

镧系元素钼系双 11 系列杂多蓝的离析和性质研究

王恩波 任群翔 王作屏 陆新红 张淑霞

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

詹瑞云 刘桂珍

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

本文首次报道了镧系元素钼系双 11 系列两电子杂多蓝 $K_2H_2[Ln(XMo_{11}O_{39})_2] \cdot nH_2O$ ($X=P$, $Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$; $X=Si$, $Ln=Ce, Pr, Sm, Tb, Dy$; $X=Ge$, $Ln=Dy$) 的制备和离析方法。并通过元素分析、红外光谱、可见-紫外光谱、极谱、循环伏安、热分析、ESR、 ^{31}P NMR、XPS 对产物进行了表征及性质研究。结果表明: 杂多蓝阴离子结构较之还原前发生了轻微畸变, 还原电子具有一定的离域性。在溶液中杂多蓝较还原前的杂多酸(盐)具有略强的氧化能力。溶液中杂多蓝的氧化能力 $Ln-P(2) > Ln-Si(2)$ 。热稳定性 $Ln-P(2) > Ln-Si(2)$ 。该系列杂多蓝还具有较好的抗碱解能力。

关键词: 镧系元素 杂多蓝 钼系双 11 系列化合物

杂多蓝是一类由同多阴离子或杂多阴离子还原后得到的混合价态的配合物, 具有固定的组成和结构。迄今为止, 对杂多蓝的研究已引起人们极大的关注, 它不仅具有重要的理论意义, 在氧化还原催化、分析化学及光化学领域中已逐步显示出重要应用前景⁽¹⁾。钼系双 11 系列希土杂多配合物已有报道⁽²⁾, 含硅希土杂多配合物结构已被确定^(3a)。这种结构杂多配合物能否还原为杂多蓝, 还原成杂多蓝后结构性质有什么变化, 这是一个有意义的课题。本文首次离析出未见文献报道的几种固体杂多蓝, 并对产物进行了系统的研究, 得到了一些有意义的结论。

实 验 部 分

一. 仪器与测试

电解装置由配有除氧装置的供氮系统组成。极谱测定用 883 笔录式极谱仪, 旋转玻碳电极为工作电极, 1500r/m, 电极面积 $0.64cm^2$, 饱和甘汞电极为参比电极, 循环伏安用 JSH-1 型恒电位仪, 三电极系统: 静止玻碳电极为工作电极, Pt 丝为对极, 甘汞电极为参比电极。样品浓度为: $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ 。红外光谱使用 ALPHA CENTAURI FI/IR 光谱仪, KBr 压片。可见-紫外光谱用 BECKMAN DU-70 紫外分光光度计。热谱测定用 Perkin Elmer DTA1700 体系高温差热分析仪, TGA7 型热重分析仪, 升温 $10^\circ C/min$ 。ESR 用 JES-FE-3AX 波谱仪。XPS 用 ESCALAB-MKII 光电子能谱仪。 ^{31}P NMR 用

BPUKER AC-80 脉冲付里叶变换核磁共振波谱仪。元素分析用 PLASMA-SPE (1) 电感耦合等离子体发射光谱仪。

所用试剂均为分析纯。

二. 杂多蓝的制备

首先按文献⁽²⁾方法合成 $K_{11}[Ln(PMo_{11}O_{39})_2] \cdot nH_2O$ 记为 $[Ln-P(0)]$, $K_{11}H_2$ 和 $[Ln(SiMo_{11}O_{39})_2] \cdot nH_2O$ 记为 $[Ln-Si(0)]$ 和 $K_{11}H_2[Dy(GeMo_{11}O_{39})_2] \cdot 26H_2O$ 记为 $[Dy-Ge(0)]$, 以此为原料, 各准确称取 1 克左右溶于 50ml $0.2mol \cdot L^{-1}$ 的邻苯二甲酸氢钾-盐酸-50%二恶烷中, 用 Pt 电极控制电位电解还原, 阴极电解液以氮气搅拌并除氧, 由库仑计指示还原程度, 当电解还原达到所需程度时, 停止电解, 将烧杯放到装有硅胶的真空干燥器中抽真空, 放置一周左右, 析出杂多兰晶体, 重结晶两次, 得深兰色杂多蓝晶体^(3b)。见表 1。

表 1 $K_{11}H_2[Ln(PMo_{11}O_{39})_2] \cdot nH_2O$, $K_{11}H_4[Ln(SiMo_{11}O_{39})_2] \cdot nH_2O$
和 $K_{11}H_4[Dy(GeMo_{11}O_{39})_2] \cdot 15H_2O$ 的元素分析数据

Table 1 Elemental Analysis of $K_{11}H_2[Ln(PMo_{11}O_{39})_2] \cdot nH_2O$, $K_{11}H_4[Ln(SiMo_{11}O_{39})_2] \cdot nH_2O$
and $K_{11}H_4[Dy(GeMo_{11}O_{39})_2] \cdot 15H_2O$

component compounds	Ln%	X%	Mo%	K%	H ₂ O%
$K_{11}H_2[La(PMo_{11}O_{39})_2] \cdot 23H_2O$	3.13(3.15)	1.40(1.41)	47.92(47.91)	9.74(9.76)	9.38(9.37)
$K_{11}H_2[Ce(PMo_{11}O_{39})_2] \cdot 22H_2O$	3.15(3.19)	1.39(1.41)	48.03(48.09)	9.89(9.80)	9.12(9.02)
$K_{11}H_2[Pr(PMo_{11}O_{39})_2] \cdot 20H_2O$	3.21(3.24)	1.43(1.42)	48.40(48.48)	9.78(9.88)	8.25(8.27)
$K_{11}H_2[Nd(PMo_{11}O_{39})_2] \cdot 21H_2O$	3.23(3.29)	1.44(1.42)	48.29(48.24)	9.81(9.83)	8.57(8.64)
$K_{11}H_2[Sm(PMo_{11}O_{39})_2] \cdot 23H_2O$	3.35(3.40)	1.41(1.40)	47.70(47.48)	9.70(9.73)	9.27(9.37)
$K_{11}H_2[Gd(PMo_{11}O_{39})_2] \cdot 22H_2O$	3.41(3.47)	1.38(1.41)	47.81(47.90)	9.79(9.74)	8.93(8.99)
$K_{11}H_4[Ce(SiMo_{11}O_{39})_2] \cdot 18H_2O$	3.17(3.25)	1.25(1.30)	48.99(48.94)	9.89(9.97)	7.48(7.51)
$K_{11}H_4[Pr(SiMo_{11}O_{39})_2] \cdot 16H_2O$	3.27(3.29)	1.37(1.31)	49.31(49.34)	10.01(10.05)	6.71(6.73)
$K_{11}H_4[Sm(SiMo_{11}O_{39})_2] \cdot 19H_2O$	3.43(3.46)	1.40(1.29)	48.69(48.62)	9.87(9.91)	7.84(7.88)
$K_{11}H_4[Tb(SiMo_{11}O_{39})_2] \cdot 18H_2O$	3.66(3.67)	1.38(1.30)	48.67(48.72)	9.87(9.93)	7.42(7.48)
$K_{11}H_4[Dy(SiMo_{11}O_{39})_2] \cdot 22H_2O$	3.64(3.67)	1.25(1.27)	47.79(47.89)	9.71(9.76)	8.96(8.98)
$K_{11}H_4[Dy(GeMo_{11}O_{39})_2] \cdot 15H_2O$	3.71(3.76)	3.37(3.36)	48.76(48.79)	9.96(9.94)	6.31(6.24)

All 2e heteropoly blue are remarked to Ln-P(2), Ln-Si(2), Dy-Ge(2).

Note: Data in parentheses are calculated values.

结 果 和 讨 论

一. 合成

双 11 系列希土配合物稳定存在的 pH 范围较窄, 电解法制备杂多蓝要将底液的 pH 控制在适当范围。如果底液 pH 小, 杂多蓝易向 12 系列转化⁽⁴⁾。但如果底液 pH 偏大, 11 系列易发生降解。

二. 极谱和循环伏安

表 2-4 列出了极谱和循环伏安数据

表2 Ln-P(0)和Ln-P(2)的极谱数据 $E_{1/2}(V)^*$

Table 2 Polarographic Data of Ln-P(0) and Ln-P(2)

compound	$E_{1/2}(V)$	compound	$E_{1/2}(V)$
La-P(0)	0.182, 0.027, -0.232	La-P(2)	0.190, 0.010, -0.240
Ce-P(0)	0.186, 0.010, -0.239	Ce-P(2)	0.191, 0.010, -0.235
Pr-P(0)	0.187, 0.013, -0.237	Pr-P(2)	0.193, 0.015, -0.236
Nd-P(0)	0.188, 0.015, -0.231	Nd-P(2)	0.199, 0.019, -0.233
Sm-P(0)	0.189, 0.016, -0.235	Sm-P(2)	0.196, 0.017, -0.234
Gd-P(0)	0.185, 0.012, -0.239	Gd-P(2)	0.193, 0.013, -0.241

* The pH of base solution, $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ potassium hydrogenphthalate-hydrogen chloride-dioxane, is 3.

表3 Ln-P(0)和Ln-P(2)的循环伏安数据*

Table 3 Cyclic Voltammetric Data of Ln-P(0) and Ln-P(2)

compound	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$\Delta E_p(mV)$	compound	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$\Delta E_p(mV)$
La-P(0)	0.210	0.179	30	La-P(2)	0.221	0.192	29
	0.050	0.018	32		0.058	0.025	33
Ce-P(0)	0.213	0.183	30	Ce-P(2)	0.223	0.193	30
	0.060	0.027	33		0.060	0.028	32
Pr-P(0)	0.215	0.184	31	Pr-P(2)	0.225	0.193	32
	0.054	0.020	34		0.061	0.026	35
Nd-P(0)	0.217	0.186	31	Nd-P(2)	0.227	0.196	31
	0.058	0.025	33		0.062	0.035	37
Sm-P(0)	0.220	0.190	30	Sm-P(2)	0.226	0.194	32
	0.060	0.028	32		0.063	0.027	36
Gd-P(0)	0.215	0.183	32	Gd-P(2)	0.222	0.191	31
	0.053	0.019	34		0.059	0.022	37

* Id. base solution

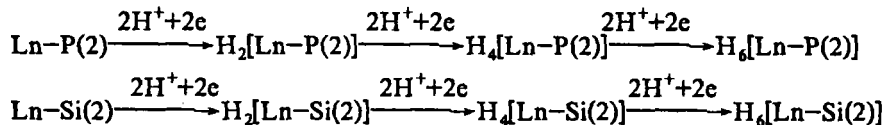
表4 Ln-Si(2), Dy-Ge(2)的极谱数据及循环伏安数据*

Table 4 Polarographic and Cyclic Voltammetric Data of Ln-Si(2) and Dy-Ge(2)

compound	$E_{1/2}(V)$			$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$\Delta E_p(mV)$	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$\Delta E_p(mV)$
Ce-Si(2)	0.163,	0.004,	-0.188	0.195,	0.164,	31	0.020,	-0.015	35
Pr-Si(2)	0.167,	0.005,	-0.181	0.193,	0.163,	30	0.012,	-0.012	33
Sm-Si(2)	0.168,	0.007,	-0.180	0.194,	0.162,	32	0.025,	-0.011	36
Tb-Si(2)	0.165,	0.003,	-0.185	0.192,	0.159,	33	0.020,	-0.015	37
Dy-Si(2)	0.169,	0.006,	-0.185	0.194,	0.162,	32	0.022,	-0.016	38
Dy-Ge(2)	0.148,	0.030,	-0.170						

* Id. base solution

极谱测定的对数分析表明这些杂多蓝均给出三步两电子还原波, 当溶液 pH 升高时, 极谱半波电位向负方向移动, 表明杂多蓝还原时, 在得电子同时伴随着质子化。由循环伏安 ΔE_p 看, 它们基本上是可逆的电极反应。Ln-P(2)和Ln-Si(2)的还原过程可表示如下:



较高的还原电位表明: 稀土离子并没发生还原⁽⁵⁾, 而且相同中心原子的杂多化合物具有

相近的最高还原电位, $E_{1/2}$ 最大差值不超过 9mV. 为了直观表示氧化能力的相对大小, 取具有相同中心原子杂多化合物最高还原电位的平均值, Ln-P(0)的 $E_{1/2}$: 0.186V, Ln-P(2)的 $E_{1/2}$: 0.194V, Ln-Si(0)的 $E_{1/2}$: 0.162V, Ln-Si(2)的 $E_{1/2}$: 0.166V. 由上述结果看出: (1) 杂多酸(盐)还原成杂多蓝后氧化性略有增大, 即 Ln-P(2) > Ln-P(0), Ln-Si(2) > Si(0). (2) 氧化能力 Ln-P(2) > Ln-Si(2), 这与 Ln-P(0) > Ln-Si(0)一致^[5].

三. 热谱

固体杂多蓝热分析结果表明, 杂多蓝比还原前杂多酸(盐)有更高的热稳定性^[6]. 这是阴离子表面电荷密度增加的反映. 另外, 杂多蓝的热稳定顺序是 Ln-P(2) > Ln-Si(2). 例如: 热分解温度 Sm-P(2)(408℃) > Sm-Si(2)(385℃).

四. IR 光谱

对于 2e 杂多蓝, $\nu_{as}\text{Mo}-\text{O}_d$ 振动峰与杂多酸(盐)比, 有明显位移. 这是由于还原后阴离子负电荷密度增加, 导致 O_d 原子电荷密度发生变化, 从而改变键的力常数, 频率增大.

五. 紫外-可见光谱

1. 在 pH = 3.5 的水溶液中测得紫外光谱数据, 表明 Ln-X(2) (X = P, Si, Ge) 在 240nm 和 310nm 附近各有一吸收峰, 中心原子相同的杂多蓝吸收峰位置相近. 240nm 左右的吸收峰是 $\text{O}_d \rightarrow \text{Mo}$ 的荷移跃迁, 310nm 左右的吸收峰是 O_b 、 $\text{O}_c \rightarrow \text{Mo}$ 的荷移跃迁, 它是双 11 系列的特征峰.

2. 杂多蓝与还原前杂多酸(盐)相比, 该峰蓝移了 10nm 左右, 这是由于生成杂多蓝后, Mo-O 骨架中钼氧键合情况发生了变化. IR 光谱亦证实.

3. 测定 Tb-Si(2) 的吸收光谱, 发现直到 pH = 7 特征肩峰仍然存在, 而 Tb-Si(0) 在 pH = 4.5 时, 特征肩峰就消失了. 这说明杂多蓝与还原前杂多酸(盐)相比, 有较大的抗碱解能力.

4. 在 pH = 3.5 溶液中, 400-900nm 范围内, 测定了这些杂多蓝的可见光谱, 出现了价态间荷移跃迁谱带 (IVCT 带), 这是杂多蓝生成的一个重要标志^[7].

六. ESR 谱

在 77K 测定了 Sm-Si(2)、Tb-Si(2)、Sm-P(2)、Dy-Ge(2) 的 ESR 谱, 几种杂多蓝均给出 Mo^{5+} 的 ESR 信号. g 值见表 5. 它们都呈现各项异性谱图. 当信号放大时, Sm-Si(2) 在低场端显示了超精细结构, 这说明引入偶数电子后, 电子之间的配对偶合程度很小, 每个还原电子主要定域在各自 Mo^{5+} 离子的 $1b_2$ 轨道, 并和 Mo^{5+} 的核磁矩 (^{95}Mo 和 ^{97}Mo 的同位素 $I = 5/2$) 相互作用, 出现了超精细分裂峰. ESR 谱图见图 1.



图 1 Sm-Si(2)、Pr-P(2)的 ESR 谱图(77K)

Fig.1 ESR spectra of Sm-Si(2) and Pr-P(2) (77K)

表5 77K时ESR的 $\bar{g}$ 值Table 5 Value of $\bar{g}$ of ESR at 77K

compound	Pr-P(2)	Sm-P(2)	Tb-Si(2)	Sm-Si(2)	Dy-Ge(2)
$\bar{g}$	1.955	1.953	1.946	1.948	1.945

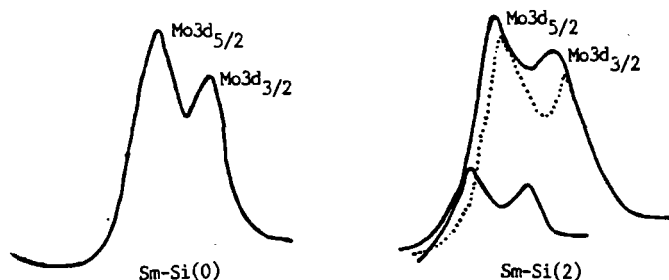
七.X射线光电子能谱(XPS)

表6列出了Ce-P(0)、Ce-P(2)、Sm-Si(0)、Sm-Si(2)的内层电子结合能数据,由此看出杂多酸还原成杂多蓝后Mo、Ln、O和中心原子的内层电子结合能均有所降低,这是由于杂多蓝阴离子电荷密度增大所导致,反映得到的电子具有一定的离域性,不只固定在Mo原子上。

表6 内层电子结合能数据(eV)

Table 6 Data of Electron-Combining Energy of Inner Shell(eV)

compound	Ln3d _{5/2}	Mo3d _{5/2}	O1s	P2p _{3/2}
Ce-P(0)	886.3	233.0	531.0	134.0
Ce-P(2)	885.4	232.8	530.9	133.9
Sm-Si(0)	1084.3	236.6	531.3	
Sm-Si(2)	1083.2	232.3	531.1	

图2 Mo3d_{5/2}和Mo3d_{3/2}的放大图Fig.2 Enlarged XPS peaks of Mo3d_{5/2} and Mo3d_{3/2}

由图2看出Sm-Si(2)的Mo3d_{5/2}和Mo3d_{3/2}峰增宽且变形。这是Mo(V)和Mo(VI)迭加的结果,根据Mo(V)和Mo(VI)的峰位置不同,将它分解,分解峰面积比近似对应于分子中Mo⁵⁺和Mo⁶⁺离子数比10:1,表明2c杂多蓝有2个Mo⁵⁺离子。

八.³¹P NMR谱

Nd-P(0)和Nd-P(2)的³¹P NMR以85%磷酸为外标,Nd-P(0)的 δ 值:-2.9878(ppm),Nd-P(2)的 δ 值:-9.1113(ppm)。Nd-P(0)和Nd-P(2)各出现一峰,表明分子中两个磷核是磁等同的,两个杂多配体与Ln³⁺的配位是等同对称的。

Nd-P(2)的化学位移比Nd-P(0)大,即Nd-P(2)的 δ 向强磁场移动,这是由于(一)电子的离域产生了环流效应^[8],抵消了一部分外磁场强度。(二)引入还原电子后,为降低体系势能,引起各原子电荷密度重新分布,造成P原子上电子密度增加,起到抵消部分外磁场强

度的作用。

文献^[9]认为³¹P NMR 化学位移 δ 值与 IR 光谱中 $\nu_{\text{as}}-\text{O}_4$ 有平行关系, δ 值越大, $\nu_{\text{as}}-\text{O}_4$ 越大, 我们测得的 IR 和³¹P NMR 数据支持了上述结论。

参 考 文 献

- [1] Pope, M.T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, New York(1983).
- [2] 王恩波、单永奎等, 化学学报, 49, 774(1991).
- [3a] 单永奎、王恩波等, 中国科学, B 辑, (8), 793 (1990) .
- [3b] 王恩波、许 林等, 科学通报, 36(10), 1544(1991).
- [4] Souchay, P. et al., *Compt. Rend.*, 268C, 804(1969).
- [5] 王恩波、陆新红等, 中国科学, B 辑 (2), 130 (1990).
- [6] 王恩波、许 林等, 中国科学, B 辑 (11), 1121(1991) .
- [7] Fruchart, J.M. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1627(1976).
- [8] Kozik, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 7627(1986).
- [9] Massart, R. et al., *Inorg. Chem.*, 11, 2916(1977).

ISOLATION AND STUDIES ON PROPERTIES OF THE HETEROPOLY BLUES WITH LANTHANIDE COMPLEXES OF DOUBLE-11 SERIES CONTAINING MOLYBDENUM

Wang Enbo . Ren Qunxiang Wang Zuoping Lu Xinhong Zhang Suxia

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

Zan Ruiyun Liu Guizhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Preparation and isolation of two-electron heteropoly blues of Lanthanide complexes of double-11 series containing molybdenum $\text{K}_9\text{H}_2[\text{Ln}(\text{XMo}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{P}$, $\text{Ln}=\text{La}$, Ce , Pr , Nd , Sm , Gd ; $\text{X}=\text{Si}$, $\text{Ln}=\text{Ce}$, Pr , Sm , Tb , Dy ; $\text{X}=\text{Ge}$, $\text{Ln}=\text{Dy}$) were reported in the paper. They were characterized by elemental analyses, infrared and ultraviolet visible spectra, polarography, cyclic voltammetry, thermal analyses, ESR, ³¹P NMR, XPS and their properties were studied. All results showed the structure of heteropoly anions had no change obviously but there were slight disorder. Reductive electrons delocalized to some extent. The oxidative order in solution was $\text{Ln}-\text{P}(2) > \text{Ln}-\text{Si}(2)$. The heteropoly blues have a good anti-base decomposition ability.

Keywords: lanthanide heteropoly blue
complexes of double-11 series containing molybdenum