

研究简报

钨磷酸 $[C_2H_{10}NO]_3[PW_{12}O_{40}]CH_3CN$ 电荷转移盐的

合成、表征、光色性及非线性光学性质

牛景扬* 王敬平

(河南大学化学化工学院, 开封 475001)

陈 瑶

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: 钨磷酸 电荷转移盐 光色性 光学非线性
分类号: O614

非线性光学材料

杂多化合物为一类重要的多核配合物, 因其优良的催化性能及其在其他领域的应用前景而受到广泛的重视^[1-3]。研究发现, Keggin 型阴离子具有很强的接受电子能力^[4], 可作为电子受体与有机给体相结合形成电荷转移盐, 该类盐在光激发下可以发生电荷转移, 从而表现出光色性^[5]。大量的文献报道了杂多酸在溶液中的光致变色行为, 并在机理方面进行了探讨^[6-9], 但对由其形成的固体材料的光色性和非线性光学性质的研究很少。我们曾报道了由钨硅酸和六甲基磷酰三胺形成的电荷转移盐(charge transfer polyoxometalate, CTP)的光色性和光学非线性性质^[10], 我们以 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 和 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为原料, 合成了具有光色性与光学非线性性质的电荷转移盐。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

C、H、N 元素分析在 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪上进行。IR 光谱采用溴化钾压片, 在 Nicolet 170SX FT-IR 光谱仪上测得。漫反射电子光谱由 Shimadzu UV-240 紫外-可见光谱仪测得, MgO 做片基。ESR 谱由 Bruker ER-200-D-SRC 谱仪完成, 在 X-波段工作。TG-DTA 采用 Rigaku 热分析仪, 样品重 68.01 mg, 加热速度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 氮气流速为 $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围为 $20\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。实验中所用试剂均为分析纯, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 按文献方法制备^[11]。

1.2 电荷转移盐的制备

搅拌下向 20 cm^3 、 50 mM 的 $H_3PW_{12}O_{40}$ 水溶液中滴加 0.5 cm^3 NMP, 立即产生白色沉淀, 抽

收稿日期: 1998-03-30。 收修改稿日期: 1998-10-15。

国家自然科学基金(No. 29601002)资助项目、河南省自然科学基金和河南省教委自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第 1 作者: 牛景扬, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 多酸化学与功能材料。

滤, 常温放置 24 小时真空干燥, 用乙腈-水混合溶剂(乙腈: 水=1: 3)重结晶, 得到无色晶体。由 C, H, N 元素分析(%): C, 6.41(6.34); H, 1.09(1.03); N, 1.69(1.74)(括号内为理论值)。确定其分子组成为 $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\text{CH}_3\text{CN}$, 该化合物有很强的光敏性, 重结晶过程要避免光。

1.3 非线性光学性质

二阶非线性光学性质测试采用 Kurtz 和 Perry 提出的方法^[12], 由直径 0.075-0.135 mm 的粉末压片测得, 片厚 1 mm, 压片所用压力为 300 MPa, 测定用 1064 nm 的激光进行, 选定条件后, 激光束分为两部分, 一部分激发样品的二阶谐波信号, 另一部分激发参比物的二阶谐波信号(参比物用与样品相同粒度的 KDP 压片), 三阶非线性测试采用 Bredas 的方法^[13], 由对硝基苯胺做参比物压片测得。

2 结果与讨论

2.1 振动光谱

钨磷酸形成的 CTP 盐具有与钨磷酸相似的 Keggin 结构吸收峰, 只是特征吸收峰位置有少许位移(见表 1)。说明它们的基本骨架结构未被破坏, 但 CTP 盐的形成使各个键有不同程度的加强或减弱, 这与钨磷酸同其它电子给体形成的电荷转移盐的表现一致^[14]。变蓝后的 CTP 盐 IR 光谱与无色 CTP 盐的 IR 光谱相比, 除 P-Oa 键保持不变外, 其他键的特征振动均有不同程度的位移, 表明钨磷酸得到了电子, 形成了杂多蓝^[15]。

表 1 钨磷酸及其 CTP 盐的 IR 数据

Table 1 IR Spectra Data of Tungstophosphoric Acid and Its CTP Salts cm⁻¹				
compounds	P(p-Oa)	P(W-Od)	P(W-Oe)	P(W-Oc)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ · nH ₂ O	1081	984	889	810
CTP salt (colorless)	1079	979	895	808
CTP salt (blue)	1079	978	894	809

2.2 热性质

化合物在 20~650 °C 之间表现出三步失重, 在 45~106 °C 之间失重 0.88 mg, 相当于失去一个 CH₃CN 分子, 在 311~326 °C 之间失重 6.28 mg, 相当于失去三个 NMP 分子, 该结果与元素分析结果相一致。第三步失重 0.57 mg, 相当于失去 1.5 个结构水分子。DTA 曲线上: 561 °C 的放热峰对应于杂多阴离子的分解^[16]。

2.3 光色性

固体电子光谱列于图 2, 光照变蓝后 CTP 盐

的吸收带与无色 CTP 盐吸收带相比, O→W 荷移跃迁带无明显变化, 但在 640 nm 附近出现了一新的吸收带, 这是 W(V)→W(VI) 的 IVCT 跃迁, 为杂多蓝的特征谱带。表明在光照过程中 PW₁₂O₄₀³⁻ 阴离子得到了电子, 即在 NMPH⁺ 和 PW₁₂O₄₀³⁻ 之间发生了电子转移和质子转移, 导致 NMP 的氧化和 W^VO₃(OH) 的形成^[17]。

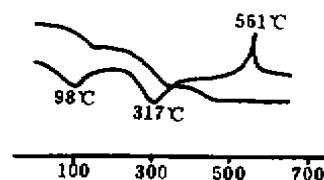


图 1 标题化合物的 TG-DTA 数据
Fig. 1 TG-DTA data of the title compound

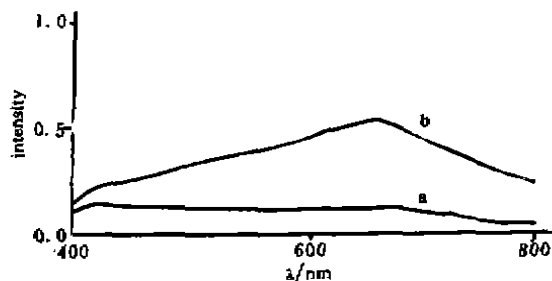


图 2 标题化合物的漫反射光谱

Fig. 2 Reflectance electronic spectra of the title compound

a: colorless, b: blue

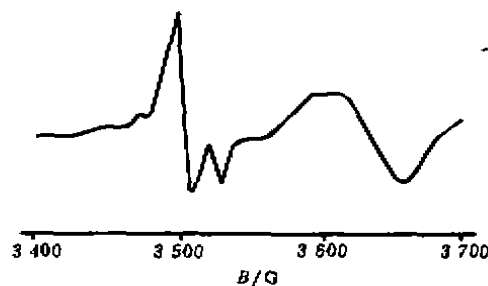
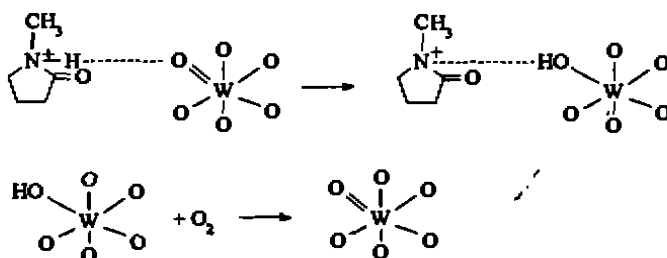


图 3 标题化合物变蓝后 ESR 谱

Fig. 3 ESR spectra of the title compound after changing into blue

光照后表明杂多阴离子处于一电子还原阶段, 但 ESR 谱中并未出现自由基的顺磁信号, 可能是其寿命太短或相互偶合导致自由基消失。光照变色后的样品在空气中避光放置, 其颜色可以消失, 见光后又可变色, 但在氮气氛下避光放置变色样品, 颜色并不褪去, 表明该褪色过程为一化学过程, 空气中的氧重新将 W^{V} 氧化为 W^{VI} , 而非体系本身发生的自身氧化还原反应。由此可以推测, 整个过程可能按如下方式进行:



2.4 非线性光学性质

对于晶体粉末样品, 二次谐波的强度 $I^{2\omega}$ 与粉末的粒度大小、取向分布和堆积厚度有关, 在与参比相同的条件下, 通过测量比较粉末样品的倍频信号, 与 KDP 相比估算样品的 SHG 为 $I^{2\omega}/I_{\text{KDP}}^{2\omega} = 0.6$, 三阶非线性系数 $\chi^{(3)} = 1.6 \times 10^{-12}$ esu.

参 考 文 献

- [1] Pope M. T., Muller A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, 30, 34.
- [2] Hu C. W., Hashimoto M., Okuhara T. *J. Catal.*, 1993, 143(2), 437.
- [3] Nakamura O., Ogino I. *Mat. Res. Bull.*, 1982, 17, 231.
- [4] Baker L. C. W., Baker V. E. S., Wasfi S. H., Candela G. A., Kahn A. H. *J. Chem. Phys.*, 1972, 56, 4917.
- [5] Williamson M. M., Bouchard D. A., Bouchard D. A., Hill C. L. *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 1436.
- [6] Papaconstantinou E., Dimotikali D., Politou A. *Inorg. Chem. Acta*, 1980, 48, 155.
- [7] Hill C. L., Bouchard D. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 5148.
- [8] Hill C. L., Bouchard D. A., Kadkhodayan M., Williamson M. M., Schmidt J. A., Hilinski E. F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 5471.
- [9] Renneke R. F., Hill C. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 5461.

- [10] Jingyang Niu, Xiaozeng You, Chunying Duan, Hoong-kun Fun, Zhongyuan Zhou. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35** (14), 4211.
- [11] Claude R. D., Michel F., Raymonde F. et al. *Inorg. Chem.*, **1993**, **22**(1), 207.
- [12] Kurtz S. K., Perry T. T. *J. Appl. Phys.*, **1988**, **36**, 3798.
- [13] Bredas J. L., Adant C., Tackx P. et al. *Chem. Rev.*, **1984**, **94**(1), 243.
- [14] SONG Li-Hua(朱立华), WU Feng-Xiang(武凤翔) et al. *Henan Daxue Xuebao (J. of Henan University, Nature Science Edition)*, **1997**, **29**(3), 57.
- [15] WANG En-Bo(王恩波), XU Lin(许林), HUANG Ru-Dan(黄茹丹) *Zhongguo Kexue (B) (Scientia Sinica, Ser. B)*, **1991**, (11), 1121.
- [16] NIU Jing-Yang(牛景扬) *Master Thesis, Northeast Normal University(东北师大硕士论文)*, **1989**.
- [17] ZHU Si-San(朱思三), YUE Bin(岳斌), WANG Guo-Jiang(万国江) et al. *Yingyong Huaxue (Applied Chemistry)*, **1992**, **3**, 41.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, PHOTOCHROMISM AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF A CHARGE TRANSFER SALT BASED ON TUNGSTOPHOSPHORIC ACID $[C_5H_{10}NO]_3[PW_{12}O_{40}]CH_3CN$

NIU Jing-Yang WANG Jing-Ping

(Department of Chemistry, Henan University, Kaifeng 475000)

CHEN Yao

(Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

The photosensitive and SHG active charge transfer salt has been synthesized based on tungstophosphoric acid and N-methylpyrrolidone and characterized by elemental analysis, IR spectrum as well as TG-DTA. Photochromism studies show that the electron transfer takes place from the organic molecules to the polymetallic anions. Nonlinear optical properties measurements indicate that the title compound exhibits the second and third order nonlinear optical activities.

Keywords: tungstophosphoric acid charge transfer photochromism
nonlinear optical properties