

巨轮型纳米多孔钼氧基多金属氧酸盐化合物表面活性部位的检测

周云山, 赵洪量, 李豫豪, 张立娟*

化工资源有效利用国家重点实验室, 北京化工大学理学院, 北京 100029

* 联系人, E-mail: ljzhang@mail.buct.edu.cn

2010-10-22 收稿, 2010-11-23 接受

国家自然科学基金(20541001, 20771012)、北京市自然科学基金(2083030)和归国学者科研基金资助项目

摘要 利用谷氨酸盐为探针分子, 通过单晶 X 射线结构解析、IR、元素分析、 $^1\text{H NMR}$ 和 TG 等综合分析手段, 成功检测到可以看做 MoO_3 类似物的巨轮型纳米多孔钼氧基多金属氧酸盐表面在特定条件下的反应活性点, 与此同时实现了用多官能团有机分子对巨轮型金属氧簇内表面的功能型修饰. Z-扫描实验表明, 所得到的这种有机-无机杂化化合物在能量为 $15 \mu\text{J}$ 的 532 nm 波长、 18 ps 激光脉冲作用下, 具有显著的非线性光学反饱和吸收和自聚焦响应.

关键词

三氧化钼
表面活性点检测
表面功能化
有机无机杂化化合物
非线性光学效应

过渡金属氧化物在包括选择性氧化过程^[1-4]等在内的工业催化领域, 具有极其重要的应用, 到目前为止, 对异相催化剂的表面与底物间相互作用机制的探索仍然是一个挑战性的课题^[5-8]. 尤其值得关注的是, 三氧化钼可以作为一个具有多功能性的催化剂或助催化剂广泛应用于异丁醛乙二醇缩醛反应、丙烯直接气相环氧化制环氧丙烷反应、甲烷直接芳烃化反应以及缩酮反应等异相催化反应体系中^[1,9,10]. 由于直接检测和监测反应时发生在 MoO_3 固体表面的变化非常困难, 大大限制了人们对其反应机理的研究^[2,3,11,12]. 解决这个问题一个策略就是首先找到一种与 MoO_3 固体表面具有相似性的物质作为模型, 在其表面进行模拟研究. 我们找到一类可以简记为 $\{\text{Mo}_{154}\}$ 的物质, 该类物质的阴离子部分含有 154 个钼原子, 其外形呈巨型车轮状, 表面具有 14 个纳米级小孔, 内径约 2.0 nm , 外径约 3.4 nm , 化学计量式为 $\{(\text{MoO}_3)_{154}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}\}$, 结构可以被看作是部分 Mo 原子带有配位 H_2O 分子、部分 Mo 原子被还原、部分 O 原子被质子化的具有确定结构的 MoO_3 表面结

构^[13,14]. 如果通过合适的方法和手段, 研究这类巨轮形纳米级多孔多金属氧酸盐丰富的表面化学, 检测出这些表面在不同反应条件下与不同的亲核体或亲电体反应的活性反应部位或活性点, 就有可能为在分子水平上研究钼氧化物催化剂体系的催化反应机理提供全新信息, 同时, 利用功能性的亲核体或亲电体还可以对这类多金属氧酸盐的表面结构进行修饰^[13-18].

本文报道利用谷氨酸盐为探针分子, 通过多种分析手段, 检测 MoO_3 类似物的巨轮型纳米多孔钼氧基多金属氧酸盐表面在特定条件下的反应活性点, 并利用 Z-扫描方法研究所得到的新有机-无机杂化化合物在 532 nm 波长皮秒激光脉冲作用下的非线性光学响应.

1 实验

(i) 试剂与仪器. 所用的试剂均为分析纯, 使用前未进一步纯化. 所用仪器为: Elementar Vario EL 型元素分析仪用于 C, H, N 的元素分析; ICPS-7500 型

英文引用格式: Zhou Y S, Zhao H L, Li Y H, et al. Detecting active sites on the surface of nano porous giant wheel-shaped Mo-O based polyoxometalate (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2011, 56: 645-651. doi: 1360/972010-1968

电感耦合等离子体发射分光光度计用于 Gd, Na, Mo 的元素分析; Bruker Nicolet-210-FT 红外光谱仪(KBr 压片); 岛津 UV-2550 型紫外可见分光光度计; 岛津 UV-3101PC 型紫外可见分光光度计用于漫反射光谱的测量; Netzsch STA 449 型差热-热重分析仪用于确定化合物的结晶水和配位水数; 辰华 CHI660B 电化学工作站用于电化学行为的研究, 测量体系为三电极体系, 即玻碳电极为工作电极, Ag/AgCl(内含饱和 KCl)为参比电极, 铂丝为对电极, 每次实验前玻碳电极进行预处理与活化, 电解液进行除氧处理; 非线性光学性质使用立陶宛 EKSPILA 公司 303 Q 型皮秒级 Nd:YAG 激光器测试, 所用探测器为美国相干公司生产的 EPM2000 型双通道激光能量计, 实验数据采集使用计算机自动记录.

(ii) 化合物的合成. 化合物 $\text{Na}_2\text{Gd}_4[\text{Mo}^{\text{VI}}_{126}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{42}(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-)_{14}] \cdot x(\text{H}_2\text{O})(x \approx 300)$ (**1**)通过以下方法制备: $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.501 g, 4.05 mmol) 溶于 15 mL 水, 在搅拌条件下, 加入到 15 mL $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.656 g, 2.71 mmol) 的水溶液中, 混合后有白色沉淀生成, 搅拌 30 min, 将白色沉淀抽滤并用少量水冲洗; 在 50 mL 锥形瓶中, 将 L-谷氨酸钠(0.176 g, 0.94 mmol) 溶解于(10 mL 水+9 mL 1 mol/L 盐酸)溶液中, 并依次加入上述白色沉淀, 1.0 mL 0.1mol/L 盐酸胍, 于 70°C 的水浴中加热, 溶液变浅蓝并逐渐加深, 白色沉淀逐渐溶解. 水浴 70°C 加热时间 3 h. 最终得到蓝色澄清溶液, 溶液冷至室温过滤, 3 天后得到蓝色方晶体, 产量 0.198 g, 产率 36.2%(以钼计算). 元素分析结果为 C, 2.1%; H, 2.5%; N, 0.4%; Na, 0.2%; Gd, 2.4%; Mo, 46.9%. 理论值($\text{C}_{70}\text{H}_{824}\text{Mo}_{154}\text{N}_{14}\text{Gd}_4\text{Na}_2\text{O}_{860}$): C, 2.71%; H, 2.67%; N, 0.63%; Na, 0.15%; Gd, 2.02%; Mo, 47.54%.

(iii) X 射线单晶结构衍射. 在 113(2) K 下, 挑选化合物 **1** 的单晶体(0.32 mm×0.26 mm×0.14 mm)在 Rigaku IP 射线衍射仪上, 用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.7107\text{\AA}$)为辐射源, 以 $\phi/2\theta$ 方式收集衍射数据. 扫描范围: $1.53^\circ \leq \theta \leq 26.34^\circ$, $-53 \leq h \leq 40$, $-48 \leq k \leq 40$, $-34 \leq l \leq 27$, 共收集 866411 个衍射点, 其中可观察的独立衍射点 189874 个($R(\text{int})=0.1647$). 该晶体属四方晶系, $P2_12_12$ 空间群, 晶胞参数: $a = 43.362(9)\text{\AA}$, $b = 47.140(9)\text{\AA}$, $c = 47.477(10)\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.0(0)^\circ$, $F(000) = 59872$, 所有数据经 L_p 因子校正, 晶体结构用直接法解出. 几何参数 4688 个, 由全矩阵最小二乘法优化. 美中不足的是, 尽管进行了多次努力, 所得到的单晶体衍射强

度的质量不令人满意, 导致各向异性修正时一些 Mo, O 和 C 原子出现非正定情形, 对于这些原子值进行了各项同性修正. 最终偏移因子 $R_1 = 0.221$, $wR_2 = 0.469$, $\text{GOOF} = 0.981$, 所有计算均使用 SHELXL-97 结构解析程序^[19]进行. 剑桥数据中心晶体 cif 数据 CCDC 号为 794967.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构表述

$\text{Na}_2\text{Gd}_4[\text{Mo}^{\text{VI}}_{126}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{42}(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-)_{14}] \cdot ca.300\text{H}_2\text{O}$, **1** $\equiv \text{Na}_2\text{Gd}_4\mathbf{1a} \cdot ca.300\text{H}_2\text{O}$. $\text{Na}_{15}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{126}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]_{0.5}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{124}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{457}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{68}]_{0.5} \cdot ca.400\text{H}_2\text{O}$, **2** $\equiv \text{Na}_{15}\mathbf{2a}_{0.5}\mathbf{2b}_{0.5} \cdot ca.400\text{H}_2\text{O}$ (**2a** $\equiv [\text{Mo}^{\text{VI}}_{126}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$, **2b** $\equiv [\text{Mo}^{\text{VI}}_{124}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{457}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{68}]^{16-}$).

化合物 **2** 的阴离子 **2a** 可以看作是化合物 **1** 的阴离子 **1a** 的母体. 阴离子 **2a** 的化学式为 $[\text{Mo}^{\text{VI}}_{126}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-} \equiv [(\text{MoO}_3)_{154}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-} \equiv [\{\text{Mo}_8^{\text{VI/V}}\text{O}_{26}(\mu_3\text{O})_2\text{H}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Mo}^{\text{VI/V}}\}\{\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_2\}]_{14}^{14-} \equiv [\{\text{Mo}_8\text{Mo}_1\}\{\text{Mo}_2\}]_{14}^{14-}$. 在 **2a** 中 14 个不完整的双金刚烷型的 $\{\text{Mo}_5\text{O}_6\}$ 单元形成一个环形赤道, 14 个 $\{\text{Mo}_8\}$ 基本构筑单元分布在该离子赤道面的上下方, 这些 $\{\text{Mo}_8\}$ 基本构筑单元彼此依靠 O 原子和 14 个 $\{\text{Mo}_1\}$ 单元以及在环形赤道面上下方分布着的 14 个 $\{\text{Mo}_2\}$ 单元相互联结. 在车轮表面分布着 14 个由 6 个 Mo 原子和 6 个 O 原子组成的直径约 0.6 nm 的 $\{\text{Mo}_6\text{O}_6\}$ 型纳米小孔, 其中 7 个孔在赤道上表面, 7 个在赤道下面. X 射线单晶衍射分析表明, 在阴离子 **1a** 和母体 **2a** 中基本单元 $\{\text{Mo}_8\}$, $\{\text{Mo}_1\}$ 都是一样的, 但是 $\{\text{Mo}_2\}$ 单元却不一样: 在 **2a** 的表面 14 个 $\{\text{Mo}_2\}$ 单元的每个 Mo 原子上都有一个配位水分子(共 $2 \times 14 = 28$ 个配位水分子), 而在 **1a** 中这 28 个配位水分子却被 14 个谷氨酸配体以双齿的方式取代. 由此便获知在现在的特定条件下纳米 Mo-O 基金属氧簇表面的活性点的精确位置(图 1).

尽管由于大量重金属原子的存在和谷氨酸长链的高度无序度以及不能令人满意的单晶体质量, 致使通过单晶 X 射线衍射方法不能够给出谷氨酸配体的整个结构(这种情形在巨型簇体系中是经常遇到的^[20,21]). 但是, 结合元素分析/红外光谱/紫外可见光谱和 ^1H 核磁谱图的结果分析, 完整的谷氨酸配体在巨轮阴离子表面的存在是不容置疑的.

2.2 红外光谱

在化合物 **1** 的红外谱图(图 2)中, 906, 969 cm^{-1} 处为钼氧双键的伸缩振动峰, 761, 631, 558 cm^{-1} 处吸收峰为 Mo-O-Mo 的骨架振动^[13-16], 1612 cm^{-1} 处中等强度吸收峰为结晶水及配位水的弯曲振动^[13], 1721 cm^{-1} 处为羰基伸缩振动峰和水的不对称振动峰^[21], 1493 cm^{-1} 为氨基酸 NH_3^+ 的振动峰^[13], 1414 cm^{-1} 处为氨基酸亚甲基振动峰^[22]. 红外数据分析结果和单晶结构解析及其他分析结果相符, 说明完整的谷氨酸配体存在于 $\{\text{Mo}_{154}\}$ 巨轮型杂化物中.

2.3 ^1H 核磁

根据单独的谷氨酸和谷氨酸盐的 ^1H 的核磁谱图可知^[23], 化合物 **1** 在氘代水溶液中的氢质子核磁(图 3)中, $\delta = 3.243$ 处峰为谷氨酸 γ 位碳上的氢的化学位移, $\delta = 2.352$ 处的宽峰为谷氨酸上 β 位碳上的氢的化学位移. 而 $\delta = 4.699$ 处应为谷氨酸 α 位碳上的氢, 与

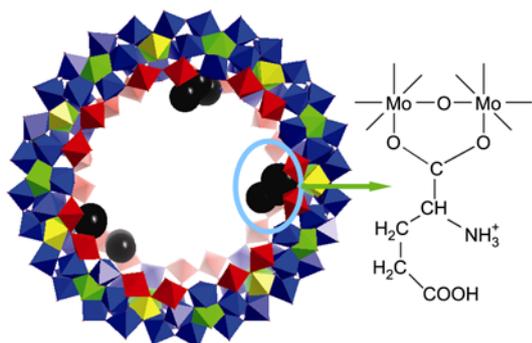


图 1 化合物 **1** 中巨轮型阴离子结构的示意图

$\{\text{Mo}_2\}$ 为红色; $\{\text{Mo}_8\}$ 蓝色; 中心原子为绿色; $\{\text{Mo}_1\}$ 为黄色; 谷氨酸配体的部分结构用黑色球表示. 右侧曲棍图是用粗体突出显示内表面中谷氨酸配体与 $\{\text{Mo}_2\}$ 单元的配位方式

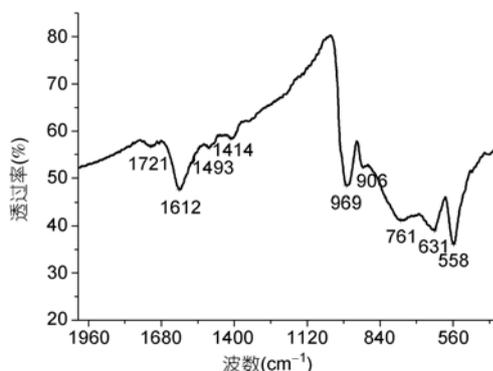


图 2 化合物 **1** 的红外谱图

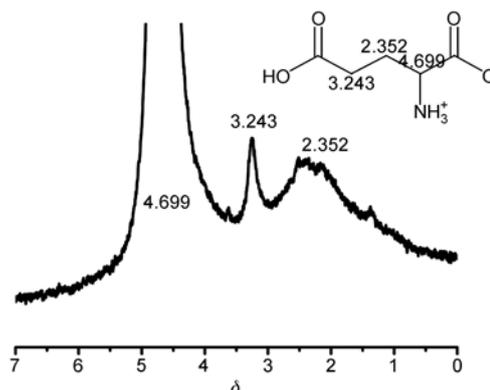


图 3 化合物 **1** 在 D_2O 中的 ^1H 核磁谱图

溶剂氘代水溶剂峰重叠. 可以证明, 在化合物 **1** 中, 谷氨酸分子的完整性没有发生变化. 值得提出的是, 由于 **1** 中存在具有 $4f^7$ 核外电子结构的 Gd 离子, 能扰乱场的均一性使得该核磁谱图的峰变宽, 在 **1** 中它强的顺磁性和相对低的 C 原子含量使得 ^{13}C 核磁谱图上不显示任何信号.

2.4 热重

图 4 是化合物 **1** 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在氮气保护下得到的 TG-DTA 曲线. 从 TG 分析曲线可以看出, 化合物失重过程大致分 3 步进行: (1) 从 $25\sim 390^\circ\text{C}$ 为失去水的的过程, 包括结晶水及配位水, 其中从 $25\sim 208.7^\circ\text{C}$ 为失去一部分结晶水的过程, 从 $208.7\sim 390.1^\circ\text{C}$ 为失去结晶水及配位水的过程, 化合物 **1** 失水过程对应的 DTA 在 67.8 和 256°C 附近有两个吸热峰, 总共失重为 19.8% , 与理论值 19.4% 相吻合. (2) $390.1\sim 457.7^\circ\text{C}$ 为失去有机分子谷氨酸的过程, 对应的 DTA 曲线在 400.7°C 有一个放热峰, 失重过程中温度变化范围很小 (67.6°C), 而 TG 曲线有一个急剧变化的趋势, 表明有机组分失去是一个强烈快速的氧化还原过程. 前两步总失重为 26.9% , 与理论值 26.5% 相一致, 这个结果更进一步证实了化合物 **1** 中谷氨酸配体结构的完整性. (3) 从 457.7°C 开始对应于轮型化合物骨架分解过程, 从 TG 看出此过程是一个缓慢过程^[24,25].

2.5 紫外可见光谱

图 5 为化合物 **1** 与母体化合物 $\{\text{Mo}_{154}\}$ 在固态和在乙醇与水 1:1 溶液中的紫外可见光谱图. 由图 5 可知, 化合物 **1** 与母体 **2** 的紫外可见光谱基本相似. 在固体

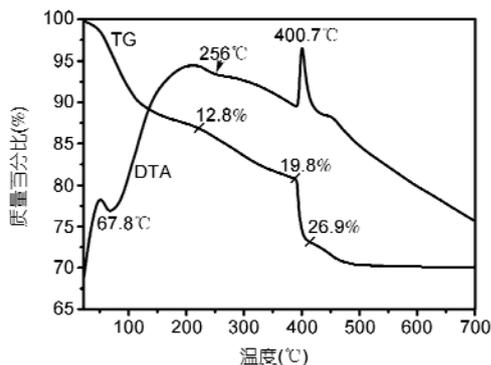


图4 化合物1的热重曲线图

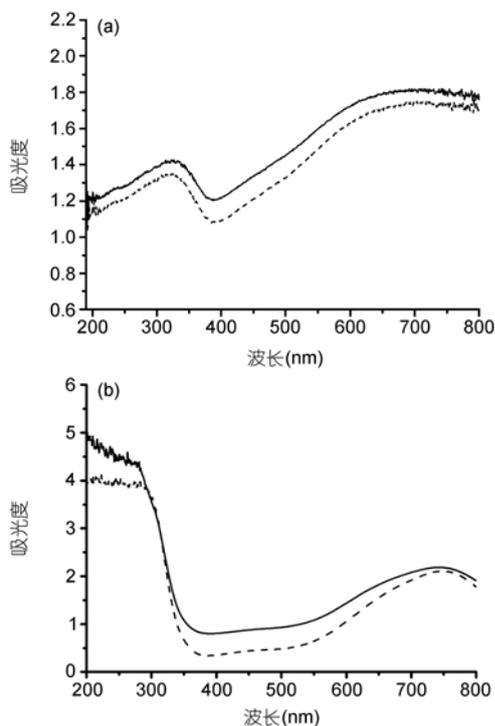


图5 化合物1(实线)和母体化合物2(虚线)在固体(a)和乙醇-水(1:1)水溶液中(b)的紫外-可见光谱

紫外可见光谱波长 600~800 nm 范围存在最大吸收 $\lambda_{\max} \approx 700$ nm, 而在溶液中紫外可见光谱的最大吸收 $\lambda_{\max} = 750$ nm. 这与所有钼蓝化合物的紫外吸收特征峰一样^[13-16], 可归结于 $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$ 的混合价态的电荷转移, 表明化合物仍保持母体化合物的轮式结构, 这与单晶结构解析、红外分析等实验数据是一致的.

2.6 电化学行为

为了弄清内表面的功能化修饰是否会影响其氧

化还原性质, 将化合物 1 和母体化合物 2 溶解于水后立即进行循环伏安扫描, 得到图 6. 两个化合物的循环伏安曲线都包括一对明显的氧化还原峰 $E(\text{I}) = -0.58$ V, $E(\text{I}') = -0.223$ V; $E(\text{II}) = -0.60$ V, $E(\text{II}') = -0.299$ V, 峰位差分别为 $\Delta E_p(\text{I-I}') = 357$ mV 和 $\Delta E_p(\text{II-II}') = 300$ mV, 峰电流比分别为 $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}(\text{I-I}') = 6.02$ 和 $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}(\text{II-II}') = 4.33$. 由此可知, 新的内表面的生成并不会明显改变其电化学氧化还原性质, 但是在化合物 1 的骨架上电子传递速率较在母体化合物 2 上的在一定程度上降低, 电极过程可逆性相对变弱^[26].

2.7 光学吸收性质

利用 UV-Vis-NIR 漫反射光谱测定样品的光学能隙(E_g)来判断样品的本征导电性能. 根据 UV-Vis-NIR 漫反射光谱数据可以计算入射光子能量(E)对应的 Kubelka-Munk(K-M)函数, 即 $F = (1 - R_\infty)^2 / (2R_\infty)$, 式中 R_∞ 为试样无限厚(透射为零)时的反射率. 将 K-M 函数 F 对 $E(\text{eV})$ 作图, 得到 $F-E$ 曲线, 以表征样品的光吸收特性^[27]. $F-E$ 曲线中出现一个吸收突跃, 沿此突跃边的线性部分外推至 E 轴, 交点能量即为样品的能隙(E_g)的近似值, 称作光学能隙. 由图 7 得到产物晶体的光学能隙为 1.13 eV, 表明该晶体属于半导体 ($0.5 \text{ eV} < E_g < 2.5 \text{ eV}$). 其原因是在化合物 1 中, 金属离子受到有机配体谷氨酸的影响发生 d 轨道能级分裂, 从而使分子中存在 d-d 跃迁, 在吸收光谱上表现为突变性增加. 在 UV-Vis-NIR 光谱区, 化合物 1 产生很强的吸收, 吸收峰处于太阳能密度较大的光谱区 (0.6~4.2 eV), 是一种潜在的太阳能利用和光-电转换的纳米结构新材料.

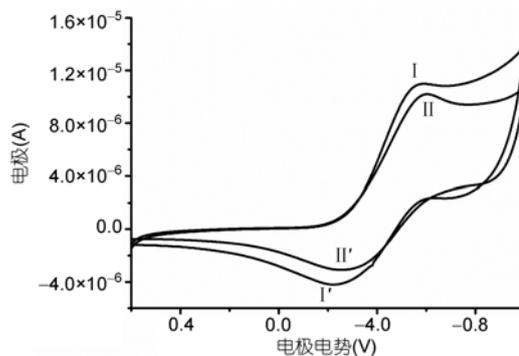


图6 化合物1(线I)与母体化合物2(线II)在水溶液中的循环伏安曲线图

溶液浓度均为 $5 \mu\text{mol/L}$, 扫描速度 10 mV/s

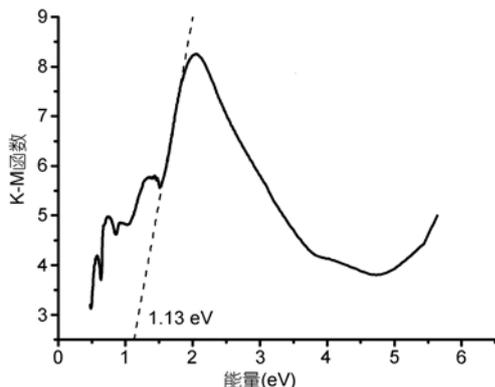


图 7 化合物 1 的 K-M 函数与波长(以电子伏特表示)的关系图

2.8 非线性光学性质

本文采用 Z 扫描方法测试了化合物 1 的非线性光学性质, 该方法能够同时提供待检测材料的非线性光学系数、非线性吸收和非线性折射的大小和符号^[28]. 本实验所需激光脉冲由一台 Nd:YAG 激光器经倍频后产生, 实验参数如下: 样品池厚度 $L = 1 \text{ mm}$, 入射波长 $\lambda = 532 \text{ nm}$, 激光能量 $E_0 = 15 \text{ }\mu\text{J}$, 透镜焦距 20 cm , 小孔的线性透过率 $S = 0.25$, 束腰半径 $\omega_0 = 30 \text{ }\mu\text{m}$, 脉冲宽度 $\tau = 18 \text{ ps}$, 光速 $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$.

图 8 为化合物 1 在 1:1 的乙醇/水的溶液中测得的 Z-扫描三阶非线性吸收的测量结果. 所得的闭孔实验数据(图 8(a))能通过式(1)和式(2)^[28]拟合得到理论的闭孔曲线. 通过式(3)^[28]计算得到化合物 1 的非线性系数 γ 为 $2.067 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$. 实验中改变不同的入射光强度 I_0 , 得到折射率变化值 Δn 与入射光强呈直线关系, 即 $\Delta n = \gamma I$, 这表明化合物的非线性响应确为三阶非线性效应. 通过式(4)^[29]计算得到波长为 532 nm 下, 与 γ 有关的三阶非线性极化率的实部 $\text{Re}\chi^{(3)}$ 为 $9.375 \times 10^{-14} \text{ (esu)}$, 图 8(a)中先峰后谷的实验结果表明, 化合物的非线性折射信号为正值(自聚焦效应).

$$T(Z) = 1 + \Delta T, \quad (1)$$

$$\Delta T = 4\Delta\phi x / \{ [1 + (z/z_0)^2] [9 + (z/z_0)^2] \}, \quad (2)$$

$$\gamma = \Delta\phi\lambda\alpha_0 / [2\pi I_0(1 - \exp(-\alpha_0 L))], \quad (3)$$

$$\text{Re}\chi^{(3)} \text{ (esu)} = n_0^2 c \gamma (\text{m}^2/\text{W}) / 120\pi^2. \quad (4)$$

开孔实验(图 8(b))Z 扫描曲线具有归一化透射率的峰谷, 表明化合物 1 具有非线性反饱和吸收的性质. 通过式(5)^[28]计算得到非线性吸收系数 $\beta = 1.817 \times 10^{-13} \text{ mW}^{-1}$, 通过式(6)^[29]计算得到三阶非线性极化率的虚

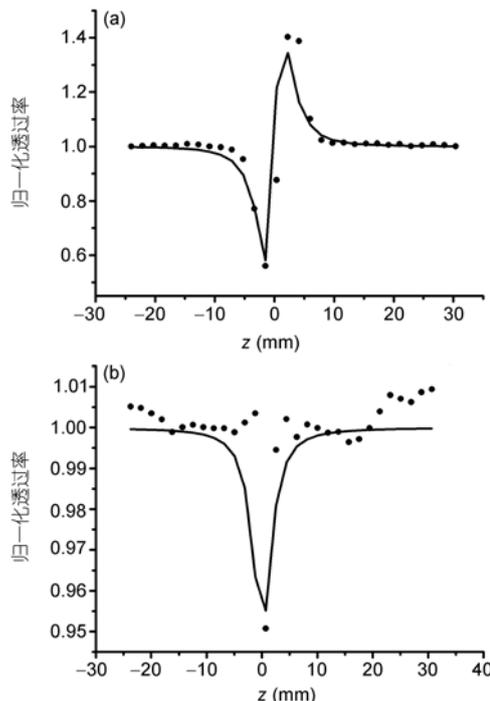


图 8 浓度 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 的化合物 1 在 1:1 的水/乙醇溶液中的归一化的 Z 扫描透过率图

(a) 闭孔曲线; (b) 开孔曲线. 黑色点为实验测定数据点, 实线为基于 Z 扫描理论的拟合曲线

部 $\text{Im}\chi^{(3)} = 3.489 \times 10^{-15} \text{ (esu)}$,

$$T(z, s = 1) = \sum_{m=0}^{+\infty} \{ [-\beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2 / z_0^2)]^m / (m+1)^{3/2} \}, \quad (5)$$

$$\text{Im}\chi^{(3)} \text{ (esu)} = c^2 n_0^2 \beta (\text{m/W}) / 240\pi^2 \omega. \quad (6)$$

同样的实验条件下, 母体化合物 2 的三阶非线性光学系数实部和虚部分别为 $\text{Re}\chi^{(3)} = 1.19 \times 10^{-13} \text{ (esu)}$, $\text{Im}\chi^{(3)} = -5.76 \times 10^{-15} \text{ (esu)}$. Z 扫描实验结果说明化合物 1 和母体化合物 2 都具有自聚焦效应, 它们具有相近的非线性光学参数, 表明非线性光学性质主要由钼蓝无机阴离子部分决定, 谷氨酸配体对阴离子表面的修饰几乎不影响观测到的非线性光学性质. 通过非线性光学理论和母体化合物的非线性光学参数可知^[30], 通过用各种基团对三氧化钼的表面功能化, 能增强其三阶非线性光学效应.

3 结论

本文利用谷氨酸盐为探针分子, 通过多种分析手段, 确认在此特定条件下, 巨轮型纳米多孔钼氧基多金属氧酸盐表面的反应活性点为巨轮形 Mo-O 簇

内表面能够与探针分子发生配位作用的{Mo₂}单元,这对MoO₃催化的相关反应机理的研究具有意义.与此同时,多官能团有机分子对巨轮型金属氧簇内表面的配位连接起到了表面功能性修饰的作用,表明各种功能导向的表面修饰作用都可以通过配位键合

来实现.另外Z-扫描实验表明,所得到的这种有机-无机杂化化合物在能量为15 μJ的532 nm波长、18 ps激光脉冲作用下,具有非线性光学反饱和吸收和自聚焦响应,而它的非线性光学性质主要源自无机阴离子部分.

致谢 感谢德国比勒菲尔德大学Hartmut Bögge博士在晶体结构解析方面的帮助.

参考文献

- Haber J, Lalik E. Catalytic properties of MoO₃ revisited. *Catal Today*, 1997, 33: 119–137
- Haber J. Molecular mechanism of heterogeneous oxidation-organic and solid state chemists' views. In: Delmon B, Yates J T, eds. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 1997
- Mesh G, Linsmeyer C, Gottschall R, et al. Molybdenum oxide based partial oxidation catalyst: 1. Thermally induced oxygen deficiency, elemental and structural heterogeneity and the relation to catalytic performance. *J Mol Catal A: Chem*, 2000, 162: 455–484
- Henrich V E, Cox P A. *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge: Cambridge University Press, 1994
- Campbell I M. *Catalysis of Surfaces*. London: Chapman and Hall, 1988
- Thomas J M, Thomas W T. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim: VCH, 1997
- Kung H H. *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 1989
- Thomas J M, Raja R. Catalytically active centers in porous oxides: Design and performance of highly selective new catalysts. *Chem Commun*, 2001, 8: 675–687
- Solsona B, Dejoz A, Garcia T, et al. Molybdenum-vanadium supported on mesoporous alumina catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catal Today*, 2006, 117: 228–233
- Rajashekharam V M, Golden S J. Catalyst and method for reducing nitrogen oxides in exhaust streams with hydrocarbons or alcohols. US Patent, WO2006093802-A2
- Gao X, Xin Q. Spectroscopic determination of oxidation and coordination states of Mo cations in the reduced Mo/Al₂O₃ catalyst. *J Catal*, 1994, 146: 306–309
- Topsøe H, Clausen B S, Topsøe N Y, et al. Progress in the design of hydrotreating catalysts based on fundamental molecular insight. *Stud Surf Sci Catal*, 1990, 53: 77–102
- Müller A, Roy S, Schmidtman M, et al. Urea as 'deus ex machina' in giant molybdenum blue type cluster synthesis: An unusual hybrid compound with perspectives for related nano, supramolecular and extended structures. *Chem Commun*, 2002, 18: 2000–2002
- Müller A, Das S K, Bögge H, et al. Assembling nanosized ring-shaped synthons to an anionic layer structure based on the synergetically induced functional complementarity of their surface-sites: Na₂₁[Mo^{VI}₁₂₆Mo^V₂₈O₄₆₂H₁₄(H₂O)₅₄(H₂PO₂)₇]·xH₂O(x~300). *Chem Commun*, 1999, 11: 1035–1036
- Müller A, Das S K, Fedin V P, et al. Rapid and simple isolation of the crystalline molybdenum-blue compounds with discrete and linked nanosized ring-shaped anions. Na₁₅[Mo^{VI}₁₂₆Mo^V₂₈O₄₆₂H₁₄(H₂O)₇₀]_{0.5}[Mo^{VI}₁₂₄Mo^V₂₈O₄₅₇H₁₄(H₂O)₆₈]_{0.5}·400H₂O and Na₂₂[Mo^{VI}₁₁₈Mo^V₂₈O₄₄₂H₁₄(H₂O)₅₈]·250H₂O. *Z Anorg Allg Chem*, 1999, 625: 1187–1192
- Müller A, Krickemeyer E, Bögge H, et al. Giant ring-shaped building blocks linked to form a layered cluster network with nanosized channels: [Mo₁₂₄^{VI}Mo₂₈^VO₄₂₉(μ₃-O)₂₈H₁₄(H₂O)_{66.5}]¹⁶⁻. *Chem Eur J*, 1999, 5: 1496–1502
- Müller A, Koop M, Bögge H, et al. Exchanged ligands on the surface of a giant cluster: [(MoO₃)₁₇₆(H₂O)₆₃(CH₃OH)₁₇H_n]⁽³²⁻ⁿ⁾⁻. *Chem Commun*, 1998, 15: 1501–1502
- Müller A, Shah Syed Q N, Bögge H, et al. Molecular growth from a Mo176 to a Mo248 cluster. *Nature*, 1999, 397: 48–50
- Sheldrick G M. *SHELXS-97 Program for X-ray Crystal Structure Solution*. Göttingen, Germany: University of Göttingen, 1997
- Müller A, Krickemeyer E, Bögge H, et al. Organizational forms of matter: An inorganic super fullerene and Keplerate based on molybdenum oxide. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 37: 3360–3363
- Ziv A, Grego A, Kopilevich S, et al. Flexible pores of a metal oxide-based capsule permit entry of comparatively larger organic guests. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6380–6382
- Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th ed. New York: Wiley, 1986

- 23 Nord L I, Vaag P, Duus J. Quantification of organic and amino acids in beer by ^1H NMR Spectroscopy. *Anal Chem*, 2004, 76: 4790–4798
- 24 Bielanski A, Lubanska A, Krickemeyer E, et al. Thermal properties of the molybdenum-oxide based $\{\text{Mo}_{154}\}$ giant wheel type cluster with methanol ligands bonded to its surface. *Bull Pol Acad Sci Chem*, 2001, 49: 245–254
- 25 Bielanski A, Malecka-Lubanska A, Micek-Ilnicka A, et al. Thermal properties of $(\text{NH}_4)_{32}[\text{Mo}_{138}\text{O}_{416}\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ approximately $250\text{H}_2\text{O}$: On the route to prove the complexity of a nanostructured landscape-especially with different type of H_2O ligands-embedded in an ‘ocean’ of water molecules. *Inorg Chim Acta*, 2002, 338: 7–12
- 26 Bard A J. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2000
- 27 Kotiim G. *Reflectance Spectroscopy*. New York: Springer-Verlag, 1969
- 28 Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J Quantum Electron*, 1990, 26: 760–769
- 29 Chappe P B, Staromlynska J, Hermann J A, et al. Single-Beam Z-Scan: Measurement techniques and analysis. *J Nonlinear Opt Phys Mater*, 1997, 6: 251–293
- 30 Maree M D, Nyokong T. Effect of oligomerization on the photochemical properties of silicon octaphenoxypthalocyanine. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2001, 142: 39–46

Detecting active sites on the surface of nano porous giant wheel-shaped Mo–O based polyoxometalate

ZHOU YunShan, ZHAO HongLiang, LI YuHao & ZHANG LiJuan

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Institute of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

In some cases, the active sites on the surface of molybdenum oxide based $\{\text{Mo}_{154}\}$ -type clusters, which can be treated as a soluble molybdenum oxide analogue, can be simply and directly monitored or detected. This can be achieved through the formation and characterization of a new compound: $\text{Na}_2\text{Gd}_4[\text{Mo}_{126}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{42}(\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-)_{14}] \cdot ca.300\text{H}_2\text{O}$. This compound contains nanosized ring-shaped clusters with coordinated glutamate ligands on the inner wall of the cavity. The multiphilic ligands containing multifunctional groups attach to the inner wall of the cluster via carboxylate groups. This demonstrates that for certain experimental parameters active sites/areas of the cluster surface can be directly monitored and detected. Also, novel surfaces within the cavity of a nano-structured ring-shaped cluster can be generated. This results in a new type of organic/inorganic hybrid, which exhibits a significant nonlinear optical self-focusing response and nonlinear reverse saturation absorption for a 532-nm laser pulse of power $E_0 = 15 \mu\text{J}$ with a duration of 18 ps.

molybdenum oxide, surface active sites detection, surface functionalization, structure elucidation, organic-inorganic hybrid composite, nonlinear optical effect

doi: 10.1360/972010-1968