

有机铵十聚钨酸盐在溶液中的光致变色性质研究

岳斌 朱思三* 谢高阳 顾翼东

(复旦大学化学系, 上海 200433)

关键词: 光致变色 有机铵 十聚钨酸盐 五价钨 W(V) 活泼氢

有机铵十聚钨酸盐具有显著的光致变色性质⁽¹⁻³⁾, 电子自旋共振研究表明光致变色是由于光照过程中有五价钨生成, 发生了光还原反应。本文研究了二异丙胺和六氢吡啶十钨酸盐(分别简称为 DIAW₁₀ 和 PIPDW₁₀) 在溶液中的光致变色性质, 考察了水、乙腈、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)对光致变色性质的影响, 对比研究了四丁基铵盐(NBuW₁₀)的情况, 还测定了不同光照时间下 W(V) 浓度, 可见吸收光谱和循环伏安, 提出了光致变色性质与体系中所含活泼氢的定量关系, 初步揭示有机铵十聚钨酸盐光致变色的本质。

实验部分

一. 样品 DIAW₁₀、PIPDW₁₀ 和 NBuW₁₀ 的制备按文献[4]的方法进行。

二. 试剂、仪器及实验方法 DMSO (化学纯) 和 DMF (分析纯) 经减压蒸馏提纯, 其余试剂均为分析纯。光源为荧光高压汞灯 (GGY125, 主要波长段~360nm), 反应器为石英管。

W(V)浓度测定: 在 pH1~2 范围内用 KMnO₄ 溶液(0.0198mol·dm⁻³)滴定。

可见吸收光谱在 Hitachi-557 分光光度仪上测定; 循环伏安测定在 F-78 型极谱仪和 3086 型 XY 记录仪上进行, KCl 和 Bu₄NBF₄ 分别为水及非水溶液中的支持电介质(0.1mol·dm⁻³), 样品浓度~10⁻³mol·dm⁻³。

反应前均在有机体系中加入少量水, 使体积比为 9/1。整个过程都在 N₂ 气氛下进行。

结果和讨论

一. W(V)浓度与光照时间的关系 图 1 表示 PIPDW₁₀、DIAW₁₀、NBuW₁₀ 在不同溶剂中 W(V)浓度与光照时间的关系 ([W₁₀O₃₂]₀ 为溶液的原始浓度)。实验结果表明:

1. 不同溶剂对光致变色性质有明显影响。这 3 种有机铵盐在相同光照时间下形成 W(V) 的顺序是 DMF >> H₂O > MeCN; 在水及乙腈中, PIPDW₁₀ > DIAW₁₀ > NBuW₁₀; 而在 DMF 中 3 种盐产生 W(V) 则几乎相同 (NBuW₁₀ 在水中不溶, 故没有它在水中的数据)。

本文于1990年7月10日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

2.若 $[W_{10}O_{32}^{4-}]_0$ 中有 1 个 W(V)单电子还原为 $[W^V W_9 O_{32}^{5-}]_\infty$ ，且光照时间足够长， $[W^V W_9 O_{32}^{5-}]_\infty / [W_{10}O_{32}^{4-}]_0 = 1$ 。若发生 2 电子还原生成 $[W_2^V W_8 O_{32}^{6-}]_\infty$ ，那末 $[W_2^V W_8 O_{32}^{6-}]_\infty / [W_{10}O_{32}^{4-}]_0 = 1$ ，由于 $[W_2^V W_8 O_{32}^{6-}]_\infty$ 中有 2 个 W(V)，则 $[W(V)]_\infty / [W_{10}O_{32}^{4-}]_0 = 2$ ，从图 1，延长光照时间， $[W(V)]$ 并不是无限增加而是趋于一定值，当 $t = 45\text{min}$ 时，实际上已达最大值，由于 $1 < ([W(V)] / [W_{10}O_{32}^{4-}])_{\text{DMF}} < 2$ ，因此可以认为在 DMF 体系中主要形成 2 电子还原产物。

3.在 DMSO 溶液中，3 种十聚钨酸盐均观察不到光致变色现象，这可能是由于 DMSO 的氧原子上电子密度相当高，有强介电效应⁽⁵⁾，使 N-H 键的断裂较为困难。

二.光致变色性质与体系中活泼氢的关系 3 种十钨酸盐在 DMF 中光致变色过程几乎完全可逆，但在水及乙腈中则不可逆，通过反复光照、反复用 $KMnO_4$ 溶液滴定，变色速度趋缓，直至不再变蓝。根据加入 $KMnO_4$ 的总量可计算整个过程中所产生的 W(V)总量 (表 1)。十聚钨酸盐 $[BH_2]_4 W_{10}O_{32}(BH = C_5H_5NH, (i-C_3H_7)_2NH)$ 中，活泼氢原子数与十聚钨酸根数之比 $n_H^0 / n_{W_{10}O_{32}^{4-}}^0 = 4 / 1$ ，测得的 n^1 / n^0 为 3.80 左右，接近 4，即光照时每 1 个活泼 H 可使 1 个 W (VI) 还原为 W (V)，溶剂 DMF 中羰基氢是活泼 H，可参与光致变色反应，故在 DMF 中测得的 n^1 / n^0 远大于 4。NBuW₁₀ 本身不含活泼 H，但在光照时它的阳离子会发生分解，产生活泼 H⁽²⁾，这就解释了 NBuW₁₀ 在 MeCN 中的光致变色行为 (图 1)。

图 1 在不同溶剂中 W(V)浓度与光照时间的关系

Fig.1 Relationship of W(V) concentration and irradiation time
1. PIPDW₁₀; 2. DIAW₁₀;
3. NBuW₁₀; DMF / H₂O (9 / 1);
——H₂O; - - - - MeCN / H₂O (9 / 1)

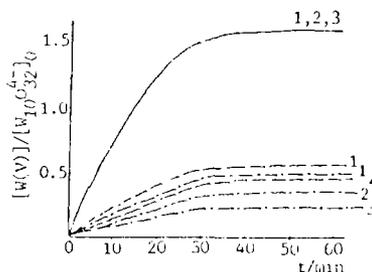


表 1 W(V)总量 $n_{W(V)}^1$ (mol)测定数据(mol)

Table 1 Determination Data of Total W(V), n^1 (mol)*

	H ₂ O			MeCN / H ₂ O (9 / 1)		
	n^0	n^1	n^1 / n^0	n^0	n^1	n^1 / n^0
PIPDW	1.20×10^{-4}	4.59×10^{-4}	3.83	1.20×10^{-4}	4.52×10^{-4}	3.78
DIAW	1.20×10^{-4}	4.59×10^{-4}	3.75	1.18×10^{-4}	4.48×10^{-4}	3.80

* n^0 is mole number of original $W_{10}O_{32}^{4-}$

三.可见吸收光谱和循环伏安研究 图 2 表示 PIPDW₁₀ 在不同溶剂及不同光照时间下的吸收光谱，DIAW₁₀ 和 NBuW₁₀ 的情况完全相似。在水中， $\lambda_{\text{max}} = 780\text{nm}$ ，可估算出当 $t = 45\text{min}$ 时 $\epsilon = 1.8 \times 10^4$ ；在 MeCN 和 DMF 中 $\lambda_{\text{max}} = 630\text{nm}$ ， $t = 45\text{min}$ 时 $\epsilon = 1.1 \times 10^4$ 。循环伏安结果见表 2。PIPDW₁₀ 和 DIAW₁₀ 在水中的 CV 图上只显示一步还原，且可逆性差；但在有机体系中两步还原较清楚且可逆。因此可以认为，水溶液中 780nm 处的吸收主要是 1-电子还原产物的贡献；而在有机体系中 630nm 处的吸收则主要是 2-电子还原产物所致。

图2 PIPDW₁₀的可见吸收光谱

Fig.2 Vis-absorption spectra of PIPDW₁₀ a, H₂O; b, DMF(—) and MeCN(---).
 $[W_{10}O_{32}^{4-}] = 9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 irradiation time: 1,15m; 2,30m; 3,45m.

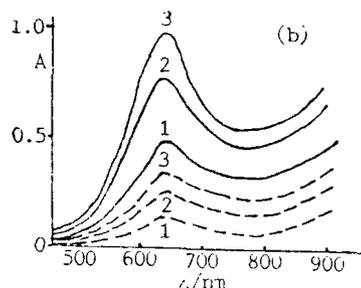
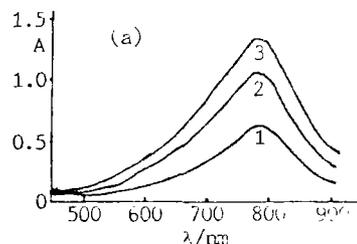


表2 在不同溶剂中循环伏安数据

Table 2 CV Data in Different Solvents Peak

complex	Potential of Cathode, V		
	H ₂ O	MeCN	DMF
PIPDW	-0.36	-0.86, -1.32	-0.73, -1.37
DIAW	-0.24	-0.91, -1.38	-0.78, -1.42
NBuW			-0.85, -1.35

* Data are quoted from [2].

参 考 文 献

- [1] Chemseddine, A. et al., *Inorg. Chem.*, **23**, 2609(1984).
- [2] Yamase, T. et al., *J. Chem. Soc., Dalton*, 793(1984).
- [3] 宋沅、岳斌、顾翼东, 第一届全国配位化学会议论文摘要集, C3-45(1989).
- [4] 岳斌、朱思三、顾翼东, 高等学校化学学报, **12**, 1153(1991).
- [5] 金家骏, 液相化学反应动力学原理, 上海科学技术出版社, 378(1984).

STUDIES ON PHOTOCROMISM OF ORGANO-AMMONIUM DECATUNGSTATES IN SOLUTIONS

Yue Bin Zhu Sisan Xie Gaoyang Gu Yidong(Yih-Tong Ku)

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, 200433)

The photochromism of piperidine, diisopropylammonium and tetrabutylammonium decatungstates in different solvents(H₂O, MeCN, DMF) has been studied with the determination of the W(V), CV and Vis-absorption spectra. The conclusion might be drawn that the photochromism is the result of interaction of the active hydrogen contained in system with the decatungstate radicals on exposure to light, and that there is a definite relationship between the W(V) and the active hydrogen. Mono-or double-electron reduced species have also been discussed.

Keywords: photochromism organo-ammonium decatungstate active hydrogen tungsten(V)