

三维无限伸展结构稀土配合物 $K_3\{[Sm(H_2O)_7]_2Na-[\alpha-SiW_{11}O_{39}Sm(H_2O)_4]_2\} \cdot 14H_2O$ 的合成、结构及性质研究*

王敬平 赵俊伟 牛景杨**

(河南大学化学化工学院 分子与晶体工程研究所, 开封 475001)

摘要 以 Sm_2O_3 , $HClO_4$, $NaOH$ 和 $\alpha-K_8SiW_{11}O_{39} \cdot nH_2O$ 等为原料合成了组成为 $K_3\{[Sm(H_2O)_7]_2Na[\alpha-SiW_{11}O_{39}Sm(H_2O)_4]_2\} \cdot 14H_2O$ 的三维无限伸展结构稀土配合物, 并经IR, UV光谱, ICP原子发射光谱, TG-DTA, 循环伏安, 变温磁化率和X 射线单晶衍射等分析手段进行了表征. X射线单晶衍射测定表明, 该化合物属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数: $a = 1.2462(3)$, $b = 1.2652(3)$, $c = 1.8420(4)$ nm, $\alpha = 87.45(3)$, $\beta = 79.91(3)$, $\gamma = 82.57(3)^\circ$, $Z = 1$, $R_1 = 0.0778$, $wR_2 = 0.1610$. 结构分析结果显示, $Sm^{3+}(1)$ 配离子镶嵌在 $[\alpha-SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ 的空缺位置形成 $[\alpha-SiW_{11}O_{39}Sm(H_2O)_4]^{5-}$ 亚单元, 两个 $[\alpha-SiW_{11}O_{39}Sm(H_2O)_4]^{5-}$ 亚单元通过两个 $Sm(1)-O-W$ 桥互相连接形成标题化合物的二聚体结构单元 $[\alpha-SiW_{11}O_{39}Sm(H_2O)_4]_2^{10-}$, 相邻的二聚体结构单元又通过两个 $Sm^{3+}(2)$ 配离子和一个 $Na^+(1)$ 离子桥连成一维链状结构, 链与链之间通过 $K^+(1)$ 离子连接成二维网状结构, 网状结构又通过 $K^+(2)$ 离子构筑成新奇的三维无限伸展结构. TG-DTA结果表明, 标题化合物阴离子骨架分解温度为 $554^\circ C$. 循环伏安行为测试表明, 标题化合物阴离子在 $pH = 3.1$ 的水溶液中存在两步氧化还原过程. 变温磁化率结果表明, 在较高温度(110 ~300 K)时, 标题化合物磁性遵循居里-外斯定律, 在较低温度(2~110 K)时, 存在较强的反铁磁交换作用.

关键词 硅钨酸 Keggin 结构 晶体结构 多金属氧酸盐 稀土离子

多金属氧酸盐化学是现代无机化学的一个重要研究领域. 多金属氧酸盐以其良好的理化和拓扑学

性质及其在众多领域(如催化、药物、材料科学等)潜在的应用前景, 日益受到人们的关注并得以迅速发展.

2004-02-27 收稿, 2004-11-16 收修改稿

* 河南省高校杰出科研人才创新工程项目和河南省教育厅基金资助项目(批准号: 20011500024)

** 联系人, E-mail: jyniu@henu.edu.cn

展^[1~15]. 多金属氧酸盐阴离子因其表面氧原子具有较强的配位和键合能力, 已成为构筑结构新颖、性能优良的分子基功能材料的重要无机构筑块^[18,16~20]. 目前, 多金属氧酸盐化学研究中一个挑战性任务就是合成新型的构筑块和桥连配体来构筑一维、二维、甚至三维的无限伸展结构的固体无机材料, 进而研究其性质及功能性. 镧系离子与多金属氧酸盐构筑块形成的无机材料呈现出独特的谱学及磁学性质, 在许多领域存在潜在应用^[22~27]. 基于镧系离子具有强的亲氧性和多金属氧酸盐构筑块具有较多的表面氧原子, 两者的结合可能会形成新奇结构的化合物. 据此, 我们合成了三维无限伸展结构稀土配合物. $K_3\{[Sm(H_2O)_7]_2Na[\alpha-SiW_{11}O_{39}Sm(H_2O)_4]_2\} \cdot 14H_2O$ (**1**)和 $K_3[(Pr(H_2O)_4SiW_{11}O_{39})(NaPr_2(H_2O)_{12})(Pr(H_2O)_4SiW_{11}O_{39})] \cdot 13.5H_2O$ (**2**)^[28], 本文着重讨论化合物**1**的晶体结构及其性质研究.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

$\alpha-K_8SiW_{11}O_{39} \cdot nH_2O$ 的合成参考文献[28], 并经IR光谱和UV光谱表征为目标化合物, 其余化学试剂均为分析纯, 使用前未进一步纯化.

O和H元素分析使用Perkin-Elmer 2400 II型元素分析仪; Na, K, Si, Sm和W元素分析用美国Jarrel-Ash公司J-A1100型电感耦合等离子原子发射光谱仪测定; 红外光谱用Nicolet Avatar 360型傅里叶变换红外光谱仪测定, 记录范围4000~400 cm^{-1} , KBr压片; 紫外光谱用岛津UV-250型光谱仪测定, 测定范围为190~400 nm; TG-DTA用Perkin-Elmer-7型差热重分析仪(空气气氛, 升温范围15~600℃, 升温速度10℃/min); 循环伏安测试采用天津产LK98电化学分析系统, 三电极系统: 工作电极为玻碳电极, 对电极为铂电极, 参比电极为AgCl/Ag, $Na_2SO_4(0.5 mol \cdot L^{-1})$ 作为支持电解质; 变温磁化率用Cahn-2000型磁化强度计测定.

1.2 化合物**1**的合成

0.52 g (1.5 mmol) Sm_2O_3 悬浮于5 mL蒸馏水中, 加入0.80 mL (12.19 $mol \cdot L^{-1}$) $HClO_4$ 溶液, 所得混合液于60℃回流30 min. 回流后的清液用0.4 $mol \cdot L^{-1}$

NaOH溶液调pH至5.15, 随后加入1.65 g(约0.5 mmol) $\alpha-K_8SiW_{11}O_{39} \cdot nH_2O$ 固体, 搅拌下于60℃回流1.5 h. 然后冷却至室温, 过滤(除去未反应的 $\alpha-K_8SiW_{11}O_{39} \cdot nH_2O$ 和生成的 $KClO_4$ 沉淀), 向滤液加10 mL蒸馏水, 在室温下自然挥发, 数日后得六面体形淡黄色晶体. 实验式为: $H_{72}K_3NaO_{114}Si_2Sm_4W_{22}$, 元素分析结果为(%), 计算值: K, 1.74; Na, 0.34; W, 60.00; Si, 0.83; H, 1.08; O, 27.06. 实验值: K, 1.70; Na, 0.37; W, 60.00; Si, 0.88; H, 1.05; O, 26.61. 主要红外光谱数据: 954, 897, 831, 702 cm^{-1} .

1.3 晶体结构测定

选取0.19 mm×0.12 mm×0.10 mm的化合物**1**的淡黄色六面体单晶, 使用经过石墨单色器的 $MoK\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073 nm$)为辐射源, 在Rigaku-RAXIS-IV面探仪上收集数据. 在(293±2) K, $2.30 < \theta < 25.00^\circ$ 范围内, 从衍射区 $h = 0 \sim 14$, $k = -14 \sim 15$, $l = -21 \sim 21$ 共收集6614个衍射数据, 全部为独立可观测点[$I > 2\sigma(I)$]. 全部强度数据经过 Lp 因子校正及经验吸收校正. 晶体结构用直接法解出, 对全部非氢原子及其各项异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正, 最终偏差因子 $R_1 = 0.0778$ 和 $wR_2 = 0.1610$ (对 $I > 2\sigma(I)$ 数据). 该化合物属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a = 1.2462(3)$, $b = 1.2652(3)$, $c = 1.8420(4) nm$, $\alpha = 87.45(3)$, $\beta = 79.91(3)$, $\gamma = 82.57(3)^\circ$, $Z = 1$, $Mr = 6739.15$, $D_c = 3.948 Mg/m^3$, $\mu = 24.499 mm^{-1}$, $S = 0.996$, $F(000) = 2956$, 收敛性数据 $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.0000$, $(\Delta/\sigma)_{min} = 0.0000$. 所有计算在P III-773计算机上用SHELXL-97程序完成^[30].

2 结果与讨论

2.1 合成

化合物**1**形成的pH值在4.5~5.2之间, 而化合物 $K_{13}[Sm(\alpha-SiW_{11}O_{39})_2] \cdot 14H_2O$ 形成的pH值在6.0左右^[31]. 为了防止后者的生成, 我们主要从三方面入手: (1) 严格控制反应溶液的酸度; (2) 在较高温度下进行合成; (3) 在合成过程中, 引进 ClO_4^- 离子, 通过它与 K^+ 离子生成 $KClO_4$ 沉淀的方法除去大量的 K^+ 离子, 这为在化合物结构中引入更多 Sm^{3+} 离子提供了条件. 化合物**2**形成的pH为5.1^[28].

2.2 红外光谱

化合物 **1** 的红外光谱分别于 954, 897, 831 和 702 cm^{-1} 处出现了与化合物 **2**^[28] 类似的伸缩振动特征峰, 它们分别归属于 $\nu(\text{W-Od})$, $\nu(\text{Si-Oa})$, $\nu(\text{W-Ob-W})$ 和 $\nu(\text{W-Oc-W})$ 键的伸缩振动¹⁾. 与 $\alpha\text{-K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱相比, 标题化合物中 $\nu(\text{W-Od})$ 键的振动频率红移了 6 cm^{-1} , $\nu(\text{Si-O})$, $\nu(\text{W-Ob-W})$ 和 $\nu(\text{W-Oc-W})$ 键的振动频率分别蓝移了 10, 31 和 25 cm^{-1} . $\nu(\text{W-Od})$ 键的振动频率降低的主要原因可能是因为外界阳离子对阴离子的端氧作用增强, 削弱了 W-Od 键, 其力常数减小, 导致 $\nu(\text{W-Od})$ 键的振动频率降低; 而 $\nu(\text{Si-Oa})$, $\nu(\text{W-Ob-W})$ 和 $\nu(\text{W-Oc-W})$ 键振动频率升高的主要原因可能是由于化合物 **1** 阴离子的对称性与 $\alpha\text{-K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 相比升高的缘故.

2.3 紫外光谱

将化合物 **1** 和化合物 **2**, $\alpha\text{-K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及 $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在水溶液中的紫外光谱相比较, 结果表明它们均在 250 ~ 260 nm 之间出现一吸收峰, 该吸收峰归属于 Ob(c) $\rightarrow$ W 的 $p\pi - d\pi$ 荷移跃迁^[32], 其中 $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 吸收峰强度最大, 而化合物 **1**, **2** 和 $\alpha\text{-K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的吸收峰较弱, 以肩峰形式存在, 其原因是因为化合物 **1**, **2** 和 $\alpha\text{-K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中的 $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 簇单元的对称性较 $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 低.

2.4 晶体结构描述

与结构讨论有关的键长和键角数据见表 1.

化合物 **1** 的分子结构单元由 3 个 K^+ 离子, 1 个 Na^+ 离子, 2 个 $[\text{Sm}(2)(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$ 配离子, 1 个 $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sm}(1)(\text{H}_2\text{O})_4]_2^{10-}$ 多阴离子和 14 个结晶水分子组成. 由化合物 **1** 的二聚体结构单元图(图 1)可以看出, 该二聚体结构存在高度的对称性, 是由相邻的 2 个晶体学上

表 1 主要键长 (nm)

K(1)-O(8)	0.224(3)	K(1)-O(14W)	0.231(7)
K(1)-O(16W)	0.245(4)	K(1)-O(7) ^{a)}	0.252(4)
K(1)-O(15W)	0.269(7)	K(1)-K(2) ^{b)}	0.2964(18)
K(1)-O(12W)	0.319(10)	K(1)-O(13W)	0.320(15)
K(2)-O(14W) ^{a)}	0.230(8)	K(2)-K(2) ^{c)}	0.189(3)
K(2)-O(14W) ^{d)}	0.278(7)	K(2)-O(6)	0.274(2)
K(2)-K(1) ^{d)}	0.2966(18)	Na(1)-O(22) ^{e)}	0.242(2)
Na(1)-O(22)	0.242(2)	Na(1)-O(11W) ^{e)}	0.244(2)
Na(1)-O(7W) ^{e)}	0.245(3)	Na(1)-O(7W)	0.245(3)
Na(1)-Sm(2)	0.3886(2)	Na(1)-Sm(2) ^{e)}	0.3886(2)
Sm(1)-O(2W)	0.242(3)	Sm(1)-O(15)	0.2364(19)
Sm(1)-O(23)	0.244(2)	Sm(1)-O(14)	0.245(2)
Sm(1)-O(3W)	0.250(4)	Sm(1)-O(34)	0.251(3)
Sm(1)-O(4W)	0.258(3)	Sm(1)-O(5) ^{f)}	0.256(3)
Sm(2)-O(8W)	0.237(3)	Sm(1)-O(1W)	0.260(3)
Sm(2)-O(10W)	0.240(3)	Sm(2)-O(9W)	0.241(3)
Sm(2)-O(5W)	0.245(4)	Sm(2)-O(6W)	0.245(3)
Sm(2)-O(10) ^{e)}	0.249(2)	Sm(2)-O(7W)	0.251(3)
Sm(2)-O(11)	0.254(2)	Sm(2)-O(11W)	0.257(2)

对称操作: a) $-x+1, -y-1, -z-3$; b) $x+1, y, z$; c) $-x, -y-1, -z-3$; d) $x-1, y, z$; e) $-x+1, -y, -z-2$; f) $-x+1, -y, -z-3$

1) Oa 是指与 Si 和 W 原子相连的氧原子; Ob 是指连接两个不同 W_3O_{13} 簇中两个 W 原子的桥氧原子; Oc 是指连接同一个 W_3O_{13} 簇中两个 W 原子的桥氧原子; Od 是指仅与一个 W 原子相连的端氧原子

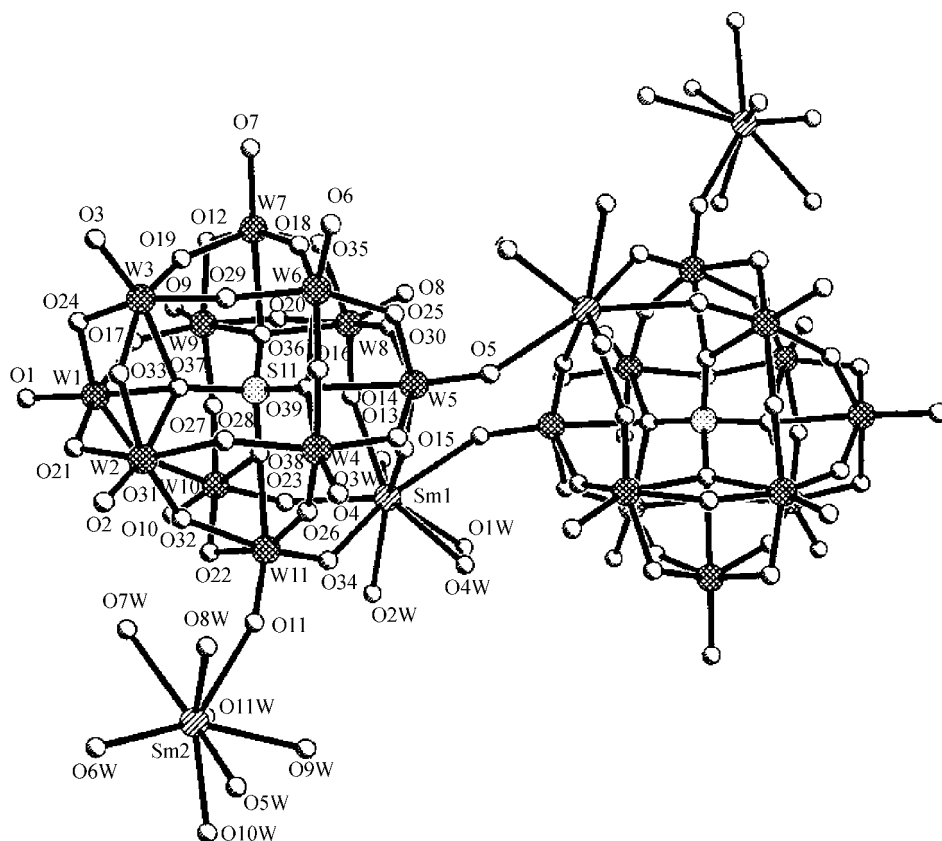


图1 化合物1的 $[\alpha-SiW_{11}O_{39}Sm(1)(H_2O)_4]^{10-}$ 二聚体结构单元与 $[Sm(2)(H_2O)_7]^{3+}$ 离子的连接方式

完全等同的 $[\alpha-SiW_{11}O_{39}Sm(1)(H_2O)_4]^{5-}$ 结构亚单元通过2个Sm(1)-O-W桥相互连接而成. 化合物1相邻的二聚体结构单元 $[\alpha-SiW_{11}O_{39}Sm(1)(H_2O)_4]^{10-}$ 又通过2个 $Sm^{3+}(2)$ 配离子和1个 $Na^+(1)$ 配离子桥连起来的, 2个 $Sm^{3+}(2)$ 配离子通过配位水上氧原子与 $Na^+(1)$ 配离子桥连并对称分布在 $Na^+(1)$ 配离子的两侧, 从而形成图2所示的新奇而复杂的构筑模式. 若考虑 $K^+(1)$ 和 $K^+(2)$ 离子的键合情况, 化合物1呈现出三维无限伸展堆积结构(图3), 此外, 化合物2中若考虑 K^+ 离子的键合情况, 其结构也为三维无限伸展堆积结构. 比较有趣的是, 化合物1中 $Sm^{3+}(2)$ 配离子和 $Na^+(1)$ 配离子都参与了多阴离子间桥链结构的形成, 但两者的连结的方式不同: 两个 $Sm^{3+}(2)$ 配离子是通过 $[\alpha-SiW_{11}O_{39}Sm(1)(H_2O)_4]^{5-}$ 亚单元表面的端氧原子参与桥连的, 而 $Na^+(1)$ 配离子是通过 $[\alpha-SiW_{11}O_{39}Sm(1)(H_2O)_4]^{5-}$ 亚单元表面的桥氧原子参与桥连的. 由

W10-O10 键长为 0.169(2) nm, W11-O11 键长为 0.1657(19) nm, W10-O22 键长为 0.194(2) nm 和 W11-O22 键长为 0.192(2) nm, 说明 $[\alpha-SiW_{11}O_{39}Sm(1)(H_2O)_4]^{5-}$ 亚单元骨架表面的端氧原子有较强的成键能力, 在化合物2中也有类似的现象.

镶嵌在 $[\alpha-SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ 空穴中的 $Sm^{3+}(1)$ 配离子为九配位的畸变单加冠四方反棱柱构型, 其配位原子分别为来自4个配位水的氧和多阴离子的5个骨架氧. 在 $Sm^{3+}(1)$ 配离子的配位多面体中, O5, O2W, O3W, O4W; O14, O15, O23, O34 分别构成四方反棱柱的两个底面, 与其对应的理想四方反棱柱的两底面的平均偏差分别为 0.00743 和 0.00565 nm, 二底面所成的二面角为 3.3° , $Sm^{3+}(1)$ 离子距两个底面的距离分别为 0.10688 和 0.13545 nm. O1W是冠位原子, 位于O5, O2W, O3W, O4W所在平面的上方, 距该平面的距离为 0.15213 nm. 在化合物阴离子结构中, 充当

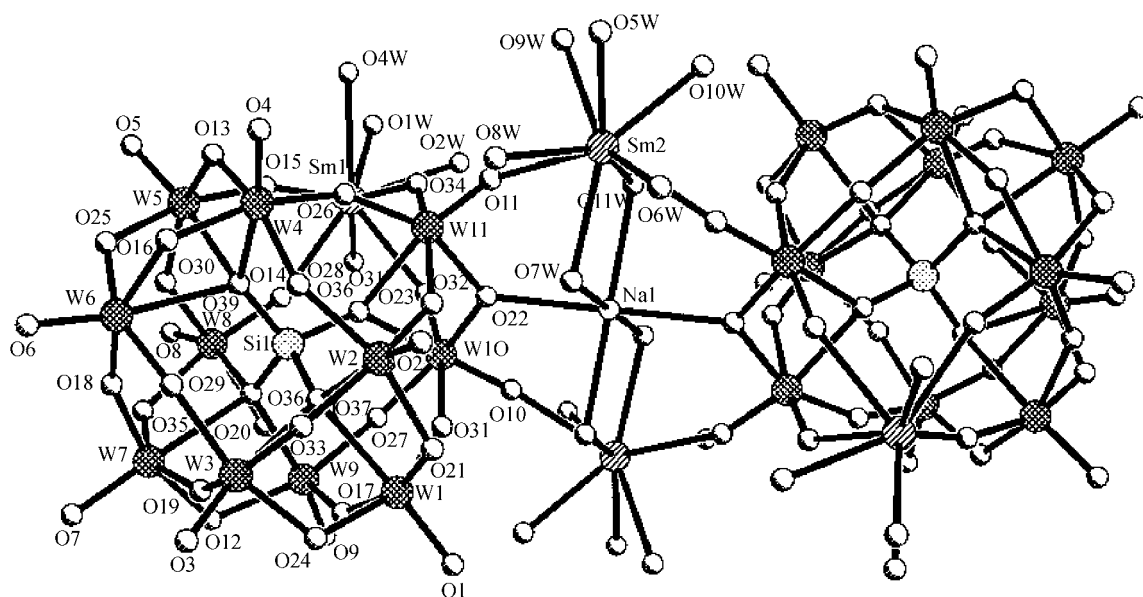


图 2 化合物 1 的 $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sm}(1)(\text{H}_2\text{O})_4]_2^{10-}$ 二聚体结构间连接图

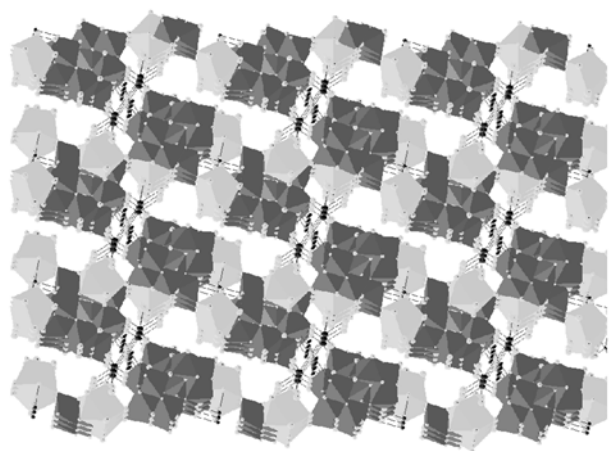


图 3 化合物 1 呈现出三维无限伸展堆积结构

桥的 $\text{Sm}^{3+}(2)$ 配离子也为九配位的畸变单加冠四方反棱柱构型, 其配位原子分别为来自 7 个配位水的氧和多阴离子骨架的 2 个端基氧. 在 $\text{Sm}^{3+}(2)$ 配离子的配位环境中, O7W, O8W, O9W, O11W, O10, O6W, O5W, O10W 分别构成四方反棱柱的两个底面, 与其对应的理想四方反棱柱两底面的平均偏差分别为 0.00159 和 0.02267 nm, 二底面所成的二面角为 7.3° , $\text{Sm}^{3+}(2)$ 离子距两个底面的距离分别为 0.08938 和 0.14682 nm. O11 是冠位原子, 位于 O7W, O8W, O9W, O11W 所在平面的上方, 距该平面的距离为 0.16417 nm. 对比

$\text{Sm}^{3+}(1)$ 和 $\text{Sm}^{3+}(2)$ 配离子配位氧原子所在平面与其理想平面的平均偏差数据可知, 含有 $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 阴离子端基氧的平面平均偏差较大(如平面 O5, O2W, O3W, O4W 和 O10, O6W, O5W, O10W), 其主要原因是 $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 阴离子中的端基氧参与了化合物桥链结构形成的缘故. $\text{Sm}^{3+}(1)$ 配离子的 Sm(1)-O 键长分布在 0.2364(19) ~ 0.260(3) nm, 平均键长为 0.2492 nm, 其中 Sm(1)-O(H_2O)平均键长为 0.251 nm, Sm(1)-Od(杂多阴离子中的端基氧 O5)平均键长为 0.256 nm, Sm(1)-Ov(不饱和杂多阴离子缺位处的氧)平均键长为 0.2441 nm, 由此可以看出, Sm(1)-Od 平均键长 > Sm(1)-O(H_2O)平均键长 > Sm(1)-Ov 平均键长, 这可能是由于不同环境的氧原子的给电子能力不同造成的. $\text{Sm}^{3+}(2)$ 配离子的 Sm(2)-O 键长分布在 0.237(3) ~ 0.257(2) nm, 平均键长为 0.2466 nm, 其中 Sm(2)-O(Na)(与 $\text{Na}^+(1)$ 配离子相连的配位水的氧)平均键长为 0.254 nm, Sm(2)-Od 平均键长为 0.252 nm, Sm(2)-O(H_2O)平均键长为 0.241 nm, 可以看出, Sm(2)-O(Na) 平均键长 > Sm(2)-Od 平均键长 > Sm(2)-O(H_2O) 平均键长, 其原因与上述类同. 与化合物 1 相比, 化合物 2 中稀土 Pr^{3+} 配离子的配位构型存在三种情况: 镶嵌在 $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 簇单元中 $\text{Pr}^{3+}(1)$ 配离子是九配位

的单加冠四方反棱柱构型; 镶嵌在 $[\alpha-SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ 簇单元中 $Pr^{3+}(2)$ 配离子是九配位的三加冠三棱柱构型; 充当桥连的 $Pr^{3+}(3)$ 和 $Pr^{3+}(4)$ 配离子采用八配位的双加冠三棱柱构型^[28]. 化合物 **1** 和 **2** 中稀土配离子采用不同配位构型的原因可能与两种稀土离子半径不同有关(Sm^{3+} 半径为 96.4 pm, Pr^{3+} 半径为 101.3 pm). 在化合物 **1** 二聚体结构单元之间连接图中, 两个 $Sm^{3+}(2)$ 离子对称分布在 $Na^+(1)$ 配离子的两侧, 它们的距离为 0.7772 nm, 在化合物 **2** 中, 两个 Pr^{3+} 离子间的距离为 0.7812 nm. 两个稀土配离子间桥键的形成, 这为它们发生磁相互作用提供可能.

$Na^+(1)$ 配离子为六配位的八面体构型, 其配位原子分别为来自 4 个配位水的氧和 2 个多阴离子的骨架桥氧, $Na(1)-O$ 键长分布在 0.242(2)~0.245(3) nm, 平均键长为 0.244 nm, 其中 $Na(1)-O(H_2O)$ 平均键长为 0.245 nm, $Na(1)-Oq$ (杂多阴离子的骨架桥基氧)平均键长为 0.242 nm. 由上述晶体数据可以看出, $Sm^{3+}(1)$, $Sm^{3+}(2)$ 和 $Na^+(1)$ 配离子的配位构型都发生了一定程度的畸变.

2.5 热稳定性

从化合物 **1** 的热失重曲线(TG)观察到, 从 15~570℃表现为一步缓慢失重过程, 其失重为 9.08%, 与理论值 8.88%基本吻合. 从差热曲线(DTA)可以看出, 在 70 和 110℃有两个强的吸收峰, 说明化合物 **1** 的失

水过程是一较强吸热过程. DTA曲线于 554℃处还出现一较强的放热峰, 根据West提出的杂多化合物骨架分解温度判据^[33], 可以判定化合物 **1** 阴离子骨架分解的温度为 554℃. 化合物 **2** 也表现为一步缓慢失重, 其阴离子骨架分解温度为 566℃^[28]. 以上结果表明化合物 **1** 和 **2** 的阴离子骨架都具有较好的热稳性.

2.6 电化学性质

为了研究化合物 **1** 和 **2** 在水溶液中的电化学行为, 我们对其进行了循环伏安行为测试, 结果表明, 化合物 **1**(图 4(a))在 pH = 3.10 时(用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ 调 pH)循环伏安曲线出现了两对较好的氧化还原波, 表明化合物存在两步还原过程, 这两对氧化还原峰的中点电位($E_{p1/2}$)分别为 -1.026 和 -0.731 V, 与 $\alpha-K_8SiW_{11}O_{39} \cdot 13H_2O$ 对应的中点电位相比^[34], 标题化合物的中点电位发生了负移, 说明其还原能力有所增强; 但这两个氧化还原峰峰电位差分别为 252 和 255 mV, 说明该两步还原过程是不可逆的. 当溶液 pH 增大时, 两对氧化还原峰逐渐消失, 表明溶液的酸度对标题化合物的氧化还原行为影响很大, 其主要原因可能是随着溶液 pH 值的逐渐增大, 化合物中的稀土离子逐渐脱离阴离子骨架, 出现部分沉淀和化合物的阴离子结构发生了变化而导致的. 化合物 **2**(图 4(b))在 pH = 3.00 时(用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ 调 pH)

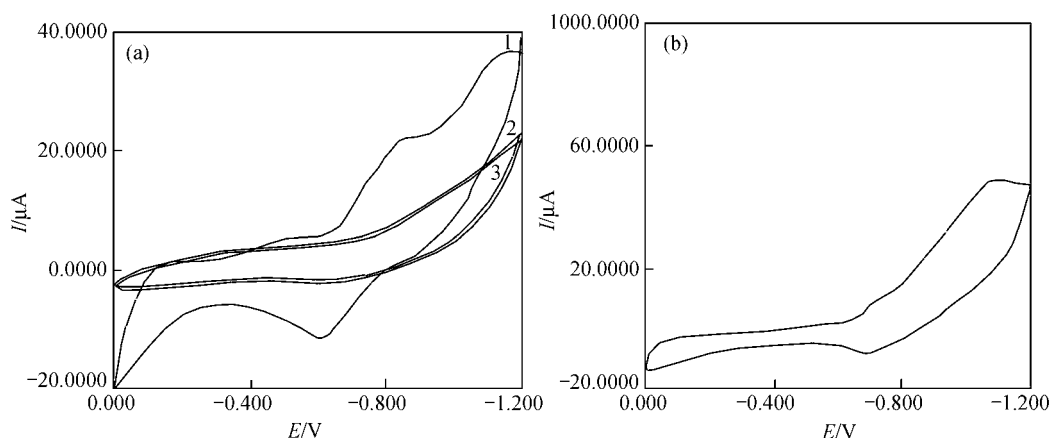


图 4

(a) $0.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 化合物 **1** 水溶液的循环伏安曲线(曲线 1, 2, 3 分别代表 pH 为 3.10, 4.37, 5.40); (b) $0.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 化合物 **2** 水溶液的循环伏安曲线(pH = 3.00); 扫描速率为 50 mV/s

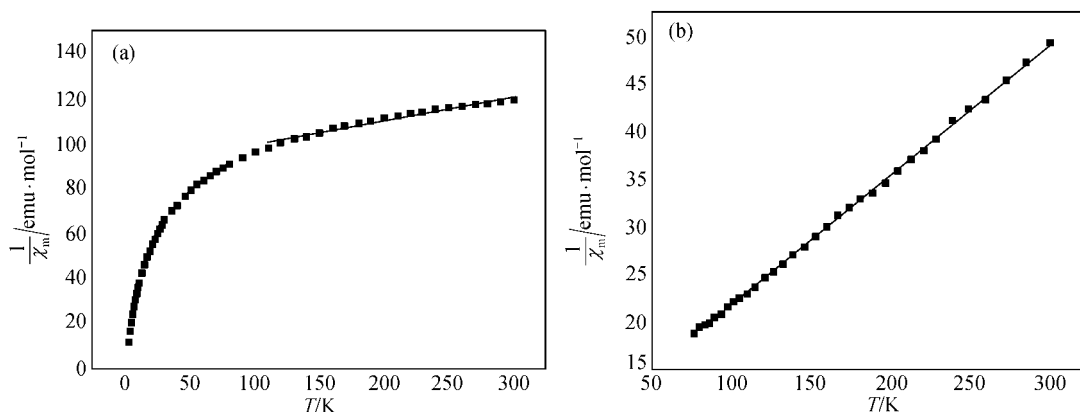


图 5

(a) 化合物 **1** 摩尔磁化率倒数随温度的变化曲线(2~300 K); (b) 化合物 **2** 摩尔磁化率倒数随温度的变化曲线(70~300 K)

循环伏安曲线出现了两对较差的氧化还原波, 这两对氧化还原峰的中点电位($E_{p1/2}$)分别为-1.030和-0.714 V^[28].

2.7 磁性质

在 2~300 K 温度范围内研究了化合物 **1** 的磁性质, 其摩尔磁化率倒数随温度的变化曲线如图 5(a). 在 110~300 K 之间, 摩尔磁化率倒数与温度关系遵循居里-外斯定律 $\chi_m = C/(T - \theta)$, 由 $1/\chi_m - T$ 曲线得到居里常数 C 为 $9.175 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 外斯常数 θ 为 -810.298 K , 说明化合物 **1** 中的稀土离子存在强烈的自旋-轨道耦合作用, 这可能与稀土离子的 4f 电子在化合物整个骨架中离域有关^[28], 在温度低于 110 K 逐渐逼近 2 K 的过程中, 摩尔磁化率急剧增加, 说明化合物 **1** 在温度降低的过程中出现较强的反铁磁交换作用, 这可能与化合物 **1** 中两个 Sm^{3+} 离子存在两个 Sm-O-Na-O-Sm 桥键有关. 在 70~300 K 温度范围内测定了化合物 **2** 的摩尔磁化率倒数随温度的变化曲线如图 5(b), 摩尔磁化率倒数与温度关系也遵循居里-外斯定律, 其居里常数 C 为 $7.380 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 外斯常数 θ 为 -61.861 K ^[28], 这说明化合物 **2** 中自旋-轨道耦合作用与化合物 **1** 相比较弱, 其可能原因是化合物 **2** 中稀土离子 Pr^{3+} 有较少的 4f 电子的缘故(Pr^{3+} 离子有 2 个 4f 电子, 而 Sm^{3+} 离子有 5 个 4f 电子).

参 考 文 献

- Pope M T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. New York: Springer, 1983. 31 ~ 32
- Yang W B, Lu C Z, Zhan X P, et al. Hydrothermal synthesis of the first vanadomolybdenum polyoxocation with a "metal-bonded" spherical framework. *Inorg Chem*, 2002, 41: 4621 ~ 4623 [\[DOI\]](#)
- Pope M T, Müller A. Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1994
- Wu C D, Lu C Z, Zhuang H H, 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 Am Chem Soc*, 2002, 124: 3836 ~ 3837 [\[DOI\]](#)
- Nyman M, Bonhomme F, Alam T M, et al. A general synthetic procedure for heteropolyniobates. *Science*, 2002, 297: 996 ~ 998 [\[DOI\]](#)
- Rhule J T, Hill C L, D. Judd A, et al. Polyoxometalates in medicine. *Chem Rev*, 1998, 98: 327 ~ 358 [\[DOI\]](#)
- Mizuno N, Misono M. Heterogeneous catalysis. *Chem Rev*, 1998, 98: 199 ~ 218 [\[DOI\]](#)
- Coronado E, Gomez-Garcia C J. Polyoxometalate-based molecular materials. *Chem Rev*, 1998, 98: 273 ~ 296 [\[DOI\]](#)
- Katsoulis D E. A survey of applications of polyoxometalates. *Chem Rev*, 1998, 98: 359 ~ 388 [\[DOI\]](#)
- Khentini A M, Shimon L J W, Neumann R. Preparation and characterization of new Ruthenium and Osmium containing polyoxometalates, $[\text{M}(\text{DMSO})_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Ru} (\text{II}), \text{Os} (\text{II})$) and their use as catalysis for the Aerobic oxidation of alcohols. *Inorg Chem*, 2003, 42: 3331 ~ 3339 [\[DOI\]](#)
- Weinstock I A. Homogeneous-phase electron transfer reactions of polyoxometalates. *Chem Rev*, 1998, 98: 113 ~ 170 [\[DOI\]](#)
- Chiang M H, Soderholm L, Antonio M R. Redox chemistry of actinide ions in Wells-Dawson heteropolyoxoanion complexes. *Eur J Inorg Chem*, 2003: 2929 ~ 2936
- Wang X L, Wang E B, Lan Y, et al. Renewable PMo_{12} -based inorganic-organic hybrid material bulk-modified carbon paste electrode: preparation, electrochemistry and electrocatalysis. *Electro-*

- analysis, 2002, 14: 116 ~ 1121
- 14 Liu J Y, Cheng L, Dong S J. Assembly of the transition metal substituted polyoxometalates $ZnW_{11}M(H_2O)O_{39}^{n-}$ ($M = Mn, Cu, Fe, Co, Cr, Ni, Zn$) on 4-Aminobenzoic acid modified glassy carbon electrode and their electrochemical study. *Electroanalysis*, 2002, 14: 569 ~ 574 [\[DOI\]](#)
- 15 Bagno A, Bonchio M, Sartorel A, et al. Microwave-assisted rapid incorporation of Ruthenium into lacunary Keggin-type polyoxotungstates: one-step synthesis, ^{99}Ru , ^{183}W NMR characterization and catalytic activity of $[PW_{11}O_{39}Ru^{II}(DMSO)]^{5-}$. *Eur J Inorg Chem*, 2000: 17 ~ 20
- 16 Luo Q, Howell R C, Bartis J, et al. Lanthanide complexes of $[\alpha-2-P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$: Solid state and solution studies. *Inorg Chem*, 2002, 41: 6112 ~ 6117 [\[DOI\]](#)
- 17 Dolbecq A, Milalane P, Lisnard L, et al. Hybrid organic-inorganic 1D and 2D frameworks with ϵ -Keggin polyoxomolybdates as building blocks. *Chem Eur J*, 2003, 9: 2914 ~ 2920 [\[DOI\]](#)
- 18 Kim G S, Zeng H, VanDerveer D, et al. A supramolecular tetra-Keggin polyoxometalate $[Nb_4O_6(\alpha-Nb_3SiW_9O_{40})_4]^{20-}$. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 3205 ~ 3207 [\[DOI\]](#)
- 19 Liu C M, Zhang D Q, Zhu D B. Mixed molybdenum-vanadium polyoxoanion-bridged trimetallic nanocluster complexes: Hydrothermal synthesis and crystal structures of $\{(Mo^{VI}_6Mo^{V}_2V^{IV}_8O_{40}(PO_4)[Co(phen)_2(H_2O)]_2)[Co_2(phen)_2(OH)_2(H_2O)_4]_{1/2}$ and $\{Mo^{VI}_5Mo^{V}_3V^{IV}_8O_{40}(PO_4)[Co(phen)(en)(H_2O)]_2\}[Co(phen)_3] \cdot 1.5 H_2O$. *Crystal Growth & Design*, 2003, 3: 363 ~ 368 [\[DOI\]](#)
- 20 王敬平, 吴强, 牛景杨. 新型一维有机-无机聚合物: $\{[Ca(DMF)_5]_2SiMo_{12}O_{40}]_n$ 的合成, 结构及热性质. *中国科学, B辑*, 2002, 32(3): 210 ~ 217 [\[摘要\]](#) [\[PDF\]](#)
- 21 王敬平, 赵俊伟, 牛景杨, 等. 以Dawson结构聚金属氧酸盐为构筑块的有机-无机聚合物 $\{[Pr(DMF)_6]\{Pr(DMF)_7\}(P_2W_{18}O_{62})\}$ 的合成, 表征及晶体结构. *中国科学, B辑*, 2003, 33(5): 397 ~ 406 [\[摘要\]](#) [\[PDF\]](#)
- 22 Aime S, Botta M, Fasano M, et al. Lanthanide(III) chelates for NMR biomedical applications. *Chem Soc Rev*, 1998, 27: 19 ~ 29
- 23 Oh S J, Choi Y S, Hwangbo S, et al. Structure and phosphodiesterase activity of bis-tris coordinated Lanthanide (III) complexes. *Chem Commun*, 1998: 2189 ~ 2190
- 24 Bruice T C, Tsubouchi A, Dempcy R O, et al. One- and two-metal ion catalysis of the hydrolysis of adenosine 3'-alkyl phosphate esters. Models for one- and two-metal ion catalysis of RNA hydrolysis. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 9867 ~ 9875 [\[DOI\]](#)
- 25 Comblin V, Gilsoul D, Hermann M, et al. Designing new MRI contrast agents: A coordination chemistry challenge. *Coord Chem Rev*, 1999, 185-186: 451 ~ 470 [\[DOI\]](#)
- 26 Büzli J C G. Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Science. In: Büzli J C G, Choppin G R. eds. Amsterdam: Elsevier, 1989. 219 ~ 293
- 27 Elhabiri M, Scopelliti R, Büzli J C G, et al. Lanthanide helicates self-assembled in water: A new class of highly stable and luminescent dimetallic carboxylates. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 10747 ~ 10762 [\[DOI\]](#)
- 28 Niu J Y, Zhao J W, Wang J P. Synthesis, crystal structure and characterization of a praseodymium^{III}-substituted silicotungstate with a novel 1D chain connection motif. *Inorg Chem Commun*, 2004, 7(7): 876~879 [\[DOI\]](#)
- 29 Tézé A, Hervé G. *Inorganic Synthesis*. New York: John Wiley and sons, 1990, 27: 89
- 30 Sheldrick G M. SHELXL 97, Program for the Refinement of crystal structure. University of Göttingen, Germany, 1997
- 31 瞿伦玉, 牛增元, 刘景福, 等. 镧系元素钨硅杂多配合物异构体的合成与表征. *高等学校化学学报*, 1991, 12(11): 1434 ~ 1436
- 32 牛景杨, 王敬平. 杂多化合物概论. 开封: 河南大学出版社, 2000. 189
- 33 West S F, Audrieth L F. Differential thermal analysis of some heteropoly acids of molybdenum and tungsten. *J Phys Chem*, 1955, 59(10): 1069 ~ 1072
- 34 陈亚光, 朱志平, 赵玉英, 等. 十一钨钛杂多酸盐 $MnXW_{11}TiO_{40}$ ($X = Si, B, Zn$) 的合成及其氧化还原性质. *无机化学学报*, 1999, 15(2): 205 ~ 210