

四电子还原态 α -Keggin 型磷钼酸基有机/无机杂化超分子化合物的合成、晶体结构及性质

张立娟², 李豫豪², 周云山^{1,2}, 韩瑞雪², 张丽辉²

(1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 2. 理学院, 北京 100029)

摘要 在铜离子诱导效应下, 采用水热方法, 以 α -Keggin 型磷钼酸和 1,6-己二胺为原料首次成功合成了四电子还原态 α -Keggin 型磷钼酸基有机/无机杂化超分子化合物, 并利用 X 射线单晶结构解析、元素分析、IR、UV-Vis、TG/DTA、XPS、磁化率测量以及 CV 等方法对标题化合物进行了详尽的结构和光谱研究.

关键词 杂多蓝; 超分子; 四电子还原

中图分类号 O614; O743.53

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)08-1510-05

杂多蓝是一类混合价态的化合物, 它是由杂多化合物在不同数目电子的介入下被还原而得到的, 其中 Keggin 型结构的磷钼杂多蓝是研究得最深入、应用最广泛的杂多蓝之一^[1-3]. 通常, 杂多蓝在结构上仍然保留母体杂多酸的结构, 但与母体杂多酸相比它具有高的热稳定性及稳定存在的宽 pH 范围^[4,5], 并且杂多蓝在催化、非线性光学材料、抗肿瘤及抗病毒等方面表现出比其母体更加优异的性质^[6,7]. 零维的 Keggin 型磷钼酸杂多蓝阴离子具有单电子、两电子及三电子还原态^[8,9], 而对于四电子还原态的 Keggin 型磷钼酸, 文献中只有关于 β 型四电子还原态的磷钼酸杂多蓝阴离子及其有机/无机杂化衍生物^[1,3,10,11] 以及四电子还原态的 α -Keggin 型磷钼酸根与金属原子配位形成的具有扩展结构的报道^[12-14], 而关于零维的四电子还原态的 α -Keggin 型磷钼酸杂多蓝阴离子的研究到目前尚未见报道.

本文在铜离子诱导效应下, 用水热法合成得到了首例具有四电子还原态的 α -Keggin 型磷钼酸阴离子, 并通过多种方法对标题化合物进行了详尽的结构和光谱分析.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯, 使用前未进一步纯化.

Elementar Vario EL 型元素分析仪; Rigaku RAXIS-RAPID 型 X 射线衍射仪; Bruker Nicolet-210-FT 型红外光谱仪 (KBr 压片); Perkin-Elmer X 射线光电子能谱仪; 岛津 UV-2550 型紫外-可见分光光度计, 德国耐施 Netzsch STA449 型差热-热重分析仪; JDM-13 型振动样品磁强计; CHI 660B 电化学工作站.

1.2 [HMDH₂]₃[HPMo₁₂O₄₀](1) 的合成

称取 α -Keggin 型 H₃PMo₁₂O₄₀ · xH₂O (0.239 g), CuSO₄ · 5H₂O (0.237 g) 置于 23 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢釜中, 加入 8.0 mL 去离子水搅拌至溶解, 然后加入 0.050 g 1,6-己二胺 (简记为 HMD) 与 2.4 mL 水的混合溶液并继续搅拌均匀, 在 160 °C 及自生压力下反应 3 d, 在空气中自行降至室温后得到深蓝色晶体 0.120 g. 元素分析实测值 (% , 计算值): C 9.8(9.81), H 2.6(2.52), N 3.8(3.82).

1.3 晶体结构测定与解析

在 293(2) K 下, 挑选单晶并在 Rigaku RAXIS-RAPID X 射线衍射仪上用 Mo K α 射线 ($\lambda = 0.071073$ nm) 为辐射源, 以 $\omega/2\theta$ 方式收集衍射数据并进行 LP 因子校正. 晶体结构解析采用 SHELXL-97 程序, 全部非氢原子坐标通过直接法解出. 化合物 **1** 的晶体为单斜晶系, C2 空间群, $a = 1.0396(7)$ nm, $b =$

收稿日期: 2008-03-07.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20541001 和 20771012) 资助.

联系人简介: 周云山, 男, 博士, 副教授, 主要从事多金属氧酸盐化学研究. E-mail: zhouys@mail.buct.edu.cn

2.0033(2) nm, $c = 1.3120(1)$ nm, $\alpha = 90.000^\circ$, $\beta = 108.330^\circ$, $\gamma = 90.000^\circ$, $Z = 2$, $D_c = 2.705$ g/cm³, $V = 2.5939(9)$ nm³, $M_r = 4355.86$, $\mu = 2.94$ mm⁻¹, $F(000) = 2088.0$, $R = 0.0426$, $wR_2 = 0.1095$. 化合物 **1** 的键长和键角列于表 1, 有机组分与无机组分之间的最短接触距离列于表 2.

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for compound **1***

Mo1—O1	0.1697(4)	Mo3—O3	0.1711(2)	Mo4—O11	0.1634(3)	Mo6—O15	0.1761(3)
Mo1—O5	0.1821(3)	Mo3—O6	0.1769(3)	Mo4—O20	0.1446(3)	Mo6—O18	0.1903(3)
Mo1—O8	0.1932(3)	Mo3—O7	0.1995(4)	Mo4—O21#1	0.1455(9)	Mo6—O22	0.2437(6)
Mo1—O20	0.2445(4)	Mo3—O15	0.2042(3)	Mo5—O12	0.1691(5)	Mo7—O10	0.1821(5)
Mo2—O2	0.1762(3)	Mo3—O16	0.1817(3)	Mo5—O14	0.1932(4)	Mo7—O16	0.2027(3)
Mo2—O4	0.2010(4)	Mo3—O21#1	0.2460(4)	Mo5—O17	0.1880(3)	Mo7—O17	0.1939(4)
Mo2—O5	0.2001(3)	Mo4—O7	0.1761(4)	Mo5—O22	0.2467(6)	Mo7—O18#1	0.1818(3)
Mo2—O6	0.2021(3)	Mo4—O8	0.1896(4)	Mo6—O4	0.1771(4)	Mo7—O19	0.1707(3)
Mo2—O9	0.1964(3)	Mo4—O9#1	0.1906(3)	Mo6—O13	0.1593(3)	Mo7—O22#1	0.1520(5)
Mo2—O20#1	0.2495(4)	Mo4—O10	0.1956(5)	Mo6—O14	0.1850(4)	P1—O20	0.1533(5)
O1—Mo1—O5	98.0(1)	O12—Mo5—O17	102.3(1)	O21—P1—O20	109.1(2)	Mo6—O14—Mo5	140.9(2)
O2—Mo2—O9	99.7(1)	O13—Mo6—O15	101.8(1)	Mo6—O4—Mo2	139.5(2)	Mo5—O17—Mo7	136.1(2)
O3—Mo3—O6	101.8(1)	O19—Mo7—O10	100.1(2)	Mo4—O7—Mo3	141.6(2)	Mo6—O22—Mo5	92.2(2)
O11—Mo4—O7	104.5(2)	O23—P1—O21	71.3(2)	Mo7—O10—Mo4	138.8(3)	P1—O20—Mo1	122.5(2)

* Symmetry transformation used to generate equivalent atoms; #1: $-x+1, y, -z$.

Table 2 Shortest distance (nm) between organic and inorganic components in compound **1**

N1...O14	0.3048	N1...O17	0.2850	N2...O2	0.3002	N2...O12	0.2813
N1...O15	0.2916	N1...O1	0.3003	N2...O6	0.3085	N3...O10	0.3066
N1...O16	0.2952	N2...O2	0.3002	N2...O7	0.3090	N3...O18	0.3104

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

红外光谱分析结果表明, 在化合物 **1** 中, 杂多阴离子具有 Keggin 结构的基本特征峰. 在 1100 cm⁻¹ 处有 4 条谱带, 分别为 1079(s), 950(vs), 860(s) 和 796(vs) cm⁻¹, 与 α -H₃PMo₁₂O₄₀ · xH₂O 的红外光谱相比较^[1]发现, 化合物 **1** 的 Mo=O_d 键振动峰从 975 cm⁻¹ 红移至 950 cm⁻¹; Mo—O_b 键振动峰从 870 cm⁻¹ 蓝移至 878 cm⁻¹; Mo—O_c 键振动峰从 810 cm⁻¹ 红移至 796 cm⁻¹; P—O_a 键振动峰从 1067 cm⁻¹ 蓝移至 1079 cm⁻¹. 表明化合物 **1** 与 α -H₃PMo₁₂O₄₀ · xH₂O 相比, [PMo₁₂O₄₀]⁷⁻ 的 Mo—O_c 键和 Mo=O_d 键的键级减弱, 而 P—O_a 键和 Mo—O_b 键增强, 这些变化显然与杂多阴离子 [PMo₁₂O₄₀]⁷⁻ 中具有 4 个 *d* 电子以及与 α -PMo₁₂O₄₀³⁻ 阴离子不同的电子结构有关^[15]. 化合物 **1** 的红外光谱同时在 1049, 1602, 1497, 3144 和 2942 cm⁻¹ 处出现了有机组分 HMD 的特征峰^[16].

2.2 晶体结构描述

单晶 X 射线晶体结构解析结果表明, 化合物 **1** 晶体属于单斜晶系, C2 空间群, 晶体结构非对称单元中含有 6 个 Mo, 0.5 个 P, 21 个 O, 9 个 C 和 3 个 N 原子. 化合物 **1** 的分子由 α -Keggin 型磷钼酸根阴离子^[17] 和 3 个质子化的 1,6-己二胺阳离子组成(图 1). [PMo₁₂O₄₀]³⁻ 阴离子由 1 个 PO₄ 四面体周围连接 12 个 MoO₆ 八面体组成. 12 个 MoO₆ 八面体分成 4 组, 每组由 3 个 MoO₆ 八面体共边的 O_b 相连组成 1 个 Mo₃O₁₃ 三金属簇, 4 组这样的 Mo₃O₁₃ 三金属簇再通过顶点氧 O_a 相连. 每组三金属簇中的 O_a 与 P 原子配位. 其中 PO₄ 四面体的 4 个配原子 O_a 位于一个立方体的 8 个顶点位置, 呈无序状态, 占有率均为 50%.

P—O_a 键长范围为 0.1497(38) ~ 0.1533(5)

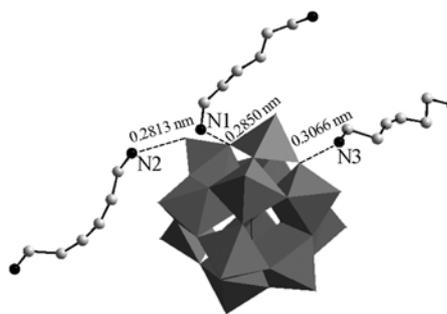


Fig. 1 Molecule of compound **1** showing hydrogen bonds

nm, 平均键长为 0.1511 nm, 与 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ [17] 相比短 0.0029 nm; $\angle\text{OPO}$ 为 $107.9(2)^\circ \sim 114.2(2)^\circ$, 平均键角为 109.5° , 与正四面体的 $109^\circ 28'$ 相差不大. 表明杂多阴离子被还原后 P—O 键有所变化, 但其中心四面体基本未发生畸变. 在钼氧八面体中, Mo—O_a 的键长为 0.2390 ~ 0.2605 nm, 平均键长为 0.2478 nm, 与 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 相比长 0.0050 nm; Mo—O_b 和 Mo—O_c 的键长分别为 0.1761 ~ 0.2042, 0.1761 ~ 0.2042 nm, 平均键长为 0.1907 nm, 与 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 的接近. Mo=O_d 键的键长为 0.1593 和 0.1762 nm, 平均键长为 0.1685 nm, 与 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 相比长 0.0022 nm. 这些事实说明, 在化合物 **1** 中, 由于高的还原程度以及与质子化了的己二胺阳离子间的相互作用, 导致组成杂多阴离子的 MoO₆ 八面体发生了轻微的畸变.

在化合物 **1** 的晶体结构中, 每个晶胞含有 1 个 $[\text{P}^{\text{V}}\text{Mo}_4^{\text{V}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{O}_{40}]^{7-}$ 杂多阴离子和 3 个 HMD 分子. 由于 1 个 $[\text{P}^{\text{V}}\text{Mo}_4^{\text{V}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{O}_{40}]^{7-}$ 带 7 个负电荷(参见后面的光谱数据讨论), 考虑到电子平衡, 单位晶胞中应有 7 个质子(因为 H 的电子云密度非常低, 通过 X 射线单晶衍射不能确定其位置, 但根据水热反应前后的 pH 值均在 3.5, 确定 3 个 HMD 分子全部被质子化), 其中有 6 个质子与 3 个 HMD 分子作用形成 HMDH_2^+ 阳离子, 另外 1 个质子与 $[\text{P}^{\text{V}}\text{Mo}_4^{\text{V}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{O}_{40}]^{7-}$ 杂多阴离子的 1 个 O 原子连接. 仔细对比发现, $[\text{P}^{\text{V}}\text{Mo}_4^{\text{V}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{O}_{40}]^{7-}$ 离子中的 Mo₃—O₁₅ 键长(0.2042 nm)比整个离子的平均 Mo—O_c 键长 0.1907 nm 明显长得多, 而且 Mo₃—O₁₅—Mo₆ 中的键角 136.86° 也比相应的平均键角 138.33° 要小, 参照文献 [15] 的方法可以认为, 此桥氧即 Mo₃—O₁₅—Mo₆ 中的氧 O₁₅ 被质子化了.

在化合物 **1** 中, 3 个 HMDH_2^+ 阳离子分别以 N1, N3 和 N2 与 $[\text{P}^{\text{V}}\text{Mo}_4^{\text{V}}\text{Mo}_8^{\text{VI}}\text{O}_{40}]^{7-}$ 杂多阴离子的桥氧 O17, O10 和端基氧 O12 通过氢键连接(表 2 和图 1). 无机组分 Keggin 阴离子在有机 HMDH_2^+ 阳离子作用下, 在 *ab* 轴所在平面的方向上堆积而成二维平面结构(图 2), 有机抗衡离子反过来填充在彼此平行的阴离子层状结构之间. 有趣的是, 这些有机 HMDH_2^+ 阳离子可以分为两类: 一类是含有 N1 和 N2 的 HMDH_2^+ 阳离子, 它们相互平行排列; 另一类是含有 N3 的 HMDH_2^+ 阳离子, 它们也相互平行, 但这两类之间彼此近乎垂直. 有机组分与无机阴离子之间通过氢键和静电引力作用形成了一个非常有趣的三维结构.

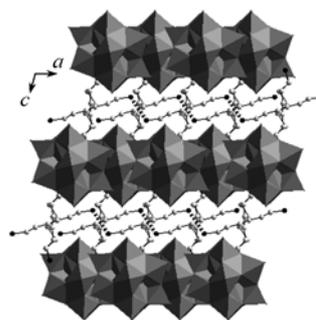


Fig. 2 Complex 3-D structure of the supramolecular compound **1** formed *via* hydrogen bonds
Polyhedra represent keggins anions.

2.3 铜离子诱导效应

尽管在初始反应物中存在 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 但铜离子却未能整合到产物的阴离子骨架中, 也未能与有机分子形成配合物, 而直接生成了化合物 **1**, 说明在本文的反应条件下 Keggin 型阴离子非常稳定. 把 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 换成 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 也能得到化合物 **1**, 而换作 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 得到的是黄色粉末, 如果不用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或者 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 也不能得到化合物 **1**, 这说明铜离子的存在是必不可少的, 它诱导了 HMD 分子的氧化, 并使磷钼酸还原得到了四电子还原态的化合物 **1**, 其反应机理目前尚不清楚.

2.4 TG-DTG-DTA 分析

从化合物 **1** 的 TG 曲线(图 3)可看出, 化合物失重分两大步进行: (1) 从 25 ~ 203.0 $^\circ\text{C}$, 失重 2.40%, 相当于失去半个 HMD 分子, 相应的 DTA 曲线在 134.4 $^\circ\text{C}$ 出现一个吸热峰, 判断是氢键作用力较弱的含 N3 原子的 HMD 分子发生了分解; (2) 失重发生在 203.0 ~ 576.3 $^\circ\text{C}$, 化合物 **1** 失去 2.5 个 HMD 分子, 相应的 DTA 曲线在 448.5, 508.3 和 576.3 $^\circ\text{C}$ 出现 3 个较强的放热峰, 表明失去 HMD 分子的同时发生了强烈的氧化反应, 并且杂多阴离子骨架也发生了分解. 第一步和第二步的总失重为 16.94%, 与理论计算值 16.29% 基本吻合. 从化合物 **1** 杂多阴离子骨架的分解温度来看, 与 $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 的热稳定性以及磷钼酸有机杂化物中杂多阴离子的热稳定性相比 [18,19], 化合物 **1** 杂多阴离子的热稳定性明显升高, 说明还原后的杂多阴离子的热稳定性提高了.

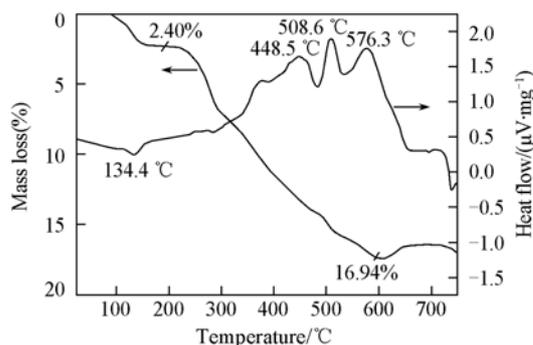


Fig. 3 TG, DTG and DTA curves of compound 1

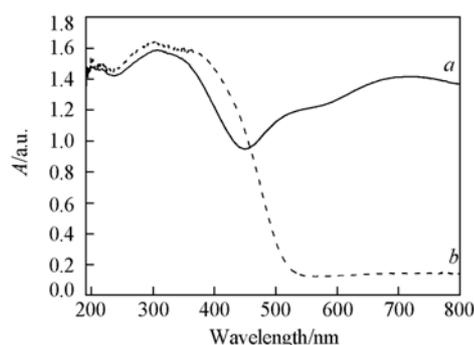


Fig. 4 UV-Vis spectrum of compound 1 (a) and α -phosphomolybdic acid (b)

2.5 UV-Vis 光谱分析

化合物 1 的紫外光谱(图 4)在 235 nm 左右有一强吸收带, 归属于 $O_d \rightarrow Mo$ 的荷移跃迁, 320 nm 处的峰被指认为 $O_b/O_c \rightarrow Mo$ 的荷移跃迁; 在可见区 720 nm 附近出现较强的宽吸收峰, 这是杂多蓝的 Mo^{VI}/Mo^V 价间荷移跃迁, 此区间出现的谱带为钼系杂多蓝的特征吸收, 是生成杂多蓝的重要标志^[20].

2.6 XPS 和磁性质分析

化合物 1 中的 O_{1s} 和 Mo_{3d} 的结合能分别为 530.88 和 232.9 eV, 与母体 $H_3PMo_{12}O_{40}$ ^[21] 中相应的结合能 531.86 和 233.49 eV 相比分别减少了 0.98 和 0.59 eV, 这是由于杂多阴离子被还原后电荷密度增加使结合能减少的缘故, 而随着杂多离子被还原的数目越多, 则 Mo_{3d} 的结合能减少得越多^[19]. 图 5 为化合物 1 的 XPS 谱图. 曲线拟合显示实验所得到的谱图是 Mo^{6+} 峰(特征峰和振激伴峰分别为 233.0 和 236.1 eV)和 Mo^{5+} 峰(特征峰和振激伴峰分别为 232.0 和 235.1 eV)相互叠加的结果. 由半定量计算得到的 Mo^{6+} 和 Mo^{5+} 特征峰的积分面积之比为 8:4^[22], 表明组成杂多阴离子的 12 个 Mo 原子中有 8 个为正六价, 4 个为正五价, 即化合物 1 为四电子还原的磷钼杂多蓝有机衍生物. 到目前为止文献报道的四电子还原的磷钼杂多蓝阴离子仅有将 α 型 Keggin 离子其中的一个 Mo_3O_{13} 三金属簇绕 C_3 轴旋转 60° 后具有 C_{3v} 对称性的 β 型体^[1,3,10,11], 而关于单立的四电子还原的 α 型 Keggin 离子尚未见报道.

常温条件下测得化合物 1 的磁化率为 -3.71 emu/g , 表明化合物 1 具有抗磁性, 证明化合物 1 中没有成单电子, 即“蓝”电子的运动是离域的且是偶数^[23], 与 XPS 分析结果相吻合.

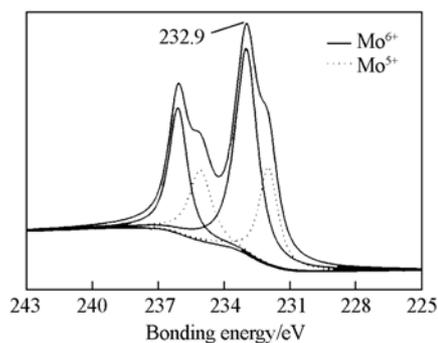


Fig. 5 XPS patterns of Mo_{3d} in compound 1

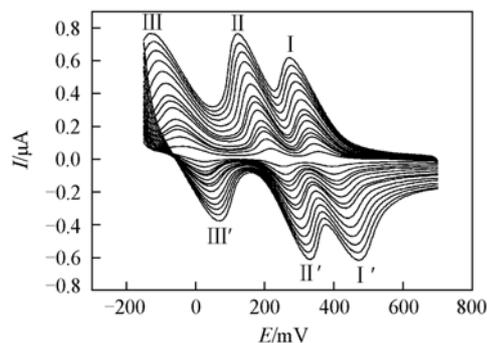


Fig. 6 Cyclic voltammograms of the 1-CPE in 1 mol/L H_2SO_4 at different scan rates

2.7 电化学性质

将 30 mg 化合物 1 与 1.0 g 石墨粉混合, 用玛瑙研钵研磨 30 min 后, 加入 0.66 mL 石蜡油, 并用玻璃棒搅拌均匀, 装入内径 3 mm、长 3 cm 的玻璃管中, 装入高度 1 cm, 之后用一铜棒从后压实, 表面用称量纸擦平, 从另一端插入铜线, 所得电极作为工作电极, 以 $Ag/AgCl$ 电极为参比电极, 铂丝电极为对电极, 1 mol/L H_2SO_4 为电解液, 测得化合物 1 的循环伏安曲线如图 6 所示. 由内至外扫速依次为 20, 50, 80, 100, 120, 150, 180, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 mV/s. 由图 6 可观察到 3 对可逆的氧化还原峰, 即 I-I', II-II' 和 III-III', 扫速在 50 mV/s 时平均峰电位 $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ 分别为

373, 234 和 -14 mV, 这可归属于钼的 3 个连续的两电子过程. 在三步还原过程中, E_{pa} 比 E_{pc} 更大, 与文献结果相反^[24], 这是由于还原后的化合物 **1** 体系电荷密度增大所致^[25].

参 考 文 献

- [1] Claude R. D., Michel F., Raymonde F., *et al.*. *Inorg. Chem. [J]*, 1983, **22**(2): 207—216
- [2] Isao K., Gen-etsu M. *Inorg. Chim. Acta [J]*, 1991, **188**(1): 33—39
- [3] Pablo V., Maria U., Juan M. G. Z., *et al.*. *New J. Chem. [J]*, 2003, **27**(2): 399—408
- [4] Wang Z. P., Gao S., Xu L., *et al.*. *Polyhedron [J]*, 1996, **15**(8): 1383—1388
- [5] WANG En-Bo(王恩波), XU Lin(许林), HUANG Ru-Dan(黄如丹). *Science in China, Series B(中国科学, B 辑) [J]*, 1991, **11**: 1121—1124
- [6] WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许林), *Guidance to Polyoxometalates(多酸化学导论) [M]*, Beijing: Chemical Industry Press, 1997: 83—114
- [7] Zhou Y. S., Wang E. B., Peng J., *et al.*. *Polyhedron [J]*, 1999, **18**(10): 1419—1423
- [8] Zhai Q. G., Wu X. Y., Chen S. M., *et al.*. *Inorg. Chem. [J]*, 2007, **46**(12): 5046—5058
- [9] Yuan M., Li Y. G., Wang E. B., *et al.*. *Inorg. Chem. [J]*, 2007, **42**(11): 3670—3676
- [10] Ishikawa E., Yamase T. *Bull. Chem. Soc. Jpn. [J]*, 2000, **73**(3): 641—649
- [11] Barrows J. N., Jameson G. B., Pope M. T. *J. Am. Chem. Soc. [J]*, 1985, **107**(6): 1771—1773
- [12] LIU Jie(刘杰), WANG En-Bo(王恩波), PENG Jun(彭军), *et al.*. *Chinese J. Rare Earth(中国稀土学报) [J]*, 1999, **17**(1): 65—69
- [13] Lei C., Mao J. G., Sun Y. Q., *et al.*. *Inorg. Chem. [J]*, 2004, **43**(6): 1964—1968
- [14] Bai Y. P., Li Y. G., Wang E. B., *et al.*. *J. Mol. Str. [J]*, 2005, **752**(1—3): 54—59
- [15] Dolbecq A., Cadot E., Eisner D., *et al.*. *Inorg. Chem. [J]*, 1999, **38**(19): 4217—4223
- [16] ZHAO Yao-Xing(赵瑶兴), SUN Xiang-Yu(孙祥玉). *Spectral Identification of Structures of Organic Molecules(有机分子结构光谱鉴定) [M]*, Beijing: Science Press, 2003: 36—43
- [17] D'Amour H., Allmann R. *Z. Krist. [J]*, 1976, **143**: 1—13
- [18] WANG Zuo-Ping(王作屏), NIU Jing-Yang(牛景扬), XU Lin(许林), *et al.*. *Acta Chimica Sinica(化学学报) [J]*, 1995, **53**(8): 757—764
- [19] Jian F. F., Xiao H. L., Zhao Z. R., *et al.*. *Inorg. Chem. Commun. [J]*, 2004, **7**(10): 1100—1102
- [20] Niu J. Y., Shan B. Z., You X. Z., *et al.*. *Transition Met. Chem. [J]*, 1999, **24**(1): 108—114
- [21] LIU Shi-Zhong(柳士忠), LI Jian-Ping(李建平), CHEN Jin-Yang(陈晋阳), *et al.*. *Chin. J. Struct. Chem. (结构化学) [J]*, 2002, **21**(6): 646—650
- [22] LI Yang(李洋), CHU Wei(储伟), CHEN Mu-Hua(陈慕华). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J]*, 2007, **28**(4): 771—773
- [23] Dumas. E., Debiemme-Chouvy C., Sevov S. C. *J. Am. Chem. Soc. [J]*, 2002, **124**(6): 908—909
- [24] Wang X. L., Qin C., Wang E. B., *et al.*. *Angew. Chem. Int. Ed. [J]*, 2006, **45**(44): 7411—7414
- [25] QU Lun-Yu(瞿伦玉), NIU Zeng-Yuan(牛增元), LIU Jing-Fu(刘景福), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J]*, 1991, **12**(11): 1434—1436

Synthesis, Crystal Structure and Properties of an Inorganic/Organic Hybrid Supramolecule Compound of the Four-electron Reduced α -Keggin-type Phosphomolybdate

ZHANG Li-Juan², LI Yu-Hao², ZHOU Yun-Shan^{1,2*}, HAN Rui-Xue², ZHANG Li-Hui²

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, 2. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract The first four-electron reduced α -Keggin type phosphomolybdate-based organic-inorganic hybrid supramolecule compound was hydrothermally synthesized in the necessary presence of copper ion by reacting α -Keggin type phosphomolybdic acid and 1,6-hexanediamine, and characterized thoroughly *via* single-crystal X-ray diffraction, elemental analysis, IR, UV-Vis, TG/DTA, XPS, magnetic and electrochemical studies.

Keywords Heteropoly blue; Supramolecule; Four-electron reduced (Ed.: M, G)