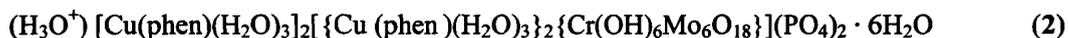
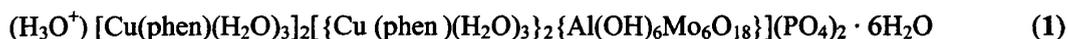


## 摘 要

本论文在课题组前期工作的基础上用 B 型 Anderson 多氧阴离子为基本建筑单元, 利用过渡金属配合物, 借助配位共价键来修饰和桥连 Anderson 多氧阴离子, 进而构筑了 6 个新的 B 型 Anderson 多金属氧酸盐衍生物, 并通过元素分析、IR、TG、XRD 和单晶 X-射线衍射对晶体结构进行了表征, 对化合物的荧光性质、磁学性质和电子顺磁共振进行了初步研究。

构筑了 6 个 B 型 Anderson 多金属氧酸盐的过渡金属衍生物:



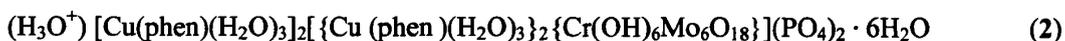
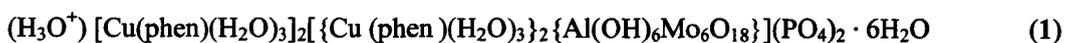
化合物 1-6 都是由过渡金属配合物修饰桥连的 B 型 Anderson 多金属氧酸盐衍生物, 化合物 1-4 是离散的超分子结构; 5 和 6 中存在 1D 链状结构, 并最终形成三维超分子网络结构。不同的结构显示出有机配体的选择对整个结构具有重要的影响作用。化合物 1 和 2 是 Anderson 多金属氧酸盐的过渡金属单配体衍生物。化合物 3-6 均是将双配体过渡金属络合物引入到多酸中形成的有机-无机杂化物。化合物 5 和 6 中由 Anderson 多氧阴离子和不同过渡金属络合物构成的片断分别作为大的阴阳离子来平衡电荷, 另外在化合物 5 和 6 中还含有可能将反铁磁性引入到化合物中的草酸桥连的二核铜结构片断, 这两点在 Anderson 型多金属氧酸盐中都是比较罕见的。

**关键词:** 多金属氧酸盐; 过渡金属络合物; Anderson 多氧阴离子; 无机-有机杂化物

## Abstract

To go on with works by our group, in this thesis we chose B-type Anderson polyoxoanions as building blocks, employed transition-metal coordination complexes, which are decorated or bridged to Anderson polyoxoanions, six novel B-type Anderson polyoxometalates were synthesized. These compounds are characterized by elemental analyses, IR, TG, XRD, and X-ray diffraction analysis, the luminescence, magnetic, and electronic properties were also studied.

Six transition-metal derivatives of the B-type Anderson Polyoxometalates compounds:



Compounds 1–6 were all built up of B-type Anderson polyoxoanions and copper coordination complexes, Compounds 1–4 display discrete supramolecular structures, Compounds 5 and 6 are isomorphic 3D open frameworks which include 1D chainlike structure. The compounds 1 and 2 are Anderson polyoxoanions supported Copper complexes with single ligand; compounds 3–6 are inorganic-organic hybrids build up of Anderson polyoxoanions supported Copper complexes with different mixed ligands. Compounds 5 and 6 are rare because of containing B-type Anderson polyoxoanions in both anions and cations, at the same time both of them include dinuclear copper complexes which may exhibit antiferromagnetic coupling properties.

**Keywords:** Polyoxometalate; Transition-metal coordination complex; Anderson polyoxoanions; Inorganic-organic hybrid

## 独创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师指导下独立进行研究工作所取得的成果。据我所知，除了特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果。对本人的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明。本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：张识威 日期：2009.5.25

## 学位论文使用授权书

本学位论文作者完全了解东北师范大学有关保留、使用学位论文的规定，即：东北师范大学有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权东北师范大学可以采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编本学位论文。同意将本学位论文收录到《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》（中国学术期刊（光盘版）电子杂志社）、《中国学位论文全文数据库》（中国科学技术信息研究所）等数据库中，并以电子出版物形式出版发行和提供信息服务。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：张识威 指导教师签名：刘本庆  
日 期：2009.5.25 日 期：2009.5.25

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：\_\_\_\_\_ 电话：\_\_\_\_\_

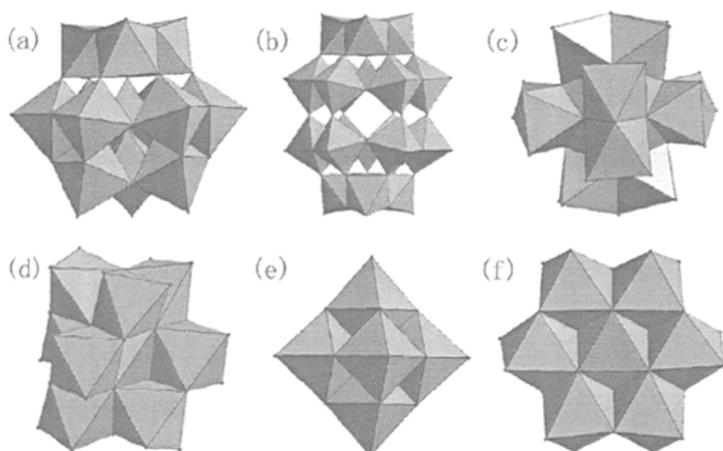
通讯地址：\_\_\_\_\_ 邮编：\_\_\_\_\_

## 第一章 前 言

### 第一节 多金属酸盐的概述

多金属酸盐（也称多酸）作为无机化学中的一个重要研究领域，至今已经有近二百年的发展历史<sup>[1-3]</sup>。早期的研究者认为无机含氧酸经缩合可形成缩合酸：由同种含氧酸根离子缩合形成的叫同多阴离子，其酸叫同多酸；由不同种含氧酸根离子缩合形成的叫杂多阴离子，其酸叫杂多酸<sup>[4]</sup>。多酸化学就是关于同多酸和杂多酸的化学。随着科学的发展和人们认识的逐渐深化，原子簇含义的范围也不断扩展，Pope和 Müller 把多金属酸盐也列入金属簇化合物的研究范围，把它称为“金属-氧簇”。

多金属酸盐(POMs) 因其结构的多样性，尺寸的可变性，氧化还原性质的可调变性以及引人注目的催化性能，长期以来一直受到人们的广泛关注。在 POMs 中杂原子和配原子具有很大程度的可调性，目前已知的作为配原子的元素最多的是 Mo、W、V、Nb、Ta；而作为杂原子的元素目前已有近 70 种，包括全部的第一系列过渡元素，几乎全部的第二、三系列过渡元素，再加上 B、Al、Ga、Si、Ge、Sn、P、As、Sb、Bi、Se、Te、I 等元素，同时每种杂原子又往往可以以不同价态存在于杂多酸阴离子中，因此 POMs 的种类多样。POMs 的结构丰富，构成 POMs 的基本单元主要是{MO<sub>6</sub>}八面体和{MO<sub>4</sub>}四面体。多面体之间通过共角、共边或共面相连而产生了大量结构不同的阴离子结构。POMs 的六种基本结构是：Keggin<sup>[5]</sup>、Dawson<sup>[6]</sup>、Silverton<sup>[7]</sup>、Waugh<sup>[8]</sup>、Lindqvist<sup>[9]</sup>和 Anderson<sup>[10]</sup>结构，见 Fig. 1.1。



**Fig. 1.1** Six basical structures of POMs: (a) Keggin, (b) Dawson, (c) Silverton, (d) Waugh, (e) Lindqvist, (f) Anderson.

### 1. Keggin 结构杂多阴离子

通式可表示为 $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  ( $X = P, Si, Ge, As \cdots, M = Mo, W$ ) (Fig. 1.1a)。此结构具有 5 种异构体。最常见的  $\alpha$ -Keggin 结构多阴离子由 12 个  $MO_6$  八面体围绕中心  $XO_4$  四面体构成，整个结构具有  $T_d$  对称性。三个共边的八面体为一组即三金属簇  $M_3O_{13}$ ，共四组，四组三金属簇之间以及与中心四面体之间共角相连。

围绕着中心四面体。若其中一个  $M_3O_{13}$  绕  $C_3$  轴旋转  $60^\circ$  则得  $\beta$ -Keggin 结构，阴离子的整体对称性由  $T_d$  降到  $C_{3v}$ ；如果  $\alpha$ -Keggin 结构中两个相对的  $M_3O_{13}$  簇同时旋转  $60^\circ$  得到  $\gamma$ -异构体；若 3 个三金属簇同时旋转  $60^\circ$ ，得到  $\delta$ -异构体；4 组三金属簇同时旋转  $60^\circ$ ，得到  $\epsilon$ -体<sup>[11]</sup>。

### 2. Dawson 结构杂多阴离子

2:18 系列 Wells-Dawson 结构 (Fig. 1.1b)，其通式为  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$  ( $X = P, Si, Ge, As, M = Mo, W, V$ )。它可以看作是 Keggin 结构衍生得到的，此时，三金属簇有“极位”和“赤道位”之分。Dawson 结构的阴离子如果去掉一个  $MO_6$  八面体，可以形成 1:17 系列缺位型 Dawson 结构。

### 3. Silverton 结构杂多阴离子

1:12 系列 Silverton 结构 (Fig. 1.1c)，通式为  $[XM_{12}O_{42}]^{n-}$  ( $X = Th, Np, Ce, U$ )。其结构是由两个  $MO_6$  八面体共面连接，六个这种共面连接的八面体共顶点连接，围绕着一个  $XO_{12}$  二十面体构成的，每个 M 原子有二个顺式端基氧。这种多阴离子在结构上有三个与众不同的特点：一是有一个二十面体配位的杂原子；二是有一对共面的  $MO_6$  八面体，这在多阴离子中是不多见的；三是 M-O-M 桥的角度是  $104^\circ \sim 105^\circ$ 。

### 4. Waugh 结构杂多阴离子

Waugh 结构通式为  $[XM_9O_{32}]^{n-}$ ，杂原子主要是  $Mn^{IV}$  和  $Ni^{IV}$  (Fig. 1.1d)。该结构可认为是从假想的 Anderson 物种中除去三个交替的  $MoO_6$  八面体，并将三个八面体分别置于  $XMo_3$  单元的上和下面，所得结构呈  $D_{3d}$  对称性。

### 5. Lindqvist 结构同多阴离子

Lindqvist 结构通式为  $[M_6O_{19}]^{n-}$  ( $M = Mo, W, Nd, Ta$ )，是一类最重要的同多阴离子结构类型 (Fig. 1.1e)。其结构具有  $O_h$  对称性，由 6 个  $MO_6$  八面体共边连接构成。

### 6. Anderson 结构杂多阴离子

Anderson 结构通式为  $[X(OH)_6M_6O_{18}]^{n-}$  ( $M = Mo, W; x = 0-6, n = 2-6$ )，其杂原子 X 可以是金属原子，也可以是非金属原子。已知它有  $\alpha$  和  $\beta$  体两种异构体，均含有 7 个共边的八面体。 $\beta$  型异构体属于非平面的弯曲结构，如  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  和  $[W_7O_{24}]^{6-}$  就属于  $\beta$  型异构体构型 (Fig. 1.2a)。平常所谓的 Anderson 型结构为  $\alpha$  型异构体，这种构型比较常见 (Fig. 1.2b)。

1937 年，Anderson<sup>[10]</sup> 提出七钼酸阴离子  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  的结构：可能是以 7 个共边连接的八面体平面排布为基础的。不过后来 Lindqvist 提出  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  具有弯曲结构 (Fig. 2a)。1948 年，Evans 报道了  $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$  的制备<sup>[12]</sup> 并在 1974 年解析了它的晶体结构<sup>[13]</sup>。它属于八面体杂原子类型，即杂原子也呈八面体 (Fig. 1f)，其具有  $D_{3d}$  点群对称性，六个

MoO<sub>6</sub>八面体以共边的方式相互连接形成一个冠，其中心八面体空腔由八面体杂原子 Te 所占据，形成平面状结构。1970 年，Perloff 通过 X 射线方法确定了 [Cr(OH)<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]<sup>3-</sup> 的结构，从而证明这个阴离子具有 Anderson 结构<sup>[14]</sup>。大多数已知的 Anderson 结构阴离子是钼酸盐。

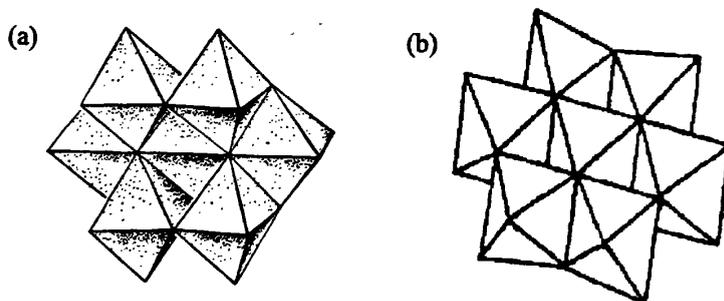


Fig. 1.2 (a) The Structure of [Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup>; (b) The structure of Anderson type polyanion.

Anderson 结构分为两种类型，即 A 系列和 B 系列。其中，A 系列如 [IMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]<sup>5-</sup> 和 [TeMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup>，其中每个杂原子和六个氧原子形成八面体化合物。B 系列如 [NiMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>、[CrMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> 和 [CoMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> 多氧阴离子，杂原子可以是 Fe<sup>3+</sup>、Ga<sup>3+</sup> 等。在 B 系列 Anderson 结构中每个杂原子与 6 个 -OH 基团形成八面体化合物。通过测定阴离子的粉末盐的 <sup>1</sup>H NMR 谱，发现这些 Anderson 阴离子所形成的盐中存在着一 OH 基团，并且这个 -OH 基团与盐中的 H<sub>2</sub>O 分子有直接的关系，可以协调阴离子电荷在 24 个氧原子上的合理分布，以保持 Anderson 结构阴离子的稳定。Anderson 结构 A 系列和 B 系列的区别可简单概括如下：A 系列是非质子化的，杂原子为高氧化态；B 系列结构中带有六个质子，杂原子为低氧化态，六个非酸性的质子通常位于中心杂原子连接的六个氧原子上。

## 第二节 Anderson 型(1:6 系列)杂多酸盐研究进展

近年来，由于多种合成技术的引入和先进的物理化学测试手段的提高，尤其是 X-ray 单晶衍射仪的普及，一大批具有新颖结构和重大意义的多金属氧酸盐相继被报道，极大地突破了经典多酸的范畴，为多酸化学提供了更加丰富多彩的研究内容。当前的多酸化学研究呈现出前所未有的活跃。六种基本结构的多金属氧酸盐中，Silverton 结构具有二十面体杂原子，Lindqvist 结构是一类最重要的同多阴离子结构类型，Waugh 和 Anderson 结构属于八面体杂原子类型，Keggin 和 Dawson 结构属于四面体杂原子类型。其中，含有四面体杂原子的 Keggin 结构杂多酸及其盐的稳定性高，容易制备因而得到了深入地研究和应用开发。相对来说，对于含有八面体杂原子的 Anderson 结构杂多酸的研究进展缓慢。

Anderson 型多金属氧酸盐具有平面结构，每一个 Mo 或 W 原子上有 2 个端氧原子，

使得其具有较高的反应活性。早期对于 1:6 系列具有八面体杂原子的 Anderson 型化合物的研究主要是对其孤立的阴离子簇进行研究。随着研究的不断发展,将稀土元素引入到多金属氧酸盐的框架当中已成为多金属氧酸盐化学研究的一个热点。稀土元素具有独特的电子结构、配位能力和亲氧性,以及它们特有的光学和磁学性质<sup>[15-17]</sup>,它们的引入可以给 Anderson 型多金属氧酸盐的研究带来新的活力。另一方面, POMs 的结构极大地丰富是因为将可以给 POMs 化合物带来独特性质的过渡金属或者其配合物引入到了 POMs 骨架中<sup>[18-20]</sup>。一系列具有新颖扩展结构的 Anderson 型多金属氧酸盐的稀土衍生物和过渡金属衍生物已经被合成出来。近年来,一些关于 Anderson 型多金属氧酸盐体系的研究性文章被相继报道出来,为 Anderson 型多金属氧酸盐化学的发展提供了丰富而有意义的参考。

### (一) A 系列 Anderson 型多金属氧酸盐

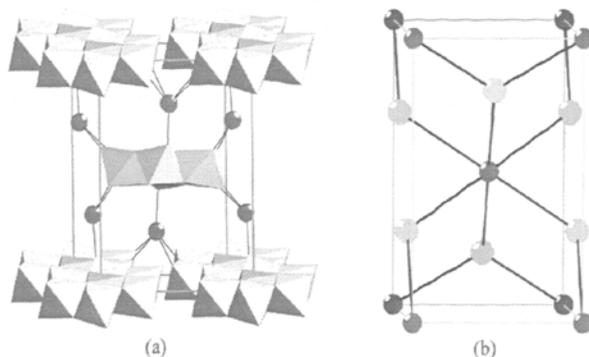
2004—2005 年, Krebs 教授课题组以  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  阴离子为建筑单元先后报道了一系列的 A 系列 Anderson 型多金属氧酸盐稀土金属衍生物<sup>[21-23]</sup>, 这些化合物的结构依赖于稀土阳离子半径的尺寸不同, 而呈现几种不同的一维链状结构。可分为两类: (1) 当  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$  和  $\text{Nd}$  时, 形成  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  阴离子与  $\text{Ln}^{\text{III}}$  的比率是 1:2 的化合物, 由  $\text{La}$  形成的化合物的一维链是由  $\text{La}$  和  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  交替形成, 而  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  阴离子作为六齿配体与四个  $\text{La}^{\text{III}}$  配位; 由  $\text{Ce}$ (或  $\text{Pr}, \text{Nd}$ ) 形成的化合物的一维链为  $\text{Ce}$ (或  $\text{Pr}, \text{Nd}$ ) 与  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  形成, 其中  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  阴离子作为四齿配体与四个稀土原子配位。(2) 当  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$  和  $\text{Yb}$  时, 形成的化合物中  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  与  $\text{Ln}^{\text{III}}$  的比率为 1:1。当  $\text{Ln} = \text{Ho}$  或  $\text{Yb}$  时, 其结构与  $\text{La}^{\text{III}}$  的化合物的结构相似。

另外, 他们还合成了通过  $\text{Eu}$  或  $\text{Gd}$  与  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  连接形成一维链状结构的两个衍生物。在这两个化合物中, 存在两种不同环境的  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  阴离子, 一种被  $\text{K}^+$  和晶格水环绕, 不与稀土原子连接, 另一种则作为四齿配体利用端氧与四个稀土原子配位; 而由  $\text{Tb}$ (或  $\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ ) 与  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  形成一维链的几个化合物中,  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  多阴离子作为三齿配体与两个稀土原子配位。

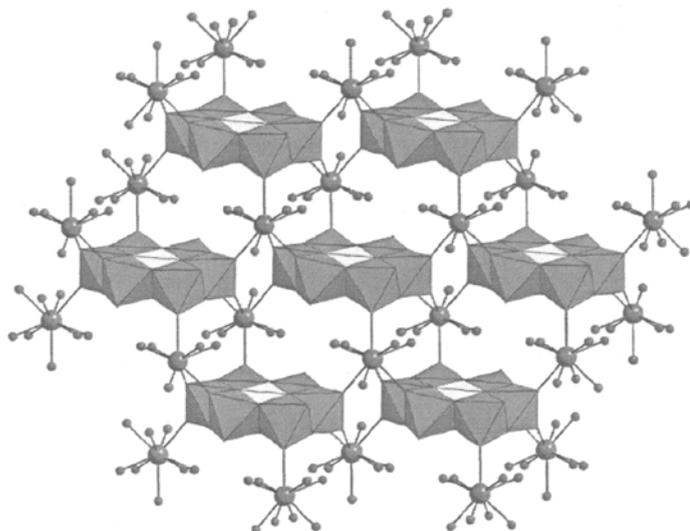
2005 年, 王恩波教授课题组利用过渡金属配合物的功能化作用, 得到了三维超分子化合物  $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Na}(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_5)_3\text{Ag}_2[\text{Ag}_2\text{IMo}_6\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6.25\text{H}_2\text{O}$ <sup>[24]</sup> (Fig. 1.4)。该化合物的合成是以 Anderson 结构阴离子  $[\text{IMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$  为前驱体, 但产物结构中的杂多阴离子不同于传统的 Anderson 结构,  $\text{MoO}_6$  八面体与  $\text{IO}_6$  八面体共边连接同时还共角连接, 此结构在之前的 POMs 化学中尚未被发现。

此外, 我们课题组进行了以 Anderson 型杂多阴离子  $[\text{TeM}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) 为建筑单元与过渡金属和稀土离子在水热条件下的组合反应, 报道了一系列具有新颖的三维结构化合物<sup>[25,26]</sup>:  $(\text{NH}_4)_2\{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) 和  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ )。这些化合物分别具有两种不同类型的 (3,6) 连接网络: 一种是过渡金属化合物, 它们具有三维高对称性的黄铁矿拓扑结构, 另一种是稀土金属化合物, 具有三维的金红石拓扑结构 (Fig. 1.3)。一般来说, 金属-有机框架 (MOFs) 化合物更容易形成经典矿石结构, 如萤石结构, 黄铁矿结构<sup>[27]</sup>, 金红石结构<sup>[28]</sup>。

但是在 POM 化学中迷人的经典矿石结构尚不多见, 这些化合物是首例由多酸阴离子形成的具有经典矿石结构的化合物。此后, 同样在水热条件下选取不同的温度, 采用  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  阴离子为前驱体与稀土阳离子反应, 得到了首例二维层状化合物  $\{\{\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2(\text{TeMo}_6\text{O}_{24})\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{[29]}$ 。



**Fig. 1.3** (a) The structure of rutile-related networks; (b) The structure of genuine rutile- $\text{TiO}_2$ . Terminal atoms and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules coordinated to  $\text{La}(\text{III})$  have been omitted for clarity in (a) and (b).



**Fig.1.4** Polyhedral representation of 2D layer of  $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_5]_2(\text{TeMo}_6\text{O}_{24}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

## (二) B 系列 Anderson 型多金属氧酸盐

2000年, 美国化学会志<sup>[30]</sup>报道了一例具有可逆吸附水分子的特性的通过离子键形成的三维多孔晶体(Fig.1.5), 该化合物结构的建筑单元为 Anderson 阴离子  $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$  和  $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{7+}$  ( $\text{Al}_{13}$ )阳离子簇。

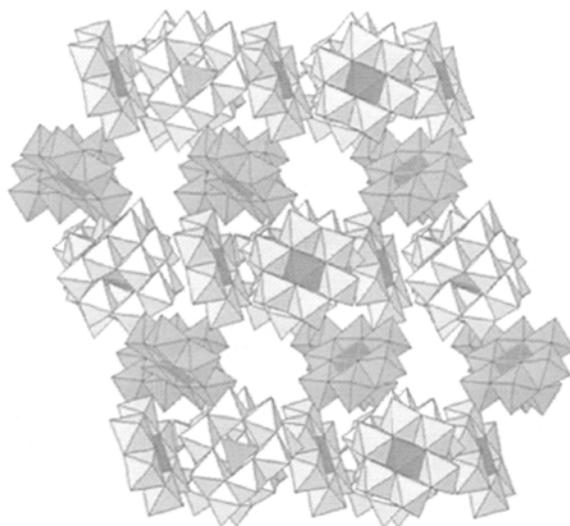


Fig. 1.5 A view along the channel direction.

2002年, 首例以稀土金属离子作为连接点的链状 Anderson 型扩展结构被 Das 教授课题组合成, 这对于其它结构的多酸的稀土衍生物的合成有启示意义。 $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}^{[31]}$  是以  $\text{La}^{\text{III}}$  连接形成的一维链状化合物, 链与链之间通过氢键作用形成了三维网络结构。在此化合物中 Anderson 型阴离子  $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$  作为二齿配体, 通过两个不相邻的  $\text{MoO}_6$  八面体上的端氧原子与两个  $\text{La}^{\text{III}}$  配位。

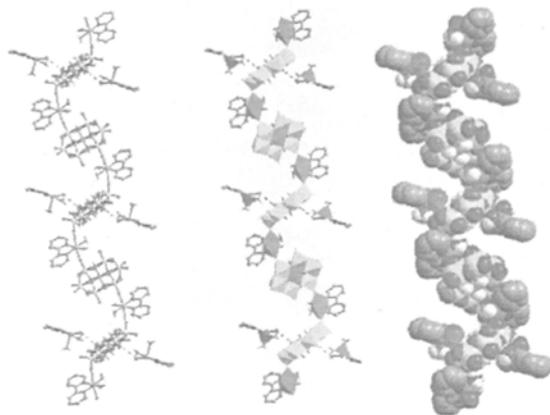
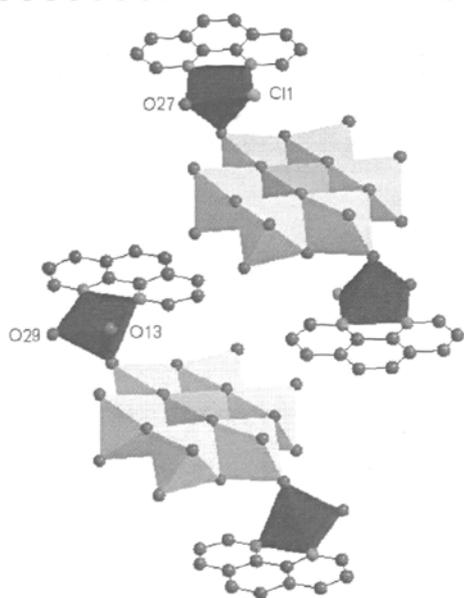


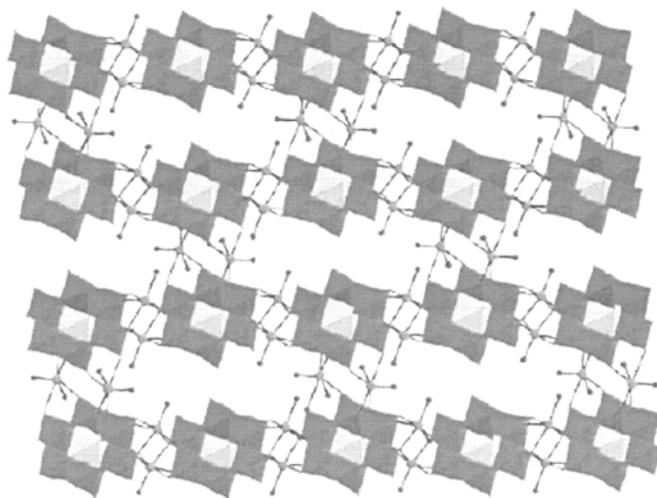
Fig.1.6 The structure of  $[\text{Cu}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}][\text{Cu}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$  showing spiral-type chainlike array of  $\{\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}^{3-}$  cluster anions interconnected through  $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$  bridging copper complex fragments.

2003年, Das 教授课题组首次将过渡金属配合物引入到 Anderson 多金属酸盐的骨架中, 合成了以金属-有机配合物片段连接而成的一维螺旋链状结构的 Anderson 型化合物  $[\text{Cu}(2,2\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}][\text{Cu}(2,2\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[32]}$  (Fig.1. 6), 其中 Anderson 杂多阴离子作为二齿配体与  $\text{Cu}^{2+}$  相连接。



**Fig.1.7** Polyhedral representation of  $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\{\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2\}_2][\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\{\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

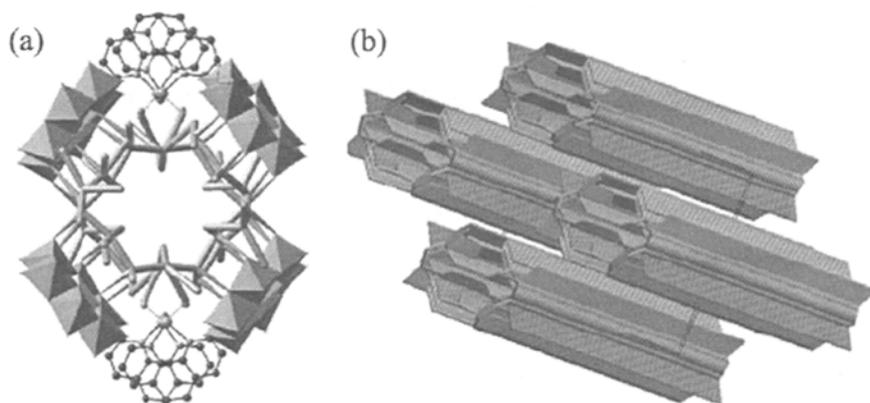
2005年, Das教授课题组首次合成了具有特殊的电荷平衡的有机-无机杂化化合物:  $[\text{M}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\{\text{Cu}(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_2\}_2][\text{M}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\{\text{Cu}(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}\}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ )<sup>[33]</sup> (Fig.1.7)。在该化合物中不同的Anderson多金属氧酸盐支撑的过渡金属络合物分别作为阴阳离子来达到电荷平衡, 这在Anderson型多酸衍生物的研究中是首例。



**Fig.1.8** Representation of the 3D open framework along the  $a$  axis.

2006年, 王恩波教授课题组又选用B型Anderson多酸和银离子合成了具有3D开放骨架结构的化合物  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ag}_3][\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>[34]</sup> (Fig.1.8)。该化合物中具有目前

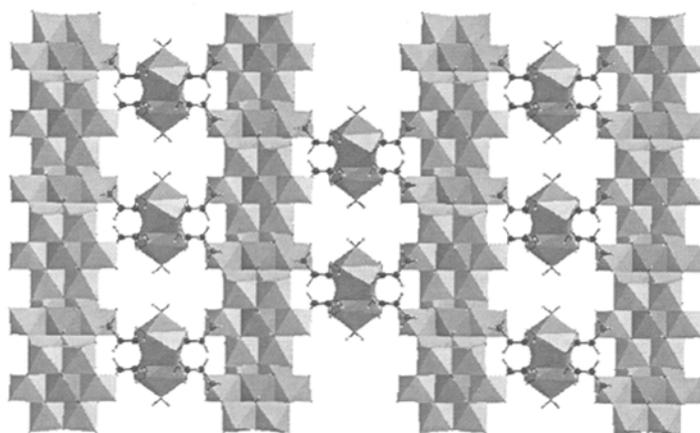
Anderson型多酸最高配位数的配位模式：每个 $[\text{CrMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}]^{3-}$ 多氧阴离子作为十一齿螯合配体通过它的端氧原子和桥氧原子配位到 $\text{Ag}^+$ 离子上，并生成了一个由水分子填充其中的孔道(孔道沿着 $a$ 轴方向的大小为 $7.3 \times 4.5 \text{ \AA}$ )。



**Fig. 1.9** Front view of the water pipe (a); the packing of the water tubes in the unit cell excluding the Anderson anions and dimeric copper complex cations (b).

2007年，Das 教授课题组报道了一个具有水管状水族结构的 Anderson 多金属氧酸盐化合物 $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ <sup>[35]</sup>。该过渡金属衍生物由二核铜和 Anderson 多氧阴离子组成 (Fig.1.9)。

我们课题组利用 B 型 Anderson 结构多氧阴离子为建筑单元，通过稀土离子和稀土金属配合物的功能化作用，用传统的常规方法合成了 2 个基于 Anderson 结构的稀土化合物<sup>[36]</sup>： $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\{(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_5]\}[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。化合物 1 具有 1D 链状结构。化合物 2 是 3D 超分子网络结构(Fig.1.10)。荧光光谱研究表明：Eu 中心不同的对称性可以影响它们的荧光性质。



**Fig. 1.10** Polyhedral representation of the 3D network containing 1D sandglass-like channels of  $\{(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_5]\}[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  parallel to the  $bc$  plane.

同样以 B 型 Anderson 结构多金属氧酸盐为建筑单元, 采用过渡金属配合物作为扩展结构的连接体, 在调节 pH 的时候通过选择不同的无机酸, 得到了四个单配体的过渡金属有机-无机杂化物<sup>[37]</sup>:  
 $\{[\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\}$   $\{[\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}][\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]-[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (**a**),  $[\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\{[\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**b**),  $(\text{H}_3\text{O})\{[\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})]_2\}[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$  (**c**),  $(\text{H}_3\text{O})\{[\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})]_2\}[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$  (**d**). 化合物 **a** 是离散的超分子结构, **b** 是 1D 链状结构, **c** 和 **d** 为异质同构体, 是首例 Anderson 多金属氧酸盐和铜配位络合物形成的三维开放骨架结构(Fig. 1.11)。化合物 **a-d** 的结构表明酸根阴离子的选择对整个结构具有重要的影响作用。当我们选择草酸和 2,2'-bpy 两种配体混合的方式进行合成时, 得到了包含双核铜结构的混合配体化合物 **e** 和 **f**<sup>[38]</sup>:  
 $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\mu\text{-ox})][\text{Al}(\text{OH})_7\text{Mo}_6\text{O}_{17}]$  (**e**),  $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\mu\text{-ox})][\text{Cr}(\text{OH})_7\text{Mo}_6\text{O}_{17}]$  (**f**). 异质同构的化合物 **e** 和 **f** 是 1D 链状结构, 它们是第一例基于 Anderson 多氧阴离子的混合配体的杂化物(Fig. 1.12)。

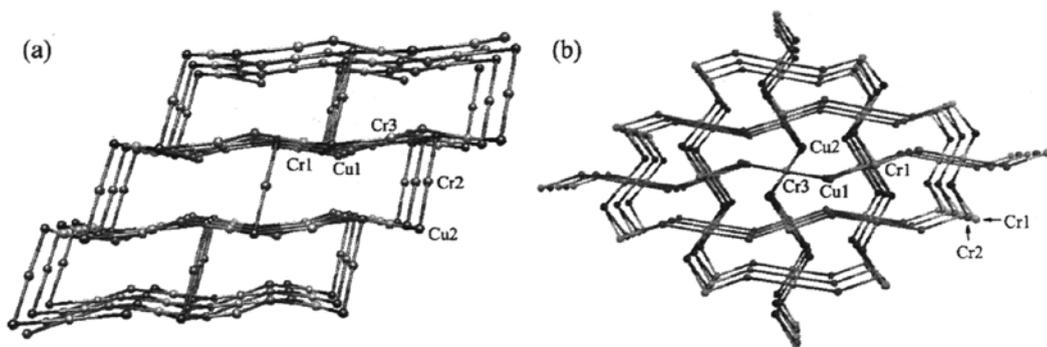


Fig. 1.11 Schematic representation of the 3D structure of **5** parallel to the *ab* (a) and *bc* (b) plane.

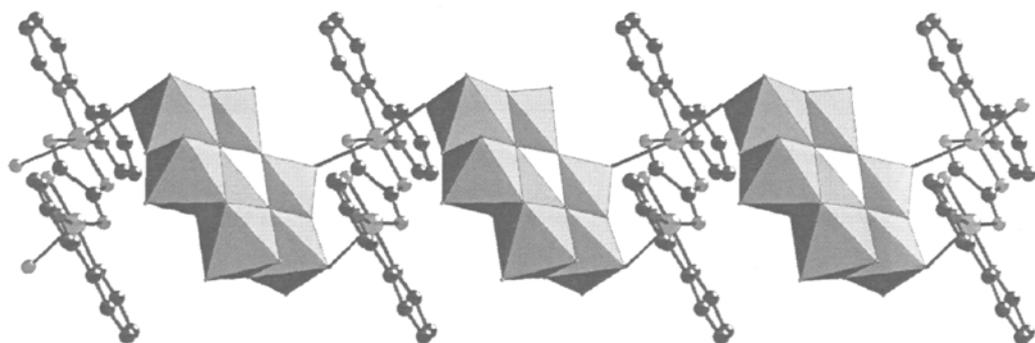


Fig. 1.12 Polyhedral representation of the 1D chain running along *c*-axis of **7**.

除了以上列举的近来文献中报道的一些具有代表性的 A 系列和 B 系列 Anderson 多

金属氧酸盐化合物的新颖结构外，还有很多 Anderson 型多金属氧酸盐化合物被成功合成<sup>[39,40]</sup>。可见充分利用这一多酸物种组成和结构上的独特之处，可以给化合物带来了新颖的结构和独特的性质。

### 第三节 选题目的与依据

多金属氧酸盐具有丰富多样的组成和独特、优越的物理化学性质，因此已经被广泛的作为无机分子建筑块来构筑新型杂化材料。目前研究的一个热门领域就是合成具有高活性和选择性的催化材料以及具有良好磁性和导电性的功能性化合物，而多金属氧酸盐是一类优良的电子受体，它可以把具有多个未成对电子和价态多变特性的过渡金属配合物引入到多金属氧酸盐中，得到需要的有独特性质的有机-无机杂化化合物。物质的组成与结构的多样性决定了其性能的多样性，所以多金属氧酸盐化学的发展依赖于具有新奇的结构和性质的多金属氧酸盐化合物的设计与合成。可见，设计和合成结构新颖的多金属氧酸盐化合物是多金属氧酸盐化学研究的基础和出发点。

近年来，通过各种过渡金属配合物对多金属氧酸盐的修饰和桥连，得到的多金属氧酸盐杂化化合物具有新颖的结构的同时，因过渡金属配合物与多金属氧酸盐性质上的协同效应使得其具有优越的性质，从而具有广阔的应用前景，成为了多金属氧酸盐化学研究的一个热点领域。目前，以多金属氧酸盐簇为建筑单元，利用各种过渡金属配合物作为修饰基团或扩展结构的连接体，构筑具有修饰和扩展结构的无机-有机杂化化合物的设计和合成方向发展极其迅速，具有新奇结构的新型多金属氧酸盐不断被合成。这类多金属氧酸盐化合物的合成和结构研究很大程度依赖于对含有四面体杂原子的 Keggin 结构及其衍生物种的研究进展。相比之下，人们对含有八面体杂原子的 Anderson 型杂多酸研究进展很慢。

从文献调研可知，B 系列 Anderson 型多氧阴离子具有较高的活性，在一定条件下可作为多齿配体与有机基团、稀土元素、过渡金属和过渡金属配合物结合形成 0D-3D 具有新颖结构以及合成性质的化合物。将有机官能团（有机  $\pi$ -电子给体的游离基阳离子）引入到 Anderson 骨架中，可产生新的堆积和物理性质，可用作超导材料的研究<sup>[41]</sup>。将过渡金属与 B 系列 Anderson 多氧阴离子结合，可望生成在荧光、磁性方面有应用价值的化合物。可见，选择通过过渡金属和过渡金属配合物修饰和桥连 B 系列 Anderson 型多氧阴离子有很大的研究空间，吸引着我们对它进行进一步的探讨。因此，我们采用常规水溶液方法，重点通过向多氧阴离子体系中引入具有过渡金属配合物，希望得到具有新颖结构和可能具有优秀的功能特性的化合物。同时希望在理论上力求探索新的连结方式、新的结构构型并研究化合物的性质。

## 第四节 试剂及分析仪器

### 1. 试剂

所有化学试剂均为分析纯，使用时未进一步纯化。实验中所用的水溶剂为蒸馏水。

### 2. 分析仪器

#### (1) 元素分析 (Elemental Analysis)

C、H 和 N 的元素分析采用 PerKin-Elmer 2400 CHN 元素分析仪进行；金属元素采用 ICP 等离子体色谱分析仪 (Leeman inductively coupled plasma (ICP) spectrometer) 进行。

#### (2) 红外光谱 (IR)

利用 Alpha Centauri FT/IR 红外光谱仪，测定范围  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ，KBr 压片。

#### (3) 热重分析 (TGA)

利用 PerKin-Elmer TGA7 分析仪测定，测定条件：氮气气氛，升温速度  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

#### (4) 顺磁谱 (EPR)

利用日本 JES-FE3AX 光谱仪在室温(293 K)和液氮温度(77 K)下测定。

#### (5) X-射线粉末衍射 (XRD)

使用 Rigaku D/MAX-3 衍射仪，采用 Cu 靶  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.5418$ ) 射线做为 X-射线源。

#### (6) 变温磁化率

变温磁化率使用 (Quantum Design MPMS-5 SQUID) 测定，温度范围从 2 K 到 300 K。

#### (7) 荧光光谱

采用 Hitachi F-4500 荧光分光光度计测定。

#### (8) 单晶 X-射线衍射

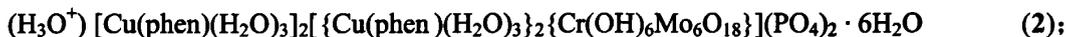
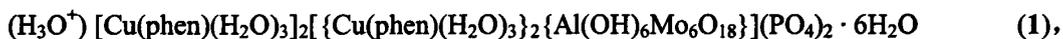
单晶的测定采用：(i) 德国 SMART-CCD 单晶衍射仪；(ii) 日本理学 R-RAXIS 型面探 (IP) 单晶衍射仪。所有晶体结构均使用 SHELXL-97 软件包，采用直接法解析，并用最小二乘法  $F^2$  精修。

## 第二章 以 B 型 Anderson 杂多阴离子为建筑 单元的过渡金属衍生物

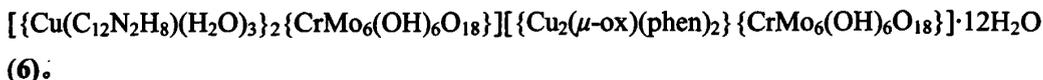
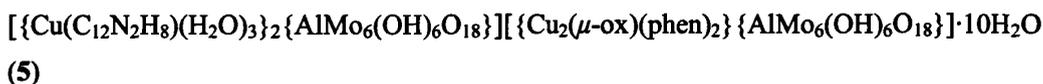
### 第一节 引言

近些年来,以有机或无机分子为建筑块的超分子自组装引起了广泛的关注。一方面是由于组装后的化合物具有新颖、多样的拓扑结构,另一方面也由于超分子化合物所具有的在主客体化学、形状选择催化、吸附、电导、磁性及光敏材料中的潜在的应用前景<sup>[42-44]</sup>。超分子组装的一个重要目标是利用各种分子间相互作用如氢键、范德华力、 $\pi-\pi$ 堆积等在有机和无机分子碎片之间建立起可能的连接关系。多金属氧酸盐因为其多样的结构和电子特性,可以被用为建筑块与有机组分相结合,以此来得到无机和有机组分的功能结合乃至提高的结果。目前设计和合成有机-无机杂化多酸化合物的一个有效的方法就是将多酸建筑块和过渡金属-有机配体的片段通过共价键连接起来。在这类研究中,不同的过渡金属配合物的片段与多酸建筑块的键连能力不同,这样有利于在不同的方向与多酸表面配位能力不同的氧原子配位形成延伸结构的化合物。因此反应中配体的选择是影响最终的有机-无机杂化产物结构和性质的一个重要的因素。

我们利用传统的常规方法,以 Anderson 结构多金属氧酸盐为建筑单元,采用过渡金属配合物作为扩展结构的连接体,得到了两个单配体的过渡金属有机-无机杂化物:



和四个双配体的过渡金属有机-无机杂化物:



### 第二节 基于 Anderson 杂多阴离子的 单配体的过渡金属衍生物

#### (一) 实验部分

1.  $(\text{H}_3\text{O}^+)[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\{\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\{\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}](\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**1**) 的合成

溶液 A: 将 30 mL  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.90 g, 3.72 mmol) 的水溶液用 3M 的  $\text{HNO}_3$  使得 pH 调节到 4.5, 然后在搅拌的条件下加入 10 mL  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.56 g, 1.50 mmol) 的水溶液中, pH 用 3M 的  $\text{HNO}_3$  调节到 2.6。溶液 B: 将 15 mL 1,10-phen (0.15 g, 0.80 mmol) 的甲醇溶液加入 10 mL  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.19 g, 0.80 mmol) 的水溶液中, 搅拌。将溶液 B 快速的加入到搅拌的溶液 A 中, 产生蓝色沉淀, 用 3M 的  $\text{HNO}_3$  将混合溶液的 pH 调节到 2.6, 然后加入 0.3 ml 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 搅拌 15 分钟后过滤。滤液在室温放置 6 天, 得到蓝色块状晶体, 产率 64% (以 Mo 计)。元素分析  $\text{C}_{48}\text{H}_{77}\text{AlCu}_4\text{N}_8\text{Mo}_6\text{O}_{51}\text{P}_2$  (**1**) (计算值): C, 23.05; H, 3.10; N, 4.48; Al, 1.08; P, 2.47; Cu, 10.16; Mo, 23.02 (%). (实验值): C, 23.34; H, 3.18; N, 4.59; Al, 1.31; P, 2.31; Cu, 10.42; Mo, 22.83 (%). IR 光谱 (KBr 压片,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3416 (br), 3076 (m), 1629 (m), 1586 (m), 1520 (m), 1428 (m), 1382 (m), 1342 (m), 1197 (w), 1109 (w), 1050 (w), 942 (s), 914 (s), 853 (m), 722 (m), 648 (m), 579 (s), and 446 (m).

2.  $(\text{H}_3\text{O}^+)[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\{\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\{\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}](\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**2**) 的合成

化合物 **2** 的合成和 **1** 类似。溶液 A: 将 30 mL  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.90 g, 3.72 mmol) 的水溶液用 3M 的  $\text{HNO}_3$  使得 pH 调节到 4.5, 然后在搅拌的条件下加入 10 mL  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.42 g, 1.12 mmol) 的水溶液中, pH 用 3M 的  $\text{HNO}_3$  调节到 2.6。溶液 B: 将 15 mL 1,10-phen (0.15 g, 0.80 mmol) 的甲醇溶液加入 10 mL  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.19 g, 0.80 mmol) 的水溶液中, 搅拌。将溶液 B 快速的加入到搅拌的溶液 A 中, 产生蓝色沉淀, 用 3M 的  $\text{HNO}_3$  将混合溶液的 pH 调节到 2.6, 然后加入 0.3 ml 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 搅拌 15 分钟后过滤。滤液在室温放置 6 天, 得到蓝色块状晶体, 产率 69% (以 Mo 计)。元素分析  $\text{C}_{48}\text{H}_{77}\text{CrCu}_4\text{N}_8\text{Mo}_6\text{O}_{51}\text{P}_2$  (**2**) (计算值): C, 22.82; H, 3.07; N, 4.43; Cr, 2.06; P, 2.45; Cu, 10.06; Mo, 22.79 (%). (实验值): C, 22.57; H, 3.24; N, 4.68; Cr, 2.29; P, 2.58; Cu, 10.48; Mo, 22.34 (%). IR 光谱 (KBr 压片,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3409 (br), 3072 (m), 1630 (m), 1586 (m), 1521 (m), 1428 (m), 1383 (m), 1343 (m), 1198 (w), 1146 (w), 1108 (w), 1031 (w), 942 (s), 910 (m), 854 (m), 722 (m), 647 (s), 578 (m), and 420 (w).

## (二) 晶体结构

### 1. 晶体学衍射数据测定

选取尺寸适当的化合物 **1** 和 **2** 的单晶装入玻璃管中, 晶体数据采用德国 SMART-CCD 单晶衍射仪, 在室温收取, 石墨单色器, Mo  $K\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) 作为入射辐射,  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式, 用  $\psi$  扫描方法进行吸收校正。晶体结构用 SHELXL-97 程序以直接法解析, 用全矩阵最小二乘法  $F^2$  修正<sup>[45]</sup>。所有非氢原子进行各向异性修正, 碳原子上的氢原子采用理论加氢得到, 水分子上的氢原子根据差值傅立叶电子密度图进行加氢, 同时限制  $\text{O-H} = 0.85 \text{ \AA}$ 。 **1** 和 **2** 结晶水的数目由元素分析和 TG 确定。化合物

1 和 2 的晶体学数据见 Table 2.1, 选择性键长和键角见 Table 2.2–2.3. CCDC 参考号: 731516–731517.

Table 2.1. Crystal Data and Structure Refinements for 1 and 2

	1	2
Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>77</sub> AlCu <sub>4</sub> N <sub>8</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>51</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>77</sub> CrCu <sub>4</sub> N <sub>8</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>51</sub> P <sub>2</sub>
<i>M</i>	2500.90	2525.92
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1
$\theta$ range /°	1.58–25.00	1.57–25.00
<i>a</i> /Å	12.7194(6)	12.7301(11)
<i>b</i> /Å	12.9545(7)	12.9663(11)
<i>c</i> /Å	13.8652(7)	13.8720(12)
$\alpha$ /°	86.1250(10)	86.3170(10)
$\beta$ /°	68.3580(10)	68.5490(10)
$\gamma$ /°	88.0520(10)	88.2170(10)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	2118.61(19)	2126.7(3)
<i>Z</i>	1	1
<i>F</i> (000)	1740	1214
<i>D<sub>c</sub></i> /g cm <sup>-3</sup>	2.941	1.949
Abs coeff, mm <sup>-1</sup>	6.193	2.094
Total data collected	10788	10752
Unique data	7362	7361
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0156	0.0173
GOF	1.083	1.053
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] <sup>a</sup>	0.0481	0.0473
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data) <sup>b</sup>	0.1502	0.1487

<sup>a</sup>  $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ . <sup>b</sup>  $wR_2 = \left[ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$ .

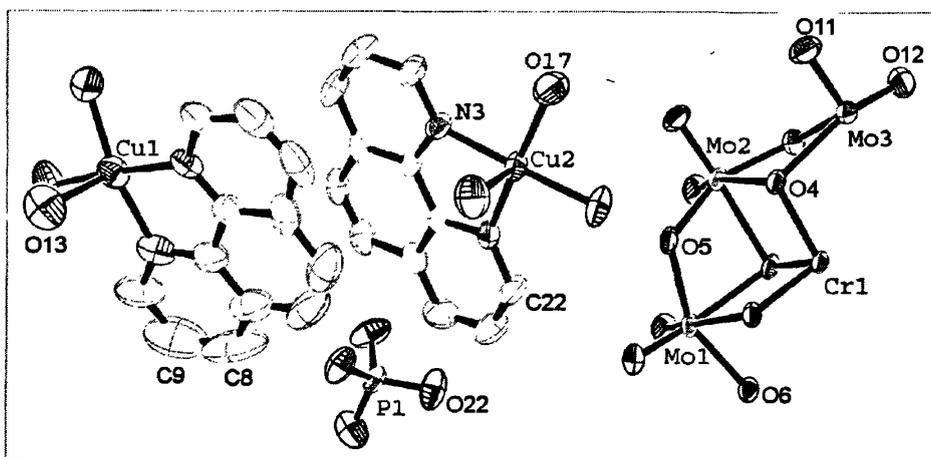


Fig. 2.1 ORTEP view of the compound 3 with thermal ellipsoids at 50% level, lattice water molecules are omitted for clarity. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: -x+1, -y+2, -z+1.

## 2. 结构描述与讨论

单晶 X-射线衍射分析表明 **1** 和 **2** 为异质同构的化合物，晶胞参数、体积和相关的键长和键角仅有微小的变化。**1** 和 **2** 中分别含有杂多阴离子  $[M(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$  ( $M = Al, Cr$ )，它们是典型的 B 型 Anderson 多氧阴离子，具有  $D_{3d}$  对称性，它是由 7 个共边的八面体组成，其中六个  $\{MoO_6\}$  八面体以六角形的方式围绕着中心的  $\{Al(OH)_6\}$  或  $\{Cr(OH)_6\}$  八面体，得到的金属 M-O 键长和 M-O-M 键角与文献报道的一致<sup>[32-34]</sup>。本文以化合物 **2** 为例进行晶体结构描述。化合物 **2** 的非对称单元是由一个结晶学上独立的半个  $[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$  多氧阴离子，两种铜配位络合物和六个结晶水组成(Fig. 2.1)。该化合物是离散的结构，是由一个质子化的晶格水分子、两个  $[Cu(1,10\text{-phen})(H_2O)_3]^{2+}$  作为阳离子、一个  $\{[Cu(1,10\text{-phen})(H_2O)_3]_2[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]\}^-$ 、两个  $PO_4^{3-}$  离子和六个结晶水组成。其中的  $CrMo_6$  作为二齿配体通过两个不相邻的  $MoO_6$  上的端氧与两个铜配位络合物配位。

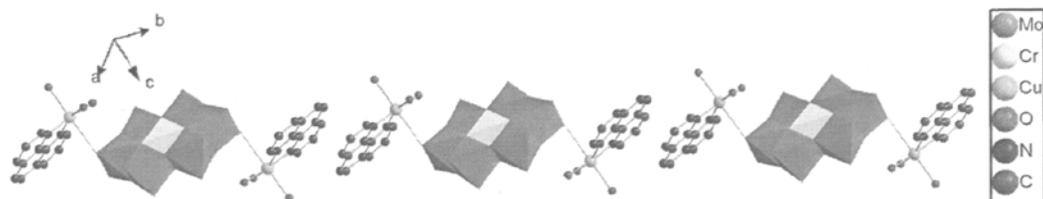


Fig. 2.2 Polyhedral representation of the 1D chain of **2**.

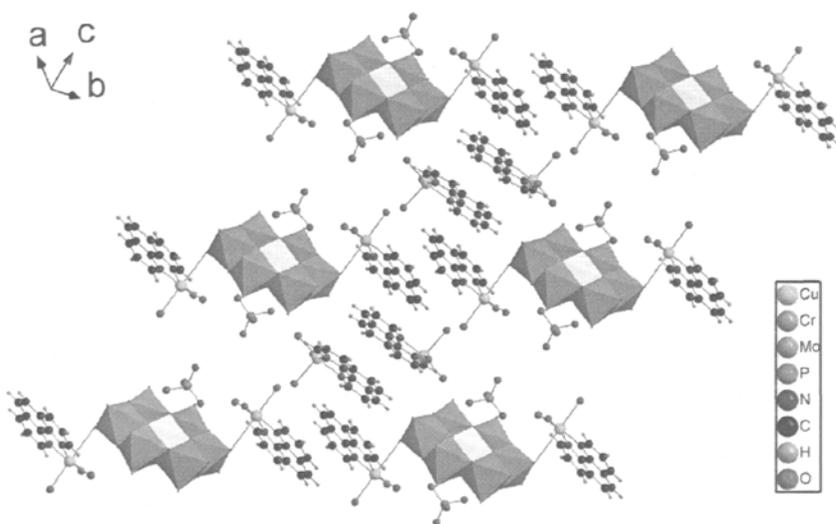


Fig. 2.3 View of two-dimensional layer of compound **2**.

通过 Fig. 2.1 可以看到，在化合物 **2** 中有两个个晶体学上独立的铜中心。Cu1 和邻菲啰啉上的两个上的氮原子( $Cu1-N1 = 1.992(6) \text{ \AA}$ ,  $Cu1-N2 = 2.002(7) \text{ \AA}$ )，以及两个水分子( $Cu1-O13 = 1.973(6) \text{ \AA}$ ,  $Cu1-O15 = 1.958(5) \text{ \AA}$ ) 在赤道的位置配位，同时和一个属于

$[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{17}]^{3-}$  多氧阴离子的端氧原子( $\text{Cu1}-\text{O9} = 2.769(2) \text{ \AA}$ )在极位上配位, 形成了扭曲的四方锥构型。 $\text{Cu2}$  和邻菲啰啉上的两个上的氮原子( $\text{Cu2}-\text{N3} = 2.002(5) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu2}-\text{N4} = 1.992(5) \text{ \AA}$ ), 以及两个水分子( $\text{Cu2}-\text{O16} = 1.984(5) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu2}-\text{O17} = 1.963(5) \text{ \AA}$ ) 在赤道的位置配位, 同时和一个水分子在( $\text{Cu1}-\text{O15} = 2.246(6) \text{ \AA}$ ) 在极位上配位, 形成了扭曲的四方锥构型。更深入的研究表明在化合物 **1** 中的邻菲啰啉之间存在广泛的  $\pi-\pi$  作用, 邻菲啰啉和邻菲啰啉的质心之间的距离为  $3.397 \text{ \AA}$ , 通过这种作用分别堆积形成了一维链(Fig. 2.2)和二维层 (Fig. 2.3)。通过这种广泛的  $\pi-\pi$  作用, 离子键作用和多阴离子的氧原子、配位水以及晶格水之间的氢键作用更进一步的形成了 3D 超分子网络结构(Fig. 2.4)。

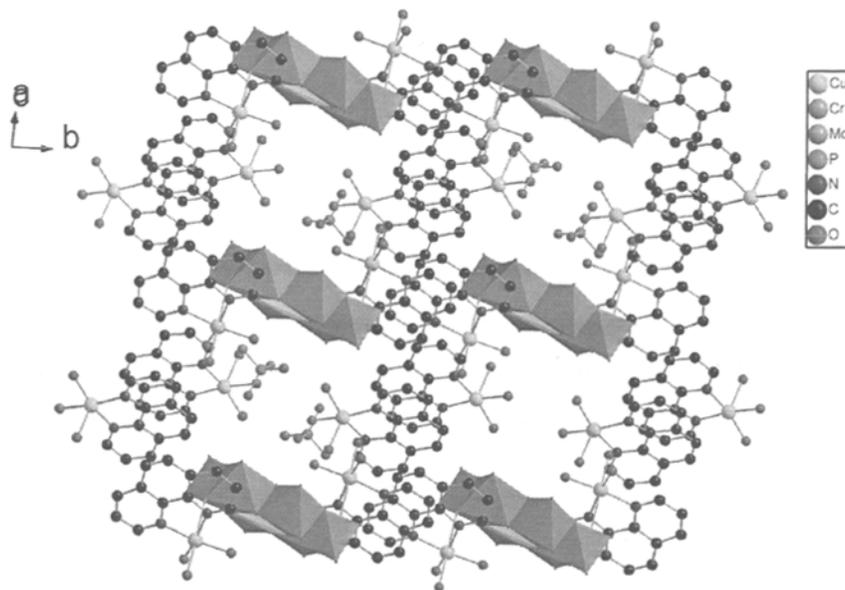


Fig. 2.4 View of three-dimensional network of compound **2**. All H atoms and lattice waters are omitted for clarity.

### (三) 表征

#### 1. IR 光谱

化合物 **1** 和 **2** 的 IR 光谱相似(Fig. 2.5)。低波数处的特征峰, 归属于 B 型 Anderson 多氧阴离子的特征振动<sup>[14,19]</sup>: 在  $400-600 \text{ cm}^{-1}$  间的峰归属于  $\nu(\text{Mo}-\text{O}_c)$ ,  $640-800 \text{ cm}^{-1}$  间的峰归属于  $\nu(\text{Mo}-\text{O}_b)$ ,  $890-950 \text{ cm}^{-1}$  间的峰归属于  $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$ 。在  $1000-1630 \text{ cm}^{-1}$  区域内出现的吸收谱带为有机基团邻菲啰啉和磷酸的特征峰<sup>[46]</sup>, 它的峰强度低于多氧阴离子。约  $3400 \text{ cm}^{-1}$  处的宽峰归属于水分子的吸收峰。

#### 2. TG 分析

化合物 **2** 的 TG 曲线在  $\text{N}_2$  氛围中  $20-600^\circ\text{C}$  范围内测定, 如图 Fig. 2.6 所示。化合物 **2** 的 TG 曲线总失重范围在  $25-483^\circ\text{C}$ 。可分为二步失重。第一步失重在  $25-190^\circ\text{C}$ , 失重量  $15.73\%$ , 对应于结构中的七个的晶格水、十二个配位水和  $\text{CrMo}_6$  上羟基的失去(计算值为  $15.69\%$ ); 第二步失重在  $300-476^\circ\text{C}$ , 对应于结构中的邻菲啰啉, 质子和磷酸

根的失去。失重量 36.68% (计算值为 36.06%)。总失重量 52.41% 与理论值(51.75%)吻合。化合物 1 的 TG 曲线与 2 相似(Fig. 2.7)。

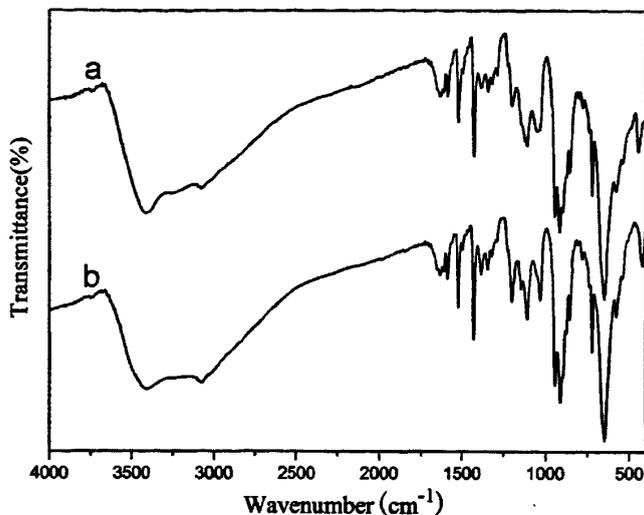


Fig. 2.5 IR spectra of compounds 1 (a) and 2 (b).

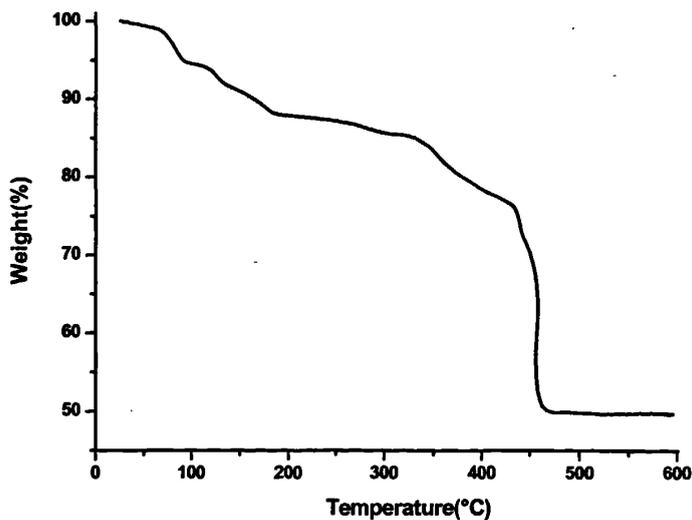


Fig. 2.6 TG curves of compounds 2. Heating rate: 10 deg min<sup>-1</sup>; N<sub>2</sub> atmosphere.

### 3. XRPD 谱

化合物 1 和 2 的实验测定和模拟 XRPD 谱图如 Fig. 2.8 所示, 模拟及实验 XRPD 谱的各条峰位很好地符合, 表明了化合物的相纯度。化合物 1 和 2 的谱图相似, 表明他们是同构的化合物。

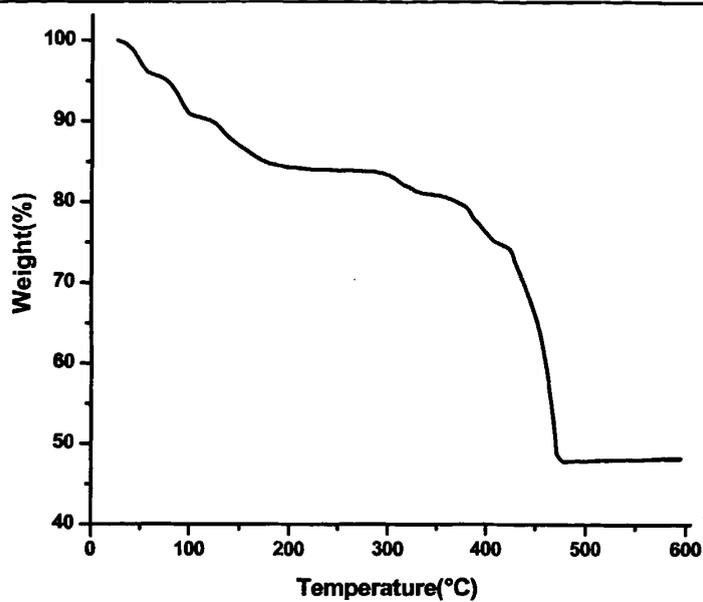


Fig. 2.7 TG curves of compounds 1. Heating rate:  $10 \text{ deg min}^{-1}$ ;  $\text{N}_2$  atmosphere.

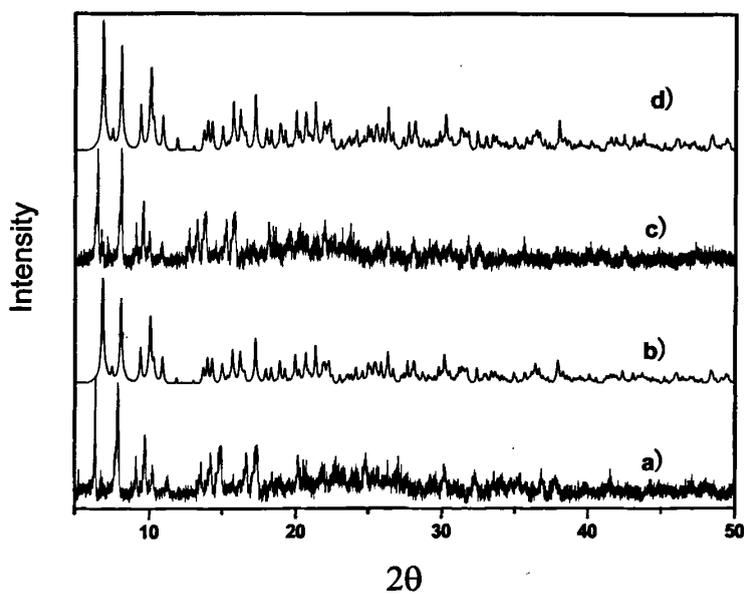


Fig. 2.8 XRPD patterns: simulated (a) and experimental (b) of 1 and simulated (c) and experimental (d) of 2, respectively.

### 第三节 基于 Anderson 杂多阴离子双配体(异烟酸和邻菲啰啉)的 过渡金属衍生物

#### (一) 实验部分

##### 1. $(\text{H}_3\text{O}^+)[\text{Cu}(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3) 的合成

溶液 A: 将 30 mL  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.90 g, 3.72 mmol) 的水溶液用 3M 的  $\text{HNO}_3$  使得 pH 调节到 4.5, 然后在搅拌的条件下加入 10 mL  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.56 g, 1.50 mmol) 的水溶液中, pH 用 3M 的  $\text{HNO}_3$  调节到 2.6。溶液 B: 将异烟酸 (0.073 g, 0.27 mmol) 溶解在 10 mL 的热水中, 待冷却后向其中加入 10 mL 1,10-phen (0.11 g, 0.60 mmol) 的甲醇溶液和 10 mL  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.14 g, 0.60 mmol) 的水溶液, 搅拌。将溶液 B 快速的加入到搅拌的溶液 A 中, 产生蓝色沉淀, 混合溶液的 pH 约为 2.6, 搅拌 30 分钟后过滤。滤液在室温放置 10 天, 得到蓝色块状晶体, 产率 53% (以 Mo 计)。元素分析  $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{AlCu}_2\text{N}_6\text{Mo}_6\text{O}_{36}$  (3) (实验值): C, 23.34; H, 2.38; N, 4.67; Al, 1.65; Cu, 7.13; Mo, 31.05 (%). (计算值): C, 23.13; H, 2.53; N, 4.50; Al, 1.44; Cu, 6.79; Mo, 30.79 (%). IR 光谱 (KBr 压片,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3440 (br), 3049 (m), 1606 (m), 1558 (m), 1518 (m), 1424 (m), 1370 (m), 1342 (m), 1238 (w), 1199 (w), 1150 (w), 1107 (w), 1014 (w), 936 (s), 919 (s), 830 (m), 773 (m), 723 (m), 647 (s), and 444 (m).

##### 2. $(\text{H}_3\text{O}^+)[\text{Cu}(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_4)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4) 的合成

化合物的 4 合成和 3 类似。溶液 A: 将 30 mL  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.90 g, 3.72 mmol) 的水溶液用 3M 的  $\text{HNO}_3$  使得 pH 调节到 4.5, 然后在搅拌的条件下加入 10 mL  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.42 g, 1.12 mmol) 的水溶液中, pH 用 3M 的  $\text{HNO}_3$  调节到 2.6。溶液 B: 将异烟酸 (0.073 g, 0.27 mmol) 溶解在 10 mL 的热水中, 待冷却后向其中加入 10 mL 1,10-phen (0.11 g, 0.60 mmol) 的甲醇溶液和 10 mL  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.14 g, 0.60 mmol) 的水溶液, 搅拌。将溶液 B 快速的加入到搅拌的溶液 A 中, 产生蓝色沉淀, 混合溶液的 pH 约为 2.6, 搅拌 30 分钟后过滤。滤液在室温放置 10 天, 得到蓝色块状晶体, 产率 61% (以 Mo 计)。元素分析  $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{CrCu}_2\text{N}_6\text{Mo}_6\text{O}_{36}$  (4) (实验值): C, 22.64; H, 2.36; N, 4.61; Cr, 2.85; Cu, 6.94; Mo, 30.68 (%); (计算值): C, 22.82; H, 2.50; N, 4.44; Cr, 2.74; Cu, 6.71; Mo, 30.37 (%). IR 光谱 (KBr 压片,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3440 (br), 3049 (m), 1605 (m), 1541 (m), 1518 (m), 1425 (m), 1370 (m), 1342 (m), 1223 (w), 1201 (w), 1150 (w), 1109 (w), 1014 (w), 934 (s), 909 (m), 830 (m), 773 (m), 723 (m), 643 (s), and 414 (m).

#### (二) 晶体结构

##### 1. 晶体学衍射数据测定

选取尺寸适当的化合物 3 和 4 的单晶装入玻璃管中, 晶体数据采用德国

SMART-CCD 单晶衍射仪, 在室温收取, 石墨单色器, Mo  $K\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) 作为入射辐射,  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式, 用  $\psi$  扫描方法进行吸收校正。晶体结构用 SHELXL-97 程序以直接法解析, 用全矩阵最小二乘法  $F^2$  修正<sup>[45]</sup>。所有非氢原子进行各向异性修正, 碳原子上的氢原子采用理论加氢得到。氧原子和部分水分子上的氢原子根据差值傅立叶电子密度图进行加氢, 同时限制 O-H = 0.85  $\text{\AA}$ 。化合物 3 和 4 的晶体学数据见 Table 2.4, 选择性键长和键角见 Table 2.5 和 Table 2.6。CCDC 参考号: 697202-697203。

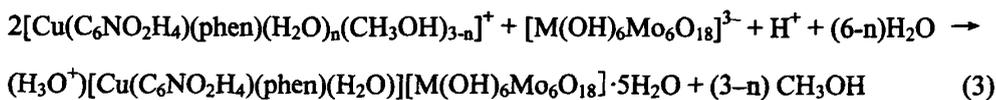
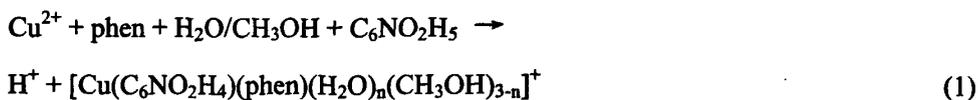
Table 2.4. Crystal Data and Structure Refinements for 3 and 4

	3	4
Empirical formula	$C_{36}H_{47}AlCu_2N_6Mo_6O_{36}$	$C_{36}H_{47}CrCu_2N_6Mo_6O_{36}$
$M$	1869.49	1894.51
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1
$\theta$ range / $^\circ$	2.21-28.13	2.11-25.60
$a$ / $\text{\AA}$	9.9403(10)	9.9418(9)
$b$ / $\text{\AA}$	9.9424(10)	9.9459(9)
$c$ / $\text{\AA}$	14.2362(14)	14.2493(12)
$\alpha$ / $^\circ$	83.1470(10)	81.4570(10)
$\beta$ / $^\circ$	81.4550(10)	83.0140(10)
$\gamma$ / $^\circ$	77.1910(10)	77.2240(10)
$V$ / $\text{\AA}^3$	1351.3(2)	1353.1(2)
$Z$	1	1
$F(000)$	936	1170
$D_c$ / $\text{g cm}^{-3}$	2.294	2.327
Abs coeff, $\text{mm}^{-1}$	5.085	8.000
Total data collected	7159	7275
Unique data	4942	5025
$R_{\text{int}}$	0.0143	0.0163
GOF	1.021	1.046
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^a$	0.0257	0.0304
$wR_2$ (all data) <sup>b</sup>	0.0651	0.0781

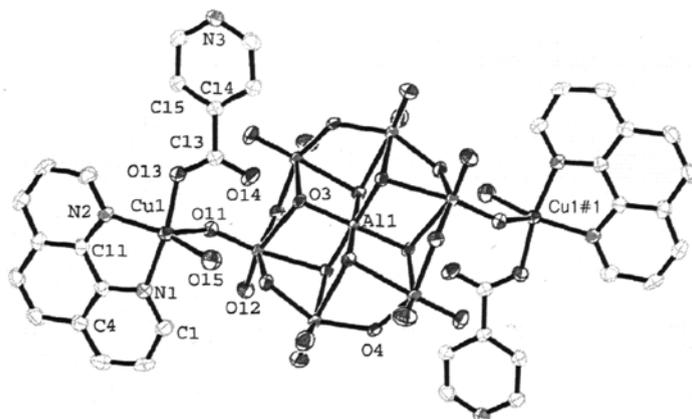
<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ . <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ .

## 2. 结构描述与讨论

化合物 3 和 4 都是通过常规水溶液方法制得。推断示意图, 如下: 我们提出了对于化合物 3 和 4。( $C_6NO_2H_5$  = 异烟酸,  $C_{12}H_8N_2$  = 1, 10-邻菲罗啉 = phen)。

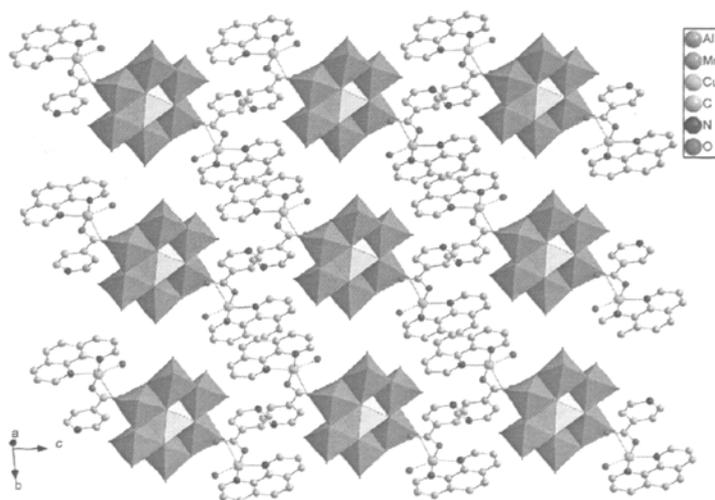


值得注意的是，通过大量的平行实验我们发现将混合物的 pH 调节 2.6 到对于最终产物的生成是很必要的。



**Fig. 2.9** ORTEP view of the compound **3** with thermal ellipsoids at 50% level, lattice water molecules are omitted for clarity. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1:  $-x+1, -y+2, -z+1$ .

单晶 X-射线衍射分析表明 **3** 和 **4** 为异质同构的化合物，晶胞参数、体积和相关的键长和键角仅有微小的变化。化合物 **3** 和 **4** 中，都含有杂多阴离子  $[M(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$  ( $M = Al^{3+}, Cr^{3+}$ )，它们是典型的 B 型 Anderson 多氧阴离子，具有  $D_{3d}$  对称性，它是由 7 个共边的八面体组成，其中六个  $\{MoO_6\}$  八面体以六角形的方式围绕着中心的  $\{Al(OH)_6\}$  或  $\{Cr(OH)_6\}$  八面体，得到的金属 M-O 键长和 M-O-M 键角与文献报道的一致<sup>[30-32]</sup>。本文以化合物 **3** 为例进行晶体结构描述。



**Fig. 2.10** View of two-dimensional layer of compound **3**. All H atoms and lattice waters are omitted for clarity.

化合物 **3** 的单元结构是由一个  $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{17}]^{3-}$  多氧阴离子支撑的具有混合配体(邻菲啰啉和异烟酸)的铜络合物以及六个晶格水分子组成(Fig. 2.9)。在化合物 **3** 中,  $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{17}]^{3-}$  多氧阴离子作为二齿配体, 通过两个不相邻的两个  $\text{MoO}_6$  八面体上的端氧原子分别和两个具有混合配体(邻菲啰啉和异烟酸)的铜络合物片断配位。通过 Fig. 2.9 可以看到, 在化合物 **3** 中有一个晶体学上独立的铜中心。这个铜中心和异烟酸上的一个氧原子( $\text{Cu1-O13} = 1.927(2) \text{ \AA}$ ), 邻菲啰啉上的两个氮原子( $\text{Cu1-N1} = 2.021(3) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu1-N2} = 2.019(3) \text{ \AA}$ )以及一个水分子( $\text{Cu1-O15} = 1.973(2) \text{ \AA}$ )在赤道的位置配位, 同时和一个属于  $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{17}]^{3-}$  多氧阴离子的端氧原子( $\text{Cu1-O11} = 2.368(2) \text{ \AA}$ )在极位上配位, 形成了扭曲的四方锥多面体构型的配位方式。更深入的研究表明在化合物 **3** 中的邻菲啰啉和异烟酸之间存在广泛的  $\pi$ - $\pi$  作用, 邻菲啰啉和异烟酸的质心之间的距离为  $3.397 \text{ \AA}$ , 通过这种作用堆积形成了二维层 (Fig. 2.10)。通过这种广泛的  $\pi$ - $\pi$  作用和多阴离子的氧原子、配位水以及晶格水之间的氢键作用更进一步的形成了 3D 超分子网络结构(Fig. 2.11)。

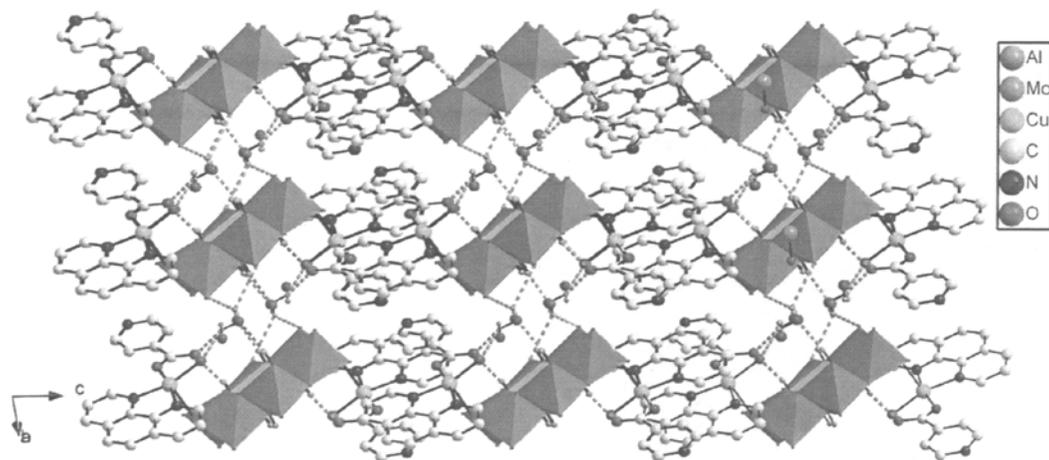


Fig. 2.11 Packing of three dimensional hybrid framework of compound **3**.

### (三) 表征

#### 1. IR 光谱

化合物 **3** 和 **4** 的 IR 光谱相似(Fig. 2.12)。低波数处的特征峰, 归属于 B 型 Anderson 多氧阴离子的特征振动<sup>[12,19]</sup>: 在  $400\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$  间的峰归属于  $\nu(\text{Mo-O}_c)$ ,  $640\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$  间的峰归属于  $\nu(\text{Mo-O}_b)$ ,  $890\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$  间的峰归属于  $\nu(\text{Mo-O}_t)$ 。在  $1014\text{--}1606 \text{ cm}^{-1}$  区域内出现的吸收谱带为有机基团邻菲啰啉和异烟酸的特征峰<sup>[46,47]</sup>, 它的峰强度低于多氧阴离子。 $3281 \text{ cm}^{-1}$  处的宽峰归属于水分子的吸收峰。

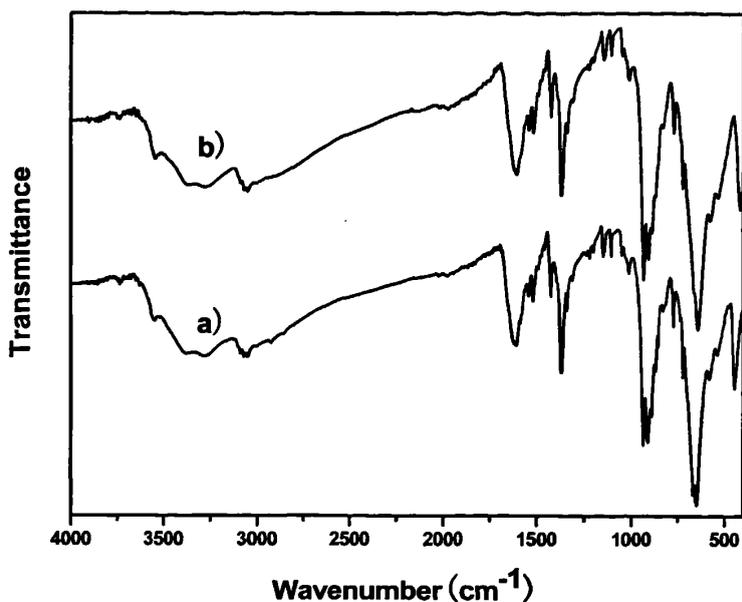


Fig. 2.12 IR spectra of compounds 3 (a) and 4 (b).

## 2. TG 分析

化合物 3 的 TG 曲线在  $N_2$  氛围中 20–600°C 范围内测定, 如图 Fig. 2.13a 所示。化合物 3 的 TG 曲线总失重范围在 25–483 °C。可分为二步失重。第一步失重在 25–230 °C, 失重量 10.43%, 对应于结构中的六个的晶格水、两个配位水和  $AlMo_6$  上羟基的失去(计算值为 10.65%); 第二步失重在 300–483 °C, 对应于结构中的邻菲罗啉, 质子和异烟酸的失去。失重量 32.74% (计算值为 32.32%)。总失重量 43.17% 与理论值(42.94%)吻合。化合物 6 的 TG 曲线与 5 相似(Fig. 2.13b)。

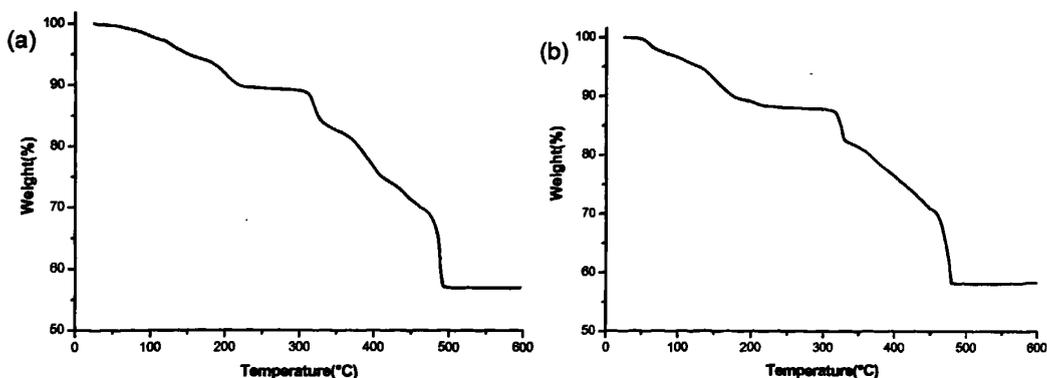


Fig. 2.13 TG curves of compounds 3 and 4. Heating rate: 10 deg  $min^{-1}$ ;  $N_2$  atmosphere.

## 3. XRPD 谱

化合物 3 和 4 的实验测定和模拟 XRPD 谱图如 Fig. 2.14 所示, 模拟及实验 XRPD

谱的各条峰位很好地符合，表明了化合物的相纯度。化合物 3 和 4 的谱图相似，表明他们是同构的化合物。

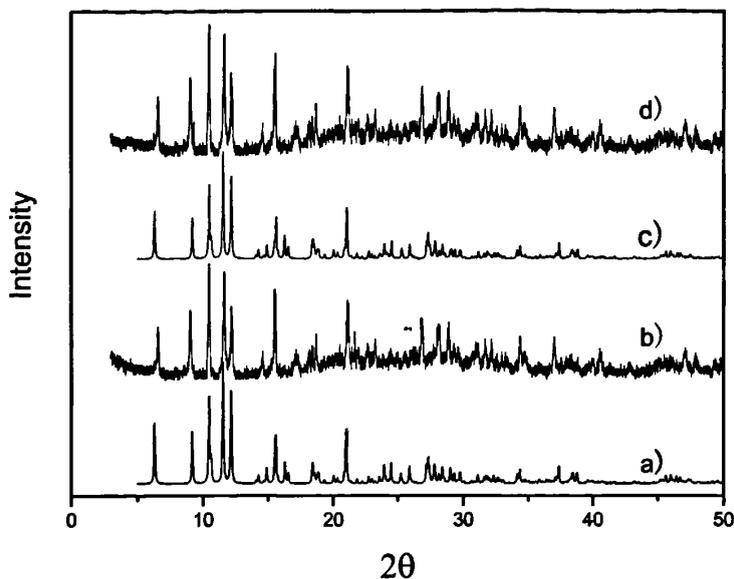


Fig. 2.14 XRPD patterns: simulated (a) and experimental (b) of 3 and simulated (c) and experimental (d) of 4, respectively.

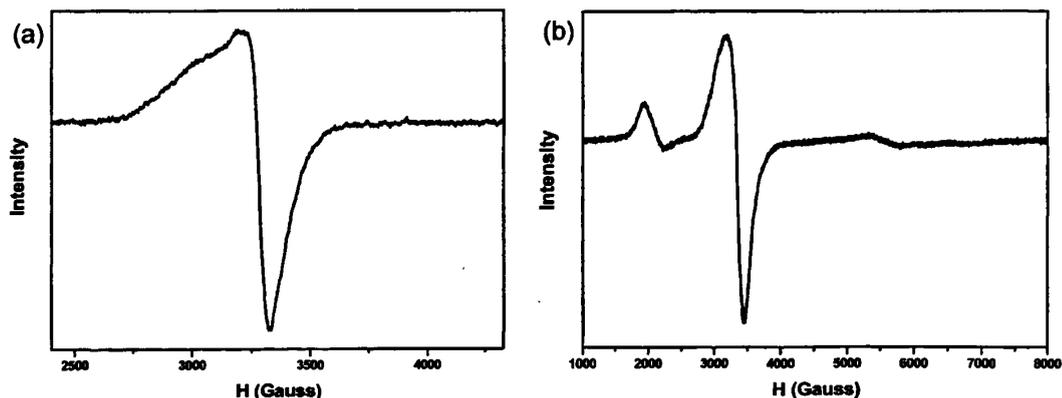


Fig. 2.15 EPR spectra of compound 3 (a) and 4 (b) at liquid nitrogen temperature.

#### 4. EPR 光谱

我们对化合物 3 和 4 的粉末样品在室温和液氮温度下测定了 X 带的 EPR 光谱。通过测量我们发现化合物 3 和 4 的 EPR 光谱在室温和液氮温度下几乎完全相同，因此我们只给出了液氮温度下的谱图 (Fig. 2.15a)。在液氮温度下，化合物 3 的 EPR 图谱中 3200 G 处显示出一个宽的 Cu(II) 的信号， $g_{\parallel}$  和  $g_{\perp}$  分别为 2.239 和 2.072。这符合四方锥构型的  $\text{Cu}^{2+}$  中心的特征。

在液氮温度下，化合物 4 的 EPR 图谱比化合物 3 要复杂一些，因为同时存在顺

磁性的信号中心  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  离子 (Fig. 2.15b)  $\text{Cr}^{3+}$  离子 ( $3d^3$ ,  ${}^4F$ ,  $L=3$ ,  $S=3/2$ ) 为变形八面体构型, 这常常会出现零场劈裂<sup>[48]</sup>。在光谱中, 化合物 4 的出现了轴向的各向异性信号  $g_{\parallel} = 4.2$  和  $g_{\perp} = 1.23$ 。四方锥构型的  $\text{Cu}(\text{II})$  在  $g \approx 2$  时出现一个特征信号。化合物 4 的 EPR 图谱参数和报道过的数据相吻合<sup>[33]</sup>。通过上面的数据我们可以看出由于存在大体积的 Anderson 多阴离子,  $\text{Cr}(\text{III})$  和  $\text{Cu}(\text{II})$  的电子自旋没有发生强的耦合交换。

## 5. 荧光光谱

室温情况下, 我们测定了固态的化合物 3 和 4 以及 1,10-phen 配体的荧光光谱, 发射光谱见图 Fig. 2.16。化合物 3 和 4 都在  $\lambda_{\text{em}} = 398 \text{ nm}$  处 ( $\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$ ), 1,10-phen 配体在  $\lambda_{\text{em}} = 383 \text{ nm}$  处 ( $\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$ ) 均有较强的荧光峰。化合物 3 和 4 与 1,10-phen 配体的荧光光谱相似, 说明化合物 3 和 4 的荧光光谱主要来自配体 1,10-phen 的电荷跃迁, 是一种金属离子微扰的配体发光现象。化合物 3 和 4 的荧光光谱和 1,10-phen 配体的荧光光谱相比发生了红移, 这是  $\text{Cu}(\text{II})$  配位的结果, 可能归属为配体-金属的电荷跃迁。

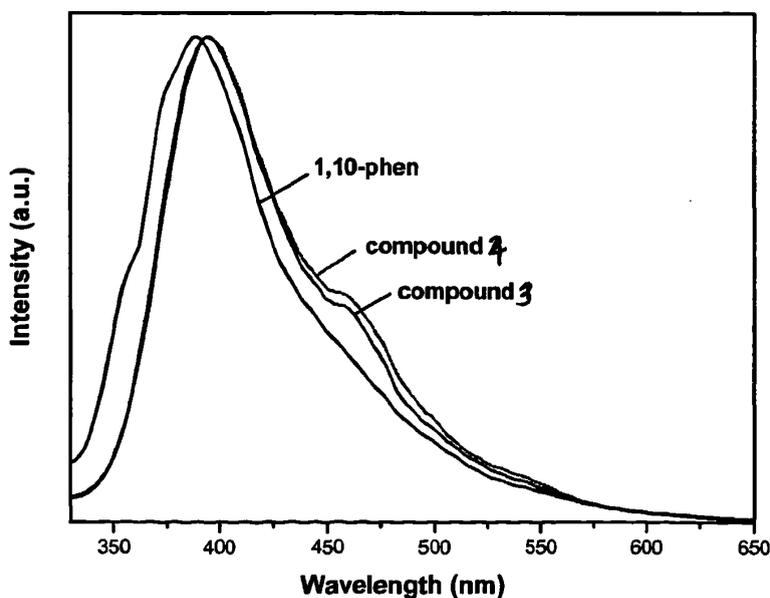


Fig. 2.16 Normalized solid-state photoluminescence spectra of compounds 3 and 4 and 1,10-phen in the solid state at room temperature. ( $\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$  for all the three compounds).

## 第四节 基于 Anderson 杂多阴离子双配体(草酸和邻菲啰啉)的

### 过渡金属衍生物

#### (一) 实验部分

##### 1. $[\{\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\{\text{AlMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}\}][\{\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{phen})_2\}\{\text{AlMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}\}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (5) 的合成

溶液 A: 将  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (46.5 mg, 0.27 mmol) 溶解在 20 mL 的蒸馏水中, 向其中加入 10 mL 1,10-phen (0.22 g, 1.20 mmol) 的甲醇溶液和 10 mL 草酸 (0.14 g, 0.60 mmol) 的水溶液, 搅拌。溶液 B: 将 30 mL  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.90 g, 3.72 mmol) 的水溶液用 3M 的  $\text{HNO}_3$  将 pH 调节到 4.5, 然后在搅拌的条件下加入 10 mL  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1.12 g, 3.00 mmol) 的水溶液中, pH 用 3M 的  $\text{HNO}_3$  调节到 2.6。将溶液 A 快速的加入到搅拌的溶液 B 中, 产生蓝色沉淀, 混合溶液的 pH 保持在 2.0, 搅拌 15 分钟后过滤。滤液在室温放置 7 天, 得到浅蓝色块状晶体, 产率 52% (以 Mo 计)。元素分析  $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{AlCu}_2\text{N}_6\text{Mo}_6\text{O}_{36}$  (实验值): C, 17.97; H, 2.15; N, 3.52; Al, 1.84; Cu, 7.85; Mo, 34.81 (%); (计算值): C, 17.80; H, 2.29; N, 3.36; Al, 1.62; Cu, 7.62; Mo, 34.50 (%). IR 光谱 (KBr 压片,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3440 (br), 1627 (s), 1558 (m), 1541 (m), 1516 (s), 1490 (w), 1425 (m), 1367 (m), 1342 (m), 1309 (w), 1220 (w), 945 (m), 919 (s), 848 (m), 769 (m), 720 (m), 649 (s), 572 (m), and 430 (m).

##### 2. $[\{\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\{\text{CrMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}\}][\{\text{Cu}_2(\mu\text{-ox})(\text{phen})_2\}\{\text{CrMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}\}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (6) 的合成

溶液 A: 将  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (46.5 mg, 0.27 mmol) 溶解在 20 mL 的蒸馏水中, 向其中加入 10 mL 1,10-phen (0.22 g, 1.20 mmol) 的甲醇溶液和 10 mL 草酸 (0.14 g, 0.60 mmol) 的水溶液, 搅拌。溶液 B: 将 30 mL  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.90 g, 3.72 mmol) 的水溶液用 3M 的  $\text{HNO}_3$  将 pH 调节到 4.5, 然后在搅拌的条件下加入 10 mL  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.56 g, 1.50 mmol) 的水溶液中, pH 用 3M 的  $\text{HNO}_3$  调节到 2.6。将溶液 A 快速的加入到搅拌的溶液 B 中, 产生蓝色沉淀, 混合溶液的 pH 保持在 2.0, 搅拌 15 分钟后过滤。滤液在室温放置 7 天, 得到浅蓝色块状晶体, 产率 49% (以 Mo 计)。元素分析  $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{CrCu}_2\text{N}_6\text{Mo}_6\text{O}_{36}$  (实验值): C, 15.21; H, 2.07; N, 2.66; Cr, 2.75; Cu, 6.72; Mo, 43.34 (%); (计算值): C, 15.02; H, 2.02; N, 2.80; Cr, 2.60; Cu, 6.36; Mo, 43.19 (%). IR 光谱 (KBr 压片,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3444 (br), 1627 (s), 1560 (m), 1542 (m), 1516 (s), 1458 (w), 1427 (m), 1361 (m), 1342 (m), 1313 (w), 1223 (w), 945 (m), 916 (s), 848, 769 (m), 721 (m), 650 (s), 572 (m), and 418 (m).

#### (二) 晶体结构

##### 1. 晶体学衍射数据测定

选取尺寸适当的化合物 5 和 6 的单晶装入玻璃管中, 晶体数据采用德国

SMART-CCD 单晶衍射仪, 在室温收取, 石墨单色器, Mo  $K\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) 作为入射辐射,  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式, 用  $\psi$  扫描方法进行吸收校正。晶体结构用 SHELXL-97 程序以直接法解析, 用全矩阵最小二乘法  $F^2$  修正。所有非氢原子进行各向异性修正, 碳原子上的氢原子采用理论加氢得到, 氧原子上的氢原子根据差值傅立叶电子密度图进行加氢, 同时限制 O-H = 0.85。化合物 **5** 和 **6** 的晶体学数据见 Table 2.8, 选择性键长和键角见 Table 2.9 和 Table 2.10。CCDC 参考号: 731518-731519。

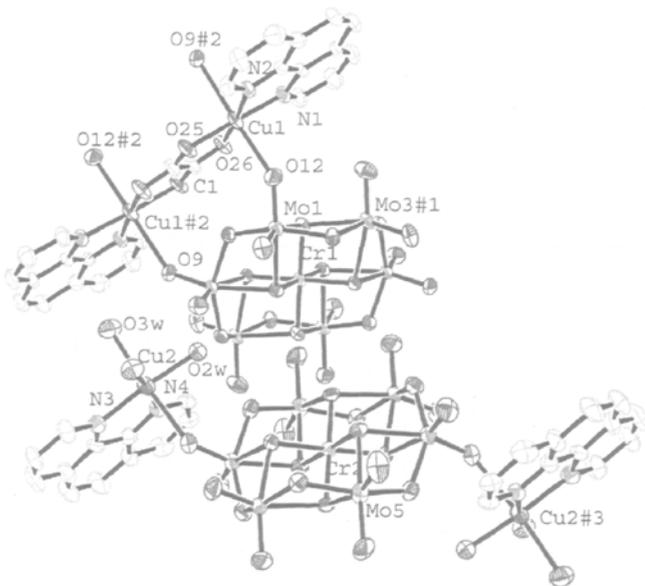
 Table 2.8. Crystal Data and Structure Refinements for **5** and **6**

compounds	<b>5</b>	<b>6</b>
empirical formula	C <sub>50</sub> H <sub>76</sub> Al <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> Mo <sub>12</sub> N <sub>8</sub> O <sub>68</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>80</sub> Cr <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> Mo <sub>12</sub> N <sub>8</sub> O <sub>70</sub>
M	3336.58	3422.66
T (K)	296(2)	296(2)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073
crystal system	triclinic	triclinic
space group	<i>p</i> -1	<i>p</i> -1
<i>a</i> (Å)	11.4599(10)	11.4777(10)
<i>b</i> (Å)	14.0932(14)	14.0993(12)
<i>c</i> (Å)	17.1497(18)	17.1751(16)
$\alpha$ (deg)	76.7970(10)	76.8290(10)
$\beta$ (deg)	72.1680(10)	72.2090(10)
$\gamma$ (deg)	80.1000(10)	80.2520(10)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2551.4(5)	2561.9(4)
<i>Z</i>	1	1
<i>D</i> <sub>c</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	2.135	2.218
abs coeff, mm <sup>-1</sup>	2.355	2.535
reflections collected	13035	13159
independent reflections	8895	9001
$\theta$ range (deg)	2.27–25.03	1.77–25.13
goodness-of-fit on $F^2$	0.974	1.025
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^a$	0.0586	0.0456
$wR_2$ (all data) <sup>b</sup>	0.1440	0.1363

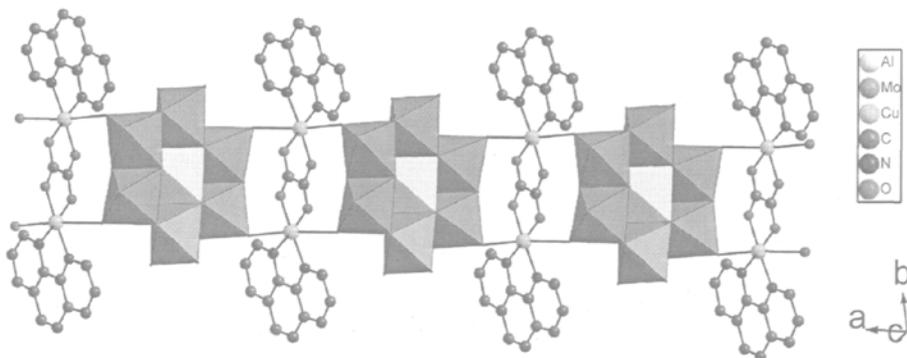
$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}.$$

## 2. 结构描述与讨论

单晶 X-射线衍射分析表明 **5** 和 **6** 为异质同构的化合物, 它们仅在晶胞参数、体积、相关的键长和键角以及晶格水分子个数上有微小的变化, 本文以化合物 **6** 为例进行晶体结构描述。化合物 **6** 的单元中(Fig. 2.17)包含着一个作为阳离子的以  $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{17}]^{3-}$  多氧阴离子支撑的铜络合物  $[\{\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\{\text{CrMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}\}]^{1+}$ , **6c**; 一个作为阴离子的以  $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{17}]^{3-}$  多氧阴离子支撑的由草酸桥连的二核铜络合物  $[\{\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{phen})_2\}\{\text{CrMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}\}]^{1-}$ , **6a**; 晶格水分子存在于 **6a** 和 **6c** 周围。



**Fig. 2.17** ORTEP view of the compound **6** with thermal ellipsoids at 50% level, lattice water molecules are omitted for clarity. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: 1-x, -y, 2-z, #2: 2-x, -y, 2-z, #3: 1-x, 2-y, 1-z.



**Fig. 2.18** Polyhedral representation of the 1D chain constructed by **6a**.

阳离子 **6c** 由  $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$  建筑块通过两个不相邻的  $\text{MoO}_6$  八面体上的端氧分别和一个  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  络合物配位而成。在 **6a** 阴离子中  $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{17}]^{3-}$  和两个  $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\mu\text{-ox})]^{2+}$  络合物配位而得到。杂多阴离子  $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{17}]^{3-}$ ，属于典型的 B 型 Anderson 多氧阴离子，具有  $D_{3d}$  对称性，它是由 7 个共边的八面体组成，其中六个  $\{\text{MoO}_6\}$  八面体以六角形的方式围绕着中心的  $\{\text{Cr}(\text{OH})_6\}$  八面体，得到的金属 M-O 键长和 M-O-M 键角与文献报道的一致<sup>[19-21]</sup>。在阳离子 **6c** 中，Anderson 型阴离子  $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{17}]^{3-}$  作为双齿配体和两个铜-邻菲罗啉络合物相配位。在阴离子 **6a** 中，草酸和邻菲罗啉分别作为桥连配体和外围配体和铜配位形成双核铜络合物，Anderson 型阴离子  $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{17}]^{3-}$  作为四齿配体与两个这样的双核铜络合物中的铜配位。从 Fig.

2.17 可以看出, 在化合物 **6** 中有两个独立的铜中心。在 **6c** 和 **6a** 中, Cu2 和 Cu1 表现为六配位的延长八面体构型。

在阳离子 **6c** 中, Cu2 和邻菲啰啉配体的两个氮原子、三个水分子以及一个  $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$  建筑块上的端氧配位。在阴离子 **6a** 中, Cu1 在赤道位与草酸的两个氧原子和邻菲啰啉的两个氮原子配位, 并在极位上和分别和两个  $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$  多阴离子上的端氧配位, Cu1...Cu1#2 的距离为 5.173(4) Å。通过草酸为桥以普通的双齿形式配位的双核铜络合物具有  $C_{2h}$  对称性。

化合物 **6** 的另一个有趣的结构特点是它的三维超分子结构中包含有沿 a 轴方向的一维孔道, 孔道大小为 ca. 10.5×5.5 Å(Fig. 2.21)。研究显示在 c 轴上存在无限的 1D 链, 由交替的 Anderson 多阴离子和双核铜络合物组成(Fig. 2.18)。更进一步的, 通过 1D 链上

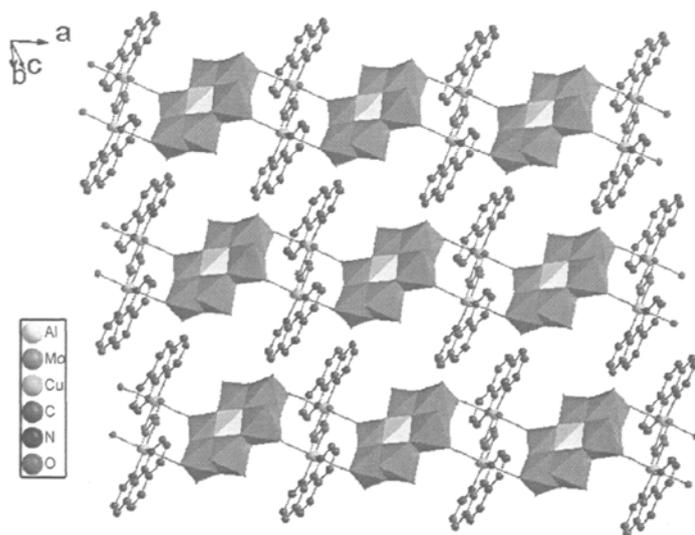
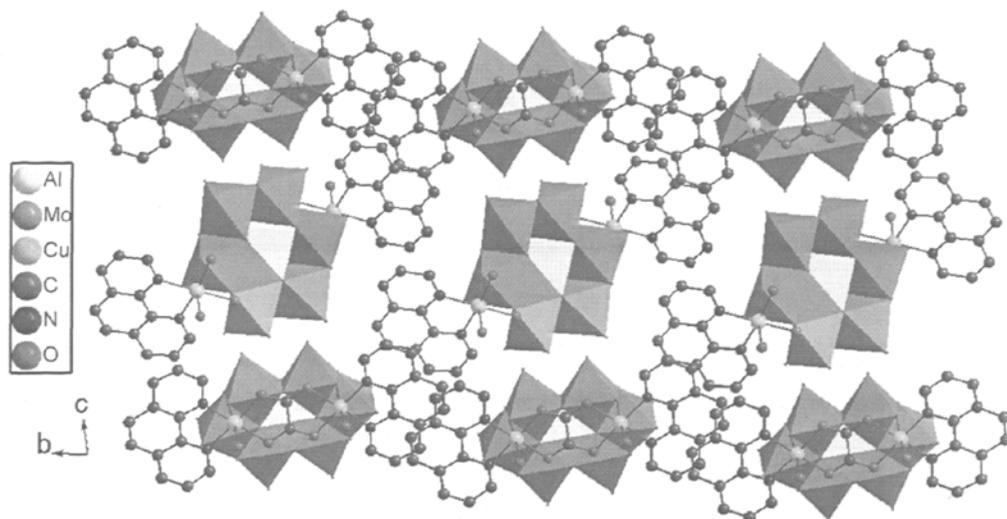
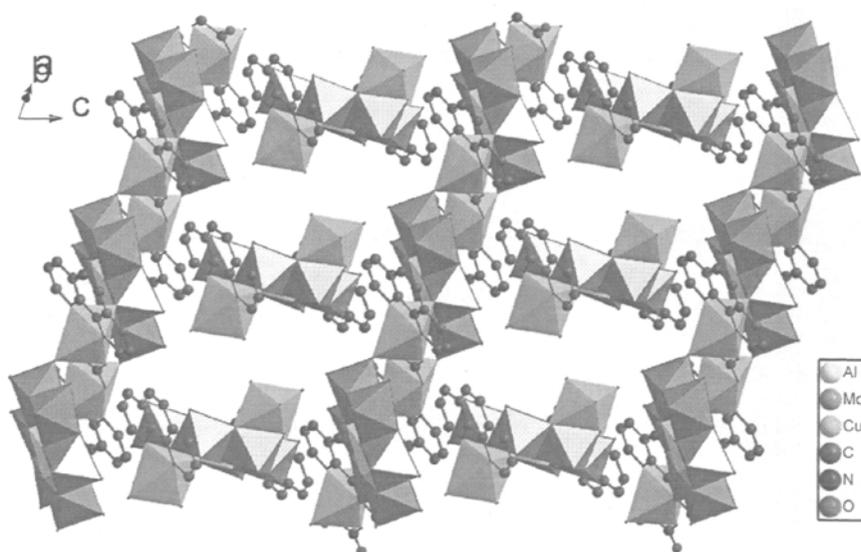


Fig. 2.19 View of two-dimensional layer of compound **6**. All H atoms and lattice waters are omitted for clarity.

的邻菲啰啉环之间的 $\pi$ - $\pi$ 堆积形成了2D层(Fig. 2.19)。层与层之间通过相应的**6c**阳离子按照离子键规则、氢键作用、属于2D层和**2c**阳离子的邻菲啰啉之间的 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用连接起来形成3D超分子结构(Fig. 2.20)。晶格水分子存在于孔道中, 并且通过多点的氢键和周围的晶格水分子、配位水分子以及 $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ 多阴离子发生作用。可以确定广泛的氢键作用 $\pi$ - $\pi$ 堆积在3D超分子网络结构的稳定上起到了重要的作用。在**6c**阳离子和**6a**阴离子中共含有三种小的离子片断 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{phen})_2]^{2+}$ 和 $\text{CrMo}_6$ , 阴阳离子间遵循离子键规则。例如, 各种离子尽量用自己的最大面堆积方式朝向互补的离子电荷, 而排斥相同电荷。**6a**和**6c**离子中的  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ 及 $[\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{phen})_2]^{2+}$ 阳离子都是和 $\text{CrMo}_6$ 阴离子最近, 同时, 为了减少彼此之间的排斥作用**6c**阳离子中 $\text{CrMo}_6$ 的几乎和**6a**阴离子中的 $\text{CrMo}_6$ 是垂直相对的。



**Fig. 2.20** View of three-dimensional network of compound **6**. All H atoms and lattice waters are omitted for clarity.



**Fig. 2.21** 3D supramolecular network of **6** with 1D channels viewing along a-axis. All H atoms and lattice waters are omitted for clarity.

### (三) 表征

#### 1. IR 光谱

化合物 **5** 和 **6** 的 IR 光谱是相似的 (Fig. 2.22), 低波数处的特征峰归属于多氧阴离子  $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$  的特征振动<sup>[30,31]</sup>: 在  $890\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  间的峰归属于  $\nu(\text{Mo--O}_i)$ ,  $530\text{--}750\text{ cm}^{-1}$  间的峰归属于  $\nu(\text{Mo--O}_b)$ , 在  $450\text{ cm}^{-1}$  以下的峰归属于  $\nu(\text{Mo--O}_c)$ 。在

1000–1600  $\text{cm}^{-1}$  区域内出现的吸收谱带为有机基团 1,10-邻菲啰啉的特征峰, 它的峰强度低于多氧阴离子。770  $\text{cm}^{-1}$  处的峰归属于  $\nu(\text{OCO})$ , 1315 和 1350  $\text{cm}^{-1}$  处的峰归属于  $\nu_s(\text{CO})$ , 1627  $\text{cm}^{-1}$  处的峰归属于  $\nu_{as}(\text{CO})$ <sup>[46,48]</sup>。

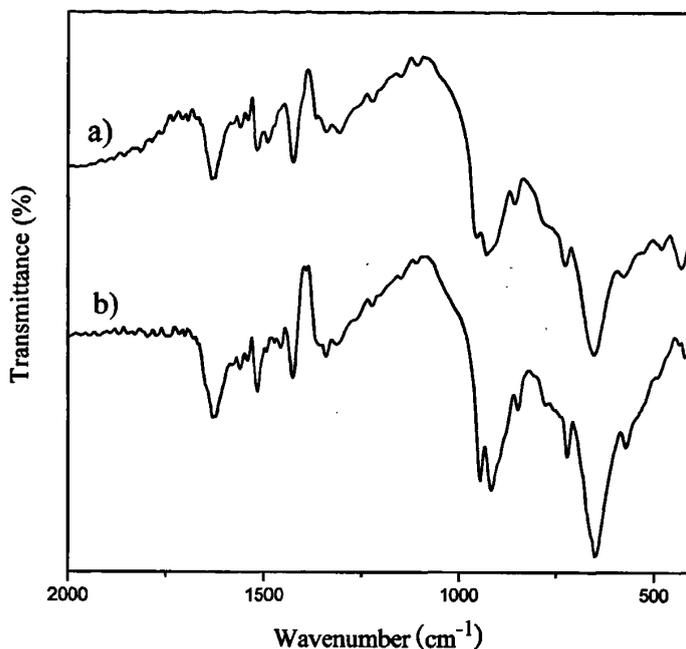


Fig. 2.22 IR spectra of compounds 5 (a) and 6 (b).

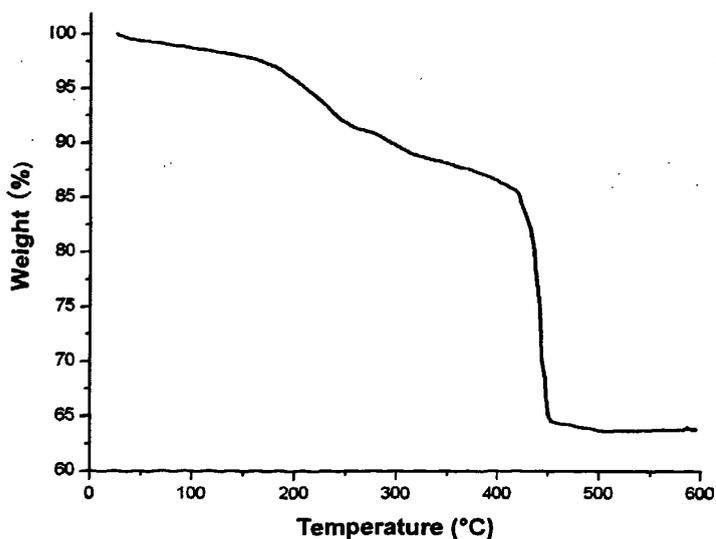


Fig. 2.23 TG curves of compound 5. Heating rate: 10  $\text{deg min}^{-1}$ ;  $\text{N}_2$  atmosphere.

## 2. TG 分析

化合物 5 的 TG 曲线在  $N_2$  氛围中 20–600°C 范围内测定, 如图 Fig. 2.23 所示。TG 曲线展示了三步连续的失重, 分别对应于未配位的水分子、配位水分子、 $AlMo_6$  上的羟基和有机的邻菲啰啉以及草酸分子的失去。化合物 5 的 TG 曲线总失重量 36.17% 与理论值(35.52%)相符合。化合物 6 的 TG 曲线与 5 相似(Fig. 2.24), 总失重量 35.85% 与理论值(36.27%)相一致。

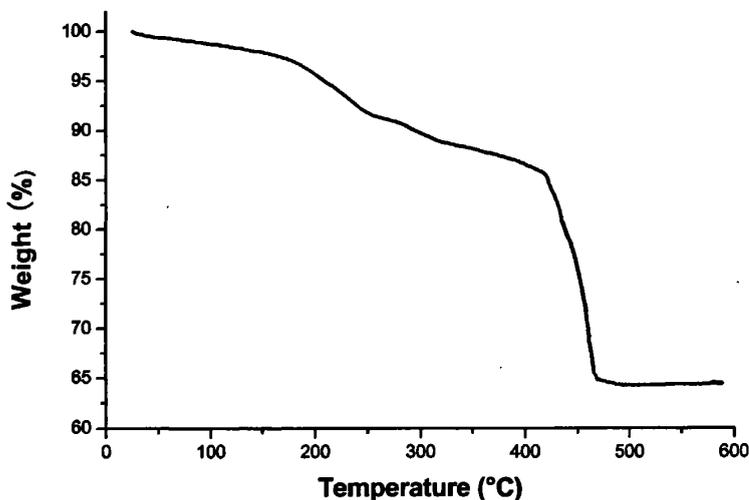


Fig. 2.24 TG curves of compound 6. Heating rate: 10 deg min<sup>-1</sup>;  $N_2$  atmosphere.

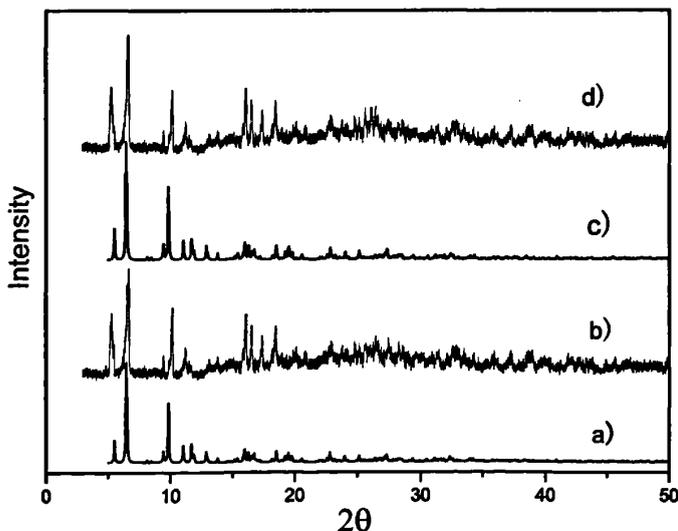


Fig. 2.25 XRPD patterns: simulated (a) and experimental (b) of 5 and simulated (c) and experimental (d) of 6, respectively.

### 3. XRPD 谱

化合物 5 和 6 的实验测定和模拟 XRPD 谱图如 Fig. 2.25 所示, 模拟及实验 XRPD

谱的各条峰位很好地符合，表明了化合物的相纯度。化合物 5 和 6 的谱图相似，表明他们是同构的化合物。

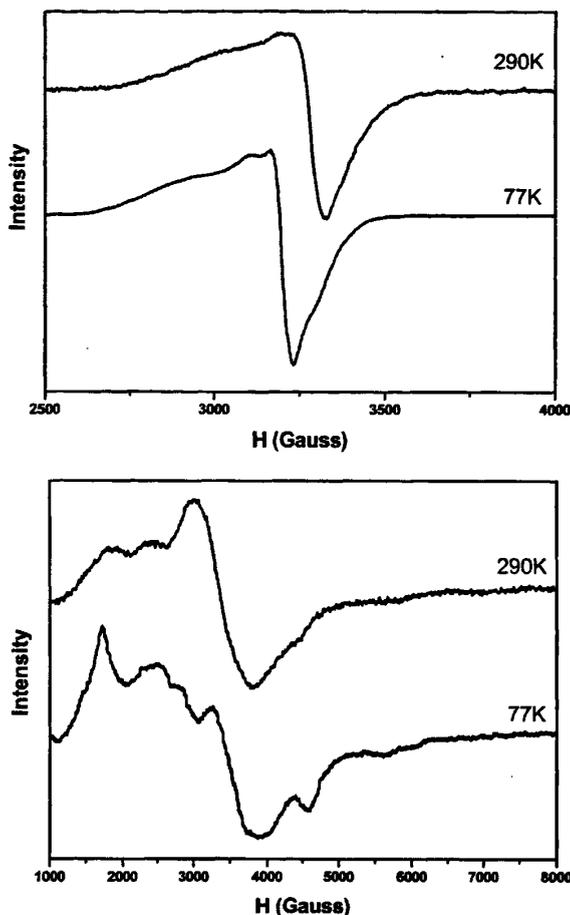


Fig. 2.26 EPR spectra of compound 5 (top) and 6 (bottom) at room temperature ( $\nu = 9.4410$  GHz) and liquid nitrogen temperature ( $\nu = 9.2000$  GHz), respectively.

### 3. EPR 光谱

我们对化合物 5 和 6 的粉末样品在室温和液氮温度下测定了 X 带的 EPR 光谱，见 Fig. 2.26 所示。对于化合物 5，两个图谱都在 3200 G 显示出一个宽的 Cu(II)的信号。在液氮温度下，由于自旋-晶格弛豫时间的增加，信号变窄，在光谱的平行区域的分辨率有所提高。此外，在 77 K 时， $g_{\parallel}$  和  $g_{\perp}$  分别为 2.278 和 2.129，展示出了在  $d_{x^2-y^2}$  轨道上有未成对电子的八面体配位的铜中心的特征。

由于化合物 6 中存在着不同的顺磁共振信号中心  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  离子，因此它的 EPR 图谱较复杂。变形八面体配位的  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3d^3$ ,  $^4F$ ,  $L = 3$ ,  $S = 3/2$ ) 离子易产生零场劈裂作用。在室温时，给出  $\text{Cr}^{3+}$  的信号，有效  $g \approx 3.795, 2.893$ ，这个光谱特征与文献报道的  $\text{Cr}^{3+}$  自旋系统的光谱符合<sup>[49-54]</sup>，说明存在大的零场分裂的结果。另有信号有效  $g \approx 2.047$ ，显示出  $\text{Cu}^{2+}$  的信号<sup>[33]</sup>。在液氮温度下， $\text{Cr}^{3+}$  的信号有所变化，有效  $g \approx 3.8061, 2.804$ ，在低场区域出现一些小的特征信号；但是， $\text{Cu}^{2+}$  的信号变化不大， $g \approx 1.964$  (3347 G)。

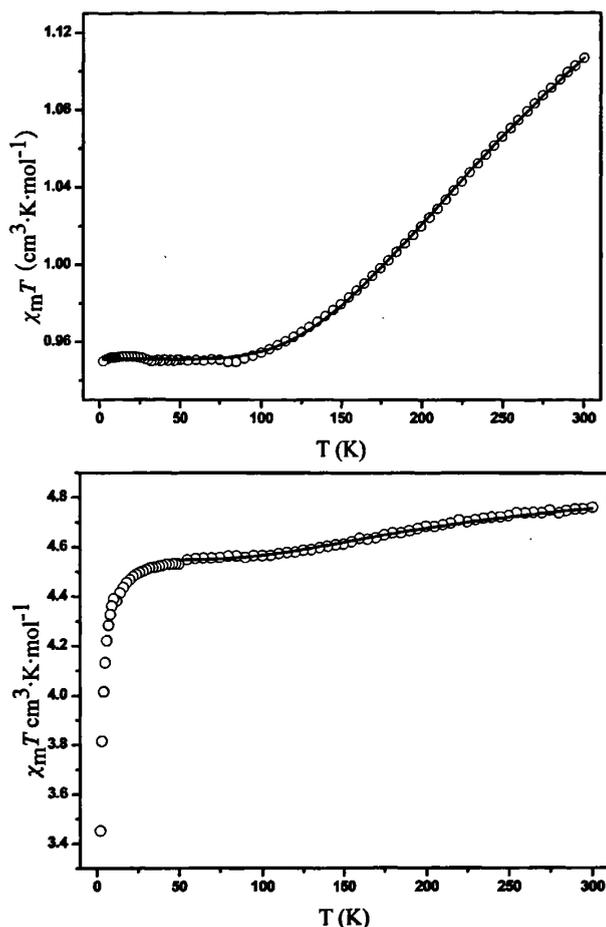


Fig. 2.27 The  $\chi_m T$  curves of compounds **5** (top) and **6** (bottom). Continuous lines display the results of the least-squares fit to equation (2), respectively.

#### 4. 磁性质

我们对化合物 **5** 和 **6** 的粉末样品在 2–300 K 温度范围内进行了磁化率测试，见 Fig. 2.27。虽然两个化合物的结构很相似，但磁化率曲线并不相同，是由于化合物 **6** 中存在顺磁性的  $\text{Cr}^{3+}$  中心。在 300 K 时， $\chi_m T$  值(**5**, 1.107; **6**, 4.755  $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ )明显低于理论计算的未耦合的磁中心的值( $\chi_m T = \mu_{\text{eff}}^2/8$ ; **5**, 1.500; **6**, 5.250  $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 假设  $g=2$ )。对于化合物 **5**， $\chi_m T$  值从 300 到 55 K 逐渐减小。当  $T < 55$  K 时， $\chi_m T$  值接近常数 0.950  $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，这可能是因为在存在两个未耦合的顺磁性  $\text{Cu}^{2+}$ 。对于化合物 **6**，当温度降低时， $\chi_m T$  值逐渐降低到 4.548  $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在 75 K 到 12 K 范围内基本保持不变，这对应着一个未耦合的  $\text{Cr}^{3+}$  和两个未耦合的  $\text{Cu}^{2+}$  的  $\chi_m T$  值；由于  $\text{Cr}^{3+}$  离子的  $S=3/2$  自旋存在大的零场劈裂作用，因此  $\chi_m T$  值在 2 K 以下迅速的降低，这与化合物的 EPR 图谱一致。

$\chi_m T$  值随着温度的下降而下降表明在化合物 **5** 和 **6** 中通过草酸桥连的二核铜原子之间存在着反铁磁性交换作用，而平台分别对应着化合物中在低温下没有相互作用的顺磁

性中心  $\text{Cu}^{2+}$  离子(化合物 5)或顺磁性中心  $\text{Cr}^{3+}$  离子和  $\text{Cu}^{2+}$  离子(化合物 6)的  $\chi_m T$  值。

分子内的磁交换作用采用各向同性自旋 Hamiltonian 公式 (1),

$$\hat{H} = -J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B \quad (1)$$

其中  $S_A = S_B = 1/2$

实验数据符合二核铜中等方性交换的 Bleaney-Bowers<sup>[55]</sup>公式 (2):

$$\chi_m = A \left[ \frac{(1-\rho)Ng^2\beta^2}{kT[3+\exp(-J/kT)]} + \frac{\rho Ng^2\beta^2}{4kT} \right] + B \frac{Ng'^2\beta^2}{4kT} + C \frac{5Ng''^2\beta^2}{4kT} \quad (2)$$

这个公式中  $\rho$  为顺磁性杂质因子,  $g$  为二核铜的  $g$ -因子,  $g'$  为未耦合的  $\text{Cu}^{2+}$  的  $g$ -因子,  $g''$  为  $\text{Cr}^{3+}$  离子的  $g$ -因子。此外,  $A$ 、 $B$  和  $C$  因子对应着二核铜中的  $\text{Cu}^{2+}$ , 未耦合的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  离子的个数, 对化合物 5 分别是  $A=2, B=2, C=0$ ; 对化合物 6 分别是  $A=2, B=2, C=2$ 。考虑到  $\text{Cr}^{3+}$  离子存在的大的零场劈裂作用, 我们仅拟合 300 到 50 K 范围内的  $\chi_m T$  曲线。

我们用最佳化的公式 (3)<sup>[56,57]</sup>去评判公式 (2) 的拟合结果。

$$R = \left\{ \sum_{i=1}^{NP} [\chi_m(\text{exp})_i - \chi_m(\text{cal})_i]^2 / (NP - NV) \right\}^{1/2} \quad (3)$$

对化合物 5 的数据拟合得到的结果为,  $J = -411 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 1.88$ ,  $g' = 1.91$ ,  $R = 8.5 \times 10^{-7}$ ; 对化合物 6 的数据拟合得到的结果为,  $J = -301 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 1.91$ ,  $g' = 1.89$ ,  $g'' = 1.96$ ,  $R = 1.9 \times 10^{-5}$ 。  $J$  值表明在草酸桥连的二核铜之间存在强的反铁磁性相互作用。

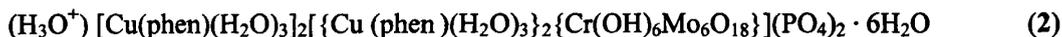
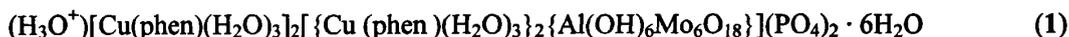
## 第五节 小结

本章利用常规合成方法, 从 B 型 Anderson 多酸基本单元出发, 采用过渡金属  $\text{Cu}^{2+}$  为阳离子, 通过不同有机配体的选择, 合成了两个新颖的单配体的过渡金属有机-无机杂化物和四个双配体的过渡金属有机-无机杂化物。

这些化合物的成功合成丰富了基于 B 型 Anderson 多金属氧酸盐的杂化物种, 显示了 Anderson 多金属氧酸盐作为建筑单元用于构建新的结构的魅力, 同时可以看出不同有机配体的选择对于最终产物的结构和性质具有很大的影响, 也为进一步研究过渡金属-Anderson 多酸体系杂化材料的重要应用提供了新的素材。

### 第三章 结语

本论文采用 B 系列 Anderson 结构多金属氧酸盐簇为基本建筑单元, 采用过渡金属  $\text{Cu}^{2+}$  为阳离子, 通过不同有机配体的选择, 得到了六个未见文献报道的多酸化合物:



我们对这些化合物的结构进行了表征, 并研究了它们的结构和性能之间的关系。我们得到以下结论:

1. 通过选择不同的有机配体以及变换配体间的组合方式, 我们成功合成了具有三类不同结构的化合物 1-6。可见, 具有不同的原子组合、几何构型、配位能力的有机配体对最终产物的组成结构和性质具有重要的影响作用。

2. 将具有新颖的二核铜络合物成功引入到 B 型 Anderson 多氧阴离子中, 形成了由多金属氧酸盐支撑的铜配位络合物同时作为阴阳离子来平衡电荷的有机-无机杂化合物 5 和 6。在草酸桥连的铜原子间具有强的反铁磁性相互作用。实验结果进一步证明二核铜络合物在溶液中是稳定存在的, 且其可以和多样的多氧阴离子结合形成结构独特的多酸化合物。

作为课题组前期工作的延续, 以上六个化合物的成功合成可以为我们进一步对于多金属氧酸盐及其衍生物的研究的一个参考, 同时也可以看出简单的常规方法和其它的实验方法一样, 仍然是设计和合成具有新奇结构的金属氧簇化合物的一个强有力的手段。

## 参考文献

- [1] 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, 1.
- [2] Pope M T 著, 王恩波等译, 杂多和同多金属氧酸盐[M]. 长春: 吉林大学出版社, 1991.
- [3] Hill C L, Guest Ed. Topical issue on polyoxometalates[J]. Chem Rev, 1998, 98: 1-389.
- [4] 郑汝骊, 王恩波. 多酸化学[J]. 化学通报, 1984, 9: 12-18.
- [5] Keggin J F. The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid[J]. Proc R Soc. 1934, 144A: 75.
- [6] Dawson B. The structure of the 9(18)-heteropoly anion in potassium 9(18)-tungstophosphate  $K_6(P_2W_{18}O_{62}) \cdot 14H_2O$  [J]. Acta Crystallogr. 1953, 6: 113.
- [7] Tsay Y H, Silverton J V. Crystal structure of magnesium paratungstate and carpesterol p-iodobenzenesulfonate[J]. Z. Krist, 1973, 137: 256.
- [8] Waugh J C T, Schoemaker D P. On the structure of the heteropoly anion in ammonium 9-molybdomanganate [J]. Acta Crystallogr. 1954, 7: 438.
- [9] Lindqvist I. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry[J]. Ark. Kemi, 1950, 2: 325.
- [10] Anderson J S. Constitution of the Poly-acids [J]. Nature, 1937, 140: 850.
- [11] P. Mialane, A. Dolbecq, L. Lisnard, et al.,  $[\epsilon-PMo_{12}O_{36}(OH)_4\{La(H_2O)_4\}_4]^{5-}$ : The First  $\epsilon-PMo_{12}O_{40}$  Keggin Ion and Its Association with the Two-Electron-Reduced  $\alpha-PMo_{12}O_{40}$  Isomer [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41: 2398-2401.
- [12] Evans H T. The Crystal Structures of Ammonium and Potassium Molybdotellurates[J]. J Am Chem Soc, 1948, 70: 1291-1292.
- [13] Evans H T. The Molecular Structure of the Hexamolybdotellurate Ion in the Crystal Complex with Telluric Acid,  $(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}] \cdot Te(OH)_6 \cdot 7H_2O$  [J]. Acta Cryst, 1974, B30: 2095-2100.
- [14] Perloff A. The Crystal Structure of Sodium Hexamolybdochromate(III) Octahydrate,  $Na_3(CrMo_6O_{24}H_6) \cdot 8H_2O$  [J]. Inorg Chem, 1970, 9: 2228-2239.
- [15] Wassermann K, Dickman M H, Pope M T. Self-Assembly of Supramolecular Polyoxometalates: The Compact, Water-Soluble Heteropolytungstate Anion  $[As_{12}^{III}Ce_{16}^{III}(H_2O)_{36}W_{148}O_{524}]^{76-}$  [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1997, 36: 1445-1448.
- [16] Dossing A. Luminescence from Lanthanide(3+) ions in solution[J]. Eur J Inorg Chem, 2005, 1425-1434.
- [17] Dolbecq A, Mialane P, Lisnard L, et al. Hybrid Organic-Inorganic 1D and 2D Frameworks with  $\epsilon$ -Keggin Polyoxomolybdates as Building Blocks[J]. Eur J Inorg Chem, 2003, 9: 2914-2920.
- [18] Xu Y, Xu J Q, Zhang K L, et al. Keggin Unit Supported Transition Metal Complexes: Hydrothermal Synthesis and Characterization of  $[Ni(2,2-bipy)_3]_{1.5}[PW_{12}O_{40}Ni(2,2-bipy)_2(H_2O)] \cdot 0.5H_2O$  and  $[Co(1,10-phen)_3]_{1.5}[PMo_{12}O_{40}Co(1,10-phen)_2(H_2O)] \cdot 0.5H_2O$  [J]. Chem Commun, 2000, 153-154.

- [19] Reinoso S, Vitoria P, Lezama L, et al. A Novel Organic-Inorganic Hybrid Based on a Dinuclear Copper Complex Supported on a Keggin Polyoxometalate[J]. *Inorg Chem*, 2003, 42: 3709-3711.
- [20] Liu C M, Zhang D Q, Xiong M, et al. A Novel Two-Dimensional Mixed Molybdenum-Vanadium Polyoxometalate with Two Types of Cobalt(II) Complex Fragments as Bridges[J]. *Chem Commun*, 2002, 1416-1417.
- [21] Drewes D, Limanski E M, Krebs B. A series of novel lanthanide polyoxometalates: condensation of building blocks dependent on the nature of rare earth cations[J]. *Dalton Trans*, 2004, 2087-2091.
- [22] Drewes D, Limanski E M, Krebs B. The Anderson-Type Anion  $(\text{TeMo}_6\text{O}_{24})^{6-}$ : A Multidentate Ligand for Trivalent Rare Earth Cations[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2004, 4849-4853.
- [23] Drewes D, Krebs B. Synthesis and Structure of a Novel Type of Polyoxomolybdate Lanthanide Complex:  $[(\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6)_2(\text{TeMo}_6\text{O}_{24})]$  (Ln = Ho, Yb)[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2005, 631: 2591-2594.
- [24] An H Y, Li Y G, Wang E B, et al. Self-Assembly of a Series of Extended Architectures Based on Polyoxometalate Clusters and Silver Coordination Complexes[J]. *Inorg Chem*, 2005, 44: 6062-6070.
- [25] Gao B, Liu S X, Xie L H, et al. Hydrothermal assembly of (3,6)-connected networks with classical mineral structures constructed from Anderson-type heteropolymolybdate and metal cations[J]. *J Solid State Chem*, 2006, 179: 1681-1689.
- [26] Gao B, Liu S X, Zhang C D, et al. Hydrothermal assembly of pyrite-related framework:  $(\text{NH}_4)_2\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{TeW}_6\text{O}_{24}]\}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [J]. *J Coord Chem*, 2006, 60: 911-918.
- [27] Chae H K, Kim J, Friedrichs O D, et al. Design of Frameworks with Mixed Triangular and Octahedral Building Blocks Exemplified by the Structure of  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{TCA})_2]$  Having the Pyrite Topology[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 3907-3909.
- [28] Xie L H, Liu S X, Gao B, et al. A three-dimensional porous metal-organic framework with the rutile topology constructed from triangular and distorted octahedral building blocks[J]. *Chem Commun*, 2005, 18: 2402-2404.
- [29] Liu Y, Liu S X, Cao R G, et al. Hydrothermal assembly and luminescence property of lanthanide-containing Anderson polyoxometalates[J]. *J. Solid State Chem*, 2008, in press.
- [30] Son J H, Choi H, Kwon Y U, Porous Crystal Formation from Polyoxometalate Building Blocks: Single-Crystal Structure of  $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}][\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_2((\text{OH})\cdot 29.5\text{H}_2\text{O})$ [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 7432-7433.
- [31] Shivaiah V, Narasimha Reddy P V, Comin L, et al. A novel polyoxometalate chain formed from heteropolyanion building blocks and rare earth metal ion linkers:  $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_n\cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ [J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2002, 3781-3782.
- [32] Shivaiah V, Nagaraju M, Das S K, Formation of a Spiral-Shaped Inorganic-Organic Hybrid Chain,  $[\text{Cu}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_n^{\text{n-}}$ : Influence of Intra- and Interchain Supramolecular Interactions[J]. *Inorg Chem*, 2003, 42: 6604-6606.
- [33] Shivaiah V, Das S K, Polyoxometalate-Supported Transition Metal Complexes and Their Charge Complementarity: Synthesis and Characterization of

- [M(OH)<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>{Cu(Phen)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>[M(OH)<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>{Cu(Phen)(H<sub>2</sub>O)Cl}<sub>2</sub>] · 5H<sub>2</sub>O (M = Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>) [J]. *Inorg Chem*, 2005, 44: 8846-8854.
- [34] An H Y, Li Y G, Xiao D R, et al. Self-Assembly of Extended High-Dimensional Architectures from Anderson-type Polyoxometalate Clusters[J]. *Cryst Growth Des*, 2006, 6: 1107-1112.
- [35] Shivaiah V, Chatterjee T, Srinivasu K, et al. A Water Pipe Held Up by a Polyoxometalate Supported Transition Metal Complex: Synthesis and Characterization of [Cu<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)(CH<sub>3</sub>COOH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]-[Al(OH)<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]-28H<sub>2</sub>O[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2007, 231-234.
- [36] R.G. Cao, S.X. Liu, et al, Influence of different site symmetries of Eu<sup>3+</sup> centers on the luminescence properties of Anderson-based compounds, [J]. *Inorg Chim Acta*. 2008, 361: 2013-2017.
- [37] R.G Cao, S.X. Liu, et al, Organic-inorganic hybrids constructed by Anderson-type polyoxoanions and copper coordination complexes [J]. *J Solid State Chem*, 2009, 182: 49-54.
- [38] R.G. Cao, S.X. Liu, et al, Organic-Inorganic Hybrids Built up of Anderson-type Polyoxoanions and Oxalato-Bridged Dinuclear Copper Complexes, [J]. *Inorg. Chem*. 2007, 46, 3541-3546.
- [39] Song Y F, Abbas H, Ritchie C, et al. From polyoxometalate building blocks to polymers and materials: the silver connection[J]. *J Mater Chem*, 2007, 17: 1903-1908.
- [40] Liu F X, Marchal-Roch C, Dambournet D, et al. From Molecular to Two-Dimensional Anderson Polyoxomolybdate: Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Behavior of [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>{Ni(OH)<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>} · 4H<sub>2</sub>O and [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ag<sub>2</sub>{Ni(OH)<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>}] · 8H<sub>2</sub>O[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2008, 2191-2198.
- [41] Liu C M, Huang Y H, Zhang D Q, et al. Bis(ethy-lenedithio)tetrathiafulvalene Radical Salts with Anderson Type Heteropolymolybdates Containing Tris(alkoxo) Ligands[J]. *Cryst Growth Des*, 2005, 5: 1531-1538.
- [42] Fujita M, Kwon Y J, Washiza S, et al. Prepatation, clathration ability and catalysis of a 2-dimensional square network material composed of cadmium(II) and 4,4'-bipyridine [J]. *J Am Chem Soc*, 1994, 116 (3): 1151-1152.
- [43] Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. *Nature*, 1999, 402 (6759): 276-279.
- [44] Coronado E, Galan-Mascrbs J R, Gomez-Garcia C J, et al. Coexistence of ferromagnetism and metallic conductivity in a molecule-based layered compound [J]. *Nature*, 2000, 408: 447-449.
- [45] G. M. Sheldrick, SHELXS 97, Program for Crystal Structure Solution; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997; G. M. Sheldrick, SHELXS 97, Program for Crystal Structure Refinement: University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- [46] Santiago Reinoso, Pablo Vitoria, Juan M. Gutie'rrrez-Zorrilla, et al. Coexistence of Five Different Copper(II)-Phenanthroline Species in the Crystal Packing of Inorganic-Metalorganic Hybrids Based on Keggin Polyoxometalates and Copper(II)-Phenanthroline-Oxalate Complexes[J]. *Inorg Chem*. 2007, 46: 4010-4021.
- [47] Haiyan An, Dongrong Xiao, Enbo Wang, et al. Organic-inorganic hybrids with three-dimensional

- supramolecular channels based on Anderson type polyoxoanions[J]. *J Mol Struct.* 2005, 743: 117-123
- [48] Santiago Reinoso, Luis Lezama, Juan M. Gutierrez-Zorrilla, et al. Tetrahydroxy-p-benzoquinone as a Source of Polydentate O-Donor Ligands. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of the [Cu(bpy)(dhmal)]<sub>2</sub> Dimer and the Two-Dimensional [SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]{Cu<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(ox)}<sub>2</sub>·16H<sub>2</sub>O Inorganic-Metalorganic Hybrid[J]. *Inorg Chem.* 2007, 46 : 1237-1249.
- [49] Jacquamet L L, Sun Y J, Hatfield J, et al. Characterization of Chromodulin by X-ray Absorption and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopies and Magnetic Susceptibility Measurements[J]. *J Am Chem Soc.* 2003, 125(3) :774-780.
- [50] Shaham N, Cohen H, Meyerstein D, et al. EPR Measurements corroborate information concerning the nature of (H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cr<sup>III</sup>-alkyl complexes[J]. *J Chem Soc Dalton Trans.* 2000, 3082-3085.
- [51] Casellato U, Graziani R, Bonomo R P, et al. X-Ray crystal structures and electron spin resonance spectroscopic characterization of mixed-ligand chromium(III) complexes with L-aspartate or pyridine-2,6-dicarboxylate and 1,10-phenanthroline [J]. *J Chem Soc Dalton Trans.* 1991, 23-31.
- [52] Rojo J M, Mesa J L, Lezama L, et al. Spectroscopic and magnetic properties of three M(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (M = Cr and Mo) metaphosphates[J]. *J Mater Chem.* 1997, 7: 2243-2248.
- [53] Golhen S, Ouahab L, Grandjean D, et al. Preparation, Crystal Structures, and Magnetic and ESR Properties of Molecular Assemblies of Ferrocenium Derivatives and Paramagnetic Polyoxometalates[J]. *Inorg Chem.* 1998, 37(7) : 1499-1506.
- [54] Pedersen E, Toftlund H. Electron Spin Resonance Spectra of Tetragonal Chromium(III) Complexes. I. *trans*-[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>XY]<sup>3+</sup> and *trans*-[Cr(py)<sub>4</sub>XY]<sup>3+</sup> in Frozen Solutions and Powders. A Correlation between Zero-Field Splittings and Ligand Field Parameters via Complete d-Electron Calculations[J]. *Inorg Chem.* 1974, 13(7) : 1603-1612.
- [55] Wojciechowski, W. The metal-metal interaction in coordination compounds. Magnetic properties. I. The d<sup>n</sup>-d<sup>n</sup> electron systems with negative exchange integral.[J]. *Inorg Chim Acta.* 1967, 1: 319-323.
- [56] San Felices L, Vitoria P, Gutiérrez-Zorrilla J M, et al. A Novel Hybrid Inorganic-Metalorganic Compound Based on a Polymeric Polyoxometalate and a Copper Complex: Synthesis, Crystal Structure and Topological Studies[J]. *Chem-Eur J.* 2004, 10: 5138-5146.
- [57] Reinoso S, Vitoria P, San Felices L, et al. Organic-Inorganic Hybrids Based on Novel Bimolecular [Si<sub>2</sub>W<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>78</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>12-</sup> Polyoxometalates and the Polynuclear Complex Cations [Cu(ac)(phen)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub><sup>3+</sup> (n = 2, 3)[J]. *Chem-Eur J.* 2005, 11: 1538-1548.

附 录

Table 2.2 Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg) in 1<sup>a</sup>

Al(1)-O(1)	1.899(4)	Al(1)-O(2)	1.898(4)
Al(1)-O(3)#1	1.903(4)	Cu(1)-O(13)	1.952(6)
Cu(1)-N(1)	1.981(6)	Cu(1)-N(2)	2.015(7)
Cu(1)-O(15)	2.284(6)	Cu(2)-O(16)	1.978(4)
Cu(2)-N(3)	1.989(5)	Cu(2)-O(18)	2.231(5)
Mo(1)-O(1)	2.288(4)	Mo(1)-O(4)	1.912(4)
Mo(1)-O(7)	1.705(4)	Mo(2)-O(1)	2.335(4)
Mo(2)-O(2)	2.299(4)	Mo(2)-O(5)	1.945(4)
Mo(2)-O(10)	1.704(4)	Mo(3)-O(3)	2.276(4)
Mo(3)-O(5)	1.924(4)	Mo(3)-O(12)	1.713(4)
N(1)-C(1)	1.330(10)	N(2)-C(10)	1.327(11)
N(3)-C(13)	1.348(8)	N(4)-C(22)	1.319(8)
C(1)-C(2)	1.380(12)	C(3)-C(2)	1.315(15)
C(4)-C(5)	1.457(15)	C(5)-C(6)	1.352(18)
C(12)-C(4)	1.410(11)	C(12)-C(11)	1.412(12)
C(16)-C(15)	1.400(10)	C(15)-C(14)	1.366(12)
C(18)-C(17)	1.346(11)	C(19)-C(20)	1.432(10)
P(1)-O(19)	1.456(6)	P(1)-O(40)	1.470(5)
O(2)-Al(1)-O(1)	85.31(16)	O(2)#1-Al(1)-O(1)	94.69(16)
O(1)-Al(1)-O(1)#1	180.0(2)	O(1)-Al(1)-O(3)	95.10(16)
O(7)-Mo(1)-O(4)	100.3(2)	O(8)-Mo(1)-O(6)#1	98.7(2)
O(4)-Mo(1)-O(6)#1	150.50(16)	O(4)-Mo(1)-O(1)	73.70(14)
O(8)-Mo(1)-O(1)	161.4(2)	O(1)-Mo(1)-O(3)#1	68.11(14)
O(9)-Mo(2)-O(10)	106.5(3)	O(10)-Mo(2)-O(4)	98.3(2)
O(9)-Mo(2)-O(2)	158.0(2)	O(4)-Mo(2)-O(2)	83.08(15)
O(5)-Mo(2)-O(2)	71.83(15)	O(2)-Mo(2)-O(1)	67.43(13)
O(10)-Mo(2)-O(1)	159.8(2)	O(11)-Mo(3)-O(5)	100.6(2)

O(12)-Mo(3)-O(5)	97.5(2)	O(5)-Mo(3)-O(3)	84.28(16)
O(6)-Mo(3)-O(3)	72.58(14)	O(3)-Mo(3)-O(2)	68.31(13)
O(11)-Mo(3)-O(3)	159.9(2)	O(13)-Cu(1)-O(14)	90.5(3)
O(13)-Cu(1)-N(1)	173.9(3)	N(1)-Cu(1)-N(2)	82.2(3)
N(1)-Cu(1)-O(15)	94.3(2)	O(14)-Cu(1)-N(2)	164.7(3)
N(3)-Cu(2)-N(4)	81.8(2)	O(16)-Cu(2)-N(3)	91.4(2)
N(3)-Cu(2)-O(18)	101.7(2)	O(17)-Cu(2)-N(3)	168.0(2)
Mo(3)-O(5)-Mo(2)	117.9(2)	Al(1)-O(1)-Mo(1)	103.65(17)
Mo(1)-O(1)-Mo(2)	90.44(13)	Al(1)-O(3)-Mo(3)	103.59(16)
C(1)-N(1)-C(12)	117.7(7)	C(1)-N(1)-Cu(1)	129.5(6)
C(11)-N(2)-Cu(1)	111.5(5)	C(4)-C(12)-C(11)	120.4(8)
N(2)-C(11)-C(7)	121.3(9)	C(7)-C(11)-C(12)	122.2(10)
C(13)-N(3)-C(24)	117.7(6)	C(13)-N(3)-Cu(2)	129.4(5)
N(4)-C(23)-C(19)	123.6(6)	C(19)-C(23)-C(24)	120.0(6)
C(14)-C(15)-C(16)	118.1(7)	N(3)-C(13)-C(14)	122.1(7)
O(19)-P(1)-O(40)	107.2(4)	O(21)-P(1)-O(19)	110.8(3)
Al(1)-O(2)-Mo(3)	103.21(16)	Mo(3)-O(2)-Mo(2)	92.48(14)
N(1)-C(1)-C(2)	124.0(9)	C(12)-C(4)-C(3)	115.2(9)
C(11)-C(7)-C(6)	117.9(11)	C(12)-C(4)-C(5)	116.7(10)
C(3)-C(4)-C(5)	128.1(10)	C(10)-C(9)-C(8)	117.6(13)

<sup>a</sup> Symmetry code: #1 x, -1+y, z.

**Table 2.3** Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg) in **2<sup>a</sup>**

Cr(1)-O(1)	1.973(4)	Cr(1)-O(3)#2	1.975(4)
Cr(1)-O(2)	1.976(4)	Cu(1)-O(13)	1.973(6)
Cu(1)-O(14)	1.958(5)	Cu(1)-N(1)	1.992(6)
Cu(1)-N(2)	2.002(7)	Cu(1)-O(1W)#1	2.290(6)
Cu(2)-O(16)	1.984(5)	Cu(2)-O(17)	1.963(5)
Cu(2)-N(3)	2.002(5)	Cu(2)-N(4)	1.992(5)
Cu(2)-O(15)	2.246(6)	Mo(1)-O(1)	2.277(4)
Mo(1)-O(2)	2.293(4)	Mo(1)-O(4)	1.913(4)

Mo(1)-O(7)	1.697(4)	Mo(2)-O(3)	2.283(4)
Mo(2)-O(9)	1.710(4)	Mo(3)-O(3)	2.285(4)
Mo(3)-O(6)	1.948(4)	Mo(3)-O(12)	1.694(5)
P(1)-O(18)	1.465(5)	P(1)-O(20)	1.469(6)
N(1)-C(1)	1.309(10)	N(1)-C(12)	1.353(10)
N(2)-C(10)	1.311(11)	N(3)-C(13)	1.332(9)
N(4)-C(22)	1.329(9)	C(1)-C(2)	1.360(12)
C(3)-C(2)	1.308(15)	C(4)-C(3)	1.445(15)
C(7)-C(6)	1.432(19)	C(13)-C(14)	1.397(11)
C(17)-C(18)	1.325(11)	C(23)-C(19)	1.398(9)
O(14)-Cu(1)-N(1)	173.6(3)	O(1W)-Cu(1)#1	2.290(6)
O(14)-Cu(1)-O(13)	90.6(3)	O(13)-Cu(1)-N(2)	164.6(3)
N(1)-Cu(1)-N(2)	82.7(3)	O(14)-Cu(1)-O(1W)#1	89.8(3)
O(1)-Cr(1)-O(3)	95.28(16)	O(1)-Cr(1)-O(2)	84.44(16)
O(17)-Cu(2)-O(16)	87.9(2)	O(17)-Cu(2)-N(4)	168.2(2)
O(17)-Cu(2)-N(3)	95.8(2)	N(4)-Cu(2)-N(3)	82.2(2)
N(4)-Cu(2)-O(15)	101.6(2)	N(3)-Cu(2)-O(15)	96.3(2)
O(8)-Mo(1)-O(1)	162.31(19)	O(7)-Mo(1)-O(8)	105.7(2)
O(4)-Mo(1)-O(5)	149.76(16)	O(4)-Mo(1)-O(1)	73.03(15)
O(5)-Mo(1)-O(1)	83.20(15)	O(1)-Mo(1)-O(2)	70.99(14)
O(2)-Mo(2)-O(3)	71.26(14)	O(6)-Mo(2)-O(2)	84.60(16)
O(9)-Mo(2)-O(6)	97.7(2)	O(9)-Mo(2)-O(10)	106.1(2)
O(6)-Mo(2)-O(5)	150.00(17)	O(10)-Mo(2)-O(2)	160.6(2)
O(12)-Mo(3)-O(6)	96.5(2)	O(19)-P(1)-O(20)	109.9(4)
O(20)-P(1)-O(21)	106.6(4)	C(12)-N(1)-Cu(1)	112.4(5)
C(1)-N(1)-C(12)	117.9(7)	C(11)-N(2)-Cu(1)	111.6(5)
C(10)-N(2)-Cu(1)	129.9(8)	C(13)-N(3)-Cu(2)	129.7(5)
C(13)-N(3)-C(24)	118.0(6)	C(22)-N(4)-C(23)	117.0(6)
C(22)-N(4)-Cu(2)	130.0(5)	N(1)-C(12)-C(11)	115.8(7)
C(8)-C(7)-C(6)	129.3(13)	C(12)-C(4)-C(3)	114.0(9)
C(2)-C(3)-C(4)	121.6(9)	N(4)-C(23)-C(24)	115.8(5)

N(3)-C(24)-C(23)	116.6(5)	C(18)-C(17)-C(16)	122.1(6)
C(15)-C(16)-C(17)	124.9(7)	N(4)-C(22)-C(21)	123.2(7)
C(20)-C(21)-C(22)	120.6(7)	Mo(1)-O(5)-Mo(2)	117.6(2)
Cr(1)-O(3)-Mo(2)	101.96(16)	Mo(2)-O(3)-Mo(3)	93.85(14)
Cr(1)-O(2)-Mo(2)	102.51(16)	Mo(2)-O(2)-Mo(1)	94.28(14)

<sup>a</sup> Symmetry codes: #1 2-x, y+1, z.

**Table 2.5** Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg) in **3**

Al(1)-O(1)	1.896(2)	Al(1)-O(2)	1.904(2)
Al(1)-O(3)	1.889(2)	Al(1)-O(1)#1	1.896(2)
Al(1)-O(3)#1	1.889(2)	Mo(1)-O(1)	2.316(2)
Mo(1)-O(4)	1.916(2)	Mo(1)-O(8)	1.704(3)
Mo(1)-O(3)#1	2.287(3)	Mo(1)-O(6)#1	1.959(2)
Mo(2)-O(1)	2.326(2)	Mo(2)-O(4)	1.915(2)
Mo(2)-O(9)	1.704(3)	Mo(3)-O(2)	2.270(2)
Mo(3)-O(5)	1.936(2)	Mo(3)-O(11)	1.731(2)
Mo(3)-O(12)	1.698(2)	Cu(1)-O(11)	2.368(2)
Cu(1)-O(13)	1.927(2)	Cu(1)-O(15)	1.973(2)
Cu(1)-N(1)	2.021(3)	Cu(1)-N(2)	2.019(3)
C(1)-N(1)	1.329(4)	C(1)-C(2)	1.393(5)
C(2)-C(3)	1.372(5)	C(3)-C(4)	1.404(5)
C(5)-C(6)	1.348(5)	C(6)-C(7)	1.433(5)
C(7)-C(8)	1.396(5)	C(7)-C(11)	1.403(5)
C(10)-N(2)	1.327(4)	C(11)-N(2)	1.354(4)
C(11)-C(12)	1.430(5)	C(12)-N(1)	1.356(4)
C(13)-O(13)	1.266(4)	C(13)-O(14)	1.231(4)
C(13)-C(14)	1.514(5)	C(14)-C(15)	1.387(5)
C(16)-N(3)	1.334(4)	C(17)-N(3)	1.331(5)
O(3)-Mo(1)#1	2.287(3)	O(6)-Mo(1)#1	1.959(2)
O(1)-Al(1)-O(2)	84.81(11)	O(1)#1-Al(1)-O(2)	95.19(11)

O(3)-Al(1)-O(2)	84.57(10)	O(3)-Al(1)-O(1)	95.96(11)
O(3)#1-Al(1)-O(3)	180.000(1)	O(3)#1-Al(1)-O(1)	84.04(11)
O(4)-Mo(1)-O(3)#1	83.77(9)	O(4)-Mo(2)-O(2)	83.59(9)
O(5)-Mo(2)-O(2)	71.05(9)	O(5)-Mo(2)-O(1)	81.88(9)
O(6)-Mo(3)-O(5)	150.97(9)	O(6)-Mo(3)-O(2)	85.20(9)
O(6)#1-Mo(1)-O(1)	82.56(9)	O(7)-Mo(1)-O(4)	101.45(11)
O(7)-Mo(1)-O(3)#1	157.17(12)	O(7)-Mo(1)-O(3)#1	157.17(12)
O(8)-Mo(1)-O(4)	97.56(11)	O(8)-Mo(1)-O(7)	106.03(14)
O(8)-Mo(1)-O(6)#1	100.74(11)	O(9)-Mo(2)-O(10)	106.38(13)
O(9)-Mo(2)-O(4)	101.22(11)	O(10)-Mo(2)-O(5)	100.95(11)
O(10)-Mo(2)-O(2)	95.64(11)	O(11)-Mo(3)-O(6)	102.73(10)
O(11)-Mo(3)-O(5)	93.30(10)	O(11)-Mo(3)-O(2)	157.86(10)
O(12)-Mo(3)-O(11)	105.47(12)	O(13)-Cu(1)-O(15)	95.82(11)
O(13)-Cu(1)-N(1)	169.73(11)	O(13)-Cu(1)-O(11)	92.73(10)
O(14)-C(13)-O(13)	127.4(3)	O(14)-C(13)-C(14)	117.6(3)
O(15)-Cu(1)-N(2)	157.19(11)	O(15)-Cu(1)-O(11)	94.37(10)
N(1)-Cu(1)-O(11)	89.27(10)	N(2)-Cu(1)-O(11)	107.91(10)
C(1)-N(1)-Cu(1)	129.2(2)	N(1)-C(1)-C(2)	122.1(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.8(3)	C(2)-C(3)-C(4)	119.4(3)
C(3)-C(4)-C(5)	124.6(3)	C(6)-C(5)-C(4)	121.7(3)
C(5)-C(6)-C(7)	120.9(3)	C(11)-C(7)-C(8)	116.6(3)
C(4)-C(12)-C(11)	120.1(3)	N(2)-C(10)-C(9)	122.5(3)
C(10)-N(2)-Cu(1)	129.1(2)	C(17)-N(3)-C(16)	119.5(3)
Al(1)-O(1)-Mo(1)	103.91(11)	Mo(1)-O(1)-Mo(2)	90.82(8)
Al(1)-O(2)-Mo(3)	104.17(11)	Al(1)-O(3)-Mo(1)#	105.23(12)
Mo(1)#1-O(3)-Mo(3)	92.97(9)	Mo(2)-O(4)-Mo(1)	119.28(12)
Mo(3)-O(5)-Mo(2)	117.99(12)	Mo(3)-O(6)-Mo(1)#1	118.82(11)
Mo(3)-O(11)-Cu(1)	135.32(12)	C(13)-O(13)-Cu(1)	126.7(2)

<sup>a</sup> Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1, -y+2, -z+1.

Table 2.6. Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg) in 4

Cr(1)-O(1)	1.969(3)	Cr(1)-O(2)	1.962(3)
Cr(1)-O(3)	1.971(3)	Cr(1)-O(1)#1	1.969(3)
Mo(1)-O(1)	2.318(3)	Mo(1)-O(4)	1.925(3)
Mo(1)-O(7)	1.705(3)	Mo(1)-O(11)#1	1.948(3)
Mo(2)-O(2)	2.282(3)	Mo(2)-O(5)	1.967(3)
Mo(2)-O(10)	1.704(3)	Mo(3)-O(3)	2.260(3)
Mo(3)-O(5)	1.913(3)	Mo(3)-O(11)	1.943(3)
Mo(3)-O(12)	1.731(3)	Cu(1)-O(12)	2.367(3)
Cu(1)-O(13)	1.923(3)	Cu(1)-O(15)	1.968(3)
Cu(1)-N(1)	2.022(3)	Cu(1)-N(2)	2.016(3)
N(1)-C(1)	1.335(5)	N(1)-C(12)	1.358(5)
N(2)-C(10)	1.333(5)	N(2)-C(11)	1.364(5)
C(1)-C(2)	1.391(6)	C(2)-C(3)	1.369(6)
C(4)-C(5)	1.429(6)	C(9)-C(8)	1.393(6)
C(14)-C(13)	1.521(5)	C(14)-C(15)	1.391(6)
C(15)-C(16)	1.379(6)	N(3)-C(16)	1.342(6)
O(1)-Cr(1)-O(3)	95.75(13)	O(1)-Cr(1)-O(3)#1	84.25(13)
O(2)-Cr(1)-O(1)	83.35(12)	O(2)-Cr(1)-O(3)	83.96(12)
O(2)-Cr(1)-O(1)#1	96.65(12)	O(2)-Cr(1)-O(3)#1	96.04(12)
O(2)#1-Cr(1)-O(2)	180.000(1)	O(3)#1-Mo(1)-O(1)	69.91(10)
O(4)-Mo(1)-O(1)	71.52(11)	O(4)-Mo(1)-O(3)#1	84.15(11)
O(7)-Mo(1)-O(3)#1	94.30(14)	O(8)-Mo(1)-O(4)	101.55(14)
O(4)-Mo(1)-O(11)#1	148.75(11)	O(7)-Mo(1)-O(1)	161.83(14)
O(4)-Mo(2)-O(2)	84.19(11)	O(4)-Mo(2)-O(1)	71.93(11)
O(5)-Mo(2)-O(2)	70.95(10)	O(9)-Mo(2)-O(4)	97.54(13)
O(9)-Mo(2)-O(1)	160.82(14)	O(10)-Mo(2)-O(2)	158.39(13)
O(3)-Mo(3)-O(2)	70.52(10)	O(5)-Mo(3)-O(2)	71.52(11)
O(5)-Mo(3)-O(11)	150.66(12)	O(6)-Mo(3)-O(3)	92.86(13)
O(6)-Mo(3)-O(2)	160.22(13)	O(11)-Mo(3)-O(3)	71.26(11)

O(12)-Mo(3)-O(11)	93.09(12)	O(12)-Mo(3)-O(3)	158.42(13)
O(13)-Cu(1)-O(15)	95.81(13)	O(13)-Cu(1)-N(2)	169.73(14)
O(13)-Cu(1)-N(1)	88.24(13)	O(13)-Cu(1)-O(12)	93.12(12)
O(15)-Cu(1)-N(1)	158.13(13)	O(15)-Cu(1)-N(2)	94.06(13)
N(1)-Cu(1)-O(12)	107.42(12)	N(2)-Cu(1)-O(12)	89.04(12)
Cr(1)-O(1)-Mo(1)	102.54(13)	Mo(2)-O(4)-Mo(1)	119.82(13)
Mo(3)-O(12)-Cu(1)	135.57(15)	C(13)-O(13)-Cu(1)	127.3(3)
C(5)-C(6)-C(7)	121.2(4)	C(9)-C(8)-C(7)	119.3(4)
O(14)-C(13)-O(13)	127.5(4)	O(14)-C(13)-C(14)	117.3(4)
C(18)-C(14)-C(13)	121.8(4)	C(1)-N(1)-Cu(1)	128.8(3)
C(12)-N(1)-Cu(1)	113.1(3)	C(10)-N(2)-Cu(1)	129.4(3)
C(11)-N(2)-Cu(1)	112.8(3)	C(17)-N(3)-C(16)	119.6(4)

<sup>a</sup> Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+2, -y+1, -z+1.

**Table 2.8** Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg) in **5**

Al(1)-O(2)#1	1.882(6)	Al(1)-O(3)	1.895(6)
Al(1)-O(1)#1	1.906(6)	Al(2)-O(15)	1.875(6)
Al(2)-O(13)	1.888(6)	Al(2)-O(14)	1.903(6)
Cu(1)-N(1)	1.972(8)	Cu(1)-O(25)	1.985(7)
Cu(1)-O(7)	2.396(7)	Cu(2)-O(2W)	1.987(7)
Cu(2)-O(1W)	1.985(6)	Cu(2)-N(3)	2.010(8)
Cu(2)-O(3W)	2.326(7)	Mo(1)-O(11)	1.694(7)
Mo(1)-O(6)	1.928(7)	Mo(1)-O(3)	2.318(6)
Mo(1)-O(1)#1	2.341(6)	Mo(2)-O(9)	1.692(6)
Mo(2)-O(6)	1.900(6)	Mo(2)-O(3)	2.301(6)
Mo(2)-O(2)	2.339(6)	Mo(3)-O(8)	1.695(6)
Mo(3)-O(5)	1.911(6)	Mo(3)-O(2)	2.304(6)
Mo(4)-O(19)	1.687(8)	Mo(4)-O(16)	1.922(6)
Mo(4)-O(14)	2.315(6)	Mo(5)-O(21)	1.702(7)
Mo(5)-O(18)	1.929(7)	Mo(5)-O(15)	2.306(6)
Mo(6)-O(24)	1.672(8)	Mo(6)-O(16)#2	1.941(7)

Mo(6)-O(15)	2.309(6)	C(1)-N(1)	1.344(13)
C(1)-C(2)	1.373(15)	C(2)-C(3)	1.368(15)
C(3)-C(4)	1.400(16)	C(4)-C(12)	1.404(14)
C(5)-C(6)	1.332(15)	C(6)-C(7)	1.434(15)
C(13)-N(3)	1.341(12)	C(13)-C(14)	1.378(14)
C(14)-C(15)	1.341(14)	C(16)-C(24)	1.390(14)
C(23)-N(4)	1.361(13)	O(1)-Mo(1)#1	2.341(6)
O(4)-Mo(1)#1	1.947(6)	O(13)-Mo(6)#2	2.301(6)
O(16)-Mo(6)#2	1.941(7)	O(26)-C(26)#3	1.268(11)
O(2)#1-Al(1)-O(2)	180.000(1)	O(2)#1-Al(1)-O(3)	94.7(3)
O(2)-Al(1)-O(3)	85.3(3)	O(3)#1-Al(1)-O(1)#1	94.5(3)
O(15)#2-Al(2)-O(13)	85.2(3)	O(15)-Al(2)-O(13)	94.8(3)
O(13)-Al(2)-O(13)#2	180.0(3)	O(13)#2-Al(2)-O(14)	95.5(3)
O(13)-Al(2)-O(14)#2	95.5(3)	N(1)-Cu(1)-O(26)	174.0(3)
N(1)-Cu(1)-O(25)	98.4(3)	N(1)-Cu(1)-N(2)	83.7(3)
O(26)-Cu(1)-N(2)	93.8(3)	N(1)-Cu(1)-O(7)	92.0(3)
O(25)-Cu(1)-O(7)	88.9(3)	O(2W)-Cu(2)-O(1W)	89.1(3)
O(1W)-Cu(2)-N(3)	95.7(3)	O(1W)-Cu(2)-N(4)	174.5(3)
O(2W)-Cu(2)-O(3W)	86.8(3)	N(3)-Cu(2)-O(3W)	98.9(3)
O(11)-Mo(1)-O(12)	105.7(4)	O(12)-Mo(1)-O(6)	98.0(3)
O(6)-Mo(1)-O(4)#1	148.6(3)	O(6)-Mo(1)-O(3)	70.8(2)
O(11)-Mo(1)-O(1)#1	157.8(3)	O(3)-Mo(1)-O(1)#1	67.2(2)
O(9)-Mo(2)-O(3)	95.1(3)	O(6)-Mo(2)-O(3)	71.7(2)
O(9)-Mo(2)-O(2)	159.0(3)	O(3)-Mo(2)-O(2)	66.9(2)
O(2)-Mo(3)-O(1)	67.0(2)	O(7)-Mo(3)-O(2)	159.0(3)
O(13)-Mo(4)-O(14)	67.2(2)	O(19)-Mo(4)-O(14)	161.0(3)
O(14)-Mo(5)-O(15)	67.2(2)	O(17)-Mo(5)-O(18)	150.9(3)
O(16)#2-Mo(6)-O(15)	82.1(3)	O(24)-Mo(6)-O(15)	159.1(3)
N(1)-C(1)-C(2)	122.9(11)	C(12)-C(4)-C(5)	117.9(10)
C(8)-C(7)-C(6)	125.1(10)	N(3)-C(13)-C(14)	123.0(10)
N(3)-C(24)-C(23)	116.7(9)	C(1)-N(1)-Cu(1)	130.7(7)

C(10)-N(2)-Cu(1)	128.2(7)	C(13)-N(3)-Cu(2)	130.9(7)
Al(1)-O(1)-Mo(1)#1	103.0(2)	Mo(3)-O(2)-Mo(2)	90.8(2)
Al(1)-O(3)-Mo(2)	104.4(3)	Mo(3)-O(5)-Mo(2)	118.5(3)
Al(2)-O(13)-Mo(4)	104.9(3)	Mo(5)-O(18)-Mo(6)	117.9(3)

<sup>a</sup> Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 2-x, -y, 2-z; #2 1-x, 2-y, 1-z; #3 -1+x, y, z.

**Table 2.9** Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg) in **6**

Cr(1)-O(2)	1.969(5)	Cr(1)-O(1)	1.973(5)
Cr(1)-O(3)#1	1.974(5)	Cr(2)-O(15)	1.960(5)
Cr(2)-O(13)	1.972(5)	Cr(2)-O(14)#2	1.974(5)
Cu(1)-O(25)	1.979(6)	Cu(1)-N(1)	1.983(7)
Cu(2)-O(1W)	1.977(6)	Cu(2)-O(2W)	1.989(5)
Cu(2)-O(3W)	2.312(6)	Cu(2)-N(4)	2.015(6)
Mo(1)-O(11)	1.700(6)	Mo(1)-O(5)	1.925(5)
Mo(1)-O(3)	2.311(5)	Mo(2)-O(10)	1.709(6)
Mo(2)-O(2)	2.314(5)	Mo(3)-O(8)	1.696(6)
Mo(3)-O(6)#1	1.947(5)	Mo(3)-O(3)#1	2.340(5)
Mo(4)-O(22)	1.695(6)	Mo(4)-O(17)	1.953(6)
Mo(4)-O(13)	2.313(5)	Mo(5)-O(24)	1.683(6)
Mo(5)-O(18)	1.936(5)	Mo(5)-O(15)	2.298(5)
Mo(6)-O(20)	1.707(6)	Mo(6)-O(18)#2	1.942(5)
Mo(6)-O(15)#2	2.284(5)	C(2)-N(1)	1.305(11)
C(5)-C(6)	1.439(11)	C(9)-C(10)	1.379(13)
C(11)-N(2)	1.317(11)	C(14)-C(15)	1.383(13)
C(15)-C(16)	1.339(14)	C(16)-C(17)	1.423(14)
C(22)-C(23)	1.401(11)	C(24)-N(4)	1.354(10)
C(25)-N(3)	1.364(11)	O(3)-Mo(3)#1	2.340(5)
O(6)-Mo(3)#1	1.947(5)	O(15)-Mo(6)#2	2.284(5)
O(18)-Mo(6)#2	1.942(5)	O(25)-C(1)#3	1.237(10)
O(2)-Cr(1)-O(2)#1	180.000(1)	O(2)-Cr(1)-O(1)	84.2(2)
O(2)-Cr(1)-O(3)#1	96.0(2)	O(15)-Cr(2)-O(13)	96.7(2)

O(13)-Cr(2)-O(13)#2	180.000(1)	O(13)-Cr(2)-O(14)	84.0(2)
O(25)-Cu(1)-N(1)	177.6(3)	N(1)-Cu(1)-N(2)	83.8(3)
O(25)-Cu(1)-O(12)	89.0(2)	O(1W)-Cu(2)-O(2W)	89.3(2)
O(2W)-Cu(2)-N(3)	175.1(3)	N(3)-Cu(2)-O(3W)	94.9(3)
O(6)-Mo(1)-O(2)	71.81(19)	O(11)-Mo(1)-O(12)	105.9(3)
O(11)-Mo(1)-O(3)	159.4(2)	O(10)-Mo(2)-O(9)	105.8(3)
O(1)-Mo(2)-O(2)	69.90(17)	O(8)-Mo(3)-O(1)	160.8(3)
O(7)-Mo(3)-O(4)	101.5(3)	O(21)-Mo(4)-O(16)	102.9(3)
O(17)-Mo(4)-O(14)	71.1(2)	O(24)-Mo(5)-O(23)	106.4(4)
O(18)-Mo(5)-O(14)	84.6(2)	O(20)-Mo(6)-O(16)	100.5(3)
O(19)-Mo(6)-O(13)	160.7(2)	N(1)-C(2)-C(3)	121.4(8)
C(13)-C(5)-C(6)	118.3(8)	C(6)-C(7)-C(8)	121.3(8)
N(1)-C(13)-C(12)	116.1(7)	N(3)-C(25)-C(24)	114.9(7)
C(2)-N(1)-Cu(1)	128.8(5)	C(12)-N(2)-Cu(1)	111.1(5)
C(14)-N(3)-Cu(2)	130.3(7)	C(23)-N(4)-Cu(2)	130.9(6)
Cr(1)-O(2)-Mo(1)	103.5(2)	Mo(1)-O(6)-Mo(3)#1	122.3(3)
Cr(2)-O(13)-Mo(4)	102.5(2)	Cr(2)-O(15)-Mo(5)	102.5(2)

<sup>a</sup> Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 2-x, 1-y, 2-z; #2 1-x, 1-y, 1-z; #3 1+x, y, z.

### 攻读硕士期间已发表的论文

文章名称	发表刊物（出版社）	刊发时间	刊物级别	第几作者
Synthesis and characterization of B-type Anderson polyoxoanions supported Copper complexes with mixed ligands	《Journal of Molecular Structure》	2009, 920	SCI	1

## 致 谢

在本论文完成之际，首先向我的导师刘术侠教授表示衷心的感谢。在硕士论文期间，从论文选题，实验设计，结果讨论直至论文的撰写都是在导师的悉心指导下完成的。刘老师独特而敏锐的思维，严谨的治学态度，精益求精的工作作风，废寝忘食的敬业精神深深的影响着我，永远值得我学习！谨向刘老师表示我最诚挚的感谢和最崇高的敬意。

在三年的研究生阶段，得到了王恩波教授、许林教授、马建方教授、彭军教授、龚剑教授、李斌教授、陈亚光教授、王晓红副教授、罗芳副教授的指导与帮助。在这里感谢各位老师！

感谢杨敏娟老师在仪器使用上给予的帮助。感谢邵奎占博士、常嵩博士、张志明博士、孟靖新博士、杨广生硕士、李允伍硕士、袁刚硕士等人在单晶数据收集上给予的帮助。

感谢本课题组师姐曹瑞阁、曹建芳在论文完成上给予的帮助！感谢孙春艳、张春丹、谢林华、梁大栋、程海燕、王春玲、曹建芳、任远航、高超颖、赵欣宇、刘英、季红梅、蔡丽丽、陈攀、于超杰、马凤吉、张巍，冯丹、孙萍、谭瑞康、李书军、张元元、张伟在实验和生活中给予的支持和帮助，和你们在一起我感觉到了家一样的温暖。

感谢我的家人，感谢我的父亲和母亲！一直以来，他们对我无私的爱都是激励我前进的动力！

感谢各位老师对本论文的评审！

## 个人简历

我的名字叫张识威，女，24岁，来自吉林省四平市。以下是我的个人简历：

1999-2002：吉林省四平市梨树县第一高级中学

2002-2006：东北师范大学化学学院

获得学士学位

2006 至今：东北师范大学无机化学专业

攻读硕士学位