

# 一种以 $\{W_{12}O_{42}\}$ 多酸为构筑单元形成的纯无机三维pcu网络

王 潮, 王 宇, 蒋战果

浙江师范大学, 浙江 金华

收稿日期: 2022年4月27日; 录用日期: 2022年5月12日; 发布日期: 2022年5月24日

## 摘 要

基于过渡金属连接的纯无机多酸框架结构具有稳定性高、协同性好等优点, 在催化等领域具有潜在的应用。本文以Paradodecatungstate-B阴离子 $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ 为构筑单元通过水热合成法在 $80^\circ C$ 下原位合成了一例新的三维纯无机多酸框架, 并通过单晶X射线衍射分析(SC-XRD)、粉末X射线衍射、傅立叶变换红外光谱(FTIR)表征了其结构。

## 关键词

多金属氧酸盐, 框架

## A Pure Inorganic Three-Dimensional pcu Network Formed by $\{W_{12}O_{42}\}$ POM as Building Unit

Chao Wang, Yu Wang, Zhanguo Jiang

Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Apr. 27<sup>th</sup>, 2022; accepted: May 12<sup>th</sup>, 2022; published: May 24<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

The pure inorganic POM framework structure based on transition metal connection has the advantages of high stability and good synergy, and has potential applications in catalysis and other fields. In this paper, a new three-dimensional pure inorganic POM framework was synthesized *in situ* at  $80^\circ C$  by hydrothermal method with Paradodecatungstate-B anion  $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$  as the

building block, and its structure was characterized by single crystal X-ray diffraction (SC-XRD), powder X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

## Keywords

Polyoxometalate, Framework

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

多金属氧酸盐化合物(Polyoxometalates, POMs)是一类具有多种结构和新颖物理化学性质的金属氧簇配合物,近年来在催化[1]、磁性[2]、刺激响应[3]、荧光[4]、气体吸附[5] [6]、医学[7]、材料科学等领域受到广泛关注。POM 是设计和组装多功能材料的合适构筑块,因为它们可能提供多个配位点。近年来,POM 化学中最有趣的分支之一是通过连接合适的配体将离散的聚阴离子构筑块连接成一维(1D) [8] [9]、二维(2D) [10] [11] [12]甚至三维(3D)的扩展框架。一般来说,POM 构建的多维框架是通过金属-有机配体的协调连接来实现的。相比之下,仅通过过渡金属离子将合适的金属氧化物构筑块结合在一起,而不加入额外的有机配体,基于 POM 的三维纯无机框架虽然能够赋予固体材料较高的热稳定性和结构通用性,但迄今为止很少有报道。这在很大程度上仍有待探索。

在各种类型的 POM 中,如经典的 Keggin 型、Wells-dawson 型、Anderson 型、Silverton 型、Lindquist 型阴离子等,Paradodecatungstate-B 阴离子 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ 由于其电荷密度高[13] [14],引起了我们的注意, $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ 具有 36 个外部氧原子和较高的电荷密度,使表面氧原子被激活,有利于形成高维共价网络。

2006 年,刘术侠课题组成功制备并表征了三种新的由过渡金属阳离子和聚氧钨酸盐组成的拓展结构  $\text{Na}_8\{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})\}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_6\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]\{\text{Co}-(\text{H}_2\text{O})_4\}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})\}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{H}_3\text{O}^+)_3\{[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\}_3(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})\}\cdot 24.5\text{H}_2\text{O}$  [14]。过渡金属的不同连接方式导致形成不同的框架结构。利用水热法合成,该合成方法为合成钨酸盐簇提供了有效途径。化合物 1-3 的成功合成表明,在常规合成条件下,仲钨酸盐簇容易通过金属位点连接成高维结构,并且 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ 分子簇是设计具有所需特性的新型复杂体系的良好构筑块。化合物 3 具有良好的氧化还原活性和吸附性能,对于扩大基于 POM 的材料在催化或客体夹杂中的应用是非常有利的。这些化合物的不同结构的形成取决于过渡金属阳离子的连接方式。

2008 年吴立新课题组在水溶液中制备了三种以 Paradodecatungstate-B 阴离子为基础的过渡金属配合物。合成了三种聚氧钨酸盐  $\text{Na}_8[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_8[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_{7.4}[\text{Cd}_{1.3}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  [15]。单晶 X 射线衍射分析表明,配合物 1 和配合物 2 均为一维结构,相邻的两个 Paradodecatungstate-B 团簇 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ ,由 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 或 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 单元连接,而配合物 3 为二维网络结构。同时研究了配合物 1 和配合物 3 在 pH 为 4.8 的缓冲溶液中的电化学行为。电催化结果表明,配合物 1 和配合物 3 对亚硝酸盐的还原具有电催化活性。配合物 1 也表现出还原硝酸盐的电催化活性。表面光电电压谱(SPS)和电场诱导的 SPS (EFISPS)测量结果表明,配合物 1 的表面光电电压行为复杂,配合物 3 具有 n 型半导体性质。

基于以上考虑,本文通过水热合成法在 80℃ 下合成了一例新的化合物,并通过单晶 X 射线衍射分析

(SC-XRD)、粉末 X 射线衍射、傅立叶变换红外光谱(FTIR)测试表征手段对化合物进行了分析。

## 2. 实验部分

### 2.1. 仪器和试剂

**Table 1.** Experimental instruments

**表 1.** 实验仪器

仪器	型号	生产厂家
单晶 X 射线衍射仪	Bruker D8 VENTURE	
粉末 X-射线衍射仪	D8 Advance	
热分析仪	STA449 F5	
红外光谱仪	NEXUS 670	

样品的测试方法和仪器的测试条件详见第 2 部分关于测试方法的介绍。

**Table 2.** Experimental reagents

**表 2.** 实验试剂

试剂	规格	生产厂家
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	AR	国药集团化学试剂有限公司
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	AR	国药集团化学试剂有限公司
浓硝酸	AR	国药集团化学试剂有限公司
超纯水( $\text{H}_2\text{O}$ )	AR	Elix 超纯水机

购买的所有化学试剂无需进一步纯化, 均可直接使用。

### 2.2. 测试方法

#### 2.2.1. 单晶 X 射线衍射(SC-XRD)

单晶 X 射线衍射数据是在 150 K 下, 使用配备 PHOTON 100 CMOS 二维探测器的 Bruker D8 VENTURE 衍射仪(如表 1 所示), 采用  $\text{MoK}\alpha$  射线( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), 以  $\omega$  扫描方式扫描获得的。衍射实验所需电流为 40 mA, 电压为 50 kV, 根据单晶的大小、类别和衍射强度等有关数据设定实验时间和衍射角范围, 进行衍射数据的收集。

#### 2.2.2. 粉末 X 射线衍射(PXRD)

使用 D8 Advance 型 X-射线粉末衍射仪(如表 2 所示)对化合物进行测试, 以获得样品的粉末 X 射线衍射数据。在室温下设置扫速为 0.1 S ( $U = 40 \text{ kV}$ ,  $I = 40 \text{ mA}$ ),  $2\theta$  为  $2^\circ \sim 60^\circ$ , 用来确定样品的纯度以及预估样品的空间构型。

#### 2.2.3. 热重分析(TGA)

使用 STA449 F5 热分析仪(如表 2 所示)对化合物进行测试, 以获得样品的热重数据。测试条件为在氮气气氛下, 以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率从  $25^\circ\text{C}$  加热至  $800^\circ\text{C}$ 。

#### 2.2.4. 傅立叶变换红外光谱(FTIR)

使用 NEXUS 670 傅立叶变换红外光谱仪(如表 2 所示)对化合物中的有机配体或有机官能团进行测试, 通过 ATR 附件法进行测试分析。

### 2.3. 化合物的合成方法

将  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5.02 g, 15.2 mmol) 和  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.63 g, 4 mmol) (如表 2 所示) 溶于水(分别为 15 mL 和 10 mL)中, 将溶液都加热到  $80^\circ\text{C}$ , 然后将  $80^\circ\text{C}$  的醋酸钴水溶液缓慢加入到  $80^\circ\text{C}$  的钨酸钠水溶液中, 通过加入浓硝酸(如表 1 所示)将上述溶液的 pH 调节至 3.42, 整个反应过程的温度都为  $80^\circ\text{C}$ 。将上述溶液在  $80^\circ\text{C}$  下搅拌 5 分钟, 然后冷却过滤结晶, 在室温下两天后得到目标晶体。

### 2.4. 化合物的结构分析

单晶结构解析表明化合物  $\{\text{Na}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})(\text{H}_2\text{O})_{17}\}$  是由 paradodecatungstate-B  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  构筑的三维框架结构(如图 1~3 所示)。化合物的晶体学数据表和键长计算表分别如表 3 和表 4 所示。paradodecatungstate-B 构筑块由四个三聚体单元围绕形成的中央腔结构, 具体来说是由四个角共享的钨三聚体组成: 两个  $\text{W}_3\text{O}_{13}$  和两个  $\text{W}_3\text{O}_{14}$ ; 三角形  $\text{W}_3\text{O}_{14}$  三聚体(图 1 中的 A 型)由共享边的  $\text{WO}_6$  八面体组成, 每个 W 原子有一个末端氧, 而  $\text{W}_3\text{O}_{13}$  三聚体(图 1 中的 B 型)是由三个边共享  $\text{WO}_6$  组成的, 每个 W 原子有两个末端氧。

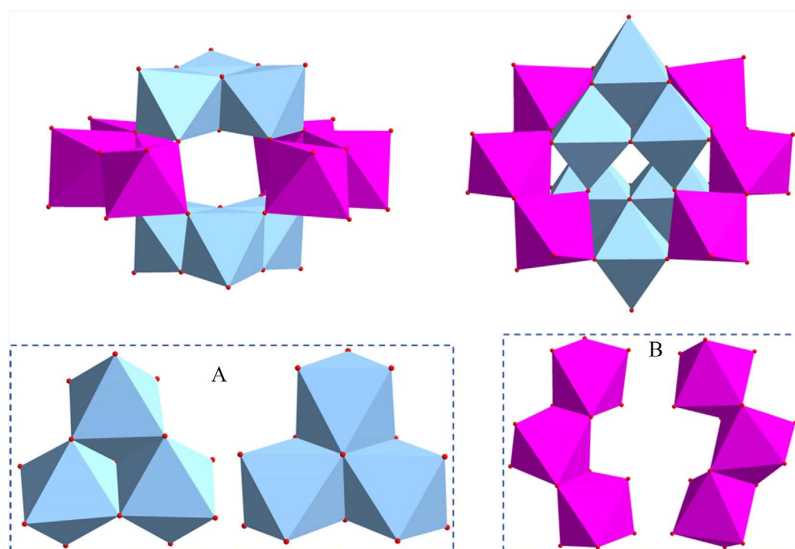
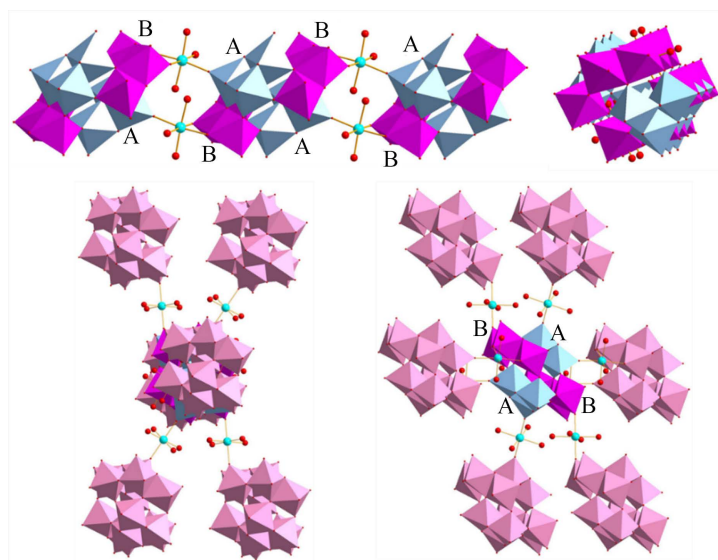


Figure 1. Two trimers of  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  building block  
图 1.  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  构筑块的两三聚体

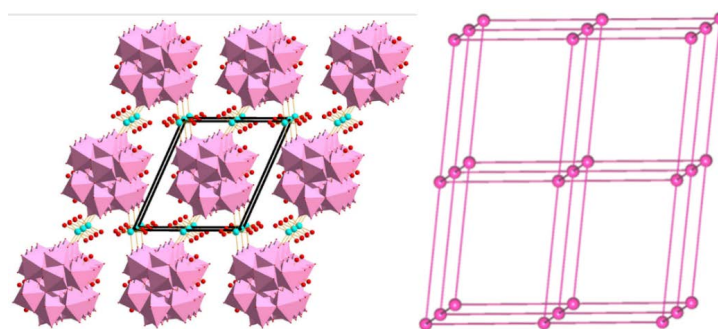
如图 2 所示, 每个  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  构筑块通过四个  $\text{Co}^{2+}$  过渡金属离子与相邻的  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  构筑块连接成一维链, 每种  $\text{Co}^{2+}$  过渡金属离子连接相邻构筑块的 A 型三聚体(单齿模式)和 B 型三聚体(双齿模式), 形成 BABA...、ABAB... 双股链结构。同时, 在垂直于一维链的方向的平面上, 每个  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  构筑块通过四个  $\text{Co}^{2+}$  过渡金属离子连接四个相邻的  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  构筑块, 四个  $\text{Co}^{2+}$  过渡金属离子分别从单个构筑块的四个三聚体(两个 A 型两个 B 型)延伸出去。最终相邻的一维链彼此相连形成三维框架结构, 将  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  构筑块看成一个节点, 整个三维框架可以简化为一个六连接的 pcu 拓扑结构(如图 3 所示)。

### 2.5. 化合物的粉末 X 射线衍射分析

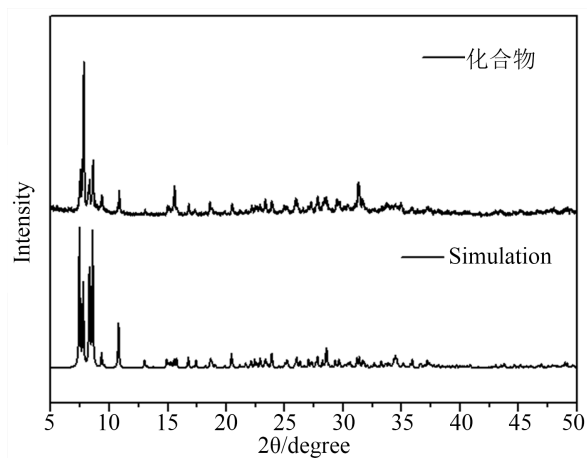
将化合物的粉末 X 射线衍射(PXRD)图谱与从单晶 X 射线衍射分析获得的模拟图谱进行比较。从图 4 中可以看出, 它们的峰位置彼此非常吻合, 表明产物的纯度比较高。实验测得的图谱和模拟的图谱的衍射强度不同可能是由于采集 PXRD 实验数据时粉末样品择优取向所致。



**Figure 2.** One-dimensional chain structure formed by  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  building blocks in the compound  $\{\text{Na}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})(\text{H}_2\text{O})_{17}\}$  and the connection mode of building blocks  
**图 2.** 化合物  $\{\text{Na}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})(\text{H}_2\text{O})_{17}\}$  中  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  构筑块形成的一维链结构及构筑块连接模式



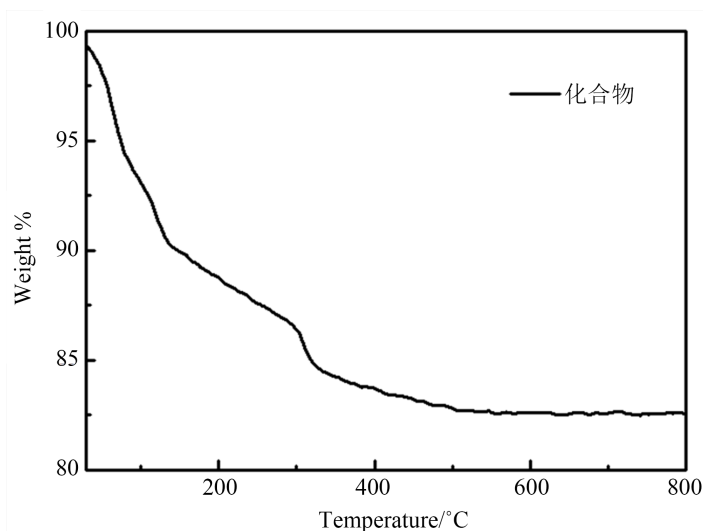
**Figure 3.** Three-dimensional framework structure of the compound  $\{\text{Na}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})(\text{H}_2\text{O})_{17}\}$  and six-connected pcu topology  
**图 3.**  $\{\text{Na}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})(\text{H}_2\text{O})_{17}\}$  的三维框架结构及六连接的 pcu 拓扑结构



**Figure 4.** Powder X-ray diffraction pattern of compound  $\{\text{Na}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})(\text{H}_2\text{O})_{17}\}$   
**图 4.** 化合物  $\{\text{Na}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})(\text{H}_2\text{O})_{17}\}$  的粉末 X 射线衍射图谱

## 2.6. 化合物的热重分析

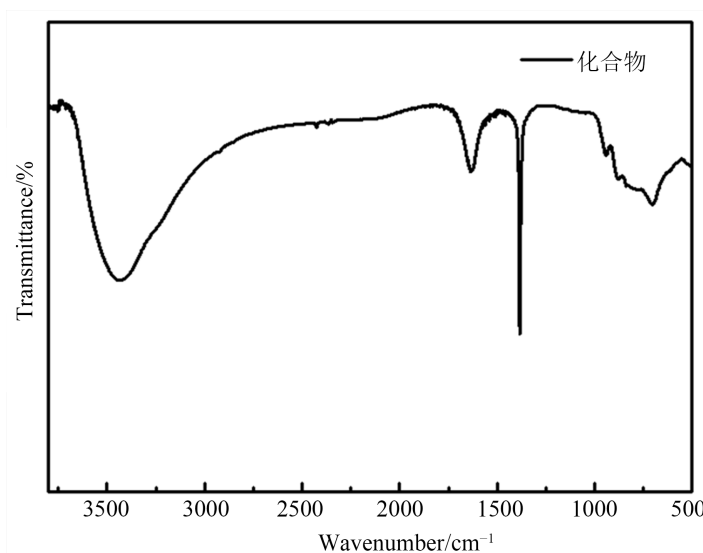
在化合物的热重曲线中, 有三个明显的失重阶段, 如图 5 所示。在  $0^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$  的温度范围内, 首次失重 9.35% 对应于化合物结构中游离的水分子, 在  $150^{\circ}\text{C}\sim 298^{\circ}\text{C}$  的温度范围内对应于通道中晶格水分子的失去(4.35%)。在  $298^{\circ}\text{C}\sim 520^{\circ}\text{C}$  的温度范围内, 第三次失重 3.07% 是由于失去了配位的水分子。



**Figure 5.** Thermogravimetric curve of compound  $\{\text{Na}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})(\text{H}_2\text{O})_{17}\}$   
**图 5.** 化合物  $\{\text{Na}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})(\text{H}_2\text{O})_{17}\}$  的热重曲线

## 2.7. 化合物的红外光谱分析

在化合物的红外光谱中, 在  $962\text{ cm}^{-1}$  附近出现的峰归属于  $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_t)$ ,  $840\text{ cm}^{-1}$ 、 $698\text{ cm}^{-1}$  附近的峰归属于  $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_b)$  和  $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_c)$  键的伸缩振动。 $3440\text{ cm}^{-1}$  附近出现的峰对应于水分子中 -OH 的伸缩振动峰(如图 6 所示)。



**Figure 6.** Infrared spectrum of compound  $\{\text{Na}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})(\text{H}_2\text{O})_{17}\}$   
**图 6.** 化合物  $\{\text{Na}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})(\text{H}_2\text{O})_{17}\}$  的红外光谱

**Table 3.** The crystallographic data sheet of the compound  
**表 3.** 化合物的晶体学数据表

Empirical formula	Co <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>60</sub> W <sub>12</sub>
Formula weight	3447.90
Temperature/K	150.0
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	12.100 (4)
<i>b</i> /Å	12.147 (2)
<i>c</i> /Å	13.094 (4)
$\alpha$ /°	111.753 (7)
$\beta$ /°	95.213 (9)
$\gamma$ /°	105.490 (12)
Volume/Å <sup>3</sup>	1683.4 (8)
<i>Z</i>	1
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	3.401
$\mu/\text{mm}^{-1}$	21.470
<i>F</i> (000)	1498.0
$2\theta$ range for data collection/°	4.96 to 55.12
Index ranges	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 13, -16 \leq l \leq 17$
Reflections collected	16946
Independent reflections	7639 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0452, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0671]
Data/restraints/parameters	7639/0/211
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.088
Final <i>R</i> indexes [ <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0838, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2105
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1010, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2213
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	8.83/-3.33

$${}^a R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|, {}^b wR = (\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2])^{1/2}.$$

**Table 4.** Table of bond length  
**表 4.** 化合物的键长计算表

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
W001	O1 <sup>1</sup>	2.219 (19)	W006	O22	1.75 (2)
W001	O6 <sup>1</sup>	2.15 (2)	Co4	O17 <sup>2</sup>	2.052 (18)
W001	O9 <sup>1</sup>	1.897 (17)	Co4	O17	2.052 (18)
W001	O19	1.915 (18)	Co4	O28	2.10 (4)
W001	O20	1.79 (2)	Co4	O28 <sup>2</sup>	2.10 (4)
W001	O21	1.69 (2)	Co4	O29 <sup>2</sup>	2.04 (4)
W002	O1 <sup>1</sup>	2.223 (17)	Co2	O22 <sup>3</sup>	2.03 (2)
W002	O4 <sup>1</sup>	2.052 (19)	Co2	O22	2.03 (2)
W002	O16	1.900 (17)	Co2	O23 <sup>3</sup>	2.10 (3)

## Continued

W002	O17	1.744 (18)	Co2	O23	2.10 (3)
W002	O18	1.805 (18)	Co2	O24 <sup>3</sup>	2.13 (3)
W002	O19	1.942 (18)	Co2	O24	2.13 (3)
W003	O1	2.251 (17)	Co3	O13 <sup>4</sup>	2.128 (19)
W003	O3	1.961 (17)	Co3	O20	2.095 (19)
W003	O4	1.887 (18)	Co3	O25	2.10 (2)
W003	O5	1.71 (2)	Co3	O26	2.13 (2)
W003	O6	1.853 (18)	Co3	O27	2.04 (3)
W003	O7	1.966 (17)	O1	W0 <sup>1</sup>	2.33 (2)
W004	O7	1.883 (18)	O6	W0 <sup>1</sup>	2.02 (2)
W004	O8	1.778 (18)	O9	W0 <sup>1</sup>	1.861 (17)
W004	O9	2.221 (17)	O19	W0	1.973 (19)
W004	O10	1.74 (2)	O20	W0	1.65 (2)
W004	O12	1.960 (17)	O21	W0	1.86 (2)
W004	O18	2.148 (18)	W005	O16	2.213 (16)
W005	O9	2.272 (17)	W006	O3	1.851 (17)
W005	O12	1.897 (17)	W006	O11	1.73 (2)
W005	O13	1.760 (18)	W006	O14 <sup>1</sup>	1.956 (17)
W005	O14	1.870 (17)	W006	O16 <sup>1</sup>	2.277 (17)
W005	O15	1.746 (19)	W006	O21	2.215 (19)

<sup>1</sup>1 - X, 1 - Y, 1 - Z; <sup>2</sup>1 - X, 1 - Y, -Z; <sup>3</sup>1 - X, 2 - Y, 2 - Z; <sup>4</sup>-1 + X, +Y, +Z; <sup>5</sup>1 - X, 2 - Y, 1 - Z.

### 3. 结论

在 80℃ 的水热条件下原位合成了一例新的三维纯无机多酸框架 {Na<sub>2</sub>[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>}，单晶 X 射线衍射分析表明其为 Paradodecatungstate-B 阴离子 [H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>]<sup>10-</sup> 构筑单元通过多种模式的 Co<sup>2+</sup> 过渡金属离子连接相邻的构筑单元形成的三维网络，进一步分析表明整个结构为六连接的 pcu 拓扑网络。

### 参考文献

- [1] Zeng, H.M., Jiang, Z.G., Zhang, H., *et al.* (2021) An Extraordinary OER Electrocatalyst Based on the Co-Mo Synergistic 2D Pure Inorganic Porous Framework. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2021**, 2606-2610. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100279>
- [2] Zhan, C., Busche, C., Long, D.L., *et al.* (2017) Encapsulation of a {Cu<sub>16</sub>} Cluster Containing Four [Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub>] Cubanes within an Isopolyoxometalate {W<sub>44</sub>} Cluster. *Chemical Communications*, **53**, 7076-7079. <https://doi.org/10.1039/C7CC03544F>
- [3] Zeng, H.M., Wang, C., Wu, W.H., *et al.* (2021) Solvent-Driven Crystal-Crystal Transformation and Morphology Change in a 2D Layered Inorganic POM-Based Framework. *Nanoscale Advances*, **3**, 4680-4684. <https://doi.org/10.1039/D1NA00416F>
- [4] Zeng, H.M., Wu, W.H., Wang, C., *et al.* (2022) Controlled Assembly and Reversible Transformation of Tuneable Luminescent Mo<sub>8</sub>-R6G Hybrids. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **9**, 78-82. <https://doi.org/10.1039/D1QI01014J>
- [5] Deng, L., Dong, X. and Zhou, Z.H. (2021) Intrinsic Molybdenum-Based POMOFs with Impressive Gas Adsorptions and Photochromism. *Chemistry*, **27**, 9643-9653. <https://doi.org/10.1002/chem.202100745>
- [6] Zhang, Z., Sadakane, M., Noro, S.I., *et al.* (2015) Selective Carbon Dioxide Adsorption of ε-Keggin-Type Zincomolybdate-Based Purely Inorganic 3D Frameworks. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 746-755.



- <https://doi.org/10.1039/C4TA05496B>
- [7] Zeng, H.M., Jin, B.X., Wu, W.H., *et al.* (2022) Controllable Assembly of Mo<sup>VI</sup><sub>36</sub>-Based Polyoxometalate Porous Frameworks with Silver Ions and Lung Cancer Cell-Specific Cytotoxicity. *Chemistry of Materials*, **34**, 2989-2997. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03837>
- [8] Zhu, Z.K., Lin, Y.Y., Yu, H., *et al.* (2019) Inorganic–Organic Hybrid Polyoxoniobates: Polyoxoniobate Metal Complex Cage and Cage Framework. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 16864-16868. <https://doi.org/10.1002/anie.201910477>
- [9] Zhang, X., Yan, Y., Wu, L., *et al.* (2016) A Pure Inorganic 1D Chain Based on {Mo<sub>8</sub>O<sub>28</sub>} Clusters and Mn(II) Ions:[Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>28</sub>]<sub>n</sub><sup>6n-</sup>. *Solid State Sciences*, **51**, 18-23. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.11.005>
- [10] Li, X.X., Shen, F.C., Liu, J., *et al.* (2017) A Highly Stable Polyoxometalate-Based Metal–Organic Framework with an ABW Zeolite-Like Structure. *Chemical Communications*, **53**, 10054-10057. <https://doi.org/10.1039/C7CC05552H>
- [11] Gao, Q., Li, F., Sun, M., *et al.* (2014) Multidimensional All-Inorganic Frameworks Based on New Molybdovanadate Cluster of [VMo<sub>7</sub>O<sub>28</sub>]<sup>9-</sup> with Cu(II) Linker Showing Semiconducting Behavior. *CrystEngComm*, **16**, 7681-7688. <https://doi.org/10.1039/C4CE00831F>
- [12] Chen, X., Wang, Z., Zhang, R., *et al.* (2017) A Novel Polyoxometalate-Based Hybrid Containing a 2D [CoMo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sub>∞</sub> Structure as the Anode for Lithium-Ion Batteries. *Chemical Communications*, **53**, 10560-10563. <https://doi.org/10.1039/C7CC05741E>
- [13] Ritchie, C., Streb, C., Thiel, J., *et al.* (2008) Reversible Redox Reactions in an Extended Polyoxometalate Framework Solid. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 6881-6884. <https://doi.org/10.1002/anie.200802594>
- [14] Sun, C.Y., Liu, S.X., Xie, L.H., *et al.* (2006) Synthesis and Characterization of One- to Three-Dimensional Compounds Composed of Paradodecatungstate-B Cluster and Transition Metals as Linkers. *Journal of Solid State Chemistry*, **179**, 2093-2100. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.03.048>
- [15] Li, B., Bi, L., Li, W., *et al.* (2008) Synthesis, Crystal Structure, and Property of One- and Two-Dimensional Complexes Based on Paradodecatungstate-B Cluster. *Journal of Solid State Chemistry*, **181**, 3337-3343. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.09.009>