

12-钼磷酸—聚乙烯醇的光电子转移反应

程传焯

(福建师范大学化学系, 福州 350007)

苏英草

(福建师范大学高分子研究所, 福州 350007)

12-钼磷酸—聚乙烯醇体系具有不可逆光致变色的特性。根据 X 射线光电子能谱、电子自旋共振谱、紫外及可见光谱的测试结果, 笔者认为: 在 PMo_{12} -PVA 的光电子转移反应中, PMo_{12} 既是氧化剂也是光敏剂。 PMo_{12} 分子中氧可分成 O_p 、 O_b 和 O_t 三种情况。其中 O_t 可成为光化学的活性位置, 它和 PVA 羟基上的氧均较易被紫外光激活。激活的 O_t 边使周围的一个电荷向金属原子(Mo^{VI})转移, 边与 PVA 羟基上被激活的氧作用, 电子就由此羟基上的氧向 O_t 转移, 致使体系中部分 PMo_{12} 与 PVA 发生二电子或四电子氧化还原反应, 形成 $\text{Mo}(\text{VI}, \text{V})$ 配合物而变色, 同时, PVA 分子的部分羟基及该羟基位的碳上脱氢形成羰基而具有酮结构。

此外, 从 $\text{Mo}(\text{V})$ 的 ESR 特征信号随时间变化而减弱, 但其吸收光谱的吸光度未变, 于是推断该光化学过程尚有 $\text{Mo}(\text{IV})$ 生成, 已由 XPS 谱证实。

关键词: $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\text{-PVA}$ 光电子转移反应

实验部分

一. 药品与试样

12-钼磷酸(简记 PMo_{12}) AR, 中国菱湖化工试剂厂; 聚乙烯醇(简记 PVA) 日本进口, 聚合度 1200, 醇解度 88% 以上; 试样 I: PMo_{12} -PVA (重量比 3: 7) 水溶液, $\text{pH} < 2$; 试样 II: 由试样 I 涂布未曝光的固溶体; 试样 III: 经紫外光 ($2537 \text{ \AA} 25\omega$) 照射试样 II 后呈蓝色的固溶体; 试样 IV: 用蒸馏水将试样 III 表层溶洗下来的水溶液; 试样 V: PMo_{12} 与 SnCl_2 在酸性溶液中反应生成磷钼蓝的水溶液; 试样 VI: 在试样 V 中添加 PVA 后的水溶液; 试样 VII: PVA 水溶液或薄膜。

二. 测试仪器

1. X 射线光电子能谱 (XPS) 仪 (沈阳 Np-1 型); 2. 电子自旋共振 (ESR) 仪 (西德 ER-420); 3. 紫外及可见分光光度计 (日本 UV-300); 4. 分光光度计 (上海 721 型)。

结果和讨论

一. PMo_{12} -PVA 固溶体或水溶液均具有吸收紫外光变色的特性

将 PMo_{12} -PVA 固溶体或水溶液置于 $2537 \text{ \AA} (25\omega)$ 紫外光下, 它们都由黄变蓝, 其图像颜

色经久不变。紫外及可见光谱(图1)的曲线(a)显示试样I对 $<328\text{nm}$ 的全吸收,即该体系具有吸收紫外光的特性。曲线(b)表明试样IV尚有位于 $300\text{--}314\text{nm}$ 和 $742\text{--}770\text{nm}$ 的吸收带,并且在这两个吸收带间的透光峰最大波长为 432nm 。

曲线(b)分别与试样V和VI的紫外及可见光谱曲线(c)、(d)比较(参见表1),曲线(c)出现 $680\text{--}705\text{nm}$ 范围的吸收带,这是12-钼磷酸与氯化亚锡在酸性溶液中反应生成磷钼蓝的特征吸收峰,而透光峰最大波长是 460nm ,它表征磷钼蓝的色彩。在试样V中添加PVA(即试样VI),改变了磷钼蓝的缔合体系,它的曲线(d)比(c)的可见光吸收带红移了 15nm ,透光峰最大波长向左移了 30nm 。由此可知,曲线(d)与(b)的透光峰最大波长 432nm 基本一致,说明曲线(b)也显出磷钼蓝的色彩,因此曲线(b)的 $742\text{--}770\text{nm}$ 吸收带似乎是磷钼蓝处于未反应的 PMo_{12} 和反应后分子中含有部分羰基的PVA组成缔合体系的表征。由于处在不同化合物中的羰基吸收紫外光的波长范围为 $260\text{--}340\text{nm}$ ⁽¹⁾,所以曲线(b)与(a)、(c)比较,它在 $300\text{--}314\text{nm}$ 范围新出现的吸收带应是PVA分子中含有羰基的特征,这与试样III在图2的红外光谱中出现一波数为 1680cm^{-1} (属于 $\text{C}=\text{O}$ 的振动吸收峰⁽²⁾)的吸收峰是对应的。

表1 紫外及可见光谱的测试结果

Table 1 Measuring Result of UV and Visual Spectrum

curve	sample	absorption spectrum	note
(a)	I	$<328\text{nm}$ total absorption	
(b)	IV	$<245\text{nm}$ total absorption $300\text{--}314\text{nm}$ and $742\text{--}770\text{nm}$ two absorption band	transmitted peak $\lambda(\text{max})=432\text{nm}$
(c)	V	$680\text{--}705\text{nm}$ absorption band	transmitted peak $\lambda(\text{max})=460\text{nm}$
(d)	VI	$<251\text{nm}$ total absorption $695\text{--}720\text{nm}$ absorption band	transmitted peak $\lambda(\text{max})=430\text{nm}$
(e)	VII	a weak absorbed peak at 272nm	

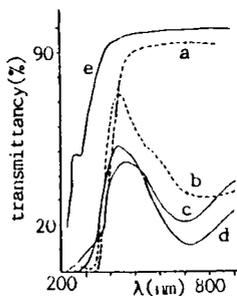


图1 紫外及可见光谱曲线

Fig.1 UV and visual spectrum

(a) sample I, (b) sample IV, (c) sample V,
(d) sample VI, (e) sample VII

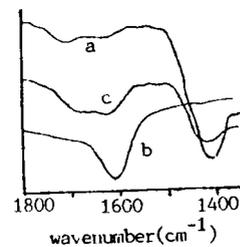


图2 红外光谱

Fig.2 Infrared spectrum

(a) sample VII, (b) PMo_{12} ,
(c) sample III

二. PMo_{12} -PVA 的光电子转移反应产物是钼的混合原子价(VI、V)配合物

(1) 电子自旋共振谱表征 Mo(V) 的形成

由图得知, 在电子自旋共振谱中, PMo_{12} 与 PVA 组成的黄色固溶体(试样 II)、 PMo_{12} 或 PVA 均未出现各自的特征 ESR 信号。只有试样 II 在紫外光的作用下变成蓝色的试样 III 后, 它才出现特征信号, 其 $g=1.9358$, 这与 Mo(V) 的特征 ESR 信号资料值^[3] $g=1.931$ 基本一致。

(2) X 射线光电子能谱示出磷钼蓝的形成

试样 III 的 $\text{Mo}3d$ 特征 XPS 谱线(图 4) 显出自旋轨道偶合分裂的双峰和重迭峰, 若视其峰形为高斯形态, 采用拟合分析法可解得它们是两对结合能分别为 236.1eV 和 233.1eV、235.1eV 和 232.1eV 的谱峰。这些数据均与 MoO_3 在紫外线照射或加热下被氢气流还原而得的资料值^[4] (见表 2) 相近, 笔者认为它们分别是 Mo(VI)、Mo(V) 氧化态的电子结合能数据。从峰形看, 在钼的混合价态中 Mo(VI) 结合态成分远比 Mo(V) 的多, 显然该体系在光电子转移反应中生成的 Mo(VI、V) 配合物就是磷钼; 变宽的 C_{1s} XPS 能峰的高结合能侧呈现肩峰(288.2eV) 是 CO 存在的表征。这与上述测试结果一致。

表 2 XPS 测试结果(参对 C_{1s} , 285.0eV)

Table 2 Measuring Result (Reference to C_{1s} , 285.0eV)

Mo3d	sample II	sample III	sample containing MoO_2	literature [4]
$3d_{5/2}$ (eV)	233.1	(1) 233.1 (2) 232.1 (3) 230.9	233.0 230.6 four valence	232.6 six valence 231.4 five valence
$3d_{3/2}$ (eV)	236.1	(1) 236.1 (2) 235.1 (3) 233.9	236.0 233.6 four valence	235.6 six valence 234.6 five valence
note	splitting value 3eV	splitting value about 3eV (a)		splitting value about 3.2eV (b)
(a) difference between each valence state is about 1eV				
(b) difference between each valence state is about 1.2eV				

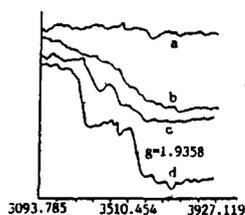


图 3 电子自旋共振谱

Fig.3 Spectrum of electron spin resonance

- (a) PMo_{12} (b) PVA film
(c) sample II (d) sample III

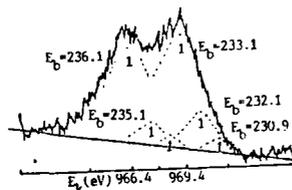


图 4 试样 III 的 XPS 能谱

Fig.4 XPS of sample III

三. PMo_{12} —PVA 的光电子转移反应和磷钼蓝形成的过程

(1) 在 PMo_{12} —PVA 的光电子转移反应中, PMo_{12} 既是氧化剂也是光敏剂。

PMo_{12} 的 Keggin 结构在杂多酸阴离子结构中是典型的, 分子中以化学键结合的四十个氧按照空间几何位置可分成图 5 中的三种情况^(5,6) 它在此光化学反应中起着光敏性氧化作用。

根据模型势能 X_{α} 近似法^(5,6) 求出的结果, 列举部分于表 3。由此可见, 13E 集中了 42.7% O_{bs} 和 51.5% O_{bl} 的 2p 成分, 使桥联 O_b 附近的电子云密度高, 电子间的库仑相斥能量比 O_t 的大得多。因此处于 PMo_{12} 分子中的 O_b 原子, 它在光化学反应中具有捕获质子(如 PVA 分子羟基上的氢键质子等)的反应活性和催化活性, 致使 PMo_{12} —PVA 的光电子转移反应较易发生。

表 3 HOMO、LUMO 的能量和轨道中 O(2p) 的成分

Table 3 Energy of HOMO、LUMO and Component of O(2p) in PMo_{12} Molecular Orbital^(5,6)

energy level	energy (eV)		O(2p) component(%)			orbital property	Mo 4d component(%)
			O_{bs}	O_{bl}	O_t		
14E	-19.285	1.605	20.9	27.2	0.5	LUMO antibonding orbital	50.2
13E	-20.890	0.0	42.7	51.5	3.8	HOMO bonding orbital	1.0

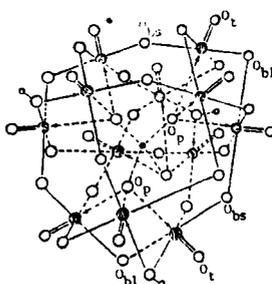


图 5 $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ Keggin 结构

Fig.5 Keggin structure of $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$

⊙、○、● and O represents Mo^{VI} ,
O、P and H individually

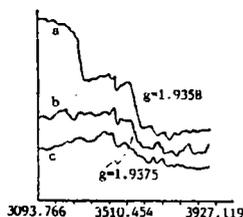


图 6 试样 III 的 ESR 谱

Fig.6 ESR spectrum of sample III

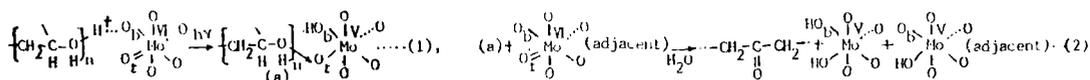
(a) one day (b) two days and
(c) eight days after exposure

当还原性物质与 PMo_{12} 发生氧化还原反应时, 首先是还原电子转移到 LUMO。尽管 PMo_{12} 中 $\text{Mo}-O_b$ 和 $\text{Mo}-O_t$ 的 LUMO 都是反键轨道, 但前者的重叠积分(均用原子单位)是: $\text{Mo}-O_{bs}$ 为 -0.1962, $\text{Mo}-O_{bl}$ 为 -0.1981; 后者 $\text{Mo}-O_t$ 的重叠积分却是 -0.0002^(5,6), 它远比 $\text{Mo}-O_b$ 的负得小, 因此 $\text{Mo}-O_t$ 的反键轨道对 PMo_{12} 的成键轨道影响较小; 并且 O_t 处于八面体 MoO_6 端点的凸出位置, 其库仑相斥能量较小; O_t 又以双键和 Mo 结合。这些可使 PMo_{12} 分子中各八面体端点以 $\text{Mo}=\text{O}_t$ 键合的配位体 O_t 成为光化学活性位置, 即在光化学反应中它容易被激活, 其周围的 π 电子不需频率太高的光就可克服势垒而转移, 尤其是

PMo₁₂ 中 O_b 与质子结合的情况下更是如此。由于 Mo4d 的成分在 14E 能级的轨道上占 50.2%，若 PMo₁₂-PVA 固溶体处在紫外光作用下，其电子就通过上述途径转移至 Mo 附近，使 PMo₁₂ 中的 Mo^{VI} 变为 Mo^V 成了可能。这也可从异丙基胺（或丁醇）与钼同多酸在水溶液中的光化学过程得到说明^[7,8]。

(2) PMo₁₂-PVA 的光电子转移反应和磷钼蓝形成过程的讨论

综上所述，当 PMo₁₂ 与 PVA 组成黄色的含水固溶体时，PMo₁₂ 中的 O_b 能吸引 PVA 羟基上的氢键质子向自身转移，使 O_t 成为光敏性较强的活性位置。则该固溶体在紫外光照射下，PVA 的羟基氧和 PMo₁₂ 中的 O_t 可被激活。激活的 O_t 同时产生两个重要效果：(A) 它与 PVA 羟基上被激活的氧作用，电子从该羟基氧转移至 O_t；(B) 它使周围的一电子转移给金属原子 Mo^{VI}。随着这些电子的转移，PVA 羟基和该羟基位的碳上脱氢形成羰基，于是图 1 出现 300-314nm 的吸收带；且伴有部分 PMo₁₂ 发生二或四电子还原（在高浓度、pH < 1 条件下^[9]）形成磷钼蓝，因而出现 g = 1.9353 特征 ESR 信号和 Mo(VI) 的 XPS 3d 能谱含有 Mo(V) 结合态成分。以简式示意如下：



式(2)示出水参加光化反应的中间过程，它加速一电子还原的不稳定过渡态进行次级反应。这与 PMo₁₂-PVA 固溶体内含水愈多，光致变色效果愈好的现象基本相符。

四. PMo₁₂-PVA 的光化反应过程中尚有 Mo(IV) 生成

用分光光度计在 430、460、750nm 波长下分别测定曝光 10 分钟的试样 III 和将它放置 2 或 8 天后的吸光度均未变。可见它在光致变色后的颜色未随时间而变浅。然它在图 6 Mo(V) 特征 ESR 信号强度却随时间缓慢地减弱，即 Mo(V) 间相互作用使磷钼蓝的磁矩有变小趋势；试样 III 经十多天后测试的 XPS Mo3d 能谱，若与它瞬时曝光又立即测试的 XPS 谱有峰边陡度比较，尚可分解出电子结合能约为 230.9eV 的小峰，它与笔者测定含已知 MoO₂ 试样的 Mo^{IV} 3d_{5/2}E_b = 230.6eV 基本一致。这些说明固溶体内 PMo₁₂-PVA 光电子转移产生了 Mo(VI) → Mo(V) 的还原反应后，随着时间变化尚发生 Mo(V) 缓慢地减少和 Mo(IV) 生成的反应。

参 考 文 献

- (1) Braun, D., *Pure and Applied Chem.*, 26, 173(1973).
- (2) 武汉大学等五校编, 分析化学, 人民教育出版社, 476(1978).
- (3) Yamase, T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p.283(1978).
- (4) Fleisch, T.H., Mains, G.J., *J. Chem. Phys.*, 76(2), 780-783(1982).
- (5) 甲木伸一, 表面, 第 25 卷, 第一号, 28-38(1987).
- (6) Taketa, H., Katsuki, S., Sciayama, T., Yamazoe, N., *J. Phys. Chem.*, 90, 2959(1986).
- (7) Tamase, T., Sasahi, R., Ikawa, T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p.628(1981).
- (8) 山濑利博, 有机合成化学协会志, 第 43 卷, 第 3 号, 249 (1985).
- (9) 青岛 淳、山口辰男, 日本化学会志, 9, 1165(1986); 5, 641-649(1986).
- (10) Carol Crantz, 荻野 博译, 化学, 36(10), 782-790(1981).

ELECTRON-TRANSFER REACTION OF 12-MOLYBDENUM PHOSPHORIC ACID WITH PVA

Cheng Chuanxuan Su Yingcao

(Fujian Teachers University, Fuzhou 350007)

PMo_{12} is not only an oxidant but also a photosensitizer in the electron transfer reaction of PMo_{12} -PVA system. The terminal O_t in the octahedral MoO_6 of PMo_{12} is a photochemical active site, the O_t and the oxygen of hydroxylic group of PVA were excited easier by 2537 \AA (25ω). The O_t interacted with the excited oxygen of hydroxylic group of PVA while the excited terminal oxygen O_t transferred a negative charge to the central atom (Mo^{VI}), hence, the electron was transported to O_t from the oxygen of hydroxylic group, it induced the part of PMo_{12} in this system to form two or four electronic reductive coordination compounds containing $\text{Mo}(\text{VI}, \text{V})$, and it caused this system to change colour, simultaneously, for PVA the part of hydroxy and the carbonic sites of that hydroxylic location were dehydrogenated to form a carbonyl group.

Moreover, the ESR character signal of $\text{Mo}(\text{V})$ weakened with the lapse of time, but the absorbance of the absorption spectrum did not change, the deduction that $\text{Mo}(\text{IV})$ might be formed in the process of this photochemical reaction was confirmed by XPS.

Keywords: $\text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ -PVA photoelectron-transfer reaction