(质子、金属离子及其它有机阳离子),结晶水或有机分子组成的。Keggin 结构的杂多阴离子具有 Td 对称性(如图 2-1 所示)。该结构单元是由一个 XO_4 四面体被 12 个 MO_6 八面体共用边和角组成的四个 M_3O_{13} 组的组合,在这种 Keggin 结构的杂多阴离子中,氧原子由于键合情况的不同可分为四类, O_a 是和杂原子相连的四面体中的氧,它还和三个 MO_6 八面体中的多原子相连; O_b 是不同 M_3O_{13} 组之间共角的桥联氧,它和两个多原子结合, O_c 是 M_3O_{13} 组内共用的桥联氧,它与两个多原子结合; O_d 是与一个多原子结合而未共享的端基氧。因而氧的键合有四种类型: $X-O_a-M$, $M-O_b-M$, $M-O_c-M$ 及 $M=O_d$ 。

每一种 Keggin 结构都显示出特征的红外吸收光谱。Keggin 结构的通式为 $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ($X = P, Si, Ge \cdots$, $M = Mo, W$)。人们熟知的 $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$, $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 和 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 就是这一类的典型代表。如果抗衡离子(反荷离子)是 H^+ 则为杂多酸,如 $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ 即 12-钨硅酸。



$$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$$

7

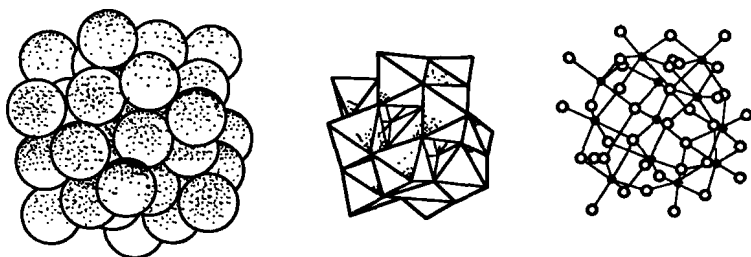


图 2-2 $\alpha - [XM_{12}O_{40}]^{n-}$ 阴离子 Keggin 结构的键合、多面体及空间堆积示意图

原子,被 12 个八面体配位的 W 或 Mo 原子围绕组成。

由图 2-1、图 2-2 可见:

(1)Keggin 结构具有 Td 对称性。

(2)杂原子为四面体配位。

(3) 配原子为八面体配位。三个八面体为一组,即三金属簇 (M_3O_{13}),三金属簇 (M_3O_{13})是构成杂多阴离子的一个重要的二级单元,三个八面体共边相连,这使每一个八面体的角顶氧原子被三个金属原子共用,共有四组三金属簇,它们之间以及与中心四面体之间都是共角相连。一共是 12 个八面体围绕着中心四面体。

(4)Keggin 结构的杂多阴离子中共有四种氧:

① O_a :为四面体氧 $X-O_a$ 共 4 个。

② O_b : $M-O_b-M$ 为桥氧,是不同三金属簇间角顶共用氧 共 12 个。

③ O_c : $M-O_c-M$ 为桥氧,是同一三金属簇内共用的桥联氧 共 12 个。

④ O_d : $M=O_d$ 为端氧,是每个八面体未共享的端基氧 共 12 个。

(5)键长(nm)。