

# 硼酸盐<sup>11</sup>B NMR 波谱学研究

李 军 李 武 高世扬

中国科学院盐湖研究所

**摘要** 系统地总结和讨论了固体硼酸盐<sup>11</sup>B MAS NMR 和硼酸盐水溶液<sup>11</sup>B NMR 波谱学研究结果。对于固体硼酸盐<sup>11</sup>B MAS NMR 谱,虽然可以从中定量计算 BO<sub>3</sub> 与 BO<sub>4</sub> 比值,但因为<sup>11</sup>B 化学位移变化小,很难将配位多面体与它们的配位环境相联系,用其作为表征固体硼酸盐尚缺少特征性。而对于硼酸盐水溶液<sup>11</sup>B NMR 谱,由于在 NMR 谱仪时间规模下一些硼酸盐阴离子中不同化学位置上 B 核交换速率影响,在<sup>11</sup>B NMR 波谱上没有观察到信号。实践证明,溶液<sup>11</sup>B NMR 波谱与 Raman 光谱的联合使用,将是研究水溶液中硼酸盐阴离子结合最直接和有力的手段。

**关键词** <sup>11</sup>B NMR 硼酸盐 水溶液

## 1 引言

核磁共振波谱是研究物质静态结构及动力学行为的手段,它能给出有关核的对称性、化学性特征和结构类型的重要信息,是研究物质结构的四大谱之一。硼核有两种非整数自旋核<sup>10</sup>B 和<sup>11</sup>B。在自然界的丰度分别为 19.6% 和 80.4%,由于<sup>11</sup>B 比<sup>10</sup>B 丰度高 4 倍,因此硼核 NMR 主要是对<sup>11</sup>B。

硼化合物 NMR 研究已开展了多年,多数是对硼氢化物的研究,并出版了多部专著、无机硼酸盐<sup>11</sup>B NMR 研究是自五十年代开始的,包括对固体、水溶液及含硼非晶态陶瓷和玻璃的研究。本文仅就水合硼酸盐及其水溶液<sup>11</sup>B NMR 进行详细的讨论,对已有的研究结果作了总结。

## 2 水合硼酸盐固体<sup>11</sup>B MAS NMR

<sup>11</sup>B 的核自旋数 I=3/2,具有 2I+1 个自旋能级,即 ±1/2, ±3/2 四个能级,在外磁场作用下,总的 Hamilton 作用项<sup>(1)</sup>:

$$H = H_z + H_Q + H_D + H_{cs}$$

其中 H<sub>z</sub>、H<sub>Q</sub>、H<sub>D</sub> 和 H<sub>cs</sub> 分别为 Zeeman 相互作用项、四极相互作用项、偶极相互作用项及化学位移作用项,对于水合硼酸盐,偶极相互作用(同核和异核相互作用)和四极相互作用,是<sup>11</sup>B NMR 波谱增宽的最主要因素。偶极相互作用和四极相互作用的 Hamilton 表达式:<sup>(2)</sup>

$$H_{D同核} = \sum_{i < j} -\gamma^2 \gamma_j^3 h \left( \frac{3 \cos^2 \theta_{ij} - 1}{2} \right) (3I_{iz} I_{jz} - I_i I_j)$$

$$H_{D异核} = \sum_{ij} \left[ -\gamma^i \gamma^j \gamma_j^3 h \left( \frac{3 \cos^2 \theta_{ij} - 1}{2} \right) \right] \cdot 3I_{iz} I_{jz}$$

$$H_Q = \sum_i \frac{e^2 q_i Q_i}{4I(2I-1)\hbar} (3(I_z^2 - I_i^2) [\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}] + \frac{1}{2}\eta \sin^2\theta \cos 2\gamma)$$

式中  $e^2 q_i Q_i / \hbar$  为四极耦合常数 (QCC), 单位为 MHz/秒;  $\eta$  为非对称参数。

由上述公式可以看出, 偶极相互作用和四极相互作用的 Hamilton 表达式中都含有  $(3\cos^2\theta - 1)$  因子, 因此提出了将样品绕外磁场呈  $54.7^\circ$  角旋转, 此时  $(3\cos^2\theta - 1) = 0$ , 即可以消除偶极相互作用和四极相互作用的一阶效应及化学位移各向异性的影响, 就能获得固体高分辨率 NMR 波谱。该角称为魔角, 这种获得固体高分辨率 NMR 的方法叫魔角旋转 (MAS) 核磁共振或魔角样品旋转 (MASS) 核磁共振。以后国际上又发展了交叉极化 (DP)、双旋转 (DOR) 和动态核磁共振 (DAS)<sup>[3]</sup>, 但 MAS 具有其他方法所没有的优点, 它是唯一获得各向同性化学位移的方法。

$^{11}\text{B}$  在强外场作用下有三条对称分布的谱线。中心线  $(+1/2 \sim -1/2)$  跃迁频率在一级近似下不受四极相互作用影响, 两条卫星线的频率为  $\omega_0 \pm \omega_a$ ,  $\omega_a = e^2 Qq / 4h$ , 因此, 可根据卫星线的位置求 QCC。当四极耦合常数很大时, 两条卫星线往往观察不到, 只剩下中心线, 此时必须考虑二阶四极增宽的影响, 这种二阶效应随外磁场强度增加而减少; 谱的分辨率随场强的平方而增加。因此, 对于  $^{11}\text{B}$  MAS NMR, 尤其是结构中含有四极耦合常数大的三配位硼的固体来说, 在高场强条件下才能取得好的结果。

最先开展硼酸盐固体 NMR 研究的是 Bray 等人<sup>[4]</sup>。他们在六十年代进行的研究, 由于当时条件所限, 只能进行  $^{11}\text{B}$  NMR 宽谱的研究, 在此基础上计算了四极耦合常数和不对称参数<sup>[2]</sup>。七十年代就很少有人再开展固体硼酸盐 NMR 研究。进入八十年代, 由于 MAS NMR 的出现, 并在  $^{29}\text{Si}$ 、 $^{27}\text{Al}$  和  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 取得了突破, 得到了其他方法不能得到的重要结构信息, 国外又开始了固体硼酸盐  $^{11}\text{B}$  MAS NMR 研究。<sup>[5~8]</sup>

由硼酸盐的晶体结构研究可知<sup>[9]</sup>, 组成硼酸盐配位阴离子可以是单独的  $\text{BO}_3$  三角形, 单独的  $\text{BO}_4$  四面体, 也可以是由  $\text{BO}_3$  和  $\text{BO}_4$  以不同比例采用共角方式联接成分立的岛状, 一维链状、二维层状和三维骨架结构构成; 阳离子以水合或部分水合形式在硼氧配阴离子的外面。那么围绕着硼氧配阴离子中的  $\text{BO}_3$  或  $\text{BO}_4$ , 由于  $\text{BO}_3$  或  $\text{BO}_4$  联接方式不同, 就会有不同的化学环境, 如图 1 所示。

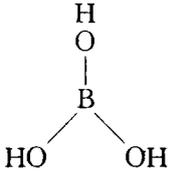
假如在固体  $^{11}\text{B}$  MAS NMR 上有多种不同的谱线, 那么就会给出硼氧配阴离子  $\text{BO}_3$  和  $\text{BO}_4$  不同联接方式, 也就可以给出了固体硼酸盐的结构信息。

我们对文献研究结果进行了总结, 分别列在表 1、表 2 和表 3 中, 图 2 绘出了几种硼酸盐的  $^{11}\text{B}$  MAS NMR 波谱。

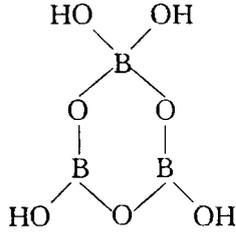
由此可以得出以下结论:

- 1、在水合硼酸盐中, 虽然与  $\text{BO}_3$  或  $\text{BO}_4$  联接着不同的  $\text{BO}_3$  或  $\text{BO}_4$ , 但化学位移变化不大, 不能与构成的结构单元相联系。
- 2、根据对固体  $^{11}\text{B}$  MAS NMR 的分析, 从中可以得到定量可信的硼酸盐阴离子中  $\text{BO}_3 / \text{BO}_4$  的比值。
- 3、由于固体  $^{11}\text{B}$  MAS NMR 没有给出硼氧配阴离子的结构特征, 须参照其他物相鉴定结果。

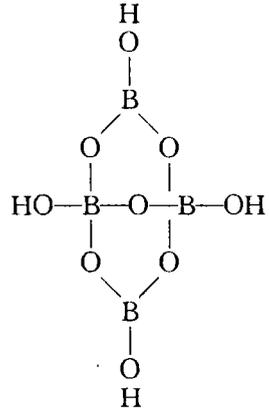
然而与  $^{11}\text{B}$  MAS NMR 形成鲜明对比的是, 在对铝酸盐、硅酸盐及磷酸盐的  $^{27}\text{Al}$ <sup>[10]</sup>、 $^{29}\text{Si}$ <sup>[11]</sup> 和  $^{31}\text{P}$ <sup>[12]</sup> MAS NMR 研究中发现, 在这些化合物中结构的变化会导致化学位移显著的变化, 得到了 X 射线衍射等研究没有得到或很难得到的信息, 它们已成为研究这些化合物强有力的手



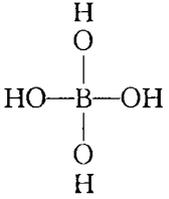
P°



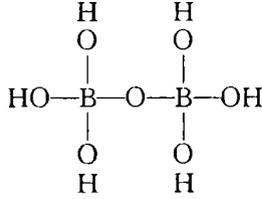
P<sup>2</sup> (B [3] B [4])



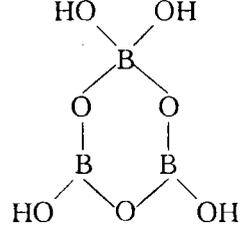
P<sup>2</sup> (2B [4])



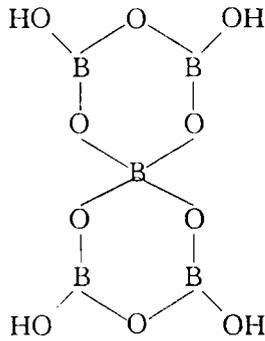
Q°



Q' (B [4])



Q<sup>2</sup> (2B [3])



Q<sup>1</sup> (4B [3])

Fig1. Examples of P<sup>n</sup> and Q<sup>n</sup> structural unit in polyborate anion.

图1. 硼酸盐配阴离子中 BO<sub>3</sub> (P<sup>n</sup>) 和 BO<sub>4</sub> (Q<sup>n</sup>) 的结构单元

表 1. 硼酸盐配阴离子中的  $\text{BO}_3$  单元的化学位移(相对于  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ )

Structural Unit	Borates	$\delta[3]$ (ppm)	QCC(MHz)
$\text{P}^\circ$	$\text{B}(\text{OH})_3$	18.8	2.55
$\text{P}^2(\text{B}[3]\text{B}[4])$	$\text{Tl}[\text{B}_5\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	18.0	2.55
	$\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	17.0	2.55
$\text{P}^2(2\text{B}[4])$	$\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^b$	18.9	2.5
	$\text{Tl}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	18.0	2.55
	Borax <sup>a</sup>	19.5	2.55
	Borax <sup>b</sup>	19.0	2.4
	Kernite <sup>b</sup>	18.5	2.4
	$\text{PbB}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^a$	19.2	2.55
	Inderite <sup>b</sup>	18.1	2.4
	Inyoite <sup>b</sup>	17.4	2.3
	Colemanite <sup>b</sup>	17.0	2.4
	Ulexite <sup>b</sup>	18.2	2.45
	$\text{P}^3(\text{B}[3]\text{B}[4])$	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7^b$	17.9

a from literature [6]

b from literature [5]

表 2. 硼酸盐配阴离子中  $\text{BO}_4$  单元的化学位移(相对  $\text{BF}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ )

Structural Unit	Borates	$\delta[4]$ (ppm)
$\text{Q}^\circ$	$\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]^a$	1.34
$\text{Q}^2(\text{B}[3]\text{B}[4])$	Inderite <sup>b</sup>	1.0
	Inyoite <sup>b</sup>	1.5
	Ulexite <sup>b</sup>	1.2
	Borax <sup>c</sup>	2.0
$\text{Q}^3(2\text{B}[3]\text{B}[4])$	Borax <sup>b</sup>	2.0
	Colemanite <sup>b</sup>	1.4
$\text{Q}^3(\text{B}[3]2\text{B}[4])$	$\text{Tl}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^c$	0.0
	$\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^c$	0.0
	$\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^b$	-0.3
	$\text{PbB}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^c$	0.9
$\text{Q}^4(4\text{B}[3])$	$\text{Tl}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^c$	-1.0
	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7^b$	1.7
	Kernite <sup>b</sup>	0.9
	Ulexite <sup>b</sup>	1.2
	$\text{SrB}_4\text{O}_7^c$	1.0
$\text{Q}^4(4\text{B}[4])$	$\text{SrB}_4\text{O}_7^c$	1.0

a from literature [8]

b from literature [5]

c from literature [6]

表 3. 根据<sup>11</sup>B NMR 计算的 BO<sub>3</sub> 与 BO<sub>4</sub> 的比值

Borates	Experiment BO <sub>3</sub> :BO <sub>4</sub>	Theory BO <sub>3</sub> :BO <sub>4</sub>
B(OH) <sub>3</sub>	100:0	100:0
Tl[B <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O	80:20	80:20
K[B <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O	80:20	80:20
Tl <sub>2</sub> [B <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O	45:55	50:50
PbB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 3H <sub>2</sub> O	50:50	50:50
Borax	50:50	50:50
SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0:100	1:100

a from literature [6]

段<sup>(3)</sup>。

与固体硼酸盐<sup>11</sup>B MAS NMR 有明显的不同,对固体过氧酸盐<sup>11</sup>B MAS NMR 研究后发现<sup>(8)</sup>,由于配阴离子中由电负性更大的过氧分子取代 OH 基,使得 BO<sub>4</sub> 单元的化学位移明显不同,但对 BO<sub>3</sub> 单元的化学位移影响很小(表 4)。

表 4. 过氧硼酸盐阴离子中的 BO<sub>3</sub> 和 BO<sub>4</sub> 的化学位移(相对 BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O)

Structural Unit	Peroxobrates	δ[4](ppm)
Q <sup>2</sup> (2OB[4])	Na <sub>2</sub> [B <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> ] · 6H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	3.5
	Na <sub>2</sub> [B <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> ] · 6H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	3.71
Q <sup>2</sup> (2oB[4] <sup>c</sup> )	K <sub>2</sub> [B <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> OH <sub>4</sub> ] <sup>b</sup>	7.60
	Rb <sub>2</sub> [B <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> ] <sup>b</sup>	8.05
	Cs <sub>2</sub> [B <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> ] <sup>b</sup>	8.03
Q <sup>3</sup> (2B[3]B[4] <sup>d</sup> )	Na <sub>2</sub> [B <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (O <sub>2</sub> H) <sub>4</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	6.0
Structural Unit	Peroxoborates	δ[3](ppm)
P <sup>2</sup> (2B[4])	Na <sub>2</sub> [B <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (O <sub>2</sub> H) <sub>4</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	20.5

a from literature [7]

b from literature [8]      c B[4] represent [O<sub>2</sub>B(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

d B[4] represent [O<sub>3</sub>B(O<sub>2</sub>H)]<sup>-</sup>

在国内,以谢先德教授为首的课题组对硼酸盐矿物<sup>11</sup>B MAS NMR 进行过研究<sup>(2)</sup>。限于条件,他们没有得到较好的谱图,他们先后在中国科学院武汉物理所波谱和原子分子物理国家重点实验室,南京大学固体微结构物理国家重点实验室等进行了 200MHz、300MHz 和 400MHz <sup>11</sup>B MAS NMR 研究,其中 400MHz (Bruker MSL-400MHz) 谱仪的固体探头的测试范围在 40~120MHz,而<sup>11</sup>B 的共振频率在该谱仪场强下的为 128.4MHz,没有得到<sup>11</sup>B 的信号、国内目前转子的旋转频率在 5KHz 以下,测出的谱带明显叠加,Turner 等人<sup>(6)</sup>研究了获取

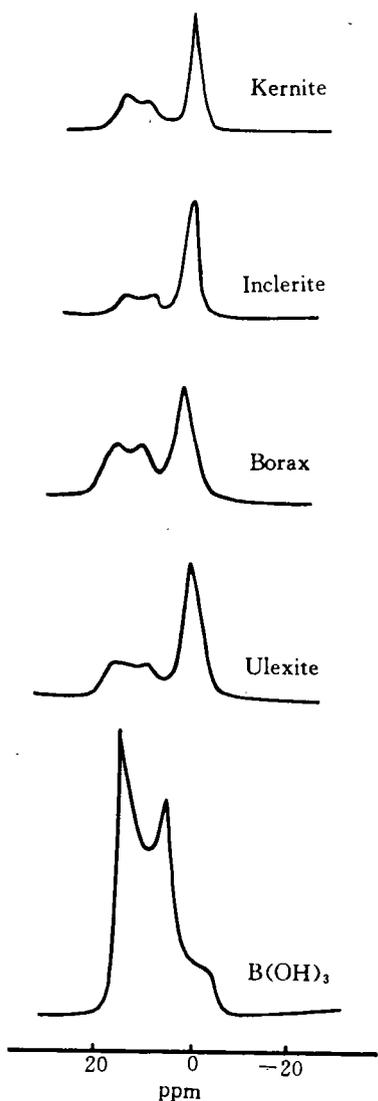


图 2 水合硼酸盐<sup>11</sup>B MAS NMR

值;Ishihara<sup>[22]</sup>却认为是在 NMR 谱仪时间规模限制下,<sup>11</sup>B 在 B(OH)<sub>3</sub> 和 [B(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 交换时,形成了 [(OH)<sub>3</sub>B(μ-OH)B(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 阴离子中间产物。硼浓度的变化对溶液<sup>11</sup>B NMR 波谱的影响在<sup>11</sup>B NMR 谱图上可以清楚地表示出。<sup>[16,17,19~21]</sup>但应该说明,除 Salentine<sup>[20]</sup>外,其他研究均采用低场强(80MHz 或 100MHz)NMR 谱仪,因此谱图的分辨率较低,在较低硼浓度时仅有一个宽峰存在,这与高场强 NMR 研究不相符合。例如,0.05M KB<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O 水溶液,Salentine 仍然观察到了清晰可分的两个峰(图 3)。四硼酸钾在 0.2M 时有三个峰(图 4),而低场强下只能观察到一个增宽的谱带。<sup>[15~17,19,21]</sup>遗憾的是,Salentine 未能研究稀溶液中四硼酸钾<sup>11</sup>B NMR,特别是在稀释过程中<sup>11</sup>B NMR 变化。还应该说明的是,碱金属硼酸盐水溶液在稀释时,pH 值会有小的变化,因此化学位移的改变受到浓度和 pH 影

<sup>11</sup>B MAS NMR 的最佳条件,认为样品高速旋围(≥6KHz)、高的场强(400MHz)及质子去偶才能获得高分辨率<sup>11</sup>B MAS NMR 波谱。

### 3 硼酸盐水溶液<sup>11</sup>B NMR

硼酸盐阴离子在水溶液中的存在形式与溶液总硼浓度、pH 及湿度有关。<sup>[13,14]</sup>随着条件的改变,溶液中会有多种不同聚合度的硼酸盐阴离子同时存在。在进行了长达五十年的研究之后,这一问题仍没有得到解决。关键问题是无法准确鉴别在不同条件下硼酸盐阴离子的结构,继而无法确定不同聚合度硼酸盐阴离子的平衡常数。这一问题长期困扰着化学家及地球化学家们,使得与此有关的问题也迟迟得不到解决。

用<sup>11</sup>B NMR 研究水溶液硼酸盐阴离子的结构取决于两种因素:硼酸盐阴离子的稳定性和硼酸盐阴离子在两种不同化学位置上硼原子的交换速率。自五十年代以来,国外用溶液<sup>11</sup>B NMR 技术研究硼酸盐阴离子在水溶液中的结构。<sup>[15~22]</sup>随着 NMR 技术的发展,从最初的 80MHz 到目前 500MHz 谱仪,取得了很大的进展,特别是 Salentine 对碱金属硼酸盐的高场强<sup>11</sup>B NMR 研究,得到了前人由于场强低而无法分辨的谱线。

碱金属硼酸盐有较大的溶解度,文献中都以其为对象研究 pH、硼浓度和温度的影响。溶液中 B(OH)<sub>3</sub> 的<sup>11</sup>B 化学位移(相对于 BH<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O,下同)为~19ppm,不随浓度变化;[B(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 为~2ppm。在低硼浓度下,化学位移受到 pH 的强烈影响。<sup>[19,21,22]</sup>化学位移随 pH 连续变化,在 pH8-10 阶段是宽谱线。对此有两种不同的解释:Balz 等<sup>[21]</sup>认为不同 pH 下化学位移是 B(OH)<sub>3</sub> 和 [B(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 化学位移的加权平均

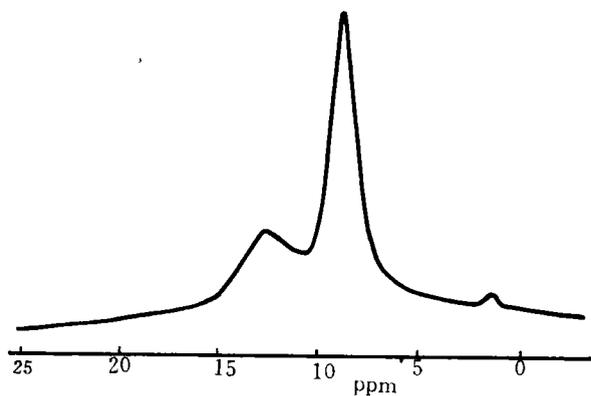


图4 25°C 0.2M  $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$  的  $^{11}B$  NMR 波谱 (160MHz)

响。Salentine 对五硼酸盐水溶液  $^{11}B$  NMR 波谱作了明确的归属,  $\sim 1ppm$  谱线是  $[B_5O_6(OH)_4]^-$  的信号, 主要是该阴离子中  $BO_4$  的信号;  $\sim 13ppm$  是  $[B_3O_3(OH)_4]^-$  的信号, 在  $\sim 19ppm$ , 则是硼核在  $B(OH)_3$  和  $[B(OH)_4]^-$  之间的快速交换。对四硼酸盐却没有进行归属, 虽然他得到了很清晰的谱图。他认为因为  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$  的 NMR 信号太宽无法识别, 或者因为受 NMR 方法的时间规模限制。变温的  $^{11}B$  NMR 研究表明<sup>[20]</sup>, 高温下快速交换和硼酸盐阴离子的离解导致了谱线的融合(图 5)。Balz 等人<sup>[21]</sup>发现一个非常奇怪的现象, 在很低硼浓度时,  $Na[B(OH)_4]$  和硼砂水溶液在放置一年以后, 化学位移发生了变化。

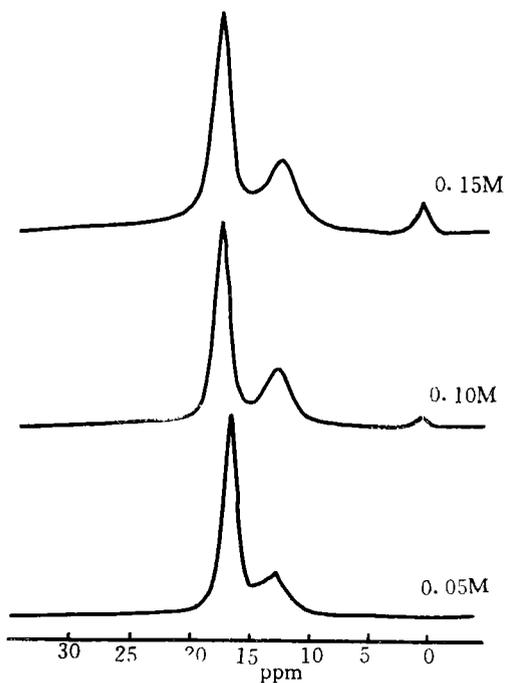


图3. 25°C 时不同浓度下  $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$  的  $^{11}B$  NMR (127MHz)

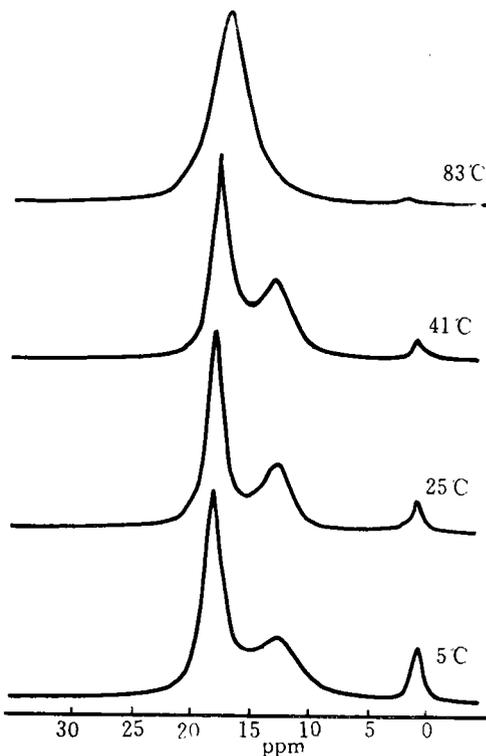


图5. 温度对  $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$  个饱和溶液  $^{11}B$  NMR (127MHz) 的影响

我们最近针对文献中出现的问题,较系统地研究了碱金属和碱土金属硼酸盐饱和溶液及四硼酸盐在稀释过程中<sup>11</sup>B NMR 波谱,发现了一些新现象,结果将成文另外发表。

对过硼酸盐阴离子在水溶液中结构的系统研究表明<sup>[6]</sup>:过硼酸盐阴离子同样与总硼浓度及 pH 值有关,由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的存在,O<sub>2</sub>H 基取代 OH 基后,化学位移发生明显变化,<sup>11</sup>B NMR 研究证明了 [B(O<sub>2</sub>H)<sub>n</sub>(OH)<sub>4-n</sub>]<sup>-</sup> (n=0~4)和二聚过硼酸盐阴离子 [B<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>H)<sub>n</sub>(OH)<sub>4-n</sub>]<sup>2-</sup> (n=0,2 或 4)的存在,其化学位移均能与含有该配阴离子的固体<sup>11</sup>B MAS NMR 相吻合,究其原因,可能是上述过硼酸盐阴离子只含有四极耦合常数小的四配位硼,不含四极耦合常数大的三配位硼之故。表 5 列出了 Flanagan 归属的水溶液中过硼酸盐阴离子的化学位移。

表 5. 水溶液中过氧硼酸盐阴离子的化学位移(相对于 BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O)

Peroxoborate Species	δ(ppm)
[B(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> /B(OH) <sub>3</sub> /	~1.5
[B(O <sub>2</sub> H)(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	
[B(O <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	~4.2
[B(O <sub>2</sub> H) <sub>3</sub> (OH)] <sup>-</sup>	~5.7
[B(O <sub>2</sub> H) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	~6.9
[B <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	~5.2
[B <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	~6.4
[B <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> H) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	~7.8

a from literature [8]

通过对比,至今尚未发现固体硼酸盐<sup>11</sup>B MAS NMR 与溶液<sup>11</sup>B NMR 之间的规律性联系。由我们在研究硼酸盐阴离子的结构(固相和水溶液)的结果和经验表明,溶液 Raman 特别是 FT-Raman 光谱和<sup>11</sup>B NMR 的联合使用将是研究水溶液中硼酸盐阴离子结构的最直接和强有力的手段。

### 参考文献

- [1] S. M. Bradley and J. V. Hanna, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 7771.
- [2] 谢先德,查福标等,硼酸盐矿物物理学,北京:地震出版社,1993.
- [3] 郭九皋,地质地球化学,1989,(1):36.
- [4] P. J. Bray, et al., J. Chem. Phys., 1961, 35, 435.
- [5] C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, et al., J. Magn. Reson., 1982, 47, 168.
- [6] G. L. Turner, K. A. Smith, R. J. Kirkpatrick and E. Oldfield, J. Magn. Reson., 1986, 67, 544.
- [7] D. Muller, A. R. Grimmer, U. Timper, G. Heller and M. sh. Moghadam, Z. Anorg. Allgem. Chem., 1993, 619, 1262.
- [8] J. Flanagan, W. P. Griffith, R. D. Powell and A. P. West, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1989, 1651.
- [9] G. Heller, Top. Curr. Chem., 1986, 131, 39.
- [10] E. Lippmaa, M. Magi, et al., J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 4889.

- [11] D. Muller, G. Gessner, H. J. Behrens, et al., *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 79, 59.
- [12] A. R. Grimmer and U. Haubenreisser, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, 99, 487.
- [13] J. B. Farmer, *Metal Borates*, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 1982, 25, 187.
- [14] 李军, 博士学位论文, 兰州大学, 1994.
- [15] T. Onak, H. Landesman, R. E. Williams and I. Shapiro, *J. Phys. Chem.*, 1959, 63, 1533.
- [16] R. K. Momii and V. H. Nachtrieb, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 1189.
- [17] H. D. Smith and R. J. Wiesema, *Inorg. Chem.*, 1972, 11, 1152.
- [18] A. K. Covington and K. E. Newman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, 35, 3257.
- [19] R. Janda and G. Heller, *Z. Naturforsch.*, 1979, 34B, 1078.
- [20] C. G. Salentine, *Inorg. Chem.*, 1983, 22, 3920.
- [21] R. Baiz, U. Brandie, E. Krammerer, et al., *Z. Naturforsch.*, 1986, 41A, 737.
- [22] K. Ishihara, A. Nagasawa, K. Umemoto, et al., *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 3811.

## <sup>11</sup>B NMR Spectroscopy of Borates

Li Jun Li Wu and Gao Shiyang

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining, 810008*)

### Abstract

<sup>11</sup>B NMR spectroscopic studies of solid and aqueous solution of borates were summarized and discussed. The BO<sub>3</sub>:BO<sub>4</sub> ratio can be determined quantitatively from <sup>11</sup>B MAS NMR spectra of borate crystal, but the small variation of the <sup>11</sup>B chemical shifts does not allow a more detailed linkage of the coordination polyhedra and their environments. The characterization of borate crystal structure by only use of <sup>11</sup>B MAS NMR is less sufficient. For the reason of exchange rate of boron nuclear between the different chemical positions on time scale limitation, the <sup>11</sup>B NMR signals of some polyborate anions in aqueous solution were not detected. The combination of solution <sup>11</sup>B NMR and Raman spectroscopy will be the most direct and best approach to the study of existing forms of polyborate anions in aqueous solution, according to the results and our experiences.

**Keyword** <sup>11</sup>B NMR Spectra Borates Aqueous solution