

综 述

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

许 林 王恩波* 胡长文
(东北师范大学 化学学院, 长春 130024)

本文概述了以多金属氧酸盐为构筑块合成新型功能性分子材料的研究状况和新进展, 对这类化合物在催化、导电性、磁性和 LB 膜等方面的应用前景作了评述和展望。

关键词: 多金属氧酸盐 自组装 合成 功能材料
分类号: O611.4

近二十年来, 新型化合物和特殊物质聚集态的不断涌现, 给化学科学带来了许多新的机遇, 发现和制备具有新奇功能特性的材料已成为合成化学家们关注的焦点。自从 1972 年第一个分子基导电材料[TTF][TCNQ]被发现以来, 相继出现了一批具有光、电、磁和超导性的分子基材料。化学家们将这种分子基材料(molecule-based materials)定义为:“由分子或保持主体分子骨架的分子离子所制备得到的功能性物质^[1]。”由于分子基材料可将有机组分和无机簇状离子相结合, 这种结合借助于非化学键力(氢键、静电力、范德华力等), 可按超分子方式构造结构有序和功能完整的分子器件。在这种新型固体材料中, 每种有机、无机分子框架除了贡献出各自具有的特定物理性质外, 还将通过相互作用产生新的功能特性。例如, 将无机金属配合物和有机 π 电子给予体分子相互结合可产生分子基导电材料。另外, 将有机组分作为模板剂和无机簇状阴离子的合成相结合, 使有机组分和无机簇状阴离子在空间有序排列, 可形成具有微孔或隧道结构的催化材料。尽管人们研究的注意力主要集中在有机给予体的性质和选择上, 但是现在发现无机阴离子的种类和性质在决定这种分子基异质材料的功能特性上往往起到重要作用。选择、修饰和优化适宜的有机组分和无机阴离子, 借助于分子识别和自组装特性, 合成具有导电性、磁性和超导性等新型材料, 已经成为合成化学研究领域的前沿。

多金属氧酸盐(polyoxometalates)以其具有的特异、优越的物理化学性质, 已经成为构造新型分子基功能材料的重要无机构筑块(building block)^[2~6]。它的主要特征如下: (1) 多金属氧酸盐可溶解在水中和极性有机溶剂中, 并且在溶液中仍然保持在固体中所具有的阴离子结构。尤其是在极性有机溶剂中也能溶解的性质为缔合有机组分提供了方便。利用这一特性, 我们首次制备出多金属氧酸盐型溶致液晶^[7~8]。(2) 多金属氧酸盐阴离子可具有不同的电荷、不同的形状和不同的尺寸, 这将有利于调变和设计它和有机组分之间的相互作用, 以合成出含有各种有序空间排列的分子聚集体。(3) 多金属氧酸盐阴离子可作为电子接受体,

收稿日期: 1999-12-22。

国家自然科学基金资助项目(No. 29971006)。

* 通讯联系人。

第一作者: 许 林, 男, 43 岁, 副教授; 研究方向: 多酸化学。

可被一个或多个电子还原成为混合价阴离子(称为“杂多蓝”)^[9~10]。当它和有机 π 电子给予体结合后,电子离域将在有机体系和无机体系中共存。(4)多金属氧酸盐阴离子可作为配体,向其阴离子骨架中引入磁性过渡金属离子(Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Mn^{2+} 等),和有机 π 电子给予体结合后,这种材料中的离域电子将和磁性过渡金属离子上的定域电子共存,这提供了研究分子体系中磁性和导电性相结合的机会。近十年来,以多金属氧酸盐阴离子作为构筑块(PMBB, i. e. polyoxometalates as building block)合成功能性分子材料的研究愈来愈受到关注^[11],本文就这方面的研究状况及进展作一评述。

1 具有孔、链、层和三维立体结构的 PMBB 型分子基材料

1994 年,Holderich 等报告了第一个以多金属氧酸盐阴离子 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{8-}$ 为构筑块的微孔固体材料的合成^[12]。它是由金属钨粉、氧化钨、已二胺、磷酸和水以 1: 8: 27: 42: 4400 的摩尔比混合后在水热反应条件下制备的,得到高产率的蓝黑色晶体 $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3)_4[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。如图 1 所示,每个已二胺分子通过氢键与两个 Dawson 结构阴离子 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{8-}$ 相连,每个阴离子周围有 8 个已二胺分子,进而构成了有微孔的三维有机-无机杂化材料。由于 Dawson 结构阴离子有较高的氧化性,使这种微孔固体材料可望成为形选性催化剂。Muller 等人用简单的起始原料 VOCl_2 、 Na_2MoO_4 和 KCl 在无氧条件下的水溶液中反应制备得到了一维链状的固体化合物 $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{6.5}[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{V}_4^{\text{VI}}\text{O}_{36}(\text{V}^{\text{V}}\text{O}_4)(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2]\cdot 12.5\text{H}_2\text{O}$ ^[13]。它是以 Keggin 结构阴离子为构筑块通过两侧的“帽端”V 原子以桥氧相联而成的一维链状结构(见图 2(a))。每个构筑块可被看作由 $\{\text{Mo}_4\}$ 、 $\{\text{V}_5\}$ 、 $\{\text{Mo}_4\}$ 三个“三层”单元所组成,它们和两个“帽端”V 原子交替重复出现在一维链上,并且存在两种 $\text{V}^{\text{VI}}\cdots\text{V}^{\text{IV}}$ 距离(5.1 Å 和 11 Å),这些结构特征对于研究磁交换相互作用具有重要意义。

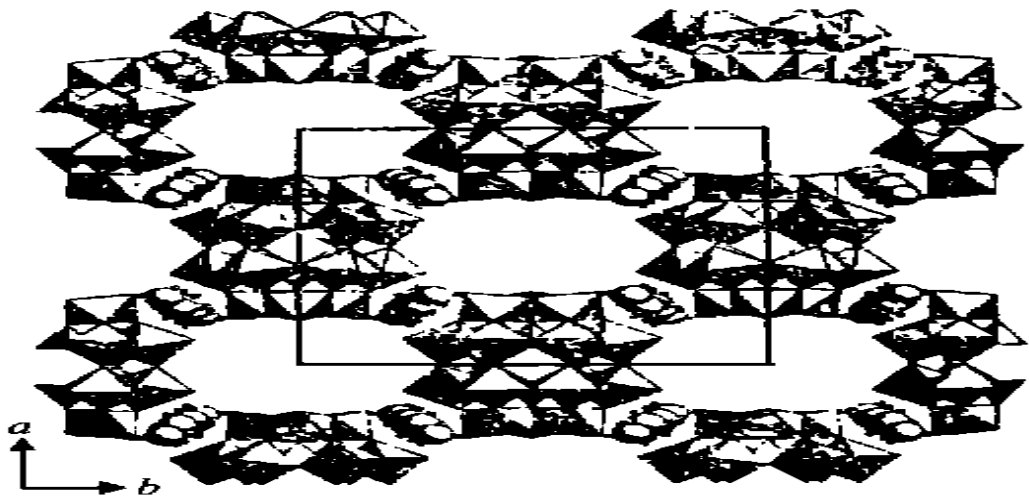


图 1 由 Dawson 型阴离子和已二胺分子形成的微孔结构

Fig. 1 Microporous structure formed from Dawson anions and 1,6 diamino hexane

Muller 等人巧妙地利用多金属氧酸盐的亚单元为构筑块,成功地合成出一系列新奇的巨环多金属氧簇无机超分子固态化合物^[14~17]。在由 $\{\text{Mo}_{154}\}$ 多金属氧簇构成的链的空腔中,含

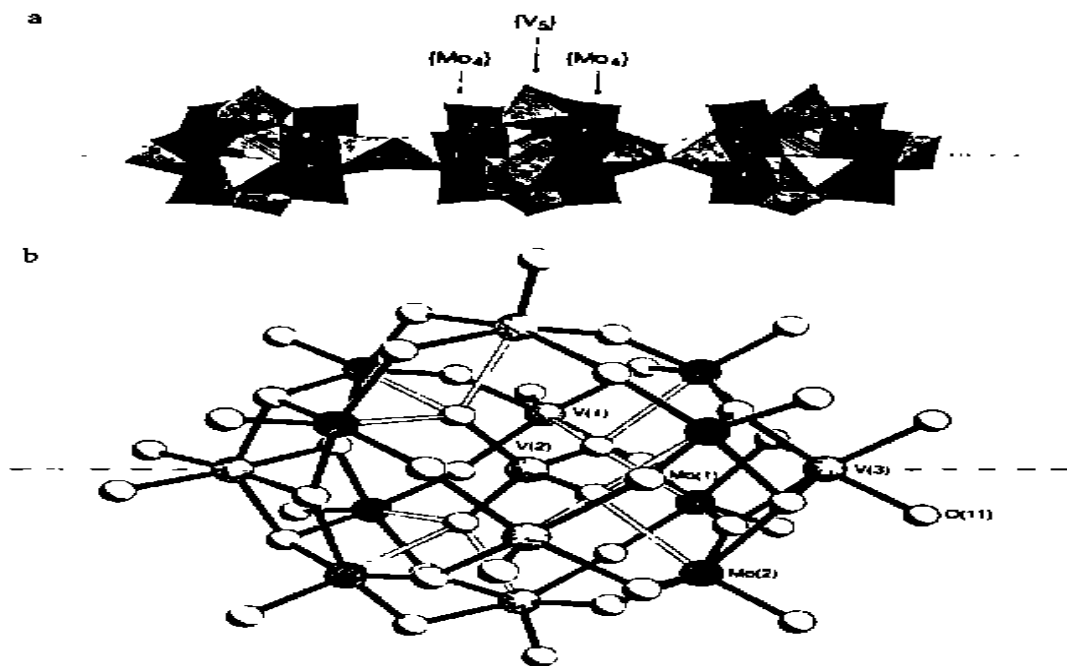


图 2 $[\{ \text{Mo}_8^{\text{VI}} \text{V}_4^{\text{IV}} \text{O}_{36} (\text{V}^{\text{V}} \text{O}_4) (\text{V}^{\text{IV}} \text{O})_2 \}_n]^{7n-}$ 聚阴离子的一维链状结构

Fig. 2 Chain structure of the polymeric anion $[\{ \text{Mo}_8^{\text{VI}} \text{V}_4^{\text{IV}} \text{O}_{36} (\text{V}^{\text{V}} \text{O}_4) (\text{V}^{\text{IV}} \text{O})_2 \}_n]^{7n-}$

a: polyhedral representation of the chain structure b: structure of building block for the capped α Keggin anion

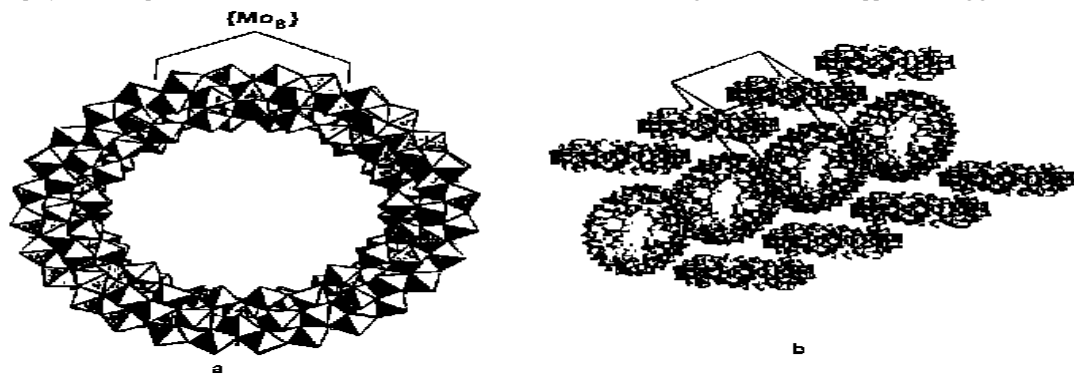


图 3 巨轮型多金属氧簇 $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{(25 \pm 5)-}$

Fig. 3 Structure of giant wheel for polyoxometalates cluster

a: structure of the giant wheel cluster b: chains and layers formed by the giant wheel cluster

有 $\{ \text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16} \}^{8-}$ 亚单元, 客体通过 16 个氢键被固定在主体腔中, 4 个钠阳离子定域在主客体之间靠弱相互作用来稳定其体系^[14]。另外, 以 MoO_6 八面体之间以角顶、边共用构成巨轮型多金属簇, 这些巨轮型多金属氧簇之间以弱相互作用在空间排列, 形成层和链结构 (见图 3)。

如何由简单的起始原料经过单釜反应得到相对复杂的功能性化合物是一个富于挑战性的课题。将水热合成技术引入到多金属氧酸盐的制备过程中, 具有这种“单釜反应”的特点, 显示出极大的合成优势和潜力, 容易得到具有新奇结构的固态化合物^[18~25]。

我们用水热合成技术制备了一系列以多金属氧酸盐为构筑块, 具有隧道结构的固态化合

物, 并且将过渡金属离子 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 引入到多金属氧酸盐的阴离子骨架上^[26~28]。它们具有的典型结构特征如图 4 所示。这种结构可看作是由两个阴离子构筑块 $[\text{Mo}_6\text{O}_{15}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]^{5-}$ 被一个过渡金属离子以桥氧配位而键联, 构成一个夹心型二聚体 $\{\text{Fe}[\text{Mo}_6\text{O}_{15}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]\}^{7-}$ 。乙二胺分子起到模板剂的作用, 并且成为质子化的抗衡阳离子。 Na^+ 离子通过六配位成键而将二聚体构筑块连接为二维平面层, 这种平面层的无限次堆积就构成了含有隧道的三维立体空间结构。催化活性试验结果表明, 这类化合物在 H_2O_2 氧化乙醛为乙酸的反应中显示出较高的催化活性, 并且选择性很好, 可望成为有机合成反应中的新型氧化型催化剂。

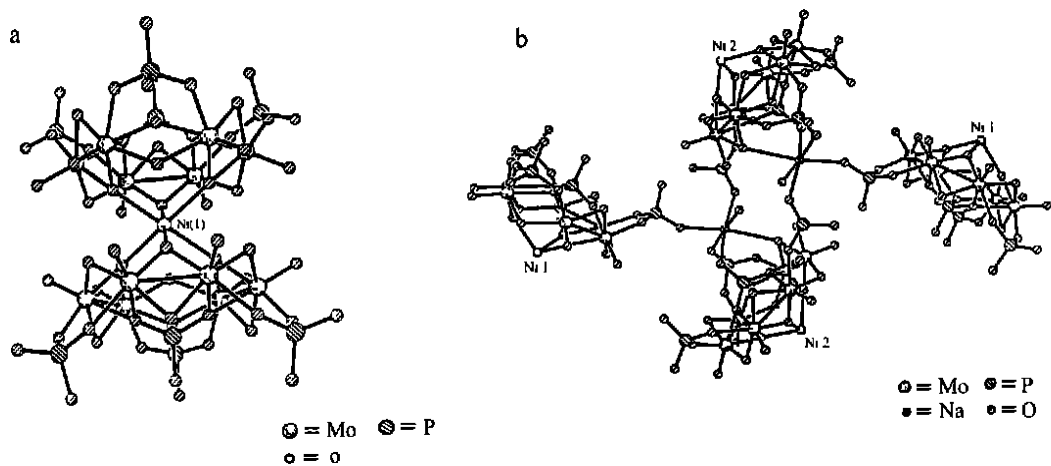


图 4 $\text{Ni}[\text{Mo}_6\text{O}_{15}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]_2$ 二聚体的结构
Fig. 4 Structure of $\text{Ni}[\text{Mo}_6\text{O}_{15}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]_2$ dimer

a: structure of the dimer b: structure of the plane layer formed by Na^+ cations linking with the dimers
Khan 等人利用简单的起始原料(V_2O_5 、 LiOH 、硫酸肼、 ZnSO_4) 合成出一个新型的具有隧道结构的固态化合物 $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Zn}_3\text{V}_{12}^{\text{IV}}\text{V}_6^{\text{V}}\text{O}_{42}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ^[29]。如图 5 所示, 它是由 $\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4\}$ 作为桥联基团将 $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{SO}_4)\}$ 构筑块单元键联成为方形隧道结构, 隧道中占据了形成氢键的水分子和胍阳离子。这些阳离子可被其它种阳离子所交换, 但不引起骨架结构的变化。

2 PMBB 型分子基导电材料

由于 TTF(四硫富瓦烯)是一种有机 π 电子给予体, 多金属氧盐阴离子是一种电子接受体, 两者的适当结合将产生新型的分子基导电材料。TTF 作为平面共轭分子“面对面”堆砌, π 电子云重叠, 形成能带。而多金属氧酸盐阴离子作为构筑块的弱相互作用与 TTF 构筑成二维或三维结构, 这种高级结构的多样性决定了其分子基导电材料的导电性质。Bellitto 等合成了这种有机-无机荷移盐 $(\text{TTF})_6[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}](\text{NEt}_4)(\text{NEt}_4^+ = \text{四乙基铵}; \text{M} = \text{W}, \text{Mo}; \text{X} = \text{P}, \text{Si})$ ^[30]。在它们的高级结构中(见图 6)含有两种独立的 TTF 分子(A 和 B), 它们以 $\cdots\text{AAB-BAA}\cdots$ 的次序排列。每两个 A 型 TTF 分子被四个 Keggin 型阴离子 $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$ 所围绕, 而每两个 B 型 TTF 分子被四个中性的 TTF 分子所围绕。

ET[ET = Bis(Ethylenedithio) tetrathiafulvalene] 是一种有机 π 电子给予体, 被广泛用于制备分子超导体。Lindqvist 型多金属氧酸盐阴离子 $\{[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-} (\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{V})\}$ 可以和 ET 自由基形成各种计量比的荷移盐, 其中 2:1 和 5:1 的这种荷移盐已经被测定了晶体结构。2:

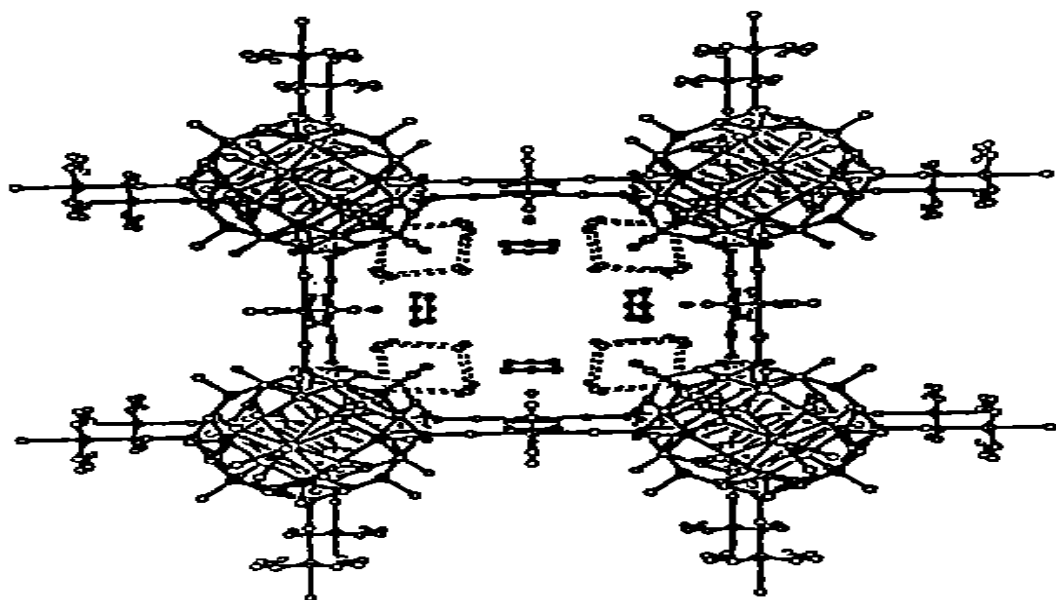


图 5 $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Zn}_3\text{V}_{12}^{\text{IV}}\text{V}_6\text{O}_{42}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构

Fig. 5 Crystal structure of $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Zn}_3\text{V}_{12}^{\text{IV}}\text{V}_6\text{O}_{42}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

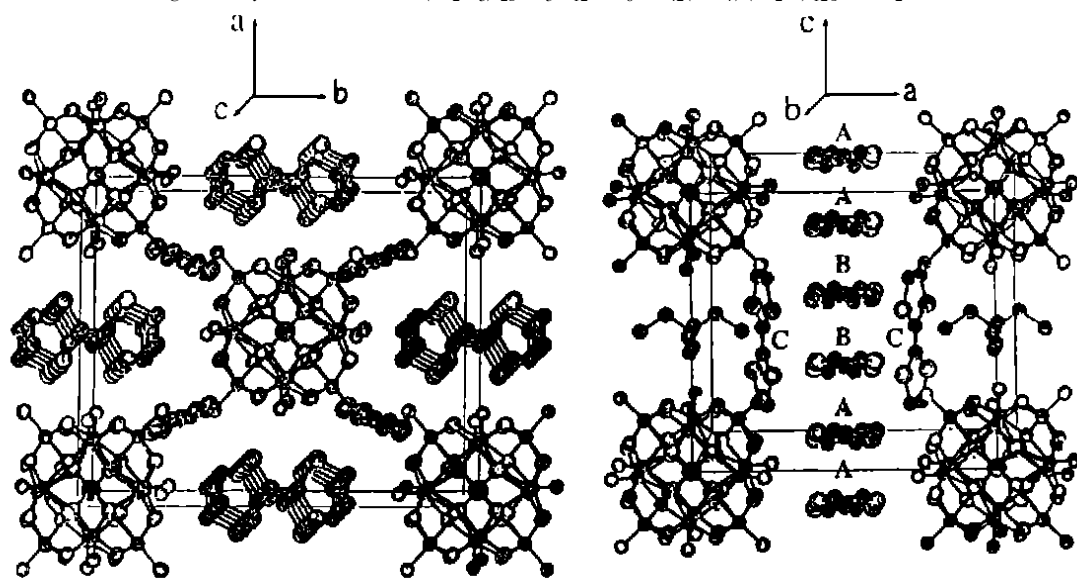


图 6 $[\text{TTF}]_6[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}](\text{NEt}_4)$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{X} = \text{P}, \text{Si}$) 荷移盐的结构

Fig. 6 Structure of the charge transfer salts for $[\text{TTF}]_6[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}](\text{NEt}_4)$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{X} = \text{P}, \text{Si}$)

A, B, and C refer to the three types of TTF molecules

1型的结构中含有交替的有机层和无机层, 有机层中由相互正交排布的有机二聚体 $(\text{ET}^{\bullet+})_2$ 所构成。由于其中的ET被离子化(+1电荷)使2:1型的化合物没有导电能力。然而, 混配型Lindqvist阴离子为构筑块的5:1型化合物 $[\text{ET}]_5[\text{VW}_5\text{O}_{19}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 却显示出金属导电性^[31], 其导电性随温度的降低而增大。室温下电导率为 $14 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 250K时增加到最大值 $30 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。它的结构中的5个ET分子之间是相互独立的(见图7)。

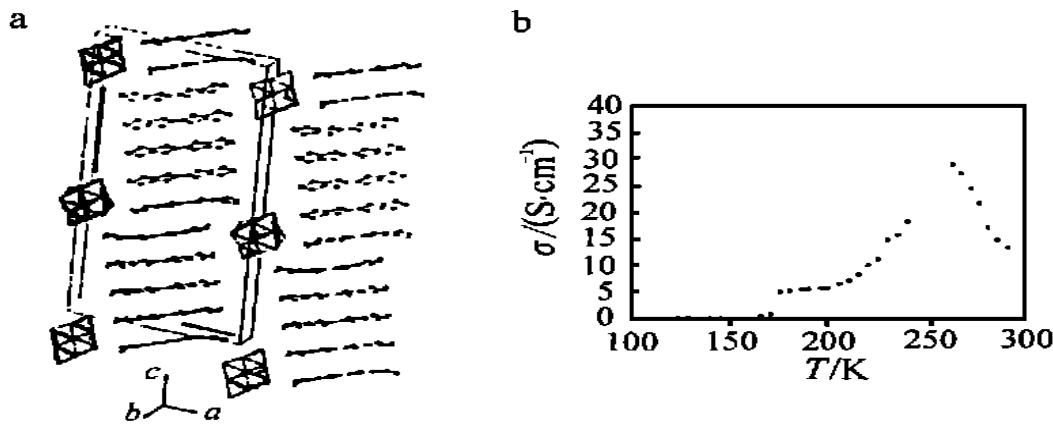


图 7 $(\text{ET})_5\text{VW}_5\text{O}_{19} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构和电导率的温度曲线

Fig. 7 Crystal structure (a) and plot of the conductivity vs temperature (b) of $(\text{ET})_5\text{VW}_5\text{O}_{19} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

我们利用电结晶技术合成出荷移盐 $(\text{ET})_8(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 并测定了它的晶体结构^[32]。其中有机 ET 分子层和无机多金属氧酸盐阴离子交替形成二维结构, 它们之间以范德华力结合。ET 分子的 S 和无机阴离子中最近的端氧距离($\text{S}-\text{O}_\text{t}$) 为 $3.14 \text{ \AA}$ ET 分子链间 S-S 距离为 $3.5 \sim 3.9 \text{ \AA}$ 范德华距离 $3.7 \text{ \AA}$ 。室温下电导率为 $2 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 属半导体性质。

Galarin Mascaros 等用电结晶技术制备出一个链状的分子基化合物 $(\text{ET})_{8n}[\text{PMnW}_{11}\text{O}_{39}]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$, 这是首次使用取代型 Keggin 阴离子为构筑块合成的此类分子基材料^[33]。它的结构中也呈现出有机给予体层和 Keggin 阴离子层的交替排列和堆砌。其中 Keggin 阴离子层的结构呈现一个有趣的特征: 由取代的 Mn^{2+} 离子和一个桥氧原子将 Keggin 阴离子之间键联为一维链状。初步的物理性质测试结果表明该化合物是一个室温电导率 $\sigma \approx 0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的磁性半导体, 在 Mn^{2+} 离子和有机自旋亚晶格之间存在弱的反铁磁性相互作用。迄今为止, 尽管有些合成出的 PMBB 型分子基导电材料难以得到单晶, 但许多此类化合物的晶体结构已经成功地被测定, 这将对指导今后的分子基导电体的分子设计和合成提供有价值的信息, 也为这类材料的进一步应用和开发奠定了基础。表 1 中列举了部分被结构表征的这类化合物的室温电导率。

3 PMBB 型分子基磁性材料

多金属氧酸盐作为构筑块具有形成更大氧簇的能力, 它在磁子的构造和剪裁上是一个很重要的体系^[41, 42]。人们可以通过调整合成步骤来控制簇的尺寸和磁性中心、自旋布局的排列, 以及控制磁各向异性。另外, 多金属氧酸盐的一个重要的磁特性是它们在许多情况下呈现混合价态, 并且显示定域或离域性。这种混合价态化合物(杂多蓝) 含有额外的还原电子, 因此能够发生还原电子的离域-离域、离域-定域和定域-定域相互作用, 为研究磁交换相互作用和离域效应提供了难得的机会。通过控制混合价态物种的相对比例和它们相互作用的性质, 可精细的调节多金属氧酸盐的结构特征, 使其成为理想的研究磁相互作用和检验磁学理论的模型。此外, 多金属氧酸盐可作为配体和磁性金属中心结合或包容它们而产生磁性, 并且由于非磁性的多金属氧酸盐的隔离使磁性簇有不同的自旋排布。带有磁性金属中心的多金属氧酸盐可作为有机-无机荷移盐的阴离子, 这样可考察有机体系中可迁移的电子和多金属

表 1 PMBB 型荷移盐的晶体结构数据和电导率
Table 1 Crystal Data and Conductivities for PMBB Type of Charge Transfer Salts

salt	a/Å	b/Å	c/Å	α/(°)	β/(°)	γ/(°)	SG*	σ**	ref.
(TTF) ₆ (HPW ₁₂ O ₄₀)(Et ₄ N)	15.563	19.497	14.178	90	90	90	Cmmm	2 × 10 ⁻²	34, 35
(TTF) ₆ (HSiW ₁₂ O ₄₀)(Et ₄ N)	15.460	19.357	14.154	90	90	90	Cmmm	5 × 10 ⁻⁴	35
(TTF) ₆ (HPMo ₁₂ O ₄₀)(Et ₄ N)	15.383	19.284	14.088	90	90	90	Cmmm	5 × 10 ⁻²	35, 36
(TTF) ₆ (HSiMo ₁₂ O ₄₀)(Et ₄ N)	15.455	19.262	14.089	90	90	90	Cmmm	1 × 10 ⁻⁴	35, 36
(ET) ₈ (SiW ₁₂ O ₄₀)	14.017	43.259	14.065	90	107.26	90	I2	2.0	37
(TTF) ₃ Mo ₆ O ₁₉	9.942	10.417	10.601	72.33	78.77	63.5	P1	5 × 10 ⁻⁴	38, 39
(TTF) ₃ W ₆ O ₁₉	9.965	10.503	10.634	71.93	78.63	63.3	P1	1.4 × 10 ⁻³	38, 39
(TMTSF) ₃ W ₆ O ₁₉ (DMF) ₂	11.589	19.385	13.681	90	99.53	90	P2 ₁ /c	1.3	38, 39
(ET) ₃ VW ₅ O ₁₉ · 5H ₂ O	19.770	11.598	41.340	90	100.90	90	P2 ₁ /c	13.7	31
(ET) ₃ V ₂ W ₄ O ₁₉ · 5H ₂ O	19.827	11.908	40.876	90	100.76	90	P2 ₁ /c	7 × 10 ⁻³	31
(TTF) ₇ (β-Mo ₈ O ₂₆)	12.146	13.367	14.361	84.61	79.13	63.67	P1	1 × 10 ⁻³	40

* SG = space group ** Room temperature conductivity in Ω⁻¹ · cm⁻¹

氧酸盐中定域的电子之间的相互作用。这两种电子(定域电子和离域电子)的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。

Gomez Garcia 等用磁性的多金属氧酸盐阴离子[Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻为构筑块和TTF 分子发生电氧化反应,得到一种粉末材料,组成为(TTF)₁₂[Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]^[43]。通过比较这个粉末材料和多金属氧酸盐阴离子[Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]的磁性质差异后发现(见图 8),在TTF 盐中,Co II 簇的铁磁性完全消失,表明由于TTF 有机分子的引入使磁性簇之间发生了反铁磁性相互作用。

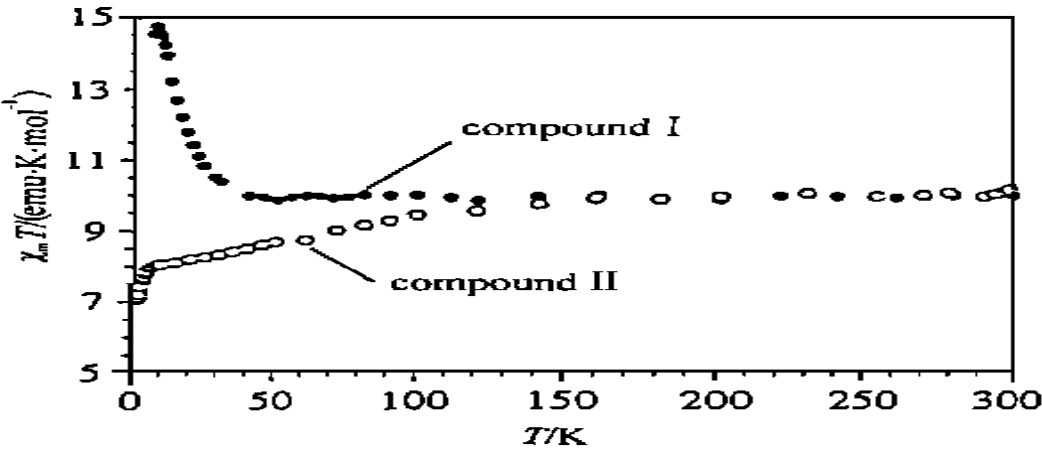


图 8 TTF [Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂] I 和 TBA-[Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂] II 之间的磁性质比较
Fig. 8 Comparison of the magnetic behavior for TBA-[Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂] (compound II) with that for TTF-[Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂] (compound I)

在磁性阴离子[M₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻(M = Co²⁺, Mn²⁺)存在下,电化学氧化有机π电子给体ET,可得到有相同结构的结晶材料[ET]₆(H)₄[M₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]。其中的6个ET处于+1氧化态,这个化合物是绝缘体。它们的磁性质如图9所示。在温度2K以下,在无机氧簇之间的有机分子ET并没有对化合物的磁性产生影响。对于Co₄²⁺簇,在50K以下出现一个χ^T量的明显增加,9K时出现一个最大值。这种情况和K⁺盐的磁性质类似,表明当ET⁺取代K⁺时,无机阴离子簇仍然保持其铁磁性。这同时意味着在有机组分ET和无

机阴离子簇 $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ 之间没发生相互作用。ESR 谱测试结果也支持这个结论。在 4K 温度时, 这个化合物的 K^+ 盐和 ET^+ 盐在 $\sim 1620\text{G}$ 处显示出同样的很宽、各向异性的 ESR 信号($g = 4.1$), 显然是 Co_4 簇的特征。并没有观察到有机自由基 $(\text{ET}^\bullet)^+$ 的信号, 这表明在低温条件下 $(\text{ET}^\bullet)^+$ 阳离子在固体中完全是自旋成对的。对于 Mn_4 簇的 ET^+ 和 K^+ 盐也出现同 Co_4 簇相类似的情况。尽管在这两个化合物中没发现有机组分 ET 和无机组分 $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ 之间的相互作用, 但是这两个化合物是首例将有机 π 电子给体和磁性无机簇共存的有机-无机杂化材料。

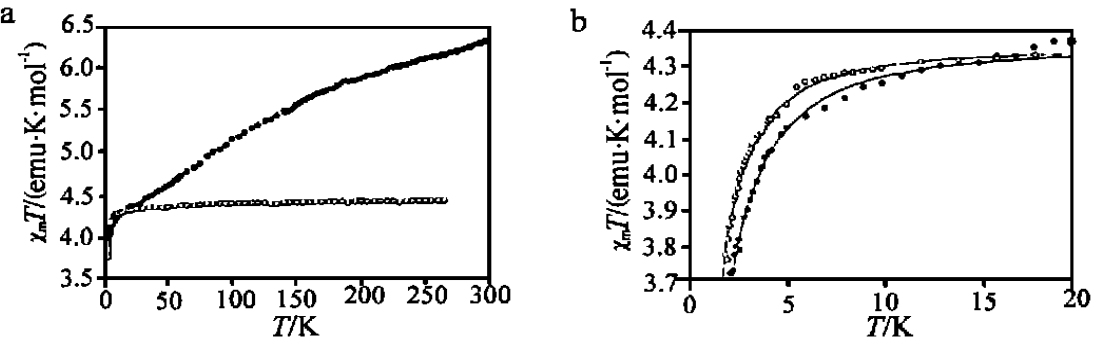


图 9 $[\text{ET}]_6(\text{H})_4[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ 的磁性质

Fig. 9 Magnetic properties of $[\text{ET}]_6(\text{H})_4[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$ (a); Mn^{2+} (b))

4 PMBB 型 LB 膜和复合材料

含有多金属氧酸盐的 LB 膜已经被制得^[44,45], 这类无机阴离子可以在 LB 膜的层中高度有序的排列, 并且显示出相应的功能特性。由于 Keggin 型多金属氧酸盐阴离子能被吸附在带有正电荷的类脂体(例如: DODA, 双甲基双十八烷基铵阳离子)构成的单层上(见图 10a), 以致于形成了一种新型的有机-无机超晶格。Keggin 阴离子可以被组装在有序的 LB 膜单层上, 并且这种特性与 Keggin 阴离子所带的电荷以及所含的杂原子种类无关。因此, 用 $[\text{Co}^{\text{II}}$

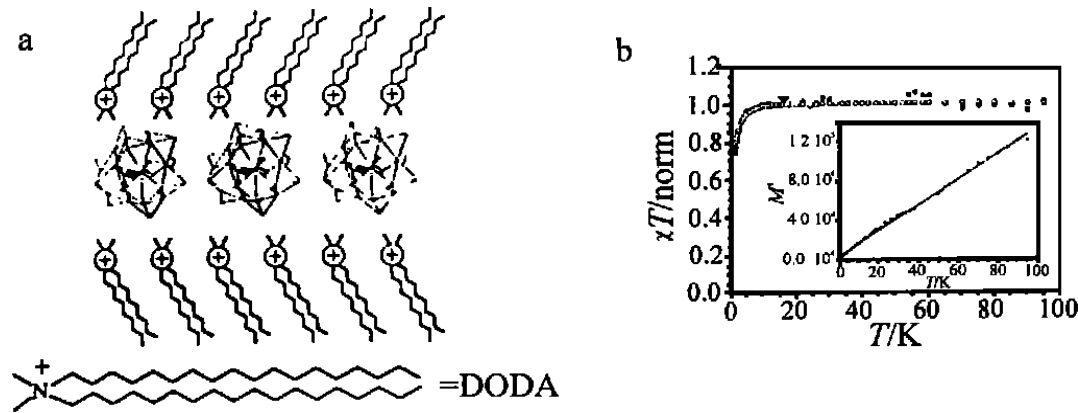


图 10 Keggin 阴离子和 DODA 形成的 LB 膜

Fig. 10 Langmuir Blodgett films of Keggin anions and DODA

a: idealized structure of the LB films b: magnetic properties of the LB film of the anion $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ and DODA

$W_{12}O_{40}]^{6-}$ 阴离子和 DODA 就制得了具有磁性的 LB 膜。如图 10b 所示, 这个 LB 膜的磁性质在 10K 以上符合居里定律, 反映出 Co^{II} 离子独立地处于四面体配位的环境中。上述实验结果表明, 嵌入 LB 膜中的多金属氧酸盐阴离子的磁性位置对其周围的 DODA 所带的正电荷并不敏感。上述制备方法可以扩展到选用不同电荷和不同种类的多金属氧酸盐阴离子, 将会产生一类新型的自组装层状功能材料。同时, 适当的选择和匹配多金属氧酸盐阴离子和类脂体分子, 将会赋予这类 LB 膜以新奇的光、电、磁和电化学特性。

近年来, 利用多金属氧酸盐作为构筑块制备有机-无机复合材料的新领域已经倍受关注^[46, 47]。例如, 将多金属氧酸盐嵌入到导电聚合物(聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩等)中, 制得具有电催化作用的电极材料。此外, 掺入多金属氧酸盐的有机导电聚合物作为一种新型的杂化功能材料, 能被用作嵌入电极和产生协同的光、电、磁和电化学特性^[48, 49]。已经制得了掺杂 $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 阴离子的聚吡咯和聚苯胺, 化学式为 $(C_4H_3N)_9(PMo_{12}O_{40})$ 和 $(C_6H_5N)_9(PMo_{12}O_{40})$, 它们被用作电化学薄膜和阳离子嵌入电极材料。Caruso 等人将合成出的多金属氧酸盐 $(NH_4)_{21}[H_3Mo_{57}V_6(NO)_6O_{183}(H_2O)_{18}]\{Mo_{57}\}$ 掺入到聚盐酸丙烯胺(PAH)中, 得到了厚度仅为 10~25nm 的超薄膜^[50]。X 射线反射测量(XR)结果证实了膜的均匀增长, 随着对 $\{Mo_{57}\}$ 吸收的增加膜厚度也增加。通过改变在 $\{Mo_{57}\}$ 层之间的聚电解质层间距, 可方便地控制 $\{Mo_{57}\}$ 在膜中的密度。通过调变 Mo_{57} 吸收循环的次数, 总的膜厚度可以得到控制。

Taguchi 等人利用阳离子表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵作为模板剂, 先在室温下同含有一定摩尔比的 Na_2WO_4 和磷酸的水溶液反应, 然后这个混合物在水热釜中 130℃ 条件下反应 6 小时, 得到了一种白色固体产物(WP), 化学组成为 $[CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3]_6NaPW_{11}O_{39} \cdot 5.7H_2O$ ^[51]。红外光谱测定结果也证实了 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ 阴离子的存在。通过 X 射线粉末衍射实验和电镜观察结果, 表明这个白色固体产物是一种以多金属氧酸盐阴离子 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ 为构筑块的、具有均匀六角形纳米孔分布的介孔材料。它的 TEM 照片和推测的结构模型如图 11 所示。

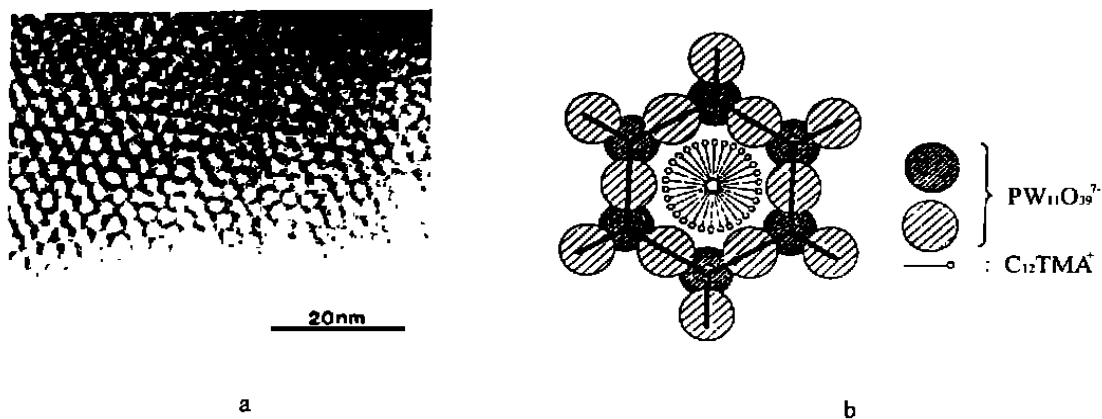


图 11 WP 介孔材料的透射电镜(TEM)照片和所推测的结构模型
Fig. 11 TEM image and the proposed model for WP mesoporous material
a: TEM image b: the proposed model

5 结束语

以多金属氧酸盐作为无机构筑块合成功能性分子材料目前已经迈出了可喜的一步, 并且

预示了更加广阔、深远的发展前景。将多金属氧酸盐阴离子与适当的有机组分结合,已经证明是制备具有多种功能特性分子基材料的成功的方法。尽管这种研究仍处于初级阶段,但设计和合成这种无机-有机组分相结合的分子基材料无疑已成为合成化学研究的前沿。选择适当的多金属氧酸盐和有机组分,通过自组装来构造这类无机-有机异质材料,研究它们之间的协同效应和相互作用的本质,将会产生一类新型的功能性(光、电、磁、超导、催化等性质)分子基材料。

参 考 文 献

- [1] Alivisatos A. P., Barbara P. F. et al *Adv. Mater.*, **1998**, **10**, 1297.
- [2] HU C. W., WANG E. B. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 121.
- [3] PENG J., ZHOU Y. S., WANG E. B. *J. Mol. Struct.*, **1998**, **444**, 213.
- [4] ZHOU Y. S., WANG E. B. et al *Polyhedron*, **1999**, **18**, 1419.
- [5] HUANG Rir Dan(黄如丹), QIAO Zheng Ping(乔正萍), WANG Err Bo(王恩波) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. Res. in Chinese Uni.)*, **1990**, **20**, 353.
- [6] PENG Jun(彭 军), LIU Jie(刘 杰), WANG Err Bo(王恩波) *Jiegou Huaxue (Chinese J. Struc. Chem.)*, **1999**, **18**, 239.
- [7] BI L. H., HUANG R. D., PENG J., WANG E. B., XU L., HU C. W. *Inorg. Chem.*, *in press*.
- [8] HUANG Rir Dan(黄茹丹), BI Li Hua(毕丽华), WANG Err Bo(王恩波) et al *Kexue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, **1999**, **44**, 1821.
- [9] WANG Err Bo(王恩波), XU Lin(许 林) et al *Zhongguo Kexue B (Science in China, B Seri.)*, **1991**, (11), 1121.
- [10] LIU Jie(刘 杰), WANG Err Bo(王恩波) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. Res. in Chinese Uni.)*, **1998**, **19**, 1200.
- [11] Coronado E., Gomez Garcia C. J. *Chem. Rev.*, **1998**, **98**, 273.
- [12] Holscher M., Englert U., Zibrowius B., Holderich W. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, **33**, 2491.
- [13] Muller A., Koop M. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 1715.
- [14] Muller A., Krickemeyer E., Bogge H. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, **36**, 484.
- [15] Gatteschi D., Pardi L., Barra A. L., Muller A. et al *Nature*, **1991**, **354**, 463.
- [16] Muller A., Krickemeyer E., Bogge H. et al *Chem. Eur. J.*, **1999**, **5**, 1496.
- [17] Muller A., Kogerler P., Kuhlmann, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, 1347.
- [18] CHEN Q., Hill C. L. *Inorg. Chem.* **1996**, **35**, 2403.
- [19] Hargman D., Zubieta C. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, **36**, 873.
- [20] Zhang Y., DeBord J. R. D. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, **35**, 989.
- [21] HE Q. L., WANG E. B., HU C. W., XU L. et al *J. Mol. Struct.*, **199**, **484**, 139.
- [22] Soghomonian V., CHEN Q. et al *Science*, **1993**, **259**, 1596.
- [23] HE Q., WANG E. B. *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, **2**, 399.
- [24] HE Q., WANG E. B. et al *J. Mol. Struct.*, **1999**, **508**, 217.
- [25] HE Q., WANG E. B. et al *Inorg. Chim. Acta*, *in press*.
- [26] XU L., SUN Y. Q., WANG E. B. et al *New J. Chem.*, **1999**, **23**, 1041.
- [27] XU L., SUN Y. Q., WANG E. B. et al *Solid State Chem.*, **1999**, **146**, 533.

- [28] XU L., SUN Y. Q., WANG E. B. et al *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, **1**, 382.
- [29] Khan M. I., Yohannes E. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, **23**.
- [30] Attanasio D., Bellitto C. et al *Synth. Met.*, **1997**, **36**, 484.
- [31] Triki S., Ouahab L. et al *Synth. Met.*, **1993**, **55~ 57**, 2028.
- [32] Peng J., Wang E. B. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3865.
- [33] Galar Mascaros J. R., Gimenez Saiz C. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, **34**, 1460.
- [34] Ouahab L., Bencharif M., Grandjean D. C. R. *Acad. Sci. Paris 307, Serie II*, **1988**, 749.
- [35] Ouahab L., Bencharif M. et al *Chem. Mater.*, **1992**, **4**, 666.
- [36] Mhanni A., Ouahab L. et al *Synth. Met.*, **1991**, **41~ 43**, 1703.
- [37] Davidson A., Boubekeur K. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1373.
- [38] Triki S., Ouahab L. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1068.
- [39] Triki S., Ouahab L. et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 1217.
- [40] Gomez C. J., Coronado E. et al *Synth. Meter.*, **1993**, **55~ 57**, 1787.
- [41] Barra A. L., Gatteschi D. et al *Inorg. Chem.*, **1992**, **31**, 5132.
- [42] Muller A., Shah S. Q. N., Bogge H. et al *Nature*, **1999**, **397**, 48.
- [43] Gomez Garcia C. J., Borrás Almenar J. J. et al *Synth. Met.*, **1993**, **56**, 2023.
- [44] Clemente leon M., Agricole B. et al *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **1997**, **36**, 1114.
- [45] Clemente leon M., Agricole B. et al *Langmuir*, **1997**, **13**, 2340.
- [46] Stein A., Fendrof M., Jarvie T. P. et al *Chem. Mater.*, **1995**, **7**, 304.
- [47] Janauer G. G., Doble A., Guo J. et al *Chem. Mater.*, **1996**, **8**, 2096.
- [48] Gomez Romero P., Lira Cantu M. *Adv. Mater.*, **1997**, **9**, 144.
- [49] Gomez Romero P., Casarr Pastor N. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**, 12448.
- [50] Caruso F., Kurth D. G. et al *Langmuir*, **1998**, **14**, 3462.
- [51] Taguchi A., Abe T. et al *Adv. Mater.*, **1998**, **10**, 667.

Assembly Syntheses of New Functional Molecule Based Materials Using Polyoxometalates as Building Blocks

XU Lin WANG En Bo HU Chang Wen

(College of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

This article is to present and outline new advance on syntheses of new functional molecule based materials using polyoxometalates as building blocks. The application perspective of this type compound in catalysis, electrical and magnetic properties, and LB films are reviewed.

Keywords: polyoxometalate assembly synthesis functional material