

钼磷酸和 2-吡啶-偶氮-2-萘酚电荷转移配合物的合成、表征及性质研究

靳素荣* 姚礼峰 陈永熙
(武汉工业大学材料学院, 武汉 430070)

关键词: 钼磷酸 电荷转移配合物 光致变色
分类号: O614

杂多化合物具有很强的接受电子能力,是一类优秀的受体分子,它可以与有机分子以氢键或配位键作用形成电荷转移配合物。由于这类配合物具有特殊的光、电、磁性质在催化、功能材料及药物化学等领域受到研究者的广泛关注^[1]。有大量文献报道了杂多酸作为电子受体与有机给体相结合形成电子给-受型配合物,并在性能方面进行了探讨^[2,3]。为了考察有机配体的位阻效应对配合物形成的影响,我们选择体积大,含有偶氮基及共轭 π 键的 2-吡啶-偶氮-2-萘酚(简称为 PAN)为电子给体,12-钼磷酸(简称为 PMo_{12})为电子受体,制备了新型标题化合物,并对其性质进行了表征。

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。P, Mo 在澳大利亚立柏-8410 型电感耦合等离子体发射光谱仪上测得。IR 光谱采用 KBr 压片法在 Nicolet 170 型 FTIR 光谱仪上测得。电子光谱在岛津 UV-240 型可见-紫外光谱仪上测得。所用试剂均为分析纯。

1.2 电荷转移配合物的合成

搅拌下向 20mL $50\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液中缓慢滴加含有 4.8mmol PAN 的乙醇溶液 30mL, 控制 pH 在 4.5 左右, 搅拌 2 小时, 过滤沉淀, 真空干燥, 甲醇溶液中重结晶得红色晶体。合成配合物具有光敏性, 重结晶和干燥过程都需要避光。对产物的元素分析和热失重分析表明化合物的组成为 $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O})_6\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 。实验数据(理论值)%为: C, 32.41(32.47); H, 2.17(2.19); N, 7.59(7.58); P, 0.91(0.93); Mo, 34.66(34.64)

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

红外光谱测定结果表明, 在 700~1100nm 范围内, 所合成配合物具有与母体杂多酸类似

收稿日期: 2000-09-22。收修改稿日期: 2000-12-19。

湖北省重点科技攻关项目(No. 992P0321)。

* 通讯联系人。

第一作者: 靳素荣, 女, 36 岁, 讲师; 研究方向: 多酸化学与功能材料。

的 Keggin 结构吸收峰(表 1)。说明杂多阴离子在形成电荷转移盐后其骨架基本保持不变。配合物的形成只是使得 Keggin 结构的伸缩振动频率有稍许改变,其中 $\nu_{\text{Mo-O}_6}$, $\nu_{\text{P-O}}$ 发生红移, $\nu_{\text{Mo-O}_{4c}}$ 发生蓝移,表明所合成配合物中配体不与杂多阴离子 Keggin 结构直接发生配位作用,阴离子的化学键由于受到有机给体的作用,有不同程度的增强或减弱。与游离的 PAN 相比在 1621、1568、1507、1225 cm^{-1} 出现苯环 C=C 及 C-O 特征吸收峰,在电荷转移配合物中红移至 1620、1508、1437、1215 cm^{-1} 处; 823 cm^{-1} 处的 C-H 面外弯曲振动由于与钼磷酸中 Mo-O₆ 键的伸缩振动重叠,新配合物中在 804 cm^{-1} 处出现强吸收峰, 752 cm^{-1} 处的 C-H 面外弯曲振动峰蓝移至 760 cm^{-1} 处;在 1148 cm^{-1} 处的 C-N 键伸缩振动峰在电荷转移配合物中蓝移至 1156 cm^{-1} 处。由此说明有机给体与杂多酸受体之间发生了相互作用,形成了电荷转移配合物。但由于空间位阻作用 PAN 没有与杂多酸中的表面氧原子发生配位,而是以 C-O 键中的氧原子与杂多酸中质子氢发生了配位作用。因为氧的配位降低了氧上的电子云密度,破坏了 N=N 与苯环及 C-O 的共轭体系,减弱了 O → C 中 $p\pi \rightarrow d\pi$ 反馈键的程度,使 N-C 强度增加,由此导致 C-O 键伸缩振动频率的下降和 N-C 键伸缩振动频率的上升^[4,5]。

表 1 化合物的红外光谱

Table 1 IR Spectra Data of Charge Transfer Compound

compound	$\nu_{\text{P-O}}$	$\nu_{\text{Mo-O}_6}$	$\nu_{\text{Mo-O}_{4c}}$	$\nu_{\text{Mo-O}_6}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\delta_{\text{C-H}}$	cm^{-1}	
PMO ₁₂	1067	962	870	788						
PAN					1507	1568	1621	1148	1225	823 752
PAN-PMO ₁₂	1063	961	875	804	1437	1508	1620	1156	1215	760

2.2 紫外光谱

合成配合物的紫外光谱见图 1。从图中可见, 12-钼磷酸与 PAN 反应生成新化合物后, 在 228nm 和 310nm 处出现两个吸收峰, 位于 228nm 处的吸收峰对应于端氧与钼之间的荷移跃迁 ($\text{O}_d \rightarrow \text{Mo}$), 位于 310nm 处的吸收峰归属于 Keggin 结构 PMO₁₂ 杂多蓝阴离子中 $\text{O}_{6c} \rightarrow \text{Mo}$ 的荷移跃迁特征吸收谱带, 表明在生成新化合物的分子中杂多阴离子仍然保持 Keggin 结构, 但有一定程度的畸变。与母体 PMO₁₂、PAN 相比形成电荷转移配合物后, 峰位发生了红移和蓝移, 说明由于受有机基团给电子作用的影响, 杂多阴离子与有机给体之间存在弱的相互作用^[6]。在新化合物分子中产生了新的共轭体系, 形成了电荷转移配合物。

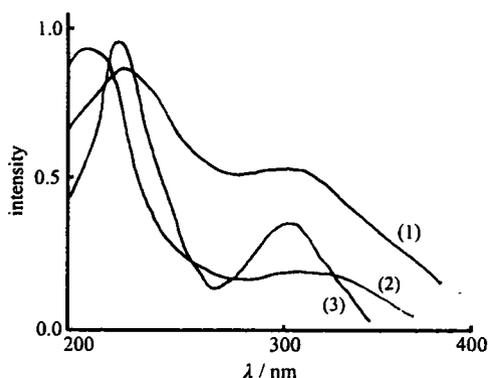


图 1 标题化合物的 UV 光谱

Fig. 1 UV spectra of the title compound

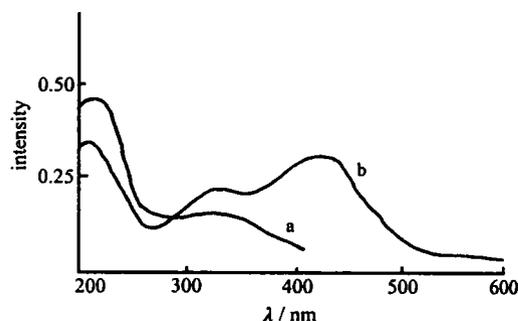
(1): $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O})_6\text{H}_7\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$,(2): $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, (3): $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ 

图 2 标题化合物的电子光谱

Fig. 2 Electronic spectra of the title compound

a: red, b: blue

2.3 光致变色性能

将红色标题化合物粉末用450W高压汞灯照射1.5小时,样品变蓝。图2绘出了合成配合物固体粉末的紫外可见吸收光谱及光照后的变化过程,由图可以看出,光照前后 $O \rightarrow Mo$ 的荷移跃迁带无明显变化,但光照后在450nm附近出现一新的吸收带,认为是 $Mo(V) \rightarrow Mo(VI)$ 的荷移跃迁谱带,表明光照过程中有机基团中的电子在光激发下由有机分子转移到阴离子 $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ 中的 Mo^{6+} 上,钼磷酸阴离子被还原成杂多蓝。

将变蓝后的样品在 $pH = 1 \sim 2$ 范围内,用 $KMnO_4$ 溶液滴定法^[7]测得 $Mo(V)$ 与标题化合物的物质的量之比为 $Mo(V)/PMo_{12}O_{40} = 1.02$,表明光照后杂多阴离子处于单电子还原阶段。将变色样品暴露在空气中避光放置,其蓝色逐渐退去,可见区的450nm特征谱带消失,吸收光谱恢复原状,即发生了可逆光致变色,说明光还原过程并不改变配合物的结构。

参 考 文 献

- [1] Pope M. T., Muller A. *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-retroviral Activity*, Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 1994, p245.
- [2] LIU Shi-Zhong(柳士忠), WANG Zheng(王 峥), KU Zong-Jun(库宗军) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. long. Chem.)*, 1999, 15(5), 652.
- [3] NiU Jing-Yang(牛景扬), WANG Jing-Ping(王敬平), CHEN Yao(陈 瑶) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. long. Chem.)*, 1999, 15(3), 401.
- [4] WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许 林) *Introduction of Polyoxometalates Chemistry*, Beijing: Chemical Industry Press, 1998, p67.
- [5] GU Yi-Dong(顾翼东), DING Jian-Ping(丁建平) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, 1990, 11(3), 221.
- [6] NiU Jing-Yang(牛景扬), WANG Jing-Ping(王敬平), DANG Dong-bin(党东宾) et al *Yingyong Huaxue(Applied Chemistry)*, 1998, 15(6), 71.
- [7] YUE Bin(岳 斌), ZHU Si-San(朱思三), XIE Gao-Yang(谢高阳) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. long. Chem.)*, 1992, 8(2), 219.

Synthesis, Characterization and Properties of Charge-Transfer Complex Based on Molybdophosphoric Acid and α -Phridylazo- β -Naphthol

JIN Su-Rong YAO Li-Feng CHEN Yong-Xi

(School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

A new photosensitive charge transfer complex has been synthesized based on phosphomolybdic acid and α -phridylazo- β -naphthol and characterized by elemental analysis, IR spectrum, UV spectrum, The results of IR spectra showed that the coordinating atom of α -phridylazo- β -naphthol was oxygen of C-O bond. The organic ligands do not coordinate with heteropolyanions, but with protons in heteropoly acid by coordination bond. Photochromism studies show that the electron transfer takes place from the organic molecules to the heteropolyanions.

Keywords: phosphomolybdic acid charge transfer complex photochromism