

Anderson 结构杂多配合物的研究进展

相 彬 郭元茹 马慧媛 周百斌* 徐学勤

(哈尔滨师范大学化学系 哈尔滨 150080)

摘 要 对具有 Anderson 结构的杂多配合物的结构特征、合成方法、谱学效应、热分解性质、氧化还原性质和应用作了比较全面的综述, 并对此类配合物的发展前景进行了展望。

关键词 Anderson 结构 杂多配合物 合成 光谱

Research Progress of Heteropoly Compounds of Anderson Type

Xiang Bin, Guo Yuanru, Ma Huiyuan, Zhou Baibin, Xu Xueqin

(Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080)

Abstract In this paper, the present status and recent advances of study on the properties and the applications of heteropoly compounds with Anderson structure are introduced. The preparation methods, the spectra and the structure of this kind of compounds are reviewed. Future prospects of heteropoly compounds of Anderson type are suggested.

Key words Anderson structure, Heteropoly compounds, Synthesis, Spectra

1 结构

1 : 6 系列的杂多阴离子 $[X^{n+}M_6O_{24}]^{(12-n)-}$ ($X = Te^{6+}, I^{7+}$ 等; $M = Mo, W$) 和质子化阴离子 $[X^{n+}M_6O_{24}H_6]^{(6-n)-}$ ($X = Cr^{3+}, Co^{3+}$ 等, $M = Mo, W$) 具有典型的 Anderson 结构^[1,2]。其配离子 (Mo, W) 与氧形成八面体配位, 杂原子 X 也与氧形成八面体配位。中心八面体 XO_6 被六个 $MoO_6(WO_6)$ 八面体包围, 此六个 $MoO_6(WO_6)$ 八面体处于同一平面且每个八面体与相邻八面体共用边相连(见图 1)。Anderson 结构配合物分为 A 系列和 B 系列。在 A 系列如 $[IM_6O_{24}]^{5-}$ 中每个杂原子与六个氧原子形成八面体配位。在 B 系列中每个杂原子与六个 OH 基团形成八面体配位。如在 $[X^{III}M_6O_{24}H_6]^{3-}$ 中, 与杂原子相配位的氧原子和氢原子成键(见图 2)。典型的 Anderson 结构阴离子, $[X^{III}M_6O_{24}H_6]^{3-}$ ($X = Cr, Fe, Rh, Pt$) 还可以形成双聚体, 如 $[H_9(PtM_6O_{24})_2]^{7-}$ ^[3], 此双聚体中两个阴离子之间形成了七个氢键, 但其晶胞所含的原子个数仍可表示为传统的分子式形式 $[H_{4.5}(PtM_6O_{24})]^{3.5-}$ (见图 3)。根据键长变化可知, 氢原子与 Oc1, Oc2, Oc3, Ob10 相连并在两个 $(PtM_6O_{24})^{8-}$ 阴离子间形成氢桥。图中 Ot 代表端氧, Ob 是与两个 Mo 相连的氧, Oc 是与两个 Mo 和一个 Pt 相连的氧。

2 合成

2.1 A 系列 Anderson 结构配合物 $[XM_6O_{24}]^{n-}$ 的合成^[5]

相 彬 女, 24 岁, 硕士生, 现从事多酸化学的研究。*联系人 E-mail: zgzbb@0451.com
黑龙江省教育厅首届骨干教师科研资助基金
2001-03-08, 2001-07-13 修回

以 $\text{Na}_x\text{K}_{8-x}[\text{NiW}_6\text{O}_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的合成为例: 将 20g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100mL 水中, 加热至沸, 再将 2.6g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水后, 慢慢滴加到沸腾的 Na_2WO_4 溶液中, 然后加入 5.4g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 固体粉末, 恒沸约 15min, 反应结束后, 将混合物溶液倒入等量的热水中, 在蒸汽浴上保持 80℃ 约 0.5h, 将形成的黑色晶体过滤出来, 然后水洗干燥, 即得产品。同种方法可以合成表 1 中 A 系列各配合物。

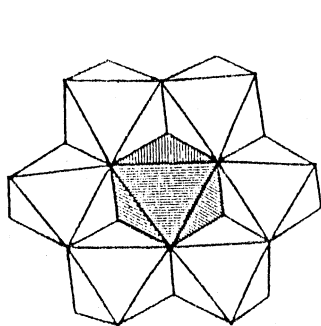


图 1 Anderson 结构阴离子的八面体结构图

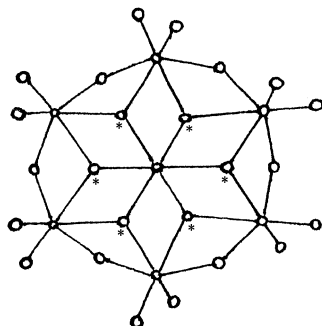


图 2 Anderson 结构 B 型阴离子的结构简图 O*与氢相连的氧

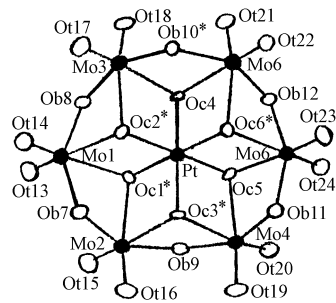


图 3 $[\text{H}_6(\text{PtMo}_6\text{O}_{24})_2]^{7-}$ 阴离子的结构简图 O*生成氢键的氧

2.2 B 系列 Anderson 结构配合物 $[\text{XMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{n-}$ 的合成^[5]

以 $(\text{NH}_4)_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的合成为例: 将 5g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 80mL 水中, 加热至沸, 然后向其中加入含 $3.1 \times 10^{-3}\text{mol}$ 的硫酸铬水溶液 20mL, 将混合液在蒸气浴上蒸发浓缩, 趁热过滤, 滤液冷却后析出紫红色 $(\text{NH}_4)_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体。同种方法可以合成表 1 中 B 系列各配合物。含 Cu^{2+} 的杂多钼酸盐的合成, 除了采用上述方法外, 还要向滤液中加入过量的乙腈, 得到浅蓝色固体。

2.3 混合型 Anderson 结构杂多酸盐的合成^[5]

以 $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_4\text{W}_2\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的合成为例: 按照 $n(\text{Mo}) : n(\text{W}) = 2 : 1$ 的比例, 将相应质量的 MoO_3 和 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中, 加热至沸后, 慢慢滴加 NiSO_4 水溶液, 经蒸发、过滤、冷却后即得到产品。同法可合成 $X=1,3,4,5$ 的配合物。

2.4 水热合成^[6]

以 $(\text{C}_3\text{H}_5\text{NH})_2(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{CuO}_6)\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{AsO}_3)_2]$ 的合成为例: 将 1.56g $\text{Na}_3\text{AsO}_3 (1.2 \times 10^{-2}\text{mol})$, 1.48g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (1.0 \times 10^{-2}\text{mol})$, 0.17g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (1.0 \times 10^{-3}\text{mol})$ 和 1.0mL 吡啶 $(1.2 \times 10^{-2}\text{mol})$ 溶于 20mL 50℃ 的水中, 滴入稀盐酸 $(1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 调 pH 为 4.6, 反应完全后, 将溶液置于容积为 45mL 的聚四氟乙烯内衬高压反应釜中, 在 170℃ 反应 4d。然后降至室温 (降温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$)。过滤得浅绿色三棱形晶体, 用水洗涤, 在干燥器中室温下干燥即得到产品。

表 1 具有 Anderson 结构的杂多钼酸盐和杂多钨酸盐^[3-5,7,11]

系 列	杂多阴离子	杂原子
A	$[\text{XO}_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{n-}$	Te(VI), I(VII), Pt(IV), Rh(III), Fe(III), Ni(II), Co(III), Cr(III)
	$[\text{XO}_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{n-}$	Mn(IV), Ni(IV), Te(VI), I(VII), Pt(IV)
	$[\text{XVW}_5\text{O}_{24}]^{n-}$	Te(VI)
B	$[\text{X}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{n-}$	Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Al(III), Ga(III),

	Cr(III), Fe(III), Co(III), Rh(III), Pt(IV), Te(VI), I(VII)
$[X(OH)_6W_6O_{18}]^{7-}$	Ni(II)
$[XMo_6XW_4O_{24}H_6]^{4-}$	Ni(II), X=1, 3, 4, 5

3 光谱研究

3.1 振动光谱

3.1.1 红外光谱 Anderson 结构的杂多配合物一般在 $500\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 之间有三个吸收带,这是因为在 Anderson 结构杂多阴离子中有三种氧原子: 12 个端基氧(Od), 6 个双角顶共用氧(Ob), 6 个三角顶共用氧(Oc)。在 B 型结构中, 和杂原子相连的角顶氧以—OH 形式存在。不同种类的氧原子与金属之间的键长不同, 振动频率不同, 因此有三个吸收带。表 2 列出了某些 Anderson 结构配合物的红外光谱数据。Anderson 结构杂多阴离子中, 当杂原子(离子)半径不同时, 杂多阴离子的大小无明显变化^[8], Anderson 结构中的 Mo 的构架在原子取代时具有很强的重排性, 就使得当杂原子的大小变化时, Mo—O—Mo 键只发生很小的变化, $u_{Mo-O-Mo}$ 的变化很小, 这种作用在 Keggin 结构中也可发现^[9]。同晶型当杂原子的半径变大时, Mo—Od 的谱带向高频移动(蓝移)。其他谱带向低频移动(红移)。Mo—Ob 和 Mo—Oc 的相关谱带受杂原子的变化的影响较小, 因为在 Mo—O 键的振动方式中, 只有 Mo—Od 振动可以看成是纯粹的伸缩振动, 而 Mo—Ob 和 Mo—Oc 键不仅表现出伸缩振动性质, 还表现出一些弯曲振动的性质。当外界离子为稀土阳离子时较铵盐的 u_{Mo-Od} 振动频率有所增加, 这是由于 Ln^{3+} 有空的 4f 和 5d 轨道, 使其能与端基氧(Od)形成配位键所至^[10]。

表 2 某些 Anderson 结构配合物的红外光谱数据^[5,10]

离子	u_{M-O-M}/cm^{-1}	u_{M-O}/cm^{-1}	u_{X-O}/cm^{-1}
$[TeVW_5O_{24}]^{7-}$	815,785	980,958,946	330,1025
$[CoMo_6O_{24}H_6]^{4-}$	842,810,745	955,930,890	442
$[AlMo_6O_{24}H_6]^{3-}$	830,710	946,926	578
$[FeMo_6O_{24}H_6]^{3-}$		950,928,895	
$La[CoMo_6O_{24}H_6]$	897.81	942.17	651.90
$Ce[CoMo_6O_{24}H_6]$	895.88	940.24	649.97
$Pr[CoMo_6O_{24}H_6]$	892.99	940.28	650.94
$Nd[CoMo_6O_{24}H_6]$	896.85	940.26	652.87
$Gd[CoMo_6O_{24}H_6]$	897.81	943.14	654.79
$(NH_4)_3[CoMo_6O_{24}H_6]$	893.95	934.46	651.90

3.1.2 拉曼光谱 通常, 含有八面体配位的配合物的主要 Raman 谱线都在高频范围($800\sim 1000\text{cm}^{-1}$)^[8]。表 3 列出了某些 Anderson 结构化合物的拉曼光谱频率。当 Anderson 结构化合物的杂原子(X)变化时, Mo—Od 对称伸缩所对应的 Raman 谱线发生明显变化。当杂原子的半径变小时, Mo—Od 端氧键的谱线减弱, 这是由于杂原子的极化力产生的诱导作用所至, 另外氢键及环也有此影响作用。

Mo—O 键的键长及它对应的 Raman 伸缩振动频率之间有一个经验关系式^[12]。 $u=32.895\exp(-0.2073R)$, R 的单位为 nm, u 的单位为 cm^{-1} 。在较小的实验误差内, 可由 Raman 频率很好的估算出键长, 而且通过 Cotton 和 Wing 久期方程也可以计算出 Mo—Od 基团的力常数^[13]。

表 3 某些 Anderson 结构配合物 $(\text{NH}_4)_3[\text{XMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的拉曼光谱频率^[8]

X	频率				/cm ⁻¹						
Al	944	926	902	731	578	482	383	364	318	219	203
Co	946	927	900	—	570	481	383	363	318	218	—
Cr	947	928	900	730	569	480	380	363	318	218	200
Ga	948	928	900	730	568	480	378	363	317	217	196
Fe	957	935	900	728	564	476	373	362	316	217	193

3.2 电子光谱

多酸配合物由于存在 Mo—O 键的 $p\pi-d\pi$ 电子跃迁, 因此在紫外光区大多具有较强的吸收带。表 4 给出了某些 Anderson 结构配合物的吸收光谱数据。杂多配合物的电子光谱可以给出一些关于结构的非常有用的信息, 并且可以为确定杂原子的位置提供依据。Anderson 结构配合物有两个顺式端基氧, 这两个氧原子距离较近, 孤对电子互相排斥, 能量有所提高, 使跃迁能量有所增加, 与 Keggin 结构的特征吸收峰(260nm)相比, 谱带蓝移。Anderson 结构杂多配合物多在 240nm 附近有一个特征吸收峰, 对应于 $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$ 的荷移跃迁, 而 $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$ 的电荷跃迁吸收峰移至远紫外区^[10]。

由于在 Anderson 结构中 WO_6 、 MoO_6 或 VO_6 八面体的氧原子是不等同的, 导致了八面体扭曲变形, 这种变形可以被理解为由金属原子周围的六个氧原子的极化作用不同而引起的, 当杂原子八面体 XO_6 取代一个 MO_6 八面体时, 这种变形就会出现^[8]。但对于整个分子来说可以把这种变形看作是对整个对称体系的微扰, Anderson 杂多配合物的电子谱图的谱带归属就可以根据微扰情况下的对称性的变化来确定。 $[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{4-}$ 离子在可见 近红外的吸收峰为 132.5nm, 可以归属为 ${}^1\text{T}_{1g}-{}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ ^[16]。

表 4 某些 Anderson 结构配离子的吸收光谱数据^[5,16]

离 子	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	
$[\text{TeVW}_5\text{O}_{24}]^{7-}$	384.6	268
$[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{4-}$	327.9	232.6
$[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$	606.1	413.2
$[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$	540.5	395.3
$[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{4-}$	1075.3	729.9
		641.0

3.3 核磁共振谱

核磁共振谱随核的化学环境不同而发生明显变化, 因此对于确定多酸的纯度, 特别是对于混配型杂多配合物十分重要。此外, 对于研究溶液中阴离子的结构信息, 核磁共振仍是最强有力的手段。对于 Anderson 结构的杂多阴离子进行核磁共振研究比较有用的核主要有十几种。表 5 列出了某些 Anderson 结构配合物的 NMR 化学位移。

表 5 某些 Anderson 结构配合物的 NMR 化学位移^[5,17]

离子	$\delta^{17}\text{O}_d$	$\delta^{17}\text{O}_e$	$\delta^{17}\text{O}_c$	$\delta^{95}\text{Mo}$	$\delta^{195}\text{Pt}$	$\delta^{71}\text{Ga}$	$\delta^{27}\text{Al}$	$\delta^{125}\text{Te}$	$\delta^{59}\text{Co}$
$[\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$	833	378		-21			15.4		
$[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$	833	382		69					14070
$[\text{PtW}_6\text{O}_{24}]^{8-}$					2954				

$[\text{IMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$	825	387	255	-11	
$[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$	807	383	180	10	830
$[\text{GaMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$	837	373		-3	52
$[\text{PtMo}_6\text{O}_{24}]^{8-}$					2861
$[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$	893	318		-14	

4 性质研究

4.1 热解性质

关于 Anderson 结构杂多配合物的结构稳定性和阴离子质子接受性质的研究曾有文献报道^[14,15], 但对于热稳定性和氧化还原性的研究较多^[18~20]。Holguin 等利用 DTA、TG、DTG 等方法研究了 $\text{Al}[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ga}[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 的热解性质^[21], 结果表明, 晶体失去组成水的同时, 杂多阴离子被分解。Cabello 等研究了 Anderson 结构杂多配合物 $(\text{NH}_4)_3[\text{MMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{3+}=\text{Al}, \text{Co}, \text{Fe}$) 的热化学性质^[20]。在 N_2 和 N_2/O_2 气氛中其热分解的产物是 Mo 的氧化物及金属钼酸盐, 当 $\text{M}=\text{Al}$ 和 Fe 时, 得到了 $\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$, 当 $\text{M}=\text{Co}$ 时, $\beta\text{-CoMoO}_4$ 在两种实验条件下都比较稳定, 在静态空气气氛下缓慢升温时, 只有 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.3}$ 相产生。刘景华等探讨了具有 Anderson 结构的钼钴杂多酸稀土盐 $\text{Ln}[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, x=7\sim 10$) 的热稳定性。结果表明, 化合物的 TG 曲线有两步失重过程。第一步失重是在 120°C 左右, 失去沸石水; 当温度升至 300°C , 开始失去组成水; 至 410°C 左右达恒重, 此时 Anderson 结构的骨架已破坏。结合其它分析手段得出配合物在 300°C 以下稳定存在^[10]。何清林等^[6]对配合物 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{CuO}_6)\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{As}_2\text{O}_3)_2]$ 的热稳定性研究表明, 此配合物的 TGA 曲线有两步失重过程, 第一步失重是在 $222\sim 321^\circ\text{C}$, 配合物失去了两分子水和两分子吡啶; 第二步失重是在 $321\sim 515^\circ\text{C}$, 配合物阴离子骨架被破坏, 并释放出三个 As_2O_3 分子和两个水分子。

4.2 氧化还原性质

Cabello 等用 TPR 法研究了 $(\text{NH}_4)_3[\text{M}(\text{III})\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Co}, \text{Fe}$) 的氧化还原性质, 当 $\text{M}(\text{III})=\text{Fe}, \text{Co}$ 时, $\text{Mo}(\text{VI})$ 的还原产物为 Mo_4O_{11} 、 MoO_2 、 Mo 和 MMoO_4 , 并且推测 Al 的化合物将产生 Al-Mo 被还原的氧化物相^[20]。刘景华等利用循环伏安法研究了具有 Anderson 结构的钼钴杂多酸稀土盐 $\text{Ln}[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, x=7\sim 10$) 的氧化还原性。测试条件为: 旋转玻璃碳电极为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂丝为对极。以 $\text{pH}=3.4$ 的 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液与二氧六环的混合液为底液, 所得的 CV 曲线包括两个阴极峰和两个阳极峰, 由 CV 曲线的可逆判据可推断, LnCoMo_6 所经历的两步还原均为单电子不可逆还原。

5 量子化学研究

杨胜勇等用 Scc-Dv-Xa 法研究了 Anderson 结构杂多配合物阴离子 $[\text{IMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$ 的电子结构, 得到了总电荷密度图、静电势图、总态密度图、分子轨道能级、价电荷和集居数等方面的信息, 并探讨了其催化性能^[22]。计算结果表明 $[\text{IMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$ 在 Fermi 能级附近出现两个大峰, 说明该阴离子较容易给出或接受电子, 从而具有作为催化剂的内在条件。从 $[\text{IMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$ 的基函数占据数和价电荷可以看出 I 的价电荷不是 +7, 而是 +3.970; Mo 的电荷也小于 +6; 而氧的价电荷为 -1.229~-1.691, 说明 I^{7+} 和 Mo^{6+} 均从邻近氧原子上得到了电荷, 但不同的氧原子电荷转移的程度有差别, Od 上的电子占据数最少, 说明向 Mo 转移的电荷最多, 形成的 Mo—Od 键也最强, 而 Mo—Oc

键则相对最弱,高温下很易断裂,易使 Oc 形成晶格氧。另一方面,由于晶格氧的脱去,使得该阴离子拥有空位与底物配位,形成中间配合物或活性物种,从而具有催化活性。当 $[\text{IMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$ 作为催化剂时, I、Mo、Od、Oc 均可作为活性中心,与 Keggin 结构以桥氧 Ob 作为主要活性中心不同。

6 发展及应用

自 1974 年第一个 Anderson 结构化合物被合成以来,近年来对 Anderson 结构化合物的研究正在兴起。新型 Anderson 结构的取代型杂多配合物、电荷转移多酸化合物及有机金属多酸化合物的合成是 Anderson 结构多酸化学发展的动力。其中,取代型多酸化合物可以大幅度改变多酸化合物的酸碱性、氧化还原性及热稳定性而倍受瞩目。电荷转移多酸配合物具有较优秀的电、磁和非线性光学活性,因而可望成为材料科学领域中具有开发价值的成员。我国在 Anderson 结构电荷转移配合物方面的研究正在进行中。

在医药化学领域,日本的 Yamase 研究了通式为 $[\text{A}]_m\text{H}_n[\text{XMo}_y\text{W}_{6-y}\text{O}_{24}]$ 的 Anderson 结构化合物的抗风湿作用,并且申请了专利^[23]。其中 A 为碱金属原子、氢原子、铵根离子、1-5C 烷基铵根,或它们的混合物, X 为 I、Co、Cr、Pt、Te、Ni、Mn、Al、Ga、Zn、Fe 和 Cu, $m=0\sim 16$, $n=0\sim 6$ 。如 $\text{Na}_3\text{H}_6[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_2\text{H}_6[\text{NiW}_6\text{O}_{24}]$ 等。以鼠作实验表明,此类化合物对风湿病具有疗效。某些多金属氧酸盐作为一类非核苷类药物具有疗效好、副作用低的特点,因此具有很大的研究价值和良好的应用前景。设计、合成并测试更多的 Anderson 结构配合物的生物活性并深入研究其抗肿瘤、抗病毒作用的机理是 Anderson 结构配合物药物化学研究的主要方面。

在催化领域, Carrier 报道了在制备 $\text{MoO}_x/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂过程中,生成了 Anderson 结构阴离子 $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$,并且证明其也存在于沉积之后的催化剂中^[24]。

Anderson 结构配合物在结构化学、材料科学、药物及催化化学等方面具有广阔的发展前景,而且与 Keggin、Dawson 结构配合物的研究相比,Anderson 结构配合物研究还需要进一步的深入。

参考文献

- [1] Anderson J S. Nature, 1937,140:850.
- [2] Evans H T, Gatehouse B M. J.Chem.Soc.Dalton Trans., 1975,(2): 505.
- [3] Lee U K, Yukiyoishi S. Chemistry Letters, 1984, (8): 1297~1300.
- [4] Piero P, Giuliano M, Giuliano M et al. J. Mater. Chem., 1994,4(4): 541~545.
- [5] 王恩波, 许林, 胡长文 著.多酸化学导论. 北京:北京化工出版社, 1998:35~36.
- [6] He Q L, Wang E B. Inorg. Chem. Commun., 1999, 2(9):399~402.
- [7] Lee U K. Shokubai, 1991,33(4): 291~292.
- [8] Botto I L, Garcia A C, Thomas H J. J. Phys. Chem. Solids, 1992,53(8): 1075~1080.
- [9] Kondo H, Kobayashi A, Sasaki Y. Acta Crystallogr. B, 1980,36: 661.
- [10] 刘景华, 王恩波, 由万胜. 分子科学学报,1999,15(4):197~200.
- [11] Christian R, Mona F. Z. Naturforsch. B. Chem. Sci., 1993,48(4): 404~408.
- [12] Hardcastle F D, Wachs I E. J. Raman Spectra, 1990, 21: 683.
- [13] Cotton F A, Wing R M. Inorg. Chem., 1965,4,867.
- [14] Kenji N, Makoto M. Seiki Daigaku Kogakubu Kogaku Hokoku, 1985,39: 2551~2583.
- [15] Christian R, Mona F. Z. Anorg. Allg. Chem., 1993,619(6):1132~1136.
- [16] Roy S K, Dey K C. J. Indian Chem. Soc., 1992,69(4): 224~226.
- [17] Fedotov M.A., Gavrilova L. O et al. Zk. N. Kh., 1991,36(1):194~198.
- [18] Kenji N, Takeo T, Takahiro S et al. Polyhedron, 1987,6(2): 213~218.
- [19] Botto I L, Cabello C I, Tomas H J. Mater. Chem. Phys., 1997,47(1): 37~45.

- [20] Cabello C I, *Thermochim. Acta*, 1994,232(2): 183~193.
- [21] Holguin Q S, Ivanov-Emin B N. *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 1992,36(4):153~158.
- [22] 杨胜勇, 肖慎修, 陈天朗. *高等学校化学学报*, 1994,15:1369~1372.
- [23] 山瀬利博. *抗リウマチ剤*. 日本. 日本公开特许专利. JP:01, 287,033, 1989.
- [24] Carrier X, Lambert J F, Che M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119(42): 10137~10146.