三例同构稀土/钨氧簇化合物二维红外相关光谱研究

潘英民1,陈义平1,2*,石 林1,龚智慧1,毕文超1,孙燕琼1

1. 福州大学化学学院, 福建 福州 350108

2. 中国科学院福建物质结构研究所国家重点实验室,福建福州 350002

摘 要 多酸化合物(POMs)是一类重要的多金属氧簇,由过渡金属在其高氧化态(V^{\vee} , Nb^{\vee}, Ta^{\vee}, Mo^{\vee}, Mo^{V} 及 W^{VI})与氧桥联的簇阴离子组成。在前人研究基础(H₂en)₂{SiW₁₁O₃₉Sm(H₂O)₂} · (H₃O) · 6H₂O 之 上,改变稀土盐,成功合成了与其同构的三例晶体(H₂ en)₂{SiW₁₁O₃₉Ln(H₂O)₂} • (H₃O) • 6H₂O[Ln=Ce (1), Pr(2), Nd(3), X-射线单晶衍射实验测得四者属于三斜晶系, P1空间群, 晶胞参数一致, 表明它们晶 体结构相同:X-射线粉末衍射实验显示四者峰位相同,表明物相一致。此类同构的晶体,由于簇阴离子相 同,仅取代的稀土离子不同,在许多表征方式上,显示出类似的现象,例如一维红外光谱吸收曲线相似,在 1 039, 949, 889 和 787 cm⁻¹均出现了归属于 Keggin 簇阴离子骨架的振动吸收,在 3 600~3 300 和 1 600~ 1 630 cm⁻¹ 附近均出现 ν_s(O-H)及 δ(O-H)的吸收峰,在 3 277,2 927 和 2 855 cm⁻¹ 内均出现了乙二胺配 体 N-H和C-H伸缩振动峰。但是磁微扰下的二维红外相关光谱,磁性粒子对磁场响应很敏感,热微扰下 的二维红外相关光谱,易于捕捉氢键振动模式的细微变化。因此,二维红外光谱可以用于精细测定分子结 构,并且此类同构钨氧簇合物的二维红外光谱对比分析还未见报道。磁微扰下的二维红外相关光谱,化合物 1 在 468, 560 和 810 cm⁻¹出现响应峰,分别归属于 v_a(Ce-O), 骨架 v(W-O), v_a(W-O_b)。化合物 2 在 450,464 和 475 cm⁻¹出现 ν_{as}(Pr-O),570 和 675 cm⁻¹处响应峰归属于骨架 ν(W-O)。化合物 3 在 452, 468 和 472 cm⁻¹ 处响应峰归属于_{Va} (Nd-O), 518, 533, 545, 565 和 695 cm⁻¹ 响应峰为骨架 (W-O)。化合 物 1, 2, 3 归属于骨架 v(W-O)的响应峰数目增多,这是由于磁微扰下的二维红外光谱, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺ 价电子组态分别为 4f¹, 4f², 4f³, 价电子数增加, 磁性粒子 Ln³⁺ 对邻近 W-O 键影响变大。热微扰下的二 维红外相关光谱,化合物 1,2,3 均在 400 cm⁻¹左右出现了 ν_as(Ln-O)响应峰,810,860 和 940 cm⁻¹左右均 出现了 v_{as}(W-O_b)和 v_{as}(W-O_d)的响应峰,这是由于三个化合物的簇骨架相同,氢键相同。但是化合物 1, 2,3 的 ν_s(W-O)振动响应最强峰分别出现在 810,850 和 855 cm⁻¹,这可能由于取代在簇骨架上的 Ln 离 子极性不同,对邻近W-O键偶极矩产生不同影响。因此通过二维红外光谱,可以很好地对此类同构的稀土 取代钨氧簇的异同点进行分析。

关键词 钨氧簇化合物; Keggin 结构; 二维红外相关光谱 中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)07-2104-06

引 言

多酸化合物(polyoxometalates, POMs)是一类重要的金属-氧簇化合物,通常为前过渡金属在其高氧化态与氧桥联组成^[1]。缺位钨多酸作为一类特殊多酸化合物,因其表面富氧,配位模式多样,可以被过渡金属(TM)或镧系金属(Ln)

取代,自组装出结构多样的钨氧簇,钨氧簇在催化,电化学, 材料科学,生物医药等领域具有广阔应用潜力^[2-7]。

二维红外相关光谱自 1989 年 Isao Noda 提出以来,在食品安全分析,中草药成分鉴定,材料结构性能研究等方面得到广泛应用^[8+9]。由于二维红外光谱所使用的光源能量较高,所能检测的时间间隔小,相对二维红外光谱的时间分辨率较高,达到了飞秒级别^[10]。因此,二维红外光谱还可以用于精

e-mail: 1398473628@qq. com

收稿日期: 2019-06-11,修订日期: 2019-10-30

基金项目:国家自然科学基金项目(21473030,21371033),中国科学院结构化学国家重点实验室开放基金项目,福建省大学生创新创业项目 (201810386052)资助

作者简介:潘英民,1996年生,福州大学化学学院2015级本科生 *通讯联系人 e-mail: ypchen@fzu.edu.cn

细测定分子结构,氢键,以及异构体的区分等^[11-13]。在该领域,本课题组开展了一定探索,总结了二维相关光谱的规律,指出磁性粒子相连的官能团的振动对磁微扰下二维相关 光谱响应很敏感,与氢键相连的振动对热微扰下二维相关光 谱响应很敏感。

研究中利用缺位的钨酸盐前体 $Na_{10} [\alpha - SiW_9 SiO_{34}] \cdot$ 19H₂O,成功合成了三例同构稀土取代钨氧簇(H₂en)₂ {SiW₁₁O₃₉Ln(H₂O)₂} · (H₃O) · 6H₂O[Ln=Ce(1), Pr(2), Nd(3)]。这三个化合物簇骨架一致,仅有取代的 Ln 离子不同,对于这种簇阴离子构型相同,离子不同的二维红外相关 光谱研究还未见报道,本工作通过二维红外相关光谱比较不 同稀土离子对同构的 POMs 化学键的影响,以进一步丰富二 维红外相关光谱理论。

1 实验部分

1.1 化合物的合成

Na₁₀ [α -SiW₉ SiO₃₄] • 19H₂O前体按文献[14]方法合成, 稀土盐溶液为相应稀土氯盐溶于二次蒸馏水中配制。其余药 品均分析纯,未经进一步纯化处理。将钨多酸前体(0.277 1 g, 0.1 mmol), LnCl₃ [Ln=Ce, Pr, Nd, Sm](1 mL, 0.2 mol • L⁻¹),乙二胺(0.04 mL), H₂O(7 mL)调节 pH 为 5 ~6,混合搅拌 1 h,密封于 25 mL 内衬聚四氟乙烯瓶的钢制 高压釜中,160 ℃下恒温 5 d,然后静置 1 d。

1.2 测试方法

X-射线单晶衍射实验数据在 Rigaku Saturn 724 CCD 衍 射仪上进行收集,单晶结构的解析用电脑上的 SHELXL-97 程序和 olex2 1.2.9 版本的晶体解析软件完成。XRD 实验于 Rigaku Ultima IV X-Ray Diffractometer 粉末衍射仪上进行。 一维红外光谱于 Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR 光谱 仪完成,以 KBr 压片为背景,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹, 扫描次数 32 次。二维红外相关光谱数据收集在 Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR 光谱仪外加控温和控磁附件完成, 并通过软件 MATLAB 作图。

2 结果与讨论

2.1 化合物的结构特征

化合物 1, 2, 3 与 Sm 取代钨氧簇(H₂en)₂ {SiW₁₁O₃₉ Sm (H₂O)₂ } • (H₃O) • 6H₂O 同构(en:乙二胺),为三斜晶系, P Ī空间群,晶胞参数基本一致,见表 1。

解析得到化合物 Sm 的结构,其中化合物最小不对称单元(图 1)含有一个 Ln 单取代的 $\{SiW_{11}O_{39}Ln(H_2O)_2\}^{2-}$ [Ln = Ce(1), Pr(2), Nd(3)]簇阴离子,两个质子化的乙二胺,两个配位水和六个游离水。

在 b 轴方向上,每个簇单元间通过 Ln—O 键,共用两个 O,形如"手拉手"紧紧拉在一起形成一维双链[图 2(a)],一 维双链之间,在 c 轴方向来看,是通过氢键作用连接成二维 层状结构,层与层之间,同样是通过氢键作用连接而形成三 维的空间结构[图 2(b)]。

表 1	化合物 1	, 2, 3	与化合物	Sm 晶胞参数
-----	-------	--------	------	---------

Table 1 Cell parameters of compound 1, 2, 3 and compound Sm

	化合物 1	化合物 2	化合物 3	化合物 Sm
а	11.102 9(14)	11.142 5(5)	11.165(5)	11.150 4(5)
b	11.565 9(12)	11.579 5(5)	11.685(8)	11.565 9(4)
с	17.968 3(13)	18.031 3(8)	17.991(4)	17.951 8(6)
α	82.144(7)	82.175(4)	82.10(3)	82.274(3)
β	78.196(8)	77.892(4)	77.60(3)	77.653(3)
γ	72.647(10)	72.793(4)	72.91(5)	72.974(3)
V	2 148.7(4)	2 166.09(17)	2 184(2)	2 156.07(14)



图 1 化合物最小不对称单元 Fig. 1 The asymmetric unit of compound



图 2 (a) b 轴方向化合物的一维双链结构; (b) 2 维层状图 Fig. 2 (a) 1D chain of compound on b axis; (b) Polyhedral diagram of 2D plane

2.2 化合物的 X-射线粉末衍射

化合物 1(Ce), 2(Pr), 3(Nd)的 X-射线粉末衍射(XRD) 与化合物 Sm 单晶数据拟合的的 XRD 谱图(图 3),除了强度 略有不同,单晶数据拟合的谱图和测试的衍射图基本一致, 主要峰位相同,表明化合物 1, 2, 3 与化合物 Sm 晶体结构一 致且较纯,可用于其他性质的表征,其分子式为: $(H_2 en)_2$ ${SiW_{11}O_{39}Ln(H_2O)_2} \cdot (H_3O) \cdot 6H_2O [Ln = Ce(1), Pr$ (2), Nd(3)]。

2.3 化合物的红外光谱和二维红外相关光谱

Keggin 结构的钨氧簇,氧原子具有四种配位模式:(1) 与中心原子相连成四面体的 O_a(配位氧);(2)相邻三金属簇 [W₃O₁₃]共顶点的 O_b(即桥氧);(3)同一个三金属簇[W₃O₁₃]





中相邻[WO₆]共角的 O_c(即共角氧);(4)只与 W 配位的 O_d (即端氧)。1,2和3均为 Ln 单取代的 Keggin 型硅钨酸,四 类氧原子在1100~700 cm⁻¹范围内会有4个特征的振动吸 收。 ν_{as} (Si—O_a)振动吸收在1039 cm⁻¹ 附近,而 ν_{as} (W—O_d), ν_{as} (W—O_b—W), ν_{as} (W—O_c—W)的峰位分 别在949,889和787 cm⁻¹范围内。三个化合物中均含有游 离 H₂O,在3455 cm⁻¹均出现 ν_{as} (O—H)的吸收峰,谱峰宽 化是由于 H_2O 与簇阴离子之间存在着氢键。钨氧簇的有机 配体均为 en(Z 二),因此在 $3 277, 2 927 和 2 855 cm^{-1}$ 内 均出现了该配体 N—H 和 C—H 伸缩振动峰。



图 4 化合物 1(Ce), 2(Pr), 3(Nd)的红外光谱 Fig. 4 The IR spectra of compounds 1(Ce), 2(Pr), 3(Nd)

 $5 \sim 50 \text{ mT}$ 磁场变化下的 2D-IR COS 同步图中(图 5), 化合物 1 在 468, 560 和 810 cm⁻¹出现响应峰,分别归属于 $\nu_{as}(Ln-O)$,骨架 $\nu(W-O)$, $\nu_{as}(W-O_b)$ 。化合物 2 在 450, 464 和 475 cm⁻¹出现 $\nu_{as}(Ln-O)$, 570 和 675 cm⁻¹处响应峰



图 5 化合物 1(a), 2(b), 3(c)在 5~50 mT 磁场变化下的二维红外同步图

Fig. 5 Synchronous correlation 2D-IR spectra of compound 1(a), 2(b), 3(c) over a magnetic intensity of 5~50 mT

归属于骨架 ν (W—O)。化合物 3 在 452,468 和 472 cm⁻¹处 响应峰归属于 ν_{as} (Ln—O),518,533,545,565 和 695 cm⁻¹ 响应峰为骨架 ν (W—O)。可以看出化合物 1,2,3 归属于骨 架 ν (W—O)的响应峰数目变多,并且 675 cm⁻¹相对 810 cm⁻¹处响应峰变强,这可能是由于磁微扰下的二维红外光 谱,磁性粒子响应很敏感,Ce³⁺,Pr³⁺,Nd³⁺价电子组态分 别为 4 f^1 ,4 f^2 ,4 f^3 ,价电子数增加,磁性粒子 Ln³⁺对邻近 W—O键影响变大。另外在 3 000~3 500 cm⁻¹范围内,三者 在 3 450 cm⁻¹左右有 ν_{as} (O—H)的强响应峰,表明三个化合 物中均含有配位 H₂O。 在热微扰下的二维红外同步图中(图 6),化合物 1,2,3 均在 400 cm⁻¹附近出现了 ν_{as} (Ln—O)响应峰。810,860 和 940 cm⁻¹附近出现了三者的 ν_{as} (W—Ob)和 ν_{as} (W—Od)的响 应峰,但是化合物 1,2,3 的 ν_{as} (W—O)振动响应最强峰位 置分别出现在 810,850 和 855 cm⁻¹,这是由于三个化合物 的簇骨架相同,氢键相同,但可能由于取代在簇骨架上的 Ln 离子极性不同,对邻近 W—O 键偶极矩产生不同影响。同样 得,三者均在 3 450 cm⁻¹附近,出现了很强的 ν_{as} (O—H)响 应峰。





Fig. 6 Synchronous correlation 2D-IR spectra of compound 1(d), 2(e), 3(f) over a temperature range from 50 to 120 °C

3 结 论

在前人研究基础(H_2 en)₂ {SiW₁₁ O₃₉ Sm(H_2 O)₂} · (H_3 O) · 6 H_2 O之上,改变稀土盐,成功合成了与其同构的 三例晶体(H_2 en)₂ {SiW₁₁ O₃₉ Ln(H_2 O)₂} · (H_3 O) · 6 H_2 O [Ln=Ce(1), Pr(2), Nd(3)],X射线单晶实验显示,它们晶 胞参数一致,物相一致。由于三者簇骨架相同,使得一维红 外谱峰峰位相同,无法进行区分。但在磁微扰下的二维红外 相关光谱,随着Ln³⁺价电子数增加,对邻近W—O键影响变 大,化合物1,2,3归属于骨架ν(W—O)响应峰的数目变多; 热微扰下的二维红外相关光谱,虽化合物1,2,3响应峰峰 位一致,但最强响应峰位置不同。通过二维红外光谱,可以 很好地对此类同构的稀土取代钨氧簇的异同点进行分析。此 项研究进一步丰富了二维相关光谱理论,为其在鉴定化合物 方面应用提供实验依据。

致谢:在二维红外相关光谱的分析中清华大学的孙素琴 教授给予软件上的支持,在此表示衷心感谢。

References

- [1] Zhao J W, Li Y Z, Chen L J, et al. Chem Commun (Camb), 2016, 52(24): 4418.
- [2] Fang Y, Xing C, Zhan S, et al. Journal of Materials Chemistry B, 2019, 7(11): 1933.
- [3] Cao X, Wang Y, Lin J, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(11): 6294.
- [4] Zhang L, Mi T, Ziaee M A, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(4): 1639.
- [5] Choi Y, Jeon D, Choi Y, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(16): 13434.
- [6] Zhu P P, Sheng N, Li M T, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(34): 17920.
- [7] Liao J Z, Wu C, Wu X Y, et al. Chem Commun (Camb), 2016, 52(46): 7394.
- [8] ZHENG Jun-rong(郑俊荣). Physics(物理), 2010, 39(3): 162.
- [9] MA Dian-xu, LIU Gang, OU Quan-hong, et al(马殿旭, 刘 刚, 欧全宏, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(9): 2113.
- [10] Moran S D, Zanni M T. J. Phys. Chem. Lett., 2014, 5(11): 1984.
- [11] Courtney L, Fox Z W, Estergreen L, et al. J. Phys. Chem. Lett., 2015, 6(7): 1286.
- [12] Yan J, Nishida J, Yuan R, et al. J. Amer. Chem. Soc., 2016, 138(30): 9694.
- [13] Singh C. J. Chem. Phys., 2015, 142(21).
- [14] Hervé G, Tézé A, Inorg. Chem., 1977, 16: 2115.

Two-Dimensional Infrared Spectroscopic Study of Three Isomorphic Rare Earth/Polyoxotungstates

PAN Ying-min1, CHEN Yi-ping1.2*, SHI Lin1, GONG Zhi-hui1, BI Wen-chao1, SUN Yan-qiong

1. Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China

2. State Key Laboratory of Fujian Institute of Material Structure, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China

Abstract Polyoxometalates (POMs) are an important class of metal-oxygen clusters, which are composed of cluster anions bridged by pre-transition metals (V^V , Nb^V , Ta^V , Mo^V , Mo^V and W^V) and oxygen. On the basis of previous studies (H_2 en)₂ ${SiW_{11}O_{39}Sm(H_2O)_2} \cdot (H_3O) \cdot 6H_2O$, we changed rare earth salts and successfully synthesized three isomorphic crystals $(H_2 en)_2 \{SiW_{11}O_{39}Ln(H_2O)_2\} \bullet (H_3O) \bullet 6H_2O[Ln=Ce(1), Pr(2), Nd(3)], X-ray single crystal diffraction experiment meas$ ured that the four belong to the triclinic system, the $P\overline{1}$ space group, and the unit cell parameters are consistent, indicating that they have the same crystal structure. XRD experiments show that they have the same peaks, indicating that the substances are identical. Due to the same cluster anions and only the substituted rare earth ions are different, these isomorphic crystals exhibit similar phenomena in many characterization methods, for example the similar absorption curves in 1D infrared spectroscopy: the vibrational absorption of anion skeleton belonging to Keggin cluster appears at 1 039, 949, 889 and 787 cm⁻¹, and the absorption peaks of $\nu_{as}(O-H)$ and $\delta(O-H)$ occur in the vicinity of 3 600~3 300 and 1 600~1 630 cm⁻¹. The stretching vibration peaks of N-H and C-H ligands of ethylenediamine were observed in 3 277, 2 927 and 2 855 cm⁻¹. However, the two-dimensional infrared correlation spectra under magnetic perturbation are sensitive to the magnetic field response. The two-dimensional infrared correlation spectra under thermal perturbation are easy to capture the subtle changes of hydrogen bond vibration modes. Therefore, two-dimensional infrared spectroscopy can be used for fine determination of molecular structure, and the comparative analysis of two-dimensional infrared spectroscopy of such isomorphic polyoxotungstate has not been reported. Two-dimensional infrared correlation spectra under magnetic perturbation show that compound 1 has response peaks at 468, 560 and 810 cm⁻¹, which belong to y_{as} (Ln–O), skeleton ν (W–O) and y_{as} (W–O_b), respectively, Compound 2 exhibits as (Ln–O) at 450, 464, 475 cm⁻¹, and the response peak at 570, 675 cm⁻¹ belongs to skeleton ν (W–O). The response peaks of compound 3 at 452, 468, 472 cm⁻¹ belong to ν_{as} (Ln–O), and 518, 533, 545, 565, 695 cm⁻¹ belong to skeleton ν (W–O). The number of response peaks of compound 1, 2, 3 belongs to skeleton $\nu(W-O)$ increases. This is due to the valence electron configurations of Ce³⁺, Pr^{3+} , Nd^{3+} are $4f^1$, $4f^2$, $4f^3$. The valence electron number increases, so the influence of magnetic particle Ln^{3+} on adjacent W-O bonds increases. Two-dimensional infrared correlation spectra under thermal perturbation show that compounds 1, 2 and 3 have as (Ln–O) response peaks at about 400 cm⁻¹, and the response peaks of ν_{as} (W–O_b) and ν_{as} (W–O_d) appear at 810,

860 and 940 cm⁻¹, which are due to the same cluster skeleton and the same hydrogen bond. However, the most strong peak positions of ν_{as} (W—O) belong to compounds 1, 2, 3 appear at 810, 850, 855 cm⁻¹, which may because the different polarities of Ln ions substituted on cluster skeletons have different effects on the dipole moments of adjacent W—O bonds. The similarities and differences of these isomorphic rare earth substituted polyoxotungstate can be well analyzed by two-dimensional infrared spectroscopy.

Keywords Polyoxotungstates; Keggin structure; Two dimensional infrared correlation spectral

(Received Jun. 11, 2019; accepted Oct. 30, 2019)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者,本刊要求作者重写,这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文,要求言简意明、确切地论述文章的主要内容,突出创新之处。

2. 应拥有与论文同等量的主要信息,包括四个要素,即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要 素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素,例如"用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅"。 但有些情况下,英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围,以及具有情报价值的其他重要信息。在结果 部分最好有定量数据,如检测限、相对标准偏差等;结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3. 句型力求简单,尽量采用被动式,建议经专业英语翻译机构润色,与中文摘要相对应。用 A4 复印 纸单面打印。

4. 摘要不应有引言中出现的内容,换言之,摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论,不得简单重复题名中已有的信息;不用非公知公用的符号和术语;不用引文,除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号,除相邻专业的读者也能清楚地理解外,在首次出现时必须加以说明,例如用括号写出全称。