4:30 系列夹心型钨砷杂多化合物的合成及溶致液晶性质

黄如丹 毕丽华 王恩波* 费宝丽 李阳光

(东北师范大学化学系, 长春 130024. * 联系人)

摘要 合成了 4:30 系列钨砷杂多化合物 $\text{Na}_{16}[\text{As}_4\text{W}_{30}\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{112}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cd}$), 通过元素分析、红外光谱和 ^{183}W NMR 进行了表征; 测定了 $\text{Na}_{16}[\text{As}_4\text{W}_{30}\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{112}] \cdot 63\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构为三斜晶系, $\bar{P}1$ 对称性, $a = 1.272\ 1(3)\ \text{nm}$, $b = 2.451\ 6(5)\ \text{nm}$, $c = 2.645\ 0(5)\ \text{nm}$, $\alpha = 89.90(3)^\circ$, $\beta = 77.32(3)^\circ$, $\gamma = 89.96(3)^\circ$, $Z = 2$. 以四庚基溴化铵为相转移试剂将 $[\text{As}_4\text{W}_{30}\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{112}]^{16-}$ 从水相转移到有机相(苯)中, 杂多阴离子脱去配位水形成配位不饱和离子, 当加入乳酸时, 可恢复饱和配位; 通过乳酸与胆甾醇之间的酯化反应, 使胆甾醇间接地连接在杂多阴离子上, 从而得到一种新的溶致液晶, 通过偏光显微镜、DSC 及变温广角 X 射线衍射等手段进行了表征.

关键词 钨砷杂多化合物 合成 溶致液晶

第一杂原子为磷的 4:30 系列夹心型杂多化合物最先由 Finke 和 Weakley 等人^[1, 2]报道, 随后又由 Gomez-Garcia 和 Hill 等人^[3, 4]进行了表征, 但第一杂原子为砷的 4:30 系列夹心型杂多化合物尚未见文献报道. 我们合成了此系列的 6 种杂多化合物 $\text{Na}_{16}[\text{As}_4\text{W}_{30}\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{112}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cd}$), 通过多种手段进行了表征, 并测定了 $\text{Na}_{16}[\text{As}_4\text{W}_{30}\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{112}] \cdot 63\text{H}_2\text{O}$ 的单晶结构.

液晶是介于液态和晶态之间的一个独立的物质状态, 溶致液晶是因溶质在一定浓度范围内分散在溶剂中而呈液晶相. 近年来, 液晶广泛应用于材料科学、生命科学、信息科学和环境科学等领域, 液晶研究已成为国际上的一个前沿和热门课题. 但已知的绝大多数液晶物质是由有机物组成的^[5], 无机物液晶的研究处于起步阶段^[6]. 我们发现了杂多化合物的溶致液晶性质^[7, 8]. 本文以新合成的 4:30 系列夹心型钨砷杂多阴离子与乳酸结合再通过酯化反应, 把介晶基团连接到杂多阴离子上, 从而得到一种新的溶致液晶.

1 实验

(1) 仪器与试剂. 美国 Leeman 公司 PLA-SMA-SPEC(1) 电感耦合等离子体发射光谱仪; Perkin Elmer 公司 DSC-7 热分析系统; Bruker WP300 NMR 光谱仪; 西门子 P4 四圆衍射仪($\text{MoK}\alpha$ 靶); 德国产 OPTON 通用偏光显微镜(配热台及显微摄影装置); 荷兰飞利浦公司 PW1700X 射线衍射仪. 苯(G. R.) 实验前用金属钠或分子筛干燥处理; 四庚基溴化铵(G. R.); 其他试剂均为分析纯.

(2) 合成. 按文献[9]方法合成 $\alpha\text{-Na}_{12}\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$, 并经 IR, UV, ^{183}W NMR 验证, 与文献值一致. $\text{Na}_{16}[\text{As}_4\text{W}_{30}\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{112}] \cdot 63\text{H}_2\text{O}$ 的合成: 将 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.5 mmol) 溶于 50 mL 1.0 mol/L NaCl 溶液中, 然后加入固体 $\text{Na}_{12}\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}$ (1.2 mmol), 加热搅拌溶解, 浅蓝色溶液变为绿色, 趁热用玻璃砂漏斗过滤, 澄清的滤液在 5℃冷却过夜, 产物在 80℃下真空干燥, 产率

84%. 元素分析结果: Na, 4.41(4.46); As, 3.58(3.63); W, 66.58(66.69); Cu, 3.10(3.08). 括号内为计算值. Zn, Co, Ni, Mn, Cd 等化合物的制备方法同上.

将 $\text{Na}_{16}[\text{As}_4\text{W}_{30}\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{112}] \cdot 63\text{H}_2\text{O}$ 配制成 0.01 mol/L 的水溶液, 溶液呈绿色, 同时配制 0.1 mol/L 四庚基溴化铵[(THA)Br] 的苯溶液, 取等体积两溶液混合, 振荡至两相完全分开, 苯相由无色转变成绿色, 取上层苯溶液, 室温下通 N_2 若干小时, 使杂多阴离子脱去表面配位水^[6], 溶液转变成黄绿色, 小心滴加乳酸至溶液颜色恢复成绿色为止(以电子光谱监测变化), 然后再向其中加入适量胆甾醇进行搅拌, 静置过夜后, 取其上层清澈部分, 蒸发溶剂成适当浓度, 即得样品.

2 结果与讨论

(1) 经测定, $\text{Na}_{16}[\text{As}_4\text{W}_{30}\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{112}] \cdot 63\text{H}_2\text{O}$ 属三斜晶系, $\bar{P}1$ 对称性, $a = 1.272\ 1(3)$ nm, $b = 2.451\ 6(5)$ nm, $c = 2.645\ 0(5)$ nm, $\alpha = 89.90(3)^\circ$, $\beta = 77.32(3)^\circ$, $\gamma = 89.96(3)^\circ$, $Z = 2$.

(2) ^{183}W NMR 光谱中有 8 个峰(化学位移分别为 -125.6 , -146.1 , -157.5 , -162.4 , -167.1 , -210.8 , -216.1 , -217.0), 表明杂多化合物中 W 有 8 种化学环境.

(3) 杂多阴离子中的配位水在有机溶剂中可失去成为配位不饱和杂多阴离子(电子光谱显示明显的变化, 发生红移), 加入乳酸后, 又迅速恢复饱和和配位. 表 1 给出电子光谱测定数据. 红外光谱测试也证明乳酸确已配位.

乳酸与胆甾醇发生酯化反应, 使胆甾醇间接地连接在杂多化合物上, 红外光谱中出现酯羰基的伸缩振动吸收, 证实了这一点.

表 1 $[\text{As}_4\text{W}_{30}\text{Cu}_4\text{O}_{112}(\text{L})]^{16-}$ 在水溶液中和苯溶液中的可见光谱数据

L	H_2O	—	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	840	871	834

(4) 将样品放入带热台的偏光显微镜观察, 结果表明. 样品在室温及加热至 341 K 之前均呈固体双折射现象, 至 358 K 出现图 1 所示液晶的棒状织构. 368 K 消失转变为各向同性的液体, 降温过程无任何变化, 冷却至室温出现完整的球晶.

对样品进行 DSC 观测, 发现图中有 2 个吸热峰, 根据偏光显微镜的观察结果, 指认第 1 个峰为晶态至液晶态转变而产生, 第 2 个峰由液晶态至液态转变而产生.

对样品进行变温广角 X 射线衍射分析, 进一步证明了此液晶态的存在. 在升温至 358 K 之前, X 射线衍射图均出现尖峰, 是结晶态的标志; 升温至 358 K 时随 2θ 增大, 呈现一弥散峰, 且在小角 $2\theta \approx 5^\circ$ 处有一小尖峰, 这正是近晶相液晶态的结构特征^[10]. 此结果与偏光显微镜的观察结果相吻合.

图 1 样品的偏光显微镜照片

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 29771006)和南京大学配位化学国家重点实验室资助项目.

参 考 文 献

- 1 Finke R G, Droege M W, Domaille P J. Trivalent heteropolytungstate derivatives. Rational syntheses, characterization, two dimensional ^{183}W NMR, and properties of $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{68}^{10-}$ and $\text{P}_4\text{W}_{30}\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{112}^{16-}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$). *Inorg Chem*, 1987, 26: 3886~ 3896
- 2 Weakley T J R, Finke R G. Single-crystal X-ray structures of the polyoxotungstate salts $\text{K}_{8.3}\text{Na}_{1.7}[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_{14}\text{Cu}[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$. *Inorg Chem*, 1990, 29: 1235~ 1241
- 3 Gomez-Garcia C J, Borrás-Almenar J J, Coronado E, et al. Single-crystal X-ray structure and magnetic properties of the polyoxotungstate complexes $\text{Na}_{16}[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, $n = 53$; $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, $n = 52$): An antiferromagnetic Mn^{2+} tetramer and a ferromagnetic Ni^{2+} tetramer. *Inorg Chem*, 1994, 33: 4016~ 4022
- 4 Zhang X, Chen Q, Hill C L, et al. Multiiron polyoxoanions. Synthesis, characterization, X-ray crystal structures, and catalysis of H_2O_2 -based hydrocarbon oxidations by $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$. *Inorg Chem*, 1997, 36: 4208~ 4215
- 5 周其凤, 王新久. 液晶高分子, 北京: 科学出版社, 1994. 2
- 6 王恩波, 胡长文, 许 林. 多酸化学导论. 北京: 化学工业出版社, 1998. 4
- 7 Huang Rudan, Fei Baoli, Wang Enbo, et al. The synthesis of a new type of liquid crystal containing rare earth element polyoxometalate. *Chemical Research in Chinese Universities*, 1998, 3: 335~ 336
- 8 黄如丹, 费宝丽, 王恩波, 等. 由杂多酸衍生物制备溶致液晶. 高等学校化学学报, 1998, 11: 1721~ 1723
- 9 Contant R, Thouvenot R. Heteropolyanions de type Dawson. 2. Syntheses de polyoxotungstoarsenates lacunaires derivant de l'octadecatungstodiarisenate. Etude structurale par RMN du tungstene-183 des octadeca (molybdotungstovanado) diarsenates apparentes. *Can J Chem*, 1991, 69: 1498~ 1506
- 10 吴大诚, 谢新光, 徐建军. 高分子液晶. 成都: 四川教育出版社, 1998. 9

(1999-03-01 收稿, 1999-05-24 收修改稿)

猪瘟病毒石门株全基因组 cDNA 文库构建、 序列测定及分析

黄茜华 张楚瑜* 王家富 付烈振 王 宁
朱 燕 怀济森 张茆玮 于建石 许 晖

(武汉大学病毒研究所, 武汉 430072. * 联系人)

摘要 根据已发表的猪瘟病毒序列, 设计并合成了 18 对覆盖全长基因组的引物. 应用 RT-PCR 技术从猪瘟病毒石门株感染的猪血中扩增出各相应的 cDNA 片段, 分别克隆, 构建了石门株全基因组的 cDNA 文库并完成了序列测定. 石门株基因组全长 12 298 nt, 其中 5' 端和 3' 端非编码区长度分别为 373 和 231 nt, 中间一个大的开放阅读框长 11 697 nt, 翻译成包含 3 898 个氨基酸残基的多聚蛋白. 还对石门株序列与其他猪瘟病毒序列进行了分析比较.

关键词 猪瘟病毒石门株基因组 cDNA 文库 克隆 序列测定 序列分析

猪瘟是造成养猪业巨大经济损失的主要传染病之一, 我国是猪瘟危害最为严重的国家之

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1999-44-17-1821>