

Dawson 结构钨铌磷杂多配合物 ^{183}W NMR 谱的研究

龚 剑 瞿伦玉* 陈亚光 李宝利

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

张建国

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

关键词: Dawson 结构杂多配合物 钨铌磷杂多配合物 ^{183}W NMR

迄今所见报道有关 Dawson 结构 ^{183}W NMR 已被指认的只有 α -, β - $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$, α_2 - $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ 和 α_2 - $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{VO}_{62}^{7-}$ 等少数几个杂多阴离子^[1], 其指认是基于 W-O-P 偶合值的大小. W-O-P 的偶合值一般在 1~2Hz 之间, 通常“极位”的 $^2J_{\text{P-O-W}}$ 较小(1Hz 左右), “赤道”位的 $^2J_{\text{P-O-W}}$ 稍大些(1.5Hz 左右). 由于得到 Dawson 结构中各种环境 W 原子的 $^2J_{\text{P-O-W}}$ 值困难, 同时也由于各环境 W 原子的 $^2J_{\text{P-O-W}}$ 值相差甚微^[2], 因此给 ^{183}W NMR 谱中各化学位移值的指认造成很大的不便. 为了解决这一问题, 在总结基于偶合值指认的基础上, 找出了 W 原子的化学位移和其在结构中位置间的密切联系, 得到了 Dawson 结构 ^{183}W NMR 一般指认的规律性, 提出了化学位移顺序, 并对所合成的杂多配合物 α_2 - $\text{K}_6\text{H}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$ 和 α -1, 2, 3- $\text{K}_7\text{H}_2[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$ 的 ^{183}W NMR 谱予以指认.

实 验 部 分

α_2 - $\text{K}_6\text{H}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{NbO}_{62}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, α -1, 2, 3- $\text{K}_7\text{H}_2[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ 按文献[3]制备, 分析方法参考文献[4], 元素分析实测值与计算值相吻合. ^{183}W NMR 用 Varian 公司产 Unity-400NMR 谱仪, 工作频率为 40.26MHz, 以 $2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为外标, 溶剂为 D_2O , 所用试剂均为分析纯.

结 果 与 讨 论

α_2 - $\text{K}_6\text{H}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{NbO}_{62}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 ^{183}W NMR 谱如图 1 所示. 共有九条谱线, δ 值(ppm)从左到右分别为: -108.1, -129.2, -141.9, -172.5, -176.1, -178.9, -181.3, -185.2, -189.5, 面积比为 2:2:1:2:2:2:2:2:2. α -1, 2, 3- $\text{K}_7\text{H}_2[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ 的 ^{183}W NMR 谱见图 2, 共有三条谱线, δ 值(ppm)分别为: -146.1, -186.1, -210.5, 面积比为 1:2:2.

本文于1994年4月19日收到.

国家自然科学基金资助课题.

* 联系人.

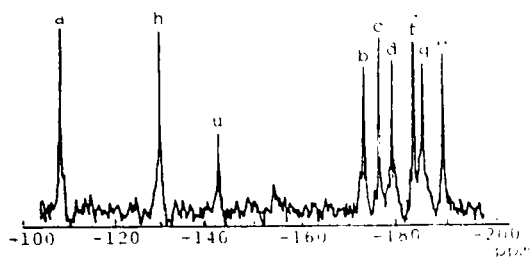


图1 $\alpha_2\text{-K}_6\text{H}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{NbO}_{62}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 ^{183}W NMR 谱

Fig. 1 ^{183}W NMR of $\alpha_2\text{-K}_6\text{H}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{NbO}_{62}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

图2 $\alpha\text{-1,2,3-K}_7\text{H}_2[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ 的 ^{183}W NMR 谱

Fig. 2 ^{183}W NMR of $\alpha\text{-1,2,3-K}_7\text{H}_2[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$

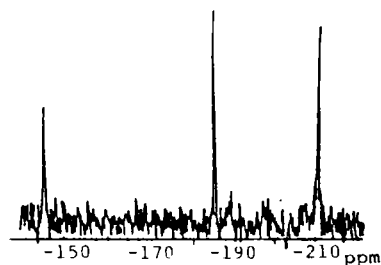


表1中,通过峰面积比很容易得出-173.8和-128.1ppm分别为 $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 中“赤道”W原子和“极位”W原子的 δ 值。通常“赤道”W原子的共振线总是在高场,而“极位”W原子的共振线总是出现在低场^[1]。同理,就 $\alpha\text{-1,2,3-P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}^{7-}$ 的 ^{183}W NMR谱,从峰面积比可知-146.1ppm为“极位”W原子的 δ 值,与母体 $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ “赤道”W原子的 δ 值-173.8ppm相比可知-186.1ppm为离取代“极”较远的“赤道”W原子的 δ 值,-210.5ppm为与取代“极”相邻的“赤道”W原子 δ 值。

$\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ 和 $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{VO}_{62}^{7-}$ 的 ^{183}W NMR指认参见表1和图3。从基于 $^2J_{\text{P-O-W}}$ 偶合值的指认结果可看出“极位”-取代 Dawson 结构 ^{183}W NMR的指认有以下规律性:u位可直接由面积比来确定,h位是受取代影响较小的“非对称”位置,其 δ 值与母体 $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 的“极位”W原子的 δ 值-128.0ppm较接近,a、b位的W原子与取代原子毗邻,受取代影响较大,有很强的去屏蔽作用,一般二者都向低场移动。“赤道”位上的六种环境的W原子,其化学位移由于屏蔽作用通常位于高场,把 $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{7-}$ 中此两组W原子的化学位移值与母体 $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 中“赤道”W原子的化学位移之差称为 $\Delta\delta$ (ppm),分别为b=-14.2,c=2.0,d=45.1,g=51.20,f=48.90,e=68.5; $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{VO}_{62}^{7-}$ 与 $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 的 $\Delta\delta$ 值分别为c=10.5,d=48,g=53.4,f=49.6,e=72.8(由于V-O-W的偶合使得a、b位的共振峰在谱图上消失^[1]或加宽^[2]),表1中文献[1]和[2]报道的 $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{VO}_{62}^{7-}$ 的 ^{183}W NMR δ 值相差20~40ppm,但其 $\Delta\delta$ 的大小顺序规律却是一致的,从以上 $\Delta\delta$ 数据可发现:同组中受取代影响最大的是远离取代原子(或空位)的e、d位,最小的是“赤道”中间的c、f位,远离取代位的“赤道”组受到的影响大于与取代位相邻的“赤道”组。“极位”-取代对“赤道”W原子化学位移值的影响,按 $\Delta\delta$ 大小顺序排列即得:

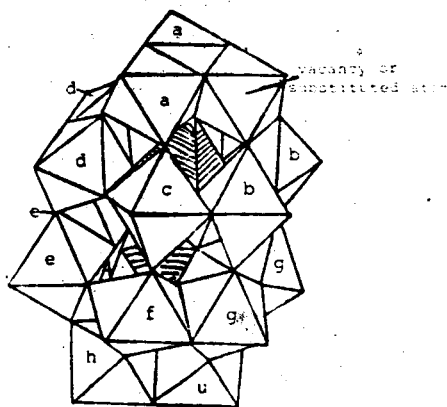
$c > g > f > d > c > b$,该顺序称为化学位移顺序。在 $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{NbO}_{62}^{7-}$ 的 ^{183}W NMR谱中,从峰面积比可知-141.9ppm为u位一个W原子的 δ 值,-129.2ppm最接近母体 $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ “极位”W原子的 δ 值,故为h位的二个W原子的 δ 值,-108.1ppm是唯一处于低场同时又向低场移动的 δ 值,故归属为a位的二个W原子的 δ 值,“赤道”位W原子的指认可由化学位移顺序直接得到:-189.5(2w,c),-185.2(2w,g),-183.3(2w,f),-178.9(2w,d),-176.1(2w,c),-172.5(2w,b)。

表 1 ^{183}W NMR 数据
Table 1 ^{183}W NMR Chemical Shifts Data

compound	cation	$-\delta$ (ppm)	ref.
$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{4-}$	Na^+	173.8(12w), 128.1(6w),	1
$\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$	Na^+	242.3(2w,c), 225.0(2w, g), 222.7(2w, f), 218.9(2w, d), 179.6(1w, u), 175.8(2w, e), 159.6(2w, b), 140.8(2w, h), 127.9(2w, a),	1
$\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{VO}_6^{7-}$	Li^+	244.8(2w, e), 225.4(2w, g), 221.6(2w, f), 220.0(2w, d), 184.4(1w, u), 182.5(2w, c), 142.0(2w, h),	1
	Li^+	208.8(2w), 184.4(2w), 184.0(2w), 182.0(2w), 177.2(2w), ~ 164 (2w), 164.8(1w), 125.6(2w), ~ 105 (2w),	2

图 3 Dawson 结构中 W 原子位标

Fig. 3 W atoms sites in Dawson structure



参 考 文 献

- [1] Acerete R., Hammer C. F., Baker L. C. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5384(1982).
- [2] Abbessi M., Contant R. et al, *Inorg. Chem.*, **30**, 1695(1991).
- [3] 翟伦玉、黄 剑等, 第四届全国配位化学会议论文摘要, **232-233**(1993).
- [4] 翟伦玉、马 荔、陈亚光等, 科学通报, **37**, 421(1992).

^{183}W NMR SPECTRA STUDY OF THE DAWSON STRUCTURAL TUNGSTONIOPHOSPHATE HETEROPOLY COMPLEXES

Gong Jian Qu Lunyu Chen Yaguang Li Baoli

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

Zhang Jianguo

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

The studies on the ^{183}W NMR spectra of tungstoniobophosphate and other heteropoly complexes with Dawson structure resulted in the sequence of effect of substituted atoms in "polar" sites on the chemical shifts of "equatorial" and "polar" tungsten atoms, called "chemical shift order". The ^{183}W shifts of $\alpha_2\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{NbO}_{62}]^{7-}$ and $\alpha\text{-}1,2,3\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]^{9-}$ prepared by our group were assigned.

Keywords: Dawson-type heteropoly complex tungstoniobophosphate ^{183}W NMR