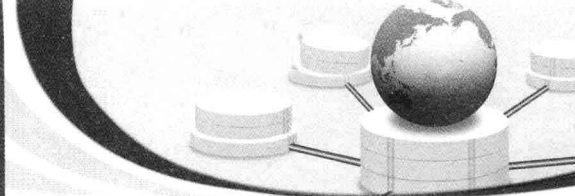


多酸复合物的 组装化学及应用

荆 涛 张春晶 付 蕾 孙治尧◇编著

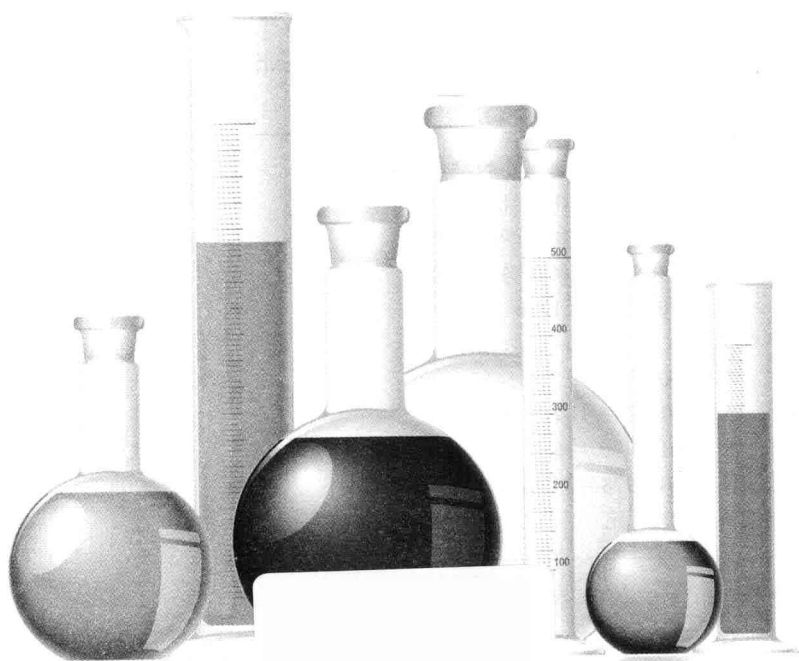


 黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS



多酸复合物的 组装化学及应用

荆 涛 张春晶 付 蕾 孙治尧◇编著



 黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

多酸复合物的组装化学及应用 / 荆涛等编著. -- 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2013.6

ISBN 978-7-81129-616-7

I. ①多… II. ①荆… III. ①多酸-研究 IV. ①O641.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 130903 号

多酸复合物的组装化学及应用

DUOSUAN FUHEWU DE ZUZHUANG HUAXUE JI YINGYONG

荆 涛 张春晶 付 蕾 孙治尧 编著

责任编辑 李 丽 肖嘉慧 魏翕然

出版发行 黑龙江大学出版社

地 址 哈尔滨市南岗区学府路 74 号

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 720 × 1000 1/16

印 张 26

字 数 350 千

版 次 2013 年 6 月第 1 版

印 次 2013 年 6 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-81129-616-7

定 价 58.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

前 言

材料是人类社会赖以生存和进步的物质基础之一,是世界文明得以延续的关键。现在人们把能源、材料和信息看成是现代文明的三大支柱,但能源和信息的发展在很大程度上却依赖于材料的进步。当前无机化学的发展趋势是与材料科学相结合,并运用分子设计和分子工程思想进行无机功能材料的复合、组装、杂化及结构优化。单纯由无机物组成的材料,对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、形状以及物理化学性质;有机物则具有优良的分子裁剪和修饰功能,但它们却在坚固性与稳定性等方面具有明显的缺点。有机-无机杂化材料的出现,可以说是材料学发展史上的一次革命,它成功地解决了这一难题。因为有机-无机杂化材料既含有机成分又含无机成分,它能将有机物和无机物的性能有机地结合起来,构筑结构可塑、稳定、坚固的新型杂化材料,使其兼有两种成分的特性。

多酸化学至今已经有 100 多年的历史,近 10 年来正经历一个新的发展高峰期,成为无机化学中飞速发展的一大领域。自组装是多酸合成化学的传统理念,2005 年《科学》杂志在创刊 125 周年时,曾提出 21 世纪的 25 个重大科学问题,其中“我们能够使化学自组装走多远”是仅有的一个化学问题,其重大意义不言而喻。在这方面,多酸化学中高核多酸化合物的合成、多酸超分子化合物的合成、多酸的多维多孔化、多酸的螺旋以及手性和仿生化合物的合成与研究等正以其独特的魅力脱颖而出。

分子自组装中,反应物间的位点识别,分子间的柔性、刚性配体的运用,对于多酸化学来讲是“先天”的长处。因为多酸化合物具有结构

的多样性和电荷的可调变性,从而为位点识别、分子识别、分子相互作用等提供了绝好的机会,迄今任何无机化合物很难与之相媲美。

本书根据多酸复合物的最新研究成果和发展动态,参考了国内外大量有关资料,从不同类型的多酸复合物的组装、多酸复合物的电化学、多酸复合物的药物化学和多酸复合物的绿色化学等方面综述了多酸复合物的制备方法及相关原理,并且引进了大量的科研实例,适于多酸化学和复合材料等专业的研究生及相关领域的技术人员参考使用。

本书分9章。其中第1、2、6、7章由齐齐哈尔大学荆涛编写,第3、4章由黑龙江中医药大学张春晶编写,第5、8章由黑龙江中医药大学付蕾编写,第9章由黑龙江大学孙治尧编写。

本书成稿后,黑龙江大学闫鹏飞教授审阅了全书,并提出了宝贵意见和建议,在此表示感谢!

本书的编写和审订,得到了佳木斯大学沙靖全副教授的大力支持,在此一并表示感谢!

本书在编写过程中,参考的文献资料很多,在每章后只列出了主要的参考文献。本书参考的内容除另有说明外,均来源于参考文献,因此,书中不再一一注明。

鉴于相关科研成果仍在不断丰富和发展过程中,加之编者学术水平有限,书中不妥之处敬请读者批评指正。

编 者

2013年5月

目 录

第 1 章 多酸化学概述	1
1.1 多酸简介	1
1.2 多酸的结构化学	3
1.3 多酸基无机 - 有机杂化复合物概述	14
参考文献	37
第 2 章 同多钨酸盐基复合物的组装	50
2.1 同多钨酸盐基复合物的概述	50
2.2 同多钨酸盐基复合物的合成	51
2.3 复合物的晶体结构描述	55
2.4 复合物的组装	77
参考文献	79
第 3 章 Keggin 型多酸基复合物的组装	84
3.1 Keggin 型多酸基复合物概述	84
3.2 复合物的合成	85
3.3 复合物的结构描述	91
3.4 复合物的组装	120
参考文献	124
第 4 章 Wells - Dawson 型多酸基复合物的组装	128
4.1 Wells - Dawson 型多酸基复合物的发展概况	128

4.2	复合物的合成	130
4.3	复合物的结构	133
4.4	复合物的组装	155
第5章 同多钼酸盐基复合物的组装		160
5.1	同多钼酸盐基复合物	160
5.2	复合物的合成	161
5.3	复合物的结构	165
5.4	复合物的组装	184
	参考文献	186
第6章 Anderson 型多酸基复合物的组装		189
6.1	Anderson 型多酸基复合物的发展概况	189
6.2	复合物的合成	189
6.3	复合物的结构描述	191
6.4	复合物的组装	197
	参考文献	198
第7章 多酸复合物的电化学		201
7.1	多酸复合物的电化学研究概况	201
7.2	Keggin 型同多钨酸盐基复合物的电化学行为	203
7.3	Wells – Dawson 型同多钨酸盐基复合物的电化学行为	287
7.4	不同结构多酸基复合物在溶液中的电化学行为	335
	参考文献	348
第8章 多酸的药物化学		351
8.1	多酸的药物化学发展概况	351
8.2	多金属氧酸盐的体外抗病毒研究	354

8.3	多金属氧酸盐的体外抗肿瘤活性研究	358
8.4	多酸药物研究的内容及意义	361
8.5	多酸作为抗肿瘤药物的优缺点	363
8.6	多酸药物研究未来工作的主要方向	364
8.7	多酸药物的合成	365
8.8	多酸药物的晶体结构描述	368
8.9	MTT 法检测复合物体外抗肿瘤活性	382
8.10	体外抗肿瘤活性评价	390
	参考文献	394
第9章 多酸复合物的绿色化学		397
9.1	多酸复合物的绿色化学	397
9.2	多酸复合物的绿色催化学	398
9.3	多酸固载释放 CO ₂ 气体	403
	参考文献	405

第 1 章 多酸化学概述

1.1 多酸简介

多金属氧酸盐 (polyoxometallate, 简称为 POM) 通常简称为多酸, 它是无机化学中的一个重要研究领域。早期的多酸化学认为, 在无机含氧酸 (如钨酸、钼酸、磷酸、硫酸等) 缩合形成的缩合酸中: 同种含氧酸根离子缩合形成同多阴离子 (如 $\text{WO}_4^{2-} \rightarrow \text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$), 构成的多酸称为同多酸; 不同种类的含氧酸根离子缩合形成杂多阴离子 (如 $\text{MoO}_4^{2-} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$), 构成的多酸称为杂多酸。

多酸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。多酸的基本结构单元主要是 $\{\text{MO}_6\}$ 八面体和 $\{\text{MO}_4\}$ 四面体。多面体之间通过共角、共边或者共面相连产生了大量不同的多阴离子结构。在多酸中, 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有近 70 种, 包括所有的第一系列过渡金属元素, 几乎所有的第二、三系列过渡金属元素, 再加上 B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, Bi, Se, Te, I 等元素, 而每种杂原子又往往可以以不同价态存在于多金属氧酸盐中, 所以造成了多金属氧酸盐种类繁多、结构复杂, 并且各种多金属氧酸盐一起构成了多金属氧酸盐的大家族, 相关研究也形成了一个学科——多酸化学。多酸化学的发展历史大致如下。

1826 年, Berzerius 成功制备出第一个杂多酸——12 - 钼磷酸铵 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

1864 年, Marignac 合成了第一个杂多钨酸盐——钨硅酸, 并用化学分析方法对其组成进行了确定, 从而真正开拓了多酸化学研究的新时代。

1893 年, Werner 在前人工作的基础上提出了配位原理, 并进行了实验验证。

1908 年, Miolati - Rosenheim 学说提出, 不论是含钼还是含钨系列的多酸阴离子都可以形成 $[\text{M}_2\text{O}_7]^{2-}$ 离子。

1929 年, Pauling 提出了 12 系列多酸结构的三维模式, 使多酸化学进入了一个新时期。

1933 年, 英国物理学家 Keggin 提出了著名的 Keggin 结构。不久, Bradley 和 Illingworth 通过 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 的 X 射线衍射技术进一步验证了 Keggin 结构。Keggin 结构的建立在多酸历史上具有划时代的意义, 为多金属氧酸盐的发展奠定了基础。

1937 年, Anderson 等人提出了 Anderson 结构, 即 6 个在同一平面上的 MO_6 八面体围绕着一个杂原子的八面体。1948 年, 该结构的存在被 Evans 证实。

1945 年, Wells 提出了 2: 18 系列多酸化合物的结构。1953 年 Dawson 用 X 射线衍射技术证实了 Wells 得出的结构——Wells - Dawson 结构。

1956 年, Souchay 和 Bye 提出了多酸溶液化学的概念。

1959 年, Baker 等人第一次用 X 射线衍射技术测定了 $\text{K}_5[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 中氧原子的位置, 结果表明 WO_6 八面体有一定的扭曲, 从而为对多酸化合物的特殊性质的解释提供了基础。

进入 20 世纪 80 年代后, 随着科技水平的提高, 尤其是电子计算机技术的飞速发展, 利用计算机进行数据处理的物理测试仪器的检测灵敏度和速度都大为提高, 所能提供的信息量大大增加, 极大地促进了多酸化学的发展。多酸的研究呈现出前所未有的活跃景象, 已经开

始进入分子裁剪和组装阶段,从对稳定氧化态化合物的研究,发展到对亚稳定氧化态和变价化合物及超分子化合物的研究,层状、链状、孔状、高聚合度、纳米等新颖结构不断产生。多酸的应用领域也在迅速扩展,除工业催化剂外,现已跻身于光、电、磁功能材料以及抗艾滋病、抗肿瘤、抗病毒等药物化学领域。

1.2 多酸的结构化学

1.2.1 按结构类型分类

多酸是 Pope 和 Müller 教授提出的描述多酸及其盐的整体概念,其数量可观,种类繁多,并且随着科技水平的提高,尤其是合成和测试水平的提高,不断有新的多酸结构产生。按照结构类型,多酸大致分为 Keggin, Wells – Dawson, Anderson, Waugh, Silverton, Lindqvist 六大经典结构。其中,前五种结构中有杂原子存在,为杂多酸(盐);第六种结构中没有杂原子存在,为同多酸(盐)(如图 1-1 所示)。

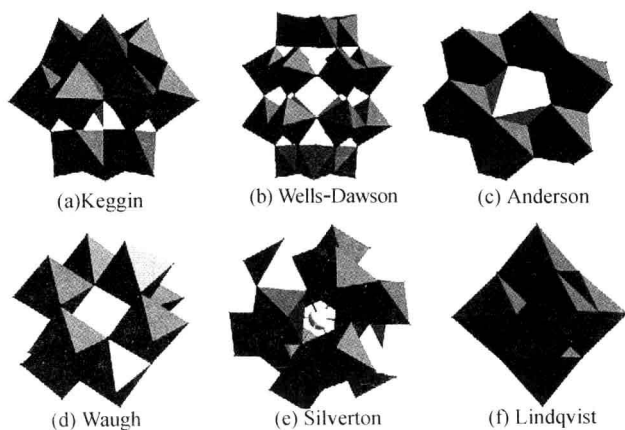


图 1-1 多酸的六种经典结构

1.2.1.1 Keggin 结构

Keggin 结构杂多阴离子的通式可表示为 $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, α -Keggin 结构杂多阴离子具有 T_d 对称性, 其中杂原子呈四面体配位, 配原子呈八面体配位。3 个八面体为一组形成三金属簇 M_3O_{13} , 它们共边相连, 共有 4 组三金属簇。这 4 组三金属簇共角相连, 并以四面体的方式配位于中心杂原子周围。 α -Keggin 结构杂多阴离子中的氧有 4 种类型: 4 个四面体氧(O_a), 12 个不同三金属簇角顶共用氧(O_b), 12 个同一三金属簇共用氧(O_c)和 12 个八面体的非共用氧(O_d)。当 α -Keggin 结构中的一组 M_3O_{13} 簇绕三重轴旋转 60° 时, 则构成 β -结构。 γ -、 δ -、 ε -结构分别是由两组、三组和四组 M_3O_{13} 簇同时旋转 60° 而得到的。

1.2.1.2 Wells - Dawson 结构

Wells - Dawson 结构杂多阴离子的通式为 $[X_2M_{18}O_{40}]^{n-}$ 。Wells - Dawson 结构杂多阴离子是由两个 $A-\alpha-PM_9$ 共角相连构成的, 整个结构具有 D_{3h} 对称性。结构中有两种 M 原子, 即 6 个“极位”M 原子和 12 个“赤道位”M 原子。

1.2.1.3 Silverton 结构

Silverton 结构杂多阴离子的通式为 $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ 。目前 $[XMo_{12}O_{42}]^{n-}$ ($X = Th, Np, Ce, U$) 的结构已确定, 是由 12 个 MO_6 八面体围绕着中心 XO_{12} 二十面体构成的。其中, 两个共面的八面体为一组, 共六组, 六组共面连接的八面体共顶点相连, 围绕在中心 XO_{12} 二十面体周围。

1.2.1.4 Anderson 结构

Anderson 结构的通式为 $[XM_6O_{18}]^{n-}$ 。其结构是由 6 个共边相连的 MO_6 八面体围绕着中心 XO_6 八面体构成, 整个结构具有 D_{3h} 对称性。

1.2.1.5 Lindqvist 结构

Lindqvist 结构是一种最重要的同多阴离子结构类型。其通式为 $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Nd}, \text{Ta}$)。其结构具有 O_h 对称性,由 6 个 MO_6 八面体共边连接构成。

1.2.1.6 Waugh 结构

Waugh 结构的通式为 $[\text{XM}_9\text{O}_{32}]^{n-}$ 。具有 Waugh 结构的杂多阴离子很少,到目前为止仅有 $[\text{Mn(IV)Mo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ 的结构被确定。该结构可认为是从假想的 Anderson 结构 MnMo_6 中除去三个交替 MoO_6 八面体,并将三个八面体分别置于 MnMo_3 单元的上面和下面,所得结构具有 D_3 对称性。

此后,新的多酸结构不断被发现,其中常见的有同多钼酸盐 ($[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 和 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$)、同多钨酸盐 ($[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 、 $[\text{W}_{10}\text{O}_{23}]^{4-}$ 和 $[\text{W}_{12}\text{O}_{42}\text{H}_2]^{10-}$) 和同多钒酸盐 ($[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{4-}$ 、 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 、 $[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}]^{6-}$ 和 $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{X}]^{4-}$, $\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{NO}_2$) 等。其他比较常见的杂多阴离子还有 Standberg 结构多阴离子 $[\text{P}_2\text{M}_5\text{O}_{23}]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), $[\text{P}_4\text{Mo}_6\text{O}_{31}]^{n-}$ 簇和 Preyssler 结构多阴离子 $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$ 。

近年来,随着 X 射线单晶衍射仪等先进物理测试手段的发展和水热、溶剂热等非常规的合成手段的引入,一些新奇的多金属氧酸盐基本结构单元逐渐被人们合成出来。新型的多酸结构模型可能具有独特的电子和拓扑特征,因此可产生特殊的理化性质,极大地丰富了多酸盐的结构。

1996 年, Zubieta 等报道了一种新颖的 $[\text{H}_2\text{Mo}_{16}(\text{OH})_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 多阴离子,该结构由 4 个 MoO_3 单元盖在 ε -Keggin 单元 $\{\text{H}_{12}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\}$ 的 4 个六角面上构成。2003 年,英国的 Cronin 课题组采用有机胺作为阳离子,成功得到了一些同多钨酸盐和同多钼酸盐。同多钼酸盐 $[\text{H}_2\text{Mo}_{16}\text{O}_{52}]^{10-}$ 为平面构型,它的主体是由 12 个钼原子单元构成的,另外 4 个钼原子形成两对“翅膀”分别位于主体的上下。Bruedgam 等

人研究了同多钨酸盐 $\text{Cs}_{24}(\text{W}_{24}\text{O}_{84})(\text{H}_2\text{O})_{26}$, 这个化合物具有围绕着 6 重轴的环形结构, 在结构中, 不仅存在着 $\{\text{WO}_6\}$ 八面体, 同时含有 $\{\text{WO}_5\}$ 单元, 是十分少见的。6 个共顶点的 $\{\text{WO}_6\}$ 八面体构成内部的一个环形, 6 个 $\{\text{W}_3\text{O}_{13}\}$ 基团通过共用八面体的顶点连接到这个环上。洪茂春课题组采用新的合成路线, 在有机溶剂存在的条件下加入可溶的钒母体得到了一个新的钒簇结 $[\text{V}_2^{\text{IV}}\text{V}_{12}^{\text{V}}\text{O}_{36}\text{Cl}]^{5-}$, 它可以发蓝光。这个簇是由 14 个 $\{\text{VO}_5\}$ 四方锥组成的, 与其他的多氧钒酸盐不同的是, 这个簇是开笼结构, 有两个空穴, 呈现出篮子的形状。非共价的氯离子在空穴中心, 可与其他阴离子发生交换作用。2004 年 Nyman 研究小组合成了第一个十二铌酸盐 Keggin 结构阴离子 $[\text{TNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ ($\text{T} = \text{Si}, \text{Ge}$), 它具有可溶于水的分立的簇结构, 是目前报道的负电荷最多的 Keggin 结构阴离子, 比典型的一缺位、二缺位和三缺位的 Keggin 阴离子的负电荷还多。这个前所未有的多电荷使这些簇在与金属离子键连及发生阴阳离子相互作用时具有独特的性质。2007 年 Baskar 等人报道了 3 个具有 reverse - Keggin 结构的化合物。该结构的一个中心四面体为 $\{\text{MnO}_4\}$ 或 $\{\text{ZnO}_4\}$ 单元, 每个四桥氧配位到 3 个 Sb 原子上, 每个 Sb 原子都是六配位的。这个结构与 Keggin 结构相似, 只不过 p 区和 d 区元素处在相反的位置上, 因此被称为 reverse - Keggin 结构。在结构中得到的 reverse - Keggin 单元可进一步连接到外部的金属阳离子上。

1.2.2 组成元素分类

按照组成元素的不同, 多酸又分为主族金属 - 氧簇、过渡金属 - 氧簇和稀土金属 - 氧簇。

1.2.2.1 主族金属 - 氧簇

相对于过渡金属和稀土金属而言, 主族金属元素成簇的能力较差。研究得比较多的主族金属 - 氧簇主要有铝氧簇、锆氧簇和锡

氧簇。

目前,文献报道的铝氧簇主要有两大类: $[\text{Al}_{12}(\text{AlO}_4)(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}(\text{Al}_{13})$ 和 $[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{18+}(\text{Al}_{30})$ 。它们可与不同的阴离子结合,通过静电及氢键作用构筑超分子结构。

与铝相比,锆具有四面体、四方锥、三角双锥及八面体等复杂的几何构型,使得其容易形成簇状结构。目前已报道的含有锆氧簇的化合物很多,它们包括锆氧簇分立结构,以及以锆氧簇为结构单元构筑的一维链状、二维层状及三维孔状化合物。根据文献报道,首个分立的 Ge_9 簇结构中含有 $[\text{Ge}_9\text{O}_{14}(\text{OH})_{12}]^{4-}$ 簇阴离子,12个端氧质子化形成12个羟基,使得该簇阴离子未能进一步聚合。最近,复旦大学赵冬元课题组成功地合成了以 $[\text{Ge}_9\text{O}_{17}(\text{OH})_4]^{2-}$ 簇为结构单元的24元环超大孔道锆酸盐。该结构中具有24及12元环超大孔道。有趣的是,较大的有机胺模板剂并未处于24元环的大孔道中,而是位于12元环的小孔道中。

锡氧簇可以分为无机锡氧簇和有机锡氧簇。其中,有机锡氧簇的研究工作开始得比较早,可以追溯到20世纪初。早在1914年,Feiffer教授首先合成了四烷基二锡氧烷簇合物,其后数年内,一系列有机锡氧簇被合成。20世纪80年代中后期,对有机锡氧簇的研究掀起了一阵高潮,以Holmes教授为代表的合成化学家合成了一系列新的有机锡氧簇。马建芳课题组在新型锡氧簇的合成上也做了一些工作。二丁基氧化锡与1,1'-二茂铁二羧酸发生脱烷基化反应,生成了被二茂铁修饰的混合价态的无机锡氧簇 $\text{Sn}_4^{\text{II}}\text{Sn}_4^{\text{III}}\text{O}_4(\text{L})^6$, L =二茂铁二羧酸。锡氧簇的核心连接着6个二茂铁单元。化合物具有八面体的空间构型,锡氧簇占据着八面体的中心,6个二茂铁单元占据着八面体的6个顶点。同时该课题组利用水解二苄基二氯化锡的方法制得了一系列化合物。当前,有机锡氧簇的研究已经成为有机锡化学中最为活跃的领域之一。合成新的有机锡氧簇并研究它们的性质和应用已成为当前有机锡化学发展的一个重要方向。目前已发现了多种有机锡氧簇的结构形式,如梯子状、立方状、鼓状甚至更为复杂的蝴蝶状等(图1-2)。

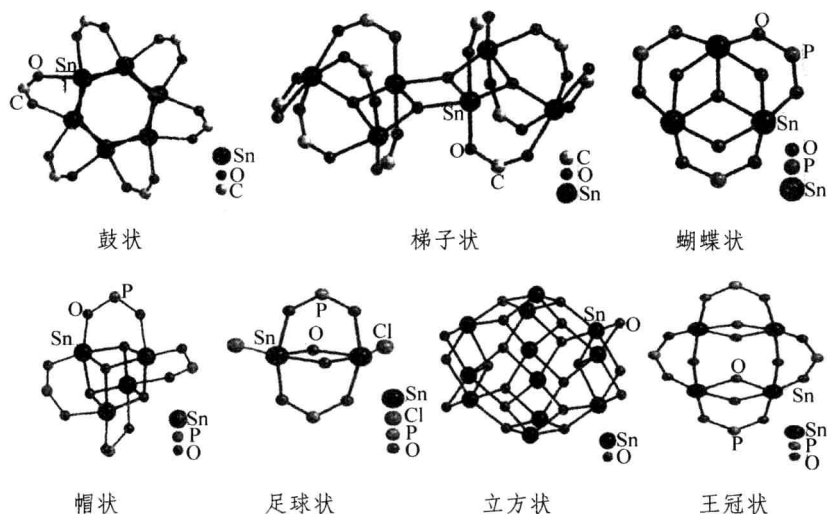


图 1-2 有机锡氧簇的结构

1.2.2.2 过渡金属 - 氧簇

过渡金属 - 氧簇分为:前过渡金属 - 氧簇和后过渡金属 - 氧簇。前过渡金属 - 氧簇化合物的早期研究是从成分分立的团簇状化合物开始的。到目前为止,已有大量结构多样的分立的团簇状前过渡金属 - 氧簇化合物被合成出来。在高核钼簇的研究中,德国的 Müller 小组的工作最具有代表性。该课题组相继报道了篮子形的 Mo_{116} , 车轮形的 Mo_{154} 和扣帽环状的 Mo_{248} 等一系列的高核钼簇。目前该课题组报道的 $[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}]^{48-}$ 簇是迄今为止最大的钼簇,其直径大约为 6 nm,与血红蛋白的尺寸相近。其结构是由 64 个 $\{\text{Mo}_1\}$, 32 个 $\{\text{Mo}_2\}$, 40 个 $\{\text{Mo}(\text{Mo}_5)\}$ 单元通过对称分裂的方式连接而形成的(图 1-3)。与高核钼簇不同,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多酸的“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,适合与同多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。目前含钨原子数最多的高核钨簇 $[\text{Ln}_{16}\text{As}_{12}\text{W}_{148}\text{O}_{324}(\text{H}_2\text{O})_{36}]^{76-}(\text{W}_{148})$ 也是由镧系离子连接钨氧簇组成的。另外, Kortz 课题组利用有机锡连接 XW_9 ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$)得到了新颖的球形簇 $[\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_{24}\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\}_{12}(\alpha-\text{XW}_9\text{O}_{34})_{12}]^{36-}$ 。

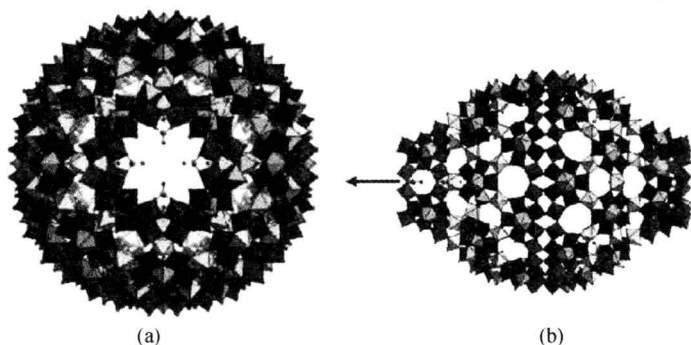


图 1-3 (a) $\{\text{Mo}_{368}\}$ 的多面体结构图; (b) $\{\text{Mo}_{368}\}$ 垂直于 a 轴的多面体结构图

同简单的过渡金属配位聚合物相比, $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 的连接使得高核配位聚合物的性质多样和复杂化。对后过渡金属的高核氧簇的研究已成为无机领域又一研究热点。按其结构可以分为:链状、轮状和笼状等等。其中,轮状和笼状的化合物除了具有新颖的结构外,还具有迷人的物理性质,如量子隧道效应,可用作单分子磁体,并具有多种潜在的应用价值。大的后过渡金属氧簇可以有效地模拟链状配位聚合物的性质。其阴阳离子间的识别作用为轮簇尺寸的调控提供了可能,如通过不同的主客体的相互作用构建不同尺寸的轮簇。另外,结构较为致密的笼状后过渡金属-氧簇也受到人们的广泛关注,代表性的例子主要有: Fe_{10} 、 Fe_{19} 、 Mn_{10} 、 Mn_{12} 、 Mn_{18} 、 Mn_{25} 及 Mn_{30} (如图 1-4)。这些化合物构成了一类很有意义的单分子磁体。