

二茂铁 - 钼磷酸混合价化合物的室温固相合成与性质

易求实¹ 张卫华^{*,2} 柳士忠²

(¹ 湖北省教育学院, 武汉 430060)

(² 湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062)

梅毓华 忻新泉

(南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

用室温固相反应法合成了一种具有非线性光学性质的二茂铁 - 多金属氧酸盐混合价化合物 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 。用元素分析、红外光谱、紫外漫反射电子光谱、穆斯堡尔谱、ESR、XRD 等手段对其进行了表征和研究, 确定了该化合物的组成与结构。结果表明在反应过程中杂多阴离子发生了单电子还原反应, 生成了混合价化合物。非线性光学性质研究表明标题化合物的倍频效应强度为 $I^{2\omega} = 0.4 I_{\text{KDP}}$, 三阶非线性光学系数为 $\chi^{(3)} = 5.1 \times 10^{-11} \text{esu}$ 。

关键词: 多金属氧酸盐 混合价化合物 室温固相合成 非线性光学性质
分类号: O614

多金属氧酸盐混合价化合物由于具有特殊的光、电、磁等特性, 在化学和材料科学领域已受到越来越多的关注^[1, 2]。但是杂多酸形成的混合价化合物的非线性光学性质报道较少^[3, 4], 以二茂铁基为电子给体的金属有机化合物的非线性光学性质虽有报道^[5, 6], 然而具有电子给 - 受体结构的二茂铁 - 多酸混合价化合物的非线性光学性质却未见报道。本文首次报道了二茂铁 - Keggin 结构钼磷酸混合价化合物的室温固相合成与表征, 测试了样品的非线性光学性质。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

所用试剂均为分析纯。

Perkin-Elmer 240C 元素分析仪。Lecmao Plasma Spec I ICP。Perkin-Elmer Spectrum I FT-IR 光谱仪, KBr 压片。Shimadzu UV-240 紫外 - 可见光谱仪, MgO 片基。日本理学 D/max-IIIc X-射线衍射仪, 铜靶, 管压 35kV, 管流 20mA。JEOL JES-FE-3AX 波谱仪, 在 X 波段工作。OXFORD MS-500 投射式穆斯堡尔谱仪。Q-Switched Nd-YAG 倍频激光器。

1.2 混合价化合物的室温固相合成

在室温下将 180 ~ 200 目的二茂铁与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 按物质的量之比 4:1 研磨混合均匀, 观察到混合物的颜色迅速变为暗绿色, 表明反应速度较快。在室温下放置反应 48h 后, 固相产物先用热的纯水充分洗涤, 再分别用乙醇和乙醚多次淋洗, 真空干燥后用乙腈 - 水混合溶剂重结晶, 得墨绿色晶体。

收稿日期 2000-07-10。收修改稿日期: 2000-09-25。

国家自然科学基金资助项目 (No. 2967011)。

* 通讯联系人。

第一作者: 易求实, 男, 55 岁, 理学士 研究方向 功能配合物和多酸化学。

1.3 Mössbauer 谱测定

样品的 Mössbauer 谱在室温下测定, 放射源为 $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$, 源强 50mCi, 用 25 μm 厚标准 $\alpha\text{-Fe}$ 箔进行速度定标, 所得谱图用非线性最小二乘法按每一吸收峰均为洛仑兹型谱进行拟合, 数据拟合程序为 MOSFUN。

1.4 非线性光学性质测试

二阶非线性光学性质采用电场诱导二次谐波法 (EFISH) 测试, 粉末压片片厚 1mm, 压片所用压力为 300MPa, 参比物为磷酸二氢钾 (KDP); 三阶非线性光学性质通过 Z-扫描技术测试, 以对硝基苯胺为参比物。激光脉冲由一个带 Q-开关的 Nd:YAG 倍频激光器产生, 工作波长 1064nm, 脉冲宽度 250ps, 二阶和三阶非线性光学性质测定用光强分别为 11.9 与 14.3MW $\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

2 结果与讨论

2.1 混合价化合物的化学组成

元素分析 (%) 测定值 :C: 18.67, H: 1.68, Mo: 44.79, Fe: 8.64 ;计算值 :C: 18.72, H: 1.57, Mo: 44.86, Fe: 8.70%。其化学组成为 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 。

2.2 XRD

室温固相产物的 XRD 谱 (数据见表 1) 表明反应物 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 和 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的衍射峰基本消失, 并有新的物相生成, 说明固相反应进行得很完全。

表 1 X-射线粉末衍射数据

Table 1 Data of X-Ray Diffraction

compounds	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$			$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$			$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$		
	2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0
	7.15	12.363	23	15.15	5.8480	100	8.05	10.983	83
	7.90	11.191	100	17.40	5.0965	69	8.95	9.8803	100
	18.30	4.8478	21	18.95	4.6830	33	20.25	4.3852	46
	25.45	3.4998	28	19.65	4.5177	9	26.20	3.4013	63
	26.05	3.4205	30	22.80	3.9002	10	27.80	3.2090	66
	27.70	3.2204	22				28.85	3.0946	60

2.3 红外光谱

红外光谱研究表明, Keggin 结构的钼磷酸与二茂铁形成混合价化合物后, 仍具有与原来相似的 Keggin 结构吸收峰, 说明杂多阴离子的基本骨架未被破坏, 但其各个特征吸收峰均有不同程度的红移或蓝移, 表明形成混合价化合物后, 各个键均有程度不同的增强或减弱。IR 数据列于表 2。

表 2 化合物的 IR 光谱数据

Table 2 IR Data of the Compounds

cm^{-1}

compound	$\nu(\text{Fe-O})$	$\nu(\text{Mo-O})$	$\nu(\text{Mo-O}_2\text{-Mo})$	$\nu(\text{Mo-O}_2\text{-Mo})$
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1067	963	870	785
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1064	962	868	795

2.4 电子光谱

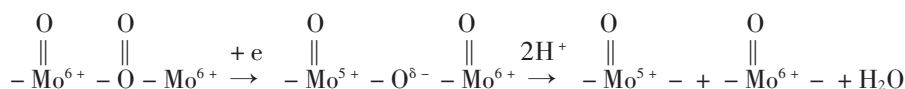
在标题化合物的固体漫反射电子光谱上 (图 1), 可以观察到相对于母体酸 $\text{O}_{b,c} \rightarrow \text{Mo}$ 的荷移跃迁谱带均发生红移, 说明由于形成混合价化合物使杂多阴离子内荷移跃迁能量降低; 另外

在 750nm 处附近还出现一新的吸收峰, 可归属为 $\text{Mo(V)} \rightarrow \text{Mo(VI)}$ 的 IVCT 跃迁, 是杂多蓝的特征谱带, 表明固相反应过程中在 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 和 Keggin 结构钼磷酸之间发生了电荷转移, 生成了混合价态化合物^[3]。

标题化合物在乙腈中的电子光谱表明: 在 201nm 和 264nm 附近出现两个吸收峰, 两峰分别对应于 $\text{O}_d = \text{Mo}$ 和 $\text{O}_{(b, c)} \rightarrow \text{Mo}$ 的荷移跃迁。与母体酸相比较, 264nm 处的 $\text{O}_{(b, c)} \rightarrow \text{Mo}$ 荷移峰强度有所减弱, 说明有机电子给体二茂铁与电子受体杂多阴离子之间发生了作用, 这是形成混合价化合物的一个重要标志^[3]。

2.5 电子顺磁共振谱

标题化合物的 ESR 谱如图 2 所示。在室温 ESR 谱(I)和低温 (77K) 信号放大谱(II)中均可观察到 Mo(V) 顺磁信号, 并且两种谱图都出现超精细结构, 根据室温 ESR 谱计算得 $g_{\perp}' = 1.9817$, $g_{\parallel}' = 1.8394$ 。根据低温 (77K) ESR 谱计算得 $g_{\perp} = 1.9592$, $g_{\parallel} = 1.9424$ ($\Delta H = 29\text{G}$); 而 $g = 2.177$ 、 2.152 、 2.107 、 2.084 和 2.017 则可归属于有机阳离子 $[\text{FeCp}_2]^+$ 的信号^[7]。表明同时存在未偶电子和一个单个 Mo 核 ($I = 5/2$) 及一个单个 Fe 核 ($I = 5/2$) 相互作用。ESR 谱结果表明在固相合成的混合价化合物中杂多阴离子处于一电子还原阶段, 还原过程为桥氧还原机理^[8]:



2.6 穆斯堡尔谱

图 3 是二茂铁 图 3-1) 和二茂铁与 Keggin 结构钼磷酸室温固相反应产物 图 3-2) 的穆斯堡尔谱, 穆斯堡尔谱参数列于表 3。

实验结果表明铁的价态在反应前后发生了变化。根据穆斯堡尔谱参数可以判定反应前铁以居中自旋 $\text{Fe(II)} (S = 1)$ 形式存在, 而反应后产物为高自旋 ($S = 5/2$) Fe(III) 配合物, 从而也有有力地证实了在室温下 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 发生固相反应, 生成了混合价态电荷转移配合物 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_4\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}$ 。

同质异能移反比于 s 电子在核处的几率密度。在核处的几率密度越小, 同质异能移就越大。在 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 反应形成了混合价化合物 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_4\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}$ 以后,

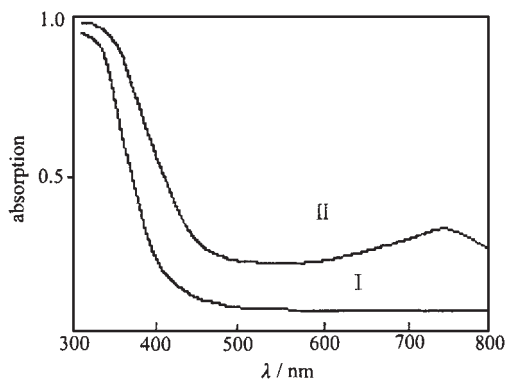


图 1 固体漫反射电子光谱

Fig. 1 Reflectance spectra

I: $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

II: $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

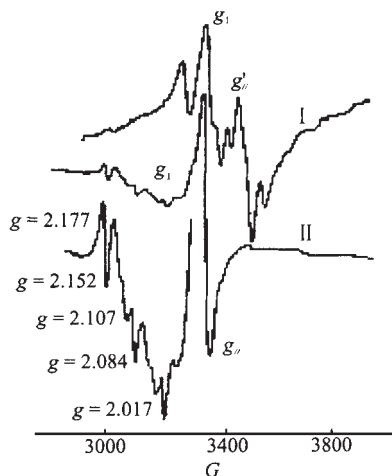


表 3 穆斯堡尔谱参数

Table 3 Mössbauer Parameters

compound	$\delta / (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	$Q_s / (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	$\Gamma / (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	0.2660	2.421	0.1289
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	0.2445	0.1219	0.1550

$\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$, d 电子数目的减少会引起铁原子核外总 s 电荷密度的明显增加, 故高自旋 $\text{Fe}(\text{III})$ 混合价化合物比居中自旋 $\text{Fe}(\text{II})$ 具有相对较小的同质异能移。可以由轨道的对称情况估算四极分裂的大小。对于三价铁配合物, 其 $3d$ 壳层有较好的球对称性, 因而主要以配位基对电场梯度有贡献, 四极分裂一般较小, 不大于 $0.9 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 而对于二价铁配合物, 其核外电子对电场梯度有贡献, 引起大的四极分裂, 一般在 $1.7 \sim 3.6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ [9]。

对应二茂铁的基态 $a_{1g}^2 (d_z^2)$, $e_{2g}^4 (d_{xy}, d_{x^2-y^2})$, 可观察到一个大的电场梯度, 四极分裂较大。但在形成二茂铁阳离子后, 观察到四极分裂减小, 这和失去一个 e_{2g} 电子是一致的 [10]。

2.7 非线性光学性质

通过测定晶体粉末样品的倍频信号, 与 KDP 相比求得样品的倍频效应为 $I^{2\omega} =$

$0.4 I_{\text{KDP}\omega}$ 。二次谐波强度 $I^{2\omega}$ 与粉末的粒度大小、取向分布和堆积厚度有关。为了探索分子结构与样品非线性光学性质的关系, 仅仅测试粉末样品的倍频性质远远是不够的。为此, 我们使用 Z -扫描方法测试了标题化合物的三阶非线性光学性质, 发现二茂铁-钼磷酸混合价化合物具有较强的非线性光学性质, 三阶非线性光学系数为 $\chi^{(3)} = 5.1 \times 10^{-11} \text{ esu}$ 。二茂铁基的给电子性能明显优于一般的电子给体, 而大多数 Keggin 结构的多酸阴离子又具有特殊的结构, 易被还原产生混合价态, 是强的电子接受体。因而具有电子给-受体结构的二茂铁-多酸混合价化合物, 因分子内电荷转移的程度较大, 有效地增强了分子的微观倍频效应 [6], 往往会衍生出优异的非线性光学性质, 从而成为一类潜在的具有应用前景的高效非线性光学材料。

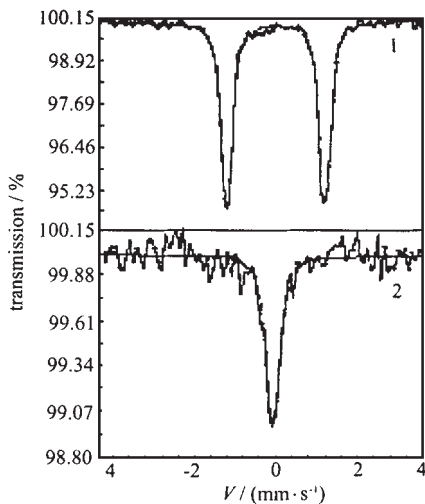


图 3 化合物的穆斯堡尔谱

Fig. 3 Mössbauer spectra

1: Ferrocene

2: $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2)_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

参 考 文 献

- [1] Pope M. T., Achim M. *Angew. Chem.*, **1991**, *30*, 34.
- [2] XU Lin (许林), WANG En-Bo (王恩波), HU Chang-Wen (胡长文) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, *16*(2), 218.
- [3] WANG En-Bo (王恩波), HU Chang-Wen (胡长文), XU Lin (许林) *Introduction of Polyoxometalates Chemistry (多酸化学导论)*, Beijing: Chemical Industry Press, **1998**.
- [4] NIU Jing-Yang (牛景扬), WANG Jing-Ping (王敬平), BO Yan (柏艳) et al *Yingyong Huaxue (Chinese J. Appl. Chem.)*, **2000**, *17*(2), 134.

- [5] QIN Jin-Gui(秦金贵), YANG Chu-Luo 杨楚罗), LIU Dao-Yu 刘道玉) *Huaxue Tongbao*(*Chinese Chemistry Bulletin*), **1996**, **6**, 13.
- [6] QIAN Ying 钱 鹰), SUN Yue-Ming 孙岳明), LIU Ju-Zheng 刘举正) et al *Huaxue Xuebao*(*Acta Chim. Sin.*), **1998**, **56**, 340.
- [7] Magueres P. L., Ouahab L., Golhen S. et al *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**(23), 5180.
- [8] QI Hai-Hua(戚海华), YANG Xiao-Xuan(杨晓喧), YAN Qi-Jie(颜其洁) et al *Huaxue Xuebao*(*Acta Chim. Sin.*), **1994**, **52**, 155.
- [9] XIA Yuan-Fu 夏元复), YE Chun-Hao 叶纯灏), ZHANG Jian 张 健) *Mössbauer Effect Methodology and Application* 穆斯堡尔效应及其应用), Beijing :Atomic Energy Press, **1984**.
- [10]Drago R. S., Translated by YOU Xiao-Zeng 游效曾), YUAN Chuan-Rong 袁传荣), LI Zhong-De 李重德) *Physical Methods in Chemistry* 化学中的物理方法), Beijing :Higher Education Press, **1991**.

Solid State Synthesis, Physical properties and Characterization of a Mixed Valence Compound between Ferrocene and Molybdophosphoric Acid at Room Temperature

YI Qiu-Shi¹ ZHANG Wei-Hua^{*,2} LIU Shi-Zhong²

(¹ Education College of Hubei, Wuhan 430060)

(² Faculty Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062)

MEI Yu-Hua XIN Xin-Quan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,
Nanjing University, Nanjing 210093)

In this paper, We report the preparation of a mixed valence compound by use of organic donor Ferrocene(FeCp_2) and inorganic acceptor Keggin structure $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, at room temperature. The compound was characterized by elemental analysis, FTIR, XRD, reflectance spectroscopy, ESR Measurements, Mössbauer spectra and CV. The results indicate that the anions of the heteropoly acid remain unchanged in mixed valence compound formation. The nonlinear optical property measurements indicate the second harmonic generation intensity is $I^{2\omega} = 0.4 I_{\text{KDP}}$, and the third-order susceptibility is $\chi^{(3)} = 5.1 \times 10^{-11} \text{esu}$.

Keywords : polyoxometalates mixed valence compound solid-state synthesis
nonlinear optical properties