

⑬ 773-778

 $H_4GeMo_{12-n}W_nO_{40} \cdot mH_2O (n=0, 9, 11, 12)$ 和

N-甲基吡咯烷酮电荷转移盐的合成、表征

和非线性光学性质研究

牛景扬 王敬平* 柏艳 党东宾 于丽

(河南大学化学化工学院, 开封 475001)

0626.13
TN204

由 $H_4GeMo_{12-n}W_nO_{40} \cdot mH_2O (n=0, 9, 11, 12)$ 和 N-甲基吡咯烷酮合成, 随后在 CH_3CN 和水中结晶, 制成了一系列分子组成为 $[NMPH]_4GeMo_{12-n}W_nO_{40} \cdot CH_3CN$ 的电荷转移化合物。并用元素分析、红外光谱、电子光谱进行了表征。结果表明在该系列化合物中, N-甲基吡咯烷酮通过 N 原子与酸中的质子结合成阳离子而与阴离子成盐; 固体中阴离子和阳离子之间存在强的相互作用; 化合物在光照下发生分子内电荷转移, 导致阳离子的氧化和阴离子的还原; ESR 结果表明阴离子还原反应处于单电子阶段; 非线性光学性质研究表明, 随着化合物分子内钨取代数的增多, 化合物倍频效应增强, 三阶非线性系数增大。

电荷转移盐

关键词: 杂多酸
分类号: 0614

N-甲基吡咯烷酮 非线性光学性质

三阶 非线性光学材料

随着激光等高科技领域的发展, 对非线性光学材料提出了更高的要求, 如何合成性能优良的非线性光学材料成为化学工作者关注的焦点^[1,2]。文献报道电子授-受型化合物可成为潜在的高效非线性光学材料^[3]。Keggin 结构杂多酸为一类优良的电子受体^[4], 可与有机电子给体形成电子授-受型化合物^[5,6]; 同时其阴离子具有 T_h 对称性, 可望形成具有非对称中心的晶体, 能够满足作为非线性光学晶体的必要条件, 而且杂多酸本身易于形成晶体, 从“分子工程”的角度出发, 将其与有机给体相结合, 可望形成兼具有机与无机材料优点的新材料。我们曾报道了 Keggin 结构杂多酸形成的电荷转移盐的非线性光学性质^[7-9], 为了考察 Keggin 结构中配原子对所形成电荷转移盐的非线性光学性质的影响, 本文报道了由 N-甲基吡咯烷酮(NMP)和 $H_4GeMo_{12-n}W_nO_{40} \cdot mH_2O (n=0, 9, 11, 12)$ 形成的电荷转移盐(charge-transfer polyoxometalate, CTP)的合成、表征及非线性光学性质。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

C, H, N 元素分析在 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪上进行。Ge, Mo, W 元素含量由

收稿日期: 1999-04-23。 收修改稿日期: 1999-09-06。

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。

第一作者: 牛景扬, 男, 36岁, 博士, 副教授; 研究方向: 多酸化学与功能材料。

Jarrell-Ash 1100+2000ICP 测得。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 压片。粉末 ESR 谱由 Bruker ER-200-D-SRC 谱仪完成, 在 X-波段工作。非线性光学性质用大功率 Q-Switched Nd-YAG 激光器测得。实验中所用试剂均为分析纯, $H_4GeW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 和 $H_4GeMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 按文献方法制备^[10], $H_4GeMo_3W_9O_{40} \cdot nH_2O$ 和 $H_4GeMoW_{11}O_{40} \cdot nH_2O$ 按下述方法制备。

1.2 化合物制备

1.2.1 $H_4GeMo_3W_9O_{40} \cdot nH_2O$ 酸的制备

搅拌下向溶有 11.2 克 (4 mmol) $\alpha-Na_{10}GeW_9O_{34} \cdot 18H_2O$ ^[11] 的 30 mL 水溶液中加入 2.9 克 (12 mmol) 的 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, 用 $6 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的盐酸调溶液 pH 值至 1.5~2.0, 搅拌 20 分钟, 用乙醚加酸萃取, 得到浅黄色油状物, 加水放置, 几天后得到浅黄色晶体。元素分析结果: Ge; 2.48%; Mo; 9.93%; W; 57.4。锗、钨、钼原子个数比为: Ge : W : Mo = 1 : 9 : 3。

1.2.2 $H_4GeMoW_{11}O_{40} \cdot nH_2O$ 酸的制备

1.45 克 (6 mmol) $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 溶于 30 mL 水中, 用 $6 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 盐酸调溶液 pH 值至 5~5.5, 搅拌下加入 18 克 (6 mmol) $Na_9GeW_{11}O_{38} \cdot nH_2O$ ^[12], 用 $6 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 盐酸调溶液 pH = 1.2~2, 搅拌 20 分钟, 用乙醚加酸萃取, 得到淡黄色油状物, 加水放置, 几天后得到淡黄色晶体。元素分析结果: Ge; 2.41; W; 66.7; Mo; 3.11。分子内锗、钨、钼原子个数比为 Ge : W : Mo = 1 : 11 : 1。

1.2.3 标题化合物的制备

搅拌下向 20 cm^3 、 $50 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ 的 $H_4GeW_{12}O_{40}$ 水溶液中缓慢滴加 0.2 mL N-甲基吡咯烷酮, 立即产生白色沉淀, 抽滤, 常温真空放置 24 小时干燥, 得到白色粉末, 用乙晴-水混合溶剂 (乙晴: 水 = 1:1) 重结晶, 得到无色晶体。其它酸的电荷转移盐采用相同过程制备并重结晶, 随着化合物分子内钼含量的升高, 所合成化合物的黄色逐渐加深。化合物具有光敏性, 重结晶过程要避光。经 C, H, N 元素分析, 其分子组成和 C, H, N 元素含量列于表 1, 括号内为理论值。

表 1 标题化合物的元素分析
Table 1 Elemental Analysis of the Title Compounds

compounds		C	H	N
$[NMPH]_4GeMo_{12}O_{40} \cdot CH_3CN$	(1)	11.48(11.45)	1.88(1.86)	3.01(3.04)
$[NMPH]_4GeMo_3W_9O_{40} \cdot CH_3CN$	(2)	8.58(8.53)	1.39(1.39)	2.23(2.25)
$[NMPH]_4GeMo_1W_{11}O_{40} \cdot CH_3CN$	(3)	8.11(8.07)	1.33(1.31)	2.11(2.14)
$[NMPH]_4GeW_{12}O_{40} \cdot CH_3CN$	(4)	7.88(7.86)	1.29(1.28)	2.04(2.08)

1.3 非线性光学性质测试

重结晶后的晶体样品经室温真空干燥后, 研碎, 用 100 目筛子过筛。二阶非线性光学性质测试参考 Kurtz 和 Perry 提出的方法^[13], 采用单光束系统, 以磷酸二氢钾 (KDP) 为参比物。首先测定样品的二阶谐波信号强度, 然后保持试验条件不变, 再测定参比物的二阶谐波信号强度, 通过比较两次信号强度, 得到样品倍频效应的相对强弱。三阶非线性测试采用 Maker 条纹法^[14]。参比物为对硝基苯胺, 分别测定样品和参比物的信号强度, 比较求得化合物的三阶非线性系数。测定用 1064 nm 的激光进行, 二阶非线性测定光强 $11.9 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$; 三阶非线性测定光强 $14.3 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 脉冲宽度 250ps。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

标题化合物及相应酸的红外光谱特征吸收数据列于表 2。结果表明, 该系列酸形成 CTP 盐后, 均具有与母体杂多酸相似的 Keggin 结构吸收峰, 说明它们的基本骨架结构未被破坏。与母体酸相比, 所有的特征吸收峰位置均发生了位移, 这与其它酸的电荷转移盐表现一致^[7,16]。表明 CTP 盐的形成使各个键有不同程度的加强或减弱。比较 N-甲基吡咯烷酮与标题化合物的红外光谱, 发现成盐后, NMP 分子中的 C=O 特征振动峰发生红移, N-C 特征振动峰发生蓝移, 并且在 1551 cm^{-1} 附近出现了 N-H 键弱的弯曲振动峰, 表明化合物中 NMP 与质子相结合, 以阳离子的形式与阴离子成盐。

表 2 标题化合物红外光谱数据
Table 2 IR Spectra of the Title Compound

compounds	cm ⁻¹							
	$\nu_{\text{as}}(\text{M}=\text{Oa})$	$\nu_{\text{as}}(\text{M}=\text{Ob})$	$\nu_{\text{as}}(\text{Ge}=\text{Oa})$	$\nu_{\text{as}}(\text{M}=\text{Oc})$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{N}-\text{C}}$	$\nu_{\text{N}-\text{CH}_3}$	$\nu_{\text{N}-\text{H}}$
$H_4GeMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$	950	870	798	762				
(1)	948	874	807	775	1664	1509	1115	1551
$H_4GeMo_9W_3O_{40} \cdot nH_2O$	967	878	811	766				
(2)	966	882	823	776	1664	1509	1114	1550
$H_4GeMo_7W_5O_{40} \cdot nH_2O$	974	880	813	767				
(3)	969	884	827	778	1665	1508	1116	1551
$H_4GeW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$	975	885	815	768				
(4)	970	886	828	778	1666	1512	1116	1551
NMP					1670	1506	1115	

2.2 电子光谱

研究表明 CTP 在溶液中处于完全解离状态^[6,8]。 $H_4GeW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 酸、无色 CTP(4) 和光照变蓝后 CTP(4) 的固体漫反射电子光谱如图 1; $H_4GeMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 酸、黄色 CTP(1) 和光照变绿后 CTP(1) 的固体漫反射电子光谱如图 2。

比较酸和 CTP 的漫反射电子光谱, 发现在 CTP(4) 的漫反射电光谱中 O→W 的荷移跃迁峰与酸的相比, 发生了蓝移, 这与其它电荷转移盐的表现不同; 而 CTP(1) 的 O→Mo 荷移跃迁峰与酸的相比则红移 80 nm 左右, 表明阴阳离子之间存在强的电荷相互作用。这与其它电荷转移盐的表现一致^[16], 只是吸收峰位移的情况不完全相同, 表明在固体中电荷跃迁吸收峰的位置除与阴离子相关外, 也受阳离子的影响。光照变蓝后 CTP 的吸收带与未变色 CTP 吸收带相比, O→M 荷移跃迁带无明显变化, 但它们分别在 640 nm 和 710 nm 附近出现了一新的吸收带, 这是 W(V)→W(VI) 和 Mo(V)→Mo(VI) 的 IVCT 跃迁^[17], 为杂多蓝的特征谱带。表明在光照过程中 $GeW_{12}O_{40}^{4-}$ 和 $GeMo_{12}O_{40}^{4-}$ 阴离子得到了电子, 即在 $NMPH^+$ 和阴离子之间发生了电荷转移, 电荷从有机阳离子上转移到了阴离子中 $W^{\text{IV}}(Mo^{\text{IV}})$ 的 $5d(4d)$ 轨道上, 导致 $NMPH^+$ 的氧化和阴离子的还原^[18,19]。

2.3 电子顺磁共振

图 3 为化合物(1)光照后的变温 ESR 谱; 图 4 和图 5 分别为化合物(3)和(4)光照后的常温和低温 ESR 谱。三种化合物在光照前均无顺磁信号出现, 光照后化合物(3)和(4)的 ESR 谱

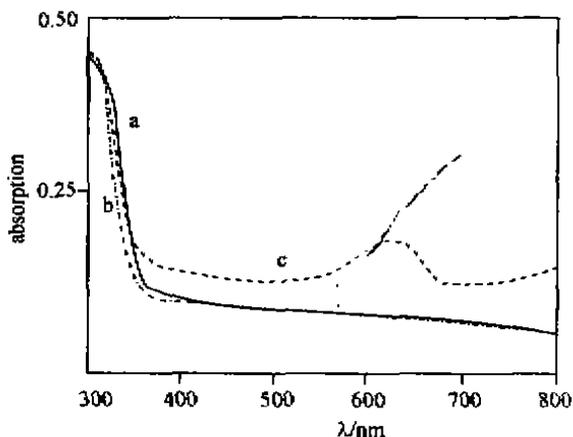


图 1 漫反射电子光谱
Fig. 1 Reflectance diffusion spectra
a: $H_4Ge-W_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ b: colorless CTP(4)
c: irradiated blue CTP(4)

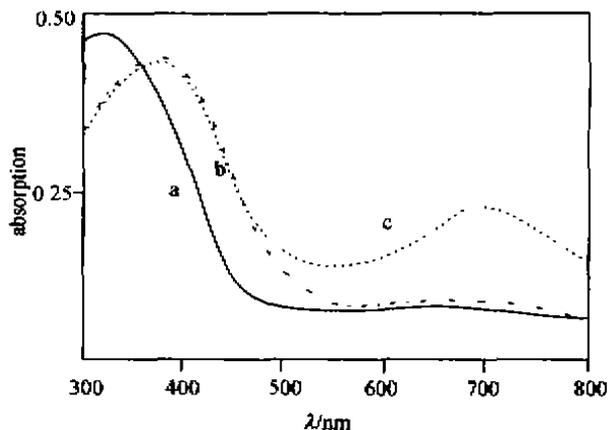


图 2 漫反射电子光谱
Fig. 2 Reflectance diffusion spectra
a: $H_4Ge-Mo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ b: yellow CTP(1)
c: irradiated green CTP(1)

在常温时均出现了 Mo^{5+} 的顺磁信号, 表明在光照下阴离子得到了电子, 但化合物(1)的常温 ESR 谱由于谱带较宽而难以断定, 这可能是由于还原电子在各个钼原子间的离域运动导致谱线增宽^[20]。化合物(4)的 ESR 谱在常温时无 W^{5+} 信号出现, 但在低温时(110K)出现了 W^{5+} 的信号, 这是由于在原料中总含有少量的 Mo^{6+} 化合物, 尽管其含量很少, 但其在光照下表现为“电子陷阱”首先得到电子^[5]。化合物(3)在低温时也未出现 W^{5+} 的信号, 表明在钨, 钼共存的情况下, 在光照下 Mo^{6+} 首先得到电子, 这与文献所提出的“电子陷阱”的结论一致; 同时还表明, 在光照下, 阴离子的还原处于单电子还原阶段。由化合物(1)的变温 ESR 谱可以看出, 随着温度的降低, ESR 谱线峰宽变小, 表明随着温度的降低, 阴离子中的还原电子逐渐由离域转化为定域。化合物(3)和(4)的低温 ESR 谱中出现了 Mo^{5+} 的超精细结构, 但(1)的谱图中未出现超精细结构。由谱图可求得 Mo^{5+} 的 g 值(1) $g = 1.932$; (3) $g_{\perp} = 1.934$, $g_{\parallel} = 1.898$, $A = 35$; (4) $g_{\perp} = 1.931$, $g_{\parallel} = 1.914$, $A = 35G$; (4)中 W^{5+} 信号的 $g_{\perp} = 1.822$, $g_{\parallel} = 1.767$ 。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。

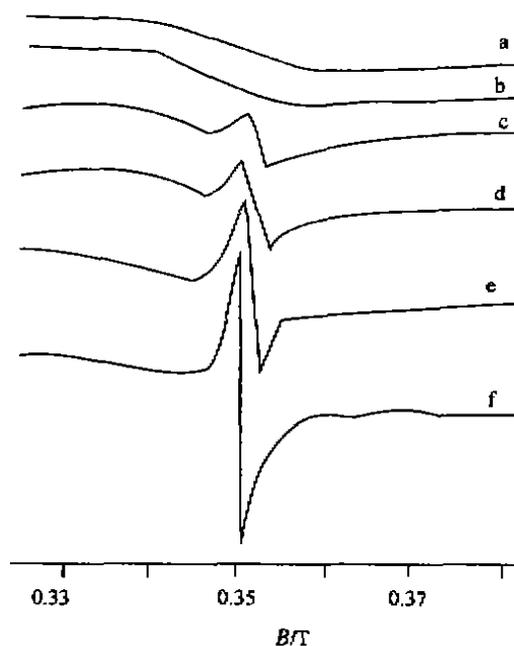


图 3 CTP(1) 的变温粉末 ESR 谱
Fig. 3 Powder temperature changing powder ESR spectra of CTP(1) a: 288K b: 240K
c: 200K d: 160K e: 130K f: 110K

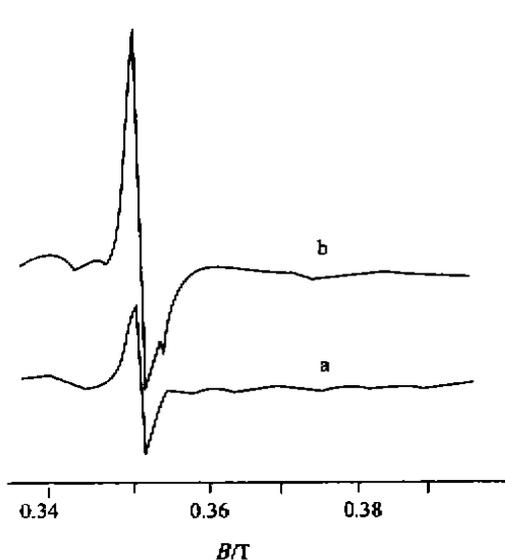


图 4 CTP(3)的粉末 ESR 谱
Fig. 4 Powder ESR spectra of CTP (3)
a; 288K b; 110K

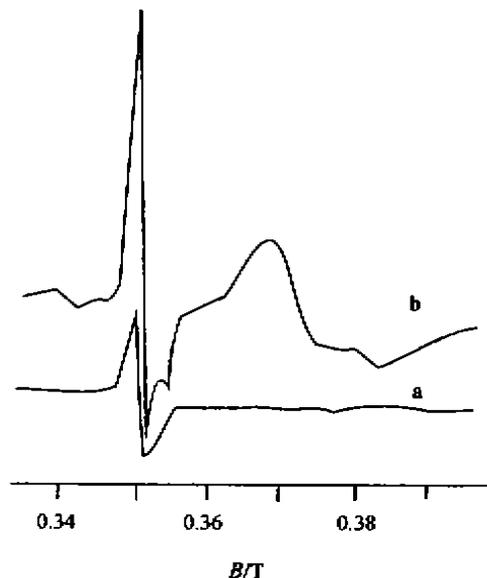


图 5 CTP (4)的粉末 ESR 谱
Fig. 5 Powder ESR spectra of CTP (4)
a; 288K b; 110K

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,可与参比物相比估算样品的 SHG 强度;应用 Bredas^[21]的方法,与参比物比较求得该系列化合物的三阶非线性系数,结果列于表 3。

表 3 标题化合物二阶和三阶非线性光学性质结果

Table 3 Results of the Second-order Nonlinear Optical Property of the Title Compound

compounds	$I_{\text{sample}}/I_{\text{KDP}}$	$\chi^{(3)}$ (esu)
$[\text{NMPH}]_4\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	0.016	1.23×10^{-12}
$[\text{NMPH}]_4\text{GeMo}_9\text{W}_3\text{O}_{40} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	0.031	2.67×10^{-12}
$[\text{NMPH}]_4\text{GeMo}_1\text{W}_{11}\text{O}_{40} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	0.059	4.14×10^{-12}
$[\text{NMPH}]_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	0.409	1.16×10^{-11}

由表中数据可知,向化合物分子内引入一个钼原子,即导致化合物的倍频效应和三阶非线性系数下降一个数量级,钼原子继续增加,化合物倍频效应和三阶非线性系数继续下降,但下降幅度减小,原因有待于进一步研究。

致谢:中科院长春物理所王淑梅老师帮助测定了化合物的非线性光学性质,特致谢意。

参 考 文 献

[1] Eaton D. F. *Science*, 1991, 253, 281.

- [2] Nie Wenjian *Advanced Materials*, 1993, 5(7/8), 520.
- [3] Bella S. D., Fragala I. L., Ratner M. A., Marks T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 682.
- [4] Borshch S. A., Bigot B. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, 212, 398.
- [5] Attanasio D., Bonamico M., Fares V., Imperatori P., Suber L. *J. Chem. Soc. Dalton.*, 1990, 3221.
- [6] Williamson M. M., Bouchard D. A., Hill C. L. *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 1436.
- [7] Jingyang Niu, Xiaozeng You, Chunying Duan, Hoongkun Fun, Zhongyuan Zhou *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 4211.
- [8] NIU Jing-Yang(牛景扬), WANG Jing-Ping(王敬平), MA Qing(马靖) et al *Kexue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, 1996, 4, 328.
- [9] NIU Jing-Yang(牛景扬), WANG Jing-Ping(王敬平), CHEN Yao(陈瑶) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1999, 15(3), 401.
- [10] Claude R. D., Michel F., Raymonde F. et al *Inorg. Chem.*, 1983, 22(1), 207.
- [11] Herve G., Teze A. *Inorg. Chem.*, 1977, 18(8), 2115.
- [12] Teze A., Herve G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, 39, 999.
- [13] Kurtz S. K., Perry T. T. *J. Appl. Phys.*, 1968, 39, 3798.
- [14] Maker P. D., Terhune R. W. *Phys. Rev.*, 1965, 137, A801.
- [15] Yunshan Zhou, Jun Peng, Enbo Wang *Trans. Met. Chem.*, 1998, 23, 125.
- [16] Xiao-Min ZHANG, Baozen Shan, Xiaozeng You *Polyhedron*, 1997, 16(1), 95.
- [17] Pope M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Verlage, Berlin, 1993.
- [18] Hill C. L., Bouchard D. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 5148.
- [19] Yamase T., Kurozumi T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983, 2205.
- [20] Sanchez C., Livage J., Launay J. P., Fournier M., Jeannin Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 3194.
- [21] Bredas J. L., Adant C., Tackx P. et al *Chem. Rev.*, 1994, 94(1), 243.

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTY OF
A SERIES CHARGE TRANSFER SALTS BASED ON
 $H_4GeMo_{12-n}W_nO_{40} \cdot mH_2O$ ($n=0, 9, 11, 12$)
AND N-METHYLPROLINEDONE**

NIU Jing-Yang WANG Jing-Ping* Bo Yan DANG Dong-Bin Yu Li
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475001)

A series charge transfer salts, $[NMPH]_4GeMo_{12-n}W_nO_{40} \cdot CH_3CN$ ($n=0, 9, 11, 12$), were synthesized from $H_4GeMo_{12-n}W_nO_{40} \cdot mH_2O$ and N-methylprolinedone, and they were crystallized out from CH_3CN and water solution, and characterized by elemental analysis, IR spectra and UV spectra. The results suggest that the organic molecules combine a H^+ first and then form the charge transfer salts. There is a strong interaction between anion and the organic cation in solid state. The charge-transfer in the compound will take place under irradiation of light and the anion will be reduced in one-electron step. The heteropoly blue were formed after the charge transfer salts were irradiated under light. The results of the second-order and third nonlinear optical properties indicate that both of them increased as the increasing of the tungsten in the molecules.

Keyword: heteropoly acid N-methylpyrolinedone second-order nonlinear optical property