

三甘氨酸双 11 钨硅双核稀土杂多配合物的合成与性质

何水祥* 张迪 赵建设 魏永峰 董发新 史启祯

(西北大学化学系, 陕西省物理无机化学重点实验室, 西安 710069)

利用一缺位杂多酸对一维链式配合物的断链取代反应, 合成了未见文献报道的以甘氨酸为桥联配体的双核稀土杂多配合物, 其结构简式为 $K_n[(O_{36}W_7Si)RE(Gly)_3RE(SiW_{11}O_{39})] \cdot 9H_2O$ ($RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y$; $Gly = NH_3^+CH_2COO^-$), X-射线粉末衍射分析表明得到了新的物相, TG-DTG 结合变温红外讨论了配合物的热分解机理, 并通过元素分析, IR, UV, ^{13}C NMR, ^{183}W NMR, 极谱及循环伏安法对其进行了表征, 提出了其可能的结构。

关键词: 稀土 甘氨酸 杂多配合物
分类号: O614.33 O613.72 O614.61*3

自 Klemperer^[1] 首次合成出有机金属杂多配合物 $[\eta^5-C_5H_5TiPW_{11}O_{39}]^{4-}$ 以来, 这类配合物的研究受到极大关注, 近年来发表了大量相关文章^[2, 3], 但仍局限于有机金属化合物范畴, 而有机配体与杂多化合物的混配配合物则未见文献报道。

Peacock^[4], Zubairi^[5] 的工作指出钨系原子与 12-, 18- 系列一缺位不饱和杂多酸盐在摩尔比 1:1, 1:2 的条件下反应均得到 1:2 型配合物 LnL_2 ($L = XM_{11}O_{39}^{n-}$ 或 $X_2M_{17}O_{61}^{n-}$, $X = Si^{4+}, P^{5+}, Ti^{3+}$ 等; $M = Mo, W$)。翟应离^[6] 通过调整稀土与杂多酸盐的物料比为 2:1, 合成了 1:1 型稀土杂多配合物 LnL_3 。

我们在摩尔比为 1:1 的条件下, 利用一缺位杂多酸盐对一维链式的稀土甘氨酸配合物 $\{[RE(Gly)_3(H_2O)_2]Cl_3 \cdot H_2O\}_n$ ($Gly = NH_3^+CH_2COO^-$) 进行断链取代反应, 首次合成了含有机配体的 1:1 型双核稀土杂多配合物。并通过一系列表征手段, 推测出了它们的结构。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器及分析方法

$RECl_3 \cdot nH_2O$ 用稀土氧化物 (上海跃龙化工厂生产, 纯度 > 99.95%) 与浓盐酸自制。甘氨酸为生化试剂; $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 及 $Na_2SiO_4 \cdot 9H_2O$ 均为分析纯。

C、H、N 含量用 P. E. 2400 型元素分析仪, 元素 K 用美国 TJA 公司的 IRIS Advantage 全谱直读等离子体发射光谱, RE 含量用 EDTA 配位滴定, W 用 8 羟基喹啉沉淀法分析。IR 用 EQUINO55 型红外光谱仪 (KBr 压片), UV 用 1100 型紫外可见分光光度计, ^{13}C NMR 用 FX-90Q 傅里叶变换核磁共振仪, ^{183}W NMR 用 Varian Unity-400 型核磁共振仪, TG-DTG 用 NETZSCH STA 449C 热分析仪, X 射线衍射用 D/max-III C 型自动 X 射线衍射仪。

1.2 配合物的合成及性质

$\{[RE(Gly)_3(H_2O)_2]Cl_3 \cdot H_2O\}_n$ (中间体 (1)) 按文献^[7] 合成。 $\alpha-K_8SiW_{11}O_{39} \cdot 13H_2O$ (中间体 (2)) 按文献^[8] 合成。中间体 (1)、(2) 均经元素分析及红外鉴定。

分别称取 0.1 mmol 的 $\{[RE(Gly)_3(H_2O)_2]Cl_3 \cdot H_2O\}_n$ 和 $K_8SiW_{11}O_{39} \cdot 13H_2O$, 并各溶于 25 mL 水中。用盐酸调杂多酸盐溶液的 pH 值约为 3, 加热使完全溶解。将两份溶液分别加热至 110℃。 $\{[RE(Gly)_3(H_2O)_2]Cl_3 \cdot H_2O\}_n$ 溶液于电磁搅拌器上剧烈搅拌并迅速倒入杂多酸盐溶液。倒入过程中有沉淀产生, 待完全倒入后沉淀消失。在 110℃ 条件下蒸发溶剂至约 15 mL。放置冷却至室温有固体析出。抽滤并用大量水及乙醇洗涤, 70℃ 红外干燥, 得标题配合物。

收稿日期: 2001-01-20。收修改稿日期: 2001-10-29。

陕西省自然科学基金资助项目 (No. 98H010)。

* 通讯联系人。

第一作者: 何水祥, 女, 54 岁, 教授, 研究方向: 无机及配位化学。

表 1 配合物的元素分析

Table 1 Elemental Analysis of Complexes

complexes	RE/%	W/%	C/%	H/%	N/%
	found/calcd.	found/calcd.	found/calcd.	found/calcd.	found/calcd.
$K_{10}[La_2(Gly)_3L_2] \cdot 9H_2O$	4.21(4.19)	61.06(61.02)	1.21(1.10)	0.53(0.53)	0.68(0.63)
$K_{10}[Pr_2(Gly)_3L_2] \cdot 9H_2O$	4.11(4.25)	61.18(60.98)	1.23(1.10)	0.73(0.53)	0.66(0.63)
$K_{10}[Nd_2(Gly)_3L_2] \cdot 9H_2O$	4.35(4.35)	61.08(60.92)	1.18(1.08)	0.55(0.53)	0.63(0.63)
$K_{10}[Sm_2(Gly)_3L_2] \cdot 9H_2O$	4.50(4.52)	60.69(60.81)	1.13(1.08)	0.64(0.53)	0.48(0.63)
$K_{10}[Eu_2(Gly)_3L_2] \cdot 9H_2O$	4.57(4.57)	61.21(60.78)	1.20(1.08)	0.55(0.53)	0.65(0.63)
$K_{10}[Gd_2(Gly)_3L_2] \cdot 9H_2O$	4.72(4.71)	61.07(60.68)	0.92(1.08)	0.59(0.53)	0.58(0.63)
$K_{10}[Tb_2(Gly)_3L_2] \cdot 9H_2O$	4.75(4.77)	60.48(60.65)	0.95(1.08)	0.55(0.53)	0.59(0.63)
$K_{10}[Dy_2(Gly)_3L_2] \cdot 9H_2O$	4.82(4.87)	60.53(60.59)	1.05(1.08)	0.59(0.53)	0.50(0.63)
$K_{10}[Y_2(Gly)_3L_2] \cdot 9H_2O$	2.71(2.72)	61.82(61.95)	1.11(1.08)	0.65(0.53)	0.57(0.63)

Gly = $NH_3^+CH_2COO^-$, L = $(\alpha-SiW_{11}O_{39})^{14-}$.

标题配合物均显示稀土的特征颜色。可溶于水, 不溶于甲醇、乙醇及丙酮等有机溶剂。

1.3 关于合成及处理方法的讨论

配合物采用分步合成, 以中间体 (2) 对中间体 (1) 进行断链取代反应制备。对杂多酸盐的量子化学研究表明, O_b 、 O_c 为分子的主要活性中心^[9, 10]。 α -Keggin 结构的杂多酸盐脱去一个 O_a 和一个 W 原子后, 暴露出近似位于平面的两个 O_b 和两个 O_c 。这四个活性氧的空间位置为杂多酸盐配体提供了良好的配位条件, 实验表明 Ln^{3+} 与这四个近似平面的氧同时成键^[4-6], 这说明一缺位的杂多酸盐阴离子具有较强的配位能力, 它们可能会取代某些配位能力较弱的配体。而 $\{[RE(Gly)_3(H_2O)_2]Cl_3 \cdot H_2O\}_n$ 刚好符合以上特点, 且其结构特点使杂多酸盐配体仅能取代其一侧的三个 Gly 分子, 另一侧由于较大位阻的杂多阴离子之间的相互排斥, 使取代难以进行, 这样在发生断链取代反应的同时还可保留中间体 (1) 的结构特征。并且由于中间体 (1) 具有一维链式结构, 通过调整中间体 (1)、(2) 的物料比, 可达到截取不同链长、制备系列多核稀土杂多配合物的目的, 根据这一思路, 我们已经制得了一些三核及四核的该类配合物。

反应得到的配合物为油状物, 文献^[11]中对油状物的处理为冷冻使结晶。我们采用 110℃ 高温煮沸的方法亦消除了油状物的影响。油状物的产生是杂多化合物的“假液相”特征引起的, 而根据“熵增”原理, 杂多阴离子体相内的水分子有脱离体相的倾向。在加热的条件下, 这种倾向更趋强烈, 同时杂多阴离子骨架的振动加强, 骨架间隙加大, 为体相内水分子的脱离创造了条件, 从而可使“假液相”特征消

失得到固体配合物。

1.4 元素分析

配合物中 C、H、N、W 及 RE 含量分析结果列于表 1。

用 ICP 测定了 Pr 杂多配合物中 K 的含量, 结果表明 1mol 该配合物中含有 10 个 K, 未检出 Cl^- 。由元素分析结果可知, 配合物中摩尔比 RE: Gly: L = 2: 3: 2 (RE: L = 1: 1), 符合我们所建立的结构模型。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

配合物的红外光谱基本相似, 在 1300 ~ 1650 cm^{-1} 处保留了中间体 (1) 的一些特征吸收峰, 表明在配合物中中间体 (1) 的结构保持不变。中间体 (1) 中 $\nu_{as}(COO^-)$ 有肩峰出现, 表明其以多聚物形式存在^[12], 而在标题配合物中肩峰消失, 说明杂多酸盐与中间体 (1) 发生了反应。同时在标题配合物的处理过程中, 若未充分洗涤时, 则配合物的红外光谱在 1730 cm^{-1} 附近出现了游离甘氨酸中 $-COOH$ 的特征吸收峰, 而在充分洗涤后该峰消失, 这表明杂多酸盐取代了中间体 (1) 中的部分甘氨酸, 亦即发生了断链取代反应。从表 2 可以看出配合物的 $\nu_{as}(COO^-)$ 较中间体 (1) 有一定红移, 这是由于具有更强配位能力的 11-硅钨杂多酸盐取代了 RE^{3+} 离子一侧的甘氨酸, 致使另一侧甘氨酸的 RE-O 键的键强减弱所致。而由图 4 所示的结构可知配合物具有较高对称性, 因此 $\nu_{s}(COO^-)$ 并未发生较大红移。杂多化合物具有三级结构, 杂多阴离子的表面氧易于形成氢键。标题配合物中, 杂多阴离子不仅可与晶格水中的 H^+ 形成氢键, 同时还可能与 Gly 分子中的 $-NH_3^+$ 基团中的 H^+ 离子形成氢键, 这样 N-H 键核间电子密

表 2 配合物的红外光谱

Table 2 IR Spectrum of Complexes (ν/cm^{-1})

complex	$\nu_{as}(\text{W-O}_d)$	$\nu_{as}(\text{W-O}_e)$	$\nu_{as}(\text{W-O}_b)$	$\nu_{as}(\text{Si-Oa})$	$\nu_{as}(-\text{NH}_3^+)$	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\nu(-\text{CH}_2)$
L	962.8	795.8	721.6	891.5				
LaL ₂	947	772	729	829	888			
{[Pr(Gly) ₃ (H ₂ O) ₂]Cl ₃ ·H ₂ O} _n					1466.5	1621.1	1410.5	1335.5
K ₁₀ [La ₂ (Gly) ₃ L ₂]·9H ₂ O	949.7	770	718	821.6	882.1	1473.3	1589.8	1410.9
K ₁₀ [Nd ₂ (Gly) ₃ L ₂]·9H ₂ O	951.7	774	714	811.3	895.1	1488.0	1616.0	1412.9
K ₁₀ [Sm ₂ (Gly) ₃ L ₂]·9H ₂ O	950.9			810.7	893.8	1487.9	1615.9	1411.3
K ₁₀ [Eu ₂ (Gly) ₃ L ₂]·9H ₂ O	951.1			810.5	893.2	1486.0	1616.2	1410.6
K ₁₀ [Cd ₂ (Gly) ₃ L ₂]·9H ₂ O	951.6	722		817.9	891.6	1486.9	1618.6	1411.9
K ₁₀ [Tb ₂ (Gly) ₃ L ₂]·9H ₂ O	950.8			814.0	893.2	1486.1	1616.5	1412.0
K ₁₀ [Dy ₂ (Gly) ₃ L ₂]·9H ₂ O	952.3			814.4	887.0	1485.2	1616.3	1409.6
K ₁₀ [Y ₂ (Gly) ₃ L ₂]·9H ₂ O	952.3	713		817.5	885.0	1488.3	1620.8	1410.7

表 3 配合物的紫外光谱

Table 3 UV Spectrum of the Complexes

complex	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Cd	Th	Dy	Y ₂	L
λ_{max}/nm	248.00	249.50	251.50	252.00	251.00	251.00	253.50	250.00	251.00	251.50

度增大, $\nu_{as}(-\text{NH}_3^+)$ 发生紫移。11-硅钨杂多酸盐与 RE^{3+} 的配位形式具有 Peacock 提出的配位模式: 即 RE^{3+} 与近似位于平面的两个 O_b 和两个 O_e 配位。在配合物的 IR 图谱中, 又观察到在 $500 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围内 11-硅钨杂多酸盐的特征吸收带, 说明配合物中保留着 α -Keggin 结构的杂多酸盐。由表 2 可看出, 配位后杂多配体的 $\nu_{as}(\text{W-O}_e)$ 的两个强吸收峰发生了红移, 且以弱肩峰的形式出现, 而原先弱的 $\nu_{as}(\text{W-O}_b)$ 在配合物中则呈强峰出现。同时由于形成配合物后, 杂多阴离子内聚力降低, 减少了键的力常数, $\nu_{as}(\text{W-O}_d)$ 反对称伸缩振动发生了较大红移^[13]。配合物在 $500 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 的红外光谱与 REL_2 极其相似, 这一点证明配合物中 RE^{3+} 离子的配位形式符合 Peacock 提出的模式。配合物在 3400cm^{-1} 处的宽的宽吸收峰说明配合物中水的存在。

2.2 紫外光谱

以水为溶剂测定了浓度约为 $5 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的配合物及中间体 (2) 的紫外光谱数据。配合物的紫外光谱较相似, 在 200nm 及 250nm 附近各有一个强的吸收峰, 分别为 $\text{O}_d \rightarrow \text{W}$ 及 $\text{O}_{b,e} \rightarrow \text{W}$ 的荷移跃迁。表 3 列出了 $\text{O}_{b,e} \rightarrow \text{W}$ 荷移跃迁的数据。

配合物的紫外光谱数据较配体 (L) 变化很小, 说明 RE^{3+} 离子对 $\text{O} \rightarrow \text{W}$ 核移跃迁影响较小。

2.3 核磁共振

2.3.1 ^{13}C NMR

分别在 D_2O 中测定了 Nd 中间体 (1) 和 Nd 杂多配合物的 ^{13}C NMR 结果见表 4。

表 4 配合物的 ^{13}C NMR

Table 4 ^{13}C NMR δ of the Compounds

	$-\text{COO}(\text{H})$	$-\text{CH}_2$
Gly	173.3	42.3
{[Nd(Gly) ₃ (H ₂ O) ₂]·H ₂ O} _n	170.89	51.77
K ₁₀ [Nd ₂ (Gly) ₃ L ₂]·9H ₂ O	174.89	44.30

由表 4 中可以看出, Nd 杂多配合物与自由甘氨酸和 Nd 中间体 (1) 的 ^{13}C NMR δ 都不相同, 表明 Nd 杂多配合物中甘氨酸的确参与了配位。

一般情况下, $-\text{COO}^-$ 与稀土离子配位后, 电子云向稀土离子转移, $-\text{COO}^-$ 中 C 的谱峰应向低场移动。而在 Nd 中间体 (1) 中, $-\text{COOH}$ 谱峰向高场移动, $-\text{CH}_2$ 的谱峰则向低场移动, 这是因为每分子稀土离子一侧分别由三个甘氨酸以桥式配位, 对每个甘氨酸分子来说, 配位后 $-\text{COO}^-$ 上 O 的电荷密度相对降低, 但是每个甘氨酸又同时处于其余两个甘氨酸的 $-\text{COO}^-$ 的影响下, 所以 $-\text{COO}^-$ 上 C 所受的屏蔽作用实际上是增加了, 于是谱峰向高场移动。而 $-\text{CH}_2$ 由于处于羧基桥配位骨架之外, 另两个甘氨酸的影响效应已经很小了, 而与其相连的 $-\text{COO}^-$ 上 O 的去屏蔽效应起决定作用, 所以 $-\text{CH}_2$ 上 C 的谱峰向低场移动。

Nd 杂多配合物中两条谱线都较甘氨酸向低场移动, 与 Nd 中间体 (1) 比较发现, 配位后配合物中 $-\text{COO}^-$ 上 C 的谱线由原来的相对于甘氨酸的高场, 移向相对的低场, $-\text{CH}_2$ 上 C 的谱峰相对于 Nd 中间体 (1) 向高场移动。化学位移的变化与杂多阴离子的

配位密切相关。杂多酸盐是一类优异的电子受体,关于其与有机分子形成电荷转移配合物的研究报道很多^[14]。杂多酸盐与稀土甘氨酸配合物发生断链取代反应生成标题配合物后,甘氨酸中的电子通过稀土离子向杂多阴离子转移,这种情况下相邻甘氨酸的屏蔽效应影响减弱,而-COO-上O原子的去屏蔽效应起主导作用,-COO-上C的化学位移较自由甘氨酸增大。对于-CH₂,标题配合物中甘氨酸处于两个杂多阴离子的屏蔽作用之下,其谱线较中间体向高场移动也是可以理解的。

2.3.2 ¹⁸³W NMR

在 DMSO 中测定了 Nd 杂多配合物的 ¹⁸³W NMR 及化学位移,结果见图 1。

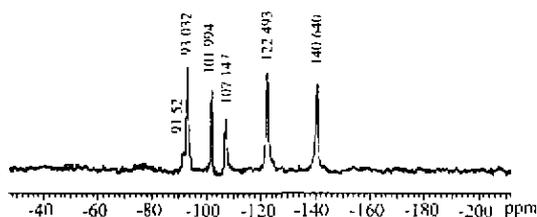


图 1 $K_{10}[Nd_2(Gly)_3L_2] \cdot 9H_2O$ 的 ¹⁸³W NMR

Fig. 1 ¹⁸³W NMR spectrum of Nd complex

当 Keggin 阴离子(如 $SiW_{12}O_{40}^{4-}$)降解失去 1 个 WO_4 时,就变成含有 1 个空位的缺位杂多阴离子 $SiW_{11}O_{39}^{5-}$,其阴离子的对称性由 T_d 降为 C_4 ,其 ¹⁸³W NMR 谱由 Keggin 阴离子的单共振峰变为含有 6 个峰的谱。1:1 型杂多酸盐的 $\alpha-[SiW_{11}O_{39}^{5-}]$ 由于有 6 种化学环境不同的 W,所以 ¹⁸³W NMR 应存在 6 条谱线, δ 在 -100.9 至 -176.2,其强度比为 2:2:1:2:2:2,峰的强度是距稀土原子最近的 W 原子的共振峰最弱,但在图 1 中只出现了 5 条特征谱线,各谱线的 δ 均发生了移动,与稀土离子相邻的钨原子的谱线(如 ¹⁸³W 的 δ 91.52)由于弛豫现象使 ¹⁸³W NMR 峰变宽甚至消失^[15]。这一点表明一缺位杂多酸盐与稀土离子配位的事实。

2.4 热分析

在空气气氛中,升温速率为 $10^\circ C \cdot min^{-1}$,在 20~650 $^\circ C$ 范围内对 Nd 配合物的 TG-DTG 行为(图 2)进行了研究,同时结合变温红外(表 5)对其分解机理进行了探讨。

配合物的 TG 曲线在开始时表现出增重行为,表明配合物易吸水。DTG 曲线在 90.5 $^\circ C$ 和 136.1 $^\circ C$ 有两个失重峰,整个阶段的失重率为 2.60%,相应

表 5 配合物 $K_{10}[Nd_2(Gly)_3L_2] \cdot 9H_2O$ 的变温红外光谱
Table 5 IR Spectrum Results of Nd Complex at Different Temperatures

temperature	$\nu_{as}(W-O_c)$	$\nu_{as}(W-O_b)$	$\nu_{as}(W-O_a)$	$\nu_{as}(Si-O_s)$
200 $^\circ C$		812.5	952.3	900.9
350 $^\circ C$		805.0	951.5	897.2
450 $^\circ C$	793.7		950.1	896.6
500 $^\circ C$	789.9		950.8	895.2
550 $^\circ C$	782.1		950.0	890.3

于 9 分子水的失去。此时红外光谱并未发生较大改变。其中 90.5 $^\circ C$ 为一弱峰,可认为是配合物在开始阶段吸附的水及结晶水的失去;136.1 $^\circ C$ 处的强峰为配合物中配位水的失去,根据失重率计算相当于 3 分子配位水的失去。

250 $^\circ C$ ~600 $^\circ C$ 范围内配合物的红外光谱保持着 $\alpha-K_{10}SiW_{11}O_{39}$ 的特征吸收峰, TG 曲线出现连续失重,归属于甘氨酸的分解阶段,对应于 DTG 曲线分别有三个失重峰,表明甘氨酸的分解分为三个阶段,根据各步的失重率,甘氨酸可能的分解机理如图 2 所示。

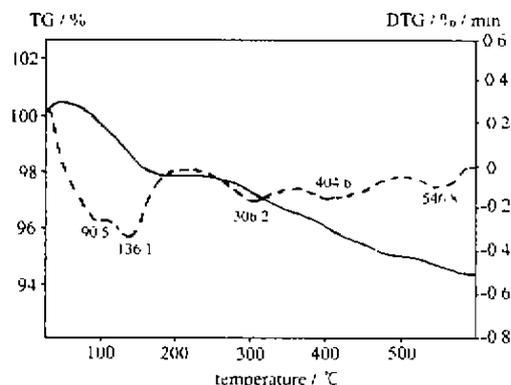


图 2 $K_{10}[Nd_2(Gly)_3L_2] \cdot 9H_2O$ 的 TG-DTG 图谱

Fig. 2 TG-DTG figure of Nd complex

甘氨酸中羧基的分步失去与羧酸根采用不同的配位方式有关。550 $^\circ C$ 以后杂多酸盐配体开始分解,600 $^\circ C$ 以后的红外光谱中已无杂多酸盐的特征吸收。

观察表 5 可以发现,随着温度的升高,各特征吸收峰都发生了红移,只是程度不同,其顺序为 $\nu_{as}(W-O_c), \nu_{as}(W-O_b) > \nu_{as}(Si-O_s) > \nu_{as}(W-O_a)$ 。这一规律也许与各键的稳定性强弱有关。

2.5 X-射线粉末衍射

采用铜靶型,40kV、35mA,扫描速率 $10^\circ \cdot min^{-1}$,扫描范围 $3^\circ \sim 50^\circ$ 。对中间体(1)、(2)及 Nd 配

表 6 配合物的 X-射线的数据

Table 6 X-ray Data of Complexes

intermediate (1)	d/nm	1.1154	0.7824	0.5933	0.3887	0.3312	0.2963	0.2559	0.2452	0.2334	0.2246	0.2116
	$I/I_0\%$	31	64	57	100	95	77	39	71	52	26	39
intermediate (2)	d/nm	1.0644	0.4772	0.3773	0.3556	0.3138	0.3083	0.2671	0.2590	0.1984	0.1889	
	$I/I_0\%$	99	74	21	41	35	91	45	53	20	27	
Nd complex	d/nm	1.6292	0.9481	0.8308	0.5878	0.5254	0.4600	0.3904	0.3304	0.3257	0.2945	0.2577
	$I/I_0\%$	26	64	45	26	29	32	36	91	99	42	36

表 7 配合物极谱数据

Table 7 Polarography Data of Complexes

complexes	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Lu
$E_{1/2(I)}/\text{mV}$	-692	-716	-722	-706	-710	-726	-728	-710	-710	-728
$E_{1/2(II)}/\text{mV}$	-874	-862	-860	-870	-858	-860	-862	-860	-858	-934

表 8 配合物的极谱数据

Table 8 CV Data of the Complexes

complexes	$E_{1/2(I)}/\text{mV}$	$E_{1/2(II)}/\text{mV}$	$E_{1/2(III)}/\text{mV}$	$E_{1/2(IV)}/\text{mV}$	$\Delta E_1/\text{mV}$
$K_{10}[\text{La}_2(\text{Gly})_3\text{L}_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	—	-624	-928	-1020	92
$K_{10}[\text{Pr}_2(\text{Gly})_3\text{L}_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	—	-616	-1008	-1076	68
$K_{10}[\text{Nd}_2(\text{Gly})_3\text{L}_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	—	-632	-1004	-1084	80
$K_{12}[\text{Sm}_2(\text{Gly})_3\text{L}_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	—	-620	-988	-1072	84
$K_{10}[\text{Eu}_2(\text{Gly})_3\text{L}_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	—	-648	-1000	-1092	92
$K_{10}[\text{Gd}_2(\text{Gly})_3\text{L}_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	—	-648	-1020	-1092	72
$K_{10}[\text{Tb}_2(\text{Gly})_3\text{L}_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	—	-648	-1020	-1096	76
$K_{10}[\text{Dy}_2(\text{Gly})_3\text{L}_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	—	-684	-1084	-1144	60
$K_{10}[\text{Y}_2(\text{Gly})_3\text{L}_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	—	-672	-1064	-1128	64

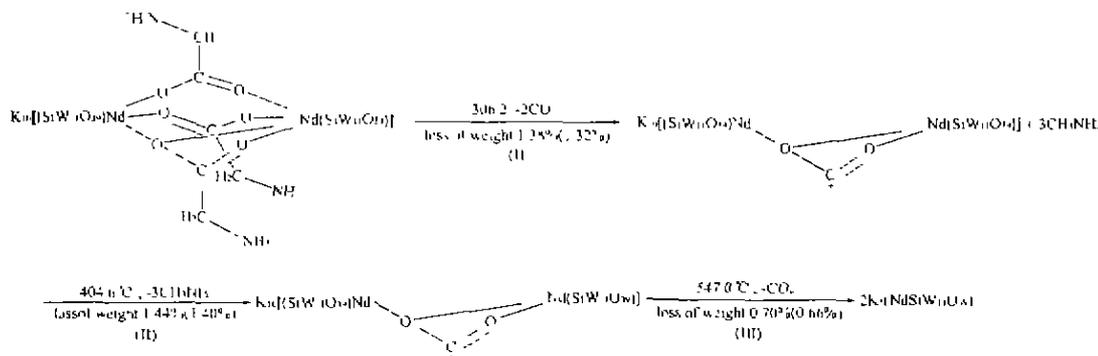


图 3 配合物 $K_{10}[\text{Nd}_2(\text{Gly})_3\text{L}_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 中甘氨酸的分解机理

Fig. 3 Possible decompose mechanism of glycine in Nd complex

合物进行了 X 射线粉末衍射物相分析, 数据列于表 6。

由表可知, Nd 杂多配合物和中间体 (1)、(2) 的 X-射线衍射数据都不相同, 表明得到了新的物相。

2.6 电化学

2.6.1 极谱

在 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中, 以滴汞电极为工作电极, 甘汞电极为参比电极, 扫描速率 $50\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 配合物溶液浓度 $5 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

在 $550 \sim 1000\text{mV}$ 范围内测定了配合物的极谱数据, 结果列于表 7。

从表中可以看出配合物与配体具有两个极谱峰, 并且配合物的 $E_{1/2}$ 较配体更正, 这与文献 [10] 结果截然不同, 根据文献 [10] 的解释, 我们认为这是配合物的电荷密度较配体降低的缘故。这一点同样证明我们得到了新的配合物。

2.6.2 循环伏安

在 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc-NaAc 缓冲溶液中, 采用三

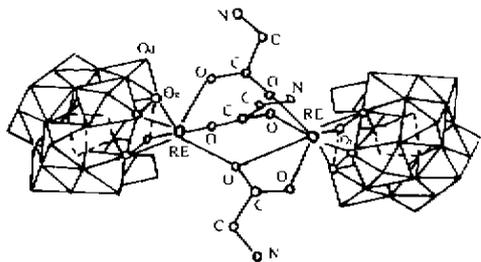


图 4 标题配合物的可能结构

Fig. 4 Possible structure of the title complex.

电极系统, 配合物溶液浓度 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 扫描速率 $15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 在 $550 \sim 1200 \text{ mV}$ 范围内测定了配合物的循环伏安行为。结果见表 8。

由表 8 可知, α 异构的配合物两步均为不可逆还原过程。在第二步还原过程中, E_{p_2} 比 E_{p_1} 更负, 与文献^[6]结果相反, 这也是由于体系电荷密度的降低引起的。

综上所述, 我们推测标题配合物可能的结构示意图为图 4 (图 4 中未标出配位水, 左边 RE^{3+} 应配 2 分子水, 右边 RE^{3+} 应配 1 分子水。)

参 考 文 献

- [1] Ho R. K. C., Klemperer W. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, **100**, 6722.
- [2] Finke R. G., Droge M. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, **106**, 7274.
- [3] ZHU Dong-Sheng (朱东升), XU Lin (许 林), HU Chang-Wen (胡长文) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **1998**, **19**(12), 1895.
- [4] Peacock R. D., Weakley T. J. R. *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, **12**, 1836.
- [5] Zubairi S. D., Ifzal S. M. *Inorg. Chem. Acta*, **1977**, **22**, L29.
- [6] ZHAI Ying-Li (翟应离), CHEN Xue-Nian (陈学年), TAN Min-Yu (谭民裕) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **1991**, **12**(3), 299.
- [7] JIN Tian-Zhu (金天柱), YANG Chang-Qing (杨常青), YANG Qing-Zhuan (杨清传) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **1989**, **10**(2), 118.
- [8] TeZe A., Herve C. *J. Inorg. Chem.*, **1977**, **39**, 999.
- [9] Jiangkon Haoyi (江口浩一), Shantian Yu (山 漆), Qingshan Zhelang (清山哲朗) et al *Accelerant (触媒)*, **1984**, **26**(5), 294.
- [10] WANG En-Bo (王恩波), WANG Li-Ge (王力耕), WANG Hui-Zhong (王惠忠) et al *Huaxue Xuebao (Chem. J.)*, **1994**, **52**, 1145.
- [11] ZHU Zhu-Ping (朱志平), LIU Jing-Fu (刘景富), ZHAO Ben-Liang (赵本良) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **1990**, **11**(3), 322.
- [12] Mathur B. S., Srivastava T. S. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, **32**, 3277.
- [13] LIU Shu-Xia (刘术侠), WANG Li (王 力), LIU Yan-Yong (刘彦勇) et al *Zhongguo Xitu Xuebao (J. Chin. Rare Earth Chem.)*, **1997**, **15**(1), 59.
- [14] Attanasio D., Bonamico M., Fares V. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, **11**, 3221.
- [15] LIU Jin-Fu (刘景福), WANG Wei-Qing (王为清), MENG Lu (孟 路) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **1996**, **17**(2), 178.
- [16] LUEN Yu (伦 玉), NIU Zeng-Yuan (牛增元), CHEN Ya-Guang (陈亚光) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **1991**, **12**, 1434.
- [17] WANG En-Bo (王恩波), HU Chang-wen (胡长文), XU Lin (许 林) *Introduction to the Chemistry of Heteropoly Acid (多酸化学导论)*, Beijing: Chemical Industry Press [M], **1998**, p218.

Syntheses and Characterizations of Heteropoly Complexes of three Glycine Bis-11 Tungstosilicate Double Lanthanide Element

HE Shui-Yang* ZHANG Di ZHAO Jian-She WEI Yong-Feng DONG Fa-Xin SHI Qi-Zhen

(Department of Chemistry, Northwest University and Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Xi'an 710069)

In this paper, the syntheses of new complexes $\text{K}_{10}[(\text{O}_{39}\text{W}_{11}\text{Si})\text{RE}(\text{Gly})_3\text{RE}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y) were reported. In the complexes, three glycines act as bridge ligand. The complexes were characterized by element analysis, IR, UV, ^{13}C NMR, ^{183}W NMR, TG-DTG, X-ray diffraction, polarography and CV. And their possible structure was determined.

Keywords: rare earth glycine heteropoly complex