

## 异烟酸与 Ag(I)及硅钨酸配位聚合物的合成与晶体结构

任艳平\* 孔祥建 龙腊生 黄荣彬 郑兰荪  
(厦门大学化学化工学院化学系, 厦门 361005)

**摘要:** 水热条件下, 合成得到了异烟酸与 Ag(I)及硅钨酸所形成的配位聚合物 $[\text{Ag}_{12}(\text{L})_8(\text{H}_2\text{O})_5](\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**1**) (L=isonicotinate, 异烟酸)。通过元素分析和红外光谱、紫外光谱、X-射线单晶衍射对其组成和结构进行了表征。晶体结构分析结果表明: 该配合物属于单斜晶系,  $C2/m$  空间群; 晶胞参数分别为  $a=1.259\ 5(2)$  nm,  $b=2.429\ 7(3)$  nm,  $c=1.825\ 7(3)$  nm,  $\beta=103.794(2)^\circ$ ,  $V=5.425\ 9(13)$  nm<sup>3</sup>,  $Z=2$ ; 异烟酸与 Ag(I)及硅钨酸形成具有微孔的三维结构配位聚合物, 即硅钨酸离子通过静电作用连接异烟酸离子与 Ag(I)所形成的二维波浪式网格而形成三维结构。

**关键词:** 微孔; 组装; Keggin-杂多酸; 晶体结构

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)06-1015-06

### Synthesis and Crystal Structure of Coordination Polymer Based on Isonicotinic Acid, Ag(I) and Keggin-Type Polyoxometalate

REN Yan-Ping\* KONG Xiang-Jian LONG La-Sheng HUANG Rong-Bin ZHENG Lan-Sun

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

**Abstract:** One Keggin-based complex,  $[\text{Ag}_{12}(\text{L})_8(\text{H}_2\text{O})_5](\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**1**) (L=isonicotinate) was synthesized under hydrothermal condition. The complex was characterized by elemental analysis, IR spectra, UV spectra and X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to monoclinic crystal system, space group  $C2/m$  with  $a=1.259\ 5(2)$  nm,  $b=2.429\ 7(3)$  nm,  $c=1.825\ 7(3)$  nm,  $\beta=103.794(2)^\circ$ ,  $V=5.425\ 9(13)$  nm<sup>3</sup>,  $Z=2$ . Single crystal structural analysis reveals that the complex is a porous Keggin-based 3D coordination polymer based on the incorporation of void between 2D metal-organic networks and Keggin anion. CCDC: 820578.

**Key words:** microporous; assembly; Keggin-POM; crystal structure

由于微孔材料在催化、吸附、分离和离子交换、分子识别、主-客体功能材料组装、药物嵌入等方面表现出广阔的应用前景<sup>[1-4]</sup>, 所以, 定向合成具有不同孔道结构、不同孔径、不同表面性质以及具有特殊功能的微孔化合物已成为人们追求的目标之一<sup>[1]</sup>。近十多年来, 人们把晶体工程的理念融入到含有孔洞和微孔材料的设计、合成的思想当中, 以美国的 Yaghi 课题组为代表的国内外许多课题组应用大量刚性或柔性、对称或不对称有机桥联配体, 利

用配位键以及各种超分子作用力, 诸如氢键、芳环堆积作用等将不同的金属离子或金属原子簇连接成维数不同, 拓扑结构和聚集结构新颖的大量含有孔洞或微孔的金属-有机配位聚合物, 并探索这些聚合物的自组装、定向组装方法和规律<sup>[5-10]</sup>。由于杂多酸离子具有纳米尺度、组成和结构的可调控性以及优良的催化活性等<sup>[11]</sup>, 已经吸引人们将它们作为构筑具有孔洞结构的配位聚合物的重要基元之一<sup>[12-16]</sup>。通过杂多酸、有机配体和过渡金属离子的有

收稿日期: 2011-03-01。收修改稿日期: 2011-04-25。

国家自然科学基金(No.21071119)和福建省科技厅(No.2009J01041)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: ypren@xmu.edu.cn, Tel: 0592-2185736

机结合,极大地丰富了杂多酸化合物的组成和结构单元,提供了化学和结构多样性的多酸无机-有机配位聚合物。但是,含有微孔的多酸无机-有机配位聚合物的构筑,对人类来说仍是一个巨大的挑战,因而,到目前为止,有关含有微孔的多酸无机-有机配位聚合物的报道很少<sup>[17]</sup>。

另外,至目前为止,在已报道的多酸无机-有机配位聚合物中,引入的有机配体主要是有机含氮配体,含羧酸的有机配体与金属离子及多酸的配位聚合物研究报道相对较少<sup>[18-19]</sup>。在此,我们报道了具有孔洞的三维多酸无机-有机配位聚合物  $[\text{Ag}_{12}(\text{L})_8(\text{H}_2\text{O})_5](\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**1**) (L=isonicotinate, 异烟酸)的合成和结构。晶体结构分析结果表明金属-有机二维网络结构单元与多酸离子的静电作用是组装微孔三维多酸无机-有机配位聚合物的有效方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

异烟酸(HL=isonicotinic acid),硝酸银( $\text{AgNO}_3$ ),硅钨酸( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ),及氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )等都是市售分析纯试剂,未经纯化而直接使用。C、H、N 含量分析是用 CE instruments EA 1110 型元素分析仪。红外光谱在 Nicolet AVATAR FTIR360 光谱仪上测试。波数范围  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ,样品采用 KBr 压片。固体电子光谱是在 Cary 5000 紫外-可见-近红外分光光度计上测试的。扫描范围  $200\sim 800\text{ nm}$ ,扫描速度  $600\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。固体荧光用 F-4500(Fluorescence Spectrophotometer)型荧光光度计测定的。激发光谱扫描范围:  $240\sim 400\text{ nm}$ ,发射光谱扫描范围:  $200\sim 600\text{ nm}$ ,扫描速度:  $240\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ,激发及发射单色器狭缝宽度均为  $5.0\text{ nm}$ ,PMT 电压  $700\text{ V}$ ,响应时间  $0.5\text{ s}$ 。

### 1.2 配合物 1 的合成

将硅钨酸 ( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , 以无水计)( $0.72\text{ g}, 0.25\text{ mmol}$ )、异烟酸(HL, $0.12\text{ g}, 1\text{ mmol}$ )及  $\text{AgNO}_3$ ( $0.34\text{ g}, 2\text{ mmol}$ )溶于  $10\text{ mL}$  去离子水中,用  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$  溶液调 pH 至 5 后将混合液移入  $25\text{ mL}$  内衬聚四氟乙烯的耐压不锈钢反应容器中,以  $25\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  的速度升温到  $160\text{ }^\circ\text{C}$  并恒温  $8000\text{ min}$ 。再以  $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  的速度降到  $100\text{ }^\circ\text{C}$  并恒温  $2000\text{ min}$ ,再以  $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  的速度降到室温,得到淡黄色块状晶体。产率:  $50\%$  (以异烟酸计算)。该晶体在室温下对光较敏感(即在空气中放置 2 周后会变黑),用黑纸包裹保存。元素分析结果: 计算值 (测定值, %): C,  $10.79(11.22)$ ; H,  $1.02(0.80)$ ; N,  $2.10(2.21)$ 。红外光谱(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $3442\text{ s}, 2922\text{ w}, 1602\text{ s}, 1548\text{ s}, 1390\text{ s}, 1226\text{ w}, 1093\text{ w}, 1060\text{ w}, 1014\text{ m}, 974\text{ s}, 924\text{ s}, 886\text{ w}, 800\text{ s}, 770\text{ m}, 784\text{ w}, 689\text{ m}, 534\text{ m}$ 。

### 1.3 晶体结构测定

配合物  $[\text{Ag}_{12}(\text{L})_8(\text{H}_2\text{O})_5](\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**1**)的晶体结构用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪测定,测定温度为  $123\text{ K}$ 。采用经石墨单色器单色化的  $\text{Mo K}\alpha$  射线( $\lambda=0.071073\text{ nm}$ )作为入射光源,以  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式收集衍射点(扫描范围见表 1),单胞测定程序采用 Bruker Advanced X-ray Solutions 软件,数据还原应用 Saint 软件包,吸收校正用 sadabs 软件。结构解析采用 SHELXTL(5.10 版本)程序,单胞所属晶系和空间群由 WinGX 1.64 辅助验证。对所有的非氢原子坐标及其各向异性温度因子进行了全矩阵最小二乘法精修。有机配体上的氢原子通过理论加氢法产生并按跨式模型 (riding model) 修正(C-H  $0.096\text{ nm}$ , N-H  $0.090\text{ nm}$ )。配合物的晶体学参数见表 1,其主要键长和键角数据见表 2。

CCDC: 820578。

表 1 配合物 1 的晶体学参数

Table 1 Crystal data and structure refinement for complex 1

Formula	$\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{Ag}_{12}\text{N}_8\text{O}_{67}\text{SiW}_{12}$	Z	2
Formula weight	5 343.72	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	3.271
Crystal system	Monoclinic	$\mu / \text{mm}^{-1}$	14.875
Space group	$C2/m$	Crystal size / mm	$0.10\times 0.10\times 0.10$
a / nm	$1.259\ 5(2)$	No. of data / parameter	4 630 / 352
b / nm	$2.429\ 7(3)$	$\theta$ range / ( $^\circ$ )	$1.86\sim 25.00$
c / nm	$1.825\ 7(3)$	Obs. reflns	4 410
$\beta / (^\circ)$	$103.794(2)$	$R_1, wR_2 (I>2\sigma(I))$	0.070 1, 0.151 7
V / $\text{nm}^3$	$5.425\ 9(13)$	$R_1, wR_2$ (all data)	0.072 9, 0.153 4

表 2 配合物 1 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complex 1

Ag(1)-N(1)	0.213 9(15)	Ag(3)-O(21)	0.220 6(14)	Ag(3)-Ag(3C)	0.278 6(4)
Ag(2)-N(2)	0.217 4(13)	Ag(4)-O(23)	0.219 5(12)	Ag(3)-Ag(4)	0.334 9(3)
Ag(1)-O(10)	0.260 5(14)	Ag(3)-O(1W)	0.232(3)	Ag(4)-Ag(5)	0.280 6(5)
Ag(1)-O(13E)	0.261(2)	Ag(4)-O(2W)	0.231(6)		
Ag(3)-O(22C)	0.2162(13)	Ag(5)-O(24)	0.2141(16)		
O(21)-Ag(3)-Ag(4)	104.1(4)	N(2)-Ag(2)-O(10)	86.6(5)	O(21)-Ag(3)-Ag(3C)	83.9(4)
O(1W)-Ag(3)-Ag(3C)	163.8(9)	N(2B)-Ag(2)-O(10)	92.8(5)	O(22C)-Ag(3)-Ag(4)	66.2(4)
O(23)-Ag(4)-O(23D)	154.3(8)	O(10B)-Ag(2)-O(10)	91.8(9)	O(1W)-Ag(3)-Ag(4)	126.1(9)
O(23)-Ag(4)-Ag(5)	77.2(4)	N(2)-Ag(2)-O(13E)	90.4(4)	Ag(3C)-Ag(3)-Ag(4)	69.75(11)
O(23)-Ag(4)-Ag(3D)	113.5(4)	O(10)-Ag(2)-O(13E)	134.1(4)	O(23)-Ag(4)-O(2W)	102.8(4)
O(2W)-Ag(4)-Ag(3)	63.55(6)	O(22C)-Ag(3)-O(21)	165.0(6)	O(2W)-Ag(4)-Ag(5)	180
O(24)-Ag(5)-Ag(4)	87.3(5)	O(22C)-Ag(3)-O(1W)	106.7(8)	O(23)-Ag(4)-Ag(3)	78.4(4)
N(1)-Ag(1)-N(1A)	180	O(21)-Ag(3)-O(1W)	88.3(8)	O(24)-Ag(5)-O(24D)	174.5(11)
N(2)-Ag(2)-N(2B)	179.1(9)	O(22C)-Ag(3)-Ag(3C)	81.9(4)	Ag(3D)-Ag(4)-Ag(3)	127.11(13)

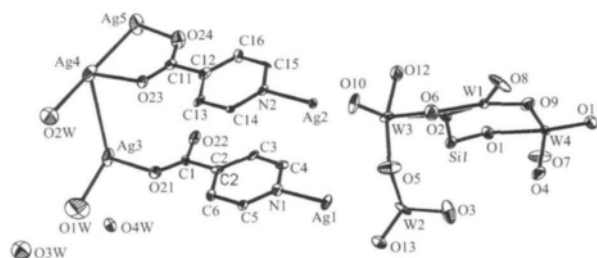
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A:  $-x+3/2, -y+3/2, -z$ ; B:  $-x+2, y, -z$ ; C:  $-x+3/2, -y+3/2, -z-1$ ;

D:  $-x+2, y, -z-1$ ; E:  $x+1/2, -y+3/2, z$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物 1 的晶体结构分析

晶体结构分析结果表明, 配合物  $[Ag_{12}L_8(H_2O)_5](SiW_{12}O_{40}) \cdot 6H_2O$  (1) 是由 12 个 Ag(I) 离子、8 个异烟酸离子(L)、1 个  $SiW_{12}O_{40}^{4-}$  离子以及 5 个配位水分子和 6 个结晶水分子组成, 其不对称单元如图 1。从图 2 可以看出, 配合物中每 3 个 Ag(I) 离子与 2 个异烟酸离子形成的  $Ag_3L_2$  单元(图 2 上半部分)以及每 5 个 Ag(I) 离子与 2 个异烟酸离子形成的  $Ag_5L_2$  单元(图 2 下半部分) 之间交替平行地通过  $Ag \cdots Ag$  作用连接成如图 3 所示的正弦链状结构, 其  $Ag \cdots Ag$  ( $Ag_3 \cdots Ag_4$ ) 之间的距离为 0.334 9(3) nm。 $Ag_5L_2$  单元中同一羧基上的 2 个氧原子以双齿桥式配位模式与 2 个 Ag(I) 配位, 其  $Ag \cdots Ag$  ( $Ag_4 \cdots Ag_5$ ) 之间的距离为

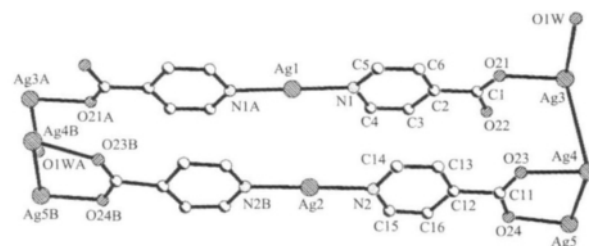


Hydrogen atoms were omitted for clarity

图 1 不对称单元椭圆图

Fig.1 Asymmetric unit of compound 1 with thermal ellipsoids at 30% probability

0.280 6(5) nm, 不仅比文献<sup>[20]</sup>报道的异烟酸离子与 Ag(I) 所形成的配合物中  $Ag \cdots Ag$  之间的距离 (0.296 9 nm) 短, 而且比单质银中  $Ag \cdots Ag$  之间的距离 (0.289 nm)<sup>[21-22]</sup> 还要短。 $Ag_3 \cdots Ag_4$  之间的距离比  $Ag_4 \cdots Ag_5$  之间的距离长, 说明了有配体支撑的  $Ag \cdots Ag$  之间的作用比没有配体支撑的  $Ag \cdots Ag$  之间的作用强<sup>[20]</sup>。一维正弦链中的异烟酸离子中没有配位的氧原子与相邻一维链中的 Ag(I) 通过配位作用形成二维波浪式层状结构(图 4)。在相邻波浪式层状结构的波谷和波峰之间通过  $SiW_{12}O_{40}^{4-}$  离子与波浪式层状结构中 Ag(I) 的静电作用形成图 5a 所示的三维结构。此三维结构中, 在沿  $a$  轴方向具有约 0.98 nm × 0.63 nm 大小的孔洞(图 5b)。



Symmetry code: A:  $-x+3/2, -y+3/2, -z$ ; B:  $-x+2, y, -z$

图 2 配合物 1 中  $Ag_3L_2$  单元与  $Ag_5L_2$  单元之间的  $Ag \cdots Ag$  作用

Fig.2  $Ag \cdots Ag$  Interaction of  $Ag_3L_2$  and  $Ag_5L_2$  unit for 1

通过上述对配合物结构的分析, 可知该配合物的三维结构中有 5 个独立的配位金属中心。从图 6

可以看出, Ag1 和 Ag2 分别与 2 个异烟酸的吡啶 N 配位, 配位数均为 2, 但 Ag1 和 Ag2 分别处于不同

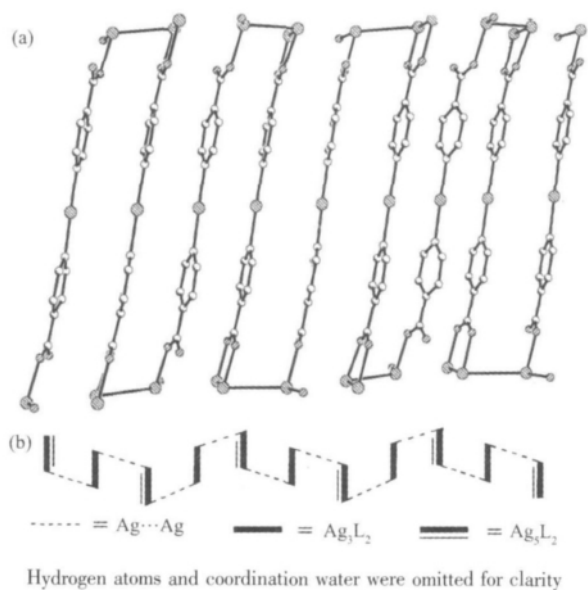


图 3 (a) 配合物 1 中的一维链状结构图; (b) 配合物 1 中一维链状结构示意图

Fig.3 (a) ORTEP plot showing a 1D chain structure of 1 and (b) top view of the 1D chain in 1

的配位单元  $Ag_3L_2$  和  $Ag_5L_2$  单元中; Ag3 同时与 2 个异烟酸的 2 个羧基氧和 1 个水分子中的氧配位, 其配位数为 3, 同时, Ag3 与同一配位单元中的 Ag3C 以及  $Ag_5L_2$  单元中的 Ag4 之间存在  $Ag \cdots Ag$  作用。Ag3, Ag4 分别与 2 个异烟酸的羧基氧配位, 配位数均为 2, 但 Ag4 除了与 Ag3 之间存在  $Ag \cdots Ag$  作用外, 还与另一个  $Ag_3L_2$  单元中的 Ag3D 之间存在  $Ag \cdots Ag$  作用。相应配位键 Ag-N 和 Ag-O 键长分别为 0.213 9(15)~0.217 4(13) nm 和 0.214 1(16)~0.261(2) nm; 水分子中的氧与 Ag(I) 的配位键长为 0.231(6)~0.232(3) nm, 比 Ag 和 O 的范德华半径之和(0.320 nm)小<sup>[23]</sup>, 说明水分子中的氧原子参与了 Ag(I) 的配位。

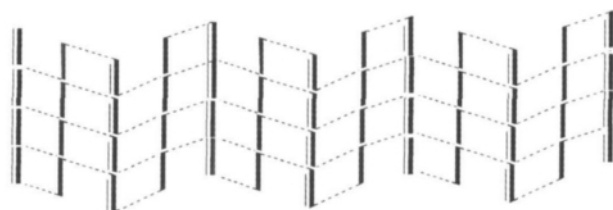


图 4 配合物 1 的波浪式层状结构简图

Fig.4 ORTEP plot showing a 2D wave structure of 1

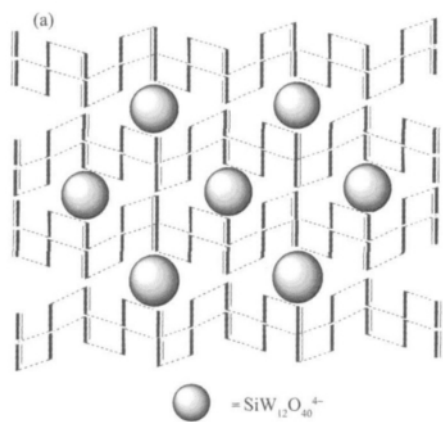
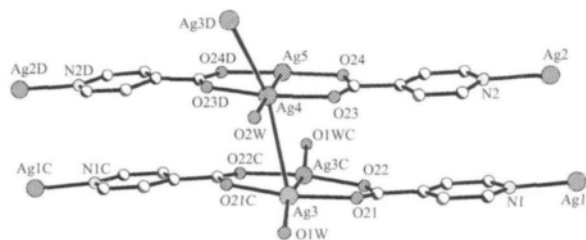
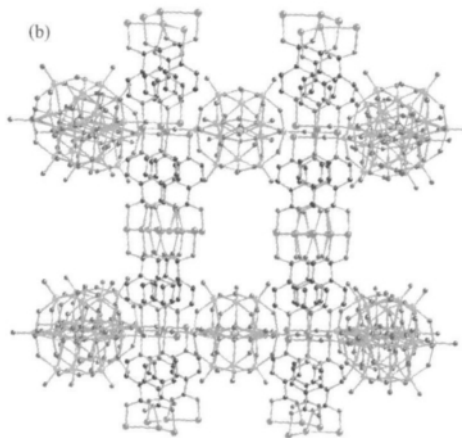


图 5 (a) 配合物 1 的三维结构示意图; (b) 配合物 1 的三维结构

Fig.5 (a) Schematic view of the 3D structure of 1; (b) 3D structure of 1



Symmetry code: C:  $-x+3/2, -y+3/2, -z-1$ ; D:  $-x+2, y, -z-1$

图 6 配合物中 Ag(I) 离子的配位环境

Fig.6 Coordination environment of Ag(I) ion in 1

该配合物中异烟酸离子中的 N 与 Ag(I) 形成一维链的 Ag-N 键长平均值(0.215 7 nm)比文献<sup>[20]</sup>报道的类似体系 Ag-N 键长平均值(0.216 6 nm)稍短, 这进一步说明了配位环境对配位键性质的影响。尽管  $SiW_{12}O_{40}^{4-}$  与 Ag(I) 之间是静电作用, 但它可能对三维结构, 甚至一维链结构的形成具有诱导作用, 导致了该配合物的结构与文献<sup>[20,23-24]</sup>报道的配合物的结构不同。这就说明了多酸阴离子在配位聚合物中不仅起到维持配位聚合物电荷平衡的作用, 其电荷和体



积也对配位聚合物的拓扑结构产生重要影响。

## 2.2 配合物 1 的红外光谱

为了进一步确证配合物的形成,对照研究了异烟酸、硅钨酸及其配合物的红外光谱。配合物的红外光谱数据见其合成部分。对照分析异烟酸及其配合物的红外光谱图,发现异烟酸红外光谱图中  $1718\text{ cm}^{-1}$  处的  $\nu(\text{C}=\text{O})$  的吸收峰和  $1413\text{ cm}^{-1}$  处的  $\nu(\text{C}-\text{O})$  的吸收峰在配合物的红外光谱图中都消失,配合物的红外光谱图中出现了羧酸盐的反对称  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)=1548\text{ cm}^{-1}$  和对称  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)=1390\text{ cm}^{-1}$  强特征吸收峰<sup>[25]</sup>,并且  $\Delta\nu(\Delta\nu=\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-))$  小于  $200\text{ cm}^{-1}$ ,可以认为羧酸根以双齿配位模式参与 Ag(I) 的配位<sup>[26]</sup>,这与晶体结构分析结果一致。配体异烟酸吡啶环中  $-\text{C}=\text{N}$  在  $1618\text{ cm}^{-1}$  处有一中强吸收峰,而在配合物红外光谱中  $-\text{C}=\text{N}$  吸收峰值为  $1602\text{ cm}^{-1}$ ,配合物的  $\nu(-\text{C}=\text{N})$  值移向低波数,说明配体异烟酸吡啶 N 原子参与了 Ag(I) 的配位。吡啶环上的 N 原子与 Ag(I) 配位,其电子密度降低,这将会导致吡啶环中每个原子上的电子密度分布的协同变化,以降低体系的势能,保持吡啶环结构的稳定,所以配合物中吡啶环的其它特征振动吸收峰与自由配体的吡啶环的其它特征振动吸收峰 ( $\nu(\text{C}-\text{N})=1338\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})=1557\text{ cm}^{-1}$ ) 相比都发生了不同程度的位移<sup>[27]</sup>。

对照分析硅钨酸及配合物的红外光谱图,硅钨酸红外光谱中归属于  $\nu(\text{Si}-\text{O}_a)$ 、 $\nu(\text{W}=\text{O}_t)$ 、 $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ 、 $\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$  的伸缩振动吸收峰值分别为  $928$ 、 $1018$  和  $980$ 、 $879$ 、 $781\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{O}_t$ =端基氧,  $\text{O}_b$ =2 个共角八面体桥氧,  $\text{O}_c$ =共边八面体桥氧),配合物中相应吸收峰值为  $924$ 、 $1014$  和  $974$ 、 $886$ 、 $784\text{ cm}^{-1}$ , 位移幅度很小,表明该配合物中  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  离子仍保持其完整的 Keggin 结构<sup>[28]</sup>。

## 2.3 配合物 1 的固体紫外光谱

我们对照研究了异烟酸、硅钨酸及其配合物的固体电子光谱。硅钨酸在  $253\text{ nm}$  和  $322\text{ nm}$  处的 2 个吸收峰(分别归属于  $\text{O}_t$ (端氧)  $\rightarrow \text{W}$  和  $\text{O}_{bc}$ (桥氧)  $\rightarrow \text{W}$  荷移跃迁所致),即杂多酸的特征光谱<sup>[28]</sup>,进一步表明该配合物中  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  离子仍保持其完整的 Keggin 结构。自由异烟酸配体中由于  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁在  $267\text{ nm}$  处有一特征吸收峰<sup>[29]</sup>,而该配合物只在  $261\text{ nm}$  附近出现一宽的吸收带。这可能是由于配合物中异烟酸的特征吸收峰与硅钨酸的特征吸收峰相互重叠所造成的。

另外,文献报道<sup>[23-24,30]</sup>含有  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  作用的配合物常表现出较强的荧光性质,因此,在室温下测定了异烟酸、硅钨酸及其配合物的荧光光谱。由于异烟酸和硅钨酸本身没有荧光,当用不同激发波长(扫描范围:  $240\sim 400\text{ nm}$ ) 进行激发时,在发射波长  $200\sim 600\text{ nm}$  范围内也没有观察到配合物中由于短距离  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  作用而产生的荧光光谱<sup>[23-24,30]</sup>,这是否说明荧光的产生与  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  作用的方式(比如链间的  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  作用或面间的  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  作用以及链内的  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  作用)有关,还需要作进一步的考察。

## 3 结论

本文报道配合物的组装方法与以往报道的含有孔洞的三维多酸无机-有机配位聚合物的组装方法不同,文献<sup>[12-13,15]</sup>报道的含有孔洞的三维多酸无机-有机配位聚合物都是以配位键或配位键辅以其它弱作用驱动形成的,而在配合物 1 中,杂多酸离子通过静电作用将二维层状结构连接起来形成具有孔洞的三维结构,即静电作用驱动的微孔多酸无机-有机配位聚合物的组装。利用这种组装模式,通过选择适当的金属-有机二维网络结构单元和与之相匹配的多酸离子,可以得到一系列孔径大小不同的微孔多酸无机-有机配位聚合物,为研究其催化及吸附性能奠定了基础。

## 参考文献:

- [1] LI Ji-Yang(李激扬), YU Ji-Hong(于吉红), XU Ru-Ren(徐如人). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20** (1):1-16
- [2] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry*(无机合成与制备化学). Beijing: Higher Education Press, **2001**:415-416
- [3] Cheetham A K, Ferey G, Loiseau T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**(22):3268-3292
- [4] Chui S S Y, Lo S M F, Charmant J P H, et al. *Science*, **1999**, **283**(5405):1148-1150
- [5] Chen B L, Liang C D, Yang J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, **45**(9):1390-1393
- [6] Zhao B, Cheng P, Chen X Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(10):3012-3013
- [7] Zhu W H, Wang Z M, Gao S. *Dalton Trans.*, **2006**(6):765-768
- [8] HONG Mao-Chun(洪茂椿), WU Xin-Tao(吴新涛), CAO Rong(曹荣), et al. *Progress in Chemistry(Huaxue Jinzhan)*, **2003**, **15**:249-255

- [9] Hong M C, Zhao Y J, Su W P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**,**39**:2468-2470
- [10] Zhou A J, Zheng S L, Fang Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**(13):4457-4459
- [11](a) Rhule J, Hill C, Judd D A. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**:327-358  
(b) Katsoulis D K. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**:359-388
- [12] An H Y, Wang E B, Xiao D R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**(6):904-908
- [13] Lu J, Shen E H, Li Y G, et al. *Crystal Growth Design*, **2005**,**5**(1):65-67
- [14] Misono M. *Chem. Commun.*, **2001**(13):1141-1152
- [15] Liu S X, Xie L H, Gao B, et al. *Chem. Commun.*, **2005**(40):5023-5025
- [16] Muller A, Peters F, Pope M T, et al. *Chem. Rev.*, **1998**,**98**(1):239-271
- [17] Hagrman D, Hagrman P J, Zubieta J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**,**38**:3165-3168
- [18] Zhang Q F, Cao R, Hong M C, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**,**277**(2):171-176
- [19] Kuang X F, Wu X Y, Yu R M, et al. *Nature Chem.*, **2010**,**2**:461-465
- [20] Burrows A D, Mahon M F, Palmer M T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**(12):1941-1942
- [21] Wells A F. *Structural Inorganic Chemistry. 4th Ed.* London: Oxford University Press, **1975**:1015-1016
- [22] Wang Q M, Mak T C W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**(31):7608-7609
- [23] Xie F T, Bie H Y, Duan L M, et al. *J. Solid State Chem.*, **2005**,**178**(9):2858-2866
- [24] Zhang C J, Chen Y G, Pang H J, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**,**11**:765-768
- [25] Evans O R, Lin W B. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**(10):2189-2198
- [26] Nakamoto K(中本一雄), Translated by HUANG De-Ru(黄德如). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 4th Ed.*(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱). Beijing: Chemical Industry Press, **1991**.
- [27] FENG Xu-Wen(冯旭文), GONG Yu-Qiu(龚钰秋), JIANG Yin-Tu(蒋银土), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **1999**,**15**(2):243-246
- [28] WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许林). *Introduction to Polyoxometalate*(多酸化学导论). Beijing: Chemical Industry Press, **1998**.
- [29] CHEN Yao-Zu(陈耀祖). *Organic Analysis*(有机分析). Beijing: Advanced Education Press, **1983**:549-551
- [30] Dai L M, You W S, Wang E B, et al. *Crystal Growth Design*, **2009**,**9**(5):2111-2116