

福建物构所氧合簇第二取代反应研究获进展

文章来源：福建物质结构研究所

发布时间：2014-05-20

【字号： 小 中 大 】

与缺位钨-氧簇比较，缺位钒-氧簇非常不稳定，难于分离。因此，没有稳定的缺位钒-氧簇可用于反应的前驱体，其取代反应一般是通过现场取代来实现的。在钒-氧簇中，Keggin型的 $V_{18}O_{42}$ 簇单元是最常见的构型，其簇笼上分布着18个钒酰基团($V=O$)。研究表明：在 $V_{18}O_{42}$ 簇形成过程中，一些基团可取代钒-氧簇笼上的 $V=O$ 基团，如 $As^{III}O_2$ 基团取代 $V=O$ 基团获得了通式为 $As_{2n}V_{18-n}O_{42}$ ($n = 2, 3, 4, \dots$)的第一取代反应产物。之后，与其同族的 $Sb^{III}O_2$ 基团也可以取代 $V=O$ 基团，生成相应的 $Sb_{2n}V_{18-n}O_{42}$ 取代产物。同样， Si_2O_3/Ge_2O_3 基团也能取代簇笼上的 $V=O$ 基团，获得通式为 $Ge_{2n}V_{18-n}O_{42+2n}$ ($n = 2, 3, 4, \dots$)的第一取代钒-氧簇。不同属性取代原子的引入，丰富了金属-氧簇的研究内容和取代类型，而且为钒-氧簇引入了新的功能，同时还可对钒氧簇结构及性能进行调控。

在国家杰出青年科学基金、国家基金委重大研究计划重点项目、科技部“973”计划和中科院“百人计划”项目的资助下，中国科学院福建物质结构研究所杨国昱课题组在氧合簇第二取代反应研究中取得重要进展，首次获得基于四镉取代的 $Cd_4Ge_8V_{10}O_{46}$ 簇单元和 GeO_4 四面体桥连基团构建的三维氧合簇骨架，四镉取代的锆钒氧簇单元是主族金属和后过渡金属经第一和第二取代后生成的。在文献报道的钒氧簇和取代的钒氧簇中，钒原子间一般表现为反铁磁性相互作用，而四镉取代的锆钒氧簇却表现出亚铁磁相互作用，这不仅是迄今为止获得的具有最大金属取代数目的锆钒氧簇，而且是首次通过无机 GeO_4 基团桥连三种不同属性金属氧簇构建的拓展结构。值得注意的是：该类型的第二取代反应产物符合通式 $M_mGe_{2n}V_{18-n-m}O_{42+2n-m}$ ($n = 2, 3, 4, \dots; m = 2, 4, \dots$)，同时结构中还存在着一个结构新颖的低价四核钒氧簇，该结果已发表在*J. Am. Chem. Soc.* (2014, 136, 5065)杂志上。该四镉取代锆钒氧簇的成功合成，不仅在钒-氧簇笼上开发出一类新颖的第二取代反应，而且为钒-氧簇因引入不同属性的金属并实现其功能化奠定了基础。因此，该类第二取代反应在新型复合型取代簇合物的合成及功能化研究具有重要指导意义。

此前，杨国昱课题组不仅将Zn, Ni, Cd等多种后过渡金属(M)引入到 $As_{2n}V_{18-n}O_{42}$ 簇笼中并进一步取代簇笼上的部分 $V=O$ 基团而构筑了一类通式为 $M_mAs_{2n}V_{18-n-m}O_{42-m}$ ($n = 2, 3, 4, \dots; m = 1, 2, \dots$)的新颖第二取代产物(*Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 2004; *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 8005; *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 2426; *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 9503)，而且将第二取代反应拓展到 $Ge_{2n}V_{18-n}O_{42+2n}$ 体系，成功合成出双镉取代的锆钒氧簇(*Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 13253)。

