

一例夹心型混合价锑钼酸盐的合成、结构及性质

杨宗斐 牟秋水 王亚平 马鹏涛 王敬平* 牛景杨*

(河南大学化学化工学院, 开封 475004)

摘要: 以 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 Sb_2O_3 和 Sb_2O_5 等为原料, 利用常规水溶液法合成了一例结构新颖的含有混合价锑的杂多钼酸盐: $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_8\text{Na}_{41}\text{H}_{17}[(\text{Sb}^{\text{III}}_3\text{O}_3)(\text{Sb}^{\text{V}}\text{Mo}_6\text{O}_{24})_2]_6 \cdot 162\text{H}_2\text{O}$ (**1**), 并通过元素分析、红外光谱、热重分析和 X 射线单晶衍射等分析手段对化合物 **1** 进行了表征。化合物 **1** 含有夹心型的多酸阴离子簇 $[(\text{Sb}_3\text{O}_3)(\text{SbMo}_6\text{O}_{24})_2]^{11-}$, 并进一步通过 Na^+ 连接形成二维结构。此外, 我们还研究了该化合物的变色性质。当该化合物的粉末被加热或氙灯(300 W)照射时, 其颜色由淡黄色变为青黄色或棕褐色。

关键词: 多金属氧簇; 夹心型; 晶体结构; 变色性质

中图分类号: O614.53⁺1; O614.61⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)11-2101-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.245

Synthesis, Structure and Properties of a Sandwich-Type Polyoxomolybdate Containing Mixed-Valence Antimony

YANG Zong-Fei MU Qiu-Shui WANG Ya-Ping MA Peng-Tao WANG Jing-Ping* NIU Jing-Yang*

(Henan Key Laboratory of Polyoxometalate Chemistry, Institute of Molecular and Crystal Engineering,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China)

Abstract: A novel heteropolymolybdate containing mixed-valence antimony $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_8\text{Na}_{41}\text{H}_{17}[(\text{Sb}^{\text{III}}_3\text{O}_3)(\text{Sb}^{\text{V}}\text{Mo}_6\text{O}_{24})_2]_6 \cdot 162\text{H}_2\text{O}$ (**1**) has been successfully synthesized by reaction of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sb_2O_3 and Sb_2O_5 in a conventional aqueous method. This structure was structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction, TG analysis, PXRD and IR spectrum. The results show that compound **1** contains a sandwich polyoxoanion $[(\text{Sb}_3\text{O}_3)(\text{SbMo}_6\text{O}_{24})_2]^{11-}$, and further forms a two-dimensional structure through Na^+ connection. In addition, compound **1** also exhibits intriguing allochroic properties. It can change color from yellow to cyan yellow/sepia when heated or irradiated by Xe lamp (full wave-band, $P=300$ W). CCDC: 1952793.

Keywords: polyoxometalates; sandwich type; crystal structure; allochroic properties

多金属氧酸盐(POMs)是由 V, Mo, W 等前过渡金属元素所形成的一类重要的无机功能化合物, 由于其阴离子的结构和尺寸具有可调性, 同时具有表面氧原子丰富、热稳定性良好等特点, 使其在光、电、磁材料及催化方面具有广阔的应用前景^[1-4]。多钼氧酸盐(POMos)作为其重要分支在理论和实际应用中都引起了人们极大的关注^[5]。根据 POMos 是否含有杂原子, 可将其分为同多钼酸盐和杂多钼酸盐^[6]。自

1826 年, Berzelius 课题组合成了第一例杂多钼酸盐 $\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}^{17-}$, 随后大量的以 P、As 作为杂原子的杂多钼酸盐被报道, 如 $\{\text{X}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\}$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$)^[8-9], $\{\text{P}_4\text{Mo}_6\text{O}_{23}\}^{10-}$, $\{\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}\}^{11-}$, $\{\text{P}_6\text{Mo}_{18}\text{O}_{73}\}^{12-}$, $\{\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}\}^{13-}$, $\{\text{As}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{50}\}^{14-}$, $\{\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\}^{15-}$, $\{\text{As}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{16-}$, $\{(\text{AsOH})_3(\text{MoO}_3)_3(\text{AsMo}_9\text{O}_{33})\}^{17-}$, $\{\text{As}_2\text{Mo}_9\text{O}_{34}\}^{18-}$, $\{\text{As}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}\}^{19-}$, $\{\text{As}_3\text{Mo}_3\text{O}_{15}\}^{20-}$, $\{\text{AsMo}_8\text{O}_{30}\}^{21-}$, $\{\text{As}_3\text{Mo}_3\text{O}_{15}\}^{22-}$ 等。相比较而言, 锑钼酸盐发展比较缓慢。1982 年, Sasaki 课题组分离出首例锑钼酸盐,

收稿日期: 2019-09-14。收修改稿日期: 2019-10-11。

国家自然科学基金(No.21371048, 21671056)和河南省自然科学基金(No.134300510035)资助项目。

*通信联系人。E-mail: jpwang@henu.edu.cn, jyniu@henu.edu.cn

$\{\text{H}_2\text{Sb}^{\text{V}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\}^{[23]}$ 。该化合物的结构与七钼酸盐的结构类似。随后仅有几例铈钼酸盐被报道,分别为 $\{\text{SbMo}_{12}\text{O}_{40}\}^{[24]}$, $\{\text{Sb}^{\text{V}}_4\text{Mo}_{12}(\text{OH})_6\text{O}_{48}\}^{[25]}$, $\{\text{Sb}^{\text{V}}_4\text{Sb}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{73}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{[26]}$, $\{\text{Na}_5\text{Sb}^{\text{V}}_3(\text{Sb}^{\text{V}}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{57})\}^{[27]}$, $\{\text{Sb}^{\text{V}}\text{Sb}^{\text{III}}_4\text{Mo}_{18}\text{O}_{66}\}^{[28]}$ 。本文通过常规水溶液法,合成了一例夹心型混合价铈钼酸盐,并通过单晶 X 射线衍射,元素分析、傅里叶红外光谱分析等对其结构进行了表征,同时研究了其热致变色和光致变色性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用的试剂均为分析纯,使用前未经进一步纯化。单晶结构使用 Bruker Apex-II CCD 型 X 射线单晶衍射仪测定,以石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)为辐射源,在 296(2) K 温度下收集衍射数据。红外光谱用 Bruker VERTEX 70 IR 型傅立叶红外光谱仪测定,测试样品和 KBr 以合适比例研磨压片,测定范围为 $4\ 000\sim 450\ \text{cm}^{-1}$ 。X 射线粉末衍射数据使用 Bruker AXS D8 Advance 粉末衍射仪测定,工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,射线源为 Cu $K\alpha$ 射线,波长为 $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ 且 2θ 的扫描范围为 $5^\circ\sim 45^\circ$ 。紫外-可见吸收光谱使用日立 U-4100 型可见-紫外光谱仪测定,测试范围为 $200\sim 400\ \text{nm}$ 。热分析数据用 Mettler-Toledo TGA/SDTA851^o 型热重分析仪在 N_2 氛围中测量。C, H, N 元素分析使用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪测试完成。X 射线光电子能谱 (XPS) 用 Axis Ultra 光电子分光镜 (Al $K\alpha$, $1\ 486.7\ \text{eV}$) 测试。

1.2 化合物的制备

将 Sb_2O_3 (0.607 g, 2.08 mmol) 溶于 25 mL $3\ \text{mol}\cdot$

L^{-1} 的 HCl 水溶液中,然后向其中加入 Sb_2O_5 (0.605 g, 1.87 mmol), 将所形成的溶液标记为 A。将 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3.2 g, 16.32 mmol) 溶于 75 mL 的蒸馏水中,并加热到 $50\ ^\circ\text{C}$, 得溶液 B。然后趁热将溶液 A 逐滴加入到 B 溶液中,得到青色浑浊液。待混合液冷却至室温,向其中加入四甲基氢氧化铵溶液 (TMAOH, 8 mL, $1.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 并用 NaOH 调节其 pH 值为 5.51。先用 $60\ ^\circ\text{C}$ 水浴加热 30 min, 之后滴加 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液 (16 mL, $0.07\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 溶液颜色变为墨绿色, 然后继续水浴 30 min, 冷却至室温, 过滤后滤液在室温下缓慢挥发, 大约 60 d 后得到浅黄色块状晶体。产率: 0.325 g (15%, 以 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 计)。元素分析按 $\text{C}_{32}\text{H}_{437}\text{N}_8\text{Mo}_{72}\text{Na}_{41}\text{O}_{468}\text{Sb}_{30}$ 计算的理论值(%): C, 1.93; H, 2.21; N, 0.56。实验值(%): C, 2.00; H, 2.11; N, 0.56。

1.3 化合物晶体结构测定

选取大小为 $0.40\ \text{mm}\times 0.23\ \text{mm}\times 0.20\ \text{mm}$ 的浅黄色块状晶体, 置于 Bruker Apex-II CCD 衍射仪上, 采用石墨单色器的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)为辐射源, 以 ω - 2θ 扫描方式收集衍射数据。在 296(2) K 温度下, $3.25^\circ<\theta<50.2^\circ$ 的范围内共收集 128 438 个衍射点。晶体结构通过直接法解出, 全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。全部计算工作均使用 SHELXTL-2018 程序^[29]在计算机上完成。精修过程中, 除了少量的 C 原子和晶格水的 O 原子外, 所有的原子都进行各项异性精修。四甲基铵基团上的 C 原子均采用几何加氢模式加氢, 其它氢原子均采用理论加氢直接增加到分子式中。化合物 1 的晶体学参数见表 1。

CCDC: 1952793。

表 1 化合物 1 的主要晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinements for compound 1

Formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{437}\text{N}_8\text{Mo}_{72}\text{Na}_{41}\text{O}_{468}\text{Sb}_{30}$	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	2.478
Formula weight	19 927.65	μ / mm^{-1}	3.434
Crystal system	Orthorhombic	Limiting indices	$-19 \leq h \leq 25, -34 \leq k \leq 34, -48 \leq l \leq 47$
Space group	$Pnma$	Reflection collected	128 438
a / nm	2.150 47(14)	Independent reflection	22 899
b / nm	2.888 87(19)	Parameter	782
c / nm	4.065 80(3)	R_{int}	0.044 3
V / nm^3	25.258(3)	Goodness-of-fit on F^2	1.084
Z	2	Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	$R_1=0.049\ 0, wR_2=0.116\ 8$
$F(000)$	17 450	R indices (all data)	$R_1=0.075\ 3, wR_2=0.143\ 0$

2 结果与讨论

2.1 化合物的合成

在化合物 **1** 的合成过程中, 反应条件的细微改变都可能对化合物 **1** 的获得产生重要的影响。首先是 pH, 反应液的 pH 值应控制在 5.4~5.7, 超出这个范围则无法得到目标产物。其次, 大量的平行实验证明, 使用 NaOH 溶液调节反应液的 pH 范围是至关重要的。当将 NaOH 溶液换为 LiOH, KOH 或者 CsOH 溶液, 无法得到适用于单晶测试的晶体。最后, 尽管 Fe^{2+} 离子并没有出现在最终的产物中, 但其对化合物 **1** 的形成是不可或缺的。我们推测它可能

与反应体系中的其他物质起到了协同作用, 类似的现象在其他多酸化合物的合成中也出现过^[27,30]。

2.1 化合物晶体结构

单晶 X 射线衍射结果表明, 化合物 **1** 属于正交晶系, $Pnma$ 空间群, 其分子由 6 个 $[(\text{Sb}_3\text{O}_3)(\text{SbMo}_6\text{O}_{24})_2]^{11-}$, 8 个 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$, 41 个 Na^+ , 17 个 H^+ 和 162 个结晶水分子组成。价键计算结果表明^[31], (Sb_3O_3) 中的 Sb 为 +3 价, $(\text{SbMo}_6\text{O}_{24})$ 中的 Sb 为 +5 价, 所有的 Mo 为 +6 价。化合物 **1** 的 $[(\text{Sb}_3\text{O}_3)(\text{SbMo}_6\text{O}_{24})_2]^{11-}$ 可看成是由 2 个 Anderson 型的 $(\text{SbMo}_6\text{O}_{24})$ 亚单元和 1 个 (Sb_3O_3) 片段通过 6 个 Mo-O-(Sb) 共价键连接形成夹心结构(图 1a~b)。 $(\text{SbMo}_6\text{O}_{24})$ 亚单元是由 6 个 MoO_6 八面体通过共

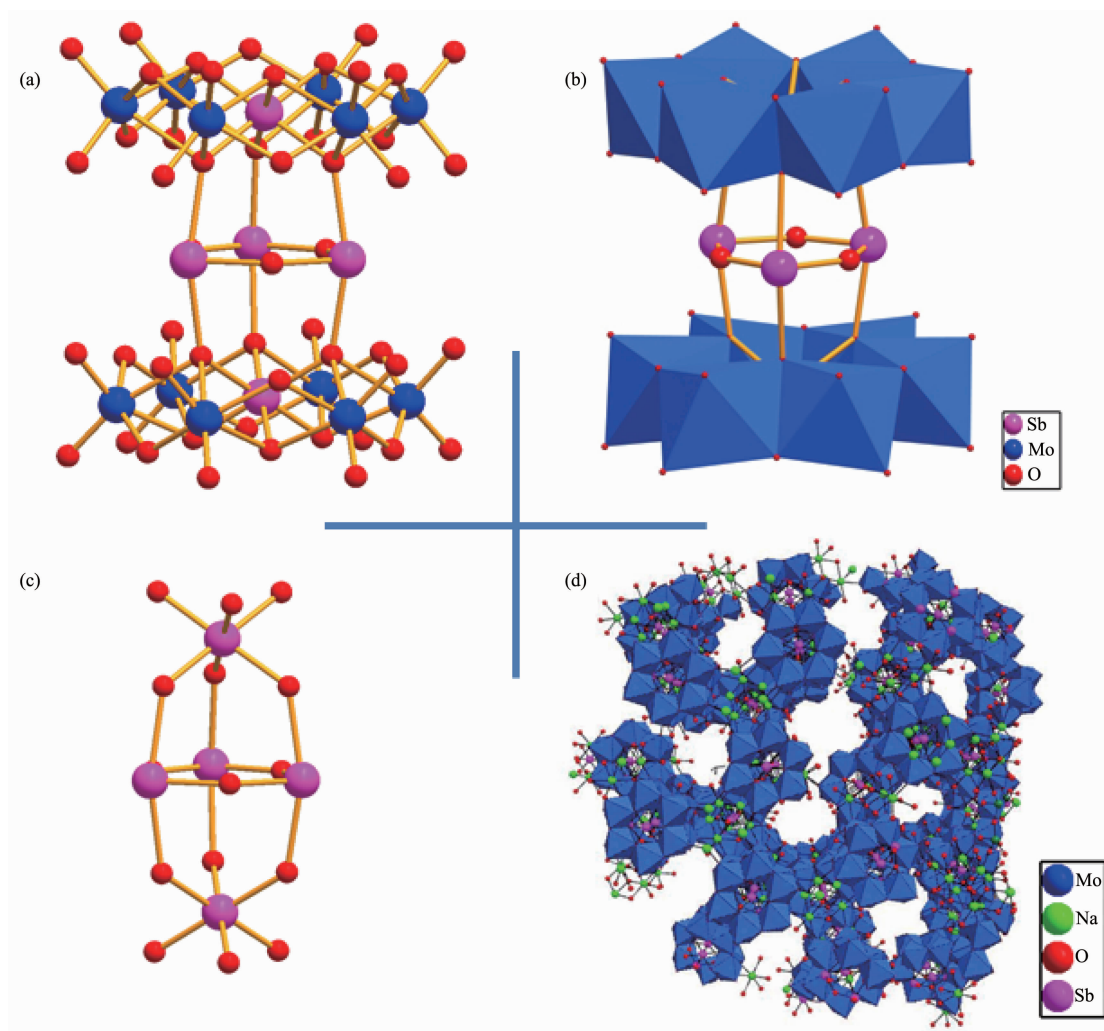


图 1 (a) 化合物 **1** 阴离子的球棍图; (b) 化合物 **1** 阴离子的多面体图;
(c) $\{\text{Sb}_5\text{O}_{15}\}$ 笼状簇的球棍图; (d) 化合物 **1** 的二维层状结构图

Fig.1 (a) Ball-and-stick representation of polyanion $[(\text{Sb}_3\text{O}_3)(\text{SbMo}_6\text{O}_{24})_2]^{11-}$ of **1**; (b) Polyhedral representation of polyanion $[(\text{Sb}_3\text{O}_3)(\text{SbMo}_6\text{O}_{24})_2]^{11-}$ of **1**; (c) Ball-and-stick representation of the $\{\text{Sb}_5\text{O}_{15}\}$ motif; (d) View of two-dimensional layered structure of compound **1**

棱相连形成闭合的环, Sb 原子位于空腔的中心并通过 6 个 μ_3 -O 键与周围的 6 个 Mo 原子相连。(Sb₃O₃) 片段中的 Sb2、Sb3、Sb4 和 O 原子依次连接形成一个六元环。该阴离子也可以被视为由 2 个 Sb 原子加盖在(Sb₃O₃)片段上所形成的{Sb₅O₁₅}笼状簇包裹在 2 个{Mo₆O₂₄}环之间(图 1c)。在化合物 **1** 中, 根据 Sb 原子配位方式的不同, 分为 2 类: (1) Sb2、Sb3、Sb4 采取的是四配位四方锥构型; (2) Sb1 为六配位八面体构型。此外, [(Sb₃O₃)(SbMo₆O₂₄)₂]¹¹⁻ 与 Na⁺ 相连形成二维结构(图 1d)。

2.2 红外光谱、热重分析及 X 射线粉末衍射

化合物 **1** 的红外光谱如图 2a 所示, 在 450~1 000 cm⁻¹ 范围内的特征振动峰均归属于多酸结构骨架。其中, 899 和 817 cm⁻¹ 处的特征振动峰归属于 Mo- μ_2 -O 的伸缩振动。在 656 cm⁻¹ 处的峰是由 Sb-O

键的伸缩和弯曲振动产生的, 而在 602 和 479 cm⁻¹ 处的振动峰则分别是 O-Sb^V-O 和 O-Sb^{III}-O 化学键振动的结果^[28]。1 484 cm⁻¹ 处的振动峰归属于[(CH₃)₄N]⁺ 中 C-N 键的伸缩振动, 而在 3 449 cm⁻¹ 附近出现的宽振动峰为结晶水分子的特征振动峰。

为了确定该化合物中结晶水的个数, 室温下我们对化合物进行热分析测试。如图 2b 所示, 化合物 **1** 表现为 2 步失重, 第一步发生在 25~200 °C 之间, 失重为 14.76%(理论值 14.71%), 对应于化合物中 162 个结晶水的失去。在 200~700 °C 温度范围内, 实际失重 8.33%, 对应于 8 个[(CH₃)₄N]⁺ 的失去和阴离子的部分分解。

如图 2c 所示, 化合物 **1** 的实测与模拟 X 射线粉末衍射图基本吻合, 表明用于测试的样品是纯净的。

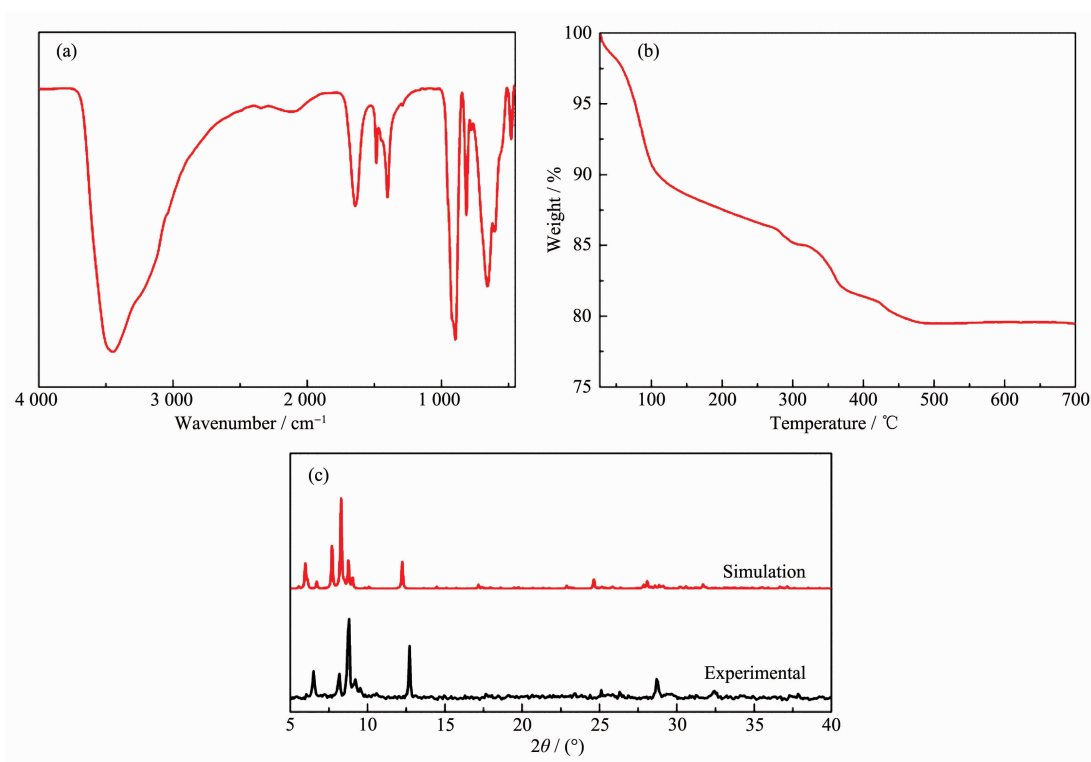


图 2 化合物 **1** 的红外光谱 (a)、热重曲线 (b) 和粉末 X 射线衍射图 (c)

Fig.2 IR spectra (a), thermogravimetric curve (b) and PXRD patterns(c) of compound **1**

2.3 X 射线光电子能谱

为了进一步确认化合物 **1** 中 Sb 和 Mo 原子的化合价, 对化合物做了 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析。如图 3a 所示, 化合物 **1** 在 235.2 和 232.6 eV 处各有 1 个特征峰, 分别归属于 Mo⁶⁺3d_{3/2} 和 Mo⁶⁺3d_{5/2} 的电子结合能^[27]。如图 3b 所示, Sb 原子的 XPS 谱图

中有 2 个峰, Sb3d_{5/2} 和 Sb3d_{3/2} 的结合能(BE)分别为 530.4 和 540 eV, 化合物 **1** 中的 Sb³⁺ 和 Sb⁵⁺ 的 Sb3d_{5/2} BE 值与 Sb₂O₃ 晶体 (529.5 eV) 和 Sb₂O₅ 晶体 (530.5 eV) 有所差别, 发生轻微的位移可能是由于结构中混合价存在产生的^[32]。在 Sb3d_{5/2} 和 Sb3d_{3/2} 处进行了分峰, 曲线 IV 和 V 分别代表的是 Sb³⁺ 和 Sb⁵⁺ 的 Sb3d_{5/2},

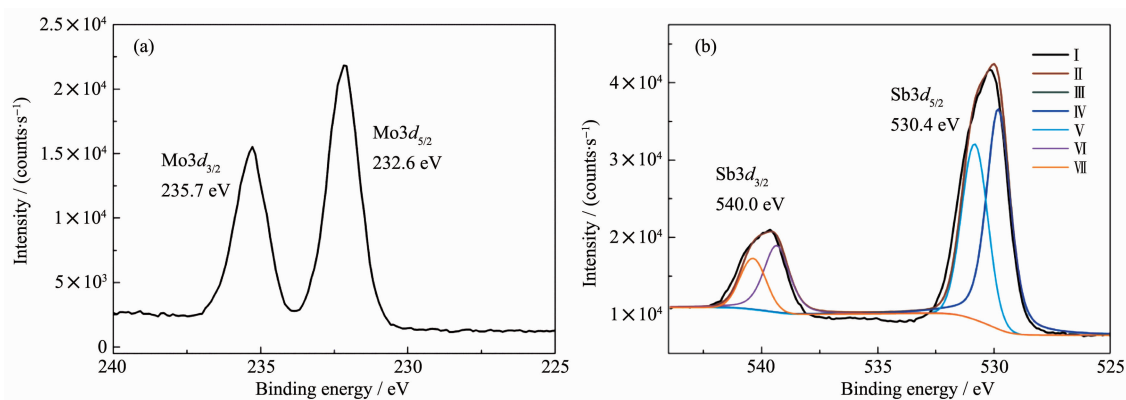
图 3 (a) Mo 的 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 的 XPS 图谱; (b) Sb 的 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 的 XPS 图谱

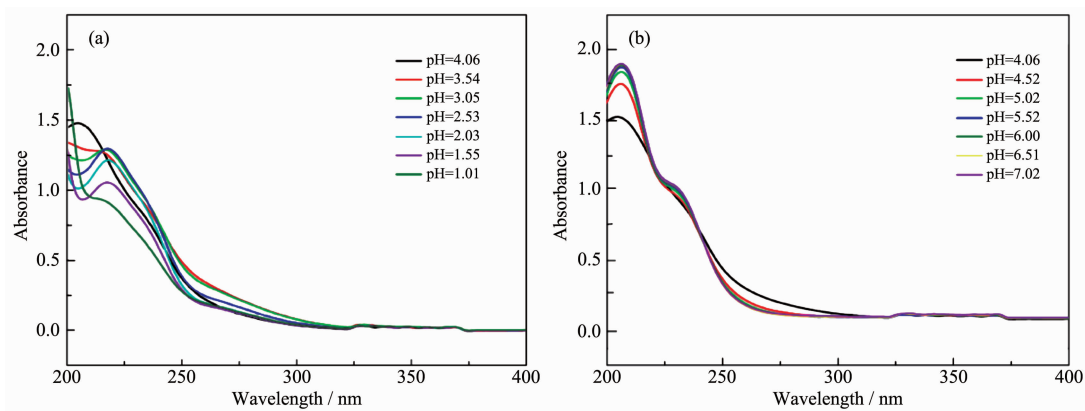
Fig.3 (a) XPS spectrum of Mo3d; (b) XPS spectrum of Sb3d

曲线 VI 和 VII 代表的是 Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 的 $\text{Sb}3d_{3/2}$, 并对分峰进行了拟合, 如图 3b 中的曲线 II。

2.4 紫外光谱

化合物 **1** 在水溶液中的紫外吸收光谱如图 4 所示, 在 205 nm 处有一强吸收峰对应于 $\text{O}_i \rightarrow \text{Mo}$ 的荷移跃迁, 235 nm 处有一肩峰, 归属于桥氧 $\mu\text{-O} \rightarrow \text{Nb}$ 的荷移跃迁^[27]。此外, 为了研究该化合物在水溶液中的稳定性, 我们用稀 NaOH 和稀 HCl 溶液来调节化

合物溶液的 pH 值, 化合物 **1** 水溶液的初始 pH 值是 4.06。随着 pH 值的减小(图 4a), 吸收峰发生明显的红移, 其原因可能是溶液酸度增大使杂多阴离子上的 O_i 被质子化的强度增大。当 pH 值降为 1.55 时 205 nm 处的峰消失。随着 pH 值的逐渐升高(图 4b), 位于 205 和 235 nm 处的吸收峰也发生了变化。通过以上的分析我们推测化合物 **1** 在水溶液中随 pH 值变化不能稳定存在。

图 4 化合物 **1** 随 pH 值变化的紫外光谱图Fig.4 UV-Vis spectra of **1** at different pH values

2.5 变色性质

图 5a 显示的是化合物 **1** 的粉末样品在室温条件下使用 300 W 氙灯照射, 于 70 min 内的变色过程。化合物 **1** 在光照前呈现淡黄色。随着光照时间增加, 化合物 **1** 的颜色逐渐变土灰色, 最终变为棕褐色。由于光致变色只发生在样品的表层, 所以样品在光照不到的下层颜色依然是淡黄色, 变色后的样品在黑暗处放置 15 d 后, 样品的颜色变浅。图 5c 是化合物光照前后的红外对比图, 从图

中可以得出化合物光照前后的红外图谱基本一致, 说明在光照前后多酸的骨架并没有发生明显的变化。

图 5b 为化合物热致变色的研究, 在加热前化合物的颜色是淡黄色, 化合物加热到 323 K 时颜色变为土灰色, 随着温度升高颜色变深, 化合物继续加热到 513 K 时其颜色变为青黄色。对加热之后的样品进行变温红外测试, 由图 5d 可知加热前后化合物 **1** 的红外图谱基本没有变化。

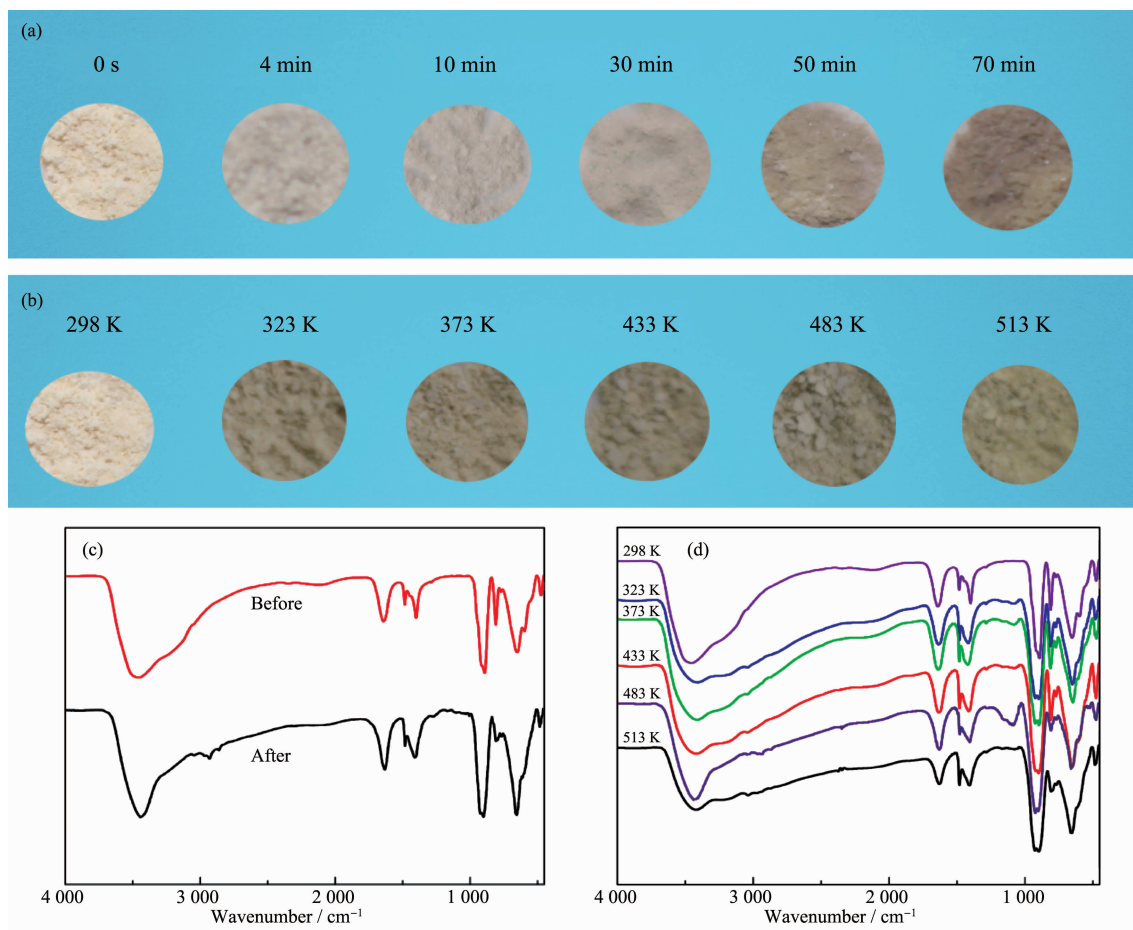


图 5 化合物 **1** 的粉末样品在 Xe 灯照射下的颜色变化过程 (a) 和加热过程中的颜色变化 (b); 化合物 **1** 光照前后的红外对比图 (c) 和在不同温度下加热后的红外对比图 (d)

Fig.5 Images of compound **1** at different times during the coloration process under the irradiation of a Xe lamp (a) and Color of compound **1** at different temperatures (b); IR spectra of **1** before and after irradiation (c) and **1** heated at different temperatures (d)

3 结 论

利用水溶液合成方法,以 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为反应初始原料与 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 等反应得到了一例结构新颖的混合价锑钼酸盐,并通过元素分析、红外光谱、X 射线单晶衍射等手段对其结构进行了表征。结果表明,化合物 **1** 包含 1 个夹心型的 $[(\text{Sb}_3\text{O}_3)(\text{SbMo}_6\text{O}_{24})_2]^{11-}$,它可以被看做由一个 (Sb_3O_3) 片段连接 2 个 Anderson 型的 $(\text{SbMo}_6\text{O}_{24})$ 亚单元形成。该阴离子与 Na^+ 相连形成二维结构。此外,该化合物还表现出良好的光致变色和热致变色行为。

参考文献:

- [1] Mizuno N, Yamaguchi K, Kamata K. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**,**249**(17/18):1944-1956
- [2] He T, Yao J. *Prog. Mater. Sci.*, **2006**,**51**(6):810-879
- [3] Clemente-Juan J M, Coronado E. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, **193**:361-394
- [4] GU Wen-Jun(顾文君), GU Jin-Zhong(顾金忠). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(2):227-236
- [5] Ma P, Hu F, Wang J, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**,**378**: 281-309
- [6] NIU Jing-Yan(牛景杨), WANG Jing-Pin(王敬平). *Introduction of Heteropoly Compound*(杂多化合物概论). Kaifeng: Henan University Press, **2000**.
- [7] Berzelius J. *J. Pogg. Ann.*, **1826**,**6**:369-380
- [8] Resenhein A, Traube A. *Z. Anorg. Chem.*, **1915**,**91**:75
- [9] Cai H, L J, Yu K, et al. *Inorg. Chem.*, **2015**,**62**:24-28
- [10] Streb C, Long D L, Cronin L. *Chem. Commun.*, **2007**(5):471-473
- [11] Thomas J, Kumar D, Ramanan A. *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, **396**:126-135

- [12]Zhang F Q, Zhang X M, Fang R Q, et al. *Dalton Trans.*, **2010**,**39**:8256-8260
- [13]Sun C Y, Liu S X, Liang D D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(5):1883-1888
- [14]Nishikawa T, Sasaki Y. *Chem. Lett.*, **1975**,**4**(11):1185-1186
- [15]Khan M I, Chen Q, Zubieta J, et al. *Inorg. Chem.*, **1993**,**32**:2924-2928
- [16]Sun C Y, Li Y G, Wang E B, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**(5):1563-1574
- [17]Müller A, Krickemeyer E, Dillinger S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**,**35**(2):171-173
- [18]He Q, Wang E, You W, et al. *J. Mol. Struct.*, **1999**,**508**(1/2/3):217-221
- [19]Burkholder E, Wright S, Golub V, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**(23):7460-7471
- [20]Martin-Frere J, Jeannin Y, Robert F, et al. *Inorg. Chem.*, **1991**,**30**(19):3635-3639
- [21]Hsu K F, Wang S H, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**(14):3049-3054
- [22]Zhao Z, Zhou B, Su Z, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**,**11**(6):648-651
- [23]Sasaki Y, Ogawa A. *Some Recent Developments in the Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten*. Dilworth J R, Lappert M F. Ed., London: Royal Society of Chemistry, **1982**:59
- [24]Singh R P, Khatri R P, Dubois J, et al. *Dalton Trans.*, **1990**(3):947-951
- [25]Thabet S, Ayed M, Ayed B, et al. *J. Mol. Struct.*, **2014**,**1075**:26-31
- [26]Xue G L, Liu X M, Xu H S, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**(6):2011-2016
- [27]Lu J, Wang Y, Ma X, et al. *Dalton Trans.*, **2018**,**47**(24):8070-8077
- [28]Wang Y, Lu J, Ma X, et al. *Mol. Catal.*, **2018**,**452**:167-174
- [29]Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**,**A64**:112-122
- [30]Li L, Niu Y, Dong K, et al. *RSC Adv.*, **2017**,**7**(46):28696-28701
- [31]Brown I D, Altermatt D. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, **1985**,**B41**:244-246
- [32]Ji T, Tang M, Guo L, et al. *Solid State Commun.*, **2005**,**133**(12):765-769