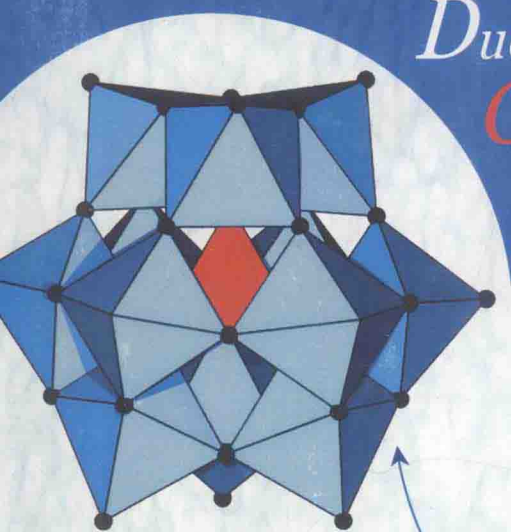


李阳光 王永慧 王恩波/编著

多酸高核化合物

Duosuan
Gaohe
Huahewu

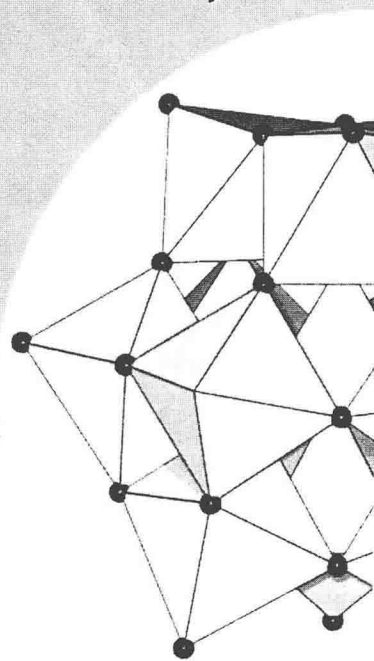


东北师范大学出版社

多酸高核化合物

*Duosuan
Gaohe
Huahewu*

李阳光 王永慧 王恩波/编著



东北师范大学出版社 长春

- 责任编辑:岳国菊
封面设计:张 然
责任校对:叶 青

图书在版编目 (CIP) 数据

多酸高核化合物/李阳光,王永慧,王恩波编著. —长春:东北师范大学出版社, 2011.11
ISBN 978 - 7 - 5602 - 7560 - 4

I. 多… II. ①李…②王…③王… III. ①多酸—化合物
IV. ①0641.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 240095 号

东北师范大学出版社出版发行
长春净月经济开发区金宝街 118 号(邮政编码:130117)
电话:0431-85695744 85688470
邮购热线:0431-84568155
传真:0431-85695744 85602589
网址:<http://www.nenup.com>
电子函件:sdcbs@mail.jl.cn
东北师范大学出版社激光照排印装
2011 年 11 月第 1 版 2011 年 11 月第 1 次印刷
幅面尺寸:185 mm×260 mm 印张:12.25 字数:295 千

定价:29.80 元

内 容 简 介

本书主要针对 2000 年以后多酸化学在高核簇研究领域中所取得的新成就，结合编著者在科研中的积累、体会及科研成果进行分类和介绍。

本书全面、深入、系统地综述了多酸高核化合物在设计、合成、结构、应用等方面的研究内容以及该领域的发展方向、前沿和热点。读者从中可以了解到多酸高核化合物研究领域的新成就、新思路和新课题生长点。

本书适用于作为从事多酸化学研究的研究生辅导教材及与多酸工作相关研究人员的参考书。

序 言

多酸化学作为一门有着 180 多年发展历史的学科,由于多酸化合物本身化学性质、物理性质以及结构的独特性,成为无机化学领域中具有鲜明特征的重要学科。尤其是近代科学技术的进步及各种表征手段的发展和普及,人们对多酸化合物的认识逐步深入,使得多酸化学这门学科不断焕发新的活力。进入新世纪以来,多酸化学呈现出越来越快的发展趋势,不仅有更多的科学工作者加入到多酸科学的研究队伍,而且多酸化学同众多交叉学科结合,同国民经济发展中的重大研究问题结合,使多酸化学产生许多新的科学热点问题、科研热门方向和崭新的课题生长点。多酸化学现已成为无机化学中飞速发展的研究领域之一。

这一研究领域的快速发展与多酸自身特点密切相关:一、组成多酸的各单元,例如杂原子、配原子、抗衡离子及结晶水等均可进行高自由度的调变,从而可以改变多酸的酸碱性、氧化还原性、溶解性、热稳定性等,在调变过程中多酸阴离子的骨架结构可以保持不变,这就在无机化合物中实现了对化学分子的修饰和改造,不仅可源源不断地创造出新分子,也为多酸的各种应用奠定了基础。二、多酸表面的氧原子活性很强,可以同各种过渡金属离子、稀土离子、金属有机配位片段或有机金属基团共价键连。此外,这些表面氧甚至可以被有机官能团中的氮、氧等原子直接替代,实现多酸的直接有机官能团化,这就使多酸从传统的无机分子变为可进行无限修饰和剪裁的无机—有机杂化分子。三、利用多酸做建筑基元与金属离子、金属簇、有机金属官能团、有机配体等各种桥连单元连接,不仅可构筑越来越大的纳米级巨型高核簇,设计具有光、电、磁、手性、催化、药物活性等新型功能化合物,也可被连接成无限延展的三维开放框架网络,在吸附、催化、离子选择性识别等研究领域实现新的突破。四、多酸的研究不仅可以在阴离子上做文章,也可通过抗衡阳离子的改变,使得具有纳米尺寸的多酸在不同相中进行传递,或是组装成膜、胶束、纳米或微米的囊泡、微球,真正实现“化合物材料器件”这一理想途径转变。正是多酸的这些特点,使得当今多酸化学的发展呈现百花齐放的景象。

在众多前沿和热点研究领域中,多酸高核化合物的研究是多酸化学一个独具特色的发展领域。国际同行在这一研究领域中的工作众多。尤其是在 1998 年国际重要期刊《化学评论》(Chem. Rev.)的报道中,德国的 Müller 教授和美国的 Pope 教授等人专门对多酸化学的高核簇化合物发展作了评述,也奠定了这一研究领域在多酸化学研究中的重要地位。进入新千年以来的前十年里,多

酸高核化合物的发展极快,报道众多。为更好了解国际和国内同行在此研究领域中的工作,并学习众多同行的研究精髓,本书的写作目的是试图给出近十年来多酸高核化合物的研究进展、研究热点、发展趋势和可能的发展方向,希望读者能够通过本书了解多酸高核化合物的各种设计策略、合成方法、遇到的问题 and 解决方案、研究概况和研究思路。需要说明的是,近十年来多酸高核化合物的研究报道很多,在这里不能一一列举,敬请广大读者谅解。

本书是在编著者多年从事多酸化学合成研究基础上,结合近十年来国际和国内同行的相关工作,特别是我们自己的研究工作编写的。

参加本书编写的有李阳光博士、王永慧博士和王恩波教授,还有王新龙博士、鹿颖博士、秦超博士、张志明博士、陈维林博士,以及博士生王鑫、冯小佳、郝秀丽、硕士生周文喆、韩华燕、李丹、闫刚、孙蒙、张毛毛等,最后由李阳光博士定稿。

感谢国家自然科学基金委面上项目、重点项目以及重大科技项目研究计划培育基金项目、国家 863 项目、博士点基金、留学回国基金、省科技厅重点项目等基金的赞助。

感谢化学界前辈、同行们的大力支持,感谢东北师范大学校领导的支持与关怀,感谢苏忠民副校长的关心与帮助,感谢化学学院领导及各位老师的无私帮助。特别感谢东北师范大学多酸化学研究的奠基者郑汝骊教授以及为多酸化学研究集体作出重要贡献的刘景福、赵世良、周延修、瞿伦玉、胡长文、黄如丹教授等及现在多酸化学研究所的全体师生。

本书在筹备过程中,曾于 2009 年出版的《多酸化学概论》第二章对多酸高核化内容做过概述性介绍。为加深对这一专题内容的讨论和理解,我们在原框架基础上对多酸高核化的专题进行了大量内容和实例的充实与拓展,但是限于多酸化学的迅速发展和我们的能力有限,仍存在许多不足之处,敬请读者指正。

编著者

多酸科学教育部重点实验室

东北师范大学化学学院

长 春

2011. 9. 10

目 录

1 多酸化学发展概述	1
1.1 多酸化合物的分类和结构	1
1.1.1 多酸化合物的组成和分类	1
1.1.2 多酸化合物的基本结构类型	2
1.2 多酸化学在新化合物合成及结构改造方面的研究进展	3
1.2.1 高核多酸化合物	3
1.2.2 有机官能团修饰的多酸化合物	6
1.2.3 多酸基孔材料	10
1.2.4 手性多酸	14
参考文献	18
2 多酸高核化合物的分类与合成	23
2.1 分 类	23
2.2 合 成	24
参考文献	25
3 高核多钨酸盐	27
3.1 合成高核多钨酸盐的影响因素	28
3.1.1 pH 的影响	28
3.1.2 反应时间的影响	28
3.1.3 桥连片段的影响	28
3.1.4 建筑基元的影响	29
3.1.5 有机结构导向剂的影响	29
3.2 高核多钨酸盐常用构筑基元的合成方法	30
3.2.1 A-$\{XW_9\}$ (X=P、As、Si、Ge) 的合成	30
3.2.2 B-α-$\{XW_9\}$ (X^{III}=As、Sb、Bi) 的合成	30
3.2.3 γ-$\{XW_{10}\}$ (X=P、Si、Ge) 的合成	31

3.2.4	$\{X_2W_{15}\}$ ($X=P, As$) 的合成	32
3.2.5	$K_{12}[\alpha-H_2P_2W_{12}O_{48}] \cdot 24H_2O$ 的合成	32
3.2.6	$\{P_4W_{24}\}$ 的合成	33
3.2.7	$K_{28}Li_5H_7[P_8W_{48}O_{184}] \cdot 92H_2O$ 的合成	33
3.2.8	$\alpha\text{-}\{XW_{11}\}$ 和 $\beta\text{-}\{XW_{11}\}$ 的 ($X=P, Si, Ge, Al, Co\cdots$) 合成	33
3.2.9	$\{(RP)_3(PW_9)\}$ 和 $\{(RP)_2(PW_{11})\}$ 的合成	34
3.3	由多核金属簇连接的高核多钨酸盐	35
3.3.1	以 $\{XW_9\}$ 和 $\{X_2W_{15}\}$ 及其衍生物片段 为构筑基元的高核多钨酸盐	35
3.3.2	以 $\{P_2W_{12}\}$ 和 $\{P_8W_{48}\}$ 为构筑基元的高核多钨酸盐	56
3.3.3	以 $\{XW_6\}$ 为构筑基元的高核多钨酸盐	62
3.4	由 3d—4f 杂金属簇连接的高核多钨酸盐	63
3.4.1	合成策略	63
3.4.2	研究进展	63
3.5	由 $\{W_xO_y\}$ 簇连接的高核多钨酸盐	66
3.5.1	合成策略	66
3.5.2	研究进展	67
3.6	由金属离子共价连接的高核多钨酸盐	74
3.6.1	由稀土离子连接的高核钨簇	74
3.6.2	由过渡金属离子连接的高核钨簇	83
3.6.3	由有机金属基团连接高核钨簇	84
3.7	小结	85
	参考文献	86
4	高核多钼酸盐	104
4.1	合成策略和影响因素	105
4.1.1	合成策略	105
4.1.2	合成影响因素	105
4.2	高核多钼酸盐常用构筑基元的合成方法	108
4.2.1	$\{Mo_2^V O_4\}$ 的合成 $[Mo_2^V O_4(H_2O)_6]Cl_2$	108
4.2.2	$\{Mo_8\}$ 的合成 $[(n-C_4H_9)_4N]_4[Mo_8O_{26}]$ 的合成	108

4.2.3	{Mo ₃₆ }的合成	108
4.3	基于经典同多和杂多酸构筑基元的高核多钼酸盐	109
4.3.1	基于同多钼酸盐构筑基元的高核钼簇	109
4.3.2	基于经典杂多酸构筑基元的高核钼簇	111
4.4	含有{MoO ₇ }五角双锥基元的高核多钼酸盐	117
4.4.1	轮状钼簇	117
4.4.2	笼状钼簇	122
4.5	小 结	126
	参考文献	127
5	高核多钒酸盐	134
5.1	合成策略、方法和条件	134
5.2	高核多钒酸盐常用构筑基元的合成方法	135
5.2.1	[Bu ₄ N]VO ₃ 的合成	135
5.2.2	[Bu ₄ N] ₃ [V ₁₀ O ₂₈]的合成	135
5.3	模板法构筑的高核多钒酸盐	136
5.4	配体辅助构筑的高核多钒酸盐	136
5.4.1	含氧无机配体辅助的高核钒酸盐	136
5.4.2	含氧有机配体辅助的高核钒酸盐	138
5.5	杂金属高核多钒酸盐	142
5.6	小 结	145
	参考文献	146
6	高核多铌酸盐	150
6.1	合成策略、方法和条件	150
6.2	高核多铌酸盐常用构筑基元的合成方法	151
6.3	六聚铌酸盐[Nb ₆ O ₁₉] ⁸⁻ 的特点	151
6.3.1	高电荷密度	151
6.3.2	易质子化	152
6.4	影响六聚铌酸盐[Nb ₆ O ₁₉] ⁸⁻ 组装的因素	152
6.4.1	在少/无碱金属抗衡离子反应体系中的组装反应	152
6.4.2	由pH控制的多铌酸盐组装	153
6.5	过渡金属离子参与的多铌酸盐组装	154
6.5.1	基于同多铌酸盐构筑基元的高核簇组装	155

6.5.2	基于杂多钨酸盐构筑基元的高核簇组装	156
6.6	新型高核多钨酸盐的构筑	159
	参考文献	160
7	多酸高核化合物的应用	162
7.1	单分子磁体	162
7.2	光催化水分解	168
7.2.1	光解水产氧	168
7.2.2	光解水产氢	169
7.3	电化学及电催化	170
7.3.1	多金属氧酸盐电化学的研究背景	170
7.3.2	多金属氧酸盐电化学的基本原理	171
7.3.3	高核簇电化学的特点	171
7.3.4	电催化的方法	171
7.3.5	多金属氧酸盐电化学的研究进展	171
7.4	无机大分子的溶液化学	173
7.5	多酸的生物仿生	175
7.6	高核多酸纳米材料及纳米功能化	177
	参考文献	181

1

多酸化学发展概述

多酸化学发展至今已有 180 多年的历史,是无机化学中一个重要的研究领域。经典的多酸化学认为多酸是由简单的无机含氧酸经过酸化、失水、缩合等过程聚集而成的缩合酸。其中,由同种无机含氧酸(如钨酸 H_2WO_4 、钼酸 H_2MoO_4 等)缩合而成的酸称为同多酸;由两种或两种以上不同无机含氧酸(如磷酸 H_3PO_4 和钨酸 H_2WO_4)缩合而成的酸称为杂多酸。多酸化学就是研究有关同多酸和杂多酸的化学,前者的研究主体是同多阴离子,后者是杂多阴离子^[1]。近代以来,随着对化合物表征技术的快速发展,尤其是 X 射线单晶衍射、核磁(NMR)、顺磁(EPR)和光电子能谱(XPS)以及冷喷雾质谱等表征技术在多酸化合物结构解析上的重要应用,使人们对多酸化学结构的认识逐步深入和全面。根据对多酸结构的深入理解,人们对多酸的定义也有了更新,目前公认的是将多酸称之为多金属氧酸盐(polyoxometalates)或金属氧簇(Metal-Oxo clusters)^[2]。

1.1 多酸化合物的分类和结构

1.1.1 多酸化合物的组成和分类

多酸化合物作为一类与众不同的无机金属氧簇,通常是由钨、钼、钒、铌、钽等第五和第六副族(VB 和 VIB)金属元素组成,习惯上,也把这几种金属元素称为多酸的配原子。这些金属中心通常采取六配位八面体的 $[\text{MO}_6]$ 配位几何构型,通过共角、共边、共面等方式借助桥氧连接在一起形成多金属氧酸盐独特一族。

此外,元素周期表中还有 70 余种其他元素可以作为杂原子引入到金属氧簇的结构基元中,这些杂原子包括全部的第一系列过渡金属元素,几乎全部的第二和第三系列过渡金属元素,再加上主族元素 H、B、Al、Ga、Si、Ge、Sn、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、I 等。并且,一些杂原子还可以不同的价态存在于杂多阴离子中。杂原子通常采取四面体、八面体和二十面体等配位几何构型,有些还会出现三角锥、畸变四面体等特殊配位几何构型,构成了丰富多彩的多酸化学。

基于组成多酸化合物金属元素的特定性,可以按照金属元素的组成将多酸化合物分为多钨酸盐、多钼酸盐、多钒酸盐、多铌/钽酸盐(考虑到铌和钽的化学相似性)。此外,从是否含有杂原子的角度来区分,多酸化合物还可以分成同多酸和杂多酸。

1.1.2 多酸化合物的基本结构类型

在众多的多酸化合物中,有三大特点构成了多酸化学的结构基础:一是杂原子与配原子的比值大多为定值;二是杂原子和配原子的配位几何构型集中,杂原子主要有四面体、八面体和二十面体三大类,配原子多为八面体;三是各种杂原子和配原子常按照同种方式聚集。正是这些特点,使得有不同配原子和杂原子组成的多酸化合物往往具有相同的结构特征。而这些结构特征总结在一起,可以发现多酸通常具有六种基本结构类型,即 Keggin 型 $[XM_{12}O_{40}]$ 、Wells-Dawson 型 $[X_2M_{18}O_{62}]$ 、Silverton 型 $[XM_{12}O_{42}]$ 、Anderson 型 $[XM_6O_{24}]$ 、Lindqvist 型 $[M_6O_{19}]$ 和 Waugh 型 $[XM_9O_{32}]$ (如图 1-1 所示)。

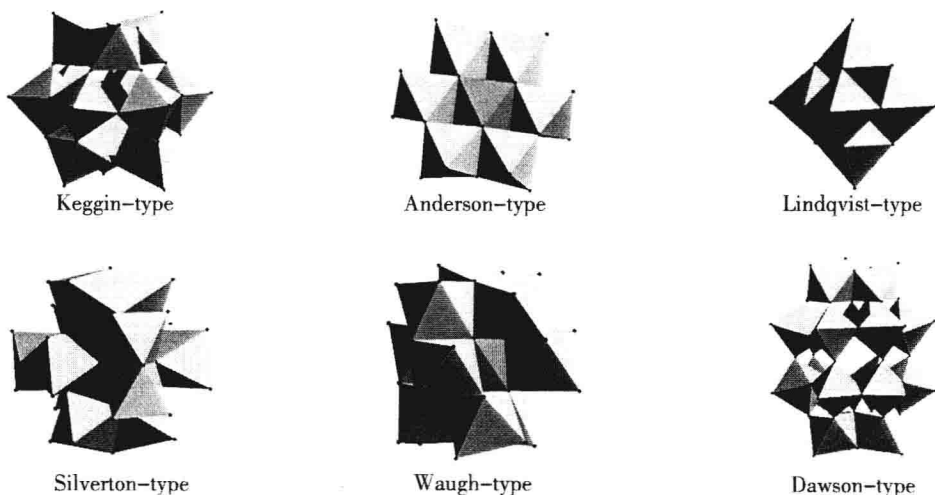


图 1-1 六种多酸经典的结构类型

在这些基本结构类型中,Keggin 型和 Dawson 型多酸是组成多酸结构的重要基础。这两类饱和结构本身不仅具有多种可变的异构体,而且可以通过失去一个或多个配原子八面体变成各种各样的缺位结构;通过这些缺位的 Keggin 和 Dawson 结构基元又可组装结构丰富多彩的多酸化合物。这些内容我们将在下面几章中更加详细地阐述和展现。

Lindqvist 型同多阴离子是利用所有多酸配原子都能够形成的一种结构类型。但是对于钒原子来讲,若形成 $[V_6O_{19}]^{8-}$ 多阴离子,则表面电荷密度过高,使得整个簇不能稳定存在,因此需要各种有机配体的辅助才能实现。此外,从 Lindqvist 型多阴离子的缺位片段出发,还可以衍生出一系列在多酸合成中经常出现的 $[M_8]$ 和 $[M_{10}]$ 同多阴离子结构类型。

Anderson 型结构多见于含有过渡金属离子和钼或钨结合的多酸化合物中,在多钒和铈酸盐中未曾见过。值得一提的是 Anderson 型多酸具有两种结构相同但电荷不同的类型,通常含有过渡金属离子的 Anderson 型多酸称为 B 型 Anderson,其中心杂原子是与六个 OH 基团配位的,可表示为 $[XM_6O_{24}H_6]$;而含有主族元素,如 Te 或 I 等杂原子的 Anderson 型多酸成为 A 型,中心杂原子是与六个 O 配位,结构表达式为 $[XM_6O_{24}]$ 。

Silverton 型和 Waugh 型多酸基本上只在多钼酸盐结构中出现。在 Silverton 型多酸中,稀土离子(镧系和铷系元素)作为中心杂原子,具有二十面体的配位几何构型。而六个共边相连的 $\{Mo_2\}$ 二聚体也少见的以共面相连的方式同中心二十面体连接形成笼型簇。在 Waugh 型多酸中,最值得一提的是其结构具有手性,这在以高对称性为主的多酸结构中是

非常特殊的一个例子,可以利用这一结构特点开展与手性多酸有关的研究工作。

除了这些基本多酸结构类型,在人们研究不同配原子组成的多酸化合物中,还发现一些只在特定配原子存在体系中出现的常见结构类型,例如在多钨酸盐中经常合成得到的同多阴离子 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 、Preyssler 型杂多阴离子 $[\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{15-}$ 以及各种缺位的 Keggin 型和 Dawson 型多阴离子等。这些内容将在高核多钨酸盐中详细讨论。在多钼酸盐中,也常常合成得到一些经常出现的多阴离子簇或构筑基元,例如 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 、Stanberg 型 $[\text{X}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{6-}$ ($\text{X} = \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$ 等)、三角形的 $[\text{P}_4\text{Mo}_6\text{O}_{23}]^{12-}$ 等。这些内容将在高核多钼酸盐中详细讨论。多钒酸盐中的结构类型变化多样,因此不易总结出太多经典的结构类型,但是值得一提的是 $\{\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_5\}$ 四方锥的配位方式是多钒酸盐簇合物的一个重要构筑基元,许多笼型高核钒簇是基于这一配位单元构筑的。最后,值得一提的是在钨、钼、铌簇中存在的 $\{\text{MO}_7\}$ 五角双锥配位基元。这一配位基元曾经在高核钼簇的构筑上取得辉煌的成就,近三年来人们又高核钨簇和高核铌簇中也发现这一配位构型,这样的发现将引领未来多酸合成化学发展的新方向^[3]。

1.2 多酸化学在新化合物合成及结构改造方面的研究进展

多酸化学虽然经历百年的发展,但是随着人们对多酸化合物认识的不断深入,使多酸化学的发展迎来新的高峰时期,成为当前无机化学中一个重要和飞速发展的研究领域。这一研究领域的快速发展与多酸自身特点是密切相关的。首先,多酸的杂原子、配原子、抗衡离子及结晶水等结构组成单元均可进行高自由度的调变,从而可以改变多酸的酸碱性、氧化还原性、溶解性、热稳定性,在调变过程中多酸阴离子的骨架结构可以保持不变,这就在无机化合物中实现了对化学分子的修饰和改造,不仅可源源不断地创造出新分子,也为多酸的各种应用奠定了基础。其次,多酸表面的氧原子(包括桥氧和端氧)活性很强,可以同各种过渡金属离子、稀土离子、金属有机配位片段或有机金属基团共价键连。此外,这些表面氧甚至可以被有机官能团,如氨基、羧基、醇基等直接替代,实现多酸的修饰化和有机官能团化,进而使多酸从传统的无机材料变为可无限被修饰和剪裁的无机-有机杂化材料前躯体。第三,利用多酸做建筑基元与金属离子、金属簇、有机金属官能团、有机配体等各种桥连单元连接,不仅可构筑越来越大的纳米级巨型高核簇,设计具有光、电、磁、手性、催化、药物活性等新型功能化合物,也可被连接成无限延展的三维开放框架网络,在吸附、催化、离子选择性识别等研究领域实现新的突破。第四,多酸的研究不仅可以在阴离子上做文章,也可通过抗衡离子的改变,使得具有纳米尺寸的多酸在不同相中进行传递,或是组装成膜、胶束、纳米或微米的囊泡、微球,实现从化合物向材料,最后到器件的转变。正是多酸的这些特点,使得当今多酸化学的发展呈现百花齐放的景象。单从多酸新化合物合成和结构改造的研究发展趋势来看,可以把当前的工作划分为四个方面,即多酸的高核化、多酸的有机官能团化、多酸基孔材料以及手性多酸的研究。

1.2.1 高核多酸化合物

多酸化学经历多年的发展,从事多酸化学研究的工作者对其研究早已不再满足于对各

种基本结构类型多酸的修饰和改造,而开始关注更具挑战性的问题,即多酸到底可以发展到多高的核度。这一认识基于人们对多酸的一个了解,即多酸是基于简单含氧酸根阴离子和无限的金属氧化物两个领域之间的一个有限分子簇体系,在避免无限交连的前提下,多酸在有限维度下不断聚集不仅是科学家们好奇心的驱使,更是各种功能材料的发展对多酸提出的一个新挑战。在合成高核多酸的策略上,有两种公认的路线:一种是一步合成法(原位组装),另一种是分步合成法(建筑基元自组装)。一步合成法是将各种简单的起始原料按物质的量比直接混合,通过调控反应的 pH、反应温度、反应时间等条件,直接合成高核簇,目前最大的多酸钨簇和钼簇都是用这种方法合成得到的。分步合成方法比较复杂,首先要合成各种缺位多酸作为建筑基元,然后再向该体系中引入过渡金属离子、稀土离子、金属有机配位片段、有机金属基团、辅助有机配体等将多酸构筑基元连接,实现高核簇的组装。这种方法虽然反应步骤多,合成繁复,但是由于可设计和可控性更强,是设计合成新型高核簇,尤其是具有特定功能的高核簇比较合适的合成策略。在合成中,对建筑基元的活化、对桥连单元的保护、控制自组装的速度、重结晶采用的反荷离子种类等都是合成高核簇至关重要的因素。

在高核簇的组装过程中,具有不同配原子的多酸其具体的组装策略亦有所不同。对于多钨酸盐来说,由于其可以保持经典多酸的各种结构特征,并且具有各种缺位特征的多酸结构基元易合成,因此非常适于采用分步法进行自组装。在合成过程中,具有各种功能特性,如荧光活性、单分子磁体特性、光电转换特性、催化活性等金属簇可以被组装进入多酸体系,形成具有纳米尺寸的功能化合物,为进一步发展成为功能纳米材料和纳米器件奠定了基础(如图 1-2 所示)^[4]。

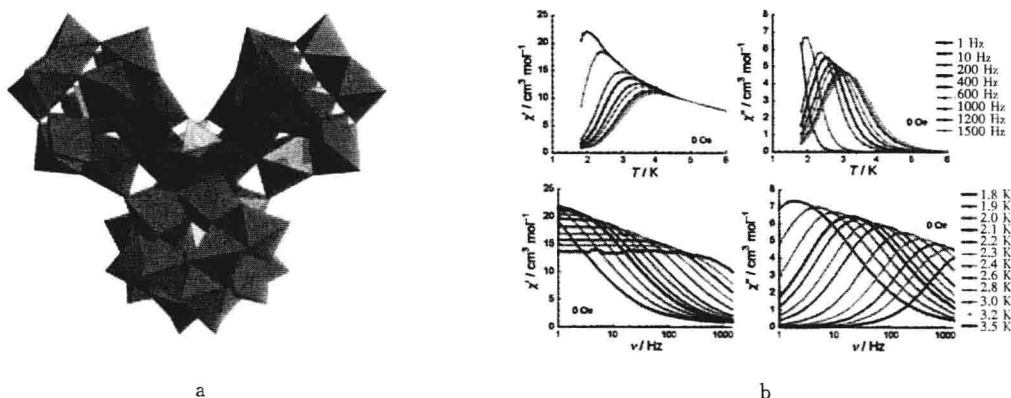


图 1-2 a. 采用分步法利用缺位多钨酸盐构筑的高核钨簇

b. 该化合物磁性测试显示出单分子磁体行为^[4]

对于多钼酸盐反应体系来讲,多酸的基本结构特征并不像多钨酸盐那样容易保持,而且由于在反应中钼比钨更易被还原为 Mo(V),所以像 $\{Mo_3O_{13}\}$ 这样的经典多酸片段在钼酸盐中不易存在。有趣的是,大多数高核的多钼酸盐中含有另外一些基本构筑单元,例如具有五边形结构的 $\{(Mo)Mo_5\}$ 构筑基元。虽然这些构筑基元从未被分离出单体形式,但是它们在酸性且具有高浓度的钼酸盐水溶液中加入还原剂,可以很容易形成,并作为构筑基元形成高核的轮型簇和笼型簇(如图 1-3 所示)^[5]。

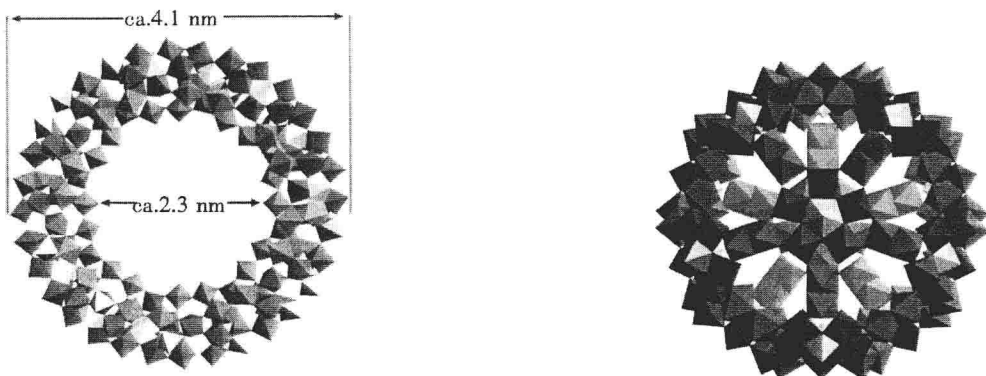


图 1-3 基于 $(\text{Mo})\text{Mo}_5$ 构筑基元构筑的轮型簇 $\{\text{Mo}_{176}\}$ 和笼型簇 $\{\text{Mo}_{132}\}$ [6]

对于多钒酸盐来讲,虽然基本合成原理同高核钨酸盐与钼酸盐相似,都需要酸化失水缩合等过程,但是在合成中更重要的特点是易还原和表面氧易被有机功能团修饰和取代。前一特点使得钒酸盐的构筑基元多种多样,可以具有 $\{\text{VO}_4\}$ 、 $\{\text{VO}_5\}$ 、 $\{\text{VO}_6\}$ 等多种配位模式,尤其是具有 $\{\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_5\}$ 四方锥构型的构筑基元是构筑笼型高核钒酸盐的重要基础。后一特点使得高核钒簇的合成可依赖于有机桥连配体的参与(如图 1-4 所示)[6]。

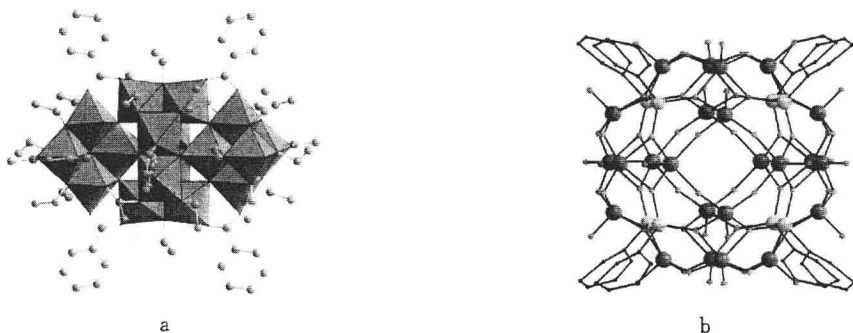
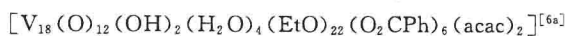


图 1-4 a. 利用有机羧酸配体构筑的十八核钒簇



b. 利用有机膦酸配体构筑的二十四核钒簇 $[(\text{V}^{\text{V}}\text{O})_{16}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_8\text{O}_{24}(\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_5)_8]^{6b}$

对于高核铌簇反应体系,通常需要在过量的碱溶液体系或熔融态来完成高核簇的组装。由于铌源通常溶解性差或者易水解,反应起始原料来源单一,常常是通过 $\text{K}_7\text{H}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ 出发来构筑的。此外,具有无定形态的含水铌氧化物近年来也被广泛应用于高核铌簇的合成中。从目前的研究结果看,具有 Lindqvist 型的 $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 和 Keggin 型的 $[\text{TNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$ ($\text{T}=\text{Si}, \text{Ge}$ 等)是高核铌簇的两个基本结构类型。这两个阴离子都具有非常高的表面电荷密度,与碱金属离子结合紧密,不易解离,它们的盐类一旦合成不易溶解。在合成中,控制反应体系的 pH 在 9~12 之间,利用无碱金属阳离子或低碱金属阳离子含量的六铌酸盐等各种反应条件可以控制合成各种基于同多 $\{\text{Nb}_7\}$ 和杂多 $\{\text{TNb}_{12}\text{O}_{40}\}$ 构筑基元的化合物。此外,在合成中采用 Cu-胺配合物或者新颖的有机胺辅助,可以获得新颖的高核铌簇(如图 1-5 所示)[7]。

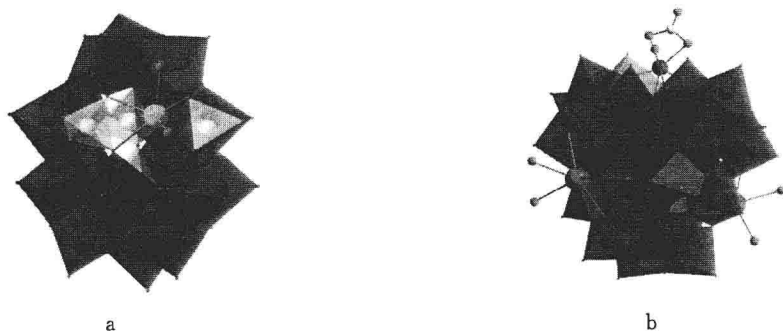


图 1-5 a. 利用 Cu-en 辅助合成的 $[\text{HNb}_{27}\text{O}_{76}]^{16-} \equiv \{\text{Nb}_{27}\}$ [7]

b. 利用二苯二硫代氨基甲酸辅助合成的 $[\text{H}_{10}\text{Nb}_{31}\text{O}_{93}(\text{CO}_3)]^{23-} \equiv \{\text{Nb}_{31}\}$ [3c]

1.2.2 有机官能团修饰的多酸化合物

多酸表面的氧原子在适当条件下可以被有机基团中的氮或氧所取代,或者其缺位位置被有机金属官能团中的金属所取代,因此可以直接将有机基团同无机多酸阴离子共价连接在一起,形成新型杂化化合物。这样的杂化化合物不仅可以对无机多酸进行修饰和改造,更可以方便地对有机部分进行剪裁和嫁接新功能基团,成为构筑新型功能材料的研究载体。这一研究领域已经成为多酸化学新的生长点。根据与多酸表面键连的有机官能团的不同,可将目前此领域的主要研究分成以下三类:有机亚胺衍生物修饰的多酸、三烷基衍射物修饰的多酸和有机金属衍射物修饰的多酸。此外,利用多种有机配体构筑新型多酸化合物的研究将在下面各章节中详细介绍。

1.2.2.1 有机亚胺衍生物

作为多酸中氧的等电子体,有机亚胺配体中的氮可以取代多酸分子中的氧原子与多酸本体形成稳定的多重键。当前的研究主要集中在六钨酸盐的有机亚胺衍生物。美国的彭中华教授和清华大学的魏永革教授合作提出了以 DCC 作为脱水剂,用芳香族伯胺直接与多酸反应制备多酸有机亚胺衍生物的新方法,这一新方法具有原料易得、操作方便、反应条件温和、反应时间短以及收率高等优点。利用该方法可得到一系列多酸有机亚胺衍生物。采用这一合成方法不仅可以捕获过渡金属离子能力极强的官能团,如三联吡啶基团嫁接到杂化体上,还可以利用这一杂化材料与过渡金属离子反应形成分子杂化物和聚合物杂化物。此外,通过碘功能化六钨酸盐簇与带有两个乙炔基的对映纯的 1,1'-双-2-萘基衍生物的直接偶联反应,得到了首例基于共价键连的多酸和对映纯的联萘基单元的手性分子杂化物^[8]。清华大学的魏永革教授在此领域也取得了一系列重要成果,不仅获得了首例反式二取代的多酸有机亚胺衍生物,还合成得到基于多酸有机亚胺衍生物分子半导体材料,并发展了多酸萘亚胺衍生物的合成。此外,在研究中还发现多钨酸盐可以同时活化脂肪胺分子中与 N 原子相邻的两个 α C-H 键,并通过双重脱氢偶联一步直接形成碳-碳双键(C=C),为 C-H 键的活化与 C=C 双键的构筑提供了新的研究思路。最近的研究还发现有机亚胺配体也可以取代六钨酸盐的桥氧原子,成功获得含成桥有机亚胺配体的顺式三取代与五取代的多酸有机亚胺衍生物(如图 1-6 a 所示)。此外,魏永革教授课题组利用双芳香亚胺柔性配体同八钨酸盐反应可制备具有环蕃形的手性多酸杂化材料(如图 1-6 b 所示)^[9]。

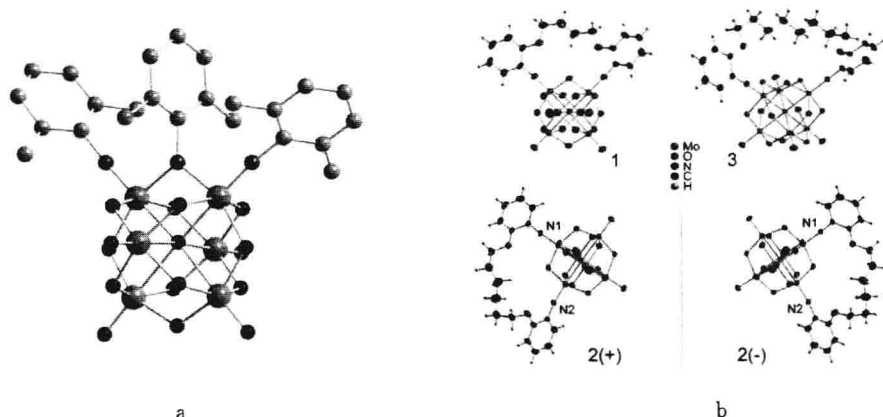


图 1-6 a. 含成桥有机亚胺配体的顺式五取代的多酸有机亚胺衍生物^[9f]
b. 多酸基环蕃类手性杂化化合物^[9g]

1.2.2.2 三烷氧基衍生物

多酸中由三个共边相连形成的三金属簇 $\{M_3O_{13}\}$ 表面存在着三个双桥氧原子,这三个氧原子的位置正好是在一个三角形的三个顶点,可以被有机三烷氧基官能团的三个氧取代,使有机官能团桥连在多酸上。目前利用这一有机配体连接的多酸主要有 Lindqvist 型的 $\{V_6\}$ 簇, Anderson 型的 $\{XMo_6\}$ 簇,以及由 $\{V_3O_{13}\}$ 取代的 Dawson 型 $\{P_2W_{15}V_3\}$ 簇。在所得到的衍生物中,双功能的有机分子的三醇端与多酸键连,另一端通常是具有一定配位点的官能团,其可以进一步与金属离子配位,或者是具有特定性质的有机基团。而在合成这类材料的过程中,有机配体可以进行先修饰或者后修饰。先修饰是指将含有三烷氧基的配体预先接好特定官能团,之后再与多酸反应形成杂化材料;后修饰是指将有机配体中氨基部分保留,待与多酸结合成杂化分子后,再利用氨基与其他官能团反应。利用这两种合成路线,法国的 Hasenknopf 教授和英国的 Cronin 教授分别在此方面作了一系列的工作。

法国的 Hasenknopf 教授课题组利用 $[N(C_4H_9)_4]_4[\alpha-Mo_8O_{26}]$ 和 $M(CH_3COO)_3$ ($M=Mn, Fe$)与三(羟甲基)甲胺的反应得到了 $[N(C_4H_9)_4]_3[MMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CNH_2\}_2]$ ($M=Mn^{III}, Fe^{III}$)。在 $[MMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CNH_2\}_2]$ 中,有机部分扣在 Anderson 结构的两侧,与中心杂原子 M 键连。自由的胺基基团可以进一步与各种有机官能团反应,例如与 2,4-吡啶甲醛反应得到了 $[N(C_4H_9)_4]_3[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CN=C(2-C_5H_4N)\}_2]$ 和 $[N(C_4H_9)_4]_3[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CN=C(4-C_5H_4N)\}_2]$ ^[10a]。这些官能团可用于进一步捕获各种功能特性的金属离子等^[10b]。此外,该课题组还利用含吡啶官能团化的 Lindqvist 型多氧钒酸盐 $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CCH_2OC(O)(4-C_5H_4N)\}_2]^{2-}$ 和 $[V_6O_{13}\{(OCH_2)_3CNHCO(4-C_5H_4N)\}_2]^{2-}$ 与配合物 $[Ru(CO)TPP]$ 和 $[ZnTPP]$ ($TPP=$ 四苯基卟啉)反应,形成多酸-卟啉组装体,并利用荧光光谱证实存在多酸和卟啉两部分之间存在电子传递^[10c]。最近 Hasenknopf 教授又利用先修饰的方法将三联吡啶官能团嫁接到一系列多酸阴离子片段上,并在此基础上将贵金属离子引入杂化体系,开拓了这一有机-无机杂化分子体系的应用范围(如图 1-7 所示)^[10d]。