

穴状杂多阴离子 $[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{18-}$ 的稀土和过渡金属衍生物的合成与性质*

刘景福 刘术侠 赵本良

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

关键词 穴状杂多阴离子、稀土钨铋杂多酸盐、稀土杂多酸盐

杂多化合物的抗 Hiv-1 (Human immunodeficiency virus type 1) 或抗艾滋病 (Acquired immunodeficiency syndrome-AIDS) 性能已引起人们的关注, Hill 等总结了不同结构类型的 21 种杂多化合物的抗 Hiv-1 活性, 毒性及与结构的关系^[1]. 其中最突出的是 $(\text{NH}_4)_{17}\text{Na}[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]$ (简记为 $\text{NaSb}_9\text{W}_{21}$), 它是一种穴状杂多阴离子^[2], 具有抗血癌等多种病毒活性^[3], 近年已作为抗艾滋病药物在法国和美国应用于临床^[3]. 我们发现, 某些穴状杂多阴离子的稀土衍生物具有抗 Rauscher MuLv 病毒活性, 预计 $\text{NaSb}_9\text{W}_{21}$ 的稀土衍生物及过渡金属衍生物可能具有特殊的抗病毒性能. 本文报道了穴状杂多阴离子 $\text{NaSb}_9\text{W}_{21}$ 的稀土衍生物 $[\text{LnSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{16-}$ 及过渡金属衍生物 $[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}\text{M}_3]^{18-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ 和 Yb ; $\text{M} = \text{Mn}^{II}, \text{Ni}^{II}, \text{Cu}^{II}, \text{Co}^{II}, \text{Fe}^{III}$) 的合成与性质, 为研究铋的杂多化合物的抗病毒性能提供一些新的抗病毒化合物选择. 有关其抗病毒性将另文报道.

1 实验部分

1.1 化合物的制备

$(\text{NH}_4)_{18}[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 按文献 [4] 方法合成, 产品经 ^{183}W NMR 谱复核.

$(\text{NH}_4)_{16}[\text{LnSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. 将 $(\text{NH}_4)_{18}[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (6.7 g, 1mmol) (记为 $\text{NaSb}_9\text{W}_{21}$) 溶于 100ml 水后, 在剧烈搅拌下缓慢地逐滴加入稀土硝酸盐溶液, 直到所生成的少许沉淀不再溶解为止. 滤除不溶物后, 加入固体 NH_4Cl (2.5g), 得无定形沉淀. 将制得的固体在热水中重结晶. 产率约 50%.

$(\text{NH}_4)_{12}[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}\text{Co}_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. 向 $\text{NaSb}_9\text{W}_{21}$ 溶液 (6.7g, 1mmol, 100ml 水) 中在剧烈搅拌下加入乙酸钴 (0.46g, 3.1mmol) 溶液. 滤除少许不溶物后, 加入固体 NH_4Cl (4.5g). 将沉淀过滤后, 分别用 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl 和乙醇洗数次, 产率 35%. 铜、锰、镍、铁的衍生物按类似方法制备.

1.2 分析方法

钨用 8-羟基喹啉-单宁酸-甲基紫重量法; 铋用溴酸钾法; 钼用蒸馏滴定法; 稀土、镍、钴、铜用络合滴定法; 锰和铁分别用硫酸亚铁铵法和重铬酸钾法; 水的含量用灼烧失重等方法测定, 个别样品的分析是由美国 E + R 微量分析实验室完成的.

1992-10-31 收稿, 1993-03-05 收修改稿.

* 国家自然科学基金和稀土化学与物理开放实验室资助项目.

2 结果和讨论

2.1 阴离子的组成

元素分析结果列于表1,其中X代表 $\text{Sb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}$, Y代表 $\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}$. 从表1可见,元素分析数据分别与新杂多阴离子的化学式 $[\text{LnSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{16-}$ 和 $[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}\text{M}_3]^{12(9)-}$ 相符合.

表 1 元素分析数据

化 合 物	实测值(计算值)(%)					
	NH_4	$\text{Ln}(\text{M})$	Sb	W	H_2O	Na
$(\text{NH}_4)_{16}[\text{LaX}] \cdot 39 \text{H}_2\text{O}$	3.89(3.86)	1.86(1.86)	14.68(14.67)	51.82(51.74)	9.50(9.40)	
$(\text{NH}_4)_{16}[\text{CeX}] \cdot 38 \text{H}_2\text{O}$	3.90(3.89)	1.87(1.88)	14.68(14.67)	51.82(51.90)	9.18(9.18)	
$(\text{NH}_4)_{16}[\text{PrX}] \cdot 39 \text{H}_2\text{O}$	3.91(3.86)	1.87(1.89)	14.65(14.70)	51.93(51.91)	9.42(9.40)	
$(\text{NH}_4)_{16}[\text{NdX}] \cdot 39 \text{H}_2\text{O}$	3.87(3.85)	1.90(1.93)	14.67(14.60)	51.66(51.70)	9.39(9.40)	
$(\text{NH}_4)_{16}[\text{SmX}] \cdot 37 \text{H}_2\text{O}$	3.87(3.87)	2.04(2.02)	14.71(14.72)	51.92(51.90)	8.91(8.75)	
$(\text{NH}_4)_{16}[\text{EuX}] \cdot 37 \text{H}_2\text{O}$	3.86(3.84)	2.04(2.03)	14.70(14.61)	51.50(51.89)	9.02(8.95)	
$(\text{NH}_4)_{16}[\text{GdX}] \cdot 37 \text{H}_2\text{O}$	3.93(3.87)	2.13(2.11)	14.71(14.71)	51.87(51.90)	8.97(8.94)	
$(\text{NH}_4)_{16}[\text{DyX}] \cdot 37 \text{H}_2\text{O}$	3.87(3.85)	2.15(2.17)	14.63(14.65)	51.69(51.70)	9.18(9.15)	
$(\text{NH}_4)_{16}[\text{YbX}] \cdot 40 \text{H}_2\text{O}$	3.79(3.74)	2.23(2.22)	14.35(14.25)	51.34(51.27)	9.32(9.37)	
$(\text{NH}_4)_{17}[\text{YMn}_3] \cdot 39 \text{H}_2\text{O}$	2.92(2.90)	2.24(2.22)	14.70(14.72)	51.90(51.93)	9.45(9.43)	0.29(0.31)
$(\text{NH}_4)_{17}[\text{YNi}_3] \cdot 39 \text{H}_2\text{O}$	2.95(2.91)	2.42(2.38)	14.72(14.73)	51.95(51.97)	9.23(9.20)	0.31(0.31)
$(\text{NH}_4)_{17}[\text{YCu}_3] \cdot 37 \text{H}_2\text{O}$	2.97(2.91)	2.61(2.58)	14.72(14.74)	51.95(52.00)	8.95(8.96)	0.31(0.31)
$(\text{NH}_4)_{17}[\text{YCo}_3] \cdot 38 \text{H}_2\text{O}$	2.86(2.91)	2.38(2.38)	14.69(14.73)	52.02(51.97)	9.26(9.20)	0.31(0.31)
$(\text{NH}_4)_{17}[\text{YFe}_3] \cdot 38 \text{H}_2\text{O}$	2.24(2.20)	2.25(2.28)	14.79(14.86)	52.45(52.40)	9.22(9.28)	0.31(0.31)

电导滴定(图1)和磁化率数据进一步证实了 $\text{Ln}:\text{Sb}_9\text{W}_{21} = 1:1$; $\text{NaSb}_9\text{W}_{21}:\text{M} = 1:3$ 的化学计量关系.

表 2 磁化率数据

化 合 物	$10^6 \chi_g$	$10^3 \chi_M$	$\mu_{\text{eff}}/\text{M}$
$(\text{NH}_4)_{16}[\text{LaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}] \cdot 39 \text{H}_2\text{O}$	-0.076	0	0
$(\text{NH}_4)_{16}[\text{CeSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}] \cdot 38 \text{H}_2\text{O}$	0.25	1.8	2.37(2.54) ^{a)}
$(\text{NH}_4)_{16}[\text{PrSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}] \cdot 39 \text{H}_2\text{O}$	0.64	4.77	3.54(3.62)
$(\text{NH}_4)_{16}[\text{NdSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}] \cdot 39 \text{H}_2\text{O}$	0.58	4.32	3.57(3.68)
$(\text{NH}_4)_{16}[\text{EuSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}] \cdot 40 \text{H}_2\text{O}$	0.61	4.56	3.46(3.40-3.51)
$(\text{NH}_4)_{17}[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}\text{Cu}_3] \cdot 37 \text{H}_2\text{O}$	0.62	1.26	1.73
$(\text{NH}_4)_{17}[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}\text{Mn}_3] \cdot 39 \text{H}_2\text{O}$	7.19	14.53	5.84

a) Van Vleck 值据 Spedding, B. H., Deane, A. H., *The Rare Earths*, Wiley, New York, 1961.

2.2 阴离子的结构

$(\text{NH}_4)_{17}\text{Na}[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构测定^[2]表明,阴离子是由三个 $\text{SbW}_7\text{O}_{24}$ 基元围绕一个中心 $\text{NaSb}_9\text{O}_{14}$ 组成的,可用 $[\text{Na}(\text{Sb}_3\text{O}_7)_2 \cdot (\text{SbW}_7\text{O}_{24})_3]^{18-}$ 表示其结构(多面体表示见图2). 阴离子具有两种类型的配位位置:(1)中心窝穴位置(S_1),它是由三个 Sb-O-W-O-Sb 链围成的双环洞穴(图3),优先为碱金属离子占据. 在钠衍生物中,6个 Na-O 距是 $1.44 \text{\AA}$. 2个是 $2.91 \text{\AA}$; (2) S_2 位置,它可看作是由三个 $\text{SbW}_7\text{O}_{24}$ 缺位而产生的. 每个 SbW_7 族相对于 $\beta\text{-XW}$, 结构来说缺少二个八面体. Herve 提出,每个 SbW_7 可通过与二个

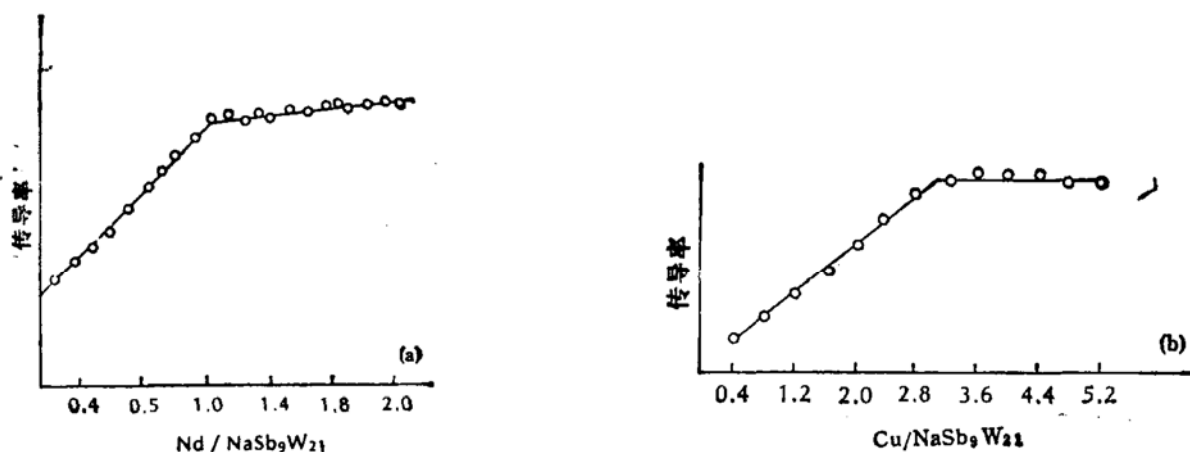


图 1

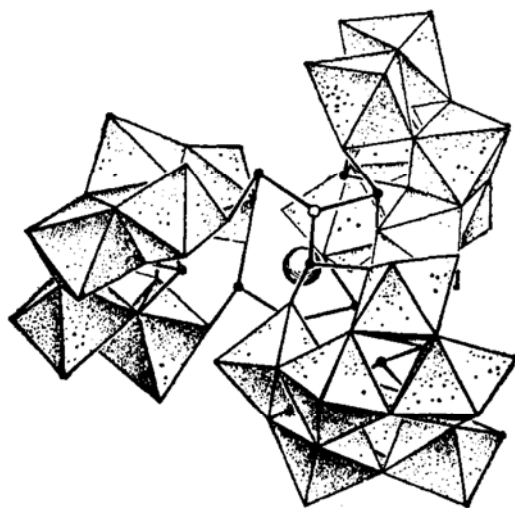
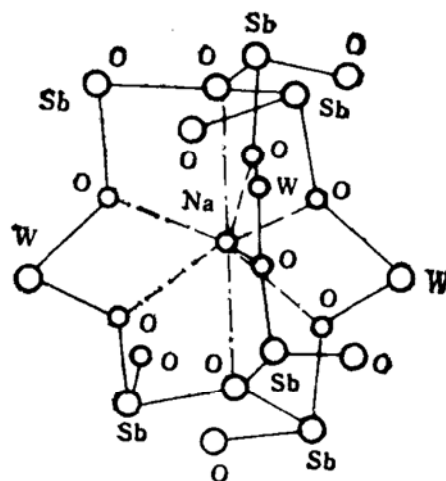
(a) $[\text{NdSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{16-}$, (b) $[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}\text{Cu}_3]^{12-}$ 生成过程的电导研究图 2 $[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{18-}$ 的结构
八面体表示 WO_6 , 暗球是 Sb 原子, 小白球
是 O 原子, 大球是 Na^+ 离子

图 3 中心穴位中 Na 与 8 个 O 原子的配位状况

八面体配位的金属阳离子结合保持完整的 SbW_9 结构, 因此有 6 个 S_2 位置。

$[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{18-}$ 阴离子具有 C_{3h} 对称性, 在结构上有四种不同配位环境的 W 原子, 不同配位环境的 W 原子数之比为 3:6:6:6, 因而其 ^{183}W NMR 谱有 4 个峰, 强度比为 1:2:2:2. $(\text{NH}_4)_{16}[\text{LaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]$ 的 ^{183}W NMR 谱也是由 4 个峰组成的, 其强度比为 1:2:2:2 (见图 4), 与 $\text{NaSb}_9\text{W}_{21}$ 相似 (见表 3). 由此可得出结论, $[\text{LaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{16-}$ 与 $[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{18-}$ 阴离子的结构是相似的, 只是 La^{3+} 离子取代了其中 Na^+ 离子的位置。

表 3 钨-183 NMR 数据

阴离子	化学位移 (ppm)				文献
$[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{18-}$	-16.8,	-68.5,	-129.4,	-244.6	[4]
$[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{18-}$	-19.2,	-72.8,	-135.2,	-232.1	本文
$[\text{LaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{16-}$	-19.8,	-73.4,	-135.8,	-233.5	本文

$(\text{NH}_4)_{16}[\text{CeSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]$ 和 $(\text{NH}_4)_{18}[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]$ 的红外光谱示于图 5, 它表明阴离子中的 Na^+ 被 Ln^{3+} 取代后, 其骨架结构没有改变. 但 $[\text{LnSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{16-}$ 与 $[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}\text{M}_3]^{12-}$ 的红外光谱对比则表明, 它们具有不同的结构, 如 $\text{LnSb}_9\text{W}_{21}$ 的 $\nu_{\text{W-O}_d}$ 为 $925 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{W-O}_b}$ 为 826 ± 2 , $\nu_{\text{Sb-O}}$ 为 778 ± 1 , $\nu_{\text{W-O}_c}$ 为 738 ± 1 , $\delta_{\text{O-Sb-O}}$ 为 554 ± 4 , 而 $\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{M}_3$ 的相应值分别为 930 ± 3 , 832 ± 2 , 782 ± 1 , 739 ± 1 和 559 ± 1 ,

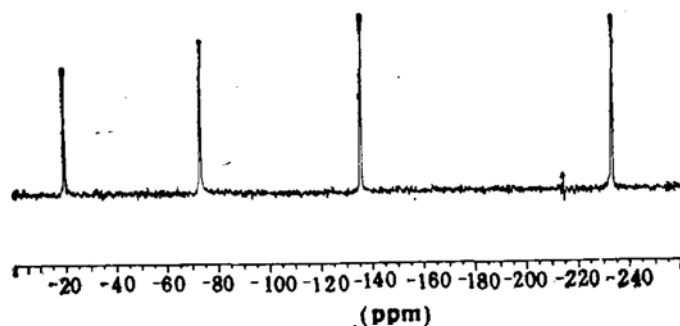


图 4 $[\text{LaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{16-}$ 锂盐溶液的 ^{139}W NMR谱 (pH6.0)

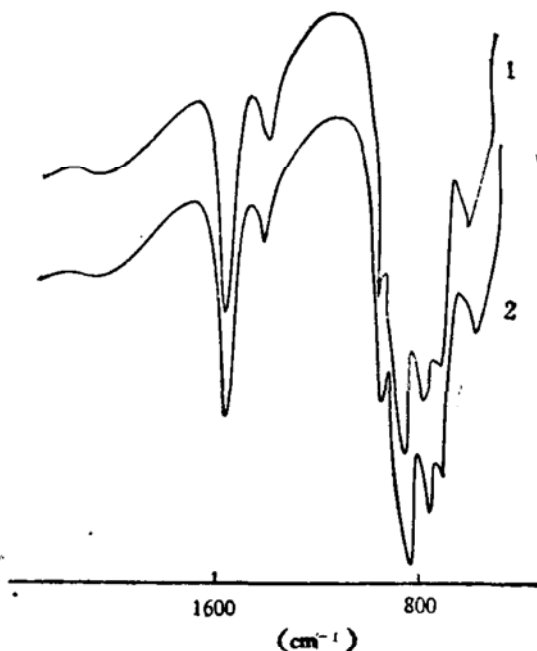


图 5 $(\text{NH}_4)_{18}[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]$ (1) 和 $(\text{NH}_4)_{16}[\text{CeSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]$ (2) 的红外光谱

这表明 Ln 与 M 在阴离子中占据不同的位置, 即 Ln 占据 S_1 位置, M 占据 S_2 位置.

有关 $[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}\text{M}_3]^{12-}$ 的结构还有待进一步确定.

2.3 氧化还原性质

用极谱法和循环伏安法研究了合成化合物的氧化还原性质, 表 4 和表 5 分别给出 $\text{LnSb}_9\text{W}_{21}$ 和 $\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{M}_3$ 的循环伏安数据. 由循环伏安数据可知: (1) $\text{LnSb}_9\text{W}_{21}$ 与 $\text{NaSb}_9\text{W}_{21}$ 都有二个还原峰, 其图形和峰电位数据相近, 表明阴离子的还原过程只是 W 的还原, 稀土离子未被还原; (2) 控制电位电解实验确定, 第一步是 6 电子 W 还原, 第二步是 4 电子 W 还原. 将 $\text{NaSb}_9\text{W}_{21}$ (0.5058 g, 71.4 μmol) 溶于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Tris + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 缓冲溶液, pH 8.0, 以 Hg 为阴极, Pt 网为阳极, 甘汞电极为参比电极, 在 N_2 气氛下分别在

表 4 $\text{LnSb}_9\text{W}_{21}$ 的循环伏安数据^{a)}

	La	Ce	Pr	Nd	Sm
$E_{pc}/V(\Delta E/\text{mV})$	-1.04(86)	-1.03(80)	-1.04(86)	-1.00(84)	-1.02(85)
	-1.26(86)	-1.26(84)	-1.25(87)	-1.25(86)	-1.25(87)
	Eu	Gd	Dy	Yb	$\text{NaSb}_9\text{W}_{21}$
$E_{pc}/V(\Delta E/\text{mV})$	-0.92(79)	-1.03(86)	-0.98(80)	-0.99(87)	-0.98(80)
	-1.26(89)	-1.26(88)	-1.25(86)	-1.24(80)	-1.24(81)

a) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ tris + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl, pH 7.5, 扫速 100 mV/s .

表 5 $\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{M}_3$ 的循环伏安数据

化 合 物	$E_{pc}/V(\Delta E/mV)$		
$[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{18-}$		-0.98(80)	-1.24(81)
$[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}\text{Ni}_3]^{12-}$	-0.72(80)	-1.03(85)	-1.25(85)
$[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}\text{Cu}_3]^{12-}$	-0.72(82)	-1.07(78)	-1.25(85)
$[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}\text{Co}_3]^{12-}$	-0.78(86)	-1.06(86)	-1.26(80)
$[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}\text{Mn}_3]^{12-}$	-0.78(86)	-1.07(82)	-1.27(83)

-1.20V 和 -1.40V 进行控制电位还原。还原终了时的电子数分别为 $416\mu\text{eq}$ 和 $264\mu\text{eq}$, 表明阴离子的还原过程是二步 6 电子和 4 电子 W 还原过程; (3) $\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{M}_3$ 为三步 W 还原过程。由 $\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{Co}_3$ 溶液 (0.1744g , $23.4\mu\text{mol}$) 分别在 -0.95 和 -1.20V 控制电位还原可知, 头两个还原步骤分别是单电子 ($22\mu\text{eq}$) 和 5 电子 ($116\mu\text{eq}$) 还原过程。

2.4 稳定性

用电导法研究了合成化合物的稳定 pH 范围, $\text{LnSb}_9\text{W}_{21}$ 的稳定 pH 范围是 4.5—8.8, $\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{M}_3$ 是 4.7—8.8, 超过此范围则分解。

参 考 文 献

- [1] Hill, C. L., Weeks, M. S., Schinazi, R. F., *J. Med. Chem.*, 1990, **33**: 2767.
- [2] Fisher, L., Weiss, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**: 3050.
- [3] Rozenbaum, W., Dormont, D., Spire, B. *et al.*, *Lancet.*, 1985, 450.
- [4] Herve, G., Teze, A., *Inorg. Synth.*, 1990, **27**: 120.