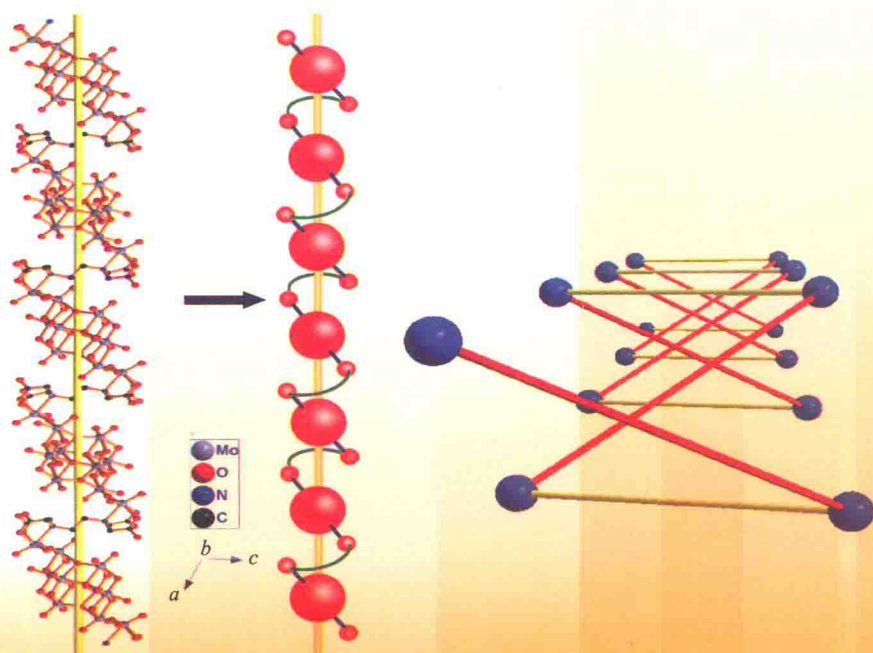


高广刚 著

官能化同多钼酸盐的绿色合成

Green Synthesis of Functionalized
Isopolymolybdate



化学工业出版社

高广刚 著

官能化同多钼酸盐的 绿色合成

Green Synthesis of Functionalized
Isopolymolybdate



化学工业出版社

· 北 京 ·

同多钼酸盐是一类优良的电子受体,有可能成为具有高活性和选择性的催化材料以及具有良好磁性和导电性的功能性化合物,但目前其合成方法主要还限于有机相中。本书重点探讨了这些在环境友好溶剂中进行的有机配体官能化同多钼酸盐衍生物的合成策略、晶体结构和性质,共研究了 36 种新型官能化同多钼酸盐。

本书适合无机合成化学和材料化学研究相关的研究生与科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

官能化同多钼酸盐的绿色合成/高广刚著. —北京:
化学工业出版社, 2015. 4
ISBN 978-7-122-23152-9

I. ①官… II. ①高… III. ①钼酸盐-化学合成-无污
染技术 IV. ①O614.61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 039132 号

责任编辑: 李晓红
责任校对: 王素芹

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京京华虎彩印刷有限公司
720mm×1000mm 1/16 印张 10¼ 字数 194 千字 2015 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

前 言

多酸化学历经百余年的发展,已进入一个崭新的迅速发展的时代。其中多钼酸盐作为具有丰富而复杂的结构、优良的物理和化学性质的一类化合物,已成为构筑新型分子基功能材料的重要无机构筑模块。它是一类优良的电子受体,可以把具有未成对电子的有机配体引入到多钼酸盐骨架中,得到有机-无机多钼酸盐杂化材料。这些化合物可能成为具有高活性和高选择性的催化材料以及具有良好磁性和导电性的功能性化合物。具有新奇结构和性质的多钼酸盐衍生物的设计与合成是当前多钼酸盐化学向纵深发展的关键。虽然已经有一定数量的共价键结合的有机配体官能化的多钼酸盐衍生物被报道,但是比较成熟的合成方法还只局限在有机相中。出于对环境影响和溶剂成本的考虑,在环境友好的水相中实现有机配体官能化多钼酸盐衍生物的制备,无疑顺应了绿色化学和可持续性发展的要求。然而,水相中有机配体官能化多钼酸盐衍生物的合成不能通过有效的脱水反应机制进行,因此实现有机组分与多钼酸盐阴离子的共价键连接仍较为困难。迄今为止,水相中有机配体官能化多钼酸盐衍生物的研究还较少。

本书在介绍官能化多钼酸盐衍生物的研究现状、研究手段、经典结构和官能化衍生物结构的基础上,详细概述了本人近年来在官能化多钼酸盐的制备、结构及性质研究方面所做的工作,特别是基于多钼酸盐建筑单元的扩展结构化合物的设计与合成。希望通过本书的介绍,能够吸引更多的学者关注多酸化学绿色合成策略的探索,为新型多钼酸盐功能材料的理性设计与可控合成奠定基础。

本书能够出版,首先要衷心感谢恩师许林教授,是他带领我们走入了多酸化学的研究领域,培养了我们好学、严谨的治学态度,精益求精的工作作风和废寝忘食的敬业精神。其次,要感谢我的学生们,是他们用青春和汗水同我一起成长,分享我在科研道路上的收获与坎坷;再有,还要感谢国家自然科学基金、黑龙江省自然科学基金、黑龙江省教育厅及佳木斯大学的基金资助,使我得以完成本书的研究工作;最后,还要感谢所有在科研道路上给予我指导和帮助的各位领导、同仁和朋友们。

由于本人水平有限,谬误和疏漏之处在所难免,敬请读者批评指正。

高广刚
2015年2月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 多金属氧酸盐的发展概况	1
1.2 多金属氧酸盐的应用	2
1.2.1 工业催化领域	2
1.2.2 药物化学领域	3
1.2.3 纳米材料领域	3
1.2.4 光、电、磁功能材料领域	3
1.3 多钼酸盐阴离子的结构	4
1.3.1 具八面体 (O_h) 对称性的 Lindqvist 型杂多钼酸盐阴离子	4
1.3.2 具有四面体 (T_d) 对称性的 Keggin 型杂多钼酸盐阴离子	5
1.3.3 具有 C_{2v} 对称性的 $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ 杂多钼酸盐阴离子	6
1.3.4 具有多种异构体的 $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ 阴离子	6
1.3.5 其他类型多钼酸盐的结构	8
1.4 多钼酸盐的修饰和官能化研究	9
1.4.1 有机相中四钼酸盐与五钼酸盐的官能化研究	9
1.4.2 有机相中六钼酸盐有机亚胺衍生物的官能化研究	11
1.4.3 有机相中 Anderson 型多钼酸盐三烷基基类有机配体的 官能化研究	13
1.4.4 水相中常规合成有机配体官能化多钼酸盐的研究	16
1.5 具有扩展结构的多钼酸盐的常规合成研究	17
参考文献	20
第 2 章 吡啶衍生物官能化同多钼酸盐	27
2.1 引言	27
2.2 吡啶衍生物官能化同多钼酸盐的合成	27
2.3 吡啶衍生物官能化八钼酸盐的结构	28
2.3.1 X 射线晶体学衍射数据	28

2.3.2 晶体结构	31
2.3.3 合成条件讨论	34
2.4 吡啶衍生物官能化同多钼酸盐的热失重分析	36
2.5 小结	37
参考文献	38
第 3 章 羧酸类配体官能化同多钼酸盐	41
3.1 引言	41
3.2 羧酸类配体官能化同多钼酸盐的合成	42
3.3 羧酸类配体官能化同多钼酸盐的结构	43
3.3.1 X 射线晶体学衍射数据	43
3.3.2 晶体结构	45
3.3.3 合成条件讨论	50
3.4 羧酸类配体官能化同多钼酸盐/聚乙烯醇薄膜的光致变色性质	51
3.4.1 薄膜的制备	51
3.4.2 薄膜的光致变色性质	52
3.5 小结	53
参考文献	53
第 4 章 配合物承载的羧基配体官能化八钼酸盐	55
4.1 引言	55
4.2 配合物承载的羧基配体官能化八钼酸盐的合成	55
4.3 配合物承载的羧基配体官能化八钼酸盐的结构	56
4.3.1 X 射线晶体学衍射数据	56
4.3.2 晶体结构	58
4.4 配合物承载的羧基配体官能化八钼酸盐的磁学性质	63
4.4.1 金属配合物 CuL_7 与 CuL_8 的磁性	63
4.4.2 金属配合物 9 与 10 的磁性	65
4.5 小结	67
参考文献	67
第 5 章 配合物承载的双三氮唑类体官能化同多钼酸盐	69
5.1 引言	69

5.2 配合物承载的双三氮唑类配体官能化同多钼酸盐的合成	70
5.3 配合物承载的双三氮唑类配体官能化同多钼酸盐的结构	71
5.3.1 X 射线晶体学衍射数据	71
5.3.2 晶体结构	74
5.3.3 合成及结构讨论	85
5.3.4 表征	86
5.4 配合物承载的双三氮唑类配体官能化同多钼酸盐的荧光性质	88
5.5 小结	90
参考文献	91
 第 6 章 配合物承载的吡啶类配体官能化同多钼酸盐	93
6.1 引言	93
6.2 配合物承载的吡啶类配体官能化同多钼酸盐的合成	94
6.3 配合物承载的吡啶类配体官能化同多钼酸盐的结构	95
6.3.1 X 射线晶体学衍射数据	95
6.3.2 晶体结构	97
6.3.3 合成及结构讨论	106
6.3.4 表征	107
6.4 小结	109
参考文献	110
 第 7 章 配合物承载的咪唑衍生物官能化八钼酸盐	112
7.1 引言	112
7.2 配合物承载的咪唑衍生物官能化八钼酸盐的合成	115
7.3 配合物承载的咪唑衍生物官能化八钼酸盐的结构	116
7.3.1 X 射线晶体学衍射数据	116
7.3.2 晶体结构	118
7.3.3 合成及结构讨论	129
7.3.4 表征	131
7.4 配合物承载的咪唑衍生物官能化八钼酸盐荧光性质	132
7.5 小结	132
参考文献	133

第 8 章 配合物承载喹诺酮类配体官能化八钼酸盐	136
8.1 引言	136
8.2 配合物承载喹诺酮类配体官能化八钼酸盐的合成	139
8.3 配合物承载喹诺酮类配体官能化八钼酸盐的结构	139
8.3.1 X 射线晶体学衍射数据	139
8.3.2 晶体结构	140
8.3.3 合成及结构讨论	143
8.3.4 IR 表征	143
8.4 配合物承载的喹诺酮类配体官能化八钼酸盐的荧光性质	144
8.4.1 溶液的配制	144
8.4.2 荧光性质	144
8.5 配合物承载的喹诺酮类配体官能化八钼酸盐的抗菌活性	144
8.5.1 实验方法	144
8.5.2 抗菌活性	146
8.6 配合物承载的喹诺酮类配体官能化八钼酸盐与 DNA 的相互作用	148
8.6.1 实验方法	148
8.6.2 化合物与 DNA 相互作用研究	149
8.7 小结	153
参考文献	153

第 1 章 绪 论

1.1 多金属氧酸盐的发展概况

多金属氧酸盐 (Polyoxometalates) 化学至今已经有一百多年的历史, 目前已经成为无机化学中一个重要的研究领域。早期将多金属氧酸常称为多酸, 并根据其组成的不同将其分为同多酸和杂多酸两大类^[1, 2]。多金属氧酸盐的基本结构单元主要包括 $\{\text{MO}_6\}$ 八面体和 $\{\text{MO}_4\}$ 四面体。不同的多面体之间通过共角、共边或者共面相连产生不同种类的阴离子结构。在多金属氧酸盐中, 作为配原子的元素主要是 Mo, W, V, Nb, Ta, 而作为杂原子的元素目前已知的有近 70 种, 每种杂原子还可以以不同化合价态存在于多阴离子骨架中, 因此多金属氧酸盐的种类繁多、结构复杂。自从 1826 年 Berzerius 成功地制备出第一个 Keggin 型多金属氧酸盐——12-钼磷酸铵 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 之后^[3], 其他常见基本类型的多金属氧酸盐——Dawson、Silverton、Anderson、Lindqvist、Waugh 相继被合成并确定了晶体结构 (如图 1.1)。

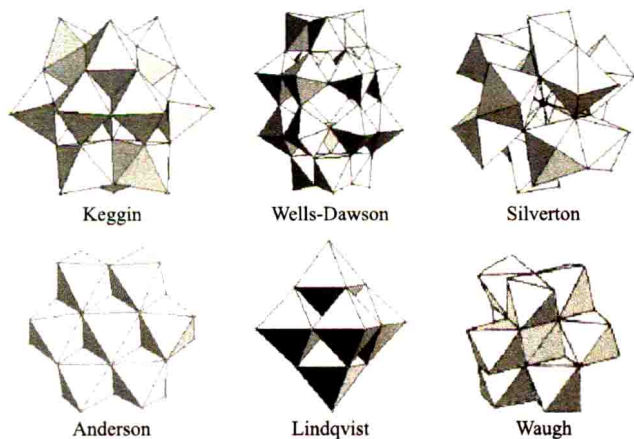


图 1.1 常见的多金属氧酸盐结构

在 20 世纪 80 年代以后, 多酸化学的基础研究呈现出前所未有的活跃。除了在理论方面有重要进展以外, 多酸化学在应用方面也取得了突破性进展, 在催化领域仅日本至今采用多酸催化剂实现工业化的项目就已达 8 个, 有些装置达万吨

2 官能化同多钼酸盐的绿色合成

以上。此外，在功能材料、环境科学、食品化学以及药物化学领域日益引起世界范围内广大科研工作者的关注^[4~30]。

在长达一个多世纪的历史发展中，多酸化学的研究主要沿着两个方向发展。第一个发展方向是对多酸分子本身的修饰、结构设计及性质研究。随着科学水平的提高，尤其是物理测试仪器的检测灵敏度和速度都大为提高，所能提供的化合物的结构和性能的信息更加准确充实，促进了多金属氧酸盐化学向纵深的发展。由于多金属氧酸盐化合物具有独特的结构和多方面的应用背景，因此，吸引着越来越多的学者从不同的角度对其进行研究。多金属氧酸盐的研究呈现出前所未有的活跃，大量的链状、层状、多孔状、高聚合度、纳米尺度等新颖结构及新的性质不断被发现。第二个发展方向则是对功能性的多酸分子基杂化材料的组成、性质及组分间相互作用机理的研究。这方面的研究起源于多酸的应用化学，因多酸具有特异、优越的物理化学性质，当与一些无机分子、有机分子、离子等给电性底物结合形成分子基材料，或者对其他材料进行掺杂、修饰时，多酸分子及底物分子框架除了贡献出各自具有的特定物理性质外，还将通过组分间的协同效应产生出一些单独组分并不具备的新的功能特性，从而在众多领域中得到应用。当多酸化学与材料科学和固体物理相互渗透、结合之后，其科学意义和在应用上的发展，将可能比第一方面的研究显得更为重要。

1.2 多金属氧酸盐的应用

由于多酸具有独特的分子结构、分子容易设计、修饰和组装等特点，使得多金属氧酸盐在多个研究领域展现出诱人的应用前景。当前多酸化学与有机化学、生物化学、分析化学、高分子化学、能源科学、凝集态物理和材料科学等学科的相互交叉、融合，从而产生不少新的生长点，其应用领域除早期在工业催化和抗艾滋病、抗肿瘤等药物化学研究领域外，现已跻身材料科学，在高质子导体、纳米材料、非线性光学材料以及磁功能材料领域也备受瞩目。多金属氧酸盐当前主要应用于以下几个领域。

1.2.1 工业催化领域

在多酸化合物的各种应用中，催化领域的研究占有非常重要的位置。多酸化合物具有氧化性、酸性和假液相等特征，可用于酸催化、氧化还原催化以及光催化反应。通常其产品选择性高，在均相和非均相体系中，可作为性能优异的酸碱、氧化还原或双功能催化剂。它的优势是选择性好、活性好、稳定性高、反应条件相对比较温和、腐蚀性小和污染小等特点，并且多酸催化剂可被重复利用，因此被誉为“绿色催化剂”^[31~42]。

多酸作为催化剂具有以下优秀的特性:

- ① 有明确的结构, 有利于在原子或分子水平上设计和合成催化剂;
- ② 同时具有氧化性和酸性;
- ③ 易溶于极性溶剂;
- ④ 杂多阴离子属软碱, 其对有机金属和金属离子等有独特的配位能力;
- ⑤ 独特的反应场, 在固相催化反应中, 极性分子可进入催化剂体相, 具有使整个体相成为反应场的“假液相”行为。

1.2.2 药物化学领域

多金属氧酸盐的两个主要优点使它们在药物化学领域的应用研究引人注目。其一是多酸的优异性质如表面电荷分布、极性、氧化还原电势、形状及酸度对生物大分子靶识别可以产生重要影响; 其二是可以用区或区元素的离子代替电子构型的过渡金属阳离子, 或者可以在多酸上共价连接上与人体生理环境相匹配的有机基团, 可以用来调控分子的生物学性能, 增强对生物大分子靶次级结构的识别, 从而合成新的药物。

近年来, 多酸的药物化学研究取得了重要进展。报道的具有各种药物活性的多酸化合物已有多种, 特别在抗病毒、抗肿瘤方面的研究非常活跃^[43~47]。多酸药物一般价格比较便宜, 且比其他多数有机药物更加有效, 对这类药物的开发可能会有更加广阔的市场前景^[48]。

1.2.3 纳米材料领域

目前, 纳米技术在许多领域已经引起了人们的广泛关注, 纳米材料的研究已经成为材料科学研究的最大热点领域。而绝大多数的多酸化合物都具有纳米级结构, 并且具有多种优越特性, 因此使它在在纳米科学领域受到广泛的关注。大量的具有纳米级结构的新型多酸和以多酸为主要成分的新颖独特的纳米材料被越来越多地合成出来。从材料建筑所利用的合成方法来看, 主要有三种思路:

① 结合传统的纳米合成手段, 将多酸作为功能及结构单元组装到纳米结构中, 包括经典的室温固相反应法、微乳液法和层接层自组装法, 以及近来发展起来的表面活性剂包埋多酸化合物自组装法和基于包裹及吸附等方法。

② 利用多酸的氧化还原、光学、酸性和配位化学等方面的独特性质, 将其引入到各种反应体系中, 去辅助合成其他的功能化纳米材料。

③ 还原酸化缩合法, 即利用多酸化合物的结构和性质特点去构筑具有独特功能的纳米材料^[49~56]。

1.2.4 光、电、磁功能材料领域

当前对新材料的开发与利用一直是化学家和材料学家非常关注的热点问题。

4 官能化同多钼酸盐的绿色合成

近十几年来,随着水热技术的引入,以多金属氧酸盐阴离子作为无机建筑单元,合成功能性无机-有机杂化材料的研究也越来越引起人们的广泛关注。这些材料被认为是创新性的复合材料,为许多领域如选择性催化、电子学、仿生学、分子识别、光学、磁学和生命科学等领域提供更更新的应用材料。伴随材料复合功能化的趋势,多金属氧酸盐基的无机-有机杂化材料已经成为人们研究的一个新课题,它们在非线性光学材料、固体导电材料、磁性材料等方面具有广阔的应用前景。

由于激光技术的发展,非线性光学材料的合成和发展已经受到了广泛重视。多酸化合物是一类良好的受体分子,当其与有机电子给体作用时,易形成非中心对称,电子离域于整个体系的电荷转移配合物。这类化合物通常具有较好的非线性光学性质,而且兼有有机和无机两类功能材料的优点,给新型非线性光学材料的开发注入新的生命力^[57,58]。因此一类既具有无机材料的稳定性,又有有机材料的高非线性光学活性的无机-有机杂化的非线性光学材料的研究已经应运而生。

由于多酸能够接受不同数目的电子,生成混价态化合物,使它们在电极修饰和电催化等领域被广泛的研究。许多杂多酸通过一系列可逆的一电子或多电子还原,被还原成杂多蓝,这些化合物是活跃的电催化物种。多酸也可作为一个很好的电极修饰材料,在化学修饰电极方面得到应用^[59,60]。

在多酸中引入一些顺磁性的金属离子,例如过渡金属离子及稀土离子,可以生成具有磁功能特性的多酸扩展结构或单分子磁体,这是多酸研究的又一个热点领域。同有机富氧多齿配体相比,许多无机多阴离子是一类较大的抗磁性建筑单元,可对结合在其结构中的磁性簇进行更有效的分割,使磁性簇与簇之间的相互作用更弱,有利于单分子磁体行为的体现。而且在很多情况下多酸化合物容易呈现混合价态,显示电子的定域和离域性,而定域电子和离域电子共存可能产生协同的磁性和导电性,如铁磁性和超导性共存。此外多酸作为配体和磁性金属中心结合或包容它们产生磁性。因此,越来越多的化学家们对多金属氧簇的磁学性质进行了研究^[61~63]。

1.3 多钼酸盐阴离子的结构

在形形色色的多金属氧酸盐化合物中,多钼酸盐以其特异性的结构和性质成为最为重要的多金属氧酸盐家族之一。自从 Berzerius 成功地制备出第一个 Keggin 型多金属氧酸盐 12-钼磷酸铵之后,越来越多不同种类的多钼酸盐被逐渐发现并确定了化合物的结构。

1.3.1 具八面体 (O_h) 对称性的 Lindqvist 型杂多钼酸盐阴离子

Lindqvist 型六钼酸根阴离子 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 是多金属氧酸盐化合物中比较

重要的基本类型之一。它们由六个金属氧化物单位 $\{\text{MO}_3\}$ 通过桥氧彼此连接所组成的球壳中心夹杂一个氧负离子而构成，并且具有八面体(O_h)对称性。这类多阴离子中，每个金属原子都具有相似的八面体配位环境，它们分别与六个氧原子配位，且其中一个为端接的酰氧原子。其六个酰氧原子分别位于六个顶点，可以部分或全部被亚胺基等含氮配体所取代（如图 1.2）。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有价值的构造基元^[64]。

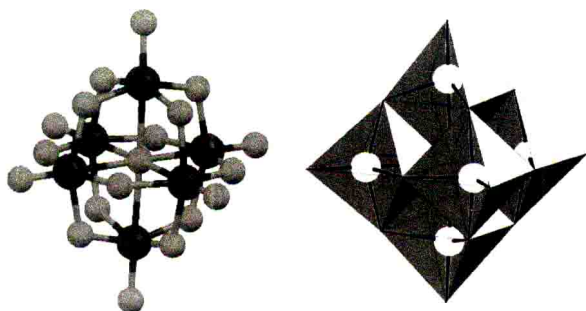


图 1.2 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 多酸阴离子的球棍和多面体模型

1.3.2 具有四面体 (T_d) 对称性的 Keggin 型杂多钼酸盐阴离子

$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 与 $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 阴离子是 Keggin 型杂多钼酸盐阴离子的典型代表。每个 $[\text{Mo}_3\text{O}_{13}]$ 三金属簇中的 $\{\text{MoO}_6\}$ 八面体通过共边模式相连，并且共用一个顶点。三金属簇之间又通过共角模式相连，形成具有四面体对称性的多阴离子结构 [如图 1.3(a)]。该类多阴离子通常在酸性溶液中合成，在合适的 pH 值条件下，如果体系中存在过渡金属阳离子则有可能生成单取代的多阴离子 [如图 1.3(b)]。单取代的多阴离子上引入了一个过渡金属离子，该过渡金属离子的顶点配位的原子不再是氧原子而通常是水分子或小的有机配体分子^[65]。

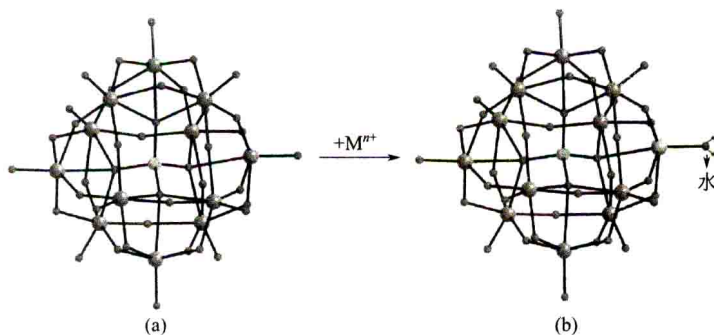


图 1.3 多酸阴离子 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (a) 和 $[\text{PMo}_{11}\text{MO}_{39}(\text{H}_2\text{O})]^{(7-n)-}$ (b) 的结构

1.3.3 具有 C_{2v} 对称性的 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 杂多钼酸盐阴离子

在水溶液体系中依靠自组装作用生成的多钼酸盐阴离子还包括比较重要的 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ [66]。 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 的结构具有 C_{2v} 对称性，由彼此间共边相连的七个 $\{\text{MoO}_6\}$ 八面体构成。整个分子构成了

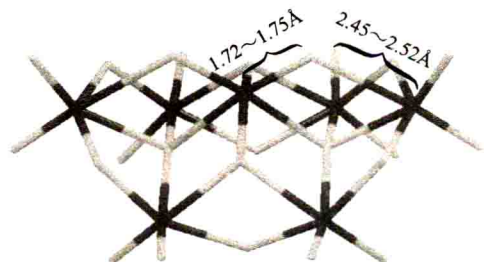


图 1.4 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 阴离子的结构图

“船”式结构。其中四个 $\{\text{MoO}_6\}$ 八面体处于同一平面内构成了“船”的底部。处于底部四个 $\{\text{MoO}_6\}$ 八面体中线上方的三个 $\{\text{MoO}_6\}$ 八面体按照线性排列成了“船”体的上部(如图 1.4)。处于两端位置的 Mo 原子与中心 Mo

原子之间的桥氧明显的与中心 Mo 原子有较强的成键作用: Mo 中心—O 键的键长在 1.72~1.75 Å 范围内,而 Mo 两端—O 键的键长在 2.45~2.52 Å 范围内。因此两端的 $\{\text{MoO}_6\}$ 八面体畸变程度较大,在水溶液中 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 很容易重新自组装生成其他类型的多阴离子。

1.3.4 具有多种异构体的 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 阴离子

八钼酸盐阴离子 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 也是比较重要的同多钼酸盐之一。它通常在 pH=1.0~4.0 范围内的水溶液中通过自组装作用产生。这种阴离子属于亚稳态结构,因此具有 α 、 β 、 γ 等不同种类的异构体[67]。

α - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 可以在 pH=3.0~4.0 之间的水溶液中,利用大的有机抗衡阳离子沉降出来。 α - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 的结构中包括六个共边连接的 $\{\text{MoO}_6\}$ 八面体形成环形结构,在环的上下各有一个 $\{\text{MoO}_4\}$ 四面体以帽式结构相连接(如图 1.5),整个分子的结构为近似的 D_{3h} 对称性。

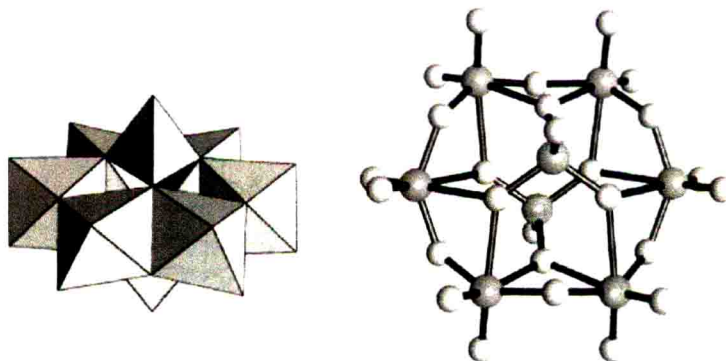


图 1.5 α - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 多酸阴离子的多面体及球棍图

β -[Mo₈O₂₆]⁴⁻ 阴离子也可以在 pH=3.0~4.0 之间的水溶液中存在, 可以利用较小的有机抗衡阳离子沉降出来。该异构体结构中包含三种类型的 {MoO₆} 八面体单元, 这些单元之间通过共边的模式连接, 形成紧密的具有 C_{2h} 对称性的簇结构 (如图 1.6)。通过光谱学的数据表明, α -[Mo₈O₂₆]⁴⁻ 与 β -[Mo₈O₂₆]⁴⁻ 异构体之间在乙腈溶液中很容易相互转化, 平衡点的位置取决于有机抗衡阳离子的不同。

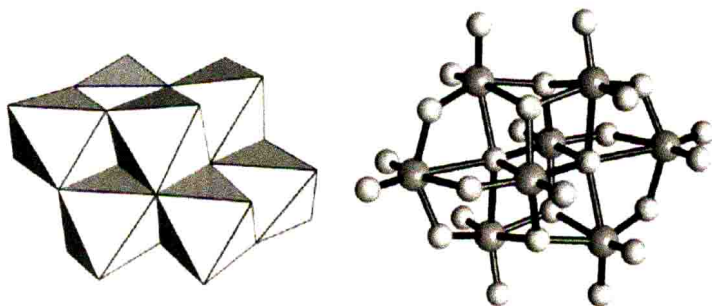


图 1.6 β -[Mo₈O₂₆]⁴⁻ 多酸阴离子的多面体及球棍图

γ -[Mo₈O₂₆]⁴⁻ 结构与 α -[Mo₈O₂₆]⁴⁻ 和 β -[Mo₈O₂₆]⁴⁻ 异构体有着密切的联系, 结构中包含六个 {MoO₆} 八面体和两个 {MoO₅} 四方锥结构单元 (如图 1.7)。红外和拉曼光谱显示这种阴离子结构在没有其他有机配体的存在下, 在水溶液中不能单独存在, 但是可以在固体状态被沉降出来。

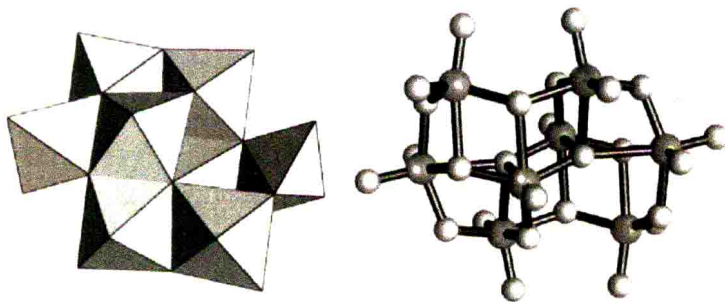


图 1.7 γ -[Mo₈O₂₆]⁴⁻ 多酸阴离子的多面体及结构图

δ -[Mo₈O₂₆]⁴⁻ 的结构也只有固体化合物中被观测到。该结构中包含四个 {MoO₆} 八面体和四个 {MoO₄} 四面体。其中两对共边连接的 {MoO₆} 八面体和共角相连的 {MoO₄} 四面体形成了环状结构 {Mo₆O₆} [如图 1.8(a)]。

ϵ -异构体的结构中包含六个 {MoO₅} 四方锥和两个 {MoO₆} 八面体结构单元, 它们彼此之间以共边的模式相连。在所有的异构体中 ϵ -异构体的最特殊之处在于它的中心位置形成了空穴结构 [如图 1.8(b)]。

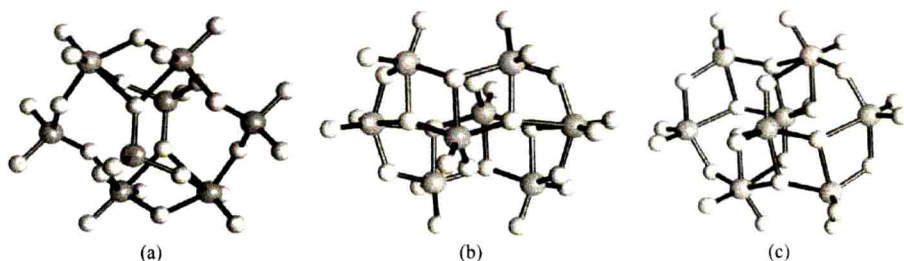


图 1.8 δ -[Mo₈O₂₆]⁴⁻ (a), ϵ -[Mo₈O₂₆]⁴⁻ (b), 和 ζ -[Mo₈O₂₆]⁴⁻ (c) 多酸阴离子的球棍图

ζ -异构体包含四个 {MoO₆} 八面体和四个 {MoO₅} 结构单元。其中四个 {MoO₆} 八面体和两个畸变的三角双锥通过共边或共角连接形成了环状结构, 在环的两侧两个四方锥结构单元以共角模式相连 [如图 1.8(c)]。

1.3.5 其他类型多钼酸盐的结构

近几年来, 随着 X 射线单晶衍射仪等先进物理测试手段的提高, 以及水热、溶剂热等非常规的合成手段的引入, 一些新奇的多钼酸盐阴离子逐渐被人们发现, 并确定了化合物的结构。

(1) 1996 年, Zubietta 等首先报道了 [NaMo₁₆(OH)₁₂O₄₀]⁷⁻ 阴离子的结构, 该结构由四个 {MoO₃} 单元连接在 ϵ -Keggin 单元 [NaMo₁₆(OH)₁₂O₄₀]⁷⁻ 的桥氧所构成的平面上^[68] [图 1.9(a)]。2003 年, Cronin 课题组采用有机胺作为阳离子, 成功得到了另外一种同多钼酸盐 [H₂Mo₁₆O₅₂]¹⁰⁻ [图 1.9(b)]。[H₂Mo₁₆O₅₂]¹⁰⁻ 阴离子显示的是近平面构型^[69], 它的主体框架由 12 个 {MoO₆} 八面体单元通过共边模式连接形成, 另外两对共边连接的 {MoO₆} 八面体单元分别位于主体骨架的上下两侧。

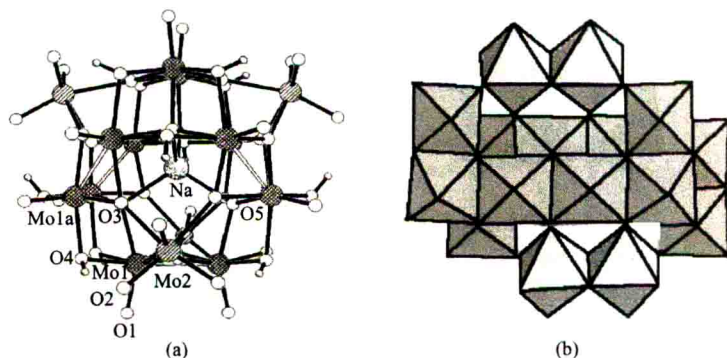


图 1.9 [NaMo₁₆(OH)₁₂O₄₀]⁷⁻ (a) 以及 [H₂Mo₁₆O₅₂]¹⁰⁻ (b) 多酸阴离子的结构图

(2) 将低聚的 {Mo_xO_y} 结构片段通过各种方法连接起来, 构筑新型的高核钼酸盐簇或具有“纳米尺寸”的超大钼酸盐簇也是近年来的一个热点研究方向。

$[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{8-}$ 是最先被报道的高核钼簇^[70, 71]。其结构是由两个 $\{\text{Mo}_{18}\}$ 亚单元以中心对称排布方式构成。每个 $\{\text{Mo}_{18}\}$ 亚单元可认为是由共边、共角相连的 $\{\text{MoO}_6\}$ 八面体围绕着一个 $\{\text{Mo}_7\text{O}_{24}\}$ 单元连接构成。在高核钼酸盐簇的研究中, 德国的 Müller 研究小组的工作最具有代表性, 取得了许多有意义的研究成果, 在 $\{\text{Mo}_8\}$ 构建基元上得到了直径达 3.5 nm 的轮形的多金属氧簇 $\{\text{Mo}_{154}\}$ ^[72], 其中包含 154 个 Mo 原子, 分子式为 $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{448}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{28-}$, 14 个 $\{\text{Mo}_8\}$ 构建基元被 14 个 $\{\text{Mo}_2\}$ 和 14 个 $\{\text{Mo}_1\}$ 连接而成。此外还有环状的 $\{\text{Mo}_{248}\}$ ^[73]、笼形的 $\{\text{Mo}_{132}\}$ ^[74] 等。目前该课题组报道的 Mo_{368} ^[75] 簇是至今为止制备的最大的钼簇。日本的 Yamase 课题组采用光照还原法, 制备出新型的高核钼簇 $[\text{Mo}_{142}\text{O}_{432}\text{H}_{28}(\text{H}_2\text{O})_{58}]^{12-}$ ^[76]。

1.4 多钼酸盐的修饰和官能化研究

多金属氧簇是由无机元素组成的, 其结构的改造和修饰难度很大, 难以根据实际需要来控制其大小、形状以及物理化学特性。而有机化合物具有优良的分子剪裁与修饰功能, 如何将多金属氧酸盐和有机化合物两者互补的性能结合起来, 构筑结构可塑、稳定、坚固的新型无机-有机杂化化合物, 已成为合成化学与材料科学领域中的重要研究课题。

1.4.1 有机相中四钼酸盐与五钼酸盐的官能化研究

多酸有机及其有机金属衍生物的开发, 成为多酸化学极其活跃的领域。早在 1913 年, Rosenheim 等制备出了第一个以共价键和有机基团相连接的多酸化合物 $[(\text{CH}_3)_2\text{AsMo}_4\text{O}_{15}\text{H}]^{2-}$, 但该领域的研究在 20 世纪 70 年代才有实质性的进展^[77]。至今, 已合成了大量的多酸有机及其有机金属衍生物, 并进行了结构和性质研究。人们对这些衍生物感兴趣的主要原因是: (1) 多酸衍生物与金属氧化物表面的结构类似对很多有机反应产物有良好的选择性, 是性能优良的催化剂, 可以在原子水平上进行机理研究; (2) 衍生法可以使一些不稳定的分子组装成稳定的大分子, 有的具有分子识别等超分子性质; (3) 一些多酸的有机衍生物有抗肿瘤、抗病毒或其他医疗作用。

1980 年 Barkigia 用 X 射线和中子衍射方法研究了 $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[(\text{CH}_3)_2\text{AsMo}_4\text{O}_{15}\text{H}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体的结构。阴离子有近似 C_{2v} 的对称性, 氧原子以 ABA 的六方紧密堆积形式排布, 金属原子占据八面体空隙, 阴离子由四个交替共面和共边的 $\{\text{MoO}_6\}$ 八面体组成, 四个钼原子形成一个矩形, 有机配体连在桥氧原子上^[78] [如图 1.10(a)]。¹H NMR 表明羟基上的质子连接在与钼原子四配位的桥基氧上。

随后又有人报道了含有机基团及 F⁻ 配体的四核多酸有机衍生物: