

Dawson 结构杂多阴离子 ^{183}W NMR 谱的研究

——“极位”W 原子 ^{183}W NMR 谱化学位移值的预测

龚 剑*

(吉林医学院预防医学系, 吉林 132001)

瞿伦玉

(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)

本文研究了 Dawson 结构取代原子数与相应的 ^{183}W NMR 谱中“极位”W 原子的化学位移值间的关系, 预测了 $\alpha-1, 2-[\text{P}_2\text{W}_{14}\text{Nb}_2\text{O}_{62}]^{8-}$ 、 $\alpha-1-2, 3-[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{MoNb}_2\text{O}_{62}]^{8-}$ “极位”W 原子 ^{183}W NMR 谱化学位移值, 结果 $\alpha-1, 2-[\text{P}_2\text{W}_{14}\text{Nb}_2\text{O}_{62}]^{8-}$ 中与取代 Nb 相连“极位”W 原子的化学位移值为 -88ppm , 与取代 Nb 相对称“极位”W 原子的化学位移值为 -144.7ppm , 与取代 Nb 不对称“极位”W 原子的化学位移值为 -130.5ppm , $\alpha-1-2, 3-[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{MoNb}_2\text{O}_{62}]^{8-}$ 中与取代 Mo 对称“极位”W 原子的化学位移值为 -134.7ppm , 与取代 Nb 对称“极位”W 原子的化学位移值为 -145.6ppm 。

关键词: Dawson 结构杂多阴离子 ^{183}W NMR 谱 化学位移

近年来, 在许多含钨多酸盐中可直接观察到 ^{183}W NMR, 其核吸收率低, 但共振线窄, 易于分辨^[1], 在已研究过的多阴离子中 ^{183}W NMR 的化学位移大到足以区分所有结构相异的钨原子, 与其他谱图相比, ^{183}W NMR 能更有力、更细微地判断多氧金属盐的结构。本文系统地研究了 Dawson 结构 $\alpha-1, 2, 3-[\text{P}_2\text{W}_{17-m}\text{M}_m\text{O}_{62}]^{n-}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Mo}; m = 1, 2, 3$) 的 ^{183}W NMR 谱, 得到了取代原子数与相应 ^{183}W NMR 谱中“极位”W 原子的化学位移值间的线性关系图, 在合成了 $\alpha-2-[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{NbO}_{62}]^{8-}$ 、 $\alpha-1, 2, 3-[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]^{9-}$ 和 $\alpha-1-2, 3-[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{NbMo}_2\text{O}_{62}]^{7-}$ 的基础上, 预测了尚未合成出来的 $\alpha-1, 2-[\text{P}_2\text{W}_{16}\text{Nb}_2\text{O}_{62}]^{8-}$ 和 $\alpha-1-2, 3-[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{MoNb}_2\text{O}_{62}]^{8-}$ 的“极位”W 原子 ^{183}W NMR 谱化学位移值。

实 验 部 分

一、仪器与试剂

采用 Varian 公司产 Unity-400NMR 摄谱仪, 工作频率为 40.26MHz , 以 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2WO_4 为外标, 样品溶在 D_2O 中。所用试剂均为分析纯。

收稿日期: 1994-11-15。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 龚剑, 男, 32 岁, 研究生, 研究方向: 取代型多化合物。

二、样品的制备

α_2 - $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{VO}_{62}]^{7-}$ (简记 α_2 - $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{V}$, 以下类推)、 α -1,2- $\text{P}_2\text{W}_{16}\text{V}_2$ 、 α -1,2,3- $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3$ 按文献[2]方法制备, α_2 - $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$ 、 α -1,2,3- $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$ 按文献[3]方法制备, α -1,2- $\text{P}_2\text{W}_{16}\text{Mo}_2$ 按文献[4]方法制备, α - P_2W_{18} 按文献[5]方法制备, α_2 - $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Nb}$ 、 α -1,2,3- $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3$ 、 α -1-2,3- $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{NbMo}_2$ 按文献[6]方法制备, 样品均用 ^{183}W NMR 复核。

结果与讨论

一、结果

α_2 - $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Nb}$ 、 α -1,2,3- $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3$ 及 α -1-2,3- $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{NbMo}_2$ 的 ^{183}W NMR 谱分别见图1、图2、图3。所有样品的 ^{183}W NMR 化学位移数据见表1。

图1 α_2 - $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Nb}$ 的 ^{183}W NMR 图

Fig. 1 ^{183}W NMR of α_2 - $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Nb}$

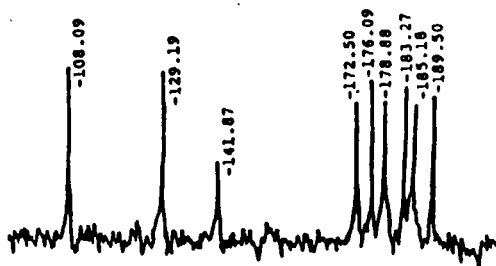


图2 α -1,2,3- $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3$ 的 ^{183}W NMR 图

Fig. 2 ^{183}W NMR of α -1,2,3- $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3$

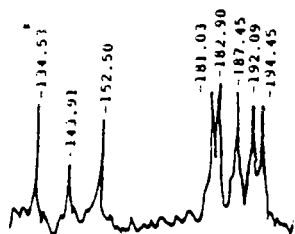
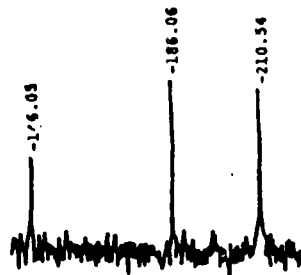


图3 α -1-2,3- $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{NbMo}_2$ 的 ^{183}W NMR 图

Fig. 3 ^{183}W NMR of α -1-2,3- $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{NbMo}_2$

表1 化合物的 ^{183}W NMR 化学位移数据
Table 1 ^{183}W NMR Chemical Shifts Data for the Compound

compound	$\delta(\text{ppm})$			
$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$	-173.8(12W)	-128.0(6W)		
$\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{V}$	-105(2W) ^a , -177.2(2W), -208.8(2W)	-125.6(2W) ^a , -182.0(2W),	-164.8(1W) ^b , -184.0(2W),	-164(2W), -184.4(2W),
$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{16}\text{V}_2$	-82(1W) ^a , -187.1(2W),	-121.9(1W) ^a , -195.9(2W),	-162.9(2W) ^b , -218.0(2W),	-173(4W), -220.0(2W),
$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3$	-157.3(3W),	-180.6(6W),	-228.5(6W)	
$\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Mo}$	-124.2(2W) ^a , -172.8(2W), -177.8(2W)	-128.5(2W) ^a , -175.3(2W),	-129.5(1W) ^b , -175.9(2W),	-170.0(2W), -176.1(2W),
$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{16}\text{Mo}_2$	-121.3(1W) ^a , -174.9(2W), -182.6(2W)	-130.1(1W) ^a , -176.0(2W),	-132.0(2W) ^b , -176.1(2W),	-173.4(2W), -179.9(2W),
$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$	-134.2(3W),	-179.2(6W),	-180.2(6W)	
$\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Nb}$	-141.87(1W) ^b , -185.18(2W), -176.09(2W)	-129.19(2W) ^a , -183.27(2W),	-108.09(2W) ^a , -178.88(2W),	-189.50(2W), -172.50(2W),
$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3$	-146.05(3W),	-186.06(6W),	-210.54(6W)	
$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{NbMo}_2$	-134.53(2W), -182.90(2W),	-143.91(1W), -187.45(2W),	-152.50(2W), -192.09(2W),	-181.03(2W), -194.45(2W)

* "a" is the "polar" W adjacent to substitution atoms.

"b" is the "polar" W "symmetry-related" to substitution atoms.

"c" is the "polar" W "non-symmetry-related" to substitution atoms.

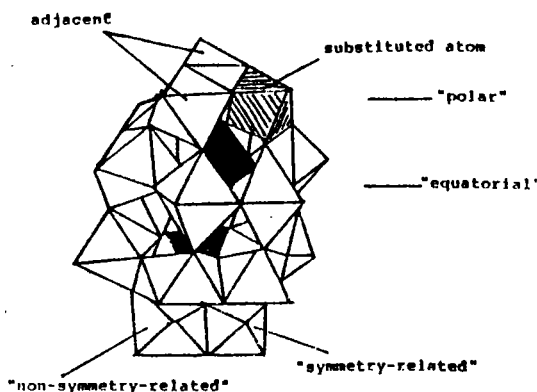
二、讨论

通常在 Dawson 结构的 ^{183}W NMR 谱中,"赤道"W 原子共振线总是在高场出现,"极位"W 原子的共振线总是在低场出现^[7]。见图 4。在 $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ 的 ^{183}W NMR 中,由面积比可知-128.0ppm 为"极位"W 原子的 δ 值,-173.8ppm 为"赤道"位 W 原子的 δ 值。在 Dawson 结构的一取代 ^{183}W NMR 中,由面积比可得出"极位"1W 原子的 δ 值,在半 Dawson 结构 PW_9 中的 2W 原子的 δ 值与母体 $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ "极位"W 的 δ 值-128.0ppm 最为接近,而与取代原子相连的"极位"2W 原子受取代原子的影响较大,且有较大的去屏蔽作用,其 δ 值总是出现在低场,通常比母

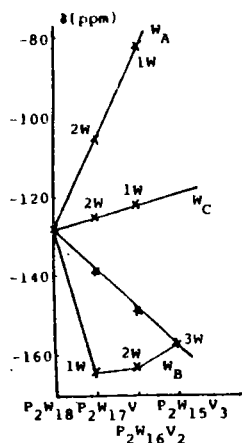
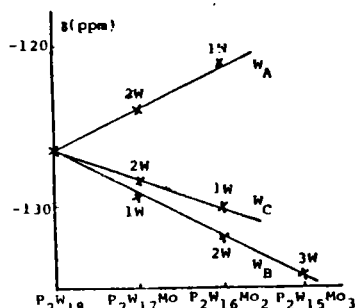
体 $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ “极位”W 的 δ 值出现在更低场。在 Dawson 结构的“极位”二取代中, 由面积比可知两个 1W 原子的 δ 值且在半 Dawson 结构 PW_9 中的 1W 原子 δ 值更接近 -128.0ppm , “极位”2W 原子的 δ 值出现在低场, 为所有 2W 原子 δ 值中最低场。Dawson 结构三取代中, 若取代原子一样, 则根据面积比可得到“极位”3W 原子的 δ 值, 若取代基团为 $\text{M}_2\text{M}'$ 型, 则由面积比可知“极位”1W 原子的 δ 值, 而唯一出现在低场的 2W 原子的 δ 值即是“极位”2W 原子的 δ 值。“极位”W 原子的 δ 值指认见表 1, 其中“a”为与取代原子相连的“极位”W; “b”为半 Dawson 结构 PW_9 中与取代原子相对称的“极位”W; “c”为与取代原子不对称的“极位”W。

图 4 Dawson 结构中 W 原子位标

Fig. 4 W atoms sites in Dawson structure



当把取代原子数作为横坐标, 相应“极位”W 原子的 ^{183}W NMR δ 值作为纵坐标时, 可以看到它们之间存在着线性关系, 见图 5 和图 6。图中 W_A 代表与取代原子相连的“极位”W, W_B 代表半 Dawson 结构 PW_9 中与取代原子相对称的“极位”W, W_C 为与取代原子不对称的“极位”W, 其中符号“*”代表 W_B 和 W_C 中 W 原子化学位移值的平均值。

图 5 钨取代 ^{183}W NMR “极位”W 的 δ 值函数关系图Fig. 5 $\delta(^{183}\text{W}$ NMR) values of “polar” W as a function of V substitution图 6 钼取代 ^{183}W NMR “极位”W 的 δ 值函数关系图Fig. 6 $\delta(^{183}\text{W}$ NMR) values of “polar” W as a function of Mo substitution

按此线性关系我们可以预测出 $\alpha\text{-1,2-}[\text{P}_2\text{W}_{16}\text{Nb}_2\text{O}_{62}]^{8-}$ 和 $\alpha\text{-1-2,3-}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{MoNb}_2\text{O}_{62}]^{8-}$

极位 $^{\circ}\text{W}$ 原子的化学位移值,见图7和图8。由图7可以得出 $\alpha-1,2-\text{P}_2\text{W}_{16}\text{Nb}_2$ 中与取代Nb原子相连的1W原子的 ^{183}W NMR δ 值为 -88ppm ,半Dawson结构 PW_9 中与Nb不对称1W原子的 δ 值为 -130.5ppm ,图中 W_C 和 W_B 的 δ 值平均值为 -140ppm ,若设半Dawson结构 PW_9 中与取代Nb相对称的2W原子的 δ 值为 x ,则 x 可通过下列计算求得:

$$[2x + (-130.5)] / 3 = -140$$

$$x = -144.7\text{ppm}$$

图7 铌取代 ^{183}W NMR $^{\circ}\text{W}$ 的 δ 值函数关系图

Fig. 7 $\delta(^{183}\text{W}$ NMR) values of $^{\circ}\text{W}$ as a function of Nb substitution

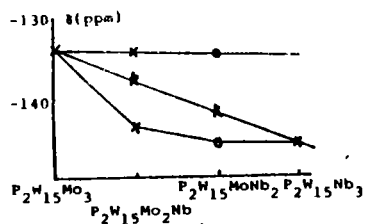
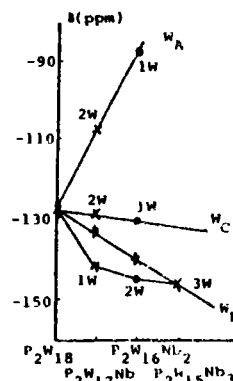


图8 钼、铌取代 ^{183}W NMR $^{\circ}\text{W}$ 的 δ 值函数关系图

Fig. 8 $\delta(^{183}\text{W}$ NMR) values of $^{\circ}\text{W}$ as a function of Mo, Nb substitution

同理由图8可得出 $\alpha-1-2,3-[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{MoNb}_2\text{O}_{62}]^{8-}$ 中与Mo原子对称的 $^{\circ}\text{W}$ 原子 δ 值为 -134.7ppm ,若设与Nb原子对称的 $^{\circ}\text{W}$ 原子 δ 值为 y ,则有:

$$[2y + (-134.7)] / 3 = -142$$

$$y = -145.6\text{ppm}$$

参 考 文 献

- [1] Pope, M. T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, New York(1983).
- [2] Harmalkar, S. P. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4286(1983).
- [3] Ciabrini, J. P. et al, *Polyhedron*, **11**(2), 1229(1983).
- [4] Contant, R. et al, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1525(1981).
- [5] Contant, R., *Inorg. Synth.*, **27**, 104(1990).
- [6] 翟伦玉、龚 剑等, 第二届全国配位化学会议论文摘要集, 229, 232, 233页, 南京(1993).
- [7] Accretc, R. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5384(1982).

¹⁸³W NMR STUDIES OF HETEROPOLYANION WITH DAWSON STRUCTURE

—————FORECAST OF $\delta(^{183}\text{W NMR})$ VALUES OF "POLAR" W ATOM

Gong Jian

(Department of Chemistry, Jilin Medical College, Jilin 132001)

Qu Lunyu

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

Zhang Jianguo

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

The relation between the numbers of substitution atoms and $\delta(^{183}\text{W NMR})$ values of "polar" W atom were investigated. The values of chemical shift of "polar" W atom in $\alpha-1,2-[\text{P}_2\text{W}_{16}\text{Nb}_2\text{O}_{62}]^{8-}$ and $\alpha-1-2,3-[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{MoNb}_2\text{O}_{62}]^{8-}$ were forecasted. The results in $\alpha-1,2-[\text{P}_2\text{W}_{16}\text{Nb}_2\text{O}_{62}]^{8-}$ showed that the δ value of the W adjacent to Nb was -88ppm , the δ value of the W "symmetry-related" to Nb was -144.7ppm , the δ value of the W "non-symmetry-related" to Nb was -130.5ppm . In $\alpha-1-2,3-[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{MoNb}_2\text{O}_{62}]^{8-}$. It showed that δ value of W "symmetry-related" to Mo and Nb were -134.7ppm and -145.6ppm .

Keywords: polyoxoanion with Dawson structure ¹⁸³W NMR spectra chemical shift