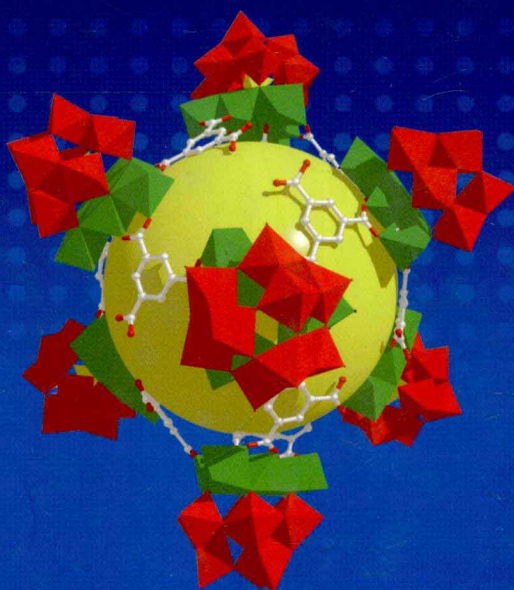




OXO CLUSTER CHEMISTRY

氧基簇合物化学

杨国昱 主编



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

氧基簇合物化学

杨国昱 主编



科学出版社

北京

内 容 简 介

近年来,我国的氧基簇合物化学取得了诸多重要进展,进入了快速发展阶段。本书是国家科学技术学术著作出版基金资助出版,由我国当前活跃在科研第一线的优秀学者和专家撰写的,旨在反映近年来我国氧基簇合物化学研究进展的一部专著。本书主要结合撰稿专家们所取得的代表性研究成果,介绍氧基簇化学领域的研究热点和最新动态。在撰写过程中,对所涉及的部分国外同行的工作也进行概述。全书包括过渡金属-氧簇化学、主族元素(包括主族金属和主族非金属)-氧簇化学、稀土-氧簇化学及氧基簇合物的理论化学与应用共4篇32章,基本覆盖目前氧基簇合物化学的研究范畴,交叉性强,反映了当前该领域的研究前沿与现状。本书不仅阐明了氧基簇合物化学的科学内涵和学科发展方向,而且也反映了我国学者的学术水平和我国氧基簇合物化学近年来取得的显著进步。

本书可供高等院校和科研部门从事化学、晶体工程、超分子科学、材料科学及相关专业的教师、研究生及科研工作者阅读参考,也可作为大学生拓宽知识面的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

氧基簇合物化学/杨国昱主编. —北京:科学出版社,2012

ISBN 978-7-03-034376-5

I. ①氧… II. ①杨… III. ①簇状化合物 IV. ①O641.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第107381号

责任编辑:朱丽 张琬 韩赞/责任校对:刘小梅 钟洋

责任印制:钱玉芬/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年6月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2012年6月第一次印刷 印张:60

字数:1 189 000

定价:188.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

英文 oxo cluster 可以翻译成氧基簇合物、氧合簇合物或氧代簇合物等，主要分金属-氧簇和非金属-氧簇两大类。金属-氧簇中的金属主要包括那些与含氧配体结合形成簇合物的过渡金属、主族金属和稀土金属等，而含氧配体主要有 O^{2-} 、 OH^- 及含氧无机和有机配体中的 O-给体等。在金属-氧簇结构中，金属既可以是单一属性的金属原子，也可以是不同属性的混合金属原子。在非金属-氧簇中，非金属主要是指能与含氧配体结合成簇的主族非金属；此外，金属与非金属也可以共同与含氧配体结合生成混合的金属-非金属-氧簇。

2007 年 7 月，中国化学会第七届全国无机化学学术会议在位于内蒙古呼和浩特市内蒙古大学举行。会议期间，科学出版社的朱丽编辑向我谈及能否将自己的研究成果进行加工整理并在科学出版社出版。考虑到自己课题组取得的进展毕竟有限，因此萌生了联合全国从事氧基簇合物化学研究且活跃在科研第一线的专家和学者共同撰写一部《氧基簇合物化学》专著的想法。通过与大家的交流与讨论，得到积极响应并获得下列共识：①作为一门发展中的科学，氧基簇合物化学显示出蓬勃的生命力和强大的学科交叉融合能力，这是因为氧基簇合物化学不仅是无机化学中迅速发展的重要研究领域，而且已经与其他学科（如有机化学、物理化学、固体化学、高分子化学、超分子组装、纳米科学、生物化学、医药及材料科学等）交叉融合并产生了许多新的学科生长点，因此有必要将我国氧基簇合物化学近年来的研究进展进行归纳和总结，以便使更多的科研人员了解我国氧基簇合物化学的发展现状及发展趋势，吸引更多优秀的研究生和科研人员投入到氧基簇合物化学研究领域，进一步壮大氧基簇合物化学研究队伍，推动氧基簇合物化学发展；②在目前工作基础上，再经过 3~5 年的研究积累，争取在国际上出版一部有中国特色的《氧基簇合物化学》(Oxo Cluster Chemistry) 专著，进一步提升我国氧基簇合物化学的研究水平和在国际上的学术影响力。

本书共分过渡金属-氧簇化学、主族元素-氧簇化学、稀土-氧簇化学及氧基簇合物的理论化学与应用 4 篇共 32 章。在过渡金属-氧簇化学篇中，主要介绍我国在前过渡金属氧基簇和后过渡金属氧基簇等领域的最新研究进展，包括过渡金属氧基簇的缺位点导向合成化学、共价修饰化学、取代化学、金属氧基簇导向的配位聚合化学及轮簇化学等 16 章。在主族元素-氧簇化学篇中，主要通过 5 章介绍近年来在硼-氧簇、锗-氧簇、锡-氧簇及氧基簇单元构建的拓展骨架等方面的研究

进展,对其他主族氧基簇,如铝-氧簇等未进行总结。在稀土-氧簇化学篇中,用两章介绍稀土-氧簇、稀土-过渡金属氧基簇及其构建的簇-有机骨架等新进展,以展示丰富的结构类型。在氧基簇合物的理论化学与应用篇的9章中,着重介绍氧基簇的理论化学、催化化学、组装化学、功能材料化学、电化学及药物化学等方面的研究进展。

由于篇幅所限,本书重点对我国学者的研究工作亮点进行概述,尽管与国际上相关的研究工作进行了一些对比,但无法对国际上氧基簇化学各个领域近年来的重要进展进行全面综述。对于一些重要的前沿领域,如钪-氧簇化学等也未能以相关专题加以详细介绍;另外,由于氧基簇化学领域的文献很多,因此本书的文献选材与引用存在着一些遗漏和不尽如人意的地方,敬请读者和同行谅解并提出宝贵意见。

参加本书撰写的专家们多年来致力于氧基簇化学的科研工作,在该领域具有丰富的科研经验,他(她)们将自己课题组最精彩的代表性工作进行了系统的总结,同时兼顾了国际知名课题组的相关研究工作。通过代表性选材、文字与图表相结合等方式进行描述,力求使本书系统性、知识性和新颖性相结合,使高等院校和科研机构的大学生、研究生和科研人员通过阅读本书,能够对我国氧基簇化学的现状有所了解并关注其发展动向,同时也希望本书能对从事氧基簇化学研究的科研工作者进一步凝练学科方向有所裨益。

本书在编写过程中得到各位撰稿专家和学者的鼎力支持,从选材、撰写到书稿的校对,付出了艰辛的劳动;本书的出版,不仅凝聚着他(她)们的智慧,也是全国从事氧基簇化学研究的科研工作者们集体智慧的结晶。在此,本人对各位撰稿专家和学者表示崇高的敬意和衷心的感谢!同时也衷心感谢洪茂椿院士、张希院士和严纯华院士等在本书申请国家科学技术学术著作出版基金时给予的鼎力推荐与支持!特别感谢科学出版社的朱丽编辑在国家科学技术学术著作出版基金申请过程中所付出的努力,同时也非常感谢她在本书编辑出版过程中卓有成效的组织工作!此外,还要感谢化学界的前辈与同行们的大力支持与关怀!还要特别感谢那些已经毕业和正在科研第一线工作的研究生和大学生们,正是由于你们披星戴月、勤奋忘我的卓越工作,才有我国氧基簇合物化学今天的研究积累,才能顺利出版本书!

感谢国家科学技术学术著作出版基金、国家杰出青年科学基金、福建省自然科学基金、国家自然科学基金委重大研究计划项目、国家重大科学研究计划项目、国家自然科学基金委面上和重点项目及结构化学国家重点实验室重点基金等对本书出版及各项研究工作所给予的资助。

本书全文由本人进行最后审校，由于本人和其他撰稿人水平有限，书中一定存在着诸多错误与遗漏，在此我们深表歉意并敬请读者批评指正！

杨国昱

结构化学国家重点实验室

中国科学院福建物质结构研究所

2011 年 12 月 16 日于福州

目 录

前言

第一篇 过渡金属-氧簇化学

第 1 章 取代型钒氧簇	3
1.1 引言	3
1.2 第一取代反应：砷取代的钒氧簇	4
1.3 第一取代反应：硅、锆取代的钒氧簇	11
1.4 第一取代反应：铈取代的钒氧簇	14
1.5 第二取代反应：过渡金属取代的砷-钒氧簇	16
1.6 第二取代反应：过渡金属取代的锆-钒氧簇	20
1.7 小结及展望	21
参考文献	21
第 2 章 钒氧化合物研究进展	23
2.1 多钒酸盐与有机膦酸	25
2.2 多钒酸盐与亚硫酸盐	27
2.3 钒氧化物与烷氧基配体	29
2.4 金属参与的钒氧配合物	32
2.5 小结及展望	45
参考文献	46
第 3 章 钒氧簇的非水介质合成	50
3.1 引言	50
3.2 紧密型钒-氧簇	52
3.3 中空型钒-氧簇	54
3.4 修饰的钒-氧簇	59
参考文献	67
第 4 章 铌（钽）氧簇研究进展	69
4.1 基于 Lindqvist 结构阴离子的衍生物	69
4.2 铌取代 Keggin 或 Dawson 结构阴离子中的部分配原子形成的取代型衍生物	73
4.3 杂多铌酸盐的水热合成	76

4.4 同多钨酸盐·····	77
参考文献·····	81
第5章 多钨酸盐簇的配位组装 ·····	83
5.1 引言·····	83
5.2 以缺位杂多钨酸盐为构筑单元的配位组装·····	86
5.3 多钨酸盐框架的有机基团修饰·····	91
5.4 杂多钨酸盐为构筑单元的配位组装·····	93
参考文献·····	96
第6章 钨氧巨簇化学 ·····	98
6.1 引言·····	98
6.2 各结构体系钨氧巨簇的结构和性质·····	99
6.3 光化学还原法合成钨氧巨簇·····	128
6.4 钨氧巨簇溶液中的自组装行为·····	130
6.5 小结及展望·····	132
参考文献·····	133
第7章 多酸的共价修饰化学 ·····	137
7.1 引言·····	137
7.2 研究对象的选择和构思·····	139
7.3 研究体系的拓展·····	140
7.4 小结及展望·····	156
参考文献·····	157
第8章 多酸亚胺衍生物化学 ·····	159
8.1 引言·····	159
8.2 多酸亚胺衍生物的合成化学·····	163
8.3 多酸衍生物的反应化学·····	181
8.4 小结及展望·····	194
参考文献·····	194
第9章 杂多钨酸盐的水溶液合成化学 ·····	199
9.1 引言·····	199
9.2 过渡金属取代的杂多钨酸盐·····	200
9.3 有机金属配位多钨酸盐·····	214
参考文献·····	222
第10章 缺位金属-氧簇的水热化学 ·····	224
10.1 研究背景·····	224
10.2 研究方法·····	229

10.3 结构类型.....	230
10.4 小结及展望.....	258
参考文献.....	259
第 11 章 金属有机膦酸簇合物	262
11.1 锰有机膦酸簇合物.....	264
11.2 铁有机膦酸簇合物.....	274
11.3 钴有机膦酸簇合物.....	279
11.4 镍有机膦酸簇合物.....	282
11.5 铜有机膦酸簇合物.....	283
11.6 锌、镉有机膦酸簇合物.....	286
11.7 其他过渡金属有机膦酸簇合物.....	290
参考文献.....	292
第 12 章 羧基(醇胺)桥锰氧簇合物	295
12.1 引言.....	295
12.2 锰氧簇合物的合成方法.....	297
12.3 羧基桥锰氧簇合物.....	299
12.4 醇胺桥基锰氧簇合物.....	301
12.5 羧基-醇胺/多醇混合桥锰氧簇合物	303
12.6 手性锰氧簇合物.....	305
12.7 小结及展望.....	306
参考文献.....	306
第 13 章 金属-氧簇导向的金属有机框架	309
13.1 基于 $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$) 导向的三维框架结构	310
13.2 基于 $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$) 导向的三维框架结构	314
13.3 基于 $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$) 导向的三维框架结构.....	318
13.4 基于 $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$) 导向的三维框架结构	321
13.5 其他多酸阴离子导向的三维框架结构.....	326
参考文献.....	329
第 14 章 氧轮簇过渡金属配合物	331
14.1 含单-醇胺类配体的氧轮簇	331
14.2 含醇胺-羧酸配体的轮簇	335
14.3 含多齿烷氧基团配体的氧轮簇.....	337
14.4 烷氧-羧酸根轮簇	340
14.5 含 OH^- 桥的轮簇	343
14.6 羧酸单氧桥联轮簇.....	346

参考文献	348
第 15 章 配合物悬挂修饰的多金属氧簇及配位网络	349
15.1 配合物悬挂修饰的 Keggin 结构和缺位 Keggin 结构多金属氧簇及配位网络	349
15.2 配合物悬挂修饰的 Wells-Dawson 结构和缺位 Wells-Dawson 结构多金属氧簇及配位网络	368
15.3 配合物悬挂修饰的 Lindqvist 结构和基于缺位 Lindqvist 结构多金属氧簇及配位网络	384
15.4 配合物悬挂的 Anderson 结构多金属氧簇及配位网络	392
15.5 配合物悬挂修饰的其他结构多金属氧簇及配位网络	396
参考文献	423
第 16 章 稀土取代及桥联的金属-氧簇化学	426
16.1 稀土取代及桥联的金属-氧簇结构	426
16.2 合成方法及合成策略	437
16.3 稀土杂多簇合物的应用	440
16.4 小结及展望	442
参考文献	442

第二篇 主族元素-氧簇化学

第 17 章 硼-氧簇合物	447
17.1 硼-氧簇合物的分类	447
17.2 纯硼-氧簇合物	447
17.3 单杂硼-氧簇合物	456
17.4 多种(两种以上)金属硼-氧簇化合物	466
参考文献	468
第 18 章 硼-氧簇水(溶剂)热化学研究进展	472
18.1 硼酸盐	474
18.2 掺杂硼酸盐	481
参考文献	491
第 19 章 硼-锆-氧簇合物研究进展	493
参考文献	502
第 20 章 锆-氧簇合物及其拓展骨架	503
20.1 引言	503
20.2 锆-氧簇建筑单元	504

20.3	一维链状和管状结构的构筑	506
20.4	二维层状结构的构筑	507
20.5	三维网络结构的构筑	508
20.6	小结及展望	515
	参考文献	515
第 21 章	有机锡氧簇化学	517
21.1	引言	517
21.2	有机锡氧簇的合成	518
21.3	有机锡氧簇的表征	521
21.4	有机锡氧簇的结构	522
21.5	有机锡氧簇的应用	542
21.6	展望	545
	参考文献	545

第三篇 稀土-氧簇化学

第 22 章	稀土-氧簇化学	553
22.1	稀土-氧团簇的溶液化学	553
22.2	稀土-氧簇的水热化学	569
22.3	稀土-氧轮簇化学	573
22.4	稀土-过渡金属-氧团簇化学	576
	参考文献	582
第 23 章	氨基酸-稀土-过渡金属氧基簇合物	585
23.1	氨基酸-稀土-过渡金属氧基簇合物概述	585
23.2	十核以下氨基酸-稀土-过渡金属氧基簇合物	588
23.3	十~四十核氨基酸-稀土-过渡金属氧基簇合物	594
23.4	四十核以上的氨基酸-稀土-过渡金属氧基簇合物	597
23.5	以 $\{Ln_6Cu_{24}\}$ 簇为结点构建的一维、二维、三维超分子框架的组装	603
23.6	氨基酸-稀土-过渡金属异核氧基簇合物研究展望	607
	参考文献	608

第四篇 氧基簇合物的理论化学与应用

第 24 章	金属-氧簇的理论化学	613
24.1	典型金属-氧簇的电子结构	613

24.2	多酸及其衍生物异构体化合物的稳定性	617
24.3	金属-氧簇的催化机理	624
24.4	金属-氧簇的磁学性质	636
24.5	金属-氧簇的光谱学性质	644
24.6	金属-氧簇的药理性质	654
	参考文献	662
第 25 章	多金属氧簇的催化化学	666
25.1	多金属氧簇概述	666
25.2	多金属氧簇的酸催化作用	672
25.3	多金属氧簇用于氧化催化	683
25.4	多金属氧簇用于双功能催化	702
25.5	多金属氧簇其他催化应用	703
25.6	多金属氧簇在工业上的应用	706
	参考文献	707
第 26 章	金属-氧簇在液相催化氧化中的应用	714
26.1	引言	714
26.2	金属-氧簇催化氧化烯烃环氧化反应	714
26.3	金属-氧簇催化醇的氧化反应	728
26.4	金属-氧簇类化合物催化芳香化合物氧化反应	738
	参考文献	751
第 27 章	手性多金属氧酸盐研究进展	755
27.1	非手性前驱体自组装	755
27.2	手性建筑单元修饰多金属氧酸盐表面	761
27.3	手性多金属氧酸盐单体构筑多维手性多酸材料	767
27.4	手性多金属氧酸盐拆分及理论计算	768
27.5	小结	769
	参考文献	769
第 28 章	多金属氧簇层状自组装膜	771
28.1	Langmuir-Blodgett 膜	772
28.2	交替沉积的自组装膜	779
28.3	溶剂浇铸膜	782
28.4	有序多孔薄膜	787
28.5	自组装单层膜	792
28.6	溶液中的自组装行为	794
28.7	表面活性剂包覆的多金属氧簇复合物的液晶性质	798

28.8 展望·····	801
参考文献·····	802
第 29 章 多酸基无机-有机杂化材料组装化学新进展 ·····	804
29.1 引言·····	804
29.2 有机阳离子引导新颖的多酸分子组装的形成·····	805
29.3 表面活性剂包裹多酸化合物: 阳离子效应·····	808
29.4 多酸-有机聚合物杂化材料 ·····	809
29.5 多酸基离子晶体·····	812
29.6 共价修饰的功能多酸杂化材料·····	816
29.7 小结及展望·····	819
参考文献·····	819
第 30 章 金属-氧簇基的无机-有机复合功能材料及应用 ·····	823
30.1 引言·····	823
30.2 自组装技术制备多金属氧簇的无机-有机复合功能材料 ·····	827
30.3 多金属氧化物的无机-有机复合功能材料的应用 ·····	840
30.4 展望·····	855
参考文献·····	856
第 31 章 多金属氧酸盐的电化学及其电催化性能 ·····	861
31.1 引言·····	861
31.2 多金属氧酸盐的电化学·····	861
31.3 多金属氧酸盐的电催化·····	882
参考文献·····	910
第 32 章 多金属氧酸盐的药物化学 ·····	914
32.1 抗艾滋病病毒活性·····	915
32.2 抗肿瘤活性·····	922
32.3 降糖作用研究·····	940
32.4 核磁共振造影剂研究·····	941
参考文献·····	942

第一篇

过渡金属-氧簇化学

第 1 章 取代型钒氧簇

郑寿添 杨国昱

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

1.1 引言

多金属氧酸盐(polyoxometalate)化学经历了近 200 年的发展,不仅具有丰富的结构类型,而且在催化、医药和材料等领域有着广泛的应用^[1]。人们通常也称这类化合物为金属氧簇(metal-oxygen clusters)^[2]。其中钒氧簇是金属氧簇中最重要的研究体系之一。已报道的钒氧簇合物的结构类型丰富、数量众多,单从构成簇结构中钒的数量来看,最小的有三核钒簇,最大的有三十四核钒簇^[3]。尽管钒氧簇合物的结构类型丰富多样,但已报道的非金属/异金属嵌入取代的钒氧簇大都是源于 pseudorhombicuboctahedron 型的十八核钒氧簇 $\{V_{18}O_{42}\}$ ^[4] [图 1.1(a)],它是

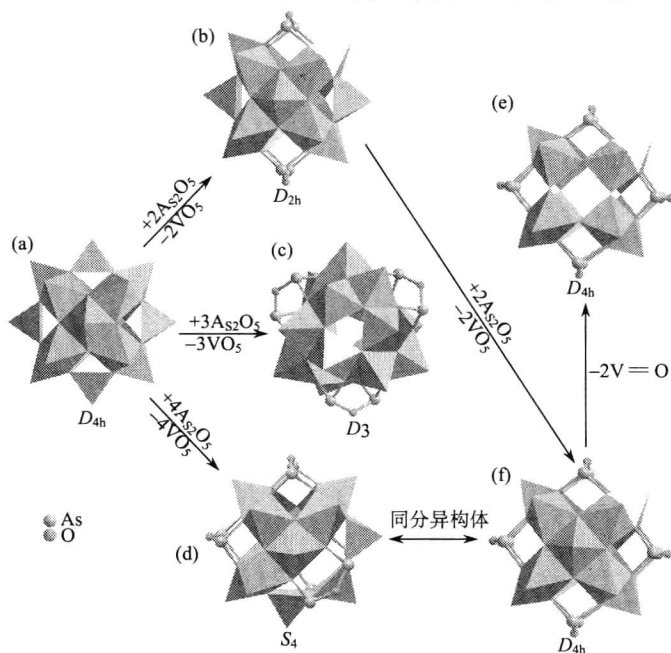


图 1.1 钒氧簇结构示意图

(a) pseudorhombicuboctahedron 型 $\{V_{18}O_{42}\}$ 簇的结构; (b) $\{As_4V_{16}O_{42}\}$ 簇的结构; (c) $\{As_6V_{15}O_{42}\}$ 簇的结构; (d) $\{As_8V_{14}O_{42}\}$ 簇的结构; (e) $\{As_8V_{12}O_{40}\}$ 簇的结构; (f) $\{\beta\text{-}As_8V_{14}O_{42}\}$ 簇的结构

由 18 个 VO_5 四方锥共边相连形成具有 D_{4h} 对称性的笼状结构。下面将分别介绍基于 pseudorhombicuboctahedron 型 $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ 簇经第一取代或进一步经第二取代获得的非金属/异金属钒氧簇(为了方便起见,本章中均用 $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ 表示)。

1.2 第一取代反应:砷取代的钒氧簇

1.2.1 砷取代的钒氧簇的结构类型

首例基于 $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ 簇经砷原子第一取代的化合物是德国 Müller 等于 1988 年报道的 $\text{K}_6[\text{As}_6\text{V}_{15}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}^{[5]}$, 该化合物为一个六砷取代的钒-氧簇[图 1.1(c)], 它可看成是 $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ 簇上的三个具有 C_3 对称的 $\text{V}=\text{O}$ 单元被三个 As_2O_5 单元取代而来。3 年后, 美国的 Jacobson 等又合成出首例基于 $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ 簇的八砷取代钒氧簇 $[\text{As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}(\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O})]^{4-}{}^{[6]}$ [图 1.1(d)], 其可看成是四个 As_2O_5 单元分别取代了 $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ 簇上的四个具有四次反轴对称的 VO_5 四方锥后形成的。基于这两个砷取代钒氧簇的结构类型, Jacobson 等提出了应该存在符合通式 $\{\text{As}_{2n}\text{V}_{18-n}\text{O}_{42}\}$ 的砷-钒氧族系。已报道的六砷和八砷取代的钒氧簇 $\{\text{As}_6\text{V}_{15}\text{O}_{42}\}$ 和 $\{\text{As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}\}$ 分别对应通式中 $n=3$ 和 $n=4$ 的结构。此后, 尽管国内外许多课题组致力于砷取代钒氧簇体系的合成研究, 并制备了大量新的砷-钒氧簇^[7-19], 但都没有符合通式 $\{\text{As}_{2n}\text{V}_{18-n}\text{O}_{42}\}$ 的新成员出现。直到 2005 年, 杨国昱等合成一个新的符合 $\{\text{As}_{2n}\text{V}_{18-n}\text{O}_{42}\}$ 通式的新成员 $[\text{H}_2\text{pip}]_4[\beta\text{-As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{HSO}_4^{[20]}$ [图 1.1(f)], 该成员的簇阴离子的拓扑骨架和先前 Jacobson 等报道的簇阴离子 $[\text{As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}(\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ 异构, 因而杨国昱等将 $[\text{H}_2\text{pip}]_4[\text{As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{HSO}_4$ 中的簇阴离子定义为 $\{\beta\text{-As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}\}$ 型, 而 Jacobson 等报道的为 $\{\alpha\text{-As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}\}$ 型。 β 型结构可看成是 $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ 簇的四个具有四次旋转轴对称的 VO_5 四方锥被四个 As_2O_5 单元取代后形成的。最近杨国昱等又成功合成了首例基于 $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ 簇的四砷取代的钒-氧簇 $\{[\text{Zn}(\text{dien})]_2\text{As}_4\text{V}_{16}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})\}^{[21]}$ [图 1.1(b)], 其结构可看成是 $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ 簇中两个处于对位的 VO_5 四方锥被两个 As_2O_5 单元取代后形成的。除了上述四种源于 $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ 簇的砷取代结构类型外, Müller 课题组于 1991 年还报道了一类独特的 $\{\text{V}_{18}\text{O}_{42}\}$ 簇的砷取代衍生物 $[\text{V}_{12}\text{As}_8\text{O}_{40}(\text{HCO}_2)]^{n-}{}^{[7]}$ [图 1.1(e)], 其结构可看成是 $\{\beta\text{-As}_8\text{V}_{14}\text{O}_{42}\}$ 型结构进一步失去一对处于四次轴的对角位置上两个 VO_5 四方锥后形成的。

从 1988 年 Müller 等报道的首例砷取代的钒-氧簇后到 21 世纪初, 几乎所有报道的砷取代的钒氧簇均为具有分立结构的无机簇合物^[5,6,7-9]。将过渡金属配合物引入到砷取代的钒氧簇的研究工作则是 21 世纪初开始的。结构中, 过渡金属配合物可扮演抗衡阳离子、修饰及桥联金属氧簇等角色, 进而构建拓展结构的无机-