

# 三空位杂多阴离子 $XW_9O_{34}^{10-}$ ( $X = Si, Ge$ ) 取代衍生物的结构类型及其 $^{183}W$ NMR 谱的特征模式

刘景福\* 王晓红 马建方 孟路

(东北师范大学化学系 长春 130024)

**摘要** 三空位阴离子  $SiW_9$  和  $GeW_9$  与金属离子反应可分别生成 Keggin 三取代型、夹心型及双聚型杂多阴离子. 总结了三种结构类型取代衍生物的  $^{183}W$  NMR 谱化学位移的特征模式.

**关键词** 三空位杂多阴离子, 三取代杂多阴离子,  $^{183}W$  NMR 谱

Keggin 结构的杂多阴离子是由一中心四面体与 4 个三金属簇  $M_3O_{13}$  连结而成, 后者是由 3 个共边八面体组成, 4 个  $M_3O_{13}$  通过共顶连结在一起. 具有  $T_d$  对称性的 Keggin 杂多阴离子是  $\alpha$ -异构体, 其中的一个  $M_3O_{13}$  若绕三重轴转动  $\pi/3$  时, 则得  $\beta$ -异构体<sup>[1]</sup>. 三空位杂多阴离子  $XW_9O_{34}^{10-}$  衍生于 Keggin 结构阴离子. 若从 Keggin 阴离子除去一个  $M_3O_{13}$  时, 得 B 型异构体, 若从三个不同  $M_3O_{13}$  中分别移去一个  $MO_6$  八面体时, 则得 A 型异构体<sup>[1]</sup>. 所以, 常见的三空位阴离子  $XW_9O_{34}^{10-}$  有 4 种异构体, 即  $A\alpha, A\beta, B\alpha$  和  $B\beta$  型异构体.

三空位杂多阴离子易与金属离子反应生成三取代杂多阴离子. 我们在研究 A 型  $\alpha, \beta$ - $SiW_9$  ( $SiW_9O_{34}^{10-}$  的简写) 及  $\alpha, \beta$ - $GeW_9$  分别与主族金属、过渡金属、稀土及有机金属反应时, 观察到反应产物的结构类型并不相同, 且每类化合物  $^{183}W$  NMR 谱具有特征的化学位移模式.

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

$^{183}W$  NMR 实验在 Varian Unity-400 型核磁共振仪上进行, 2mol/L  $Na_2WO_4$  重水溶液为外标物, 为了增大样品的浓度, 某些样品经  $LiClO_4$  处理.

### 1.2 化合物的制备

1.2.1  $(Bu_4N)_7[(CpTi)_3(\alpha-SiW_9O_{37})]$  {简记为  $\alpha-(CpTi)_3SiW_9$ } 将 3.2g  $\alpha-SiW_9$  的四丁基铵盐 (1mmol) 和 0.73g  $Cp_2TiCl_2$  (3mmol) 溶于  $CH_3CN$  (20cm<sup>3</sup>) 和 THF (40cm<sup>3</sup>) 的混合溶液中, 于 70~80℃ 搅拌反应至溶液颜色由红色变为黄色. 过滤, 向滤液中加入 100cm<sup>3</sup> 无水乙醚, 析出黄色沉淀, 抽滤, 得黄色固体. 将产品在热乙腈中重复结晶两次, 得黄色固体 2.4g.  $(Bu_4N)_7[(CpTi)_3 \cdot (SiW_9O_{37})]$  (计算值: C, 35.64; N, 2.29; Si, 0.65; W, 38.52; Ti, 2.81. 实测值: C, 35.72; N, 2.30; Si, 0.78; W, 38.00; Ti, 2.73).  $\nu_{max}^{as}$  (KBr): 971(s, W—O<sub>d</sub>), 920(w, Si—O<sub>a</sub>), 883(s, W—O<sub>b</sub>—W), 798(s,

\* 男, 67 岁, 教授, 博士生导师

收稿日期: 1998-05-12, 修回日期: 1998-09-21, 国家自然科学基金资助项目 (29571008)

$\text{W}-\text{O}_c-\text{W})\text{cm}^{-1}$ .

1.2.2  $(\text{Bu}_4\text{N})_7[(\text{CpTi})_3(\beta-\text{SiW}_9\text{O}_{37})]$  实验步骤与  $\alpha$ -异构体类似只是体系在室温下进行反应.  $\beta-(\text{Bu}_4\text{N})_7[(\text{CpTi})_3\text{SiW}_9\text{O}_{37})]$  (计算值: C, 35.64; N, 2.29; Si, 0.65; W, 38.52; Ti, 2.81. 实测值: C, 35.71; N, 2.30; Si, 0.76; W, 38.00; Ti, 2.74).  $\nu_{\max}^{\text{as}}(\text{KBr}): 973(\text{s}, \text{W}-\text{O}_d), 920(\text{w}, \text{Si}-\text{O}_a), 884(\text{s}, \text{W}-\text{O}_b-\text{W}), 797(\text{s}, \text{W}-\text{O}_c-\text{W})\text{cm}^{-1}$ .

$\alpha, \beta-\text{SiW}_9$  及  $\alpha, \beta-\text{GeW}_9$  的 3A 族金属, 过渡金属、稀土金属及有机锡等取代衍生物是按文献[2~11]的方法合成与分析的.

## 2 结果与讨论

综合我们的实验结果及文献报道, 三空位阴离子 A- $\alpha, \beta-\text{SiW}_9$  和 A- $\alpha, \beta-\text{GeW}_9$  的取代衍生物可生成三种结构类型的杂多阴离子, 即: 具有 Keggin 结构的三取代型杂多阴离子, 夹心型杂多阴离子及 Keggin 二聚型杂多阴离子.

### 2.1 具有 Keggin 结构的三取代型杂多阴离子

$\alpha-\text{K}_3\text{H}[\text{H}_3\text{GeW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}^{[12]}$  及  $\text{Cs}_4\text{H}_3[(\text{PhSn})_3(\beta-\text{SiW}_9\text{O}_{37})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}^{[13]}$  晶体结构测定表明, 这种结构类型的特点是三个金属原子或有机金属占据  $\text{XW}_9$  中的三个空位, 形成具有 Keggin 结构的 A 型  $\alpha$  或  $\beta$ -三取代杂多阴离子, 如图 1 所示.

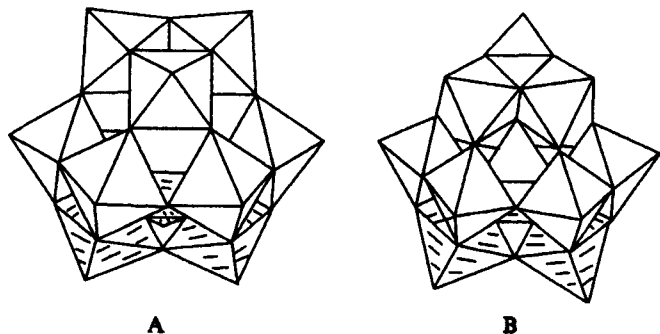


图 1 A 型  $\alpha-\text{SiW}_9\text{M}_3$  (A) 和 A 型  $\beta-\text{SiW}_9\text{M}_3$  (B) 结构的多面体表示  
(带阴影的八面体表示 M 原子)

利用  $^{183}\text{W}$  NMR 谱中的  $^2J_{\text{W}-\text{O}-\text{W}}$  偶合常数也可区分 A 或 B 型结构. 若为 A 型结构时, 其  $^2J_{\text{W}-\text{O}-\text{W}}$  较大, 一般为 13~30Hz, 若为 B 型结构时其  $^2J_{\text{W}-\text{O}-\text{W}}$  较小, 一般为 5~12Hz<sup>[14]</sup>. 部分合成化合物的  $^2J_{\text{W}-\text{O}-\text{W}}$  测定结果也表明, 它们具有 A 型结构<sup>[2]</sup>.

本实验室合成的 Keggin 三取代型杂多化合物的典型  $^{183}\text{W}$  NMR 谱及化学位移数据分别列于图 2 和表 1.

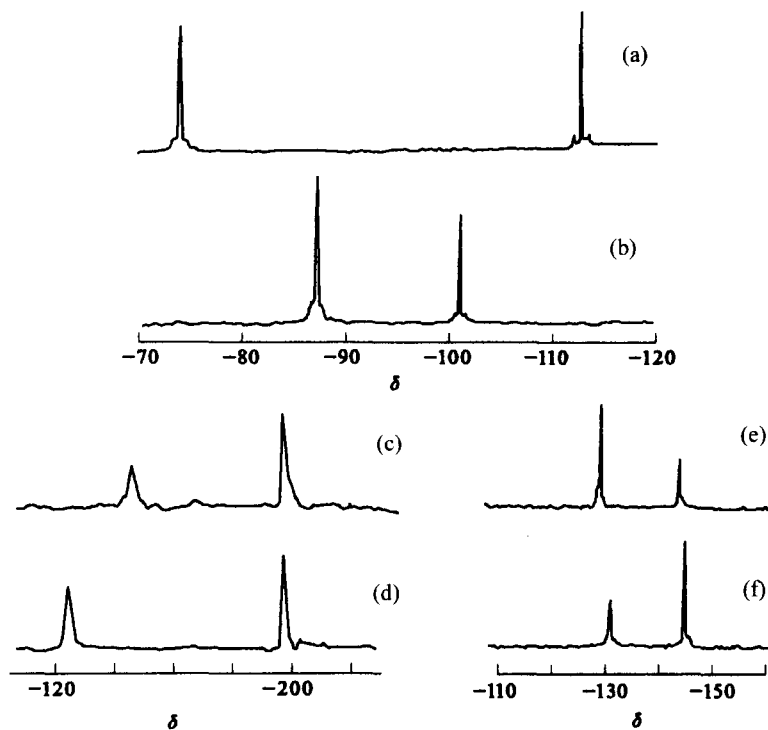
从表 1 可见, 具有 Keggin 结构的三取代型杂多阴离子  $^{183}\text{W}$  NMR 谱的特征模式是: (i) A 型  $\alpha, \beta$  两种异构体都具有两个峰, 峰强度比为 2:1; (ii)  $\delta_{\text{belt}} > \delta_{\text{cap}}$ ; (iii)  $\alpha$  异构体的  $\Delta$  大于  $\beta$  型,  $\Delta = |\delta_{\text{belt}} - \delta_{\text{cap}}|$ .

A 型三取代型杂多阴离子的结构具有  $\text{C}_{3v}$  对称性, W 原子处两种配位环境, 即带 W 原子 (6W) 和帽 W 原子 (3W), 因此, 其  $^{183}\text{W}$  NMR 谱具有两个峰, 峰强度比为 2:1, 对应于两种配位环境中 W 原子数之比.

表 1 三取代杂多阴离子的 $^{183}\text{W}$  NMR 数据\*

杂多阴离子	$\delta_{\text{belt}}$	$\delta_{\text{cap}}$	$\Delta(\delta_{\text{belt}} - \delta_{\text{cap}})$
$\alpha - \text{SiW}_9\text{Al}_3$	-97.4(2)	-162.1(1)	64.7
$\beta - \text{SiW}_9\text{Al}_3$	-109.6(2)	-122.8(1)	13.2
$\alpha - \text{SiW}_9\text{Ga}_3$	-80.4(2)	-159.7(1)	79.3
$\beta - \text{SiW}_9\text{Ga}_3$	-97.3(2)	-124.3(1)	27.0
$\alpha - \text{SiW}_9\text{In}_3$	-78.9(2)	-171.0(1)	92.1
$\beta - \text{SiW}_9\text{In}_3$	-95.5(2)	-136.3(1)	40.8
$\alpha - \text{GeW}_9\text{Ga}_3$	-141.0(2)	-127.0(1)	-14.0
$\beta - \text{GeW}_9\text{Ga}_3$	-81.6(2)	-112.4(1)	30.8
$\alpha - \text{GeW}_9\text{In}_3$	-68.3(2)	-158.9(1)	90.6
$\beta - \text{GeW}_9\text{In}_3$	-84.0(2)	-126.3(1)	42.3
$\alpha - \text{GeW}_9\text{V}_3$	-74.2(2)	-112.8(1)	38.6
$\beta - \text{GeW}_9\text{V}_3$	-97.3(2)	-110.9(1)	13.6
$\alpha - (\text{PhSn})_3\text{SiW}_9$	-62.4(2)	-146.6(1)	84.2
$\beta - (\text{PhSn})_3\text{SiW}_9$	-75.8(2)	-122.6(1)	46.8
$\alpha - (\text{BuSn})_3\text{SiW}_9$	-65.9(2)	-147.2(1)	81.3
$\beta - (\text{BuSn})_3\text{SiW}_9$	-70.5(2)	-123.1(1)	45.6
$\alpha - (\text{CpTi})_3\text{SiW}_9$	-92.8(2)	-129.1(1)	36.3
$\beta - (\text{CpTi})_3\text{SiW}_9$	-103.6(2)	-147.9(1)	44.3

\* 括号内数据表示相对强度

图 2 各种结构的 $^{183}\text{W}$  NMR 谱

a.  $\alpha - \text{SiW}_9\text{V}_3$ ; b.  $\beta - \text{SiW}_9\text{V}_3$ ; c.  $\alpha - (\text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Sn})_3(\text{SiW}_9)_2$ ;  
 d.  $\beta - (\text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Sn})_3(\text{SiW}_9)_2$ ; e.  $\alpha - \text{Si}_2\text{W}_{18}\text{Ti}_6$ ; f.  $\beta - \text{Si}_2\text{W}_{18}\text{Ti}_6$

在  $XW_{12}O_{40}^{n-}$  Keggin 阴离子中,由于其 W 的配位环境完全相同,其  $^{183}\text{W}$  NMR 谱只显单峰.当由  $XW_{12}$  阴离子移去 3 个  $WO^{4+}$  生成含 3 个空位或其空位又重新被其它金属占据时,由微扰原子引起的 W 原子电子密度的各向异性,使离微扰位置远的 W 原子的化学位移增大,而离微扰位置近的化学位移降低<sup>[15]</sup>.因此,在三取代阴离子的  $^{183}\text{W}$  NMR 谱中,带 W 原子的化学位移移向低场,而帽 W 原子移向高场,其化学位移差为正值,峰强度比是 2:1.当由  $\alpha$  异构体转变成  $\beta$  异构体时,未旋转的帽 W 及带 W 原子的化学位移基本不变,而旋转的带 W 移向高场,而帽 W 移向低场<sup>[15]</sup>,净的结果是其化学位移差较  $\alpha$  型异构体小.

在表 1 中,  $\alpha - \text{GeW}_9\text{Ga}_3$  是个例外,其  $\delta_{\text{belt}} < \delta_{\text{cap}}$ ,这与其阴离子在溶液中以不同形式存在有关.FAB 质谱法测定表明,  $\alpha - \text{GeW}_9\text{Ga}_3$  在溶液中不是以单聚离子形式存在.其阴离子的结构有待进一步研究.

## 2.2 夹心型杂多阴离子

$[(\text{CeO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ <sup>[16]</sup>及  $[(\text{BuSnOH})_3(\alpha - \text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ <sup>[13]</sup> 杂多阴离子的晶体结构测定结果表明,在这种结构类型阴离子中,  $\text{PW}_9$  或  $\text{SiW}_9$  对称地在 Ce 与 O 原子交替组成的六角平面上,或 3 个丁基锡单元上下,形成夹心型杂多阴离子.在这种结构中,阴离子的对称性为  $D_{3h}$ ,与  $C_{3v}$  对称性一样,有两种配位环境的 W 原子,对应于带 W 及帽 W 原子,其  $^{183}\text{W}$  NMR 谱仍有二个峰.夹心型杂多阴离子的  $^{183}\text{W}$  NMR 数据列于表 2.

表 2 夹心型杂多阴离子的  $^{183}\text{W}$  NMR 谱数据\*

杂多阴离子	$\delta_{\text{cap}}$	$\delta_{\text{belt}}$	$\Delta(\delta_{\text{belt}} - \delta_{\text{cap}})$	文献
$\alpha - [(\text{PhSnOH})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$	-138.6(1)	-190.0(2)	-51.4	[17]
$\beta - [(\text{PhSnOH})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$	-123.4(1)	-202.2(2)	-78.8	[18]
$\beta - [(\text{BuSnOH})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$	-125.1(1)	-200.6(2)	-75.5	[18]
$\alpha - [(\text{PhSnOH})_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$	-150(1)	-189(2)	-39	[11]
$\beta - [(\text{PhSnOH})_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$	-126(1)	-208(2)	-82	[13]
$\alpha - [(\text{BuSnOH})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$	-151(1)	-190(2)	-39	[13]
$\beta - [(\text{BuSnOH})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$	-128(1)	-211(2)	-83	[13]
$\alpha - [(\text{CeO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$	-151.9(1)	-161.1(2)	-9.2	[16]
$\beta - [(\text{ZrO})_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$	-125.1(1)	-200.6(2)	-75.5	[19]
$\alpha - [(\text{CeO})_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$	-179.1(1)	-186.4(2)	-7.3	本工作
$\beta - [(\text{CeO})_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$	-170.4(1)	-179.7(2)	-9.3	本工作
$\alpha - [(\text{CeO})_3(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$	-166.8(1)	-173.4(2)	-6.6	本工作
$\beta - [\text{Sn}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$	-130.6(1)	-203.6(2)	-73.0	本工作

\* 括号内数据表示相对强度

由表 2 可见:(i)  $(3:2)$  夹心型杂多阴离子  $^{183}\text{W}$  NMR 谱的特征模式是:(i)  $\alpha$  和  $\beta$  两种异构体都有二个谱峰,峰强度比为 1:2;(ii)  $\delta_{\text{belt}} < \delta_{\text{cap}}$ ,  $\delta_{\text{belt}} - \delta_{\text{cap}}$  为负值;(iii)  $\Delta = |\delta_{\text{belt}} - \delta_{\text{cap}}|$ ,  $\beta$  - 异构体的  $\Delta$  数值较大.

夹心型杂多阴离子的  $^{183}\text{W}$  NMR 谱与三取代型阴离子的主要差别在于带 W 原子的化学位移移向高场,使其  $\delta_{\text{belt}} < \delta_{\text{cap}}$ ,其差值为负值,峰强度比为 1:2.带 W 的化学位移向高场移动可用连结 W 的其它原子的诱导效应来解释<sup>[15]</sup>.当生成夹心型杂多阴离子时,  $\text{SiW}_9$  中帽 W 原子的化学位移基本不变,而带 W 原子由于通过氧原子而与其它原子相连,改变了 W 原子中电子的屏蔽效应,使其移向高场.正因为带 W 处于高场,帽 W 在低场,当由  $\alpha$  型异构体转变成  $\beta$  型时,如上所述,使旋转的带 W 移向高场,帽 W 移向低场,而使其差值增大.

## 2.3 Keggin 二聚型杂多阴离子

某些二聚型杂多阴离子的  $^{183}\text{W}$  NMR 数据列于表 3.

表3 Keggin 二聚型杂多阴离子的 $^{183}\text{W}$  NMR 数据\*

杂多阴离子	$\delta_{\text{belt}}$	$\delta_{\text{cap}}$	$\Delta(\delta_{\text{belt}} - \delta_{\text{cap}})$	文献
$\alpha - [(\text{TiOTi})_3(\text{SiW}_9\text{O}_{37})_2]^{14-}$	-128.8(2)	-143.4(1)	14.6	本工作
$\beta - [(\text{TiOTi})_3(\text{SiW}_9\text{O}_{37})_2]^{14-}$	-145.1(2)	-131.2(1)	-13.9	本工作
$\alpha - [(\text{TiOTi})_3(\text{GeW}_9\text{O}_{37})_2]^{14-}$	-102.5(2)	-128.6(1)	26.1	本工作
$\beta - [(\text{TiOTi})_3(\text{GeW}_9\text{O}_{37})_2]^{14-}$	-120.0(2)	-116.0(1)	-4.0	本工作
$\alpha - [\text{Si}_2\text{W}_{18}\text{Ti}_6(\text{O}_2)_2\text{O}_{74}]^{14-}$	-126.6(2)	-144.5(1)	17.9	本工作
$\beta - [\text{Si}_2\text{W}_{18}\text{Ti}_6(\text{O}_3)_3\text{O}_{74}]^{14-}$	-145.2(2)	-129.3(1)	-15.9	本工作
$\alpha - [\text{Ge}_2\text{W}_{18}\text{Ti}_6(\text{O}_2)_3\text{O}_{74}]^{14-}$	-104.1(2)	-128.1(1)	24.0	本工作
$\beta - [\text{Ge}_2\text{W}_{18}\text{Ti}_6(\text{O}_3)_3\text{O}_{74}]^{14-}$	-122.2(2)	-117.2(1)	-5.0	本工作
$\beta - [(\text{TiOTi})_3(\text{SiW}_9\text{O}_{37})_2]^{14-}$	-145.8(2)	-131.3(1)	-13.5	[20]
$\alpha - [(\text{TiOTi})_3(\text{GeW}_9\text{O}_{37})_2]^{14-}$	-107.4(2)	-127.8(1)	20.4	[21]
$\beta - [(\text{NbONb})_3(\text{SiW}_9\text{O}_{37})_2]^{12-}$	-189(2)	-114(1)	-75	[22]

\* 括号内数据表示相对强度

由表3可见, Keggin 二聚型杂多阴离子 $^{183}\text{W}$  NMR 谱的特征模式是: (i)  $\alpha, \beta$  两种异构体都具有两个峰, 峰强度比为 2:1 或 1:2; (ii) 对  $\alpha$  型异构体,  $\delta_{\text{belt}} > \delta_{\text{cap}}$ , 对  $\beta$  型异构体,  $\delta_{\text{belt}} < \delta_{\text{cap}}$ ; (iii)  $\Delta(\delta_{\text{belt}} - \delta_{\text{cap}})$  值对  $\alpha$  型是正值, 而  $\beta$  型为负值。

$\beta - \text{Si}_2\text{W}_{18}\text{Ti}_6\text{O}_{77}^{14-}$ ,  $\alpha - \text{Si}_2\text{W}_{18}\text{Ti}_6\text{O}_{77}^{14-}$  及  $\beta - \text{Ge}_2\text{W}_{18}\text{Ti}_6\text{O}_{77}^{14-}$  阴离子盐的晶体结构研究<sup>[19,20,23]</sup>表明, 某些Keggin型三取代杂多阴离子是以二聚体形式存在, 其一般式可写成 $[(\text{M}-\text{O}-\text{M})_3 \cdot (\text{XW}_9\text{O}_{37})_2]^{n-}$ , 其结构特点是两个“ $\text{SiW}_9\text{Ti}_3\text{O}_{40}$ ”Keggin 阴离子部分通过 3 个  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  键连结在一起。 $\alpha$  型异构体的 $^{183}\text{W}$  NMR 谱仍保持三取代  $\text{SiW}_9\text{Ti}_3$  的特征, 带 W 的化学位移低于帽 W, 其差值为正值, 峰强度比为 2:1。当变成  $\beta$  型时, 由于带 W 的化学位移移向高场,  $\delta_{\text{belt}} < \delta_{\text{cap}}$ , 其差为负值, 峰强度比为 1:2。

**致谢** 合成化合物 $^{183}\text{W}$  NMR 谱部分是在中国科学院长春应用化学研究所测定的, 部分是在美国乔治城大学化学系测定的, 在此一并表示谢意。

## References

- 1 M. T. Pope, A. Muller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 34.
- 2 Jingfu Liu, F. Ortega, M. T. Pope, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 1901.
- 3 Meng Lu, Liu Jing-fu, Wu Yi-jie, *Chin. J. Chem.*, **1995**, 13, 334 (in Chinese).
- 4 Liu Jing-fu, Meng Lu, Li Zheng-zhi, *Chin. Sci. Bull.*, **1993**, 38, 1000 (in Chinese).
- 5 Meng Lu, Liu Jingfu, *Acta Chimica Sinica*, **1995**, 53, 46 (in Chinese).
- 6 J. Liu, Y. Chen, H. So, *Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem.*, **1998**, 28, 863.
- 7 Meng Lu, Liu Jingfu, Wang Guang, *Chin. J. Catal.*, **1996**, 17, 462.
- 8 Meng Lu, Liu Jingfu, *Acta Chimica Sinica*, **1997**, 55, 1077 (in Chinese).
- 9 Liu Jing-fu, Zhao Ben-liang, Rong Chao-ying, M. T. Pope, *Acta Chimica Sinica*, **1993**, 51, 368 (in Chinese).
- 10 Liu Jingfu, Chen Yaguang, H. So, Zhan Ruiyun, *Acta Chimica Sinica*, **1998**, 56, 41 (in Chinese).
- 11 Yang Qi-hua, Dai Hui-cong, Liu Jing-fu, *Chem. Res. Chin. Univ.*, **1998**, 14, 6.
- 12 Chen Ya-guang, Qu Lun-yu, Peng Jun, *Chem. Res. Chin. Univ.*, **1993**, 9, 357.
- 13 F. Xin, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1207.
- 14 R. G. Finke, R. J. Saxton, P. J. Domaille, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 2947.
- 15 R. Acerete, C. F. Hammer, L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5384.
- 16 W. H. Knoth, P. J. Domaille, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1577.

- 17 P. J. Domaille, W. H. Knoth, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 818.
- 18 Feibo Xin, M. T. Pope, *Organometallics*, **1994**, 13, 4881.
- 19 R. G. Finke, B. Rapko, T. J. R. Weakley, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 1573.
- 20 Y. Lin, T. J. R. Weakley, B. Rapko, R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5095.
- 21 T. Yamase, T. Ozeki, H. Sakamoto S. Nishiya, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, 66, 103.
- 22 R. G. Finke, M. Droegge, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 7677.
- 23 Meng Lu, *Ph. D. Thesis*, Jilin University, Changchun, **1995**.

## Structural Type and Characteristic Patterns of $^{183}\text{W}$ NMR Spectra for the Substituted Derivatives of Lacunary $\text{XW}_9\text{O}_{34}^{10-}$ (X = Si, Ge) Anions

LIU Jing – Fu\*      WANG Xiao – Hong      MA Jian – Fang      MENG Lu  
(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun, 130024)

**Abstract** The reaction of  $\text{SiW}_9\text{O}_{34}^{10-}$  and  $\text{GeW}_9\text{O}_{34}^{10-}$  with metal cations leads to trisubstituted Keggin, sandwich, and dimer types of complexes, respectively. The characteristic patterns of  $^{183}\text{W}$  NMR chemical shifts for the substituted derivatives of lacunary  $\text{XW}_9\text{O}_{34}^{10-}$  (X = Si, Ge) are summarized.

**Keywords** trivacant heteropolyanion, trisubstituted heteropolyanion,  $^{183}\text{W}$  NMR spectrum

(Ed. PEN Bing – Feng)