



硼-锗骨架无机微孔材料研究进展

王国明^{1,2} 杨国昱^{*,1}

(¹ 中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

(² 青岛大学师范学院化学系, 青岛 266071)

摘要: 作为潜在的新型功能材料, 硼-锗骨架微孔化合物近年来得到科学家的普遍关注。本文从结构化学的角度, 分别讨论了硼酸盐、锗酸盐及硼锗酸盐研究体系, 并对其中的典型结构进行了描述、归类与总结; 针对硼、锗易成簇聚集的特点, 探讨了硼-锗骨架无机微孔化合物研究的发展趋势。

关键词: 无机微孔材料; 硼酸盐; 锗酸盐; 硼锗酸盐; 簇单元

中图分类号: O613.81+1; O614.43+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1359-12

Advances in Microporous Inorganic Borates, Germanates and Borogermanates

WANG Guo-Ming^{1,2} YANG Guo-Yu^{*,1}

(¹ State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

(² Department of Chemistry, Teachers College of Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071)

Abstract: As a new type of potential functional materials, microporous inorganic solids with boron and germanate elements have attracted much attention in the last few years. In this paper, the progress in the synthetic and typical structural chemistry of borates, germanates and borogermanates, has been reviewed in detail. The new prospects of such materials have also been discussed, considering the construction of inorganic materials with B-O, Ge-O and B-Ge-O clusters.

Key words: microporous inorganic solid; borates; germanates; borogermanates; cluster

0 引言

多孔材料是一类具有规则而均匀的孔道结构、以孔道(或窗口)的大小尺寸、形状、走向、维数及孔壁组成与性质为主要特征的化合物^[1]。作为多孔材料家族中的重要一员, 无机微孔化合物在近 20 多年中得到迅猛的发展, 不仅种类由传统的沸石、磷酸铝分子筛拓展至磷酸盐、硼磷酸盐、亚磷酸盐、硼酸盐、

锗酸盐、砷酸盐、硫酸盐、亚硒酸盐及金属硫化物等类沸石体系^[2], 而且结构类型也急剧增加。据国际分子筛学会(IZA)的统计, 至 2003 年分子筛的结构总数已达 145 种。这类化合物除广泛应用于催化、吸附、分离及离子交换等领域之外, 在高新技术先进材料领域, 也展现出良好的发展前景。

硼酸盐、锗酸盐以及融硼-氧、锗-氧簇于一体的硼锗酸盐微孔材料是近年来日益得到广泛重视, 并

收稿日期: 2006-05-20。收修改稿日期: 2006-07-07。

国家自然科学基金资助项目(No.20171045、20271050、20473093)、福建省自然科学基金(No.E0510030、E0210029)及中科院“引进国外杰出人才”专项基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: ygy@fjirsm.ac.cn

第一作者: 王国明, 男, 29 岁, 博士; 研究方向: 新型无机微孔材料。

充满活力与挑战的前沿研究领域。与硅铝分子筛仅含 SiO_4 、 AlO_4 四面体基本建筑单元不同,具硼、锆骨架组成的微孔化合物具有更为丰富的配位环境,不仅含有 TO_4 结构单元,还可以采取 $\text{TO}_n(n=3,4,5,6)$ 多种配位模式。这意味着硼锆酸盐将具有比硅铝酸盐分子筛更为丰富的结构类型。尤其值得关注的是,在该领域中不同的硼、锆氧多面体容易形成丰富多样的簇聚集体,即次级结构单元。运用不同的合成策略,如溶剂类型的选择、新模板的合成、晶化温度与时间的调控、pH 值调节等,以较大的硼-氧、锆-氧簇单元或混合的硼-锆-氧簇单元作为建筑模块,构筑具有新颖骨架结构特征及超大孔道结构的硼锆酸盐材料已经引起人们的兴趣。本文从结构化学的角度,尤其针对硼、锆易于成簇的特点,分别对硼酸盐、锆酸盐及硼锆酸盐研究体系进行简要的总结和讨论,以便人们对含有硼、锆骨架元素的微孔材料有更为全面和深入的认识。

1 硼酸盐研究体系

半个多世纪以来,硼酸盐一直是材料化学家关注的热点领域。它们不仅具有丰富的结构特点,而且在矿物学、非线性光学材料、激光晶体材料、隔热隔声材料及荧光材料等领域有着广泛的应用前景^[3,4]。

在硼酸盐化合物中,硼通常以 $\text{B}\phi_4$ 四面体和 $\text{B}\phi_3$ 平面三角形($\phi:\text{O}^{2-},\text{OH}^-$)两种配位方式存在。这些 $\text{B}\phi_3$ 三角形和 $\text{B}\phi_4$ 四面体通过共顶点(或极少共边)连接,聚合形成不同的硼-氧簇,从而使得硼酸盐化合物的结构更加多样化。根据 $\text{B}\phi_4$ 和 $\text{B}\phi_3$ 聚合方式的不同,Burns 和 Hawthorne^[5,6]等提出“基本建筑单元”(Fundamental Building Blocks, FBBs)来形象地描述不同的 B-O 簇,并在此基础上概括总结了一系列具有有限团簇、一维链状、二维层状及三维空旷骨架结构的无机矿物硼酸盐的基本构筑单元,如图 1~4 所示。

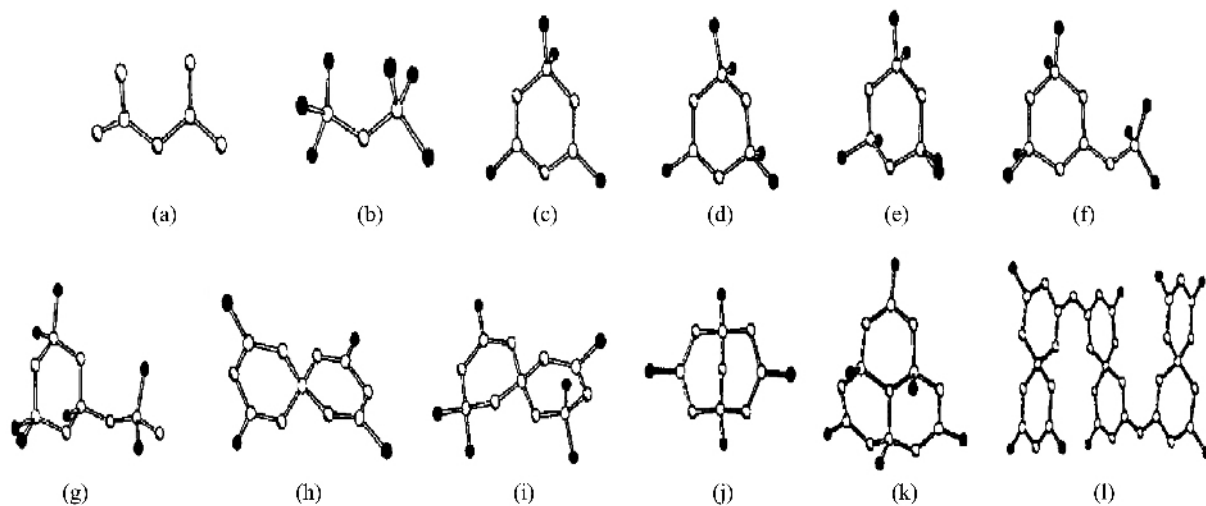


图1 分立结构硼酸盐中的12种基本建筑单元

Fig.1 Twelve FBBs in finite-cluster borates

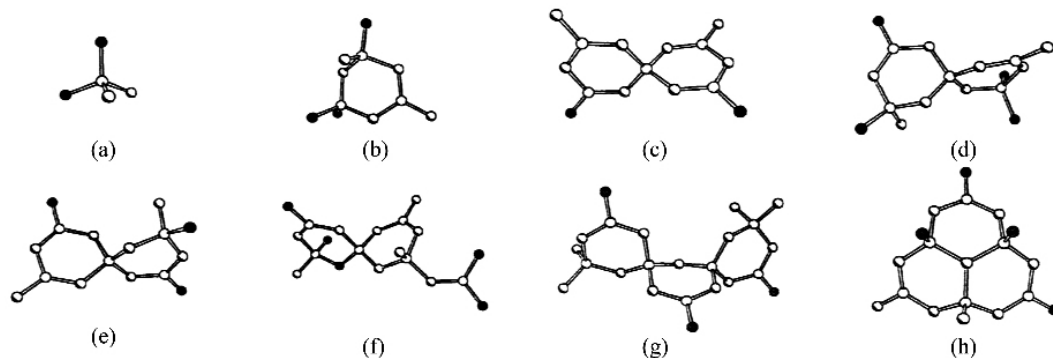


图2 链状结构硼酸盐中的8种基本建筑单元

Fig.2 Eight FBBs in chain-borates

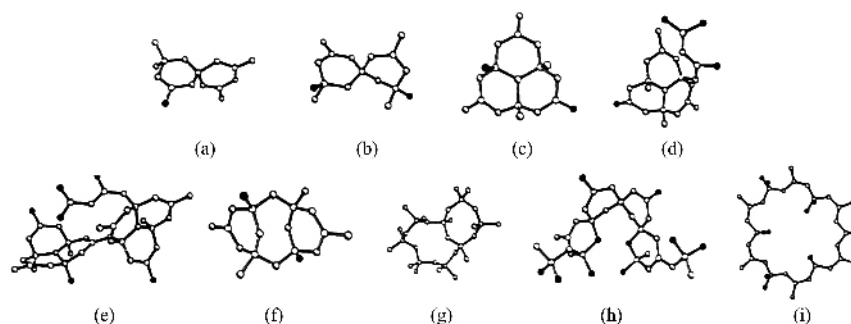


图 3 层状结构硼酸盐中的 9 种基本建筑单元

Fig.3 Nine FBBs in sheet-borates

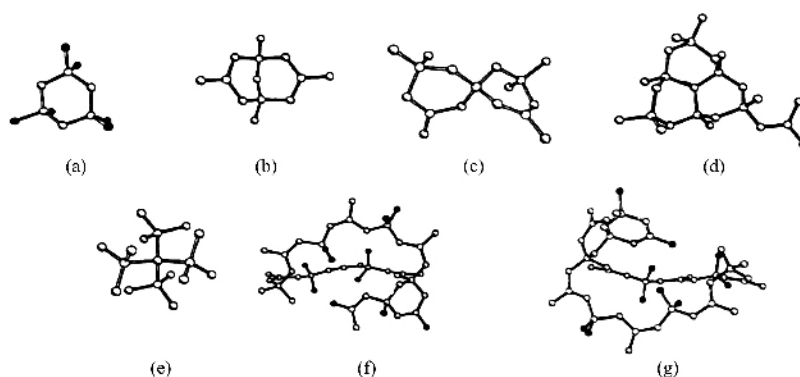


图 4 三维空旷骨架结构硼酸盐中的 7 种基本建筑单元

Fig.4 Seven FBBs in framework-structure borates

1.1 碱金属和碱土金属硼酸盐

在硼酸盐体系中,碱金属、碱土金属硼酸盐的研究一直处于主导地位^[7]其大致包含水合硼酸盐及无水硼酸盐两大类。前者通常在弱酸性、中性或碱性的条件下,采用溶液法或水热法合成,如 $\text{MBO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MB}_3\text{O}_5 \cdot \omega\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{M}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MB}_5\text{O}_8 \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{M}_3\text{B}_5\text{O}_9 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 等,这类化合物有着丰富的端羟基,因此常以低维(分立或链状结构)形式存在。后者大多采用高温固相的方法合成,通常有着三维致密相结构,其化学组成也更趋多样性,如 MB_2O_4 、 MB_3O_5 、 $\text{M}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{M}_6\text{R}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{M}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ 、 $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ 、 $\text{M}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ 、 MB_9O_{14} 、 MB_5O_8 、 $\text{MR}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 、 $\text{M}_3\text{B}_{13}\text{O}_{21}$ 、 MBO_2 、 $\text{M}'_5\text{B}_{19}\text{O}_{31}$ 、 $\text{M}_3\text{RB}_2\text{O}_6$ 、 $\text{M}_2\text{M}'_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$ 、 M_3BO_3 、等,其中 M、M' 是碱金属或碱土金属, R 是三价金属,如 Al、Ga、In 等。

1.2 过渡金属、稀土硼酸盐

过渡金属、稀土硼酸盐是近年来人们普遍关注的一个新兴研究领域。与碱金属、碱土金属硼酸盐相比,过渡金属、稀土硼酸盐具有非常明显的优势:(1)作为构成该体系基本要素之一的金属或稀土离子可以提供特定的配位几何构型与不同的硼-氧簇结合,

从而构建更为新颖的结构类型。(2)过渡金属、稀土离子的引入可产生简单硼酸盐组分不具有的特殊性质,如特殊的磁性、光化学及氧化-还原等性质。到目前为止,利用不同的合成策略,如高温高压固相法、熔融硼酸法和水热法等,含 V、Mn、Fe、Co、Cu、Zn 等过渡金属及部分稀土的硼酸盐相继被合成出来。

1.2.1 过渡金属硼酸盐(钒、锌、钴等)

1997 年,Haushalter 和 Zubietta 等^[8]首先报道了 2 例硼酸钒化合物 $(\text{enH}_2)_5[(\text{VO})_{12}\text{O}_6\{\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})\}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{enH})(\text{enH}_2)_4[(\text{VO})_{12}\text{B}_{17}\text{O}_{38}(\text{OH})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。之后,具有不同硼钒比的聚阴离子簇,如 $[\text{V}_{12}\text{B}_{18}\text{O}_{60}\text{H}_6]^{12-}$ ^[9]、 $[\text{V}_{12}\text{B}_{16}\text{O}_{58}\text{H}_8]^{12-}$ ^[10]、 $[\text{V}_6\text{B}_{20}\text{O}_{50}\text{H}_8]^{8-}$ ^[11]、 $[\text{V}_{12}\text{B}_{32}\text{O}_{84}\text{H}_8]^{16-}$ ^[12]、 $[\text{V}_{10}\text{B}_{28}\text{O}_{74}\text{H}_8]^{16-}$ ^[13]相继被合成出来。这类化合物大都有着类似夹心“三明治”结构,以 $\text{Rb}_4[(\text{VO})_6\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_6]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ^[11]为例:首先 3 个 $\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_3^{4-}$ 与 1 个公共的 BO_4 单元共顶点连接形成三角形形状的 $[\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_6]^{8-}$ 硼-氧聚阴离子簇,之后,2 个这样的硼-氧聚阴离子簇再以帽的形式覆盖在由 VO_5 四方锥共边形成的六角形两端形成夹心结构,如图 5 所示。值得注意的是,类似的夹心结构硼酸钒多以孤立

的簇合物形式存在。1998 年,Williams 等报道了首例具有一维链状结构的硼酸钒 $[\text{H}_2\text{en}]_4[\text{Hen}]_2[\text{V}_6\text{B}_{22}\text{O}_{53}\text{H}_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 在它的晶体结构中, 具有夹心结构的 $[\text{V}_6\text{B}_{20}\text{O}_{50}\text{H}_6]$ 簇单元通过线形 $[\text{B}_2\text{O}_3\text{H}_2]$ 桥连接, 在沿 b 方向形成一维链。2005 年,Williams 等又成功合成出 1 个二维层状硼酸钒 $[\text{Zn}(\text{en})_2]_2[\text{Zn}(\text{OH}_2)(\text{en})]_4[\text{Zn}_4(\text{B}_2\text{O}_4\text{H}_2)(\text{V}_{10}\text{B}_{28}\text{O}_{74}\text{H}_8)] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ^[13], 它具有 $[\text{V}_{10}\text{B}_{28}\text{O}_{74}\text{H}_8]^{16-}$ 硼钒聚阴离子簇; 有趣的是, 该簇笼的中央容纳了一对 Zn_2 双金属中心, 并通过罕见的 B_2O_2 环连接; 配合物 $[\text{Zn}(\text{OH}_2)(\text{en})]$ 通过共价键连接悬挂于硼钒聚阴离子簇的表面, 簇与簇之间则通过 $[\text{Zn}(\text{en})_2]$ 桥连形成二维层状结构, 如图 6 所示。

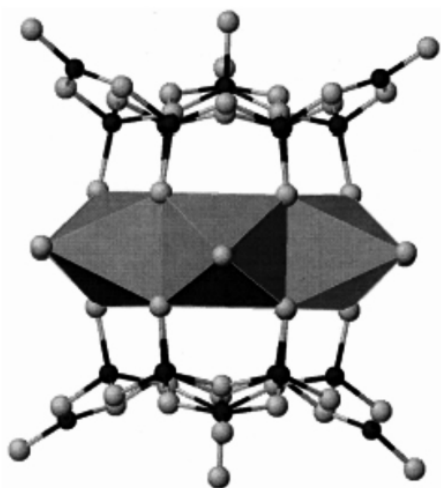


图 5 $[\text{V}_6\text{B}_{20}\text{O}_{38}(\text{OH})_{12}]^{4-}$ 簇结构

Fig.5 Structure of $[\text{V}_6\text{B}_{20}\text{O}_{38}(\text{OH})_{12}]^{4-}$ cluster

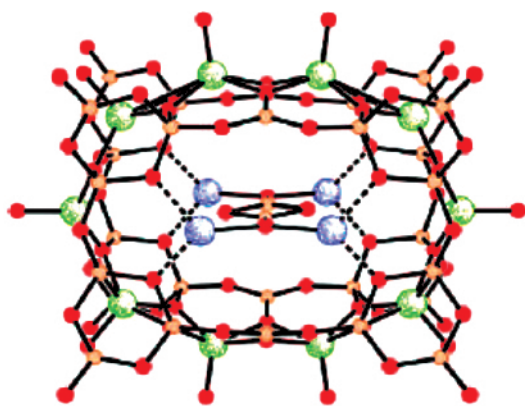


图 6 含 Zn_2 双金属中心的 $[\text{V}_{10}\text{B}_{28}\text{O}_{74}\text{H}_8]^{16-}$ 簇结构

Fig.6 Structure of $[\text{V}_{10}\text{B}_{28}\text{O}_{74}\text{H}_8]^{16-}$ cluster housing bimetallic centers

1993 年 Harrison 等^[14]报道了具有中性骨架结构的硼酸锌 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$, 即由 ZnO_4 四面体和 BO_3 平面三角形连接形成具有三元环、五元环结构的微孔骨

架。2002 年,Rao 等报道了 1 例三维空旷骨架硼酸锌 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{B}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^[15], 如图 7 所示。环状硼氧聚阴离子簇 $[\text{B}_{12}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{12-}$ 通过 $\text{B}-\text{O}-\text{Zn}$ 键与 Zn_3O_3 三聚体连接, 形成 $[\text{Zn}_6\text{B}_{12}\text{O}_{24}]$ 夹心结构, $[\text{Zn}_6\text{B}_{12}\text{O}_{24}]$ 簇单元之间则通过共价键彼此连接成八元环, 并沿 $[102]$ 方向延伸形成孔道结构。化合物 $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]^{16}$ 是由硼三元环共顶点连接而成的一维链状结构硼酸锌。最近, 吉林大学陈接胜等^[17]在水热条件下合成出一例具有手性结构特点的三维骨架硼酸锌 $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{BO}_3$ 。其骨架结构由 ZnO_4 四面体和 BO_3 三角形组成, 其中沿 $[100]$ 和 $[001]$ 方向高度扭曲的 ZnO_4 四面体共顶点连接形成 2 条 $-\text{Zn}-\text{O}-\text{Zn}-$ 螺旋链; 此外, 该化合物具有良好的荧光和非线性光学性质。

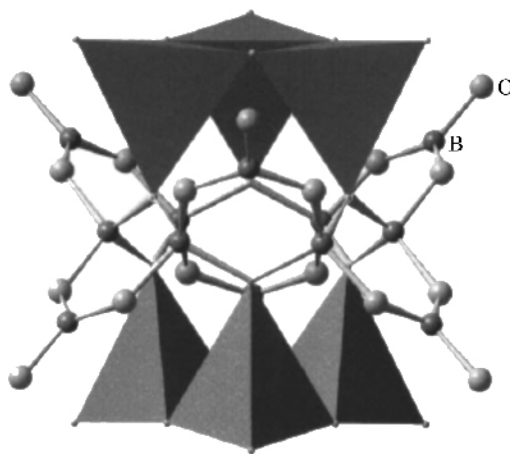
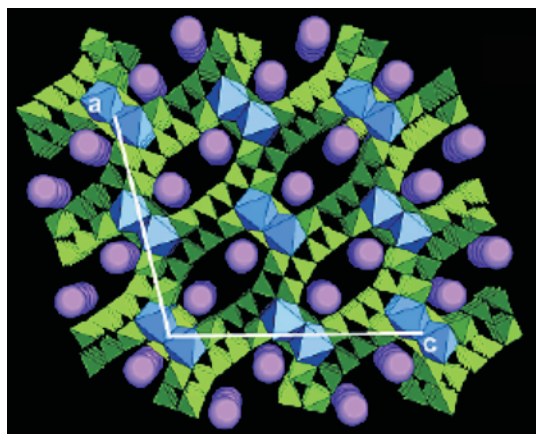


图 7 具夹心结构的 $\text{Zn}_6\text{B}_{12}\text{O}_{24}$ 簇

Fig.7 Structure of the sandwich-like $\text{Zn}_6\text{B}_{12}\text{O}_{24}$ cluster

除以上几种类型钒、锌的硼酸盐化合物外, 其他过渡金属硼酸盐微孔结构也有一些报道, 但数量极少。 $\text{K}_7(\text{BO}_3)\text{Mn}[\text{B}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[18] 是 1 例具非心结构的硼酸锰, 其晶体结构可看成由近似四方锥结构的 MnO_5 嵌进单一的 BO_3 单元和 $[\text{B}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{6-}$ 簇阴离子之间形成, 二阶非线性光学性能测试表明其有潜在的应用价值。化合物 $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ ^[19] 是首例具有十二元环椭圆隧道结构的三维硼酸钴, 其骨架由 CoO_6 、 BO_4 及 BO_3 单元构建而成, 如图 8 所示。 B_4O_9 与周围 4 条 $(\text{B}_3\text{O}_7)_n$ 链直接或经 BO_3 连接, 形成含 $(-\text{B}-\text{O}-)_n$ 螺旋链的十二元环孔道结构, Na^+ 离子填充在其中。离子交换实验表明 Li^+ 离子能够取代 Na^+ 离子进入孔道, 同时保持其骨架稳定。硼酸铜化合物 $\text{MCuB}_7\text{O}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{M}=\text{Na}, \text{K})$ ^[20] 具有和 $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ 相同的拓扑结构, 即由 CuO_6 、 BO_4 及 BO_3 连接形成十四元环孔道结构。

图 8 $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ 的骨架结构Fig.8 Framework structure of $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$

1.2.2 稀土硼酸盐

稀土硼酸盐的研究,人们以往主要集中在氧合硼酸盐(Ln_3BO_6)^[21-23]、正硼酸盐(LnBO_3)^[24-28]及偏硼酸盐(LnB_3O_6)^[29]等方面。2002年以来,Huppertz等采用高温高压固相的方法,相继合成并报道了一些新颖结构稀土硼酸盐,如 $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ ^[30]、 $\alpha\text{-Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}, \text{TbDy}$)^[31]及 $\beta\text{-Dy}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ^[32],其中前两者的结构中存在不同寻常的 BO_4 四面体共边连接方式。分析发现,上述稀土硼酸盐都是在高温高压条件下得到的,因此很难获得水合稀土硼酸盐及无水稀土多硼酸盐。这可从2个方面加以解释:其一,水合硼酸盐通常是在弱酸性、中性或碱性的条件下形成,但三价稀土离子在此条件下具有较大的水解倾向,因而较难形成水合稀土硼酸盐;其二,根据Lux-Flood酸碱理论,随着聚合度的增加,多硼酸根所带的负电荷减少,而电荷较高、半径较小的三价稀土离子多硼酸盐结构中的电荷分布又相对较为集中,从而也导致了这类结构的不稳定性^[33]。为克服这些合成上的“瓶颈”,北京大学林建华教授等采取“熔融硼酸法”,即用熔融硼酸同时作为反应介质和反应物,在相对较低的温度下合成亚稳态的多硼酸盐^[34-36],如 $\text{Ln}[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_3]$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ge}, \text{Pr}, \text{Nd}$)、 $\text{Ln}[\text{B}_9\text{O}_{13}(\text{OH})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}$)及 $\text{Ce}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\text{NO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[36]等。到目前为止,合成出的稀土硼酸盐化合物数量还十分有限,因此加强在这方面的研究,不仅可以拓展稀土硼酸盐的种类,丰富硼酸盐研究领域的结构化学,同时也为开发具有优良光、磁及非线性光学性质的新型功能材料提供了机遇。

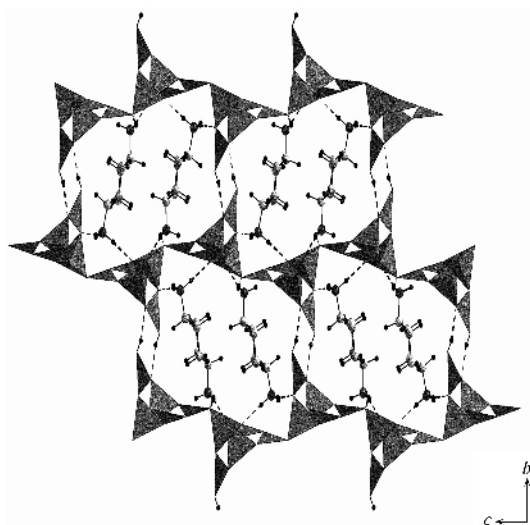
1.3 含有机胺及配合物模板剂的硼酸盐

近年来,以有机胺和过渡金属配合物为结构导

向剂的空旷骨架结构硼酸盐开始引起人们的关注。2000年,Schubert等^[37]报道了2例以有机胺作为结构导向剂的分立硼酸盐 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{B}_9\text{O}_{12}(\text{OH})_6]$ 和 $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2][\text{B}_9\text{O}_{12}(\text{OH})_6]$,二者具有较大的孤立硼-氧簇单元,即由3个 BO_4 和6个 BO_3 基团共顶点连接而成 $[\text{B}_9\text{O}_{12}(\text{OH})_6](6\Delta 3 \square : <2\Delta \square > - <\Delta 2 \square > - <\Delta 2 \square > - <2\Delta \square >)$;2006年,刘志宏等^[38]利用不同的有机胺,合成出具有更大分立结构的簇单元 $[\text{B}_{14}\text{O}_{20}(\text{OH})_6]^{4-}$ 。相对于含较少硼原子的分立结构,如 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_4]^-$ 、 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ 、 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 、 $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$ 等,具有6个以上硼原子的孤立结构硼酸盐数量极少。在尝试配合物模板合成硼酸盐方面,2000年Williams首次报道了具有二维层结构特点的 $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{B}_7\text{O}_{13}\text{H}_3]_n$ ^[39]化合物。最近,我们研究组采用水热(或溶剂热)方法相继合成出一些含有机胺和配合物模板的硼酸盐,它们分别是:

- (1) $[\text{H}_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{NH}_3][\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{[40]}$;
- (2) $[\text{H}_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{NH}_3][\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]^{[40]}$;
- (3) $[\text{M}(\text{dien})_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]_2^{[41,42]}(\text{M}=\text{Zn}, \text{Co})$;
- (4) $[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_3\text{M}(\text{TREN})]^{[41,42]}(\text{M}=\text{Zn}, \text{Co})$;
- (5) $[\text{Co}_2(\text{TETA})_3][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]_4^{[42]}$;

化合物(1)具有三维超分子网络结构,有机胺分子有序填充在十元环蜂窝状孔道中;化合物(2)是首例以有机胺为结构导向剂的二维层状结构硼酸盐,如图9所示, $[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]$ 单元在 ac 平面共顶点连接形成包含九元环的阴离子层,无机层之间通过有机胺连接成三维超分子网络。其他几种化合物均是以配合物作为模板的硼酸盐,其中化合物(4)是具有过

图 9 $\text{H}_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{NH}_3[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]$ 晶体的层状结构Fig.9 Layer structure of $\text{H}_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{NH}_3[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]$

过渡金属配合物模板支撑结构的硼酸盐, 它的晶体结构可看成 $[B_5O_7(OH)_3]^{2-}$ 簇单元通过 M-O-B 键与 $[Zn(TREN)]^{2+}$ 配合物“熔合”而成(图 10), 这种连接方式在硼酸盐中尚属首次出现; 在化合物(5)中配合物模板分子同时含有两种配位模式, 即桥联与螯合配位。

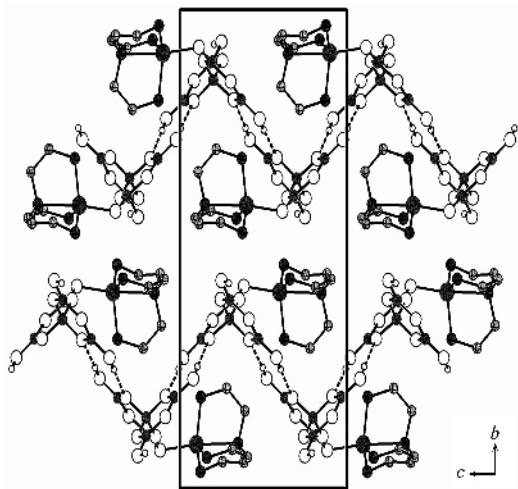


图 10 $[B_5O_7(OH)_3]M(TREN)$ 的晶体结构

Fig.10 Crystal structure of $[B_5O_7(OH)_3]M(TREN)$

从以上对含有机胺和配合物模板的硼酸盐结构的分析中可以看出, 由于存在着丰富的端羟基, 硼酸盐大多以低维分立形式存在, 因而, 在当前情况下, 探索合适的反应条件, 通过羟-羟聚合脱水, 将分立结构的硼氧有限簇拓展成具有高维骨架结构的硼酸盐, 如一维链状、二维层状及三维空旷结构, 是一项很有意义的工作。

此外, 其他具有 P 区主族元素组分的硼酸盐如硼酸铝、硼酸铅、硼磷酸盐等报道的数量虽不多, 却是目前硼酸盐研究的新方向。例如, 2003 年林建华教授等^[43]报道的 1 例硼酸铝分子筛 PKU-1(图 11),

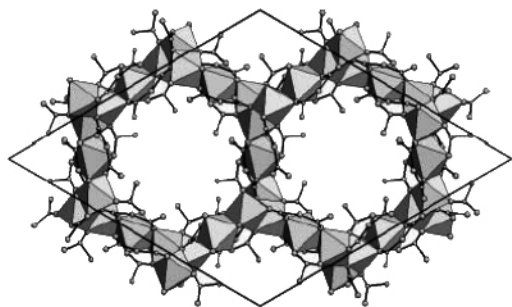


图 11 PKU-1 中由 AlO_6 八面体共边连接形成的十八元环孔道

Fig.11 Structure of the 18-ring channels in PKU-1, showing the edge-sharing of AlO_6 octahedra

其骨架完全由 AlO_6 八面体共边连接, 形成包含十元环、十八元环超大孔道的三维微孔结构。这种仅由八面体结构单元构筑的无机微孔材料极为少见。此外, 即含硼-氧基团又含磷-氧基团的硼磷酸盐体系也是近年来异常活跃的研究领域之一(见相关综述^[44])。这里就不再一一赘述。

2 锆酸盐研究体系

开发具有新骨架组分的微孔化合物一直是合成与制备化学研究的一个重点。与硅铝分子筛相比, 锆酸盐是近 10 年才发展起来并逐渐引起人们重视的一类具有不同骨架元素的微孔材料。锆与硅处于同一主族, 二者有着相似的化学性质。但作为不同的微孔骨架构筑元素, 它们又存在很大的差异, 如硅一般以四面体的方式参与骨架的构筑, 而锆却可以通过四面体、三角双锥、四方锥及八面体等多种形式构筑骨架结构。此外, 锆酸盐具有较长的 Ge-O 键长和较小的 Ge-O-Ge 键角, 这使锆在参与构筑化合物骨架时更加灵活, 易形成三元环及锆-氧簇, 从而为构筑超大孔道锆酸盐材料提供了可能。1991 年徐如人等报道了首例空旷骨架锆酸盐 $Ge_6O_{12} \cdot NMe_4OH$ ^[45], 随后一大批结构新颖的锆酸盐化合物相继被合成出来。其中, 具有单纯四面体骨架结构的锆酸盐分子筛比较少, 而含有 4、5 和(或)6 等混合配位模式锆原子的空旷骨架化合物却占很大的比例。

2.1 单一四面体骨架的锆酸盐分子筛

ASU-7^[46]是首例由单一 GeO_4 四面体构建的锆酸盐分子筛, 其骨架由 $[Ge_8O_{12}]$ 立方体状次级结构单元通过 GeO_4 四面体连接, 沿 c 轴方向形成十二元环孔道结构(图 12)。当加热除去客体分子后, 分子筛骨架仍然保持稳定; 而 ASU-9 骨架具有十八面体笼结构, 球形 DABCO 分子位于笼的中央, 其分子筛骨架在加热脱去客体分子时发生塌陷。UCSB-9^[47]是首例具有奇数三元环的锆酸镓沸石结构, 如图 13 所示, 次级结构单元被 3 个三元环环绕, 并相互连接形成 3.9 层状结构, 无机层间以 ABAB 方式堆垛形成三维网络结构。ICMM3^[48]具有和 UCSB-9 类似的拓扑结构, 它是 1 例含 OH 基团和有机胺混合模板的空旷骨架锆酸盐。化合物 FOS-5^[49]和 ICMM5^[50]具有相同的分子筛无机骨架, 即由 GeO_4 四面体共顶点连接, 在沿 $[100]$ 、 $[010]$ 和 $[001]$ 方向形成具有十二元环三维交叉孔道。

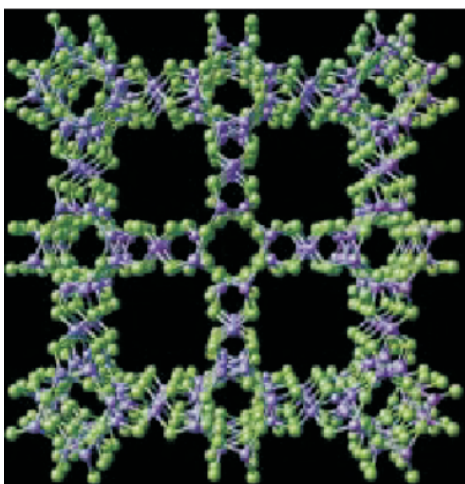


图 12 ASU-7 中的十二元环孔道结构
Fig.12 Structure of 12-ring channels in ASU-7

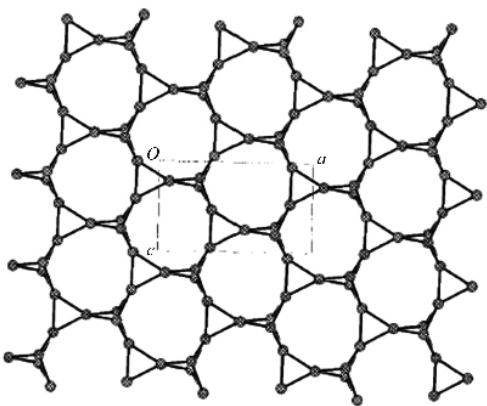


图 13 UCSB-9 的层状结构
Fig.13 View of 2D sheet in UCSB-9

2.2 混合配位模式结构的锗酸盐

与单一四面体骨架结构锗酸盐分子筛不同,目前报道的大多数锗酸盐结构中不仅存在 GeO_4 四面体,同时还有 GeO_5 三角双锥、 GeO_5 四方锥及 GeO_6 八面体等初级结构单元,它们很容易通过共享氧原子按不同的连接方式组成不同的次级结构单元(SBUs),即锗-氧簇。其中最为常见的是 Ge_7 簇与 Ge_9 簇,如图 14、15 所示。

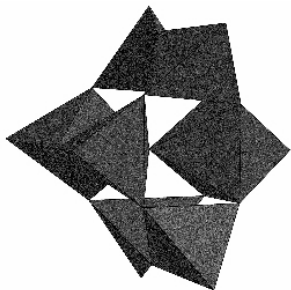


图 14 Ge_7 簇结构
Fig.14 Polyhedral view of Ge_7 cluster

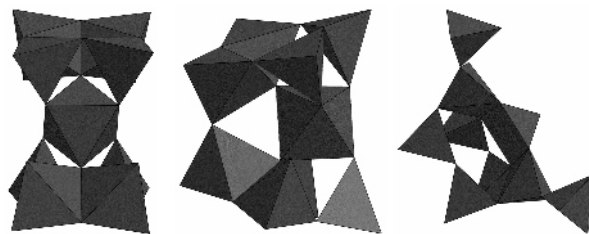


图 15 3 种不同的 Ge_9 簇结构
Fig.15 Polyhedral view of three different Ge_9 clusters

2.2.1 含 Ge_7 簇单元的锗酸盐

以 Ge_7 簇作为 SBUs 构筑的具有一维链、二维层及三维开放骨架结构的锗酸盐目前均有报道。FJ-6^[51]是目前报道的唯一 1 例一维链状结构锗酸盐,如图 16 所示。 Ge_7 簇通过仅有的 2 个桥氧与邻近的簇单元连接形成一维链,有趣的是具有外消旋特征的 $\text{mer-Ni}(\text{dien})_2^{2+}$ 对映体被引入到产物中导致了无机骨架的手性和外消旋,表明无机主体骨架对配合物客体模板具有立体选择性和分子识别作用。在不同模板剂的作用下, Ge_7 簇单元还可以连接形成二维层状结构 ASU-19, 20^[52]和三维空旷结构 ASU-12^[53]、ASU-16^[54]。其中, ASU-16 是 1 例具有二十四元环超大孔道的锗酸盐,其骨架是由 2 个组成相同、结晶学独立的 Ge_7 簇共顶点连接而成,如图 17 所示。由于 Ge_7 簇内的 Ge-O-Ge 键角处于很窄的范围(约 119.2°),远远低于连接团簇间的 Ge-O-Ge 键角($133.5^\circ \sim 146.5^\circ$),因而其三维骨架又可看成由刚性的 Ge_7 簇通过柔性的 Ge-O-Ge 连接形成的组装体。

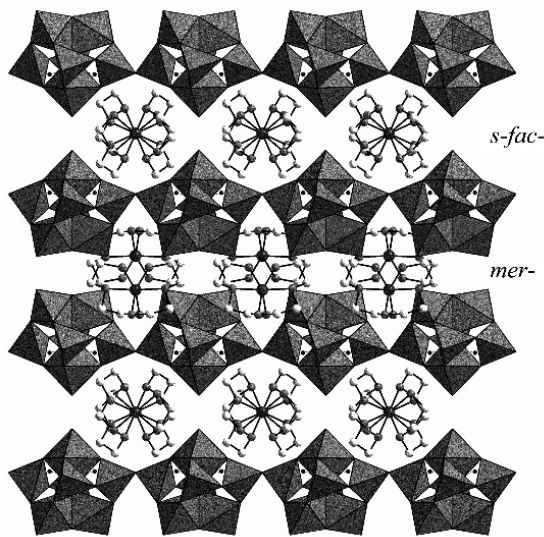


图 16 FJ-6 中由 Ge_7 簇连接形成的链状结构
Fig.16 1D chains linked by Ge_7 cluster in FJ-6

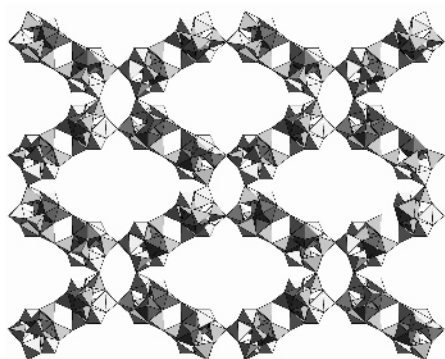


图 17 ASU-16 中的二十四元环孔道

Fig.17 Structure of the 24-MR pore in ASU-16

2.2.2 含 Ge_9 簇单元的锗酸盐

基于 Ge_9 簇单元构筑的锗酸盐目前仅有零维和三维开放骨架结构见报道。ASU-14^[55]是首例由 Ge_9 簇构筑的三维空旷骨架锗酸盐,如图 18 所示。每个簇单元与邻近的 8 个 SBUs 通过桥氧连接成类似 CsCl 拓扑结构,沿[100]、[010]和[001]方向形成具有十元、十元、八元环交叉孔道。选用不同的结构导向剂,具有和 ASU-14 相同骨架拓扑结构的锗酸盐,如 UCSB-40,41^[56]、 $(\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_{26})[\text{Ge}_9\text{O}_{18}(\text{OH})_4]$ ^[57]、 $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_{10})_2[\text{Ge}_9\text{O}_{18}(\text{OH})_4]$ ^[58]、 ZnGe-1A,1B ^[59]、 $[\text{Cd}_2(\text{en})_3][\text{Ge}_9\text{O}_{18}(\text{OH})_4]$ ^[57]及 $[\text{Co}_2(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3][\text{Ge}_9\text{O}_{18}(\text{OH})_4]$ ^[60]相继被合成出来,它们具有相同的 Ge_9 簇单元;不同的是在后 3 个化合物中,配合物作为模板剂既填充在无机骨架形成的孔洞中,同时又通过 M-O(M=Zn, Cd, Co)键“嫁接”在三维骨架上,形成类似于有机-无机杂化骨架结构。有趣的是 Parise 在较低的温度下

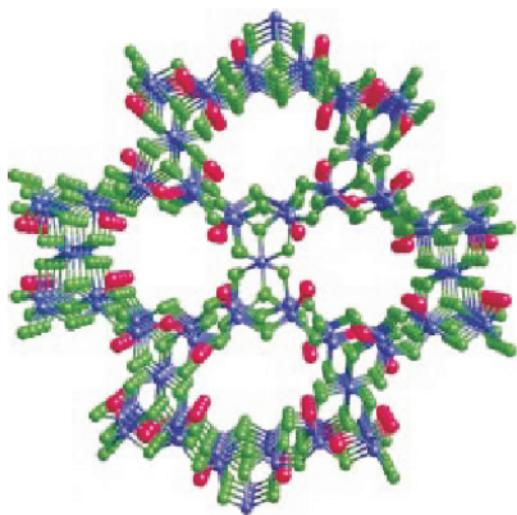


图 18 ASU-14 的三维孔道结构

Fig.18 Structure of the 3D porous framework of ASU-14

分离出分立结构 Ge_9 簇化合物 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4\text{H}_{12}\text{Ge}_9\text{O}_{26} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ^[61],这表明高维结构的锗酸盐或许可以分立的 Ge_9 簇作为反应前驱体在水热条件下聚合而成。

与 ASU-14 不同,ICMM6^[62]中的 Ge_9 簇次级单元具有非中心对称构型,SBUs 间通过桥氧连接形成螺旋链,螺旋链之间进一步连接形成三维交叉螺旋孔道。值得强调的是,该化合物具有良好的催化性能,可用于 Michael 加成及醛缩合反应的活性催化剂。

FDU-4^[63]是首例具有二十四元环超大孔道的锗酸盐, Ge_9 簇次级单元由 4、5 配位锗原子连接而成,具有 C_{3v} 对称性。相邻的 SBUs 之间通过桥氧连接形成 1 个交叉的三维孔道体系,如图 19 所示。十二元环和二十四元环都以蜂窝状六方密堆积形式沿 c 轴方向排列,其中,每个二十四元环孔道周围有 6 个十二元环孔道,同时每个十二元环孔道周围也存在 3 个十二元环孔道和 3 个二十四元环孔道。有趣的是,该化合物的有机模板剂并未占据二十四元环主孔道内,而是位于相对较小的十二元环孔道内。

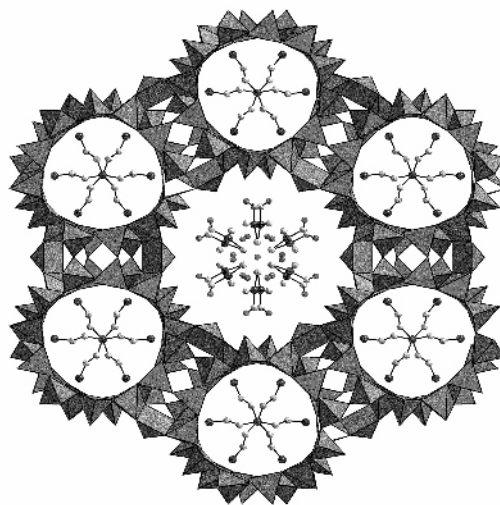


图 19 FDU-4 中二十四元环孔道结构

Fig.19 Structure of the 24-MR pores in FDU-4

2.2.3 含其他 Ge_n 簇单元的锗酸盐

目前,由其他 Ge_n 簇次级建筑单元构筑的锗酸盐报道极少。化合物 $\text{Ge}_{10}\text{O}_{21}(\text{OH}) \cdot \text{N}_4\text{C}_6\text{H}_{21}$ ^[64]和 SU-M^[65]是 2 例由 Ge_{10} 簇单元连接构成的三维骨架锗酸盐,但二者具有不同的簇单元构成。前者具有奇数七元环孔道骨架结构,其中的 Ge_{10} 簇包含了 1 个 GeO_6 八面体、2 个 GeO_5 三角双锥及 7 个 GeO_4 四面体;SU-M 结构中,4 个 GeO_6 八面体、6 个 GeO_4 四面体连接成 $\text{Ge}_{10}\text{O}_{24}(\text{OH})_3$ 簇,簇单元之间再通过桥氧与邻近的 5 个 SBUs 连接,形成最大三十元环窗口的三

维网络 (如图 20 所示), 其孔径大小约为 $1.00 \text{ nm} \times 2.24 \text{ nm}$ 。该化合物的有机阳离子可被 Cs^+ 、 K^+ 及 Na^+ 离子交换, N_2 吸附实验表明其具有很好的吸附性能, 其 BET 比表面积为 $214 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

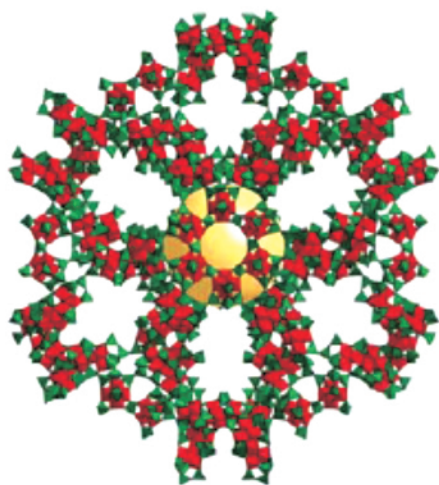


图 20 SU-M 的晶体结构
Fig.20 Crystal structure of SU-M

ICMM7^[66]则具有 Ge_{13} 簇次级单元, 它由 9 个 GeO_4 四面体和 4 个 GeO_6 八面体连接而成, 有趣的是, 其中的 4 个 GeO_6 八面体共边连接构成内含规则四面体孔洞的四聚体; Ge_{13} 簇单元之间进一步通过桥氧连接, 在 $[100]$ 、 $[\bar{1}10]$ 和 $[001]$ 方向形成具有十四元、十二元、十二元环的三维交叉孔道体系。

最近, 我们研究组报道了 2 例由手性 Ni@Ge_{14} 簇次级结构单元构筑的具有二十四元环超大孔道的锆酸盐 FJ-1^[67], 如图 21 所示。 Ni@Ge_{14} 簇单元由 9 个 GeO_4 和 GeO_3Ni 四面体连接而成, 值得强调的是, 该结构中存在 Ge-Ni-Ge 连接方式, 与微孔骨架中常见的 T-O-T 键不同, T-M-T 的连接形式在该领域尚属首次被发现。具有 Δ 和 Λ 构型的 Ni@Ge_{14} 簇单元手性对映体通过桥氧进一步连接, 在平行于 c 轴方向形成二十四元环超大孔道结构, 其自由孔径为 $0.83 \text{ nm} \times 1.36 \text{ nm}$, 此外, 在垂直于二十四元环孔道的 $[100]$ 和 $[010]$ 方向还同时存在十二元环孔道, 具有三棱柱构型的非手性配合物占据其中; 而手性配合物对映体则交替出现在二十四元环孔道中。有趣的是, 手性镍胺配合物模板剂的对称性属于 D_3 点群, 而 Ni@Ge_{14} 簇结构基元具有 C_3 对称性, 它是 D_3 的子群。很显然, 手性配合物模板剂与手性无机结构单元之间具有特定的立体相关性, 这揭示了主客体间存在分子识别和手性传递现象。

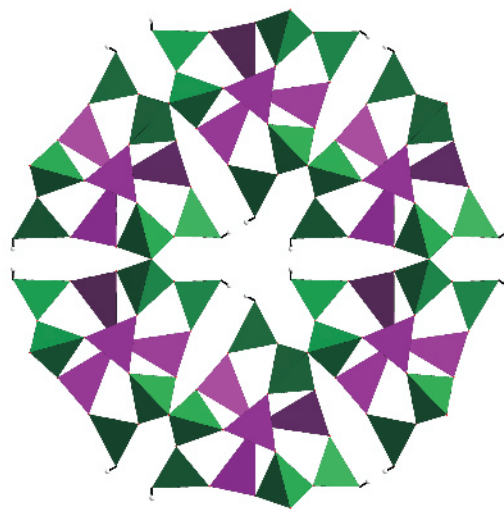


图 21 FJ-1 中由 Ni@Ge_{14} 簇构筑的二十四元环孔道
Fig.21 Structure of 24-MR channels by Ni@Ge_{14} cluster in FJ-1

除以上一系列结构新颖的锆酸盐化合物外, 在锆酸盐骨架中引入其他杂原子, 诸如过渡金属或主族元素等, 还可以形成一些构型独特的化合物。例如, 2000 年 Yaghi 等首次将过渡金属 Zr 引至锆酸盐骨架中并得到三维空旷骨架化合物 ASU-15^[68]; 之后, 选用不同的有机模板剂, 一系列锆酸钪化合物 $\text{ASU-}n(n=23\sim26)$ ^[69]、FDZG-1^[70]、FDZG-3^[71]相继被合成出来。2003 年 Bensch 等又将 In 引至锆酸盐骨架中, 报道了首例空旷骨架锆酸铟 $\text{In}_2\text{Ge}_6\text{O}_{15}(\text{en})_2$ ^[72]。此外, 含有 Nb、Sb、Ga、Al、Zn、Mn、V、Si、P 等元素的杂化骨架锆酸盐化合物也均有报道, 但数量较少, 难以自成系列, 因此这里不作详细介绍。

3 硼锆酸盐研究体系

2000 年, 邹晓东等报道了首例有机模板硼锆酸盐 $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_2[(\text{BO}_{2.5})_2(\text{GeO}_2)_3]$ ^[73]。之后, 我们研究组采用水热研究方法对该领域进行了研究, 并陆续报道了一些具有新颖拓扑结构及特殊光学性质的硼锆酸盐化合物。化合物 $[\text{H}_2\text{DACH}][\text{Ge}_3\text{B}_2\text{O}_9(\text{OH})_2]$ 和 $[\text{H}_2\text{BAPPZ}][\text{Ge}_3\text{B}_2\text{O}_9(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ^[74] 是 2 例具有不同有机模板的硼锆酸盐。它们具有相同的三元、九元环层状结构, 不同的是这种层结构之间的距离可通过改变层间的有机模板来进行调节, 如前者的层间距大约为 1 nm , 而后者增至 1.38 nm (图 22)。

FJ-9^[75]是一例具有手性骨架结构的硼锆酸盐, 如图 23 所示, B_2Ge_2 单四元环与 Ge_2 二聚体共顶点交替连接, 沿 a 轴方向形成罕见的七元环孔道; 此

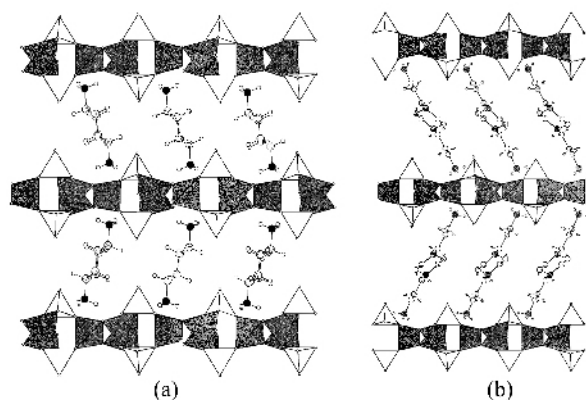


图 22 具有不同客体模板的层堆积结构

Fig.22 Different packing structure of borogermanate layers with different guest molecules

外,沿 2₁螺旋轴方向 GeO_4 连接为一维四面体螺旋链。化合物 $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{B}_4\text{O}_9)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[76]是由 GeO_4 四面体与 B_4O_9 簇单元连接构成的三维骨架硼锗酸盐,沿 [100]、[010]和[001]方向分别具有十元、九元和九元环孔道(图 24),该化合物具有二阶非线性光学性质和可逆的失水-吸水过程。

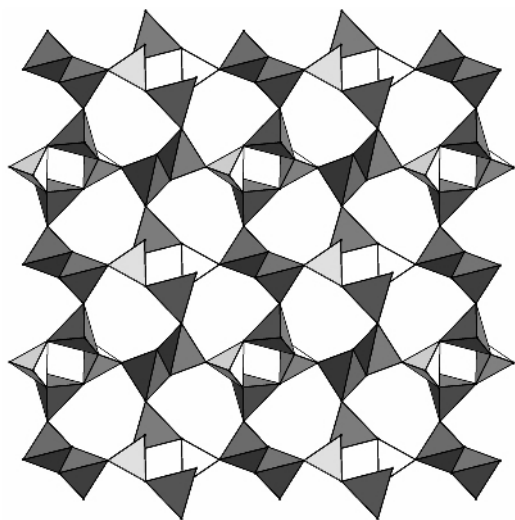
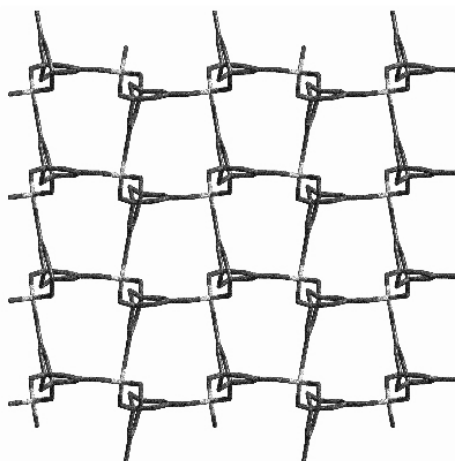
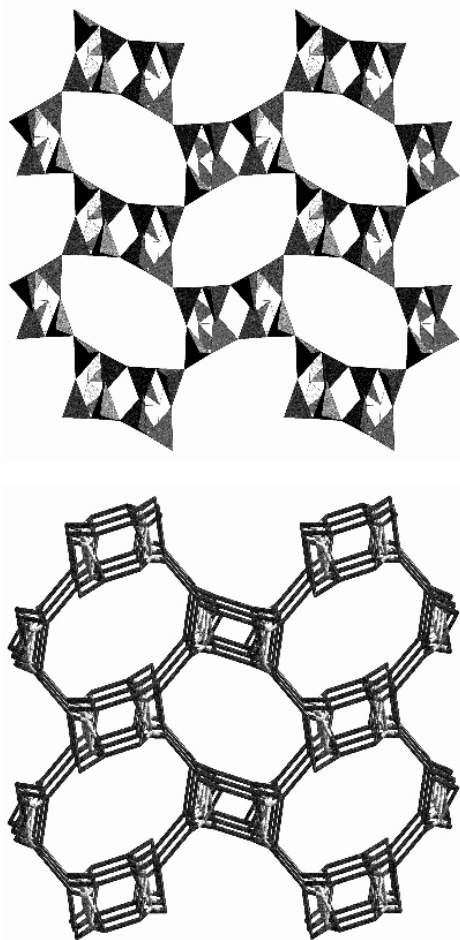


图 23 FJ-9 的七元环孔道结构

Fig.23 Structure of 7-MR channels in FJ-9

2005 年,我们和邹晓东两个课题组几乎同时报道了首例具有有机模板的三维空旷骨架硼锗酸盐 $(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{15})[(\text{BO}_2)_2(\text{GeO}_2)_4]$ ^[77,78],如图 25 所示。其骨架可看成由 2 个不同的次级结构单元,即 Ge_8O_{24} 簇和 B_2O_7 簇连接而成,其中 Ge_8O_{24} 簇沿 bc 平面连接形成包含十二元环孔道的锗-氧层,层间通过 B_2O_7 簇进一步拓展成具有新颖拓扑结构的三维骨架。该化合物的另一个显著特点是,在沿[010]和[001]方向分别

存在着两对交替排列的左、右手螺旋链,这 4 条螺旋链则通过桥氧进一步连接形成上述的锗-氧层结构。

图 24 $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{B}_4\text{O}_9)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构Fig.24 Crystal structure of $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{B}_4\text{O}_9)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 图 25 $(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{15})[(\text{BO}_2)_2(\text{GeO}_2)_4]$ 中的十二元环孔道(上)与拓扑结构(下)Fig.25 Structure of 12-MR channels in $\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{15}[(\text{BO}_2)_2(\text{GeO}_2)_4]$ (up) and the novel topology (down)

4 总结与展望

无机微孔材料在催化、气体吸附与分离、离子交换、非线性光学材料、化学微反应器及主-客体化学等领域有着重要的应用。由于结构与性能密切相关,因此设计、合成具有新颖拓扑结构与不同化学组成的微孔化合物一直是人们关注的热点。其中,具有硼-锆骨架组分的无机微孔化合物作为潜在的新型功能材料引起科学家的注意。从上面对硼酸盐、锆酸盐及硼锆酸盐体系的讨论我们可以看出,具有非常有趣结构特征的硼、锆骨架微孔化合物的合成与表征不仅丰富了微孔材料的结构化学,而且对其结构与性质的研究还为新型功能材料的开发提供了实验和理论依据。值得强调的是,尽管 B、Ge 已存在于微孔化合物的多种体系中,并得到了一些结构新颖、性能优异的材料,但同时由 B、Ge 构筑的微孔化合物体系,即硼锆酸盐的研究还很少。因此,可以设想通过改进合成方法,优化合成策略,探索合成融光学性能(如非线性光学性能)与分子筛性能(吸附、催化等)于一体的硼锆酸盐新材料,将是今后的发展方向。另外,考虑到硼、锆元素在反应中易形成丰富多样的簇聚集体的特点,以较大的硼-氧、锆-氧簇或混合硼-锆-氧簇单元作为建筑模块参与多孔骨架的构筑,不仅能在构建大孔或超大孔道材料方面取得突破,而且也能为开发和设计新型多孔材料拓宽了道路。

参考文献:

- [1] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), YU Ji-Hong(于吉红), et al. *Chemistry-Zeolites and Porous Materials*(分子筛与多孔材料化学). Beijing: Science Press, **2004**.
- [2] Cheetham A K, Ferey G, Loiseau T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**,**38**:3268~3292
- [3] Becker P. *Adv. Mater.*, **1998**,**10**:979~992
- [4] Keszler D A. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1999**,**4**:155~162
- [5] Burns P C, Grice J D, Hawthorne F C. *Can. Mineral.*, **1995**,**33**:1131~1151
- [6] Grice J D, Burns P C, Hawthorne F C. *Can. Mineral.*, **1999**,**37**:731~762
- [7] Touboul M, Penin N, Nowogrocki G. *Solid State Sci.*, **2003**,**5**:1327~1342
- [8] Rijssenbeek J T, Rose D J, Haushalter R C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**,**36**:1008~1010
- [9] Zhang L R, Shi Z, Yang G Y, et al. *J. Solid State Chem.*, **1999**,**148**:450~454
- [10] Warren C J, Haushalter R C, Rose D J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**,**282**:123~129
- [11] Warren C J, Rijssenbeek J T, Rober D J, et al. *Polyhedron*, **1998**,**17**:2599~2605
- [12] Warren C J, Rose D J, Haushalter R C, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**,**37**:1140~1141
- [13] Wu M M, Law T S C, Sung H H Y, et al. *Chem. Commun.*, **2005**,**14**:1827~1829
- [14] Harrison W T A, Gier T E, Stucky G D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**,**32**:724~726
- [15] Choudhury A, Neeraj S, Natarajan S, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**,**7**:1535~1538
- [16] Schubert D M, Alam F, Visi M Z, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**:866~871
- [17] Yu Z T, Xu J J, Jiang Y S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**3**:2227~2233
- [18] Zhang H X, Zhang J, Zheng S T et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**,**7**:781~783
- [19] Rowsell J L C, Taylor N J, Nazar L F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:6522~6523
- [20] Yang T, Li G B, You P, et al. *Chem. Commun.*, **2005**,**33**:4222~4227
- [21] Levin E M, Roth R S. *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*. Beilin: Springer, **1991**.
- [22] Lin J H, Su M Z, Wurst K, et al. *J. Solid State Chem.*, **1996**,**126**:287~291
- [23] Lin J H, Zhou S, Yang L Q, et al. *J. Solid State Chem.*, **1997**,**134**:158~163
- [24] Chadeyron G, El-Ghozzi M, Mahiou R, et al. *J. Solid State Chem.*, **1997**,**128**:261~266
- [25] Lin J H, You L P, Lu G X, et al. *J. Mater. Chem.*, **1998**,**8**:1051~1054
- [26] Lemanceau S, Bertrand-Chadeyron G, Mahiou R, et al. *J. Solid State Chem.*, **1999**,**148**:229~235
- [27] Ren M, Lin J H, Dong Y, et al. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**:1576~1580
- [28] Cohen-Adad M Th, Aloui-Lebbou O, Goutaudier C, et al. *J. Solid State Chem.*, **2000**,**154**:204~213
- [29] Sieke C, Nikelski T, Schleid T. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**,**628**:918~823
- [30] Huppertz H, von der Eltz B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:9376~9377
- [31] Emme H, Huppertz H. *Chem. Eur. J.*, **2002**,**9**:3623~3633
- [32] Emme H, Huppertz H. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**,**628**:2165
- [33] Leonyuk N I. *J. Cryst. Growth*, **1997**,**174**:301~307
- [34] Lu P C, Wang Y X, Lin J H, et al. *Chem. Commun.*, **2001**,**13**:1178~1179

- [35] Li L Y, Lu P C, Wang Y Y, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**: 4963~4968
- [36] Li L Y, Jin X L, Li G B, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**:2253~2260
- [37] Schubert D M, Visi M Z, Knobler C B. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**:2250~2251
- [38] Liu Z H, Li L Q, Zhang W J. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:1430~1432
- [39] Sung H H Y, Wu M, Williams I D. *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**,**3**:401~404
- [40] Wang G M, Sun Y Q, Yang G Y. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**:4648~4654
- [41] Wang G M, Sun Y Q, Yang G Y. *J. Solid State Chem.*, **2005**, **178**:729~735
- [42] Wang G M, Sun Y Q, Yang G Y. *J. Solid State Chem.*, **2006**, **179**:1545~1553
- [43] Ju J, Lin J H, Li G B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, **42**:5607~5610
- [44] LIU Wei(柳 伟), ZHAO Jing-Tai(赵景泰). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(8):798~801
- [45] Chen J, Xu R, Yang G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, **6**:1537~1540
- [46] Li H, Yaghi O M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**120**:10569~10570
- [47] Bu X, Feng P, Stucky G D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**120**: 11204~11205
- [48] Cascales C, Gutierrez-Puebla E, Iglesias M, et al. *Chem. Commun.*, **2000**,**21**:2145~2146
- [49] Conradsson T, Dadachov M S, Zou X. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**,**41**:183~191
- [50] Medina M E, Iglesias M, Monge M A, et al. *Chem. Commun.*, **2001**:2548~2549
- [51] Zhang H X, Zhang J, Zheng S T, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**:6595~6597
- [52] Plevet J, Gentz T M, Groy T L, et al. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**:714~718
- [53] Cascales C, Gutierrez-Puebla E, Monge M A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**,**37**:129~131
- [54] Plevet J, Gentz T M, Laine A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:12706~12707
- [55] Li H, Eddaoudi M, Yaghi O M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**:653~655
- [56] Bu X, Feng P, Stucky G D. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**:1505~1507
- [57] Lin Z E, Zhang J, Zheng S T, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**,**74**:205~211
- [58] Sun K, Dadachov M S, Conradsson T, et al. *Acta Cryst.*, **2000**,**C56**:1092~1094
- [59] Bu X, Feng P, Stucky G D. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**:1811~1813
- [60] Julius N N, Choudhury A, Rao C N R. *J. Solid State Chem.*, **2003**,**170**:124~129
- [61] Tripathi A, Young Jnr V G, Johnson G M, et al. *Acta Cryst.*, **1999**,**C55**:496~499
- [62] Medina M E, Iglesias M, Snejko N, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**:594~599
- [63] Zhou Y, Zhu H, Chen Z, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**:2166~2168
- [64] Beitone L, Loiseau T, Férey G. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41**:3962~3966
- [65] Zou X D, Conradsson T, Klingstedt M, et al. *Nature*, **2006**, **437**:716~719
- [66] Medina M E, Gutierrez-Puebla E, Monge M A, et al. *Chem. Commun.*, **2004**:2868~2869
- [67] Lin Z E, Zhang J, Zhao J T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:6881~6884
- [68] Li H, Eddaoudi M, Plevet J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:12409~12410
- [69] Plevet J, Sanchez-Smith R, Gentz T M, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:5954~5959
- [70] Liu Z, Weng L, Zhou Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**:308~311
- [71] Liu Z, Weng L, Chen Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:5960~5966
- [72] Pitzschke D, Bensch W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**: 4389~4391
- [73] Dadachov M S, Sun K, Conradsson T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**,**39**:3674~3676
- [74] Wang G M, Sun Y Q, Yang G Y. *Crystal Growth & Design*, **2005**,**5**:313~317
- [75] Lin Z E, Zhang J, Yang G Y. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:1797~1799
- [76] Zhang H X, Zhang J, Zheng S T, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**:6148~6150
- [77] Zhang H X, Zhang J, Zheng S T, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**:1166~1168
- [78] Li Y F, Zou X D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:2012~2015