

裸露金属簇状化合物 $K_4Pb_xSn_{(9-x)}$ 的 ^{119}Sn 、 ^{207}Pb 多核核磁共振研究

陆路德 汪信 杨绪杰 周淑华* 宋启泽

(华东工学院近代化学研究室, 南京 210004)

桑来恩

(加拿大麦基尔大学化学系, 加拿大)

本文对乙二胺溶液中裸露金属原子簇用 ^{119}Sn 及 ^{207}Pb 核磁共振作了研究。对每个峰做了标识。根据谱线强度进行分析, 得知溶液中锡与铅的比例大于固体中的比例。从自由能的角度看, $Pb_2Sn_7^{4-}$ 是最不稳定的一种原子簇, 本文还对谱线中各条线都进行了理论拟合, 结果与实验相吻合。

关键词: 簇状化合物 Zintl 离子 多核 NMR

前言

在乙二胺中 Zintl 离子为无配体带负电荷的裸露金属原子簇阴离子。例如 K-Pb-Sn 合金体系用乙二胺萃取以后, 可以得到 $K_4Pb_xSn_{(9-x)}$ 溶液 (其中 $x=0\sim 9$)。阴离子为 $Pb_xSn_{(9-x)}^{4-}$ 。William 等曾对多种 Zintl 离子进行了研究^[1-7], 得到有关化学位移、偶合常数等有关数据的初步结果。本文采用较文献更好的仪器, 对该体系作进一步的深入研究和理论处理。

实验部分

我们用 Pb、Sn、K(Pb:Sn=4:5, K:(Pb+Sn)=4:9)在氮气中加热下形成合金, 加入少量 2, 2, 2 穴醚。在无水无氧条件下用乙二胺萃取数天, 得到多相体系。溶液为深棕色, 固相为松软固体。在 XL-200NMR 谱仪上测定 ^{119}Sn 及 ^{207}Pb NMR 谱。所用频率分别为 74.568MHz 及 41.728MHz, 谱宽为 1×10^5 Hz, 其化学位移值分别以 $SnCl_2$ 及 $Pb(NO_3)_2$ 为标准。得到 ^{119}Sn 及 ^{207}Pb 各谱峰的化学位移值 (表 1)。

结果与讨论

一. 谱峰标识:

对于 ^{119}Sn 谱, 观察到七组峰, 见图 1。文献^[1]中曾对它进行了标识, 从低场到高场依次标识为: Sn_9^{4-} 、 $PbSn_8^{4-}$ 、 $Pb_2Sn_7^{4-}$ 、 $Pb_3Sn_6^{4-}$ 、 $Pb_4Sn_5^{4-}$ 、 $Pb_5Sn_4^{4-}$ 和 $Pb_6Sn_3^{4-}$ 。($Pb_7Sn_2^{4-}$ 、 Pb_8Sn^{4-} 因浓度低未观察到) 这是根据化学位移方向来定性推断的。实际上可以定量地进行分析处理。

本文于1990年11月7日收到。

中国国家自然科学基金和加拿大自然科学基金资助项目,

部分测试工作得到北京中关村联合测试中心资助。

* 中国科学院生物物理研究所。

根据积分曲线可以知道每组峰的 Sn 元素的相对量, 再除以每个原子簇中 Sn 原子个数(9-x), 就可以得到各个原子簇的摩尔浓度比 (以 $PbSn_8^{4-}$ 为 1)。

表 1 $K_4Pb_xSn_{9-x}$ 体系性质

Table 1 Characterization of $K_4Pb_xSn_{9-x}$

		Sn_9^{4-}	$PbSn_8^{4-}$	$Pb_2Sn_7^{4-}$	$Pb_3Sn_6^{4-}$	$Pb_4Sn_5^{4-}$	$Pb_5Sn_4^{4-}$	$Pb_6Sn_3^{4-}$	$Pb_7Sn_2^{4-}$	annotation
^{119}Sn	δ (ppm)	-831.4	-872.7	-919.1	-965.6	-1019.2	-1079.0	-1135.8		relative to $SnCl_2$
	relative intensity	49.896	17.463	12.385	19.255	20.990	6.949	2.07		experimental area of peaks
	molarity ratio	2.540	1	0.8103	1.470	1.923	0.7957	0.316		relative to an unit of $PbSn_8^{4-}$
^{207}Pb	δ (ppm)		286	134	-43	-208	-381	-571	-771	relative to $Pb(NO_3)_2$
	relative intensity		7.013	11.533	29.708	52.392	27.773	14.240	4.20	experimental area of peaks
	molarity ratio		1	0.822	1.412	1.8676	0.7927	0.3380	2.065	relative to an unit of $PbSn_8^{4-}$
experiment normalized molarity ratio $\alpha(x)$		0.2861	0.1126	0.09192	0.1623	0.2135	0.08945	0.03683	0.007321	average of ^{119}Sn and ^{207}Pb
normalized molarity ratio of probable distribution $Cp(x)$		0.06502	0.2076	0.2947	0.2440	0.1299	0.04608	0.0109	0.00166	calculated results for $Sn_{2.357}Pb_{6.643}$
$\gamma(x)$		4.400	0.5424	0.3119	0.6652	1.64336	1.9412	3.379	4.410	

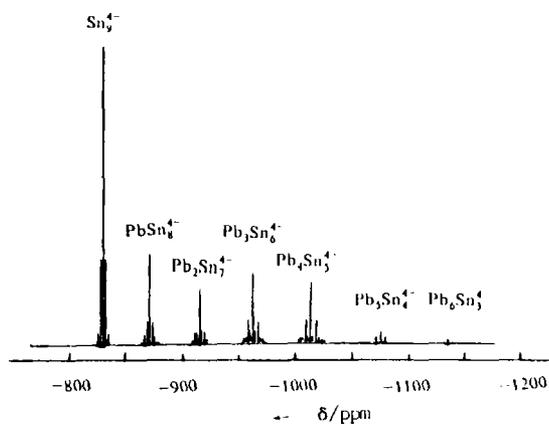


图 1 $K_4Pb_xSn_{(9-x)}$ 体系的 ^{119}Sn NMR 谱

Fig. 1 ^{119}Sn NMR spectrum of the system $K_4Pb_xSn_{(9-x)}$

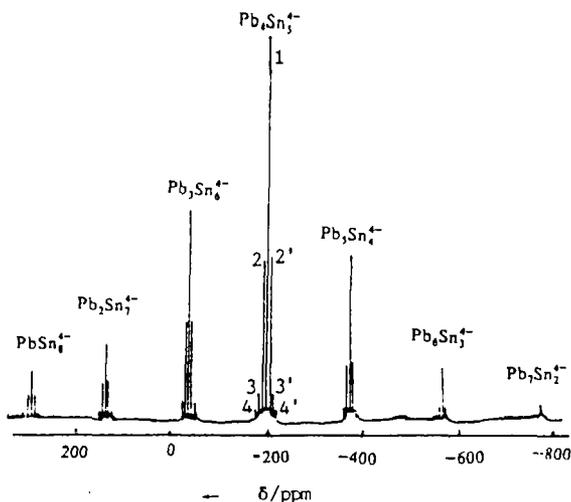


图2 $K_4Pb_xSn_{(9-x)}$ 体系的 ^{207}Pb NMR 谱
Fig.2 ^{207}Pb NMR spectrum of the system $K_4Pb_xSn_{(9-x)}$

^{207}Pb NMR 谱共观察到七组峰, 见图2。从低场到高场也暂标识为 $PbSn_8^{4-}$ 、 $Pb_2Sn_7^{4-}$ 、 $Pb_3Sn_6^{4-}$ 、 $Pb_4Sn_5^{4-}$ 、 $Pb_5Sn_4^{4-}$ 、 $Pb_6Sn_3^{4-}$ 和 $Pb_7Sn_2^{4-}$ (Pb_8Sn^{4-} 和 Pb_9^{4-} 未观察到)。使用与 ^{119}Sn 谱的同样方法, 可求得各原子簇的摩尔浓度比, 同样以 $PbSn_8^{4-}$ 为1。 ^{207}Pb 与 ^{119}Sn 谱的结果非常接近, 说明标识是正确的, 见表1。

二.关于液相与固相的平衡:

我们知道了原子簇的摩尔浓度比, 就可以进一步求得归一化的摩尔浓度比 $\alpha(x)$ ($\sum_{x=0,1}^{8,9} \alpha(x) = 1$) 溶液中 Sn 元素和 Pb 元素的量的比为:

$$\frac{Q_{Sn}}{Q_{Pb}} = \frac{\sum_{x=0}^8 \alpha(x)(9-x)}{\sum_{x=1}^9 \alpha(x)x} = \frac{2.80}{1.00}$$

Q_{Sn} 、 Q_{Pb} 分别为 Sn、Pb 元素的摩尔量。换言之, 液相的平均成份为 Pb 2.357 Sn 6.643。这个比例与我们合成时的原料成份 Pb_4Sn_5 是不同的。

$$\left(\frac{Q_{Sn}}{Q_{Pb}}\right)_{液} > \left(\frac{Q_{Sn}}{Q_{Pb}}\right)_{固}$$

因此, Zintl 离子 $Pb_xSn_{(9-x)}^{4-}$ 的溶解过程是非同元溶解过程。含铅量增大时对溶解不利。

三.关于液相组分 $Pb_xSn_{(9-x)}^{4-}$ 各离子之间的平衡及稳定性:

无论在 ^{207}Pb 还是在 ^{119}Sn 中, 都可以观察到分立的各个液相组分的峰。这说明在 $Pb_xSn_{(9-x)}^{4-}$ 之间的交换过程是非常慢的。但文献[2]指出确实存在慢交换过程。尤其是当有固相存在时, 通过固相也是可以交换的, 但其速率仍低于核磁共振时标。

溶液中每个 $Pb_xSn_{(9-x)}^{4-}$ 阴离子都与固相处于平衡状态。因此, 相平衡常数

$$K'_x = [Pb_xSn_{(9-x)}^{4-}] \cdot [K^+]^4$$

由于 $[K^+]$ 相同, 所以 $K_x = [Pb_xSn_{(9-x)}^{4-}]$ 而自由能变化

$$\Delta G_x = -RT \ln K_x = -RT \ln [Pb_xSn_{(9-x)}^{4-}]$$

因此, $\text{Pb}_x\text{Sn}_{(9-x)}^{4-}$ 的浓度与自由能变化相关, $\alpha(x)$ 也与 ΔG_x 相关.

假设 $\text{Pb}_x\text{Sn}_{(9-x)}^{4-}$ 各离子的稳定性即自由能都是相等的, 则可以把 Pb、Sn 原子看成带有标记的完全一样的球, 它们组成 $\text{Pb}_x\text{Sn}_{(9-x)}^{4-}$ 体系时则完全服从二项式几率分布规律. 这时各离子浓度我们称为归一化几率分布浓度 $C_p(x)$.

$$C_p(x) = C_9^x U^x V^{9-x}$$

其中
$$U = \frac{2.357}{9} = 0.2619, \quad V = \frac{6.643}{9} = 0.7381$$

表 1 中可以看出 $\alpha(x)$, $C_p(x)$ 两者不相等, 令

$$\gamma(x) = \frac{\alpha(x)}{C_p(x)}$$

$\gamma(x)$ 值反映了该原子簇的相对稳定性即它们的相对自由能. $\gamma(x)$ 越大, 自由能越小, 原子簇越稳定. 图 3 为 $\gamma(x)$ 与 x 的关系图. 图中在 $x=2$ 处有极小值, 说明 $\text{Pb}_2\text{Sn}_7^{4-}$ 稳定性最小. 在它的两侧随着含 Sn 量的增加或减小, 稳定性都增加.

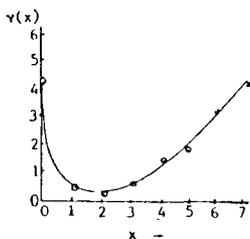


图 3 $\gamma(x)$ 与 x 的关系图
Fig.3 A plot of $\gamma(x)$ vs. x

四.关于每组峰的多重线的强度:

仔细分析 ^{119}Sn 、 ^{207}Pb 谱可以发现, 对于每个 $\text{Pb}_x\text{Sn}_{(9-x)}^{4-}$, 只存在一组 $J_{^{119}\text{Sn} - ^{117}\text{Sn}}$ 及 $J_{^{207}\text{Pb} - ^{119}/^{117}\text{Sn}}$ 之间偶合. 它似乎与离子内部各原子的相对位置无关. 这正好说明 $\text{Pb}_x\text{Sn}_{(9-x)}^{4-}$ 离子内部各原子的相对位置不是固定的, 而处于流变中^[2]. 流变速率大于核磁共振时标. 因此, 偶合常数被平均化了, 简化了多重谱线的分裂.

对于 ^{119}Sn 谱, 观察核为 ^{119}Sn , 与其偶合的核 (称为偶合核) 为 ^{207}Pb 及 ^{117}Sn . 在 $\text{Pb}_x\text{Sn}_{(9-x)}^{4-}$ 中是 m 个 ^{207}Pb ($0 < m < x$) 及 n 个 ^{117}Sn ($0 < n < 8-x$) 共同偶合结果 ($m+n < 8$).

几率强度 $I_x(m, n)$, $I_x(m, n) = (C_x^m \cdot a^m \cdot b^{x-m}) \cdot (C_{8-x}^n \cdot c^n \cdot d^{8-x-n})$. 其中 $a = 0.226$ (^{207}Pb 的自然丰度), $b = 1-a = 0.774$, $c = 0.0761$ (^{117}Sn 的自然丰度), $d = 1-c = 0.9239$. $I(m, n)$ 包括了所有 $(2m+1)(2n+1)$ 个峰, 它们内部强度又服从杨晖三角形法则 (有些峰可能重迭).

对于 ^{207}Pb 谱, 则由 k 个 ($0 < k < 9-x$) 的 ^{119}Sn 或 ^{117}Sn 引起分裂的结果 (在 XL-200 谱仪上由于 $J_{^{207}\text{Pb}, ^{119}\text{Sn}}$ 与 $J_{^{207}\text{Pb}, ^{117}\text{Sn}}$ 的值非常接近, 所以分不清两者的区别). 其几率强度为 $I(k)$

$$I_x(k) = C_{9-x}^k \cdot e^k \cdot f^{9-x-k}$$

$e = 0.1619$ (^{119}Sn 、 ^{117}Sn 自然丰度之和), $f = 1-e = 0.8381$, 它包含有 $(2k+1)$ 个峰, 服从杨晖三角形法则.

我们对实验中得到的 ^{119}Sn 、 ^{207}Pb 谱的每一个峰都进行计算, 计算结果与实验值非常接近. 以 $\text{Pb}_3\text{Sn}_6^{4-}$ 、 $\text{Pb}_4\text{Sn}_5^{4-}$ 的 ^{119}Sn 谱及 $\text{Pb}_4\text{Sn}_5^{4-}$ 的 ^{207}Pb 谱为例说明计算过程及结果. 见图 4, 表 2, 表 3 和表 4 (表中 $[m, n]$ 表示该峰是由 m 个 ^{207}Pb 和 n 个 ^{117}Sn 引起的分裂).

表 2 $Pb_3Sn_6^{4-}$ 多重线强度数据 (^{119}Sn)Table 2 Multiline Intensities of ^{119}Sn in the NMR Spectrum of $Pb_3Sn_6^{4-}$

peak number	1	2,2'	3,3'	4,4'	5,5'	6,6'	7,7'	8,8'	9,9'
assignment	$[0,0] + \frac{1}{2}[0,2]$ $+ \frac{1}{2}[2,0]$	$\frac{1}{4}[1,1]$	$\frac{1}{2}[0,1]$	$\frac{1}{2}[1,0]$	$\frac{1}{4}[0,2]$	$\frac{1}{8}[2,1]$	$\frac{1}{4}[1,1]$	$\frac{1}{4}[2,0]$	$\frac{1}{8}[2,1]$
intensity of probabilities $I_x(m,n)$	0.3626	0.02815	0.06428	0.1367	5.294×10^{-3}	4.110×10^{-3}	0.02815	0.01996	4.110×10^{-3}
calculated relative intensity	1	0.2548		0.3916		0.08896		0.05504	0.01133
experimental relative intensity	1	0.261		0.3870		0.0901		0.055	0.01

表 3 $Pb_4Sn_5^{4-}$ 多重线强度数据 (^{119}Sn)Table 3 Multiline Intensities of ^{119}Sn in the NMR Spectrum of $Pb_4Sn_5^{4-}$

peak number	1	2,2'	3,3'	4,4'	5,5'	6,6'
assignment	$[0,0]$ $+ \frac{1}{2}[2,0]$ $+ \frac{1}{2}[0,2]$	$\frac{1}{4}[1,1]$	$\frac{1}{2}[0,1]$	$\frac{1}{2}[1,0]$ $+ \frac{3}{8}[3,0]$	$\frac{1}{4}[0,2]$ $+ \frac{1}{8}[2,1]$	$\frac{1}{4}[1,1]$
intensity of probabilities	0.3337	0.02516	0.04308	0.1625	8.171×10^{-3}	0.02516
calculated relative intensity	1	0.07539	0.1291	0.4869	0.02448	0.07539
experimental relative intensity	1	0.0744	0.1330	0.4625	0.023	0.074
peak number	7,7'	8,8'	9,9'	10,10'	11,11'	
assignment	$\frac{1}{4}[2,0]$	$\frac{1}{16}[3,1]$	$\frac{1}{8}[2,1]$	$\frac{1}{8}[3,0]$	$\frac{1}{16}[3,1]$	
intensity of probabilities	0.03344	5.36×10^{-4}	5.51×10^{-3}	3.255×10^{-3}	5.36×10^{-4}	
calculated relative intensity	0.1002	1.61×10^{-3}	0.0165	9.754×10^{-3}	1.6×10^{-3}	
experimental relative intensity	0.1010	<0.01	0.020	0.01	<0.01	

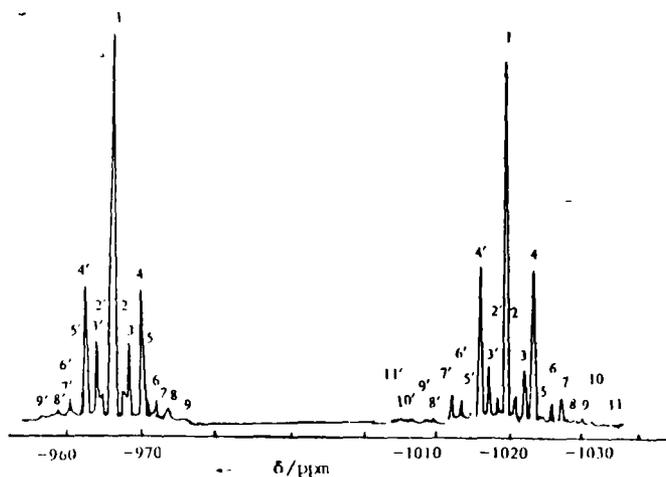


图4 $\text{Pb}_3\text{Sn}_6^{4-}$ (左) 及 $\text{Pb}_4\text{Sn}_5^{4-}$ (右) 的 ^{119}Sn NMR 谱
Fig.4 ^{119}Sn spectra of $\text{Pb}_3\text{Sn}_6^{4-}$ (left) and $\text{Pb}_4\text{Sn}_5^{4-}$ (right)

表4 $\text{Pb}_4\text{Sn}_5^{4-}$ 多重线强度数据 (^{207}Pb)

Table 4 Multiline Intensities of ^{207}Pb in the NMR Spectrum of $\text{Pb}_4\text{Sn}_5^{4-}$

peak number	1	2,2'	3,3'	4,4'
assignment	$[0] + \frac{1}{2}[2]$	$\frac{1}{2}[1] + \frac{3}{8}[3]$	$\frac{1}{4}[2]$	$\frac{1}{8}[3]$
intensity of probabilities	0.4907	0.2109	0.03857	0.00373
calculated relative intensity	1	0.4298	0.0786	0.008
experimental relative intensity	1	0.425	0.080	0.01

参 考 文 献

[1] William, L. et al., *Inorg. Chem.*, **25**, 1535-1541(1986).
 [2] Corbett, J. D., *Chemical Reviews*, **85**(5), 383-397(1985).
 [3] Rudolph, R.W., Taylor, R.C., Young, D.C., *Fundamental Research in Homogenous Catalysis*; Tsutsui, M., Ed.; Plenum Press; New York, p.977(1979).
 [4] Corbett, J.D., Edwards, P.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 399,3313(1977).
 [5] Robert, C. Burns, *Inorg. Chem.*, **24**, 2615-2624(1985).
 [6] Francesc Teixidor, Melvin L. Luctkens, Jr., Ralph W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1), 149 (1983).
 [7] Rudolph, R.W., Wilson, W.L., Parker, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4629(1978).

A STUDY OF $Pb_xSn_{(9-x)}^{4-}$ BY MULTINUCLEAR NMR

Lu Lude Wang Xin Yang Xujie Zhou Shuhua Song Qize

(Modern Chemistry Laboratory, East China Institute of Technology, Nanjing, 210014)

B.C.Sanctuary

(Department of Chemistry, McGill University, Montreal PO H3A 2K6, Canada)

In the present work the naked-metal clusters, $Pb_xSn_{(9-x)}^{4-}$, have been fully characterized in ethylenediamine solution by ^{119}Sn and ^{207}Pb NMR spectroscopy. The peaks are assigned. According to the experiments, it is found that the ratio of tin to lead is greater in the liquid than

the solid: $\left(\frac{Q_{Sn}}{Q_{Pb}}\right)_{\text{liquid}} > \left(\frac{Q_{Sn}}{Q_{Pb}}\right)_{\text{solid}}$, where Q_i denotes the total amount of element i . By comparing the free energies of the clusters, $Pb_2Sn_7^{4-}$ is the most unstable one. This study also deals with the intensities of the spectra and the theoretical results are in good agreement with those of NMR measurements.

Keywords: cluster Zintl anion multinuclear NMR