

## 铜取代 Dawson 结构杂多钨磷酸电荷

## 转移配合物的合成与性质研究

0614.121

柳士忠\* 王 峰 库宗军 靳素荣

(湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062)

关键词: 十七钨一铜二磷酸盐      十六钨二铜二磷酸盐      电荷转移配合物  
Dawson 结构杂多阴离子      合成与性质

分类号: O614.121

铜      杂多阴离子

近年来,多金属氧酸盐电荷转移配合物的独特结构及优异的导电性<sup>[1]</sup>、磁性<sup>[2]</sup>和光学非线性<sup>[3]</sup>等性质,日益受到研究者的关注。取代型 Dawson 结构钨磷杂多化合物因有类似金属卟啉的结构,并有比金属卟啉更强的氧化能力和热稳定性<sup>[4]</sup>,若与含有大  $\pi$  键的有机电子给体相结合,预计将生成一类新型固体电荷转移配合物。我们首次报道了标题化合物的合成与性质研究结果。

## 1 实验部分

## 1.1 仪器和试剂

美国 Nicolet 170 型红外光谱仪, KBr 压片, 日本 Shimadzu UV-240 型紫外可见分光光度计, 美国 PE-TGA7 型热重分析仪, 澳大利亚立柏 8410 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪, MOD 1106 型 C、H、N 元素分析仪, 江苏电分析仪器厂 XJP-821(B) 型新极谱仪, JM-01 型悬汞电极为工作电极, Pt 丝为对极, Ag-AgCl 电极为参比电极, 导电率的测定用美国 HP419 型低频阻抗分析仪。

## 1.2 原料的合成

1.2.1  $K_{10}[CuP_2W_{17}O_{62}] \cdot nH_2O$  的合成

参照文献<sup>[5]</sup>的方法合成一铜取代 Dawson 结构杂多钨磷酸钾, 用极谱和 IR 谱确证。

1.2.2  $K_{14}[Cu_2P_2W_{16}O_{62}] \cdot nH_2O$  的合成

二缺位 Dawson 结构杂多钨磷酸盐的合成参照文献<sup>[6]</sup>的方法, 用紫外光谱、 $VO^{2+}$  光谱滴定法和元素分析确证<sup>[7]</sup>。将 0.38 g  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  溶于 20 mL 热水, 在搅拌下, 分批加入 5.0 g 新制的  $P_2W_{11}$ , 保持 pH 值为 5.0 左右, 在 60℃ 反应 20 min, 滤除不溶物, 在滤液中加入 6.0 g KCl,

收稿日期: 1997-10-20, 收修改稿日期: 1998-05-05。

国家自然科学基金(No. 2967011)和湖北省自然科学基金(No. 965035)资助项目。

\* 通讯联系人。

第一作者: 柳士忠, 男, 57 岁, 教授; 研究方向: 多酸化学。

放置后有绿色沉淀析出。抽滤,沉淀用蒸馏水洗涤 3 次,温水重结晶,得绿色结晶。其组成经元素分析确认。

### 1.3 电荷转移配合物的合成

#### 1.3.1 $(DMAH)_{10}[CuP_2W_{17}O_{62}] \cdot DMF \cdot 2H_2O$ 的合成

将 2.0 g  $K_{10}[CuP_2W_{17}O_{62}] \cdot nH_2O$  溶于 30 ml 热水,加入 2 滴  $2 mol \cdot L^{-1}$  浓度的盐酸,使 pH 值维持在 6.5,缓慢滴加 0.5 ml N,N-二甲基苯胺(简称为 DMA),反应 20 min,减压过滤,用少量的无水乙醇洗涤,在二甲基甲酰胺(DMF)和水体积比为 1:4 中重结晶,得绿色晶体。

#### 1.3.2 $(DMAH)_{14}[Cu_2P_2W_{16}O_{62}] \cdot DMF \cdot 3H_2O$ 的合成

合成方法与 1.3.1 类似。

## 2 结果和讨论

### 2.1 配合物的组成

配合物的 C, H, N 含量用元素分析仪测定, P, Cu, W 含量用 ICP 测定,  $H_2O$  用热重分析仪测定,结果见表 1。由分析结果推测配合物的组成分别为  $(DMAH)_{10}[CuP_2W_{17}O_{62}] \cdot DMF \cdot 2H_2O$  和  $(DMAH)_{14}[Cu_2P_2W_{16}O_{62}] \cdot DMF \cdot 3H_2O$ 。

表 1 标题化合物的元素分析结果

Table 1 Results of Elementary Analysis of the Title Compounds

| compound   | C                | H              | N              | P              | W                | Cu             |
|--|------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|----------------|
| $(DMAH)_{10}[CuP_2W_{17}O_{62}] \cdot DMF \cdot 2H_2O$   | 17.85<br>(17.87) | 2.36<br>(2.35) | 2.77<br>(2.76) | 1.11<br>(1.11) | 56.12<br>(56.11) | 1.14<br>(1.15) |
| $(DMAH)_{14}[Cu_2P_2W_{16}O_{62}] \cdot DMF \cdot 3H_2O$ | 23.14<br>(23.15) | 3.05<br>(3.04) | 3.53<br>(3.52) | 1.04<br>(1.04) | 49.38<br>(49.39) | 2.14<br>(2.15) |

• found (calcd.)

### 2.2 红外光谱

配合物的红外光谱数据及鉴定见表 2。

表 2 配合物的红外光谱数据

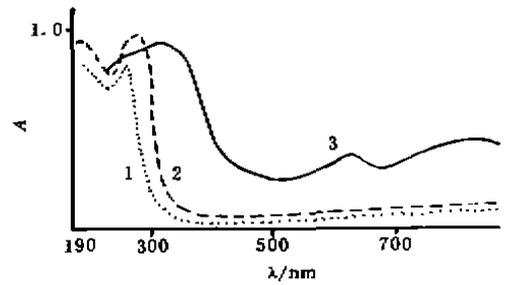
Table 2 Infrared Spectral Data of the Complexes

| complex  | $\nu_{as} P-Oa$ | $\nu_{as} W=Od$ | $\nu_{as} W-Ob-W$ | $\nu_{as} W-Oc-W$ |
|--|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| $K_{10}[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14H_2O$                   | 1090, 1053      | 960             | 910               | 780               |
| $K_{10}[CuP_2W_{17}O_{62}] \cdot nH_2O$                  | 1075.1, 1005.3  | 962             | 908.3             | 788.3             |
| $(DMAH)_{10}[CuP_2W_{17}O_{62}] \cdot DMF \cdot 2H_2O$   | 1078.3, 1007.5  | 959.3           | 910.0             | 795.1             |
| $K_{11}[Cu_2P_2W_{16}O_{62}] \cdot nH_2O$                | 1094.9, 1028.4  | 958.5           | 910.3             | 785.6             |
| $(DMAH)_{14}[Cu_2P_2W_{16}O_{62}] \cdot DMF \cdot 3H_2O$ | 1091.5, 1022.3  | 956.3           | 906.8             | 790.4             |

从表 2 可见,铜取代 Dawson 结构杂多钨磷酸盐电荷转移配合物在 700-1100  $cm^{-1}$  范围内,均出现母体杂多酸盐 Dawson 结构的四个特征谱带,表明它们具有 Dawson 结构。与母体杂多酸盐相比,标题配合物中杂多阴离子的各特征谱带均发生了位移。W-Od 键振动峰由 958.5  $cm^{-1}$  红移至 956.3  $cm^{-1}$ , W-Ob-W 键振动峰由 910.3  $cm^{-1}$  红移到 906.8  $cm^{-1}$ , P-Oa 键振动峰由 1094.9, 1028.4  $cm^{-1}$  红移至 1091.5, 1022.3  $cm^{-1}$ , W-Oc-W 键振动峰由 785.6  $cm^{-1}$  蓝移至 790.4  $cm^{-1}$ , 它们分别对应于各特征键的减弱与加强。这是由于有机电子给体与杂多阴离子之间相互作用,使杂多阴离子的结构发生畸变的结果。

### 2.3 紫外光谱

电荷转移配合物最主要的特征是在 UV-Vis 光谱上出现一个新的 IVCT 吸收峰, 这是分子间在光作用下发生光激发电荷转移的结果, 也是电荷转移配合物的直接判据之一。图 1 是  $\text{CuP}_2\text{W}_{17}$ ,  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{W}_{16}$  与 DMA 形成的电荷转移配合物及光照变色后的电荷转移配合物的固体漫反射电子光谱, 由图 1 可见,  $\text{CuP}_2\text{W}_{17}$  形成电荷转移配合物, 其  $\text{O} \rightarrow \text{W}$  的荷移跃迁发生红移, 这是由于受 DMA 给电子作用的影响, 跃迁能降低的缘故; 光照变色后在 625 nm 处出现一新的吸收峰, 该峰可鉴定为  $\text{W(V)} \rightarrow \text{W(VI)}$  的价层荷移 IVCT 跃迁峰, 表明在光激发下 DMA 中的电子转移到了阴离子中  $\text{W(V)}$  的上面。



1:  $\text{CuP}_2\text{W}_{17}$  2:  $(\text{DMAH})_{10}[\text{CuP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{62}] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  3: irradiated  $(\text{DMAH})_{10}[\text{CuP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{62}] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

图 1 固体漫反射电子光谱  
Fig. 1 Diffusion reflectance electronic spectra

### 2.4 极谱与循环伏安

在 pH 4.7 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中四种配合物的极谱都给出三个还原波, CV 图形相似, 均出现三对峰, 同为三步 2, 1, 1 电子 W 的还原 (表 3), 标题配合物与相应的  $\text{CuP}_2\text{W}_{17}$  和

表 3 配合物的极谱与伏安数据

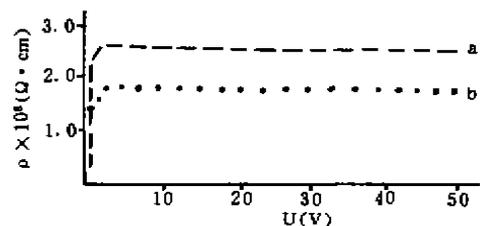
Table 3 Polarographic and CV Data of the Complexes

| complex  | $E_{P_1}/V$ | $E_{P_2}/V$ | $E_{1/2}/V$ | $JE_P/mV$ | $\nu$ |
|--|-------------|-------------|-------------|-----------|-------|
| $\text{CuP}_2\text{W}_{17}$                            | -0.360      | -0.332      | -0.351      | 28        | 2     |
|  | -0.587      | -0.538      | -0.586      | 49        | 1     |
|  | -0.810      | -0.755      | -0.810      | 55        | 1     |
| $(\text{DMAH})_{10}\text{CuP}_2\text{W}_{17}$          | -0.382      | -0.351      | -0.381      | 31        | 2     |
|  | -0.610      | -0.558      | -0.608      | 52        | 1     |
|  | -0.810      | -0.760      | -0.810      | 50        | 1     |
| $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{W}_{16}$                   | -0.401      | -0.370      | -0.400      | 31        | 2     |
|  | -0.620      | -0.563      | -0.621      | 57        | 1     |
|  | -0.863      | -0.798      | -0.862      | 65        | 1     |
| $(\text{DMAH})_{14}\text{Cu}_2\text{P}_2\text{W}_{16}$ | -0.412      | -0.380      | -0.412      | 32        | 2     |
|  | -0.640      | -0.581      | -0.641      | 59        | 1     |
|  | -0.870      | -0.803      | -0.870      | 67        | 1     |

$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{W}_{16}$  比较, CV 和  $E_{1/2}$  值减小, 氧化性减弱。表明杂多阴离子是影响溶液中氧化还原的主要因素, 抗衡阳离子  $\text{DMAH}^+$  对氧化性影响不大。由第一个极谱  $E_{1/2}$  得到氧化序:  $\text{CuP}_2\text{W}_{17} > (\text{DMAH})_{10}\text{CuP}_2\text{W}_{17} > \text{Cu}_2\text{P}_2\text{W}_{16} > (\text{DMAH})_{14}\text{Cu}_2\text{P}_2\text{W}_{16}$

### 2.4 导电性

室温标题配合物电导率的测定结果见图 2。经计算得固体电导率 (a) 为  $3.6 \times 10^{-9} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ , (b) 为  $5.4 \times 10^{-9} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 这与在相同条



(a)  $(\text{DMAH})_{10}[\text{CuP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{62}] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
(b)  $(\text{DMAH})_{14}[\text{Cu}_2\text{P}_2\text{W}_{16}\text{O}_{62}] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

图 2 标题配合物的 P-U 曲线  
Fig. 2 P-U Curve of the Title Complexes

件下测得母体酸的固体电导率  $2.27 \cdot 10^{-5} \cdot \text{cm}^{-1}$  相比, 标题配合物要小得多, 均为极弱的半导体。

## 参 考 文 献

- [1] Triki S., Ouahab L., Grandjean D. et al. *Synth Met.*, **1993**, *55-75*, 2028.  
 [2] Gomez-Garcia C. J., Gimenez-Saiz C., Triki S. et al. *Synth Met.*, **1995**, *70*, 783.  
 [3] Niu Jingyang, You Xiaozeng, Duan Chunying et al. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 4211.  
 [4] Lyon D. K., Miller W. K., Novet T. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7209.  
 [5] Malik S. A., Weakley T. J. R. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, *32*, 3875.  
 [6] WU Xin-Guo(吴新国), JIANG An-Ren(蒋安仁) *Gaodeng Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **1992**, *13*, 429.  
 [7] Brevard C., Schimpf R., Tourne G. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 7059.

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CHARGE TRANSFER COMPLEXES OF COPPER SUBSTITUTED POLYOXOTUNGSTATE WITH DAWSON STRUCTURE

LIU Shi-Zong WANG Zheng KU Zong-Jun JIN Su-Rong

(Faculty of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062)

Two new charge-transfer complexes,  $(\text{DMAH})_{10}[\text{CuP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{62}] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{DMAH})_{11}[\text{Cu}_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{62}]$  have been prepared in aqueous solution from *N,N'*-dimethylaniline(DMA) and copper substituted polyoxotungstates with Dawson Structure, and characterized by elemental analysis, ICP, TG, IR, diffusion reflectance electronic spectra, polarography, and CV. The results indicate that the structure of anion has little change after the charge-transfer complexes are formed, but the characteristic vibrational bands have some red shift or blue shift. The charge transfer takes place under sunlight. There is a new absorption band at 625 nm in the solid reflectance electronic spectra of the complexes, it is ascribed to the IVCT ( $\text{W(V)} \rightarrow \text{W(V)}$ ) band of the reduced anion  $[\text{CuP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{62}]^{10-}$ . The conductivities at room temperature of title complexes are  $3.6 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  and  $5.4 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , respectively. Both of them are weak semiconductors.

**Keywords:** heptadecatungsticopperdiphosphate      hexadecatungsticdicopperdiphosphate  
 heteropolyanion with Dawson structure      charge-transfer complex  
 synthesis and property