维普资讯 http://www.cqvip.com

研究快报

三缺位杂多阴离子 α-A-$PW_9O_{34}^{9-}$ 的甲基硅衍生物 $(TBA)_3[\alpha\text{-A-}PW_9O_{34}(CH_3SiO)_3(CH_3Si)]$ 的合成和晶体结构

王敬平 李明雪 牛景扬*

(河南大学化学化工学院，开封 475001)

关键词: 甲基硅 三缺位杂多阴离子 合成 晶体结构

分类号: O613.72 O614.61+3 O613.62

杂多化合物 $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ 的有机硅衍生物早在1978年就由 Knoth 报道[1]，后来又有人报道了 α-$PW_{11}O_{39}^{7-}$ 和 α-$PW_9Mo_2O_{39}^{7-}$ 的有机硅衍生物[2,3]。该类衍生物在抗 HIV-1 方面有重要的用途[4,5]，因而，近年来引起了人们极大的重视。1996年 Thouvenot 及其合作者研究了三缺位杂多阴离子与有机硅的反应，并在相转移条件下合成了一些杂多阴离子的有机硅衍生物[6~9]，但到目前为止，有关杂多化合物的有机硅衍生物报道还很少，该类化合物的晶体结构报道更少。本文报道了化合物 $(TBA)_3[\alpha\text{-A-}PW_9O_{34}(CH_3SiO)_3(CH_3Si)]$ (1)(TBA 为四丁基铵盐的缩写)的合成和晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器和分析测试方法

$Na_8H[PW_9O_{34}]\cdot nH_2O$ 按照文献[10]合成，并用红外吸收光谱表征目标化合物；CH_3SiCl_3 为 Acros 公司产品，直接使用；其它所用试剂均为分析纯。

晶体结构采用日本产 R-axis-IV 面探衍射仪测定(Mo $K\alpha$)；其化学组成：W 用辛可宁重量法；Si 用氟硅酸钾容量法；C、H、N 用 Perkin-Elmer 2400C 型自动元素分析仪测定；H_2O 采用 Perkin Elmer-7 型热分析仪(升温速率 10℃·min^{-1})测定。

1.2 $(TBA)_3[\alpha\text{-A-}PW_9O_{34}(CH_3SiO)_3(CH_3Si)]$ 的合成

$Na_8H[PW_9O_{34}]\cdot nH_2O$ (2.87g, 1mmol)和四丁基溴化铵 (TBABr, 1g, 3mmol) 在磁力搅拌下，悬浮于 60mL 乙腈中，CH_3SiCl_3 (0.48mL, 4mmol) 滴加至该悬浮液中，冰浴中搅拌反应24小时，过滤除去白色不溶物，滤液澄清，于室温下静置，几天以后析出白色固体，白色固体于 DMF 中重结晶二次，析出无色棒状晶体，元素分析表明，化合物分子组成为 $(TBA)_3[\alpha\text{-A-}PW_9O_{34}(CH_3SiO)_3(CH_3Si)]$。$C_{52}H_{120}N_3O_{37}Si_4PW_9$，计算值%：C, 19.64; H, 3.78; N, 1.32; Si, 3.52, W, 52.08; 实验值%：C, 19.60; H, 4.15; N, 1.53; Si, 3.62; W, 52.30。

1.3 晶体结构的测定

对 $(TBA)_3[\alpha\text{-}PW_9O_{34}(CH_3SiO)_3(CH_3Si)$ 进行了单晶结构测定。取化合物 0.28×0.24×0.18mm 大小的单晶置于 R-axis-IV 衍射仪上，在 293(2)K 下用 Mo $K\alpha$ 射线 (λ = 0.71073Å) 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式，在 $1.40° < \theta < 27.53°$ 范围内共收集 10198 个独立衍射点，对其进行全矩阵最小二乘法修正后，可靠因子 R = 0.0561, R_w = 0.0866, Goof = 1.022，最高残余电子云密度为 1.328e·$Å^{-3}$，最低残余电子云密度为 −2.011e·$Å^{-3}$。

2 结果与讨论

晶体结构分析表明，晶体属于正交晶系，$Pca2_1$ 空间群，化学式为 $C_{52}H_{120}N_3O_{37}Si_4PW_9$，$M$ = 3177.09，晶胞参数：a = 25.761(5) Å，b = 14.519(3) Å，c = 24.396(5) Å。V = 9124(3) $Å^3$，Z = 4，D_c = 2.225g·

收稿日期：2001-08-31，收修改稿日期：2001-10-29。

河南省杰出青年基金和河南省自然科学基金资助项目(No. 004031800, 004040300)。

* 通讯联系人，E-mail: hdujy@netease.com

第一作者：王敬平，女，37岁，副教授；研究方向：多酸化学及功能材料。

维普资讯 http://www.cqvip.com

cm^{-3}，$\mu(MoK\alpha)=11.438mm^{-1}$，$F(000)=5464$，$R=0.0561$，$R_w=0.0866$。

标题杂多阴离子的晶体结构见图1，从结构图可以看出，该阴离子是由一个 α-A-PW_9 单元，通过六个 W-O-Si 桥键与三个 CH_3SiO 单元相连，三个 CH_3SiO 单元又通过 Si-O-Si 桥键与另外一个处于帽位的 CH_3Si 相连，形成近似饱和的闭合笼形结构，其中 $PW_9O_{34}^{9-}$ 基团具有 α-A 型结构，这可能是由于甲基硅参与反应时，β-PW_9 向 α-PW_9 发生了转化，此情况也出现在合成杂多阴离子 α-A-$[PW_9O_{34}(RPO)_2]^{5-}$ 的反应中[11]。

表1　化合物1和2的平均键长和键角

Table 1　Mean Bond Lengths(nm) and Bond angles(°) in Compound 1 and Compound 2

compound	1	2
W-Ot	1.69	1.67
W-O(W)[a]	1.92	1.90
W-O(W)[b]	1.92	1.90
W-O(Si)	1.92	1.92
W-O(P)	2.38	2.36
Si-O(W)	1.64	1.64
Si-O(Si or H)	1.61	1.68
W-O-Si	134.2	138.2
W-O-W[a]	147.7	152.1
W-O-W[b]	105.2	122.6

a: corner-sharing; b: edge-sharing

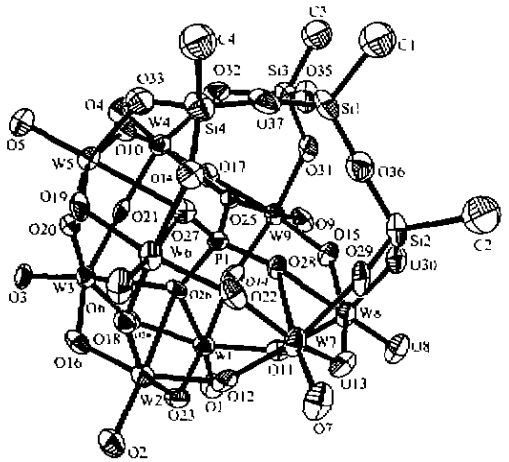

图1　标题杂多阴离子的晶体结构

Fig. 1　Crystal structure of the title heteropolyanion

对于 PO_4 四面体，其键长为1.515(14)～1.553(14)nm，O-P-O 键角为107.2(8)°～111.6(8)°，这是由于杂多阴离子的 PO_4 四面体的四个氧原子所处环境不同造成的，从而使得 PO_4 四面体发生畸变。W-O 键可被分为5组：W-Ot 1.666(17)～1.731(17)nm，W-O(W)（共角）1.845(15)～1.983(15)nm，W-O(W)（共棱）1.879(18)～1.960(16)nm，W-O(Si) 1.861(18)～1.970(16)nm，W-O(P) 2.308(13)～2.409(11)nm。另外，标题杂多阴离子与已知结构的 α-A-$[PW_9O_{34}(^tBuSiOH)_3]^{3-}$[7]（compound 2）杂多阴离子的平均键长比较见表1，从表1可以看出，二者在键长 W-Oterm、W-O(W)（共角）、W-O(W)（共棱）、W-O(Si)、W-O(P)、Si-O(W)、Si-O 基本一致，但是在键角 W-O-Si、W-O-W（共角）和 W-O-W（共棱）稍有不同，据此可以说明两种化合物既有相似之处，又有一些区别，这些区别可能主要是由标题杂多阴离子为闭合笼形结构，而 α-A-$[PW_9O_{34}(^tBuSiOH)_3]^{3-}$ 杂多阴离子为开放笼形结构引起的。

参　考　文　献

[1] Knoth W. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, **101**, 759.

[2] Weeks M. S., Hill C. L., Schinazi R. F. *J. Med. Chem.*, **1992**, **35**, 1216.

[3] WANG Zhi-Yin(汪志银), WANG Jin-Xi(王金晞), XIE Ji-Min(谢吉民) *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chinese Journal of Inorganic Chemistry*), **1992**, **8**, 444

[4] Judd D. A., Schinazi R. F., Hill C. L. *Antiviral Chem. Chemother.*, **1994**, **5**, 410.

[5] Shigeta S., Mori S., Watanabe J., Baba M., Kheukin A. M., Hill C. L., Schinazi R. F. *Antiviral Chem. Chemother.* **1995**, **6**, 114.

[6] Ammari N., Herve G., Thouvenot R. *New J. Chem.*, **1991**, **15**, 607.

[7] Mazeaud A., Ammari N., Thouvenot R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, **35**, 1961.

[8] Ammari N. *Doctoral Dissertation*, *Universite Pierre et Marie Curie*, Paris, **1993**.

[9] Mazeaud A. *Doctoral Dissertation*, *Universite Pierre et Marie Curie*, Paris, **1997**.

[10] Massart R., Contant R., Fruchart J. M., Ciabrini J. P., Fournier M. *Inorg Chem.*, **1977**, **16**, 2916.

[11] Mayer C. R., Thouvenot R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 7.

维普资讯 http://www.cqvip.com

Synthesis and Crystal Structure of the Methylsilyl Derivative of α-A-$PW_9O_{34}^{9-}$: $(TBA)_3[\alpha\text{-A-}PW_9O_{34}(CH_3SiO)_3(CH_3Si)]$

WANG Jing-Ping LI Ming-Xue NIU Jing-Yang*

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng* 475001)

Reaction of the trivacant heteropolyanions α-A-$PW_9O_{34}^{9-}$ with CH_3SiCl_3 leads to the formation of the organosilyl derivative $(TBA)_3[\alpha\text{-A-}PW_9O_{34}(CH_3SiO)_3(CH_3Si)]$. The crystal X-ray diffraction analysis shows that the crystal belongs to orthorhombic with space group $Pca2_1$, $M = 3177.09$ and the unit cell parameters: $a = 25.761(5)$ Å, $b = 14.519(3)$ Å, $c = 24.396(5)$ Å, $V = 9124(3)$ Å^3, $Z = 4$, $D_c = 2.225 g \cdot cm^{-3}$, $\mu(Mo K\alpha) = 11.438 mm^{-1}$, $F(000) = 5464$, $R = 0.0561$, $R_w = 0.0866$. The anion consists of one α-A-$PW_9O_{34}^{9-}$ anion linked by three CH_3SiO^+ groups, which attached to the fourth CH_3Si through three Si-O-Si bridges.

Keywords: **methylsilicon** **trivacant heteropolyanion** **synthesis** **crystal structure**