

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2024.04.018

两种多钼酸盐原料的合成、表征及相互转化

王倩倩¹ 王海² 曹洁³

(1. 山西医科大学汾阳学院, 山西汾阳 032200; 2. 山西医科大学第二医院, 太原 030000;
3. 北京理工大学, 北京 100081)

摘要 为了对多酸化合物合成过程的反应机理研究提供更多的基础信息,同时扩充同多酸盐的结构指纹图谱。以合成多钼酸盐化合物的两种常见反应物 $TBA_2[Mo_6O_{19}]$ 与 $TBA_4[\alpha-Mo_8O_{26}]$ 为研究对象,以 Na_2MoO_4 为基础原料合成两种化合物,用红外光谱(IR)对其固体结构进行了表征,用电喷雾质谱法(Electrospray Ionization Mass Spectrometry, ESI-MS)对二者的溶液行为进行了研究。结果表明, $TBA_2[Mo_6O_{19}]$ 在溶液中的存在形式为裸多阴离子, $TBA_4[\alpha-Mo_8O_{26}]$ 在溶液中主要以降解后形成的低核钼簇的形式存在,其中 $\{Mo_4\}$ 含量最高。对两种化合物相互转化关系的研究表明, $TBA_4[\alpha-Mo_8O_{26}]$ 溶液加酸可成功转化为 $TBA_2[Mo_6O_{19}]$, 温度对该转化过程无明显影响。 $TBA_2[Mo_6O_{19}]$ 溶液加碱未能成功实现其转化为 $TBA_4[\alpha-Mo_8O_{26}]$ 的逆反应过程。对两种多钼酸盐的 ESI-MS、IR 表征,得到了两种化合物的结构指纹图谱。对两种多钼酸盐转化的研究为多酸化合物之间的相互转化补充了一条可行方案,为多酸化合物合成过程的反应机理研究提供了更丰富的基础信息。

关键词 多酸; $TBA_2[Mo_6O_{19}]$; $TBA_4[\alpha-Mo_8O_{26}]$; 电喷雾质谱法(ESI-MS)

中图分类号: O611.5 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2024)04-0506-07

Synthesis, Characterization and Transformation of Two Polymolybdates Raw Material

WANG Qianqian¹, WANG Hai², CAO Jie³

(1. Fenyang College of Shanxi Medical University, Fenyang, Shanxi 032200, China;
2. Second Hospital of Shanxi Medical University, Taiyuan, Shanxi 030000, China;
3. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract In order to provide more basic information for the study of the reaction mechanism in the synthesis process of polyacid compounds, and to expand the structural fingerprint of the same polyoxometalate salt. In this paper, two common reactants $TBA_2[Mo_6O_{19}]$ and $TBA_4[\alpha-Mo_8O_{26}]$ used for synthesis of multi molybdate compounds were synthesized, and Na_2MoO_4 was used as the basic raw material according to literature methods. Their solid structures were characterized by IR, and their solution behavior was studied using ESI-MS. The results indicate that the presence of $TBA_2[Mo_6O_{19}]$ in solution is different from that of bare polyanions, and $TBA_4[\alpha-Mo_8O_{26}]$ mainly exists in solution in the form of low nuclear molybdenum clusters formed after degradation, with $\{Mo_4\}$ having the highest content. The study on the mutual

收稿日期: 2023-06-14 修回日期: 2023-12-13

基金项目: 山西省科技厅青年科技研究基金(20210302124580); 山西医科大学汾阳学院引进人才启动基金项目(2022A09)

作者简介: 王倩倩, 女, 硕士研究生, 主要从事有机无机复合材料的合成、表征、应用研究。E-mail: 1033590038@qq.com

引用格式: 王倩倩, 王海, 曹洁. 两种多钼酸盐原料的合成、表征及相互转化[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(4): 506-512.
WANG Qianqian, WANG Hai, CAO Jie. Synthesis, Characterization and Transformation of Two Polymolybdates Raw Material[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(4): 506-512.

conversion relationship between two compounds shows that $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ solution can be successfully converted into $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ by adding acid, and the temperature has no significant effect on this conversion process. The reverse process of conversion to $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ was not successfully by adding alkali to $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ solution. The structure fingerprints of two polymolybdates were obtained by ESI-MS and IR characterization. The research on the conversion of two kinds of polymolybdates has supplemented a feasible scheme for the mutual conversion of polyacid compounds, and provided more abundant basic information for the research on the reaction mechanism of the synthesis process of polyoxometalate compounds.

Keywords polyoxometalate; $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$; $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$; ESI-MS

多金属氧酸盐(Polyoxometalates, POMs)也称多酸,是一类骨架结构中富含钼、钨、钒、铌、钽等过渡元素的金属氧簇化合物^[1-2]。它们在尺寸、核性、形状各个方面都表现出极大的多样性,广泛应用于催化、医药、磁性、光致变色、材料^[3-5]等各个领域。多金属氧酸盐按照组成不同分为同多金属氧酸盐和杂多金属氧酸盐。同多金属氧酸盐是多金属氧酸盐的一个重要分支,部分同多金属氧酸盐通过调节其单核金属氧酸盐的水溶液至特定 pH 值即可合成^[6-9]。

多钼酸盐及其衍生物由于其结构稳定、易于制备等特点,近年来引起多酸化学家们浓厚的研究兴趣。通过有机共价修饰,可构筑一系列多钼酸有机衍生物。其中,研究较为广泛的是 Lindqvist 型六钼酸有机亚胺衍生物^[10-13]及八钼酸有机衍生物^[14-16],这两类衍生物多以六钼酸盐和八钼酸盐为原料与有机物反应形成。前者结构中六钼酸簇和含亚胺基的有机分子共轭连接,从而实现二者间的电荷转移,产生协同效应,因而受到了人们的重视。DCC(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide)脱水法是一种典型的该类有机衍生物的合成方法。这种方法有两种反应体系:六钼酸盐与有机胺为原料;八钼酸盐与有机胺为原料,两种体系均以 DCC 为催化剂。目前的研究工作主要集中于合成化学和结构化学,对其反应机理及不同合成原料六钼酸盐与八钼酸盐之间的转化关系研究较少,比较经典的是 LV^[17] 等用 DFT 方法对该类衍生物合成反应机理做了研究,FILOITZ 等^[18] 研究中报道了八钼酸盐到六钼酸盐的转化条件。六钼酸盐中的多酸骨架 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 由 6 个 MoO_6 单元相互连接形成。中心氧原子(O_c)和 6 个处于八面体构型的钼原子连接,钼原子又彼此通过桥氧原子(O_b)相连,每个钼原子再配位上一个端氧原子(O_t),从而构筑形成一个超八面体结构,见图 1(a)。八钼酸盐中多酸骨架 $[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 包括 6 个八面体 MoO_6 单元构成的大环和双帽的 2 个四面体 MoO_4 单元, MoO_6 分别有

2 个 O_t , 2 个双配位 O_b , 2 个三配位 O_b , 而 MoO_4 分别有 1 个 O_t 和 3 个三配位 O_b , $[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 结构见图 1(b)。

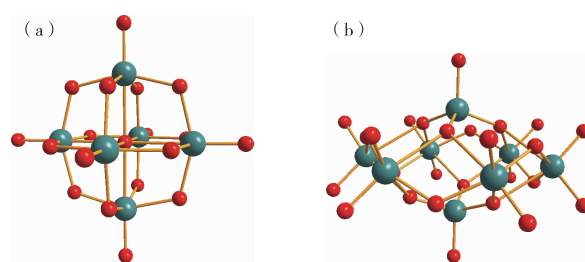


图 1 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 与 $[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 的结构示意图

Figure 1 Structural schematic diagram of $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ and $[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$.

多金属氧酸盐常见的分析手段有核磁共振技术、光谱法、电化学法、质谱(Mass spectrometry, MS)法等。红外吸收光谱法可根据未知物在红外吸收光谱中吸收峰的强度、位置和形状来确定该未知物分子中包含有哪些基团,从而推断该未知物结构,因而常用于金属化合物的结构表征^[19-20]。随着软电离技术的发明以及广泛应用,MS 法成为近年来多金属氧簇化学研究的重要手段之一^[21],MS 法专一、快速、灵敏并能直接给出化学计量比等特点,可直接提供多酸化合物的溶液结构及其溶液平衡信息,使得它常作为化学反应的监测器,实时监测反应过程^[22-24],捕捉反应中间体^[25-27],成为研究反应机理的重要手段。

本论文基于前人对多酸及其有机亚胺衍生物化学的方法学研究,按照文献方法^[28]制备了两种六钼酸盐多酸亚胺衍生物的合成原料 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 与 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$,对其进行电喷雾质谱(Electrospray ionization mass spectrometry, ESI-MS)及 IR 表征,分析其溶液中存在形式。并探究 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 与 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 相互转化的条件及过程。为同多钼酸盐之间的相互转化提供一个确定的路线,为六钼酸盐的芳香亚胺衍生物合成反应的机理研究奠定基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二水钼酸钠购自北京市通广精细化工公司,四丁基溴化铵、浓盐酸、乙醇、乙腈、乙醚、丙酮购自北京百灵威科技有限公司。以上化学品均为分析纯,均无需处理直接使用。

电喷雾质谱图(ESI-MS)由 Agilent 6520 Q-TOF LC/MS 质谱仪采集;傅里叶变换红外光谱(FTIR)由 Thermo IS5 傅里叶变换红外光谱仪采集。

1.2 实验方法

1.2.1 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 的制备^[28]

将 2.5 g (10.3 mmol) $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL 蒸馏水中,用 2.9 mL 的 HCl 溶液(6 mol/L)酸化,室温震动 1 min 所得无色透明溶液记为溶液 A_1 ,测得溶液 A_1 的 pH 值为 1.82。将 1.21 g (3.75 mmol) 的 TBABr 溶于 2 mL 水中,所得无色透明溶液记为溶液 B_1 。在不断搅拌下将溶液 B_1 加入到溶液 A_1 中,出现白色沉淀,原 A_1 溶液变为白色浆液。将此浆液在 80 °C 下加热 45 min,此过程中白色逐渐变为黄色,将所得黄色浆液抽滤并用 20 mL 水洗涤,得到滤渣为粗产物。将风干的粗产物溶于 80 mL 热丙酮(60 °C)中,冷却至 20 °C,24 h 后有黄色晶体析出,用 20 mL 乙醚洗两次,真空干燥 12 h。

1.2.2 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 的制备

将 2.5 g (10.3 mmol) $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 6 mL 蒸馏水中,用 2.58 mL 的 HCl 溶液(6 mol/L)酸化,室温震动 1 min 所得无色透明溶液记为溶液 A_2 ,测得溶液 A_2 的 pH 值为 2.23。将 1.67 g (5.2 mmol) 的 TBABr 溶于 5 mL 水中,所得无色透明溶液记为溶液 B_2 。在不断搅拌下将溶液 B_2 加入到溶液 A_2 中,出现白色沉淀,原 A_2 溶液变为白色浆液。继续搅拌 10 min,将所得浆液抽滤并依次用 20 mL 水、乙醇、丙酮、乙醚洗涤,得到滤渣为粗产物。将风干的粗产物溶于 18 mL 乙腈中,10 °C 放置 24 h 后有无色块状晶体析出,真空干燥 12 h,无色透明晶体逐渐变为白色。

1.2.3 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 转化为 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ ^[18]

1) 加酸转化:将 0.40 g $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 与 0.4 mL 蒸馏水溶于 20 mL 乙腈,静置 1 h,向所得

溶液中加入 0.05 mL 的 HCl 溶液(12 mol/L),溶液立刻变为浅黄色,将溶液的体积浓缩为 8 mL 后冷却至 0 °C,空气中干燥,得到 0.25 g 黄色针状晶体。2) 加热转化:将 0.40 g $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 与 0.4 mL 的去离子水溶于 20 mL 乙腈中,80 °C 水浴加热 1 h,溶液无明显变化。3) 加酸加热转化:将 0.40 g $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 与 0.4 mL 的去离子水溶于 20 mL 乙腈中,向所得溶液中加入 0.05 mL 的 HCl 溶液(12 mol/L)后溶液立刻变为浅黄色,80 °C 水浴加热 1 h,将溶液的体积浓缩为 8 mL 后冷却至 0 °C,空气中干燥,得到 0.24 g 黄色针状晶体。

1.2.4 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 向 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 的逆转化

将 0.25 g $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 与 0.4 mL 蒸馏水溶于 20 mL 乙腈,静置 1 h,溶液为浅黄色,向所得溶液中加入 0.05 mL NaOH 溶液(12 mol/L),浅黄色溶液无明显变化。

1.2.5 ESI-MS 谱图及 IR 谱图采集仪器条件

Agilent 6520 Q-TOF LC/MS 液质联用仪(负离子模式,双喷电喷雾离子源),毛细管电压 3 500 V,锥孔电压 65 V,八级杆射频电压 750 V,干燥气与雾化气为 N_2 ,雾化气压力 206.84 kPa,干燥气流速为 10 L/min,干燥气温度 300 °C,碎裂电压 80 V,扫描 m/z 范围为 100~3 000,进样量 0.2 mL,流动相为 $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}=80:20$ (流速 0.2 mL/min)。

FTIR 谱图用 KBr 压片法采集。

2 结果与讨论

2.1 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 的 ESI-MS、IR 表征

对 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 进行 ESI-MS 研究,得到其一级质谱如图 2(a) 所示。谱图中发现 m/z 值分别为 439.668 2、880.345 7、1121.622 9 的 MS 峰,经归属这些质谱峰对应的离子化学式为^[29](化学式旁边括号内为该离子标准 m/z 值) $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (439.669 5)、 $[\text{HMo}_6\text{O}_{19}]^-$ (880.346 2)、 $[(\text{TBA})\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^-$ (1121.623 8)。不难算出,所有离子测得的偏差都在 5 mg/L 以内,且实验所得各个阴离子簇同位素分布图与标准同位素分布图一致。因此, $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 在溶液中主要存在形式为裸多阴离子以及少量由 H^+/TBA^+ 与多阴离子通过非共价键作用结合形成的单电荷加合阴离子。

用溴化钾压片法对 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 进行 IR 研究^[25], 所得 IR 谱图见图 3(a), 在 $650\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 的扫描范围内, 各吸收峰为 $740, (\text{m}); 801, (\text{s}); 881, (\text{w}); 892, (\text{w, sh}); 957, (\text{s}); 988, (\text{w})$ [740 等数字为横坐标波数的数值, (m) 代表 Middle 中等强度的峰; (s) 代表 Strong, 为强峰; (w) 代表 Weak, 为弱峰; (sh) 代表 Sharp, 为尖峰, 下同。]。其中 Mo-O 伸缩振动位于 954 cm^{-1} 附近, Mo-O_b-Mo 的伸缩振动位于 801 cm^{-1} 附近。

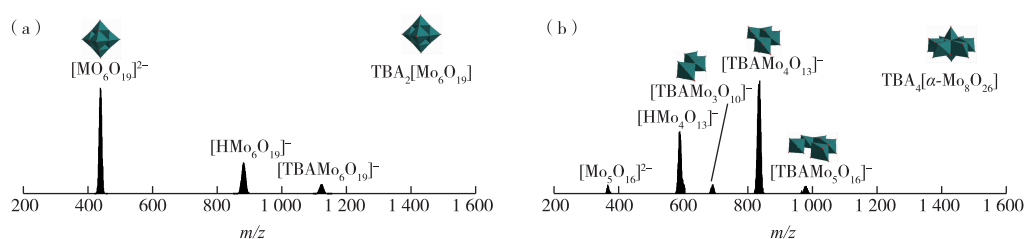


图 2 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 与 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 的 ESI-MS 图

Figure 2 ESI-MS spectra of $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ and $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$.

以上质谱峰的归属参照 ROSNES 等^[30]的研究中 $(\text{TMA})_2\text{Na}_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ 的 MS 谱图归属, 文献中该化合物的 MS 表征显示主要离子的质荷比为 614.16, 归属为 $[\text{NaMo}_4\text{O}_{13}]^-$; 质荷比为 665.7 的峰归为 $[\text{TMA Mo}_4\text{O}_{13}]^-$ 。需要强调的是, $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 在溶液中主要存在形式为四钼酸簇 (Mo_4), 而非其固体

2.2 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 的 ESI-MS、IR 表征

$\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 的 ESI-MS 谱见图 2(b), 谱图中出现 m/z 值分别为 592.564 3、833.842 4 的主峰, 经归属对应的离子化学式为 $[\text{HMo}_4\text{O}_{13}]^-$ (592.565 1)、 $[(\text{TBA})\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^-$ (833.842 6)。此外, 谱图中还出现 m/z 值分别为 367.724 2、689.951 5、977.731 8 的小峰, 归属为 $[\text{Mo}_5\text{O}_{16}]^{2-}$ (367.724 2)、 $[\text{TBAMo}_3\text{O}_{10}]^-$ (689.952 0)、 $[\text{TBAMo}_5\text{O}_{16}]^-$ (977.733 2)。

结构中八钼酸簇。这可能是由于高核钼酸簇在溶液中容易降解为低核钼酸簇且易于发生物种间相互转化。

$\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 的 IR 表征见图 3(b), 各吸收峰归属为 $655, (\text{s}); 720, (\text{m}); 733, (\text{m}); 806, (\text{s}); 854, (\text{m}); 883, (\text{w, sh}); 903, (\text{s}); 922, (\text{s}); 954, (\text{m})$ 。与 MICHELLE 等^[25]研究一致。

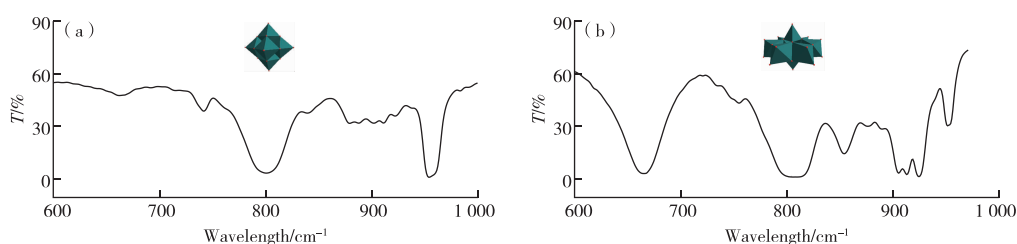


图 3 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 与 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 的 IR 图

Figure 3 IR spectra of $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ and $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$.

2.3 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 转化为 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$

将一定量的 HCl 溶液加入到 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 的乙腈溶液中, 溶液立刻变为黄色, 经浓缩结晶得到黄色针状晶体, 对该晶体进行 ESI-MS 表征, 结果如图 4(a) 所示, 图中出现两个质谱峰, 其 m/z 值为 439.670 8、1 121.628 2 分别对应图 1(a) 中 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (439.669 5)、 $[(\text{TBA})\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^-$ (1 121.623 8)。但该谱图中未出现以二水钼酸钠为原料合成 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 的 ESI-MS 谱图中 $[\text{HMo}_6\text{O}_{19}]^-$, 这可能与不同合成原料溶剂的选择有关。该结果表明加酸条件下成功实现了 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 到 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$

的转化。

将 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 的乙腈溶液 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热 1 h, 溶液无明显变化, 用 ESI-MS 对该溶液进行表征, 结果见图 4(b), 质谱峰分别归属为图 2(b) 中 $[\text{HMo}_4\text{O}_{13}]^-$ 、 $[\text{TBAMo}_3\text{O}_{10}]^-$ 、 $[(\text{TBA})\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^-$ 、 $[\text{TBAMo}_5\text{O}_{16}]^-$ 以及四钼酸裸多阴离子 $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ 。该结果说明 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 加热条件不会引起 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 转化为其他物质, 依然在溶液中主要以四钼酸簇 (Mo_4) 的形式存在。

在此基础上, 用 ESI-MS 研究了 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 加热加酸条件下 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 的溶液行为, 如图 4(c) 所

示,加热加酸条件下 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 成功转化为 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 。结果表明加热条件下 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 溶液热稳定性较高,不会转化为其他多钼酸盐,且加热条件对 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 向 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 的转化无明显影响。

2.4 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 向 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 的逆转化

将一定量的 NaOH 溶液加入 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 的乙腈溶液中,黄色溶液无明显变化,对该溶液进行

ESI-MS 表征,结果如图 4(d)所示,图中出现 3 个质谱峰,其 m/z 值为 439.670 8、880.345 3、1121.628 2 分别对应图 2(a)中 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (439.669 5)、 $[\text{HMo}_6\text{O}_{19}]^-$ (880.346 2)、 $[(\text{TBA})\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^-$ (1121.623 8)。与加 NaOH 溶液之前 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 的 ESI-MS 谱图与图 2(a)一致,该结果表明 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 在实验条件碱性环境中可稳定存在,加碱未能实现 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 到 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 的逆转化。

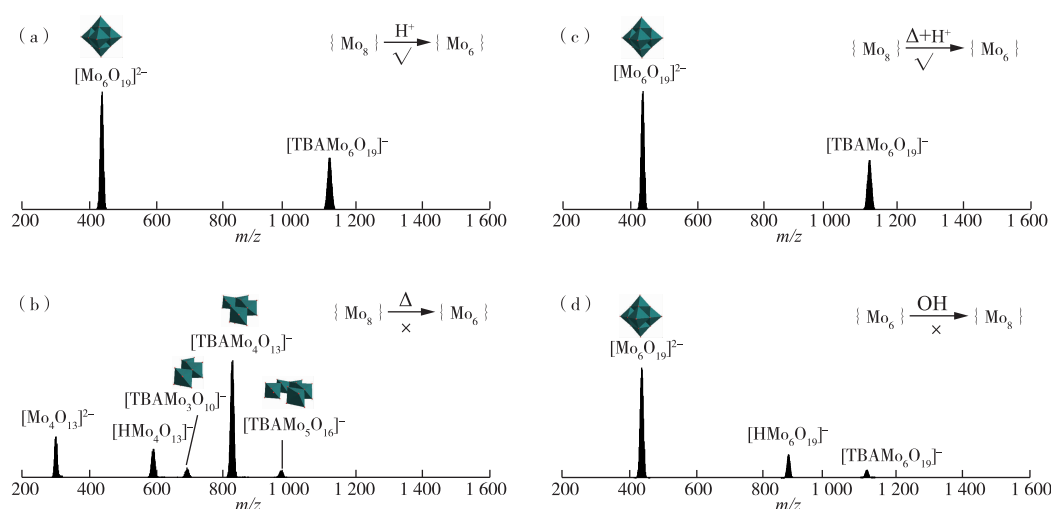


图 4 不同反应条件下 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 与 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 相互转化的

ESI-MS 谱图 (a) $\{\text{Mo}_8\}$ 加酸; (b) $\{\text{Mo}_8\}$ 加热; (c) $\{\text{Mo}_8\}$ 加热加酸; (d) $\{\text{Mo}_6\}$ 加碱

Figure 4 ESI-MS spectra of the conversion between $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ and $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ under different reaction conditions: (a) Add HCl to $\{\text{Mo}_8\}$; (b) Heat $\{\text{Mo}_8\}$; (c) Heat and add HCl to $\{\text{Mo}_8\}$; (d) Add NaOH to $\{\text{Mo}_6\}$.

3 结论

同多钼氧簇是多金属氧簇的一个重要分支,其中部分物质通过调节单钼酸盐反应溶液的酸碱度即可合成。以商品化的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料,用 HCl 调节其水溶液至特定 pH 值,加入 TBABr,即可制得 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 与 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 。对二者进行 ESI-MS 及 IR 表征证明这两种多酸簇的成功制备。二者的 ESI-MS 表征还说明高核钼酸簇 $\{\text{Mo}_8\}$ 在溶液中可降解为低核钼酸簇且易于发生物种间相互转化。根据二者合成条件中仅 pH 值及两种反应物用量不同,探究 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 与 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 的相互转化关系,结果表明, $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 可加酸转化为 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, 80°C 加热条件对其转化无明显影响。 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 溶液中加 NaOH 溶液未成功实现生成 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 的逆转化。 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ 向 $\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ 转化的研究为多金属氧簇之间的相互转化补充了一条可行方案,本课题组将继续进行多金属氧簇性质及其相互转化

关系的研究。

参考文献

- [1] RHULE J T, HILL C L. Polyoxometalates in medicine[J]. Chemical Reviews, 1998, 98: 327-357.
- [2] 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. WANG Enbo, HU Changwen, XU Lin. Introduction of polyoxometalates chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.
- [3] RHULE J T, NEIWERT W A, HARDCASTLE K I, et al. $\text{Ag}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$, a heterogeneous catalyst for air-based selective oxidation at ambient temperature[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123 (48): 12101-12102.
- [4] OGLIARO F, DE VISSER S P, COHEN S, et al. Searching for the second oxidant in the catalytic cycle of cytochrome P450: a theoretical investigation of the iron(III)-hydroperoxo species and its epoxidation pathways [J]. Journal of the American Chemical

- Society, 2002, 124(11): 2806-2817.
- [5] SONG Y F, LONG D L, RITCHIE C, et al. Nanoscale polyoxometalate-based inorganic/organic hybrids [J]. Chemical Record, 2011, 11(3): 158-171.
- [6] CHRISSAFIDOU A, FUCHS J, HARTL H, et al. Crystallization and structure determination of alkaline metal-paratungstates [J]. Zeitschrift Für Naturforschung B, 1995, 50(2): 217-222.
- [7] LEHMANN T, FUCHS J. Structure and vibrational spectrum of the potassium undecatungstate $K_6H_4W_{11}O_{38} \cdot 11H_2O$ [J]. Zeitschrift Für Naturforschung B, 1988, 43(1): 89-93.
- [8] HARTL H, PALM R, FUCHS J. A new type of paratungstate [J]. Angewandte Chemie International Edition, 1993, 32: 1492-1494.
- [9] FUCHS J, PALM R, HARTL H. $K_7HW_5O_{19} \cdot 10H_2O$: a novel isopolyoxotungstate (VI) [J]. Angewandte Chemie International Edition, 1996, 35: 2651-2653.
- [10] XIA Y, WU P F, WEI Y G, et al. Synthesis, crystal structure, and optical properties of a polyoxometalate-based inorganic-organic hybrid solid, $(n-Bu_4N)_2[Mo_6O_{17}(=NAr)_2](Ar = o-CH_3OC_6H_4)$ [J]. Crystal Growth & Design, 2006, 6(1): 253-257.
- [11] JANJUA M R S A, LIU C G, GUAN W, et al. Prediction of remarkably large second-order nonlinear optical properties of organoimido-substituted hexamolybdates [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113(15): 3576-3587.
- [12] LV C L, KHAN R N N, ZHANG J, et al. Bifunctionalization of polyoxometalates with two different organoimido ligands [J]. Chemistry-A European Journal, 2013, 19: 1174-1178.
- [13] LU M, XIE B, KANG J, et al. Synthesis of main-chain polyoxometalate-containing hybrid polymers and their applications in photovoltaic cells [J]. Chemistry of Materials, 2005, 17: 402-408.
- [14] XIE Y M, WU J H. A novel molybdenum-oxide-based metal-organic hybrid compound with 3-fold interpenetrated topology [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2012, 15: 305-307.
- [15] GUO H Y, GONG C H, ZENG X H, et al. Isopolymolybdate-based inorganic-organic hybrid compounds constructed by multidentate N-donor ligands: syntheses, structures and properties [J]. Dalton Transactions, 2019, 48: 5541-5550.
- [16] WANG X L, BAI X, LIN H Y, et al. A series of new polyoxometalate-based metal-organic complexes with different rigid pyridyl-bis(triazole) ligands: assembly, structures and electrochemical properties [J]. RSC Advance, 2018, 8: 22676-22686.
- [17] LV C L, HU J J, ZHOU H, et al. Theoretical investigation of the mechanism of primary amines reacting with hexamolybdate: an insight into the organoimido functionalization and related reactions of polyoxometalates [J]. Chemistry-A European Journal, 2012, 18: 8681-8691.
- [18] FILOITZ M, HO R K C, KLEMPERER W G, et al. ^{17}O nuclear magnetic resonance spectroscopy of polyoxometalates. 1. sensitivity and resolution [J]. Inorganic Chemistry, 1979, 18: 93-103.
- [19] 冉金凤, 李俊婕, 王小兵, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定黄精中 15 种稀土元素及其指纹图谱绘制 [J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(3): 286-292.
- RAN Jinfeng, LI Junjie, WANG Xiaobing, et al. Determination of 15 rare earth elements in polygonati rhizoma by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and fingerprint construction [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(3): 286-292.
- [20] 孙春晓, 吕新明, 宁海龙, 等. 红外吸收光谱法鉴定进口中亚铜矿和含铜物料 [J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(5): 34-37.
- SUN Chunxiao, LYU Xinming, NING Hailong, et al. Identification of imported central asian copper ores and copper materials by infrared spectroscopy [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(5): 34-37.
- [21] 孟珊, 刘晓明, 平惠娟, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定中药材中无机汞, 甲基汞, 乙基汞 [J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(5): 414-419.
- MENG Shan, LIU Xiaoming, PING Huijuan, et al. Determination of inorganic mercury, methyl mercury, ethyl mercury in Chinese herbal medicine by HPLC-ICP-MS [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(5): 414-419.
- [22] MAYER C R, ROCH-MARCHAL C, LAVANANT H, et al. New organosilyl derivatives of the dawson polyoxometalate $[\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}(RSi)_2O]^{6-}$: synthesis and mass spectrometric investigation [J]. Chemistry-A European Journal, 2004, 10: 5517-5523.
- [23] YAN J, LONG D L, WILSON E F, et al. Discovery of heteroatom-"embedded" $Te \in \{W_{18}O_{54}\}$ nanofunctional polyoxometalates by use of cryospray mass spectrometry [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48: 4376-4380.
- [24] MIRAS H N, SORUS M, HAWKETT J, et al. Oscillatory template exchange in polyoxometalate

- capsules; a ligand-triggered, redox-powered, chemically damped oscillation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134: 6980-6983.
- [25] MICHELLE M T, WATERS T, BEYER K, et al. Gas-phase fragmentation of polyoxotungstate anions[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48: 598-606.
- [26] CAO J, LI C C, ZHANG Z X, et al. Intriguing role of a quaternary ammonium cation in the dissociation chemistry of keggin polyoxometalate anions[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2012, 23: 366-374.
- [27] CAO J, XU C, FAN Y X, et al. Selective production of electrostatically-bound adducts of alkyl cations/polyoxoanions by the collision-induced fragmentations of their quaternary ammonium counterparts[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2013, 24: 884-894.
- [28] 王倩倩. 电喷雾质谱法对有机官能化多酸衍生物的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2018.
- WANG Qianqian. The study on organic functionalized POMs by ESI-MS [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2018.
- [29] CAO J, WANG Q Q, LIU C, et al. Gas-phase chemistry of arylimido-functionalized hexamolybdates $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2018, 29: 1331-1334.
- [30] ROSNES M H, YVON C, LONG D L, et al. Mapping the synthesis of low nuclearity polyoxometalates from octamolybdates to Mn-anderson clusters [J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41: 10071-10079.