

文章编号: 1000-5862(2013) 03-0294-06

超分子化合物(4-ApyH)₃(PMo₁₂O₄₀) 的合成、 晶体结构及性质

王小兵, 卢文贯*

(韶关学院化学系, 广东 韶关 512005)

摘要: 以 keggian 型的磷钼酸(H₃PMo₁₂O₄₀)、4-氨基吡啶(4-Apy) 为原料, 在水热条件下合成了一种新的超分子化合物(4-ApyH)₃(PMo₁₂O₄₀)。通过元素分析、红外光谱和单晶 X-射线衍射等确定了该化合物的组成和结构。单晶结构解析表明: 该化合物是通过(PMo₁₂O₄₀)³⁻ 多酸阴离子和质子化的 4-氨基吡啶阳离子(4-ApyH⁺) 之间的静电引力与广泛的氢键作用形成的 3 维超分子结构, 同时也对该化合物的电化学性质及光催化活性进行了研究。

关键词: 多金属氧酸盐; 超分子化合物; 晶体结构; 电化学; 光催化

中图分类号: O 614

文献标志码: A

0 引言

多金属氧酸盐(polyoxometalate, POM) 是一类表面富氧的多金属氧簇, 它可以与无机分子、有机分子、离子等结合成结构新颖、性能独特的超分子配位化合物, 在催化、电化学^[1-3]、医药^[4-6]、磁化学^[7-9]、光化学^[10]等领域已显示出了较好的应用前景。目前, 通过多金属氧酸盐构筑块来构筑无机-有机超分子化合物的方法主要有 2 种: 一是多金属氧酸盐阴离子不参与配合物主体骨架的构成, 在配合物的形成过程中只作为抗衡阴离子^[3, 11]; 二是表面富氧的多金属氧酸盐阴离子的端基氧与金属离子配位, 参与了配合物骨架的构成^[12-15]。4-氨基吡啶(4-Apy) 具有 π 共轭体系, 给电子能力强, 并且吡啶环上的氮原子容易被质子化, 因此可以通过静电引力、氢键等作用力与多金属氧酸盐阴离子形成有机-无机杂化的电荷转移超分子化合物^[16-17]。本文以 keggian 型的磷钼酸(H₃PMo₁₂O₄₀) 作为无机构筑块, 与质子化的 4-氨基吡啶阳离子(4-ApyH⁺) 之间通过静电引力和氢键作用自组装得到了一种未见文献报道的有机-无机杂化超分子化合物(4-ApyH)₃(PMo₁₂O₄₀)。对其组成和结构进行了表征, 并研究了该化合物的电化学以及光催化性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所需实验药品均为从经销商处购得的分析纯试剂, 未作进一步的纯化处理。Vario EL CHNS-O 元素分析仪; Bruker D8 ADVANCE 粉末衍射仪; Perkin-Elmer Spectrum BX 型 FT-IR 红外光谱仪(400 ~ 4 000 cm⁻¹, KBr 压片法); 循环伏安测试采用上海辰华 CHI660B 电化学工作站, 测试采用 3 电极体系, 标题化合物修饰的碳糊电极作为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE) 作为参比电极, 铂电极作为对电极; 紫外光谱采用 GBC-916 型紫外分光光度计测定。

1.2 (4-ApyH)₃(PMo₁₂O₄₀) 的合成

将 0.037 6 g(0.4 mmol) 4-氨基吡啶(4-Apy)、0.182 5 g(0.1 mmol) 磷钼酸(H₃PMo₁₂O₄₀)、0.067 9 g(0.4 mmol) AgNO₃ 溶于 10 mL 水后, 于 25 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中, 经 140 ℃ 晶化 6 d 后, 自然冷却至室温后析出红棕色块状晶体, 产率约为 71% (按 Mo 计算)。元素分析, C₁₅H₂₁Mo₁₂N₆O₄₀P, 计算值/%: C, 8.55; H, 1.00; N, 3.99; 测定值/%: C, 8.51; H, 1.12; N, 4.04。主要的红外吸收峰(KBr 压片): 3 300 (w), 3 096 (w),

收稿日期: 2013-03-01

基金项目: 国家自然科学基金(21071099) 和韶关学院科研基金(2011-3) 资助项目。

通信作者: 卢文贯(1965-), 男, 广东始兴人, 教授, 博士, 主要从事功能分子与材料的研究。

1 650 (s) , 1 593 (m) , 1 526 (s) , 1 200 (m) , 1 060 (s) , 954 (s) , 876 (w) , 787 (s) cm^{-1} . 为了证实所合成化合物的纯度,又测定了合成样品的粉末 X-射线衍射谱图,如图 1 所示.从图 1 可以看出,实验所测得的 PXRD 谱图能够与从单晶结构数据模拟得到的 PXRD 谱图很好地吻合,证实了标题化合物是纯相的.

1.3 晶体结构的测定

在显微镜下挑出大小为 0.10 mm × 0.10 mm × 0.10 mm 的标题化合物单晶,于 150 K 下以 ω - φ 扫描方式在 $2.79^\circ \leq \theta \leq 27.00^\circ$ 范围内使用 Oxford Gemini S Ultra CCD 单晶衍射仪(Mo $K\alpha$ 射线, $\lambda = 0.071\,073\,\text{nm}$)收集到 11 670 个衍射数据,其中 5 007 个独立衍射点($R_{\text{int}} = 0.031\,5$),可观测衍射点 4 304 个($I \geq 2\,\sigma(I)$).采用直接法解得化合物的单晶结构,用全矩阵最小二乘法对所有的非氢原子坐标及各向异性热参数进行了修正.全部 C、N 原子的

氢原子都采用理论加氢方法得到.所有的计算工作均在 PC 机上应用 SHELXTL 程序完成.标题化合物的晶体学数据列于表 1,部分键长、键角则列于表 2.

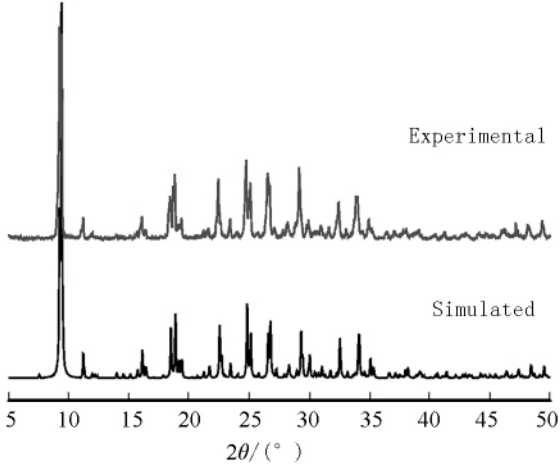


图 1 标题化合物测定的和模拟得到的粉末 X-射线衍图

表 1 标题化合物的晶体学数据

晶体学参数		晶体学参数	
Empirical formula	C ₁₅ H ₂₁ Mo ₁₂ N ₆ O ₄₀ P	Z	4
Formula weight	2 107.63	D _c /(Mg · m ⁻³)	3.125
Wavelength/nm	0.071 073	Absorption coefficient μ(Mo Kα)/mm ⁻¹	3.394
Crystal system	Orthorhombic	F(000)	3 968
Space group	Pnma	θ range for data collection/(°)	2.79 to 27.00
a/nm	1.577 40(3)	reflections collected/unique	11 670 / 5 007($R_{\text{int}} = 0.031\,5$)
b/nm	1.917 50(4)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
c/nm	1.481 14(2)	Data/restraints/parameters	5 007/0/355
α/(°)	90	Goodness-of-fit on F ²	1.118
β/(°)	90	Final R indices [I ≥ 2 σ(I)]	R ₁ = 0.041 9 μ R ₂ = 0.070 2
γ/(°)	90	R indices (all data)	R ₁ = 0.053 3 μ R ₂ = 0.073 9
V/nm ³	4.479 95(14)	Largest diff. peak and hole/(e · nm ⁻³)	969 and -1 210

表 2 标题化合物的部分键长、键角

单位: 键长: nm, 键角: (°)

化学键	数值	化学键	数值	化学键	数值
Mo(1)—O(5)	0.167 4(4)	Mo(2)—O(8)	0.165 7(5)	Mo(3)—O(11)	0.168 2(4)
Mo(1)—O(6)	0.186 9(3)	Mo(2)—O(9A)	0.186 2(4)	Mo(3)—O(13)	0.185 8(4)
Mo(1)—O(4)	0.190 8(2)	Mo(2)—O(9)	0.186 2(4)	Mo(3)—O(10)	0.190 2(11)
Mo(1)—O(7)	0.191 9(4)	Mo(2)—O(6)	0.197 2(4)	Mo(3)—O(12)	0.191 9(4)
Mo(1)—O(22A)	0.196 6(3)	Mo(2)—O(6A)	0.197 2(4)	Mo(3)—O(9)	0.196 4(4)
Mo(1)—O(1)	0.242 3(3)	Mo(2)—O(1)	0.244 3(5)	Mo(3)—O(3)	0.242 9(3)
Mo(4)—O(15)	0.167 6(4)	Mo(5)—O(18)	0.166 5(5)	Mo(6)—O(24)	0.167 2(4)
Mo(4)—O(17)	0.185 2(3)	Mo(5)—O(19)	0.187 5(4)	Mo(6)—O(23)	0.189 6(3)
Mo(4)—O(14)	0.191 1(15)	Mo(5)—O(19A)	0.187 5(4)	Mo(6)—O(16)	0.190 5(4)
Mo(4)—O(16)	0.192 7(4)	Mo(5)—O(17A)	0.196 0(4)	Mo(6)—O(7A)	0.191 7(4)
Mo(4)—O(13)	0.195 2(3)	Mo(5)—O(17)	0.196 0(4)	Mo(6)—O(12)	0.193 5(3)
Mo(4)—O(3)	0.241 5(3)	Mo(5)—O(2)	0.244 0(4)	Mo(6)—O(3)	0.243 4(3)
Mo(7)—O(21)	0.167 4(4)	Mo(7)—O(20)	0.191 9(2)	Mo(7)—O(23)	0.191 1(4)
Mo(7)—O(22)	0.184 4(3)	Mo(7)—O(19A)	0.198 8(4)	Mo(7)—O(2)	0.241 9(3)
O(5)—Mo(1)—O(6)	102.26(17)	O(8)—Mo(2)—O(9A)	102.72(17)	O(11)—Mo(3)—O(13)	102.66(18)
O(5)—Mo(1)—O(4)	102.16(19)	O(8)—Mo(2)—O(9)	102.72(17)	O(11)—Mo(3)—O(10)	102.60(2)
O(6)—Mo(1)—O(4)	89.29(18)	O(9A)—Mo(2)—O(9)	89.90(2)	O(13)—Mo(3)—O(10)	91.41(18)

续表 2

化学键	数值	化学键	数值	化学键	数值
O(5)—Mo(1)—O(7)	101.50(18)	O(8)—Mo(2)—O(6)	101.16(17)	O(11)—Mo(3)—O(12)	101.35(17)
O(6)—Mo(1)—O(7)	91.39(15)	O(9) A—Mo(2)—O(6)	88.80(15)	O(13)—Mo(3)—O(12)	89.55(15)
O(4)—Mo(1)—O(7)	155.62(17)	O(9)—Mo(2)—O(6)	155.78(15)	O(10)—Mo(3)—O(12)	155.25(17)
O(5)—Mo(1)—O(22A)	100.72(17)	O(8)—Mo(2)—O(6A)	101.16(17)	O(11)—Mo(3)—O(9)	101.11(17)
O(6)—Mo(1)—O(22A)	157.00(15)	O(9) A—Mo(2)—O(6A)	155.78(15)	O(13)—Mo(3)—O(9)	156.23(15)
O(4)—Mo(1)—O(22A)	86.92(18)	O(9)—Mo(2)—O(6A)	88.80(15)	O(10)—Mo(3)—O(9)	83.09(18)
O(7)—Mo(1)—O(22A)	82.99(14)	O(6)—Mo(2)—O(6A)	82.60(2)	O(12)—Mo(3)—O(9)	86.13(15)
O(5)—Mo(1)—O(1)	173.74(16)	O(8)—Mo(2)—O(1)	170.40(2)	O(11)—Mo(3)—O(3)	173.06(16)
O(6)—Mo(1)—O(1)	73.92(15)	O(9) A—Mo(2)—O(1)	83.97(13)	O(13)—Mo(3)—O(3)	73.18(13)
O(4)—Mo(1)—O(1)	73.10(15)	O(9)—Mo(2)—O(1)	83.97(13)	O(10)—Mo(3)—O(3)	83.28(16)
O(7)—Mo(1)—O(1)	83.69(13)	O(6)—Mo(2)—O(1)	71.84(13)	O(12)—Mo(3)—O(3)	73.35(13)
O(22) A—Mo(1)—O(1)	83.28(15)	O(6) A—Mo(2)—O(1)	71.84(13)	O(9)—Mo(3)—O(3)	83.20(12)
O(15)—Mo(4)—O(17)	102.90(17)	O(18)—Mo(5)—O(19)	102.80(17)	O(24)—Mo(6)—O(23)	102.45(17)
O(15)—Mo(4)—O(14)	104.00(2)	O(18)—Mo(5)—O(19A)	102.80(17)	O(24)—Mo(6)—O(16)	102.65(17)
O(17)—Mo(4)—O(14)	87.50(18)	O(19)—Mo(5)—O(19A)	91.30(2)	O(23)—Mo(6)—O(16)	89.45(14)
O(15)—Mo(4)—O(16)	98.45(18)	O(18)—Mo(5)—O(17A)	101.43(18)	O(24)—Mo(6)—O(7A)	101.20(18)
O(17)—Mo(4)—O(16)	90.92(15)	O(19)—Mo(5)—O(17A)	88.42(15)	O(23)—Mo(6)—O(7A)	85.97(14)
O(14)—Mo(4)—O(16)	157.32(18)	O(19) A—Mo(5)—O(17A)	155.21(14)	O(16)—Mo(6)—O(7A)	156.14(16)
O(15)—Mo(4)—O(13)	101.24(17)	O(18)—Mo(5)—O(17)	101.43(18)	O(24)—Mo(6)—O(12)	101.36(17)
O(17)—Mo(4)—O(13)	155.86(15)	O(19)—Mo(5)—O(17)	155.21(14)	O(23)—Mo(6)—O(12)	156.10(16)
O(14)—Mo(4)—O(13)	87.04(18)	O(19) A—Mo(5)—O(17)	88.42(15)	O(16)—Mo(6)—O(12)	87.35(15)
O(16)—Mo(4)—O(13)	85.21(14)	O(17) A—Mo(5)—O(17)	81.70(2)	O(7) A—Mo(6)—O(12)	87.44(15)
O(15)—Mo(4)—O(3)	169.17(16)	O(18)—Mo(5)—O(2)	175.20(2)	O(24)—Mo(6)—O(3)	172.61(15)
O(17)—Mo(4)—O(3)	84.00(13)	O(19)—Mo(5)—O(2)	73.94(13)	O(23)—Mo(6)—O(3)	83.47(13)
O(14)—Mo(4)—O(3)	84.49(17)	O(19) A—Mo(5)—O(2)	73.94(13)	O(16)—Mo(6)—O(3)	72.73(13)
O(16)—Mo(4)—O(3)	72.85(13)	O(17) A—Mo(5)—O(2)	82.19(13)	O(7) A—Mo(6)—O(3)	83.48(13)
O(13)—Mo(4)—O(3)	72.08(13)	O(17)—Mo(5)—O(2)	82.19(13)	O(12)—Mo(6)—O(3)	72.96(13)
O(21)—Mo(7)—O(22)	104.79(18)	O(23)—Mo(7)—O(20)	156.35(17)	O(21)—Mo(7)—O(2)	168.11(17)
O(21)—Mo(7)—O(23)	102.75(18)	O(21)—Mo(7)—O(19A)	97.76(17)	O(22)—Mo(7)—O(2)	85.09(15)
O(22)—Mo(7)—O(23)	87.43(15)	O(22)—Mo(7)—O(19A)	157.43(15)	O(23)—Mo(7)—O(2)	84.03(13)
O(21)—Mo(7)—O(20)	100.11(19)	O(23)—Mo(7)—O(19A)	86.45(14)	O(20)—Mo(7)—O(2)	72.43(15)
O(22)—Mo(7)—O(20)	92.58(18)	O(20)—Mo(7)—O(19A)	84.53(17)	O(19) A—Mo(7)—O(2)	72.67(14)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $x, -y + 1/2, z$.

—NH₂参与吡啶环的 π 共轭作用,而使吡啶氮原子

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

单晶 X-射线分析结果表明,在它的不对称单元中包含了 0.5 个 α -keggin 型的 $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ 阴离子以及 1.5 个质子化的 4-氨基吡啶阳离子(4-ApyH⁺) (见图 2),这与已有文献[17]报道的化合物 $(4\text{-APYH})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot (4\text{-APY}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在结构上存在一定的差异,后者是由 1 个多酸阴离子 $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ 、3 个质子化的 4-氨基吡啶阳离子(4-ApyH⁺)、1 个 4-氨基吡啶分子(4-Apy),以及 1 个晶格水分子构成。与 $(4\text{-APYH})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot (4\text{-APY}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 类似,在标题化合物 $(4\text{-APYH})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ 中,由于 4-氨基吡啶上的

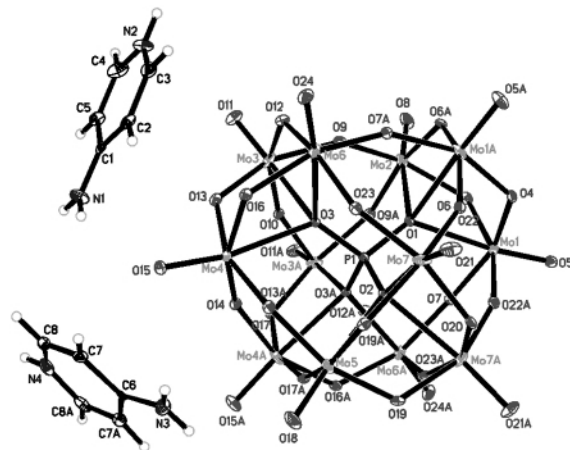


图2 $(4\text{-APYH})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ 的分子结构图

的电荷密度增加,在酸性的条件下,吡啶氮原子很容易被质子化生成了 4-氨基吡啶阳离子(4-ApyH⁺)。

在 α -keggin型的(PMo₁₂O₄₀)³⁻阴离子中,中心磷原子被 4 个氧原子 O(1)、O(2)、O(3)、O(3A) 所包围,呈现经典的[PO₄]四面体构型. P—O 键的距离为 0.153 2~0.153 7 nm,平均键长为 0.153 6 nm,与标准键长 0.153 nm 一致. O—P—O 的键角为 109.3(3)~109.7(3)°,与正四面体的键角 109.5°最大偏差为 0.2°,这说明多金属氧酸盐阴离子与抗衡阳离子之间存在一定的相互作用,导致[PO₄]四面体的畸变. 在一个[PO₄]四面体的周围,存在 12 个轻微变形的[MoO₆]八面体,每个八面体以共角、共边的形式结合在一起. 在 Td 对称性结构的 kegggin 型阴离子中共有 4 组三金属氧簇[Mo₃O₁₃],而这些金属氧簇即是由 12 个[MoO₆]构成. 整个阴离子中氧原子则可以分为 3 类:端基氧 O²⁻,即每个[MoO₆]八面体的 12 个非共用氧; μ_2 -O²⁻,即连接 Mo 与 Mo 之间的 24 个桥氧; μ_4 -O²⁻,即中心 P 原子

和[Mo₃O₁₃]共顶点相连的 4 个氧. 晶体结构中(PMo₁₂O₄₀)³⁻阴离子的键长和键角都符合经典的 kegggin 型结构中的键长和键角. 从晶体结构分析的结果来看,相邻的 2 个吡啶环之间的距离在 0.7~1.4 nm 之间,没有明显的 π - π 堆积作用. 在结构中存在 6 种 N—H \cdots O 类型的氢键作用(见图 3(a)),键长范围为 0.281 6(8)~0.311 4(6) nm(见表 3). 因此,在标题化合物(4-ApyH)₃(PMo₁₂O₄₀)中,化合物的稳定是通过(PMo₁₂O₄₀)³⁻阴离子和 4-ApyH⁺阳离子之间的静电吸引力,以及(PMo₁₂O₄₀)³⁻和 4-ApyH⁺之间较强的氢键作用形成了 3 维超分子结构.(PMo₁₂O₄₀)³⁻阴离子被填充在质子化的有机配体空隙中(见图 3(b)),使多酸阴离子基团(PMo₁₂O₄₀)³⁻能有效地被分隔开来.

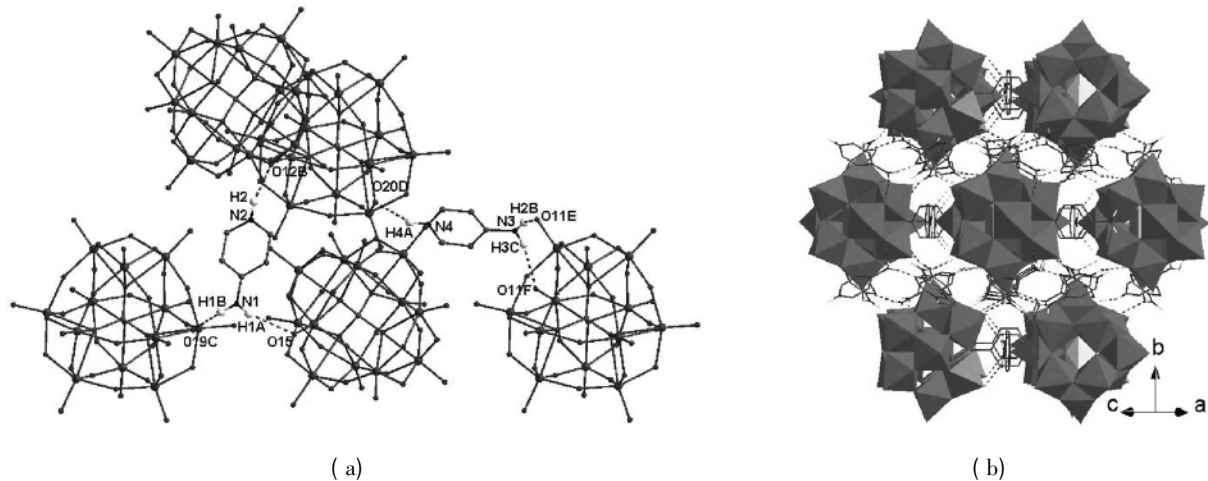


图 3 4-ApyH⁺与 PMo₁₂O₄₀³⁻之间的氢键网络图(a)及通过氢键作用形成的 3 维结构图(b)

表 3 标题化合物的氢键 单位: 键长: nm 键角: (°)

D—H \cdots A	d(D—H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	\angle (DHA)
N(1)—H(1A) \cdots O(15)	0.088	0.242	0.305 7(6)	129.5
N(1)—H(1B) \cdots O(19C)	0.088	0.215	0.297 5(6)	155.6
N(2)—H(2A) \cdots O(12B)	0.088	0.230	0.311 4(6)	154.6
N(3)—H(3B) \cdots O(11E)	0.088	0.229	0.302 7(5)	140.6
N(3)—H(3C) \cdots O(11F)	0.088	0.228	0.302 7(5)	142.1
N(4)—H(4A) \cdots O(20D)	0.088	0.201	0.281 6(8)	152.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: B: $-x, -y, -z + 1$; C: $x - 1/2, -y + 1/2, -z + 1/2$; D: $x - 1/2, y, -z + 1/2$; E: $x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1/2$; F: $x + 1/2, y, -z + 1/2$.

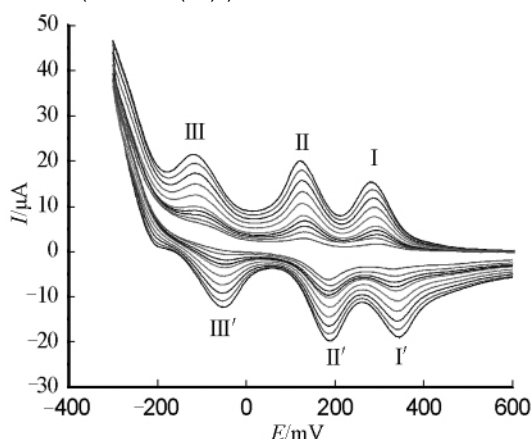
2.2 电化学性质

将目标化合物做成碳糊电极后,在 0.2 mol · L⁻¹的 H₂SO₄底液中测试循环伏安曲线来研究其电化学性质. 如图 4(a),当扫描速率从 20 mV · s⁻¹变化至 350 mV · s⁻¹时,在 -350~+600 mV 范围内,出现了 3 对可逆的氧化还原峰. 当扫描速率为

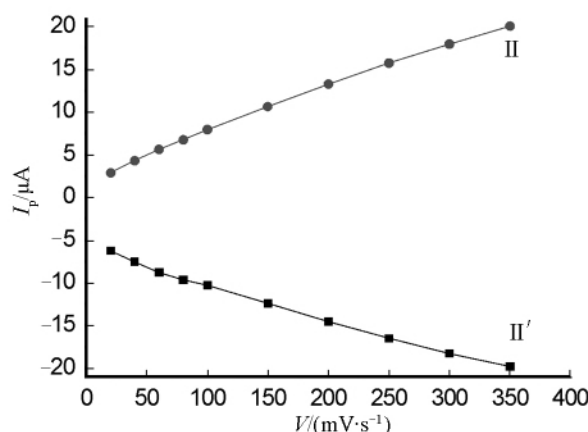
100 mV · s⁻¹时,这 3 对峰的半波电位 $E_{1/2}$ ($E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$) 分别是 +316 mV(Ⅰ-Ⅰ′)、+158 mV(Ⅱ-Ⅱ′)、-79 mV(Ⅲ-Ⅲ′),可以归属为 Mo 原子的 3 个连续的两电子氧化还原过程^[18-20]. 随着扫描速率的增加,阳极峰和阴极峰相应的电位差逐渐增大,电极的氧化还原过程从可逆过程逐渐变得不可逆. 在扫描速率为 20~350 mV · s⁻¹的范围内,阳极

峰电流(Ⅱ')和阴极峰电流(Ⅱ)与扫描速度之间呈正比关系(见图4(b)),表明该氧化还原过程是一个

表面控制的过程^[21-22].



(a)



(b)

图4 标题化合物在不同扫描速率下的循环伏安曲线(扫描速率从内到外分别为20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) (a); 阳极峰电流(Ⅱ')和阴极峰电流(Ⅱ)与扫描速率之间的关系(b)

2.3 光催化活性

为了探讨标题化合物的光催化活性,本文研究了在紫外光条件下其对有机染料罗丹明-B (RhB)的降解效率.向 $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液中加入 15 mg 标题化合物,在暗室中搅拌 30 min 以确保溶液的平衡,然后将溶液转移至 250 W 汞灯处照射,在反应过程中溶液始终保持一定的搅拌状态不变.从实验结果(见图5)来看,在紫外灯照射下反应 10 h 后, RhB 的含量从 100% 降低到了 22%,表明了标题化合物对有机染料 RhB 的降解具有一定的催化作用.作为非均相催化剂,多酸化合物有 2 种功能,一种是将溶解在溶液中的氧和有机物吸附在表面,另一种是吸收合适的光能,在表面发生催化反应^[3].

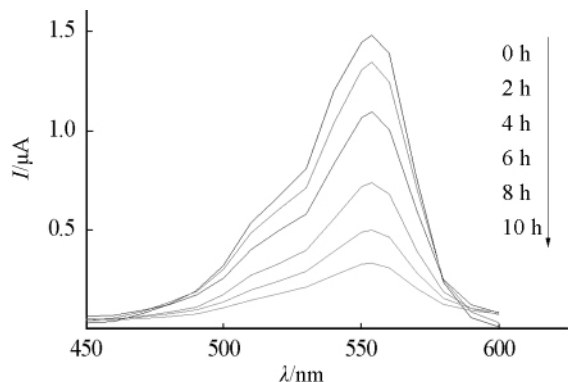


图5 紫外光照射条件下的光催化活性

3 结论

以 4-氨基吡啶(4-Apy)和磷钼酸($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)为原料,在水热条件下合成得到了一个新的离子型超

分子化合物(4-ApyH)₃($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$),对该化合物进行了单晶结构测试、元素分析、红外光谱、电化学性质等表征.化合物的光催化实验表明,在紫外光照 10 h 的情况下,该化合物对 RhB 的降解浓度达到了 78%.

4 参考文献

- [1] Zhang Pengpeng, Peng Jun, Pan Haijun, et al. An interpenetrating architecture based on the wells-dawson polyoxometalate and $\text{Ag}^+ \cdots \text{Ag}^+$ interactions [J]. Cryst Growth Des 2011, 11(7): 2736-2742.
- [2] 袁慧珍, 宋永海, 张梅, 等. 磷钼酸/壳聚糖功能化的石墨烯多层膜修饰电极及其电化学行为 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版 2011, 35(5): 512-516.
- [3] 傅海, 王晓兰, 陈维林, 等. 基于溶剂的结构效应构筑新颖的多金属氧酸盐超分子化合物 [J]. 高等学校化学学报 2011, 32(3): 650-654.
- [4] Yamase T, Fujita H, Fukushima K. Medical chemistry of polyoxometalates. Part 1. Potent antitumor activity of polyoxomolybdates on animal transplantable tumors and human cancer xenograft [J]. Inorg Chim Acta, 1988, 151(1): 15-48.
- [5] Yamase T, Ikawa. Production of hydrogen by photogalvanic cell. Part 2. pH dependence of alkylammonium molybdate system [J]. Inorg Chim Acta, 1980, 45(2): 55-57.
- [6] Yamase T, Tomita K. Medical chemistry of polyoxometalates. Part 2. Enzymatic study on binding of heptamolybdate to DNA [J]. Inorg Chim Acta, 1989, 157(2): 167-169.
- [7] Wu Chuande, Lu Canzhong, Zhuang Honghui, et al. Hydrothermal assembly of a novel three-dimensional framework formed by $[\text{GdMo}_{12}\text{O}_{42}]^{9-}$ anions and nine coordinated Gd^{III} cations [J]. J Am Chem Soc 2002, 124(15): 3836-

- 3837.
- [8] Mialane P, Dolbecq A, Sécheresse F. Functionalization of polyoxometalates by carboxylato and azido ligands: macro-molecular complexes and extended compounds [J]. Chem Commun 2006(33): 3477-3485.
- [9] Niu Jiangyang, Wang Kaihua, Chen Huanni, et al. Assembly chemistry between lanthanide cations and monovacant kegggin polyoxotungstates: two types of lanthanide substituted phosphotungstates $[(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}\text{H})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]_2^{6-}$ and $[(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})]_2^{10-}$ ($\eta^2, \mu-1, 1$)- CH_3COO) $_2$ [J]. Cryst Growth Des 2009, 9(10): 4362-4372.
- [10] Wang Xiuli, Guo Yaqin, Li Yangguang, et al. Novel polyoxometalate-templated 3-D supramolecular network based on lanthanide dimers synthesis, structure and fluorescent properties of $[\text{Ln}_2(\text{DNBA})_4(\text{DMF})_8][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (DNBA = 3,5-dinitrobenzoic acid) [J]. Inorg Chem, 2003, 42(13): 4135-4140.
- [11] 孙月霞, 张志斌, 孙琪, 等. 2 个新的 Dowson 结构硫钼多酸盐合成、表征以及催化性质 [J]. 无机化学学报, 2011, 27(3): 556-560.
- [12] Jin Hua, Qi Yangfei, Wang Enbo, et al. Molecular and multidimensional organic-inorganic hybrids based on polyoxometalates and copper coordination polymer with mixed 4,4'-bipyridine and 2,2'-bipyridine ligands [J]. Cryst Growth Des 2006, 6(12): 2693-2698.
- [13] Shi Zhenyu, Gu Xiaojun, Peng Jun, et al. From molecular double-ladders to an unprecedented polycatenation: A parallel catenated 3D network containing bicapped Keggin polyoxometalate clusters [J]. Eur J Inorg Chem, 2006(2): 385-388.
- [14] 朱贵英, 居学海, 宋英琳, 等. 一个多酸簇合物 $[\text{Cu}_4(\text{PPh}_3)_6][\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ 的合成、晶体结构和非线性光学性质 [J]. 无机化学学报, 2008, 24(12): 2029-2034.
- [15] 袁洋, 王琼生, 王世铭. 新型多酸超分子化合物 $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{HPW}_{12}\text{O}_{40})] \cdot (\text{phen})$ 的合成及晶体结构 [J]. 无机化学学报, 2010, 26(11): 2105-2108.
- [16] Aranzabe A, Wéry A S J, Martín S, et al. Organoammonium diphosphopentamolybdates(VI): influence of organic cations and anion protonation on crystal packing and geometrical features of polyanion [J]. Inorg Chim Acta, 1997, 255(1): 35-45.
- [17] Wu Xiangjiang, Lü Shuzi, Cai Qing, et al. Crystal structure of tris(4-aminopyridinium) phosphatopolyoxododecamolybdate-4-aminopyridine-water (1:1:1), $[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2]_3 \cdot [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures 2011, 226(3): 389-390.
- [18] Dong Shaojun, Xi Xiaodan, Tian Min. Study of the electrocatalytic reduction of nitrite with silicotungstic heteropolyanion [J]. J Electroanal Chem, 1995, 385(2): 227-233.
- [19] Wang Xiuli, Kang Zhenhui, Wang Enbo, et al. Inorganic-organic hybrid polyoxometalate nanoparticle modified wax impregnated graphite electrode: preparation, electrochemistry and electrocatalysis [J]. J Electroanal Chem, 2002, 523(1/2): 142-149.
- [20] Unoura K, Tanaka N. Comparative study of the electrode reactions of 12-molybdosilicate and 12-molybdophosphate [J]. Inorg Chem, 1983, 22(20): 2963-2964.
- [21] Han Zhangang, Zhao Yulong, Peng Jun. The electrochemical behavior of kegggin polyoxometalate modified by tricyclic aromatic entity [J]. Electroanalysis, 2005, 17(12): 1097-1102.
- [22] Han Zhangang, Zhao Yulong, Peng Jun. Inorganic-organic hybrid polyoxometalate containing supramolecular helical chains: Preparation, characterization and application in chemically bulk-modified electrode [J]. Electrochim Acta, 2005, 51(2): 218-224.

Synthesis, Structure and Properties of a Supramolecular Compound $(4\text{-ApyH})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$

WANG Xiao-bing, LU Wen-guan*

(Department of Chemistry, Shaoguan University, Shaoguan Guangdong 512005, China)

Abstract: A new supramolecular compound $(4\text{-ApyH})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ was synthesized by hydrothermal reaction of 4-aminopyridine (4-Apy) and $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Its composition and structure were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy and single-crystal X-ray crystallography. The result of single-crystal X-ray diffraction analysis reveals that three-dimensional (3D) structure of the title compound was formed by electrostatic attractions and hydrogen bonding interactions between $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ and protonated 4-aminopyridine cations (4-ApyH^+) . In addition, the electrochemical property and photocatalytic activity of title compound were investigated as well.

Key words: polyoxometallate; supramolecular compound; crystal structure; electrochemical property; photocatalytic activity

(责任编辑: 刘显亮)