

# $^{183}\text{W}$ 核磁共振技术在多金属氧酸盐研究中的应用\*\*

陈亚光\* 瞿伦玉# 何江华#

(烟台师范学院化学系 烟台 264025 \*东北师范大学化学学院 长春 130024)

**摘 要**  $^{183}\text{W}$  核磁共振技术在多金属氧酸盐的研究中起重要作用。不同结构、不同组成的化合物有完全不同的核磁共振谱。 $^{183}\text{W}$  核磁共振谱可以作为反应产物鉴别、产品纯度检验的有利工具。 $^{183}\text{W}$  核磁共振谱还是溶液中鉴别异构体、发现新结构的有利工具。对核磁共振谱中化学位移的来源、化学位移与结构关系的研究也做了介绍。

**关键词**  $^{183}\text{W}$  核磁共振技术 多金属氧酸盐 结构 化学位移

## Application of $^{183}\text{W}$ NMR Technique in the Study of Polyoxometalates

Chen Yaguang, Qu Lunyu#, He Jianghua#

(Department of Chemistry, Yantai Normal College, Yantai 264025 \*Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

**Abstract** The  $^{183}\text{W}$  nuclear magnetic resonance technique has played an important role in the investigation of polyoxometalates. The compounds with different structure and different composition exhibit very different NMR spectrum. Therefore the  $^{183}\text{W}$  NMR spectrum can be used as a powerful tool for examining the products and their purity, and distinguishing the isomers and new structure in solution. The investigation of the origin of chemical shifts and the relationship between chemical shifts and structure of the compounds are also presented.

**Key words**  $^{183}\text{W}$  NMR, Polyoxometalates, Structure, Chemical shift

Baker 等<sup>[1]</sup>在 1979 年将  $^{183}\text{W}$  核磁共振技术应用到多金属氧酸盐(POM)的研究中, 为多金属氧酸盐的研究提供了一种有利的结构探测工具。POM 是一大类以钼钨元素为主体、由一种或多种简单无机含氧酸缩合而成的多核配合物<sup>[2]</sup>。它们以金属八面体  $\text{MO}_6$  和/或  $\text{XO}_4$  为基本结构单元, 经共用八(四)面体的边或角结合而成。如  $\alpha\text{-XM}_{12}\text{O}_{40}^{(8-n)-}$  是由  $\text{XO}_4^{n-}$  和  $\text{MO}_4^{2-}$  酸化缩合而成的, 称为 Keggin 阴离子。其中 X 称为中心原子, M 称为外部原子。M 可以被其它原子取代。

在 POM 中, 有许多可以用核磁共振技术检测的核( $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{183}\text{W}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ )。一些核是 POM 中的中心原子, 如  $^{11}\text{B}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ; 另一些核既能做中心原子, 也能做外部原子, 如  $^{51}\text{V}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ; 第三类核只能做外部原子, 如  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{183}\text{W}$ 。前两类核中的一些核( $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ )只存在于少量的化合物中, 因此这些核的核磁共振技术在 POM 的研究中应用有限。 $^{17}\text{O}$  核是所有 POM 的组成元素, 但因  $^{17}\text{O}$  核的丰度较低(0.04%), 需使用富集技术来得到相当数量的含  $^{17}\text{O}$  核的 POM,

陈亚光 女, 46 岁, 博士, 教授, 从事多酸化学的研究。

国家自然科学基金资助项目(39970842)

2001-09-13 收稿, 2002-02-07 修回

或使用富集  $^{17}\text{O}$  核的水进行交换反应。技术较复杂且成本高, 其使用受到限制。 $^{95}\text{Mo}$  核的自然丰度为 15.78%, 它的相对灵敏度是  $^{13}\text{C}$  核的 3 倍, 属于较易检测的核。然而, 在研究溶液中多钼酸阴离子时,  $^{95}\text{Mo}$  NMR 的应用受到其大的电四极矩的影响。即随着钼原子周围对称性的降低, 谱线的宽度急剧增大, 在许多情况下甚至无法观测。在 POM 研究中应用较多的是  $^{183}\text{W}$  核磁共振技术。

## 1 $^{183}\text{W}$ 核

钨是第六周期过渡元素。 $^{183}\text{W}$  核的自旋量子数为 1/2, 丰度为 14.3%。其它核素的自旋量子数为整数。因此  $^{183}\text{W}$  核磁共振谱线一般很窄。但由于它的共振频率较低(在磁场强度为 4.7T 时为 8.325 MHz)及低丰度, 其可接受度仅为 0.059, 谱线很难观测。因此要求使用浓试样溶液并进行长时间的信号累加。在溶液中常使用钨酸钠的饱和溶液做参比。钨核的化学位移范围>5000。高氧化数化合物的化学位移出现在低场, 而低氧化数化合物的化学位移出现在高场。

## 2 $^{183}\text{W}$ NMR 谱的研究

### 2.1 化学位移的来源

Acerete 等<sup>[3]</sup>对顺磁体系  $\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$  的化学位移来源进行了研究。观察到的顺磁体系的化学位移可分为三项:

$$d_{\text{obs}} = d_{\text{dis}} + d_{\text{iso}} = d_{\text{dis}} + d_{\text{con}} + d_{\text{dip}}$$

$\delta_{\text{dis}}$  是同构抗磁性参照物的化学位移。它可由 Keggin 阴离子最低能量跃迁的波长与化学位移的关系推出。 $d_{\text{con}}$  是 Fermi 接触位移, 是离域在共振核 s 轨道上未成对电子密度的直接测量, 可以作为金属形成共价键的证据。 $d_{\text{dip}}$  是偶极作用引起的化学位移。它可分为两部分, 顺磁中心引起的化学位移  $d_{\text{dip}}^{\text{M}}$  和共振核引起的化学位移  $d_{\text{dip}}^{\text{L}}$ 。经计算得到顺磁体系的化学位移组成如表 1。

表 1 各组成化学位移  
Tab.1 Chemical shifts of the constituents

	$d_{\text{dis}}$	$d_{\text{con}}$	$d_{\text{dip}}^{\text{M}}$	$d_{\text{dip}}^{\text{L}}$	$d_{\text{obs}}$
$\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$	-109	$-9.9 \pm 12.6$	+13	$-780 \sim -790$	-887.6
$\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$	-81	$-24 \pm 30$	-1300	$-690 \sim -580$	-1993.7

可见, 上述顺磁体系的化学位移中各项的贡献可以分开进行处理, 得到总的化学位移值时也说明顺磁中心对称性对化学位移的影响。

### 2.2 偶合常数

偶合常数是相邻自旋核之间自旋偶合作用大小的度量。Brevard 等<sup>[4]</sup>首次测定 POM 阴离子  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{FO}_{39}]^{5-}$  和  $\text{b-H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  的  $^2J_{\text{W-O-W}}$  值。在这两个化合物中有两种  $^2J_{\text{W-O-W}}$  值:  $J_1=5 \sim 8$  Hz,  $J_2=20 \sim 22$  Hz。他们结合 X 射线单晶结构测定数据发现, 共边氧桥键上的钨原子有较小的偶合常数, 共角氧桥键上的钨原子有较大的偶合常数。此规律在  $\text{TiW}_{11}\text{PO}_{40}^{5-}$  的  $^{183}\text{W}$  核磁谱上得到证实<sup>[5]</sup>。偶合常数的数值大小成为指认谱线、确定钨原子连接方式的方法之一。

### 2.3 化学位移和结构的关系

Acerete 等<sup>[6]</sup>在研究 Keggin 结构  $\text{POM}^{183}\text{W}$  NMR 时发现,  $^{183}\text{W}$  化学位移( $-82 \sim -131$ )与 POM 的第一荷移跃迁能( $\Delta E$ )成直线关系。后来发现对许多有类似对称性的 POM 来说,  $\Delta E$  与化学位移间的关系不符合该规律。也就是说不能简单地在化学位移与  $\Delta E$  之间建立简单的直线关系。

Baker 等<sup>[7]</sup>在研究单空缺 POM  $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$  和  $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$  及单取代 POM  $\text{P}_2\text{VW}_{17}\text{O}_{62}^{7-}$  的  $^{183}\text{W}$  核磁谱时发现, 从原来高对称性( $T_d$ ,  $D_{2h}$ )POM 阴离子移出  $\text{WO}$  单元, 形成单空缺阴离子后,  $^{183}\text{W}$  核磁谱由原来的单线谱变成多线谱(6 线, 9 线)。其中大多数谱线的化学位移发生很大程度的高场位移, 少数谱线位移很小或发生低场位移。当四极矩核钒结合到  $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$  上后, 一些谱线发生明显的变化, 甚至变宽到无法观察。也就是说, 钒原子的四极矩使钨原子的共振谱线加宽。在 Domaille<sup>[8]</sup>对  $\text{XV}_n\text{W}_{12-n}\text{O}_{40}$ ,  $n=1, 2, 3$ , 的 NMR 研究中也发现了此现象。结合偶合常数  $^2J_{\text{W-O-V}}$  的数值可以确定钨原子与钒原子的连接方式。这些研究结果纠正了对  $\alpha\text{-CpTiW}_{11}\text{PO}_{40}^{5-}$  的  $^{183}\text{W}$  核磁谱谱线的指认<sup>[9]</sup>。

Kazansky<sup>[10]</sup>从 POM 阴离子的钨-氧键长和钨氧桥键键角两方面讨论了化学位移及偶合常数与几何构型的关系。他指出, 钨氧桥键的平均键长( $R$ )的减小对应着该钨核的屏蔽常数增加, 该核的化学位移向高场方向移动。以 Keggin 阴离子  $\text{XW}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$  为例, 按 X 为 P, Si,  $(\text{H}_2)^{2+}$  的顺序, 钨氧桥键的平均键长依次降低, 化学位移向高场移动(见表 2)。在  $\beta\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  的  $^{183}\text{W}$  NMR 谱中, 三条线的化学位移值随钨氧桥键的平均键长降低移向高场。在 Wells-Dawson 结构阴离子、夹心型 POM 阴离子的  $^{183}\text{W}$  NMR 谱中, 化学位移值出现相同的变化趋势。

Kazansky<sup>[10]</sup>在研究  $\text{PMW}_{11}$ ,  $M=\text{Li}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{Ti}, \text{V}$ , 型阴离子的化学位移时发现: (1)强取代效应出现在与取代 M 相邻的  $\text{W}_4$  共角相连的  $\text{W}_2$  原子上; 该原子的化学位移值与和取代元素相邻的共边相连的  $\text{W}_5$  原子的化学位移值之差  $\Delta d$  可以说明 POM 阴离子的畸变程度。(2)一般规律是共边氧产生去屏蔽效应, 而共角氧产生附加的屏蔽效应(锌的化合物除外)。另一方面, 偶合常数  $^2J_{\text{W-O-W}}$  随钨氧桥键两键长之和增加而减小, 随钨氧桥键的键角的增加而增加。

## 2.4 2D- $^{183}\text{W}$ 核磁共振技术

Domaille<sup>[8]</sup>用 2-D $^{183}\text{W}$  INADEQUATE 实验和 1-D $^{183}\text{W}\{^{51}\text{V}\}$  NMR 研究了  $\text{XV}_n\text{W}_{12-n}\text{O}_{40}$ ,  $n=1, 2, 3$ ;  $\text{X}=\text{B}, \text{Si}, \text{P}$  体系。他们首先用谱线数目和偶合常数  $^2J_{\text{W-O-V}}$  确定谱线的所属, 然后结合两种谱的数据确定钨原子之间的连接关系, 从而明确确定该系列化合物是  $\alpha$ -异构体。Finke 等<sup>[11]</sup>用 1-D 和 2-D $^{183}\text{W}$  NMR 方法研究了质子化的三取代 POM 的结构, 确定了  $\text{HSiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}^{6-}$  的  $\text{A-}\beta$  型结构。他们在研究  $(\text{Bu}_4\text{N})_4(\text{CpTi})\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$  时用相同方法进行处理, 确定出 CpTi 的结合位置<sup>[12]</sup>。

## 3 $^{183}\text{W}$ 核磁共振技术的应用

### 3.1 $^{183}\text{W}$ 核磁共振测定

自 Baker 等<sup>[1]</sup>在 1979 年报道了第一个多金属氧酸盐(POM)的  $^{183}\text{W}$  核磁共振谱以来, 已报道  $^{183}\text{W}$  核磁共振谱的化合物已有几百种。现选取典型结构化合物的数据列于表 2。

3.1.1 Keggin 结构化合物 在 Keggin 阴离子<sup>[2]</sup>中, 十二个钨原子的化学环境相同,  $^{183}\text{W}$  核磁谱为单线谱, 半峰宽只有几 Hz。当中心原子不同时, 化学位移值不同, 表现出  $^{183}\text{W}$  化学位移对中心原子变化的敏感性。当中心原子是磷原子时, 谱线劈裂成两个峰, 偶合常数  $^2J_{\text{W-P}}$  为 1 Hz<sup>[6]</sup>。

当从 Keggin 阴离子中移出一个钨氧基团形成单空缺阴离子  $\text{XW}_{11}\text{O}_{39}^{n-}$  后, 钨原子的化学环境发生变化, 可分为 6 组, 即给出 6 线谱<sup>[6]</sup>; 当这一空缺被金属填充后(即生成一取代配合物  $\text{XW}_{11}\text{MO}_{40}^{n-}$ ), 阴离子的对称性( $C_s$ )不变, 因此,  $\text{XW}_{11}\text{MO}_{40}^{n-}$  的  $^{183}\text{W}$  核磁谱仍是 6 线谱<sup>[9,13]</sup>。在 Keggin 阴离子移出三个钨原子形成  $C_{3v}$  对称性三空缺阴离子  $\text{XW}_9\text{O}_{34}^{n-}$ 。与  $\text{XW}_{11}\text{O}_{39}^{n-}$  相比, 阴离子的对称性提高了; 三个相同的金属原子结合到  $\text{XW}_9\text{O}_{34}^{n-}$  上不改变阴离子的对称性, 所以,

$XW_9M_3O_{40}^{n-}$  给出双线谱<sup>[8,11,14]</sup>。同样地, 当  $XW_9O_{34}^{n-}$  形成双聚型配合物<sup>[15]</sup>时基本上保持此谱型, 夹心型配合物的对称性因形成共用四金属平面发生变化, 其  $^{183}W$  核磁谱变成四线型<sup>[16]</sup>。

Keggin 阴离子中一个  $W_3O_{13}$  单元绕其三重轴旋转  $60^\circ$  形成  $\beta$  异构体<sup>[2]</sup>。在  $\beta$  异构体中, 有三种钨原子: 旋转单元的三个钨原子, 与旋转单元相邻的三个钨原子和远离旋转单元的三个钨原子。阴离子呈  $C_{3v}$  对称性, 给出三线谱<sup>[4]</sup>。当 Keggin 阴离子中两个  $W_3O_{13}$  单元绕其各自的三重轴旋转  $60^\circ$  形成  $C_{2v}$  对称性  $\gamma$  异构体。两个旋转组之间共用边结合。  $\gamma$  异构体表现出四线谱<sup>[17]</sup>。三种异构体的谱重心位置的化学位移按  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  的顺序移向高场。

当 POM 中含有顺磁离子如  $Co^{2+}$ <sup>[3]</sup>, 或被还原<sup>[17]</sup>时, 由于受单电子自旋的影响, POM 阴离子的  $^{183}W$  共振吸收谱线产生很大的顺磁位移。

**3.1.2 Wells-Dawson 结构化合物** Wells-Dawson 结构也有  $\alpha, \beta, \gamma$  异构体<sup>[2]</sup>。  $\alpha$  异构体中钨原子分为极位和赤道位, 表现为二线谱<sup>[6]</sup>;  $\alpha$  异构体中有一个极位的  $W_3O_{13}$  单元绕其三重轴旋转  $60^\circ$ , 钨原子分为四组, 产生四线谱<sup>[6]</sup>;  $\gamma$  异构体中两个极位的  $W_3O_{13}$  单元绕其各自的三重轴旋转  $60^\circ$ , 阴离子的对称性与  $\alpha$  异构体的相同, 因此也表现为二线谱<sup>[7]</sup>。单取代和单空缺的 Wells-Dawson 结构的  $\alpha$  异构体有相同的对称性和谱型<sup>[6,7,18]</sup>。但空缺位置不同时产生不同的谱<sup>[19]</sup>。三空缺和三取代 Wells-Dawson 结构阴离子产生三线谱<sup>[11,18]</sup>, 夹心型配合物的谱型与之不同<sup>[20]</sup>。

表 2 一些多金属氧酸盐的化学位移  
Tab.2 Chemical shifts of some polyoxometalates

阴离子	对称性	化学位移- $\delta$ (峰强度比)							参考文献
		X:	P	Si	B	Zn	Co	$(H_2)^{2+}$	
$\alpha-XW_{12}O_{40}^{n-}$	$T_d$		99.4	103.8	130.8	95.8	882.0	113.0	3, 6
$\beta-SiW_{12}O_{40}^{4-}$	$C_{3v}$	103.5, 104.0, 120.2(1:2:1)							4
$\gamma-SiW_{12}O_{40}^{4-}$	$C_{2v}$	104.7, 116.8, 127.4, 160.1(2:1:2:1)							17
$\alpha-SiW_{11}O_{39}^{8-}$	$C_s$	100.9, 116.1, 121.3, 127.9, 143.2, 176.2, (2:2:2:1:2:2)							6
$\alpha-SiTiW_{11}O_{40}^{6-}$	$C_s$	104.8, 105.6, 107.4, 117.5, 129.5, 131.9(2:2:2:1:2:2)							13
$\alpha-1,2-SiV_2W_{10}O_{40}^{6-}$	$C_{2v}$	80.8, 82.2, 91.9, 106.7, 116.7, 128.8(2:2: 1:2:1:2)							8
$A-1,2,3-SiV_3W_9O_{40}^{7-}$	$C_{3v}$	91.5, 136.7(2:1) for $\alpha$ -POM, 115.4, 120.0(2:1) for $\beta$ -POM							11, 8
$[(NbONb)_3(SiW_9O_{34})_2]^{12-}$	$D_{3h}$	114.0, 189.0(1:2)							15
$[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$	$C_{2h}$	90.7, 105.5, 117.8, 130.5, 135.6(1:2:2:2:2)							16
$\alpha-P_2W_{18}O_{62}^{6-}$	$D_{3h}$	128.1, 173.8(2:1)							6
$\beta-P_2W_{18}O_{62}^{6-}$	$C_{3v}$	111.6, 131.1, 171.1, 191.2(1:1:2:2)							6
$\gamma-As_2W_{18}O_{62}^{6-}$	$D_{3h}$	110.0, 166.0(1:2)							7
$\alpha-1-P_2W_{17}O_{61}^{10-}$		200.1, 203.7, 210.3, 214.3, 214.6, 225.5							6
$\alpha-2-P_2W_{17}O_{61}^{10-}$	$C_s$	127.8, 140.8, 159.6, 175.6, 179.6, 218.9, 222.7, 225.0, 242.3(2:2:2:2:2:12:2:2:2)							6
$\alpha-2-P_2NbW_{17}O_{62}^{7-}$	$C_s$	108.1, 129.2, 141.9, 172.5, 176.1, 178.9, 181.3, 185.2, 189.5 (2:2:1:2:2:2:2:2:2)							18
$\alpha-1,2,3-P_2V_3W_{15}O_6$	$C_{3v}$	157.3, 180.6, 228.5 (1:2:2)							11
$[Zn_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$	$C_{2h}$	150.4, 160.5, 162.0, 180.0, 185.0, 238.2, 243.4, 244.7 (1:2:2:2:2:2:2:2)							20
$\alpha-P_2Mo_6W_{12}O_{62}^{7-}$		130.3, 166.6, 179.9(4:4:4)							8
$TeW_6O_{24}^{2-}$		115.8							21
$W_6O_{19}^{2-}$	$O_h$	59.0							8
$VW_5O_{19}^{3-}$	$C_{4v}$	76.4, 75.9(4:1)							8
$V_2W_4O_{19}^{4-}$	$D_{4h}$	70.3, 69.4(2:2)							8

溶剂为  $D_2O$

3.1.3 其它结构化合物 Anderson 结构和 Lindqvist 结构化合物具有  $D_{6h}$  和  $O_h$  对称性。阴离子中钨原子的化学环境相同, 它们的  $^{183}\text{W}$  核磁谱由一条谱线构成<sup>[9,21]</sup>。当 Lindqvist 结构中钨原子被其它原子取代时, 阴离子的对称性发生变化,  $^{183}\text{W}$  核磁谱也随着变化<sup>[8]</sup>。

### 3.2 检测阴离子的生成和纯度

由表 2 可以看出, 化合物的组成、结构及对称性不同时, 化合物的  $^{183}\text{W}$  NMR 谱不同。各类化合物有各自的谱型和谱线面积比。 $^{183}\text{W}$  NMR 的这一对环境特殊的灵敏性使其成为检测溶液中某种物质的存在及检验化合物纯度的有利工具。对取代性 POM 的检验更为有效。在钒取代化合物的合成中, 通过控制原料的计量比 pH 可制得一、二、三钒取代的 POM。当用化学分析法确定产物的化学计量比是  $\text{W}:\text{V}=10:2$  时, 可认为是二取代产物。但因在溶液中存在三种产物的平衡反应, 产物中可能会含有一、三取代产物。若二者的含量相近, 则通过化学分析、红外光谱都不能发现。用  $^{183}\text{W}$  NMR 技术检验产物则可以了解产物中的种类。

### 3.3 溶液中阴离子的结构研究

$^{183}\text{W}$  NMR 方法不仅可以确定化合物的新结构, 它也可以确定位置异构体。以  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  和  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  为原料合成  $\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$ , 可以得到五种异构体<sup>[22]</sup>。其中两种是  $C_s$  对称性, 一种是  $C_2$  对称性, 另一种是  $C_{2v}$  对称性, 剩下一种为  $C_1$  对称性。根据阴离子的对称性预测  $^{183}\text{W}$  NMR 谱型:  $C_s$  对称性, 6 条谱线, 谱线的面积比为 2:2:2:2:1:1;  $C_2$  对称性, 5 条谱线, 谱线的面积比为 2:2:2:2:2;  $C_{2v}$  对称性, 3 条谱线, 谱线的面积比为 4:4:2;  $C_1$  对称性有 9 条可区分的谱线。因此, 原则上可以根据不同钨原子的化学位移值和相对强度区分 5 种异构体。实验测到 5 条等面积谱线, 以此确定产物具有  $C_2$  对称性。当  $\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$  具有  $C_2$  对称性时, 钛结合在 1,4-位置上, 即产物是 1,4- $\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$ <sup>[22]</sup>。

$^{183}\text{W}$  NMR 方法还可以检测出化合物中细微的对称性的改变。Bartis 等<sup>[23]</sup>在研究  $\text{Ln}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2^{13-}$  和  $\text{Ln}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2^{17-}$  的  $^{183}\text{W}$  NMR 谱时发现, 当  $\text{Ln}=\text{La}$  时两个配离子分别有 6, 9 条线, 对应  $C_{2h}/C_2$  对称性; 当  $\text{Ln}=\text{Lu}, \text{Yb}$  时, 两类配离子分别有 11, 15 条线。这指出配离子的对称性降低。他们认为, 由于重镧系原子的半径较小, 造成  $\text{LnO}_8$  四方反棱柱的畸变, 使配离子的对称性降低。

### 参考文献

- [1] Acerete R, Hammer C F, Baker L C W. J. Am. Chem. Soc., 1979,101:267.
- [2] Pope M T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. New York:Springer-Verlag, 1983.
- [3] Acerete R, Casan-Pastor N, Bas-Serra J et al. J. Am. Chem. Soc., 1989,111:6049.
- [4] Lefebvre L, Chauveau F, Doppelt P et al. J. Am. Chem. Soc., 1981,103:4589.
- [5] Knoth W H, Domaille P J, Roe D C. Inorg. Chem., 1983,22:198.
- [6] Acerete R, Hammer C F, Baker L C W. J. Am. Chem. Soc., 1982,104:5384.
- [7] Acerete R, Hammer C F, Baker L C W. Inorg. Chem., 1984,24:1478.
- [8] Domaille P J. J. Am. Chem. Soc., 1984,106:7677.
- [9] Gansow O A, Ho R K C, Klemperer W G. J. Organometal. Chem., 1980,187:C27.3.
- [10] Kazansky L P. Chem. Phys. Lett., 1994,223:289.
- [11] Finke R G, Rapko B, Saxton R J et al. J. Am. Chem. Soc., 1986,108:2947.
- [12] Rapko B M, Pohl M, Finke R G. Inorg. Chem., 1994,33:3625.
- [13] 陈亚光, 朱志平, 吴洪达 等. 无机化学学报, 1999,15(2):205.
- [14] Chen Y G, Qu L Y, Peng J et al. Chem. Res. Chin. Univ., 1993,9(1):6.
- [15] Finke R G, Rapko B, Weakley C L. Inorg. Chem., 1989,28:157.
- [16] Finke R, Droege M, Hutchinson J R et al. J. Am. Chem. Soc., 1981,103:1587.

- [17] Teze A, Canny J, Gunban L et al. *Inorg. Chem.*, 1996,35:1001.
- [18] 龚 剑, 瞿伦玉, 陈亚光 等. *无机化学学报*, 1995,11(1):102.
- [19] Bartis J, Kanina Y, Blumenstein M et al. *Inorg. Chem.*, 1996,35:1497.
- [20] Finke R, Droegge M. *Inorg. Chem.*, 1983,22:1006.
- [21] Lorenzo-Lwis P A, GiDi P, Sancelz A et al. *Transition Met. Chem.*, 1999,24(6):686.
- [22] Domaille P J, Knoth W H. *Inorg. Chem.*, 1983,22:818.
- [23] Bartis J, Sukal S, Donkova M et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997,1937.