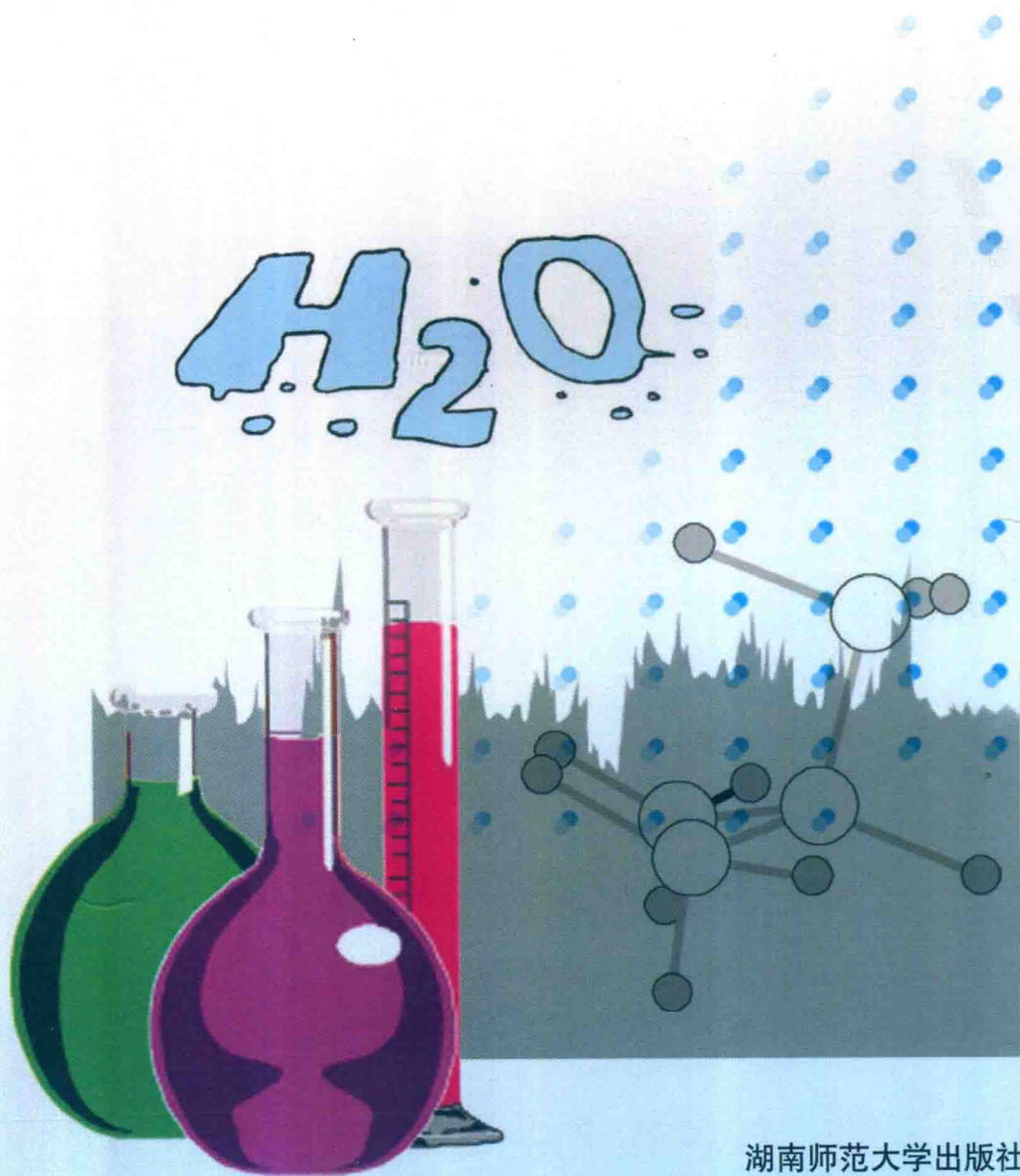


朱莉 著

多酸的可控组装研究

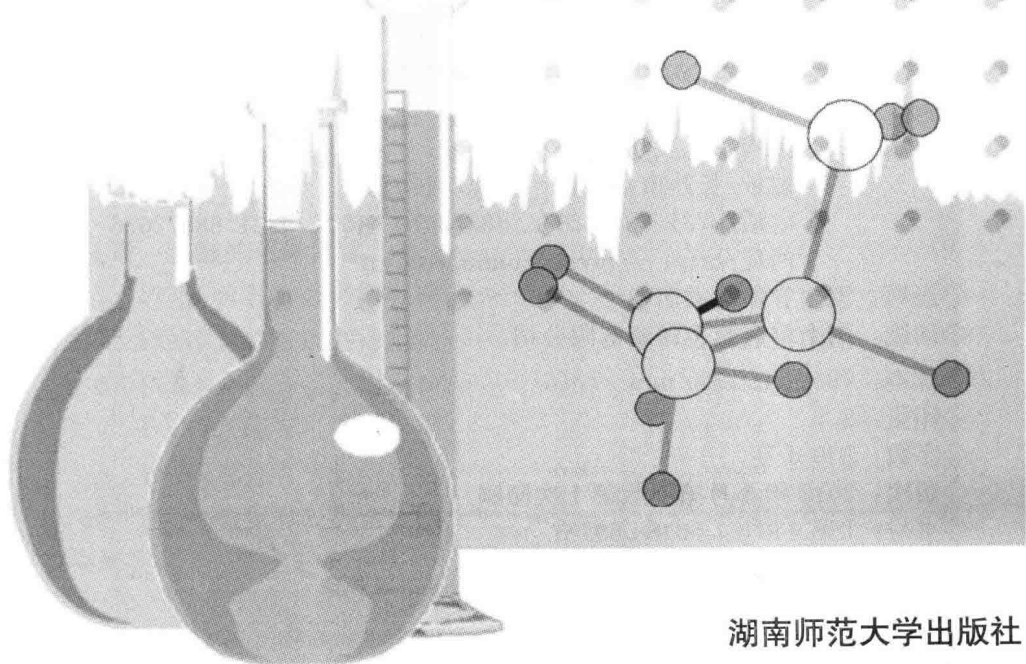


湖南师范大学出版社

朱莉 著

多酸的可控组装研究

常州大学图书馆
藏书章



湖南师范大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

多酸的可控组装研究 / 朱莉著. —长沙: 湖南师范大学出版社, 2012. 4
ISBN 978-7-5648-0691-0

I. ①多… II. ①朱… III. ①多酸—研究 IV. ①O641.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 052394 号

多酸的可控组装研究

朱 莉 著

◇策划编辑: 谭南冬

◇责任编辑: 黄 莉

◇责任校对: 胡旭亮

◇出版发行: 湖南师范大学出版社

地址/长沙市岳麓山 邮编/410081

电话/0731.88873071 88873070 传真/0731.88872636

网址/http: //press. hunnu. edu. cn

◇经销: 湖南省新华书店

◇印刷: 湖南雅嘉彩色印刷有限公司

◇开本: 730 mm×960 mm 1/16

◇印张: 9.5

◇字数: 200 千字

◇版次: 2012 年 5 月第 1 版第 1 次印刷

◇书号: ISBN 978-7-5648-0691-0

◇定价: 22.00 元

目 录

第一章 绪 论	(001)
1.1 多酸的定义	(001)
1.2 多金属氧酸盐的研究史及种类	(002)
1.3 多酸作为性能优异的无机构筑模块	(004)
参考文献	(005)
第二章 Lindqvist 型多酸的结构特征	(007)
2.1 Lindqvist 型多酸的结构特点	(007)
2.2 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的光谱特征	(008)
2.2.1 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的 UV/Vis 光谱	(008)
2.2.2 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的 IR 光谱	(009)
2.3 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 同分异构体的晶体结构比较	(010)
参考文献	(014)
第三章 多酸的化学修饰	(015)
3.1 POM-含氧有机类衍生物	(016)
3.2 POM-含砷有机类衍生物	(019)
3.3 POM-含硅有机类衍生物	(020)
3.4 POM-含硫有机类衍生物	(020)
3.5 POM-混合有机类衍生物	(020)
3.6 POM-含氮有机类衍生物	(021)
参考文献	(025)

第四章 六钼酸有机亚胺衍生物的制备	(031)
4.1 六钼酸有机亚胺衍生物的制备方法	(031)
4.2 合成六钼酸有机亚胺衍生物的反应机理	(036)
4.3 已合成的六钼酸有机亚胺衍生物	(039)
4.4 六钼酸有机亚胺衍生物中化学键的特点	(043)
4.5 单取代钼酸根的有机亚胺衍生物($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{18}\equiv\text{NAr}]$ (Ar: $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$)的合成、表征	(046)
4.5.1 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{18}\equiv\text{NAr}]$ (Ar: $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$)的制备	(046)
4.5.2 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{18}\equiv\text{NAr}]$ (Ar: $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$)的表征	(047)
4.5.2.1 UV/Vis 光谱研究	(047)
4.5.2.2 ^1H NMR 光谱	(048)
4.5.2.3 IR 光谱	(050)
4.5.2.4 晶体结构	(051)
4.6 钼酸根双取代有机亚胺衍生物($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{17}(\text{NAr})_2]$ (Ar: $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$)的合成、表征	(058)
4.6.1 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{17}(\text{NAr})_2]$ (Ar: $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$)的制备	(058)
4.6.2 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{17}(\text{NAr})_2]$ (Ar: $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$)的表征	(058)
4.6.2.1 UV/Vis 光谱研究	(058)
4.6.2.2 IR 光谱研究	(059)
4.6.2.3 ^1H NMR 光谱研究	(060)
4.6.2.4 晶体结构	(060)
参考文献	(067)
第五章 六钼酸有机亚胺衍生物的可控组装	(074)
5.1 Sonogashira 反应	(075)
5.2 Heck 反应	(078)
5.3 配位反应	(078)
5.4 含C=C双键的六钼酸有机亚胺衍生物的偶连反应	(079)
5.5 两种多酸偶连的手性纳米杆衍生物的合成	(080)

5.6 多酸与金属冠醚的可控组装	(081)
5.7 $\text{Ar}_2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ 体系的酯化反应	(082)
5.7.1 $\text{Ar}_2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ 体系的酯化产物的合成	(084)
5.7.2 $\text{Ar}_2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ 体系的酯化产物的表征	(086)
5.7.2.1 UV/Vis 光谱研究	(086)
5.7.2.2 IR 光谱研究	(086)
5.7.2.3 ^1H NMR 谱的研究	(087)
5.7.2.4 X 射线单晶衍射的研究	(088)
5.8 以 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OCO}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ 为单体的多酸聚合反应的合成	(091)
5.8.1 聚合反应单体及聚合物的合成	(092)
5.8.1.1 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OCO}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ 的合成	(092)
5.8.1.2 以 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OCO}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ 为单体的聚合反应的合成	(092)
5.8.2 聚合反应单体及聚合物的表征	(093)
5.8.2.1 聚合反应单体的 UV/Vis 光谱研究	(093)
5.8.2.2 聚合反应的 IR 光谱研究	(094)
5.8.2.3 ^1H NMR 光谱	(097)
5.8.2.4 电喷雾质谱 (ESI-mass) 图谱	(097)
5.8.2.5 聚合反应单体的晶体结构	(100)
参考文献	(101)

第六章 以 $\text{Ar}_2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ 为体系的六钼酸有机亚胺衍生物长链

分子的可控组装及性质研究

6.1 引言	(109)
6.2 以 $\text{Ar}_2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ 为体系的六钼酸有机亚胺衍生物长链分子的 合成	(111)
6.3 以 $\text{Ar}_2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ 为体系的六钼酸有机亚胺衍生物长链分子的 表征	(112)
6.3.1 UV/Vis 光谱研究	(112)

6.3.2	^1H NMR 谱图研究	(112)
6.3.3	IR 光谱研究	(113)
6.3.4	电喷雾质谱(ESI-mass)研究	(114)
6.3.5	X 射线单晶衍射的研究	(117)
6.3.6	扫描电镜(SEM)图	(119)
6.4	以 $\text{Ar}:-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ 为体系的六钼酸有机亚胺衍生物长链 分子性质研究	(121)
6.4.1	DSC-TG 图	(121)
6.4.2	偏光显微镜(POM)图	(123)
6.4.3	$[\text{Bu}_4\text{N}]_2-1-\text{C18}$ 自组装行为的研究	(125)
	参考文献	(127)
第七章 多金属氧酸盐的应用		(132)
7.1	多金属氧酸盐在药物方面的应用	(132)
7.2	多金属氧酸盐在催化剂方面的应用	(134)
7.3	表面等离子体共振(SPR)研究 $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{NAr})]^{2-}$ ($\text{Ar}:o-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$)与牛血清白蛋白的作用	(135)
7.3.1	引言	(135)
7.3.2	实验内容	(136)
7.3.3	性质研究结果	(137)
7.4	多酸有机衍生物催化活性的研究	(139)
	参考文献	(141)
后 记		(144)

第一章 绪 论

多酸(多金属氧酸盐 Polyoxometalates, 简称为 POMs 或金属-氧簇, Metal-Oxygen Clusters)是一类多核配合物,是无机化学的一个重要研究领域。随着 J. Berzelius^[1]于 1826 年合成的第一个杂多酸化合物 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的出现,距今已有两百年的历史。近年来多酸化学发展迅速,除了在理论方面有重要进展外,在应用方面也取得了突破性成果,金属-氧簇(Metal-Oxygen Clusters),多金属氧酸盐化学(Polyoxometalate Chemistry)正进入一个崭新的时代。

1.1 多酸的定义

多金属氧酸盐(简称为 POMs),是由钼、铌、钽、钨和钨等过渡元素自身或相互间、或与其他元素间所形成的一大类阴离子型“分子态”金属氧化物簇^[2]。其中,由同种含氧酸根离子缩合而成的叫同多酸盐,基本的化学式为 $[\text{M}_m\text{O}_y]^{p-}$;由不同种类的含氧酸根离子或金属阳离子缩合而成的叫杂多酸盐,基本的化学式为 $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$ 。其中, M 为主金属原子,主要是处于高氧化态的 Mo、W、V、Nb、Ta 元素, X 为杂原子,可以是 p 区、d 区甚至是 f 区的多种元素^[3]。

1.2 多金属氧酸盐的研究史及种类

1826 年 J. Berzerius^[1] 合成了第一个杂多酸化合物 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 但是当时还没论及组成的问题。1934 年英国曼彻斯特的 Bragg 研究小组的年轻物理学者 J. F. Keggin, 将约含 30 个水的 12-钨磷酸经 P_2O_5 脱水得 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 提出了著名的 Keggin 结构模型。Keggin 型杂多酸盐^[4] 的通式为 $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ ($\text{X}=\text{P}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{As}, \dots, \text{M}=\text{Mo}, \text{W}$), 该结论模型中间为一个四面体配位的杂原子, 其中杂原子被 12 个六配位的金属-氧八面体所形成的笼所围绕, 多酸的 Keggin 结构模型的提出在多酸的历史上有着非常重要的意义。1937 年, J. A. Anderson 首先提出了 1:6 系列杂多酸化合物的 Anderson 结构^[5], 1948 年 Evans 报道了第一个真正的 Anderson 结构的化合物 $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$, Anderson 型杂多酸盐^[5] 的通式为 $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$, ($\text{X}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}, \dots, \text{M}=\text{Mo}, \text{W}$), 这种盐最重要的特征是共平面性, 六个金属-氧八面体围绕中心杂原子八面体单元形成一个环; 1953 年 Dawson 测定了 2:18 系列的杂多酸化合物 $\text{K}_8[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 的结构。提出 Dawson 型杂多酸盐^[6] 的通式为 $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$, ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$ 等, $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$), 该物质的结构是由 2 个等价的半单元连接而成, 每个半单元是一个四面体配位的杂原子, 周围围绕 9 个六配位的金属-氧八面体单位结构; Waugh 型杂多酸盐的通式为 $[\text{XM}_9\text{O}_{32}]^{n-}$, ($\text{X}=\text{P}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{As}, \text{M}=\text{Mo}, \text{W}$), 其结构是中间八面体配位的杂原子, 部分地为共边的金属-氧八面体所围绕。1950 年瑞典乌普萨拉大学的 Invar Lindqvist 报道了 $[\text{NH}_4]_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{NH}_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的结构解析, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 和 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 是由 $\{\text{MoO}_6\}$ 八面体通过共用棱和顶角形成的, Lindqvist 型同多酸盐的通式为 $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$, ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}$), 其结构是由 6 个八面体通过共边连接而成具有正八面体对称性的笼, 笼的中间填充一个氧负离子。Silverton 型杂多酸盐^[7] 的通式为 $[\text{XM}_{12}\text{O}_{42}]^{n-}$, ($\text{X}=\text{+4 价的 Ce}, \text{Th}, \text{Np}, \text{U}$), 其结构是中心原子处在配位数为 12 的二十面体中, 由 12 个金属-氧八面体连接而成, 其

中每 2 个金属-氧八面体共面连接。6 种多金属氧酸盐的基本结构见图 1.1。

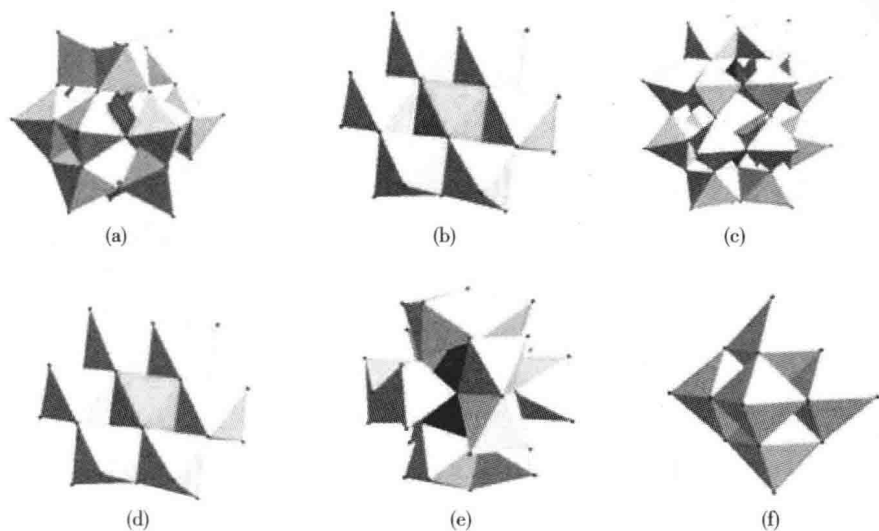


图 1.1 6 种 POMs 的主要结构

(a)Keggin (b)Anderson (c)Wells-Dawson (d)Waugh (e)Silverton (f)Lindqvist

多金属氧酸盐的制备,方法经历了乙醚萃取法、离子交换法、非水溶液合成法、低温固相合成法、水热合成法、溶剂热法、高温高压法、倒滴加法、控制电位电解法和光化学还原法等改革,在这期间涌现出了许多具有特殊结构和功能的多金属氧酸盐化合物。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,突破了经典多酸的范畴,更加丰富了多金属氧酸盐化学的研究内容。

目前在多酸的合成方面,随着纳米材料科学的发展,人们的研究重点已从对小尺度的多酸簇结构的解析转向巨型多酸簇化合物的合成和结构研究。其中最具有代表性的工作当属德国的 Müller 小组与北京大学的邵美成和章士伟课题组所合成的一系列 $\{\text{Mo}_n\}$ 大簇: $\{\text{Mo}_{38}\}$, $\{\text{Mo}_{57}\}$, $\{\text{Mo}_{63}\}$, $\{\text{Mo}_{132}\}$, $\{\text{Mo}_{154}\}$, $\{\text{Mo}_{176}\}$, $\{\text{Mo}_{248}\}$ (如图 1.2 所示)等^[8]。与小的多酸阴离子簇结构

类似,这些巨型多酸簇也是由金属-氧多面体通过共角、共边或共面相联结而成的。

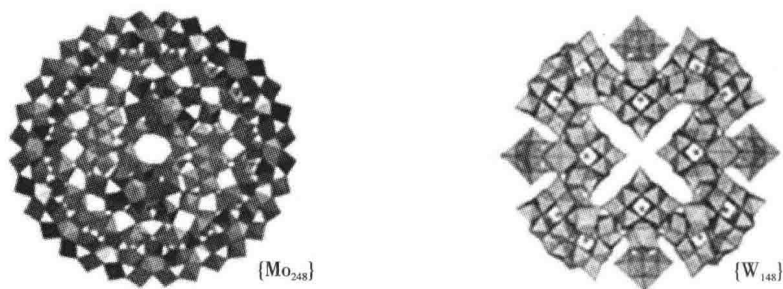


图 1.2 $\{Mo_{248}\}$ $\{W_{148}\}$ 的结构图

1.3 多酸作为性能优异的无机构筑模块

新型有机-无机杂化材料成为 20 世纪 90 年代化学和材料学科中最为活跃的研究领域之一。这类材料的组成通常是:有机组分通常作为电子给体或受体,是电子传递的通道,无机材料则作为结构组分。兼具无机和有机化合物两者优点的无机-有机杂化材料具有许多特殊的性能,在新功能材料如选择性催化、分子识别、超高纯度分离材料,生物传导材料,光电材料,新型半导体材料,磁性材料和芯片开发中显示了诱人的应用前景^[9]。

多金属氧酸盐具有一些特异、优越的物理化学性质,如溶解性好,在溶液中仍然保持在固体中所具有的阴离子结构;具有较高的对称性;具有不同的电荷、形状和尺寸,可以用来调变和设计它和有机组分之间的相互作用;可作为电子接受体,被一个或多个电子还原成为混合价阴离子(称为“杂多蓝”)^[13]。同时,多金属氧酸盐可作为配体,与 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Mn^{2+} 等过渡金属离子结合,得到具有好的磁性和导电性的材料。因此多金属氧酸盐(POMs)是一类性能特别优异的有机-无机杂化材料的无机组分,多金属氧酸盐的有机-无机杂化材料是一类极具开发价值的新型的光、电、磁材料^[10-12],以多金属氧酸盐阴离子作为构筑块合成功能性分子杂化材料的研究已成为

多金属氧酸盐化学研究的前沿课题^[14]。

参考文献

- [1] Berzelius J J. Pogg[J]. Ann, 1826, 6: 369.
- [2] Pope M T. 杂多和同多金属氧酸盐[M]. 王恩波, 等译. 长春: 吉林大学出版社, 1991.
- [3] 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [4] Keggin J F, Proc R. The structure and formula of 12-phosphotungstic acid[J]. Proceedings of the Royal Society, 1934, 144A: 75.
- [5] Anderson J S. Constitution of the Poly-acids[J]. Nature, 1937, 140: 850
- [6] Dawson B. The structure of the 9(18)-heteropoly anion in potassium 9(18)-tungstophosphate, $K_6(P_2W_{18}O_{62}) \cdot 14H_2O$ [J]. Acta Crystallogr, 1953, 6: 113.
- [7] Tsay Y H, Silverton J V Z, Krist. Molecular Structure of a π - Dinitrogen - Nickel - Lithium complex[J]. Angewandte Chemie International, 1973, 137: 256.
- [8] (a) Kurth D G, Lehmann P, Volkmer D, *et al.* Surfactant-Encapsulated Clusters (SECs): $(DODA)_{20}(NH_4)[H_3Mo_{57}V_6(NO)_6O_{183}(H_2O)_{18}]$, a Case Study[J]. Chemistry—A European Journal, 2000, 6: 385. (d) Müller A, Krickemeyer E, Meyer J, *et al.* $[Mo_{154}(NO)(14)O_{420}(OH)(28)(H_2O)(70)]((25+5)-)$ —A water-soluble big wheel with more than 700 atoms and A relative molecular-mass of about 24000 [J]. Angewandte Chemie International edition in English, 1995, 34: 2122. (e) Müller A, Beckmann E, Bögge H, *et al.* Inorganic Chemistry Goes Protein Size: A Mo_{368} Nano-Hedgehog Initiating Nanochemistry by Symmetry Breaking [J]. Angewandte Chemie International edition in English, 2002, 41: 1162. (f) Müller A, Bögge H, Schmidtman M. Molecular growth from a Mo^{176} to a Mo^{248} cluster[J]. Nature, 1999, 397: 48. (g) Zhang S W, Wei Y G, Yu Q, *et al.* Toward Quantum Line Self-Assembly Process of Nanomolecular Building-Blocks Leading to a Novel One-Dimensional Nanomolecular Polymer-Single-Crystal X-Ray Structure of $((H_3O)^+(12)((H_2O)MoO_2.5(Mo_{36}O_{108}(No)(4)(H_2O)_{(16)})-O_2.5Mo(H_2O))^{(12-)})(N)$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 1997, 119: 6440. (f) Jiang C C, Wei Y G, Liu Q, *et al.* Self-assembly of a novel nanoscale giant cluster: $[Mo_{176}O_{496}(OH)_{32}(H_2O)_{80}]$ [J]. Chemical Communications, 1998, 1937.

[9]王秀丽,赵岷. 多酸电化学导论[M]. 北京:中国环境科学出版社,2006.

[10]Hu C W, He Q L, Zhang Y H, *et al.* Synthesis of new types of polyoxometallate pillared anionic clays: ^{31}P and ^{27}Al MAS NMR study of the orientation of intercalated $\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ [J]. Chemical Communications, 1996(2):121-122.

[11]Peng J, Liu J, Xin M H, *et al.* Crystal Structure of Mixed Sodium-Potassium Paradodecatungstate 6-Hydrate[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 1999, 18(4): 239-244.

[12]许林,王恩波,胡长文. 多金属氧酸盐作为构筑块自组装合成新型功能性分子材料[J]. 无机化学学报, 2000, 16(2):218-228.

[13]刘杰,王恩波,王作屏,等. 钴取代型钼硅杂多蓝稀土盐的合成及性质研究 [J]. 高等学校化学学报. 1998, 19(8):1200-1204.

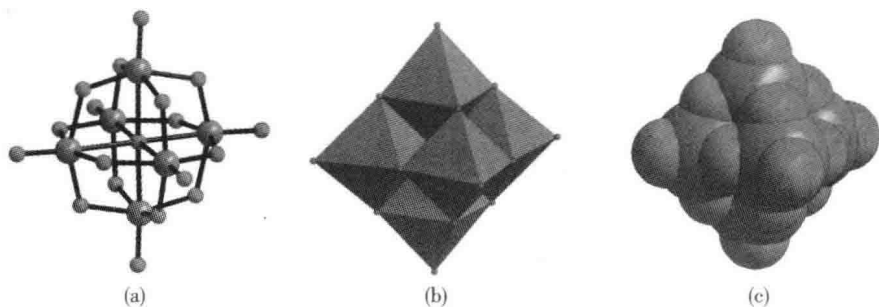
[14]Coronade E, Gomez-Garcia C J. Polyoxometalate-Based Molecular Materials[J]. Journal of Chemistry Review, 1998, 98:273-295.

第二章 Lindqvist 型多酸的结构特征

2.1 Lindqvist 型多酸的结构特点

Lindqvist 型多酸是结构为 $[M_6O_{19}]^{2-}$ 的同多酸离子, 其中 $[Nb_6O_{19}]^{2-}$ 、 $[Ta_6O_{19}]^{2-}$ 、 $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ 、 $[W_6O_{19}]^{2-}$ 是 4 个重要的同多阴离子。其结构见图 2.1。它们由 6 个金属氧化物单位(MO_3)通过 μ_2 -O 桥氧彼此连接组成球壳中心, 每个球壳中心夹杂一个氧负离子而构成的具有“超八面体”的分子结构。这类多酸根离子中, 每个金属原子都具有相似的八面体状的配位环境, 它们分别与 6 个氧原子配位, 且其中一个为端接的酰氧原子。其中 6 个酰氧原子分别于“超八面体”的 6 个顶点, 可以部分或全部被亚胺基等氨基配体所取代^[1], 酰氧原子的这种八面体排列方式, 使 Lindqvist 型多酸根在分子组装中成为极其有价值的构造基元^[2]。

Lindqvist 结构呈 O_h 对称性, 其中的阴离子氧有 3 种: O_a 端基氧, 属非共用氧, 有 6 个端基氧; O_b , 桥连 OM_2 的氧, 有 12 个桥连氧; O_c 为 OM_6 的中心氧, 一个 Lindqvist 结构的化合物只有一个中心氧。 O_a 端基氧的活性比较高, 一般易于被外来配体取代形成稳定的 $M \equiv O$ 多重键, O_b 桥氧一般易于与金属形成 $M=O$ 双键, 而中心 O_c 一般与金属形成 $M-O$ 单键, 以 $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ 为例, 其中的 $Mo-O_c$ 的平均键长为 0.232nm, $Mo-O_a$ 的平均键长为 0.168nm, $Mo-O_b$ 的平均键长为 0.193nm^[3], 从键长的长短也可以看出 3 种阴离子氧与金属形成了 3 种键型。



- a. 传统的原子和键模型, 小黑圆圈代表 M、O 原子;
b. 配位多面体模型;
c. 空间堆积模型, 小球代表紧密堆积的氧原子。

图 2.1 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的结构示意图

2.2 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的光谱特征

我们将四丁基铵离子接到 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 上得到 $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ 这个化合物。通过测得这个物质的红外光谱、紫外光谱来了解 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的光谱特征。

2.2.1 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的 UV/Vis 光谱

在紫外可见光照射下, 六钼酸盐 $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ 会吸收一定波长的光辐射导致电子发生 $d-\pi$ 跃迁, 产生相应的电荷转移吸收带, 即电荷转移光谱。

在六钼酸盐的紫外光谱图中(见图 2.2), $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的特征紫外吸收谱带是波长在 325 nm 处, 即 $\lambda_{\text{max}}=325 \text{ nm}$, 是电子从 HOMO 即 $(d-\pi)$ 成键轨道, 向 LUMO 即 $(d-\pi)^*$ 反键轨道跃迁而产生的电荷转移最大吸收带。在六钼酸盐中, $(d-\pi)$ 成键轨道主要是 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 离子中端氧原子的非键的 π -型 2p 轨道, $(d-\pi)^*$ 反键轨道主要是 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 离子中 Mo 原子的空的 π -型 d 轨道。同时在六钼酸盐的紫外光谱图中还有波长在 200、246 nm 处的吸收谱带, 这两个谱带分别是中心氧原子 O_c 和桥氧原子 O_b 的非键 p 电子向金属钼的最低的 d 空轨道的 $d-\pi$ 跃迁而形成的^[4]。

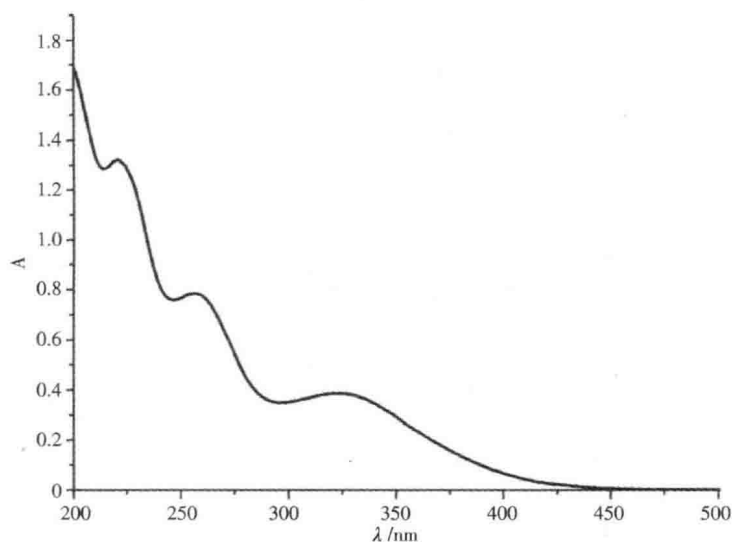


图 2.2 六钼酸四丁基铵 $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ 的 UV/Vis 图谱

2.2.2 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的 IR 光谱

六钼酸盐的红外光谱如图 2.3 所示, 957 cm^{-1} 处强的吸收峰为 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 离子中的钼氧伸缩振动峰 $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_\text{t})$, 799 cm^{-1} 处的吸收峰为六钼酸盐的钼氧钼的伸缩振动峰 $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_\text{b}-\text{Mo})$ ^[5]。

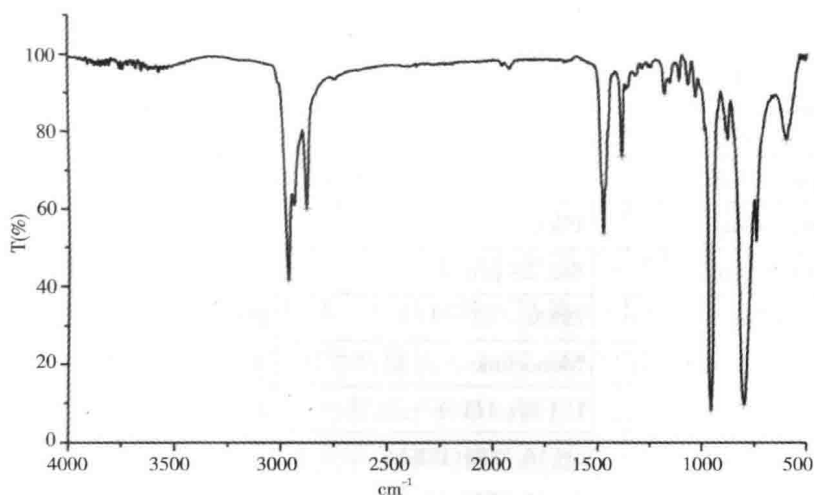


图 2.3 $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ 的红外图

2.3 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 同分异构体的晶体结构比较

同分异构体是一种有相同化学式,有同样的化学键但具有不同的原子排列的化合物。多金属氧酸盐的同分异构现象主要表现在多酸的空间几何异构,即多金属氧酸盐中存在因空间构型不同而形成的异构体称为多酸的空间几何异构。

我们在制备单取代的六钼酸有机亚胺衍生物的实验中,通过丙酮与乙醇的混合溶剂重结晶得到了 $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ 的 2 个空间几何异构体。我们曾一直以为 Lindqvist 型酸根离子具有高度对称性,其中的 MoO_6 单元具有 O_h 对称性,这其实只是 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 存在的一种形式,在 $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ 的另一种结构中,晶体中无任何对称元素,这是第一次报道这种六钼酸结构,通过比较两种异构体在晶胞大小、体积、键长、键角、晶体对称性等方面的不同,有助于我们了解 Lindqvist 型多酸,同时结构的报道,丰富了 Lindqvist 结构的多酸化学。

两种 $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ 结构的晶体学数据见表 2.1,图 2.4 为 2 个 $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ 晶体的 ORTEP 图。

表 2.1 $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ 晶体 1(α)和晶体 2(β)的晶体学数据表

Form	Compound 1	Compound 2
Empirical formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Mo}_3\text{NO}_9 \cdot 50$	$\text{C}_{32}\text{H}_{69} \text{Mo}_6\text{N}_{20} \text{O}_{19}$
Identification code	Pbcn	Pbcn
Formula weight	682.28 g/mol	1361.53
Temperature	296K	296K
Crystal system	Monoclinic	monoclinic
Space-group	$\text{C } 1\ 2/c\ 1(15)$	$\text{P}1\ 21/n1(14)$
Cell parameters	$a=16.2499(13)\text{\AA}$ $b=17.1770(16)\text{\AA}$ $c=17.7649(16)\text{\AA}$	$a=12.5997(5)\text{\AA}$ $b=22.4164(9)\text{\AA}$ $c=18.6318(9)\text{\AA}$