二聚结构 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}_2\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的合成、结构及性质

张少伟, 马鹏涛, 陈幻妮, 王敬平*, 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 475004

* 联系人, E-mail: jpwang@henu.edu.cn; jyniu@henu.edu.cn

2010-11-04 收稿, 2011-01-30 接受

国家自然科学基金(20771034, 20773035)和教育部博士点基金(200804750003)资助项目

摘要 以 $\alpha\text{-Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 为原料, 利用常规水溶液方法合成了 2:2 型二聚的单缺位 Keggin 结构稀土衍生物 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}_2\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**). X 射线单晶衍射结果表明, 该晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数: $a = 1.35383(10)$ nm, $b = 1.60687(12)$ nm, $c = 1.86958(13)$ nm, $\alpha = 65.9630(10)^\circ$, $\beta = 83.1650(10)^\circ$, $\gamma = 83.6780(10)^\circ$, $Z = 1$, $R_1 = 0.0589$, $wR_2 = 0.1447$. 二聚阴离子 $\{[(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}_2)\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]_2\}^{4-}$ 由 2 个 $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ 缺位阴离子通过 2 个 $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ 配离子连接形成, La^{3+} 离子占据 $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ 阴离子的缺位位置, 采用九配位单加冠四方反棱柱构型, 相邻的 2 个单取代阴离子 $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{LaO}_{39}]^{4-}$ 通过 2 个 $\text{La}-\text{O}_t-\text{W}$ 桥连成二聚物. 热重分析结果表明, 化合物 **1** 在 $25 \sim 600^\circ\text{C}$ 范围内表现为两步失重; 循环伏安行为表明, 化合物 **1** 阴离子在 pH 4.3 的水溶液中存在两步可逆的单电子还原过程.

关键词

多金属氧酸盐
单缺位
Keggin 结构
稀土离子
二聚

多金属氧酸盐(POMs)因其独特的分子结构及分子易于设计和组装的特点, 在功能材料、催化、光化学和电化学等领域有着潜在的应用前景^[1~9]. 稀土元素因其特有的 4f 层电子结构而具有良好的光、电、磁性质, 成为构筑光、电、磁等新型功能材料的核心^[10~17]. 多年来, 多酸化学家一直想把具有较强亲氧性的稀土离子和多酸结合起来, 期望合成兼具两者共同优点、结构新颖的化合物. 1971 年, Peacock 和 Weakley^[18]首次报道了单缺位 Keggin 结构阴离子 $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{Si}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}$)与稀土离子在水溶液中能生成 1:1 和 1:2 的化合物. 2000 年, Pope 研究小组^[19]报道了两种 1:1 型一维链状稀土取代的硅钨酸盐 $[\text{Ln}(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}^{\text{III}}, \text{La}^{\text{III}}$). 其后, 许多主要基于单缺位 Keggin 结构硅钨酸的稀土衍生物相继被报道^[20~24], 我们研究小组主要围绕以 P, Ge 为中心原子的单缺位 Keggin 结构稀土衍生物进行了研究, 得到了一系列结构新颖的化合物^[25~30]. 然而,

截止到目前, 报道的单缺位 Keggin 结构稀土衍生物主要集中在 1:1 和 1:2 型, 而 2:2 型二聚结构却很少. 本文报道了一例以端氧桥连的单缺位 Keggin 结构磷钨酸稀土衍生物 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}_2\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 并对其晶体结构、谱学性质、热性质(TG)及电化学性质进行了表征和研究.

1 实验

(i) 试剂、仪器及测试条件. $\alpha\text{-Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的合成依据文献^[31], 并经红外光谱表征, 其余化学试剂均为国产分析纯, 使用前未经进一步纯化.

C, H, N 元素分析使用 Perkin-Elmer 2400-II CHNS/O 型元素分析仪; IR 光谱采用美国 Nicolet FT-IR 360 型傅里叶变换红外光谱仪测定, KBr 压片, 记录范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; 紫外-可见光谱用 HITACHI U-4100 型紫外光谱仪测定; XRD 采用 Philips X'Pert-MPD 粉末衍射仪测定, 以 Cu K α 射线($\lambda = 0.154056$

英文引用格式: Zhang S W, Ma P T, Chen H N, et al. Syntheses, crystal structure and properties of the dimeric $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}_2\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2011, 56: 652–657, doi: 10.1360/972010-2056

nm)为辐射源; TG 采用 Mettler-Toledo TGA/SDTA851° 型热重分析仪测定, N₂ 气氛, 升温范围为 25~600℃, 升温速度是 10℃/min; 循环伏安测试采用 LK98 电化学分析系统 (LANLIKE, 天津), 三电极系统: 工作电极为玻碳电极, 对电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE)电极, 用 0.5 mol/L Na₂SO₄ 作为支持电解质, 溶液的酸碱度分别用 0.1 mol/L H₂SO₄ 和 0.1 mol/L NaOH 进行调整。

(ii) [(CH₃)₄N]₄[PW₁₁O₃₉H₂La(H₂O)₄]₂·3H₂O 的合成. 将 2.10 g (0.73 mmol) Na₇[α-PW₁₁O₃₉]·nH₂O 溶于 15 mL 蒸馏水中, 搅拌下逐滴加入 15 mL 溶有 0.48 g (1.30 mmol) LaCl₃·7H₂O 的水溶液, 用 4 mol/L NaOH 调 pH 至 4.3, 加热到 80℃并恒温 1 h 后, 冷却至室温, 过滤, 向滤液中加入 0.20 g (1.30 mmol) (CH₃)₄NCl, 搅拌 30 min 后过滤, 滤液静置于室温下缓慢挥发, 几周后得到无色菱形晶体. 实验式为 C₁₆H₇₄La₂N₄O₈₉P₂W₂₂. 产率: ca. 32% (基于 α-Na₇PW₁₁O₃₉·nH₂O). 元素分析结果(%)计算值: C 3.13, H 1.22, N 0.91; 实验值: C 3.19, H 1.39, N 1.01.

(iii) 晶体结构的测定. 选取 0.10 mm × 0.10 mm × 0.09 mm 大小的单晶, 置于 Bruker Apex-II CCD 衍射仪上, 采用石墨单色化的 Mo Kα 射线(λ = 0.071073 nm)为辐射源, 在 296(2) K 下收集各衍射数据, 扫描范围分别在: 1.94 ≤ θ ≤ 25, -16 ≤ h ≤ 16, -14 ≤ k ≤ 19, -17 ≤ l ≤ 22 内, 共收集衍射点 40011 个, 其中独立衍射点为 18985 个[R(int) = 0.0861][I ≥ 2σ(I)]. 结构分析表明, 该晶体属三斜晶系, P-1 空间群, 晶胞参数: a = 1.35383(10) nm, b = 1.60687(12) nm, c = 1.86958(13) nm, α = 65.9630(10)°, β = 83.1650(10)°, γ = 83.6780(10)°, V = 36.795(5) nm³, D_c = 2.769 Mg/m³, Z = 1, F(000) = 2686. 所有数据经 Lp 因子校正, 用直接法得到全部非氢原子坐标, H₂O 上的氢原子未处理, 其他氢原子坐标采用几何加氢的方法得到, 由全矩阵最小二乘法优化, 所有非氢原子坐标均采用各向异性热参数修正, 最终偏移因子 R₁ = 0.0589, wR₂ = 0.1447, GOF = 0.919. 全部计算工作均使用 SHELXTL-97 程序^[32]系统在计算机上完成。

2 结果与讨论

2.1 合成

实验中, 我们发现化合物 1 的形成主要受以下 3 个因素影响: (1) 反应体系的 pH, 化合物 1 形成的

pH 在 4.3~5.4 之间, pH 4.3 时得到的化合物晶形质量最好; (2) 反应体系中 La³⁺/[α-PW₁₁O₃₉]⁷⁻的比例, 当减小 La³⁺/[α-PW₁₁O₃₉]⁷⁻的比例为 1:1 时, 得到了 1:2 型 [La(PW₁₁O₃₉)₂]¹¹⁻ 稀土衍生物; 而增大 La³⁺/[α-PW₁₁O₃₉]⁷⁻的比例到 3:1 时, 反应溶液变得更加浑浊, 不能得到晶体; (3) 抗衡阳离子的选择, 以 [(CH₃)₄N]⁺ 做抗衡阳离子时, 能得到质量较好的单晶, 而以 K⁺ 或者 Na⁺ 做抗衡阳离子时往往得到粉晶. 这可能是由于大的有机阳离子 [(CH₃)₄N]⁺ 比较容易与杂多阴离子生成离子对, 有利于化合物的晶体生长, 而且能加强化合物的化学稳定性^[33~35].

2.2 IR 光谱

化合物 1 的红外光谱分别于 1095, 1046, 943, 881, 833 和 775 cm⁻¹ 处出现了 Keggin 结构多金属氧酸阴离子骨架的特征振动(图 1), 分别归属为 ν_{as}(P-O_a), ν_{as}(W-O_d), ν_{as}(W-O_b) 和 ν_{as}(W-O_c), 与 α-Na₇PW₁₁O₃₉·nH₂O 的红外光谱相比较^[36,37], ν_{as}(W-O_d) 的振动频率红移了约 12 cm⁻¹, 可能的原因是二聚离子 {[α-PW₁₁O₃₉H₂La(H₂O)₄]₂}⁴⁻ 中 La³⁺ 与多酸阴离子 [α-PW₁₁O₃₉]⁷⁻ 之间有较强的相互作用, 同时抗衡阳离子对阴离子的端氧作用, 减弱了 W-O_d 的键合强度, 从而导致 W-O_d 振动频率的降低, 这与晶体结构解析结果一致^[6]. 而 ν_{as}(P-O_a) 和 ν_{as}(W-O_c) 的振动频率分别蓝移了约 13 和 21 cm⁻¹, 这可能是由于化合物中稀土离子和缺位阴离子配位及结构对称性相对于前驱体 α-Na₇PW₁₁O₃₉·nH₂O 升高引起的^[25~30].

2.3 UV 光谱

化合物 1 水溶液的紫外光谱在 400~190 nm 范围

图 1 化合物 1 的红外光谱图

内出现了2个吸收峰(图2), 在194 nm附近的强吸收带归属于 $O_d \rightarrow W$ 的荷移跃迁, 在250 nm附近的弱吸收带对应于 $O_b(O_c) \rightarrow W$ 的 $p\pi-d\pi$ 荷移跃迁^[38].

2.4 晶体结构描述

X 射线单晶衍射分析表明, 化合物的分子结构单元由4个游离 $[(CH_3)_4N]^+$ 阳离子, 一个二聚阴离子 $\{[(\alpha-PW_{11}O_{39}H_2)La(H_2O)_4]_2\}^{4-}$ 和3个结晶水组成(图3(a)). 二聚阴离子 $\{[(\alpha-PW_{11}O_{39}H_2)La(H_2O)_4]_2\}^{4-}$ 由2个相邻 $[\alpha-PW_{11}O_{39}]^{7-}$ 缺位阴离子通过2个

$[La(H_2O)_4]^{3+}$ 配离子连接形成. 其中, 每个稀土 La^{3+} 离子占据 $[\alpha-PW_{11}O_{39}]^{7-}$ 阴离子的缺位位置, 采取九配位单加冠四方反棱柱构型, 分别与缺位处的4个氧原子($d_{La-Ob,c} = 0.2526(11) \sim 0.2530(12)$ nm), 4个水分子($d_{La-OH_2O} = 0.2575(14) \sim 0.2651(12)$ nm)以及相邻的另一个 $[\alpha-PW_{11}O_{39}]^{7-}$ 阴离子的一个端氧($O(4A)$)($d_{La-Od} = 0.2558(10)$ nm)配位. 这与我们已报道的化合物 $\{[(\alpha-PW_{11}O_{39}H)Ln(H_2O)_3]_2\}^{6-}$ ($Ln = Nd^{III}, Gd^{III}$)^[27] 不同, 其 Nd^{III} 和 Gd^{III} 是八配位四方反棱柱构型. 在 La^{3+} 离子的配位多面体中(图3(b)), $O4W, O4A, O3W, O2W, O26, O16, O28, O24$ 分别构成四方反棱柱的2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0.00001和0.00526 nm, La^{3+} 离子到2个底面的距离是0.14674和0.09878 nm. $O1W$ 占据冠的位置, 到两底面的距离分别是0.15938和0.40494 nm. 在 $\{[(\alpha-PW_{11}O_{39}H_2)La(H_2O)_4]_2\}^{4-}$ 阴离子中, 2个 La^{III} 离子的距离是0.68945(14) nm, PO_4 四面体的 $P-O$ 键长为0.1520(11)~0.1549(12) nm, $O-P-O$ 的键角为108.9(6)~110.2(6)°, 表明四面体发生了一定程度的畸变. 同样, 所有的 WO_6 八面体也都有不同程度的扭曲. 这可能是由于稀土 La^{3+} 离子占据了 $[\alpha-PW_{11}O_{39}]^{7-}$ 阴离子的缺位位置及抗衡阳离子的作用引起的. 有意思的是,

图2 化合物的紫外光谱图

图3 化合物1的阴离子结构单元图(a)、 La^{3+} 离子配位环境图(b)和化合物沿 a 轴的多面体堆积图(c)

$\{[(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}_2)\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]_2\}^{4-}$ 阴离子沿 a 轴堆积形成大小约为 $1.43\text{ nm} \times 0.83\text{ nm}$ 的孔洞(略去 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ 和结晶水)(图 3(c)).

2.5 化合物 1 的粉末衍射

化合物 1 的粉末衍射图谱与基于单晶衍射所拟合的图谱符合得较好, 证明用于各种测试的化合物是纯净的(图 4).

2.6 热稳定性

从化合物的 TG 曲线可观察到在 $25\sim 600^\circ\text{C}$ 范围内表现为两步失重(图 5), 总失重 9.18% (理论值 8.65%). 第一步在 $25\sim 262^\circ\text{C}$ 之间, 失重为 3.52%(理论值 3.23%), 对应于 3 个结晶水分子、8 个配位水分子及化合物表面水的失去; 第二步失重从 262 到 600°C , 失重为 5.66%(理论值 5.42%), 归属于 4 个四甲基铵离子和 2 个结构水的失去.

2.7 电化学性质

我们对化合物 1 进行了不同 pH 下的循环伏安行为测试(图 6), 结果表明, 在 pH 4.3 时, 化合物出现了两对较好的氧化还原峰(图 6 曲线 c), 中点电位($E_{p1/2}$)分别为 -0.1032 和 -0.897 V , 氧化还原峰电位差分别为 66 和 74 mV, 可认为化合物存在两步可逆的单电子还原过程, 可归属为配原子 W^{VI} 的氧化还原^[39-41], 与此同时, 在 -1.396 和 -0.34 V 处还出现了 2 个还原峰而没有对应的氧化峰. 当溶液的 pH 增大时, 氧化还原峰峰电流变弱并且峰数减少, 而且氧化还原峰逐渐向负方向移动(图 6 曲线 d 和 e), 这可能是由于 pH 增大时, La^{3+} 从结构骨架脱落水解, 阴离子结构骨架发生了改变所引起的; 当溶液的 pH 减小时, 还原峰的峰电流变强且峰数变多, 氧化峰的峰电流变弱且峰数变少, 而且氧化还原峰的位置向正电位方向移动(图 6 曲线 a 和 b). 随着溶液 pH 的改变, 氧化还原峰逐渐出现不可逆转的现象, 可能是由于化合物在介质中发生了反应或者多酸阴离子的结构框架发生了改变^[42], 这些现象说明溶液的酸碱度对化合物的氧化还原性质有一定的影响.

图 4 化合物 1 的粉末衍射图

图 5 化合物 1 的 TG 曲线

图 6 化合物 1 (0.5 mmol/L) 在 $\text{pH} \leq 4.3$ 和 $\text{pH} > 4.3$ 的循环伏安曲线

曲线 a ~ e 对应的 pH 分别为 3.6, 3.9, 4.3, 5.3, 6.4; 用 0.5 mol/L Na_2SO_4 作为支持电解质, 扫描速率为 50 mV/s , 溶液的酸碱度分别用 0.1 mol/L H_2SO_4 和 0.1 mol/L NaOH 进行调整

参考文献

- 1 Pope M T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Berlin: Springer, 1983

- 2 Hill C L. Introduction: Polyoxometalates-multicomponent molecular vehicles to probe fundamental issues and practical problems. *Chem Rev*, 1998, 98: 1–2
- 3 Long D L, Tsunashima R, Cronin L. Polyoxometalates: Building blocks for functional nanoscale systems. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1736–1758
- 4 Miras H N, Wilson E F, Cronin L. Unravelling the complexities of inorganic and supramolecular self-assemble in solution with electrospray and cryospray mass spectrometry. *Chem Commun*, 2009, 1297–1311
- 5 Tan H Q, Li Y G, Zhang Z M, et al. Chiral polyoxometalate-induced enantiomerically 3D architectures: A new route for synthesis of high-dimensional chiral compounds. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 10066–10067
- 6 Sartorel A, Carraro M, Scorrano G, et al. Polyoxometalate embedding of a tetrauthenium(IV)-oxo-core by template-directed metalation of $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$: A totally inorganic oxygen-evolving catalyst. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5006–5007
- 7 Sun C Y, Liu S X, Liang D D, et al. Highly stable crystalline catalysts based on a microporous metal-organic framework and polyoxometalates. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 1883–1888
- 8 Jiang C J, Lesbani A, Kawamoto R, et al. Channel-selective independent sorption and collection of hydrophilic and hydrophobic molecules by $\text{Cs}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ ionic crystal. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 14240–14241
- 9 Nellutla S, van Tol J, Dalal N S, et al. Magnetism, electro paramagnetic resonance, electrochemistry, and mass spectrometry of the pentacopper(II)-substituted tungstosilicate $[\text{Cu}_5(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{33})_2]^{10-}$, a model five-spin frustrated cluster. *Inorg Chem*, 2005, 44: 9795–9806
- 10 王恩波, 李阳光, 鹿颖, 等. 多酸化学概论. 长春: 东北师范大学出版社, 2009
- 11 Drewes D, Limanski E M, Krebs B. A series of novel lanthanide polyoxometalates: Condensation of building blocks dependent on the nature of rare earth cations. *Dalton Trans*, 2004, 2087–2091
- 12 Kido J, Okamoto Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Chem Rev*, 2002, 102: 2357–2368
- 13 Mao J G. Structures and luminescent properties of lanthanide phosphonates. *Coord Chem Rev*, 2007, 251: 1493–1520
- 14 Bünzli J C G. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions. *Acc Chem Res*, 2006, 39: 53–61
- 15 Kahn M L, Ballou R, Procher P, et al. Analytical determination of the $\{\text{Ln-Aminoxyl Radical}\}$ exchange interaction taking into account both the ligand-field effect and the spin-orbit coupling of the lanthanide ion ($\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$ and Ho^{III}). *Chem Eur J*, 2002, 8: 525–531
- 16 Xu J X, Ma Y, Liao D Z, et al. Four new lanthanide-nitronyl nitroxide ($\text{Ln} = \text{Pr}^{\text{III}}$, Sm^{III} , Eu^{III} , Tm^{III}) complexes and a Tb^{III} complex exhibiting single-molecule magnet behavior. *Inorg Chem*, 2009, 48: 8890–8896
- 17 Ananias D, Kostova M A, Paz F A, et al. Molecule-like Eu^{3+} -dimers embedded in an extended system exhibit unique photoluminescence properties. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 8620–8626
- 18 Peacock R D, Weakley T J R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions. *J Chem Soc A*, 1971, 1836–1839
- 19 Sadakane M, Dickman M H, Pope M T. Controlled assembly of polyoxometalate chain from lacunary building blocks and Lanthanide-cation linkers. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 2914–2916
- 20 Mialane P, Lisnard L, Mallard A, et al. Solid-state and solution studies of $\{\text{Ln}_n(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})\}$ polyoxoanions: An example of buliding block condensation dependent on the nature of the rare earth. *Inorg Chem*, 2003, 42: 2102–2108
- 21 Mialane P, Dolbecq A, Rivière E, et al. Functionalization of polyoxometalates by a negatively charged bridging ligand: The dimeric $[(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ln})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2]_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{\text{III}}$, Yb^{III}) complexes. *Eur J Inorg Chem*, 2004, 33–36
- 22 Bassil B S, Dickman M H, Kammer B V D, et al. The Monolanthanide-containing silicotungstates $[\text{Ln}(\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Ce , Sm , Eu , Gd , Tb , Yb , Lu): A synthetic and structural investigation. *Inorg Chem*, 2007, 46: 2452–2458
- 23 Zheng L, Ma Y, Zhang G Y, et al. Molecular interaction between a Gadolinium-Polyoxometalate and human serum albumin. *Eur J Inorg Chem*, 2009, 5189–5193
- 24 Hussain F, Degonda A, Sandriesser S, et al. Yttrium containing head-on complexes of silico- and germanotungstate: Synthesis, structure and solution properties. *Inorg Chim Acta*, 2010, 363: 4324–4328
- 25 Wang J P, Zhao J W, Duan X Y, et al. Syntheses and structures of one- and two-dimensional organic-inorganic hybrid rare earth derivatives based on monovacant kegglin-type polyoxotungstates. *Cryst Growth Des*, 2006, 6: 507–513
- 26 Wang J P, Duan X Y, Du X D, et al. Novel rare earth germanotungstates and organic hybrid derivatives: Synthesis and structures of $\text{M}[\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}]$ ($\text{M} = \text{Nd}$, Sm , Y , Yb) and $\text{Sm}[\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}](\text{DMSO})$. *Cryst Growth Des*, 2006, 6: 2266–2270
- 27 Niu J Y, Wang K H, Chen H N, et al. Assembly chemistry between lanthanide cations and monovacant Keggin 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 $[\{(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\eta^2\text{-}\mu\text{-I, I})\text{-CH}_3\text{COO})_2\}]^{10-}$. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 4362–4372
- 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: 876–879

- 29 Niu J Y, Zhao J W, Wang J P. Synthesis, characterization and crystal structure of a Er^{III} mono-substituted $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ polyoxotungstate containing one-dimensional zigzag chainlike structure. *J Mol Struct*, 2004, 701: 19–24
- 30 王敬平, 赵俊伟, 牛景杨. 三维无限伸展结构稀土配合物 $\text{K}_3\{[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_7]_2\text{Na}[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_4]_2\} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 的合成、结构及性质研究. *中国科学 B 辑: 化学*, 2004, 34: 490–497
- 31 Brevard C, Schimpf R, Tourne G, et al. Tungsten-183 NMR: A complete and unequivocal assignment of the Tungsten-Tungsten connectivities in Heteropolytungstates via two-dimensional ^{183}W NMR techniques. *J Am Chem Soc*, 1983, 105: 7059–7063
- 32 Sheldrick G M. SHELXL 97, Version 5.1. Program for Crystal Structure Solution and Refinement. Göttingen, Germany: University of Göttingen, 1997
- 33 Kortz U. Rare-earth substituted polyoxoanions: $[\{\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\}_2]^{16-}$ and $[\{\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\}_2]^{14-}$. *J Cluster Sci*, 2003, 14: 205–214
- 34 Long D L, Song Y F, Wilson O F, et al. Capture of periodate in a $\{\text{W}_{18}\text{O}_{54}\}$ cluster cage yielding a catalytically active polyoxometalate $[\text{H}_3\text{W}_{18}\text{O}_{56}(\text{IO}_6)]^{6-}$ embedded with high-valent iodine. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4384–4387
- 35 Li S Z, Zhao J W, Ma P T, et al. Rare Sandwich-type polyoxomolybdates constructed from di-/tetra-nuclear transition-metal clusters and trivacant kegglin germanomolybdate fragments. *Inorg Chem*, 2009, 48: 9819–9830
- 36 Yan B, Xu Y, Bu X H, et al. Hydrothermal syntheses and structures of three one-dimensional heteropolytungstates formed by Dawson or Keggin cluster units. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2001, 2009–2014
- 37 Lisnard L, Dolbecq A, Mialane P, et al. Molecular and multidimensional polyoxotungstates functionalized by $\{\text{Cu}(\text{bpy})\}^{2+}$ groups. *Dalton Trans*, 2005, 3913–3920
- 38 牛景杨, 王敬平. 杂多化合物概论. 开封: 河南大学出版社, 2000. 195
- 39 Mbomekalle I M, Keita B, Nierlich M, et al. Structure, magnetism, and electrochemistry of the multinickel polyoxoanions $[\text{Ni}_6\text{As}_3\text{W}_{24}\text{O}_{94}(\text{H}_2\text{O})_2]^{17-}$, $[\text{Ni}_3\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AsW}_9\text{O}_{34})_2]^{11-}$, and $[\text{Ni}_4\text{Mn}_2\text{P}_3\text{W}_{24}\text{O}_{94}(\text{H}_2\text{O})_2]^{17-}$. *Inorg Chem*, 2003, 42: 5143–5152
- 40 Niu J Y, Zhao J W, Guo D J, et al. Preparation, electrochemistry and crystal structure of a derivative of 18-tungstophosphate with Dawson structure: $\text{K}_{16}\text{H}[\text{Yb}(\alpha\text{-2-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 44\text{H}_2\text{O}$. *J Mol Struct*, 2004, 692: 223–229
- 41 Wang J P, Zhao J W, Niu J Y. A novel 1D zigzag chain organic-inorganic polymer with Dawson-type polyoxometalates as building blocks: Synthesis and crystal structure of $\text{H}_{1.5}[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_8]_{0.5}[\text{Sm}(\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *J Mol Struct*, 2004, 697: 191–198
- 42 Niu J Y, Zhao J W, Wang J P, et al. Synthesis, property and crystal structure of a novel two-dimensional network organic-inorganic hybrid compound based on the neodymium^{III} center and Keggin-type heteropolyanion of $[\alpha\text{-BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$. *J Mol Struct*, 2004, 699: 85–92

Syntheses, crystal structure and properties of the dimeric $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}_2\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

ZHANG ShaoWei, MA PengTao, CHEN HuanNi, WANG JingPing & NIU JingYang

Institute of Molecular and Crystal Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, China

2:2-type dimeric $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}_2\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was successfully synthesized by reaction of the monovacant Keggin structure $\alpha\text{-Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ in aqueous solution. Single crystals of this compound were analyzed by X-ray crystallography and found to be in the triclinic space group $P1$ with the following parameters: $a = 1.35383(10)$ nm, $b = 1.60687(12)$ nm, $c = 1.86958(13)$ nm, $\alpha = 65.9630(10)^\circ$, $\beta = 83.1650(10)^\circ$, $\gamma = 83.6780(10)^\circ$, $Z = 1$, $R_1 = 0.0589$, $wR_2 = 0.1447$. The dimeric polyoxoanion $[\{(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}_2)\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2]^{4-}$ consisted of two $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ subunits linked together by two $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ cations. The nine-coordinate La^{3+} cation was incorporated in the vacant site of the $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ subunit, which adopted monocapped square antiprismatic coordination geometry. Thermogravimetric analysis exhibited two weight loss steps between 25 and 600°C ; cyclic voltammetry indicated that two reversible single-electron reductions of the synthesized compound occurred in aqueous solution at pH 4.3.

polyoxometalates, monovacant, kegglin, lanthanide cations, dimeric

doi: 10.1360/972010-2056