

$K_{15}[(LnO)_3(PW_9O_{34})_2] \cdot xH_2O$ 型 杂多酸钾的合成与性质

刘景福* 刘 钊 王恩波 瞿伦玉

(东北师范大学化学系, 长春, 130024)

$PW_9O_{34}^{9-}$ 阴离子可与镧系元素离子反应生成 $[(LnO)_3(PW_9O_{34})_2]^{15-}$ 型杂多阴离子 ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$). ^{31}P NMR 测定表明, 杂多阴离子中的 $PW_9O_{34}^{9-}$ 具有 A 型结构; 极谱半波电位、还原电子数及红外光谱测试表明, 杂多阴离子中的 $PW_9O_{34}^{9-}$ 是 A, α 型异构体. 杂多阴离子在水溶液中稳定的 pH 范围是 5.3—8.1, 其钾盐的热分解温度约 480°C.

前已报道, 镧系元素离子与过渡金属离子一样, 可与含一个空位的不饱和杂多阴离子生成含稀土的混合型杂多阴离子^[1-6]. 作为这个工作的继续, 我们也研究了镧系元素及过渡金属离子与具有多空位的杂多阴离子的反应^[7, 8]. 由于某些混合型杂多阴离子对烯烃的环氧化反应具有催化活性^[9]及具有抗艾滋病毒活性^[10], 所以这一领域的研究进展吸引着人们的关注. $PW_9O_{34}^{9-}$ (简写成 PW_9) 离子是一个含三个空位的杂多阴离子, Knoth^[11, 12], Finke^[13] 等已对其过渡金属的衍生物作了大量工作. 但三价稀土离子的衍生物至今仍无报道. 本文报道了 $[(LnO)_3(PW_9O_{34})_2]^{15-}$ 型杂多酸钾的合成与性质 ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$).

实 验

仪器与分析方法 紫外光谱用 Beckman DU-8B 分光光度计测定, 红外光谱用 Alpha Centauri 型仪测定, Raman 光谱用 Ramour HG2S 型仪测定, 核磁共振谱用 JEOL FX-100 型仪测定, 极谱用江苏电分析仪器厂 XJP-821 极谱仪, 热谱用匈牙利 MOM 公司 Q-精密热分析仪测试.

钨的分析采用辛可宁重量法, 磷用磷酸铵镁重量法, 钾用四苯硼酸钠重量法, 镧系元素用 EDTA 容量法, 水采用在 500°C 灼烧失重法进行分析.

试剂 $Na_8HPW_9O_{34} \cdot xH_2O$ 按文献[14]方法合成, 其极谱数据及红外光谱与文献值一致. 硝酸镧与硝酸亚铈为分析纯试剂, 其它稀土氧化物的含量均在 99.9% 以上. 所用其它试剂均为分析纯试剂.

$K_{15}[(CeO)_3(PW_9O_{34})_2] \cdot 26H_2O$ 的合成 将 1.55 g (0.0036 mol) $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶于 200 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (pH~6), 在不断搅拌下逐渐加入 6.84 g (约 0.0024 mol) 新制备的 $Na_8HPW_9O_{34} \cdot xH_2O$. 反应 10 min 后, 过滤, 向滤液中加入 20 g 固体 KCl, 得棕色沉淀物. 将产物在 65°C 的水中重结晶三次, 之后, 在 65°C 下回流 1 h, 再重结晶两次. 置产品于真空干燥器中干燥. 得 3.74 g 棕色晶体, 产率 26%. $K_{15}[(CeO)_3(PW_9O_{34})_2] \cdot 26H_2O$ (计算值: Ce, 7.03; K, 9.80; P, 1.04; W, 55.32; H_2O , 7.82. 实测值: Ce, 7.07; K, 9.79; P,

1.04; W, 55.28; H₂O, 7.78).

La, Pr, Nd, Sm, Eu 和 Gd 的类似化合物按同样方法合成. $K_{15}[(LaO)_8(PW_9O_{34})_2] \cdot 27 H_2O$ (计算值: K, 9.78; La, 6.95; P, 1.03; W, 55.19; H₂O, 8.10. 实测值: K, 9.86; La, 7.05; P, 1.05; W, 54.97; H₂O, 8.17). $K_{15}[(PrO)_8(PW_9O_{34})_2] \cdot 23 H_2O$ (计算值: K, 9.89; P, 1.04; Pr, 7.13; W, 55.80; H₂O, 6.98. 实测值: K, 9.93; P, 1.03; Pr, 7.17; W, 55.77; H₂O, 7.00). $K_{15}[(NdO)_8(PW_9O_{34})_2] \cdot 28 H_2O$ (计算值: K, 9.73; Nd, 7.17; P, 1.03; W, 54.88; H₂O, 8.36. 实测值: K, 9.71; Nd, 7.19; P, 1.02; W, 54.67; H₂O, 8.36). $K_{15}[(SmO)_8(PW_9O_{34})_2] \cdot 25 H_2O$ (计算值: K, 9.78; P, 1.03; Sm, 7.53; W, 55.20; H₂O, 7.50. 实测值: K, 9.79; P, 1.03; Sm, 7.55; W, 55.15; H₂O, 7.48). $K_{15}[(EuO)_8(PW_9O_{34})_2] \cdot 26 H_2O$ (计算值: Eu, 7.58; K, 9.75; P, 1.02; W, 54.90; H₂O, 7.78. 实测值: Eu, 7.62; K, 9.79; P, 1.02; W, 55.01; H₂O, 7.78). $K_{15}[(GdO)_8(PW_9O_{34})_2] \cdot 30 H_2O$ (计算值: Gd, 7.73; K, 9.61; P, 1.02; W, 54.20; H₂O, 8.84. 实测值: Gd, 7.77; K, 9.54; P, 1.02; W, 54.31; H₂O, 8.82).

结果和讨论

杂多阴离子的组成 PW_9 与过渡金属离子反应时, 依条件的不同, 可分别生成 M_3PW_9 , $M_8(PW_9)_2$ 和 $M_4(PW_9)_2$ 型杂多阴离子^[11]. 元素分析结果表明, 所合成的化合物属于 $M_8(PW_9)_2$ 型杂多酸盐. 用 $AgNO_3$ 溶液电导滴定方法测得的 $[(NdO)_8(PW_9O_{34})_2]^{15-}$ 杂多阴离子的碱度为 14.88, 与化学分析结果完全一致.

核磁共振谱 以 D_2O 为溶剂, 毛细管直径为 5 mm, 用 85% H_3PO_4 毛细管为参比, 以 4.26 MHz 的频率进行扫描, 得到 $K_{15}[(NdO)_8(PW_9O_{34})_2]$ 和 $K_{15}[(CeO)_8(PW_9O_{34})_2]$ 的 ^{31}P NMR 谱. 它们都有一强单脉冲线 (δ 分别为 -23.67 和 -17.92 ppm), 表明化合物中 P 的共振偶合 J_{P-O} 的化学环境相同, 即杂多阴离子中 PO_4 四面体的四个 P—O 键基本相同.

就 PW_9 的结构来说, 它有 A 型和 B 型两种异构体^[12]. 文献[11]已指出, ^{31}P NMR 是区分 A, B 型 PW_9 的一种有效方法. 若是 A 型, 其 ^{31}P NMR 应显示出一个单峰; 若为 B 型应显示出两个峰. 显然, 在所合成的杂多阴离子中, PW_9 是 A 型异构体.

合成样品的 ^{183}W NMR 没有给出十分满意的结果, 在测定过程中因极少部分阴离子发生降解而出现 5 条谱线. 若从谱图中除掉 $Ce(PW_{11})_2$ 的主要谱线^[13]后, 则得两条锐线, 其化学位移分别为 192.61 和 -217.29 ppm, 强度比为 1:1, 这仍可说明阴离子中的 PW_9 具有 A 型结构.

极谱 $K_{15}[(NdO)_8(PW_9O_{34})_2]$ 及 $Na_8HPW_9O_{34}$ 的极谱半波电位及还原电子数数据列于表 1. 为比较起见, 一并列出一些文献值.

尽管 ^{31}P 和 ^{183}W NMR 已表明在所合成的杂多阴离子中的 PW_9 是 A 型异构体, 但还不能确定是 A, α 还是 A, β 型异构体. 在杂多阴离子中, α 和 β 异构体常表现出不同的极谱半波电位和还原电子数, 因此, 极谱数据也是区分 α 和 β 异构体的一种常用方法. 就 XW_9 ($X = P, Si, As$) 阴离子来说, $\alpha-XW_9$ 是一步 4 电子还原过程, 而 $\beta-XW_9$ 异构体则是两步 2 电子的还原过程^[16]. 由表 1 数据可确定, 所合成的杂多阴离子中的 PW_9 是 A, α 型异构体.

红外光谱和 Raman 光谱 合成样品的红外光谱和 Raman 光谱数据及可能的指认分别列于表 2, 3. 通过与结构已确定的类似化合物的红外光谱对比, 可得如下信息: (1) 合成样品中的稀土离子并未占据 PW_9 阴离子中三个缺位位置生成 Ln_3PW_9 型杂多阴离子. 若

表 1 一些杂多阴离子的极谱数据

杂多阴离子	$E_{1/2}$ (V)	n	pH
α -PW ₉	-0.79	4	5.6
β -PW ₉	-0.80*	2*	5.6*
	-0.89*	2*	5.6*
$[(\text{NdO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{16-}$	-0.82	4	5.6

* 文献[16].

表 2 合成化合物的红外光谱数据(cm^{-1})

化 合 物	$\nu_{\text{as, P-Oa}}$	$\nu_{\text{as, W-Od}}$	$\nu_{\text{as, W-Ob}}$	$\nu_{\text{as, W-Oc}}$	$\delta_{\text{O-P-O}}$	$\delta_{\text{W-O-W}}$
$\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1081(s)	995(sh)	900(s)	805(vs)	592(w)	380(s)
$\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}$	1054(sh) 1013(sh)	934(sh)	884(m) 815(s)	762(s)	590(w) 510(m)	365(m) 350(sh)
$\text{K}_{15}[(\text{LaO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	1081(m) 1048(sh) 1019(w)	949(s)	933(w) 812(m)	729(w)	591(w) 515(w) 477(w)	361(sh) 350(sh)
$\text{K}_{15}[(\text{CeO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	1091(m) 1053(sh) 1023(sh)	947(s)	938(w) 822(w)	791(w) 720(w)	592(w) 517(sh)	374(sh) 359(sh)
$\text{K}_{15}[(\text{PrO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	1084(m) 1050(sh) 1020(sh)	946(s)	940(w) 817(m)	795(w) 719(w)	592(w) 517(w)	377(sh)
$\text{K}_{15}[(\text{NdO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	1087(m) 1050(sh) 1021(sh)	946(s)	940(w) 820(m)	800(w) 721(w)	592(w)	377(sh)
$\text{K}_{15}[(\text{SmO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	1095(m) 1049(sh) 1022(sh)	951(s)	940(w) 823(m)	793(w) 721(w)	595(w) 510(w)	378(sh) 360(sh)
$\text{K}_{15}[(\text{EuO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	1086(sh) 1049(sh) 1022(sh)	949(w)	934(w) 821(w)	792(w) 720(w)	592(w) 517(w) 479(w)	378(sh) 360(sh)
$\text{K}_{15}[(\text{GdO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	1093(sh) 1050(sh) 1022(sh)	953(s)	939(w) 824(w)	791(w) 725(w)	595(w) 514(w) 480(w)	378(sh) 360(sh)

表 3 合成化合物的 Raman 光谱数据(cm^{-1})

化 合 物	$\nu_{\text{s, W-Od}}$	$\nu_{\text{as, W-Od}}$	$\nu_{\text{as, W-Ob}}$	$\nu_{\text{as, W-Oc}}$	$\delta_{\text{O-P-O}}$	$\delta_{\text{W-O-W}}$	$\nu_{\text{s, W-Oa}}$
$\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1011	996					218
$\text{Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34}$	964(sh)	954(s)	900(w)		490(w)	370(w)	215(sh)
$\text{K}_{15}[(\text{LaO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	972(sh)	960(s)	880(w)		515(w)	370(w)	215(sh)
$\text{K}_{15}[(\text{CeO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	965(sh)	950(s)	880(w)	783(w)		340(w)	215(sh)
$\text{K}_{15}[(\text{PrO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	970(sh)	960(s)	890(w)	820(w)	515(m)	375(w)	214(sh)
$\text{K}_{15}[(\text{NdO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	974(sh)	965(s)	895(w)	830(w)	515(m)	390(m)	216(sh)
$\text{K}_{15}[(\text{SmO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	990(sh)	975(s)	900(w)	820(w)	515(m)	390(m)	217(sh)
$\text{K}_{15}[(\text{EuO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	970(sh)	960(s)	915(w)	810(w)	500(m)	390(m)	215(sh)
$\text{K}_{15}[(\text{GdO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	975(sh)	965(s)	900(w)	820(w)	510(m)	390(m)	215(sh)

占据缺位位置生成 Ln_3PW_9 型阴离子, 则其阴离子应具有 Keggin 结构, 其 PO_4 反对称伸缩振动应出现一个峰, 而不是三个峰。(2) 合成杂多阴离子中的 PW_9 具有 A 型结构. Knoth^[11] 在研究 $\text{Co}_3(\text{PW}_9)_2$ 的红外光谱时曾指出, PW_9 及 $\text{Co}_3(\text{PW}_9)_2$ 的 A, B 型在红外光谱上的主要区别是, B 型结构的 1100—1200 cm^{-1} 区域存在一强吸收峰. 表 2 表明, 合成样品的红外光谱不同于 B 型结构阴离子的红外光谱, 相反却类似于结构已确定为 A 型的 $\text{Co}_3(\text{PW}_9)_2$ 的红外

光谱。(3)通过与结构已确定为 A 型的 $\text{Co}_2\text{W}(\text{PW}_9)_2$ 与 $\text{W}_3(\text{PW}_9)_2$ 的红外光谱中 PO_4 反对称伸缩振动频率对比,可进一步证明,合成化合物中的 PW_9 是 A 型结构(见表 4)。

表 4 $\text{Co}_2\text{W}(\text{PW}_9)_2$, $\text{W}_3(\text{PW}_9)_2$ 和 $(\text{SmO})_3(\text{PW}_9)_2$ 红外光谱中 $\nu_{\text{P-O}}$ 的对比(cm^{-1})

$\text{Co}_2\text{W}(\text{PW}_9)_2$	$\text{W}_3(\text{PW}_9)_2$	$(\text{SmO})_3(\text{PW}_9)_2$
1092*	1095*	1095
1080*	1085*	1049
1023*	1030*	1022

* 文献[12]。

综合以上数据可推测,合成的化合物可能具有与 $[(\text{Ce}(\text{IV})\text{O})_3(\text{A}, \alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ 相同的结构^[12],即在带的平面上有三个 Ln 原子,交替地结合三个氧原子,在带的上下分别为 A, α 型的 PW_9 。

对比 $\alpha\text{-PW}_{12}$ 和合成样品的 Raman 光谱,对合成样品的振动光谱可得如下结论:(1) $\nu_{\text{as}, \text{P-O}_6}$ 反对称伸缩振动在 Raman 光谱中无吸收,表明此种振动为 Raman 非活性。这样,合成的杂多阴离子中 PO_4 四面体的 P-O_6 键所产生的反对称伸缩振动仅是红外活性的。(2)在红外光谱中无吸收的 $\nu_{\text{s}, \text{W-O}_6}$, W-O_6 对称伸缩振动在 Raman 光谱中呈现强尖峰。这类 W-O 对称伸缩振动仅属 Raman 活性振动。(3) $\nu_{\text{as}, \text{W-O}_6}$ 反对称伸缩振动在红外与 Raman 光谱中都表现出强峰,这种独立振动模式是红外和 Raman 活性的。(4)与角度变化有关的 $\nu_{\text{as}, \text{W-O}_6}$ 和 $\nu_{\text{as}, \text{W-O}_6}$ 反对称伸缩振动在 Raman 光谱中也有吸收峰,表明它们是红外和 Raman 活性。

表 5 合成化合物的差热分析及紫外光谱数据

化 合 物	吸热峰温($^{\circ}\text{C}$)		放热峰温($^{\circ}\text{C}$)		λ_{max} (nm)	
$\text{Na}_9\text{HPW}_9\text{O}_{34} \cdot x \text{H}_2\text{O}$	80	170	440		246.7	198.3
$\text{K}_{15}[(\text{LaO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$	159		533		248.3	200.0
$\text{K}_{15}[(\text{CeO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$	159		496	561	247.5	197.5
$\text{K}_{15}[(\text{PrO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 23 \text{H}_2\text{O}$	147		507	561	248.3	201.7
$\text{K}_{15}[(\text{NdO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$	143		502	563	249.2	200.0
$\text{K}_{15}[(\text{SmO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$	144		515	575	247.5	201.7
$\text{K}_{15}[(\text{EuO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$	145		510	575	244.2	
$\text{K}_{15}[(\text{GdO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$	131		572		246.3	200.5

紫外光谱 合成化合物的紫外光谱数据列于表 5。和其它杂多阴离子一样,合成化合物在近紫外区也呈现两个吸收峰。对比合成样品及配体 PW_9 的紫外光谱可知,这两个吸收峰是由配体中 $\text{O} \rightarrow \text{W}$ 荷移跃迁引起的,稀土离子对其跃迁频率影响较小。由于缺乏 β 异构体的数据,对其结构信息不能作进一步讨论。

稳定性

水溶液的稳定 pH 范围 用电导法研究了合成化合物水溶液的稳定 pH 范围。图 1 是室温下 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ K}_{15}[(\text{CeO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ 水溶液电导率随溶液 pH 变化图。它表明,其稳定的 pH 范围是 5.3—8.1,超过此 pH 范围,阴离子就要分解。其它化合物也得类似结果。

热稳定性 用差热-热重分析方法及不同温度

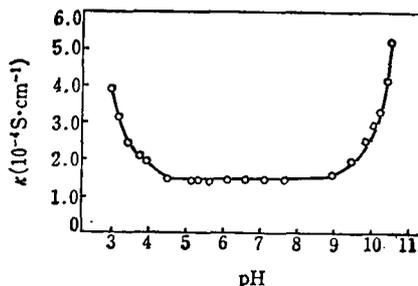


图 1 $\text{K}_{15}[(\text{CeO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ 在水溶液中的稳定性

下溶解度、红外和紫外光谱的变化,研究了合成化合物的热稳定性. 表5列举了化合物的差热分析数据,图2是 $K_{15}[(NdO)_3(PW_9O_{34})_2] \cdot xH_2O$ 及 $Na_8HPW_9O_{34} \cdot xH_2O$ 的热谱. 图2表明,合成化合物的热稳定性高于配体 PW_9 . 综合上述实验结果确定,合成化合物的热分解温度在 $480^\circ C$ 左右,在此温度下,其红外光谱基本不变(见图3).

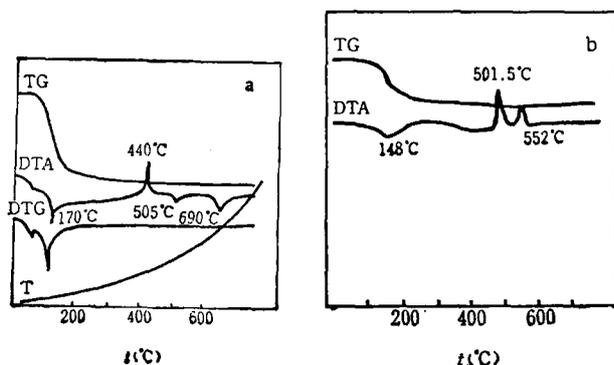


图2 化合物的热分析曲线

(a) $Na_8HPW_9O_{34} \cdot xH_2O$; (b) $K_{15}[(NdO)_3(PW_9O_{34})_2] \cdot xH_2O$

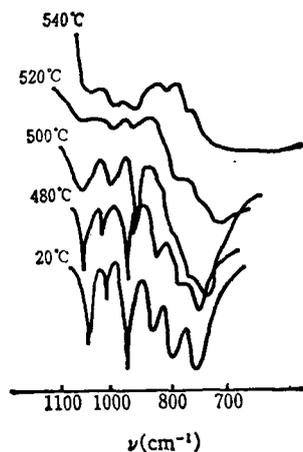


图3 不同温度下 $K_{16}[(NdO)_3(PW_9O_{34})_2]$ 的IR

美国 Georgetown 大学 Pope, M. T. 教授曾对本工作提出宝贵意见,在该校学习的荣超英同志帮助作 ^{188}W NMR 实验,谨致谢忱.

参 考 文 献

- [1] 刘景福, 荣超英, 王恩波, 高等学校化学学报, **1986**, *7*, 565.
- [2] 刘景福, 陈 新, 王恩波, 闫德环, 刘宗绪, 化学学报, **1988**, *46*, 1168.
- [3] 王恩波, 陆新红, 赵世良, 刘景福, 张保健, 中国科学(B 辑), **1990**, 130.
- [4] Liu, J.-F.; Zhu, Z.-P.; Zhao, B.-L.; Liu, Z., *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, *164*, 179.
- [5] Rong, C.-Y.; Liu, J.-F.; Chen, X.; Wang, E.-B.; *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, *130*, 265.
- [6] Li, J.-F.; Wang W.; Zhu, Z.-P.; Wang, E.-B.; Wang, Z.-P.; *Transition Met. Chem.*, in press. **1991**, *16*, 169.
- [7] Liu, J.-F.; Pope, M. T., *Inorg. Chem.*, in press.
- [8] Qu, L.-Y.; Peng, J.; Chang, B.-J.; Liu, J.-F., *Transition Met. Chem.*, **1988**, *13*, 183.
- [9] Hill, C. L.; Brown, Jr., R., B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 536.
- [10] Liu, J.-F.; Pope, M. T., 未发表.
- [11] Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Farlee, R. D., *Organometallics*, **1985**, *4*, 62.
- [12] Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Harlow, R. L., *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 1577.
- [13] Finke, R. G.; Droege, M.; Hutchinson, J. R.; Gansow, O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 1587.
- [14] Massart, R.; Contant, R.; Fruchart, J. M.; Ciabrini, J. P.; Fournier, M., *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 2916.
- [15] Kazansky, L. P.; Martin, A. F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 417.
- [16] Pope, M. T., "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer-Verlag, New York, **1983**, p. 68.

Synthesis and Characterization of Heteropoly Complexes of the Type $K_{15}[(LnO)_3(PW_9O_{34})_2] \cdot xH_2O$

Liu, Jing-Fu* Liu, Zhao Wang, En-Bo Qu, Lun-Yu
(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun, 130024)

Abstract

The heteropoly complexes $K_{15}[(LnO)_3(PW_9O_{34})_2] \cdot xH_2O$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$ or Gd) have been prepared from the lacunary tungstate $Na_8HPW_9O_{34}$ and characterized by elemental analysis, vibrational and UV spectroscopies. The ^{31}P NMR determination establishes that the $PW_9O_{34}^{9-}$ in the heteropolyanions $[(LnO)_3(PW_9O_{34})_2]^{15-}$ has an A-type structure, and the polarographic data of the heteropolyanions reported here indicates that it is an A, α isomer