

## 三缺位杂多阴离子 $XW_9O_{34}^{10-}$ ( $X = Si, Ge$ ) 的稀土衍生物的合成与表征

孟 路 刘景福\*

(东北师范大学化学系 长春 130024)

**摘要** 三缺位杂多阴离子  $A, \alpha-$  和  $A, \beta-SiW_9$ ,  $A, \alpha-$  和  $A, \beta-GeW_9$  与稀土硝酸盐反应生成  $A, \alpha-$  和  $A, \beta-[Ln_3O_3 \cdot (XW_9O_{34})_2]^{17-}$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er$ ) 型杂多阴离子.  $^{183}W$  NMR 结果表明, 配体  $XW_9O_{34}^{10-}$  的结构在反应前后并没有发生明显的变化, 本文还对合成化合物的磁性质及氧化还原性质等进行了研究.

**关键词** 稀土钨硅钨钨酸盐, 三缺位杂多阴离子, 合成,  $^{183}W$  NMR

一些文献报道, 稀土杂多阴离子具有抗肿瘤和抗 HIV 活性<sup>[1,2]</sup>. 我们也发现, 某些穴状杂多阴离子的稀土衍生物和 1:2 型稀土杂多阴离子<sup>[3]</sup>具有抗肿瘤和抗 HIV 活性. 这些发现激励我们进一步研究新型稀土杂多配和物的合成, 以便发现新的抗癌药物. 对单缺位杂多阴离子的稀土衍生物的研究已有许多报道<sup>[4~8]</sup>, 作为这个工作的继续, 我们又研究了三缺位杂多阴离子的稀土衍生物的合成<sup>[9]</sup>. 本文报道了三缺位杂多阴离子  $A, \alpha-$  和  $A, \beta-SiW_9$  及  $A, \alpha-$  和  $A, \beta-GeW_9$  的稀土衍生物的合成及其性质研究结果.

## 1 实验

### 1.1 仪器和试剂

Unity-400 核磁共振仪,  $\alpha$ -Centauri 红外光谱仪, 384B 型多功能极谱仪, DU-8B 可见紫外分光光度计, Perkin-Elmer TGAT 热重分析仪.

稀土硝酸盐由纯度 99.9% 以上的稀土氧化物制备.  $A, \alpha-Na_{10}SiW_9O_{34} \cdot 18H_2O$ ;  $A, \beta-Na_9HSiW_9O_{34} \cdot 23H_2O$ ;  $A, \alpha-Na_{10}GeW_9O_{34} \cdot 21H_2O$  和  $A, \beta-Na_9HGeW_9O_{34} \cdot 23H_2O$  按文献 [10] 合成, 其极谱半波电位符合文献值.

### 1.2 化合物的制备

**1.2.1**  $A, \beta-K_7H_7[Ce_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$  [简记  $\beta-Ce_3(SiW_9)_2$ ] 的合成  $A, \beta-SiW_9$  (6.6 g, 2.0 mmol) 加入 30 mL 水中 (悬浊液), 向其中加入  $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  固体 (1.2 g, 3.0 mmol), 室温搅拌反应 10 min 后, 滤去不溶物, 向黄色溶液中加入 3.2 g 固体 KCl, 得黄色油状物, 温水中重结晶得黄色固体 (I). 2.8 g 该黄色固体产物溶于适量水或饱和溶液, 90℃ 回流 1h 后, 冷却析出 2.0 g 黄色晶体 (II).

$A, \beta - K_{10}H_4[Ce_3O_3 \cdot (GeW_9O_{34})_2] \cdot 18H_2O$  按类似方法合成.

1.2.2  $A, \alpha - Na_{12}H_2[Ce_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 25H_2O$  [简记  $\alpha - Ce_3(SiW_9)_2$ ] 的合成 1.2 g  $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (3.0 mmol) 溶于 30 mL  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  pH=6 的 HOAc-NaOAc 缓冲溶液中, 磁力搅拌下分批加入  $A, \alpha - SiW_9$  (6.6 g, 2.0 mmol) 得淡黄色溶液.  $80^\circ\text{C}$  反应 10 min 后,  $2^\circ\text{C}$  析出 4.1 g 黄色油状物.

$A, \alpha - Na_{10}H_4[Ce_3O_3 \cdot (GeW_9O_{34})_2] \cdot 23H_2O$  按类似方法合成.

1.2.3  $A, \beta - [Ce_3O_3 \cdot (XW_9O_{34})_2]^{17-}$  ( $X = Si, Ge$ ) K 盐的合成  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (2.0 g, 4.6 mmol) 溶于 pH5.0 的 HOAc-NaOAc 缓冲溶液中, 磁力搅拌下分批加入  $A, \beta - SiW_9$  (8.2 g, 2.9 mmol) 或  $A, \beta - GeW_9$  (8.3 g, 2.9 mmol), 调整溶液 pH 在 5.5~6.0, 在  $40^\circ\text{C}$  微热 30 min 后冷却至室温, 加入 3gKCl 固体, 放冰箱中,  $2^\circ\text{C}$  下析出棕红色晶体, 温水重结晶, 得 3.6 g 晶体.

按同样方法合成 Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er 的  $\beta$  异构体.

1.2.4  $A, \alpha - [Ce_3O_3 \cdot (XW_9O_{34})_2]^{17-}$  ( $X = Si, Ge$ ) K 盐的合成  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (2.0 g, 4.6 mmol) 溶于 60 mL pH 5.0 的 HOAc-NaOAc 缓冲溶液中, 磁力搅拌下分批加入  $A, \alpha - SiW_9$  (8.0 g, 2.9 mmol) 或  $A, \alpha - GeW_9$  (8.3 g, 2.9 mmol), 调整溶液 pH 大于 5.5,  $90^\circ\text{C}$  水浴 30 min 后冷却, 加入 3gKCl 固体, 于冰箱中析出晶体, 用温水重结晶, 得 4.1 g 晶体.

按同样方法合成 Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er 的  $\alpha$  异构体.

1.2.5  $A, \alpha -$  和  $A, \beta - [La_3O_3 \cdot (XW_9O_{34})_2]^{17-}$  的合成 将  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (2.0 g, 4.6 mmol) 及  $A, \alpha - XW_9$  或  $A, \beta - XW_9$  (8.0 g, 2.8 mmol) 分别溶于 30 mL pH5.0 的 HOAc-NaOAc 缓冲溶液中, 剧烈搅拌下, 将  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  的溶液滴加入  $A, \alpha$  或  $A, \beta - XW_9$  溶液, 加完后调整 pH 大于 5.5,  $80^\circ\text{C}$  水浴 30 min 后冷却, 加入 3gKCl 固体 (或饱和 TMA 溶液), 于冰箱中析出 3.2 g 晶体.

### 1.3 分析方法和结果

钨、硅、锆和稀土用 ICP-AES 光谱法测定, 钾、钠用原子吸收光谱法测定, 碳、氢、氮用 PE-2400 元素分析仪测定, 水含量用热重法测定. 合成化合物的元素分析结果见表 1.

表 1 合成化合物的元素分析结果\* (wt%)

化合物	K or TMA	Ln	W	H <sub>2</sub> O
$\beta - K_7H_7[Ce_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 22H_2O$	4.8(4.9)	7.6(7.6)	59.5(59.5)	6.0(5.8)
$\beta - K_9H_8[La_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$	6.2(6.2)	7.3(7.4)	58.5(58.7)	6.4(6.4)
$\beta - K_{10}H_7[Ce_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 22H_2O$	6.7(6.8)	7.3(7.3)	58.0(57.5)	7.4(7.5)
$\beta - K_{10}H_7[Pr_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 23H_2O$	6.6(6.8)	7.3(7.4)	57.7(57.9)	7.2(7.0)
$\beta - K_{10}H_7[Nd_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 25H_2O$	6.8(6.8)	7.5(7.5)	57.4(57.6)	7.2(7.2)
$\beta - K_{11}H_6[Sm_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 18H_2O$	7.3(7.5)	7.8(7.9)	57.9(58.0)	5.7(5.6)
$\beta - K_{10}H_7[Eu_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 22H_2O$	6.8(6.8)	7.9(7.9)	57.6(58.0)	7.1(6.9)
$\beta - K_{11}H_6[Gd_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 19H_2O$	7.5(7.5)	8.2(8.2)	57.2(57.2)	5.9(5.9)
$\beta - K_{10}H_7[Dy_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 24H_2O$	6.5(6.7)	8.2(8.4)	56.6(56.9)	7.2(7.4)
$\beta - (Me_4N)_7H_{10}[Er_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 25H_2O$	8.7(8.7)	8.3(8.4)	55.4(55.5)	7.5(7.6)
$\beta - K_{10}H_4[Ce_3O_3 \cdot (GeW_9O_{34})_2] \cdot 19H_2O$	6.9(7.0)	7.4(7.5)	58.9(59.4)	6.5(6.1)
$\beta - (Me_4N)_6H_9[La_3O_3 \cdot (GeW_9O_{34})_2] \cdot 23H_2O$	7.2(7.7)	7.3(7.3)	57.8(57.7)	7.0(7.2)
$\beta - K_9H_8[Ce_3O_3 \cdot (GeW_9O_{34})_2] \cdot 22H_2O$	6.4(6.4)	7.5(7.7)	60.1(60.4)	7.4(7.2)
$\beta - K_8H_9[Pr_3O_3 \cdot (GeW_9O_{34})_2] \cdot 21H_2O$	5.4(5.6)	7.6(7.6)	59.5(59.4)	6.7(6.8)
$\beta - K_8H_9[Nd_3O_3 \cdot (GeW_9O_{34})_2] \cdot 23H_2O$	5.5(5.6)	7.5(7.7)	58.7(59.0)	7.6(7.4)

(续表 1)

$\beta - K_9H_8[Sm_3O_3 \cdot (GeW_9O_{34})_2] \cdot 19H_2O$	6.2(6.3)	8.0(8.1)	59.3(59.1)	5.8(6.1)
$\alpha - Na_{12}H_2[Ce_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 25H_2O$	5.0(4.9)	7.3(7.4)	57.0(58.2)	7.4(7.9)
$\alpha - K_8H_9[La_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$	5.5(5.6)	7.3(7.4)	59.3(59.1)	6.5(6.4)
$\alpha - K_8H_9[Ce_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 19H_2O$	5.5(5.6)	7.5(7.6)	59.5(59.9)	6.5(6.2)
$\alpha - K_{10}H_7[Pr_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 23H_2O$	6.5(6.8)	7.3(7.4)	57.7(57.7)	7.3(7.2)
$\alpha - K_9H_8[Nd_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 22H_2O$	6.3(6.4)	7.7(7.8)	59.4(59.4)	7.2(7.1)
$\alpha - K_{12}H_5[Sm_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 18H_2O$	8.1(8.2)	7.8(7.8)	57.5(57.6)	5.9(5.6)
$\alpha - K_{12}H_5[Eu_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 21H_2O$	8.1(8.1)	7.8(7.8)	57.0(56.9)	6.5(6.5)
$\alpha - K_{11}H_6[Gd_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 21H_2O$	7.3(7.5)	8.2(8.2)	57.6(57.6)	5.9(5.9)
$\alpha - K_{10}H_7[Dy_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 27H_2O$	6.6(6.7)	8.3(8.4)	56.7(56.7)	7.7(7.5)
$\alpha - (Me_4N)_7H_8[Er_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2] \cdot 25H_2O$	8.9(8.7)	8.3(8.4)	55.5(55.3)	7.3(7.6)
$\alpha - Na_{10}H_4[Ce_3O_3 \cdot (GeW_9O_{34})_2] \cdot 23H_2O$	4.4(4.4)	7.6(7.6)	59.9(60.0)	7.3(7.5)
$\alpha - (Me_4N)_7H_{10}[La_3O_3 \cdot (GeW_9O_{34})_2] \cdot 22H_2O$	8.3(8.9)	7.0(7.2)	57.3(57.2)	6.9(6.8)
$\alpha - K_8H_9[Ce_3O_3 \cdot (GeW_9O_{34})_2] \cdot 23H_2O$	5.6(5.6)	7.5(7.6)	59.7(59.5)	7.4(7.4)
$\alpha - K_9H_8[Pr_3O_3 \cdot (GeW_9O_{34})_2] \cdot 23H_2O$	6.2(6.2)	7.5(7.5)	58.5(58.7)	7.1(7.3)
$\alpha - K_9H_8[Nd_3O_3 \cdot (GeW_9O_{34})_2] \cdot 21H_2O$	6.4(6.3)	7.7(7.8)	59.1(59.6)	6.4(6.8)
$\alpha - K_{10}H_7[Sm_3O_3 \cdot (GeW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$	6.9(6.9)	7.9(8.0)	58.7(58.5)	6.4(6.7)

\* 括号内为计算值.

## 2 结果和讨论

### 2.1 杂多阴离子的组成

表 1 中元素分析结果表明, 配体 A,  $\alpha$ -和 A,  $\beta$ - $XW_9O_{34}^{10-}$  ( $X = Si, Ge$ ) 与稀土离子形成化学式为 A,  $\alpha$ -和 A,  $\beta$ - $[Ln_3O_3 \cdot (XW_9O_{34})_2]^{17- / 14-}$  的 3:2 型杂多阴离子. 这一结果与  $[(Ce_3O_3 \cdot 2H_2O)(PW_9O_{34})_2]^{12- [11]}$  和  $[(Ln_3O_3 \cdot 2H_2O)(PW_9O_{34})_2]^{15- [9]}$  阴离子的组成相似.

### 2.2 阴离子的结构

标题杂多阴离子的结构用不同的谱学方法进行了研究.

由于镧系元素性质的相似性, 该系列化合物的红外光谱特征相似. 现  $\alpha, \beta$  各举一例, 如图 1 所示. 表 2 中给出了部分化合物的红外光谱数据.

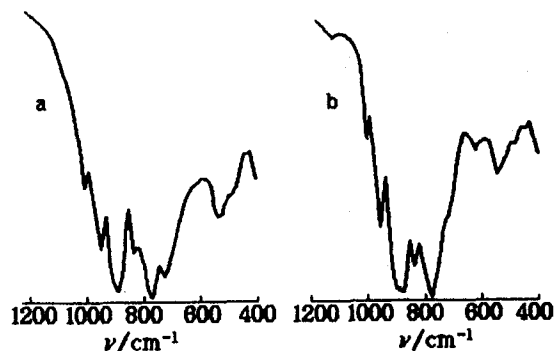


图 1  $\alpha$ (a)-和  $\beta$ (b)- $[Ce_3O_3 \cdot (SiW_9O_{34})_2]^{17-}$  的红外光谱

表 2 部分合成化合物红外光谱数据( $\text{cm}^{-1}$ )

阴离子	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_{\text{d}})$	$\nu_{\text{as}}(\text{X}-\text{O}_{\text{a}})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_{\text{b}}-\text{W})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_{\text{c}}-\text{W})$
$\beta-[\text{Ce}_3\text{O}_3 \cdot (\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$	962	912	874	807 734
$\beta-[\text{La}_3\text{O}_3 \cdot (\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{17-}$	952	900	868	831 767
$\beta-[\text{Er}_3\text{O}_3 \cdot (\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{17-}$	952		881	815 793
$\beta-[\text{La}_3\text{O}_3 \cdot (\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{17-}$	950	816	871	787 754
$\beta-[\text{Ce}_3\text{O}_3 \cdot (\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{17-}$	956	814	871	723
$\alpha-[\text{Ce}_3\text{O}_3 \cdot (\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$	942	899		774 707
$\alpha-[\text{La}_3\text{O}_3 \cdot (\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{17-}$	945	903	874	781 716
$\alpha-[\text{Er}_3\text{O}_3 \cdot (\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{17-}$	951	889		770 728
$\alpha-[\text{Ce}_3\text{O}_3 \cdot (\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{17-}$	947	817	879	758 715
$\alpha-[\text{La}_3\text{O}_3 \cdot (\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{17-}$	943	815	861	765 713
$\alpha-\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	980	925	894 878	780
$\beta-\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	984	917	865	791
$\alpha-\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	979	823	880	769
$\beta-\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	980	828	895	775

由表 2 可见,合成化合物红外光谱基本都显示出与  $\text{XW}_9$  相似的  $\text{W}-\text{O}_{\text{d}}$ ,  $\text{X}-\text{O}_{\text{a}}$ ,  $\text{W}-\text{O}_{\text{b}}-\text{W}$ ,  $\text{W}-\text{O}_{\text{c}}-\text{W}$  这四种特征反对称伸缩振动峰. 这表明合成化合物基本保持了  $\text{XW}_9$  的骨架结构.

合成化合物的紫外最大吸收峰都在  $210 \pm 5$ ,  $250 \pm 2\text{nm}$  ( $\alpha$  异构体) 和  $210 \pm 5$ ,  $261 \pm 2\text{nm}$  ( $\beta$  异构体) 处. 位于  $210\text{nm}$  附近的吸收峰被指认为  $\text{O}_{\text{b}}/\text{O}_{\text{c}}-\text{W}$  的荷移跃迁吸收峰; 位于  $250\text{nm}$  或  $261\text{nm}$  附近的吸收峰被指认为  $\text{O}_{\text{d}}-\text{W}$  的荷移跃迁吸收峰, 此峰为杂多阴离子的特征吸收峰.  $\alpha$ -和  $\beta$ - $[\text{Er}_3\text{O}_3 \cdot (\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{17-}$  的紫外光谱如图 2 所示.

$\alpha$ -和  $\beta$ - $[\text{Ln}_3\text{O}_3 \cdot (\text{XW}_9\text{O}_{34})_2]^{n-}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ) 锂盐的  $^{183}\text{W}$  NMR 谱及其化学位移数据分别列于图 3 和表 3.

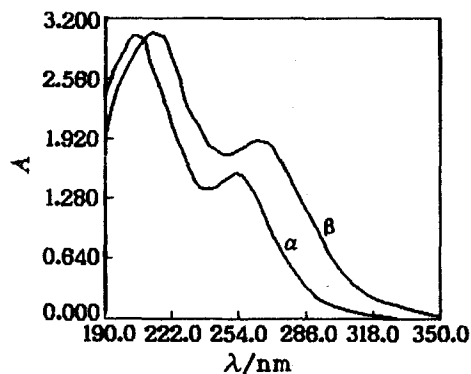
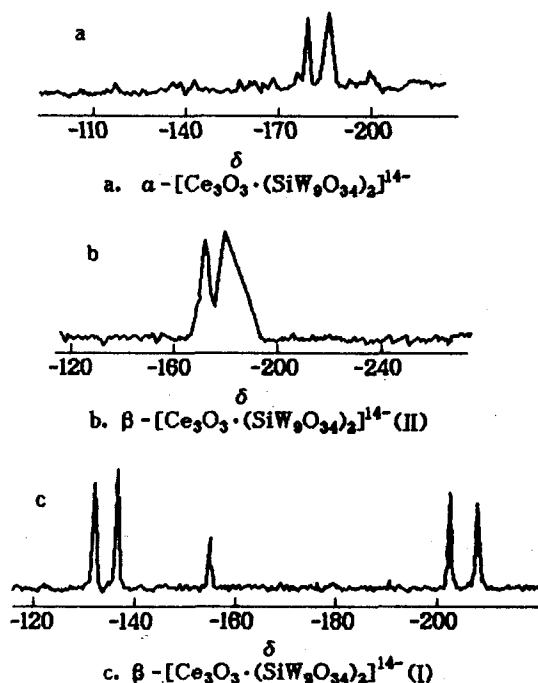


图 2  $\alpha$ -和  $\beta$ - $[\text{Er}_3\text{O}_3 \cdot (\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{17-}$  的紫外光谱

表 3  $^{183}\text{W}$  NMR 数据<sup>a)</sup>

阴离子	化学位移 $\delta$				
$\beta-[\text{Ce}_3\text{O}_3 \cdot (\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ (I)	-132.2[2] <sup>b)</sup>	-136.8[2]	-155.2[1]	-202.6[2]	-208.0[2]
$\beta-[\text{Ce}_3\text{O}_3 \cdot (\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ (II)	-170.4[1]	-179.7[2]			
$\alpha-[\text{Ce}_3\text{O}_3 \cdot (\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$	-179.1[1]	-186.4[2]			
$\alpha-[\text{La}_3\text{O}_3 \cdot (\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{17-}$	-105.1[2]	-115.2[2]	-127.1[1]	-134.7[2]	-168.4[2]
$\beta-[\text{La}_3\text{O}_3 \cdot (\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{17-}$	-108.7[2]	-115.8[2]	-155.9[2]	-157.6[1]	-158.3[2]
$\alpha-[\text{Ce}_3\text{O}_3 \cdot (\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$	-166.8[1]	-173.4[2]			
$\beta-[\text{Ce}_3\text{O}_3 \cdot (\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$	-121.4[2]	-147.3[1]	-158.1[2]	-162.4[2]	-174.8[2]

a) pH5  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  溶液; b) 相对强度.

图3  $^{183}\text{W}$  NMR 谱

$\alpha$ - $[\text{Ce}_3\text{O}_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$  和  $\beta$ - $[\text{Ce}_3\text{O}_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$  (II) 的  $^{183}\text{W}$  NMR 谱均由两个峰组成(如图 3. 中 a, b), 相对强度为 2:1. 表明在合成化合物的阴离子中有两种配位环境的 W 原子, 处于不同配位环境的 W 原子数比为 2:1. 一些化合物的  $^{183}\text{W}$  NMR 谱为五个峰可能是由于阴离子发生了质子化的结果<sup>[13]</sup>.

根据以上元素分析、IR、UV 及  $^{183}\text{W}$  NMR 谱结果, 可以推断合成化合物的结构如图 4 所示, 由两个  $\text{SiW}_9$  半单元和位于其中的稀土与氧的六边形平面所组成.

$\alpha$ -,  $\beta$ - $[\text{Ln}_3\text{O}_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{17-}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$ ) 的可见光谱测定结果表明  $\text{Ln}^{3+}$  取代后化合物的可见光谱与  $\text{Ln}^{3+}$  三价稀土的水合离子的光谱基本一致, 呈现出线状特征的 f-f 跃迁吸收带. 这说明在配合物中稀土离子仍以三价形式存在.

### 2.3 磁性质

用法拉第法在室温下测定了部分合成化合物中镧系元素的磁化率. 以  $\alpha$ - $\text{La}_3(\text{SiW}_9)_2$  作为反磁校正物质, 比磁化率及根据实验值计算的有效磁矩列于表 4.

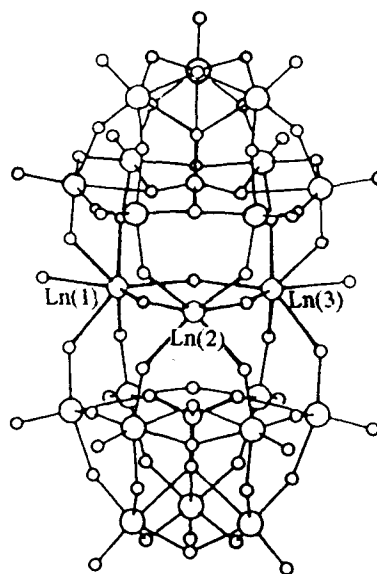
图4  $\alpha$ -,  $\beta$ - $[\text{Ln}_3\text{O}_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{n-}$  阴离子结构

表 4 化合物磁性质数据

化合物	$10^6 \cdot \chi_g (\text{emu/g})$	$\mu_{\text{eff}} (\text{B. M.})$
$\alpha - \text{Ce}_3(\text{SiW}_9)_2$	0.4597	2.462(2.54)
$\alpha - \text{Pr}_3(\text{SiW}_9)_2$	0.9145	3.519(3.58)
$\alpha - \text{Nd}_3(\text{SiW}_9)_2$	0.9319	3.538(3.62)
$\alpha - \text{Sm}_3(\text{SiW}_9)_2$	0.1570	1.460(1.50)
$\alpha - \text{Eu}_3(\text{SiW}_9)_2$	0.7547	3.217(3.40)
$\alpha - \text{Gd}_3(\text{SiW}_9)_2$	0.4704	8.016(7.94)
$\alpha - \text{Dy}_3(\text{SiW}_9)_2$	0.7920	10.479(10.65)
$\alpha - \text{Er}_3(\text{SiW}_9)_2$	0.6338	9.461(9.58)
$\alpha - \text{Ce}_3(\text{GeW}_9)_2$	0.4645	2.471(2.54)
$\alpha - \text{Nd}_3(\text{GeW}_9)_2$	0.9445	3.519(3.58)

有效磁矩的实测值与由 Van Vleck<sup>[14]</sup> 计算值十分接近, 表明在合成化合物中  $\text{Ln}^{n+}$  的氧化态仍为 +3 价. 这一结果也进一步证实了上述化合物的组成.

## 2.4 电化学性质

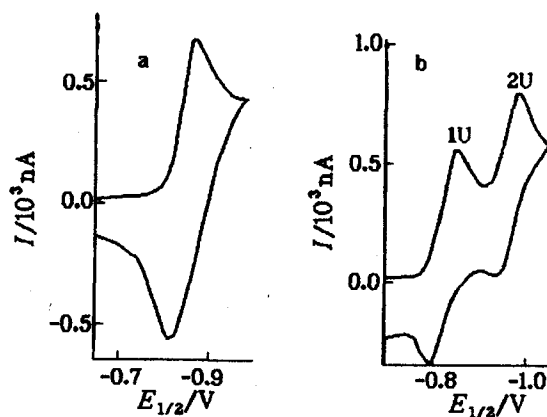
用极谱法和循环伏安法研究了合成化合物的氧化还原性质. 部分化合物的极谱半波电位数值及 CV 结果列于表 5 和图 5.

表 5  $\alpha$ -和  $\beta$ - $\text{Ln}_3(\text{SiW}_9)_2$  的极谱  $E_{1/2}$  数据<sup>a)</sup>

阴离子	$\alpha$ 异构体	$\beta$ 异构体	
$\text{La}_3(\text{SiW}_9)_2$	-0.823(4) <sup>b)</sup>	-0.812(2)	-0.924(2)
$\text{Ce}_3(\text{SiW}_9)_2$	-0.812(4)	-0.801(2)	-0.903(2)
$\text{Pr}_3(\text{SiW}_9)_2$	-0.824(4)	-0.814(2)	-0.915(2)
$\text{Nd}_3(\text{SiW}_9)_2$	-0.831(4)	-0.823(2)	-0.931(2)
$\text{Sm}_3(\text{SiW}_9)_2$	-0.819(4)	-0.808(2)	-0.920(2)
$\text{Eu}_3(\text{SiW}_9)_2$	-0.811(4)	-0.796(2)	-0.908(2)
$\text{Gd}_3(\text{SiW}_9)_2$	-0.824(4)	-0.816(2)	-0.917(2)
$\text{Dy}_3(\text{SiW}_9)_2$	-0.832(4)	-0.832(2)	-0.927(2)
$\text{Er}_3(\text{SiW}_9)_2$	-0.818(4)	-0.817(2)	-0.919(2)
$\text{SiW}_9$	-0.78(4)	-0.80(2)	-0.90(2)

a) 滴汞电极, 1.0 mol/L 醋酸/醋酸钠缓冲溶液, pH 4.7;

b) 转移电子数.

图 5  $\alpha - \text{Ce}_3(\text{SiW}_9)_2$  (a) 和  $\beta - \text{Er}_3(\text{SiW}_9)_2$  (b) 的 CV 谱

由以上结果可见:合成化合物的极谱和循环伏安结果与母体  $\alpha, \beta$ - $\text{SiW}_9$ ,  $\alpha, \beta$ - $\text{GeW}_9$  阴离子相似, 仍分别经历一步四电子 [ $\alpha$ - $\text{Ln}_3(\text{SiW}_9)_2$  见图 5 (1)] 和两步二电子 [ $\beta$ - $\text{Ln}_3(\text{SiW}_9)_2$  或  $\alpha$ -和  $\beta$ - $\text{Ln}_3(\text{GeW}_9)_2$  见图 5 (2)] W 的还原过程.

### 参考文献

- 1 T. Yamase, *Jpn. Kokai*, 90 - 204 415, 1990.
- 2 M. B. Anthony, *Eur. Pat.* 390 365, 1990.
- 3 Liu, J. - F., Liu, S. - X., Qu, L. - Y., Pope, M. T., *Trans. Met. Chem.*, 1992, 17, 314.
- 4 Rong, C. - Y., Liu, J. - F., Chen, C., Weng, E. - B., *Inorg. Chem. Acta.*, 1987, 130, 265.
- 5 Liu, J. - F., Zhu, Z. - P., Zhao, B. - L., Liu, Z., *Inorg. Chem. Acta.*, 1989, 164, 179.
- 6 刘景福, 陈 新, 王恩波, 化学学报, 1988, 46, 1168.
- 7 Liu, J. - F., Wang, W., Zhu, Z. - P., Wang, E. - B., Wang, Z. - P., *Trans. Met. Chem.*, 1991, 16, 169.
- 8 Liu, J. - F., Wang, W. - Q., Wang, G., Zhao, B. - L., Sun, S. - R., *Polyhedron*, 1994, 13, 1057.
- 9 刘景福, 刘 钊, 王恩波, 瞿伦玉, 化学学报, 1991, 49, 782.
- 10 G. Herve, A. Teze, *Inorg. Chem.*, 1977, 16, 2115.
- 11 W. H. Knoth, P. J. Domaille, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 1577.
- 12 M. T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer - Verlag, New York, 1983.
- 13 R. G. Finke, B. Rapko, R. J. Saxton, P. J. Domaille, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 2947.
- 14 P. H. Spedding, A. H. Daane, "The Rare Earths", John Wiley & Sons Inc., New York, 1961.

## Synthesis and Characterization of the Rare Earth Derivatives of $A, \alpha$ -, $A, \beta$ - $\text{XW}_9\text{O}_{34}^{10-}$ ( $X = \text{Si}, \text{Ge}$ )

MENG Lu      LIU Jing - Fu\*

(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun, 130024)

**Abstract** Reaction of the trivacant heteropolyanions  $A, \alpha$  -,  $A, \beta$  -  $\text{SiW}_9$ ,  $A, \alpha$  -,  $A, \beta$  -  $\text{GeW}_9$  with  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  leads to the formation of the rare earth derivatives  $A, \alpha$  -,  $A, \beta$  -  $[\text{Ln}_3\text{O}_3 \cdot (\text{XW}_9\text{O}_{34})_2]^{17-}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$ ). The complexes have been characterized by elemental analysis, IR, UV and  $^{183}\text{W}$  NMR spectra. Their magnetic susceptibility and their electrochemical properties have been determined.