

^{29}Si NMR 谱对 $[\text{SiW}_{11}(\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3)\text{O}_{39}]^{4-}$

结构的验证

王金晔 陈荣三

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210008)

关键词: 杂多酸盐 ^{29}Si NMR

Keggin 结构杂多酸的有机衍生物 $[\text{SiW}_{11}(\text{RSiOSiR})\text{O}_{39}]^{4-}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_6H_5 , $\text{NC}(\text{CH}_2)_3$, C_3H_7) 已有报道, 根据其红外光谱中出现 1040cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的振动峰), Knoth 提出了图 1 的结构^[1]。从中可以看出 RSiOSiR 基占据了 Keggin 结构杂多酸 $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 的空缺齿顶位置。当然处于齿顶位置的硅原子和中心位置的硅原子的化学环境显然是不同的, 所以可用 ^{29}Si NMR 来鉴定这两种硅原子, 并推测其结构。

我们在 AM-500 NMR 谱仪上记录了杂多酸盐 $\alpha-(\text{TBA})_4[\text{SiW}_{11}(\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3)\text{O}_{39}]$ 和 $\alpha-(\text{TBA})_4[\text{SiW}_9\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3)\text{O}_{39}]$ 的 ^{29}Si NMR 谱 (这两种化合物的合成见前文[2])。样品为 0.1mol/L 的 DMF 溶液, 10mm 样品管, 共振频率 99.36MHz , D_2O 毛细管锁场。脉冲宽度 $12\mu\text{s}(30^\circ)$, 脉冲间隔 5s , 六甲基二硅醚为外标 (4ppm)。 $\alpha-(\text{TBA})_4[\text{SiW}_{11}(\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3)\text{O}_{39}]$ 的 ^{29}Si NMR 谱见图 2, $\alpha-(\text{TBA})_4[\text{SiW}_9\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3)\text{O}_{39}]$ 的 ^{29}Si NMR 谱与图

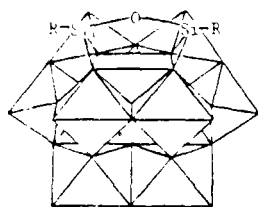


图 1 推测的 $[\text{SiW}_{11}(\text{RSiOSiR})\text{O}_{39}]^{4-}$ 结构

Fig.1 Supposed structure for $[\text{SiW}_{11}(\text{RSiOSiR})\text{O}_{39}]^{4-}$

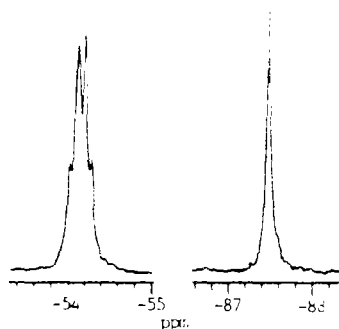


图 2 $\alpha-(\text{TBA})_4[\text{SiW}_{11}(\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3)\text{O}_{39}]$ 的 ^{29}Si NMR 谱

Fig.2 ^{29}Si NMR spectrum of $\alpha-(\text{TBA})_4[\text{SiW}_{11}(\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3)\text{O}_{39}]$

2 相似。从图 2 可见 ^{29}Si NMR 谱中有两组峰: 高场峰是单峰, 它的化学位移和其他 Keggin 结构杂多酸中心硅原子的化学位移一致^[3], 低场峰是四重峰, 它的积分面积是高场峰的两倍, 故属齿顶硅原子。齿顶硅原子各接有一个甲基, 甲基是吸电子基, 所以齿顶硅原子的化学位移与中心硅原子相比明显偏于低场, 同时甲基上的氢与硅偶合使之分裂为四重峰, 氢和硅的偶合常数 ($^2J_{\text{H-C-}^{29}\text{Si}}$) 为 8.7 Hz, 与 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$ 中的氢硅偶合常数相一致^[4]。由此用 ^{29}Si NMR 验证了图 1 的结构。

参 考 文 献

- [1] Knoth, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 759 (1979).
- [2] 汪志银、王金晞等, 无机化学学报, **8** (4), 444 (1992).
- [3] Pomaille, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7677 (1984).
- [4] Schraml, J., *Progress in NMR Spectroscopy*, **22**, 289 (1990).

VERIFICATION OF STRUCTURE OF $\alpha\text{-(TBA)}_4[\text{SiW}_{11}(\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3)\text{O}_{39}]$ BY ^{29}Si NMR SPECTROMETRY

Wang Jinxi Chen Rongsan

(Coordination Chemistry Institute, Coordination Chemistry State Key Laboratory,
Nanjing University, Nanjing 210008)

$\alpha\text{-(TBA)}_4[\text{SiW}_{11}(\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3)\text{O}_{39}]$ and $\alpha\text{-(TBA)}_4[\text{SiW}_9\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3)\text{O}_{39}]$ have been determined by ^{29}Si NMR spectrometry. There are two peaks in the spectra. The peak of high-field which assigns to central silicon atom of the compound is singlet. The peaks of low-field which assign to addendum silicon atoms ($\text{CH}_3\text{SiOSiCH}_3$) are quartet. The integral area of peaks of low-field is two times larger than that of high-field. This result verifies the structure proposed by Knoth.

Keywords: heteropolyoxometalate ^{29}Si NMR