

研究简报

Keggin 结构钼磷酸/聚碳酸酯复合物的制备及光致变色性质研究

靳素荣* 陈永熙 田多玉 徐 钊 明三军 周淑琼

(武汉理工大学材料学院, 武汉 430070)

关键词: 钼磷酸 聚碳酸酯 光致变色
分类号: O635

近年来, 多酸-有机复合材料的研究, 受到了人们的广泛关注^[1]。杂多化合物是一类含有氧桥的多核配合物, 作为高质子酸, 可以提供质子与有机给体形成多酸-有机复合物, 这类质子化状态的复合物具有良好的光敏性, 这种特性在光化学、氧化还原催化等方面显示出重要用途。聚碳酸酯是一种综合性能优良的光学材料, 研究以其为基材的杂多酸-有机复合材料的基本性能, 对聚碳酸酯的改性、增进对这类复合材料的理论研究以及拓宽聚碳酸酯的应用都有重要的实际意义, 迄今为止, 尚未见这方面的报道。本文以 Keggin 结构钼磷酸(简称为 PMO_{12}) 和聚碳酸酯(简称为 PC) 为原料合成了钼磷酸/聚碳酸酯复合物, 表征了其结构特征, 并对其光致变色性质进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

红外光谱分析用美国 Nicolet 420 型 IR 光谱仪测定; 电子光谱在 HP 8452A UV-Vis 光谱仪上测得; ^{31}P NMR 用 MSL-300 核磁共振仪测定; 热重分析用 TAS-100 型热分析仪, 升温速度 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围 $30 \sim 650^\circ\text{C}$; 聚碳酸酯: 牌号为 OQ 1020L, 美国 GE 公司生产; $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 按文献^[2]合成, 其它试剂均为分析纯。

1.2 复合物的制备

将粘均分子量为 16000 的聚碳酸酯 (PC) 0.9g、钼磷酸 0.1g 分别溶解在 50mL 和 10mL CHCl_3 中,

两者混合后于室温下搅拌 2h, 得到黄色溶液, 除去溶剂后得黄色粉末。合成复合物有很强的光敏性, 以上操作均在避光条件下进行。热重分析法测定复合物中化学组成为 $(\text{CA})_7 \cdot \text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ (CA 为聚碳酸酯的单体化合物)。

2 结果与讨论

2.1 溶解性

分别准确称取一定量的复合物, 放入 50mL 烧杯中, 用滴定管缓慢加入溶剂 (水、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、吡啶、四氢呋喃、丙酮、乙醚) 至复合物完全溶解, 搅拌 2 小时。结果表明, 复合物易溶于 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、吡啶、四氢呋喃等溶剂, 在水中部分溶解, 难溶于丙酮和乙醚。

2.2 IR 光谱

表 1 为复合物的红外光谱数据。由表 1 中的红外光谱数据表明在 $700 \sim 1100\text{cm}^{-1}$ 范围内出现 $\nu_{\text{P-O}}$, $\nu_{\text{Mo-O}_6}$, $\nu_{\text{Mo-O}_6-\text{Mo}_6}$, $\nu_{\text{Mo-O}_6-\text{Mo}_6}$ 特征振动峰, 说明在复合物中仍保留着 Keggin 型结构杂多阴离子的基本结构, 复合物的形成只是使得 Keggin 结构的伸缩振动频率有少许改变, 其中, $\nu_{\text{Mo-O}_6}$ 发生蓝移, $\nu_{\text{P-O}}$, $\nu_{\text{Mo-O}_6-\text{Mo}_6}$, $\nu_{\text{Mo-O}_6-\text{Mo}_6}$ 发生红移。表明在复合物中聚碳酸酯不与杂多阴离子的 Keggin 结构直接发生作用, 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。另外, 复合物中具有 PC 的 $\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C-O}}$, $\nu_{\text{C=C}}$ 的特征谱带, 并略有位移, 表明聚碳酸酯的基本结构没有明显变化。与纯 PC 相比复合物中除具有 PC 的

收稿日期: 2001-06-19。收修改稿日期: 2001-11-23。

湖北省重点科技攻关项目 (No. 992P0321)。

* 通讯联系人。E-mail: jinsur@263.net

第一作者: 靳素荣, 女, 37 岁, 硕士; 研究方向: 多酸化学与功能材料。

表 1 化合物的红外光谱

Table 1 IR Spectra Data of Charge Transfer Compound

compound	$\nu_{\text{P=O}}$	$\nu_{\text{Mo-O}}$	$\nu_{\text{Mo-O}_2}$	$\nu_{\text{Mo-OH}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$
$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1067	962	870	788			
PC					1773	1162	1192
$\text{PMo}_{12}/\text{PC}$ (yellow)	1064	966	856	769	1767	1162	1192
$\text{PMo}_{12}/\text{PC}$ (blue)	1066	964	854	760	1775	1161	1191

特征峰外, 在 3428cm^{-1} 处出现一新峰, 此峰是氢键的特征振动峰, 1773cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 振动峰红移至 1767cm^{-1} , 1229cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{O}$ 振动峰蓝移至 1235cm^{-1} , $1507, 1601\text{cm}^{-1}$ 处苯环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰蓝移至 $1506, 1637\text{cm}^{-1}$ 处。这是由于杂多酸中的质子氢原子与 PC 中的 $\text{C}=\text{O}$ 键中的氧以氢键形式作用, 形成电荷转移桥, 使 $\text{C}=\text{O}$ 键中氧原子上的电子云密度发生了改变, 导致 $\text{C}-\text{O}$ 键和苯环中 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动频率的上升, $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动频率下降, 说明杂多酸与 PC 之间不是简单的共混。

2.3 紫外光谱

$\text{PMo}_{12}/\text{PC}$ 复合物的紫外光谱见图 1。复合物在紫外区 232nm 和 314nm 处出现两个吸收峰, 位于 232nm 处的吸收峰对应于端氧与 Mo 之间的荷移跃迁 ($\text{O}_t\text{-Mo}$), 位于 314nm 处的吸收峰归属于 Keggin 结构 PMo_{12} 杂多阴离子中 $\text{O}_b\text{-Mo}$ 的荷移跃迁特征吸收谱带, 进一步说明复合物中杂多钼磷酸的 Keggin 结构未被破坏。而 PC 在 UV 区 305nm 处有强吸收^[3], 由于复合物中氢键的生成, 在 UV 光谱中这一吸收峰减弱并发生红移与杂多酸的特征吸收峰重合, 在 314nm 处出现了吸收峰。与 PMo_{12} 相比, 复合物的吸收峰位发生了红移, 这也表明复合物中在 PMo_{12} 与 PC 之间形成了氢键, 使复合物中共轭体系发生了变化。

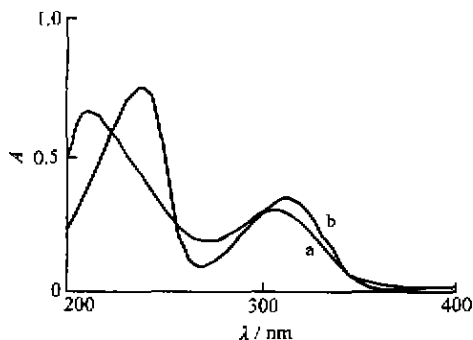


图 1 复合物的 UV 光谱

Fig. 1 UV spectra of the title complex

a: $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ b: $\text{PMo}_{12}/\text{PC}$

2.4 ^{31}P NMR 谱

复合物的 ^{31}P NMR 谱中在 -3.61ppm 处显示一个共振峰, 与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液 (-3.9ppm) 相比^[4], 发生了微弱的位移。表明复合物中由于氢键的形成使得整个杂多阴离子的电子密度有所增加, 从而导致 ^{31}P 化学位移向低场方向有少许位移, 这一结果也说明在杂多酸阴离子与聚碳酸酯之间不是简单的共混而是发生了弱的相互作用。

2.5 光致变色性质

$\text{PMo}_{12}/\text{PC}$ 复合物具有强的光敏性, 日光照射即可使其变蓝, 图 2 为光照前后的复合物溶液的紫外-可见吸收光谱。由图 2 可见 $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$ 间的荷移跃迁谱带没有明显的位置变化, 只是吸光强度有少许降低, 但变蓝后的复合物溶液在 550nm 处出现一新的特征吸收峰, 认为是 $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ 的 IVCT 跃迁, 表明在聚碳酸酯与杂多阴离子间发生了电子转移生成了杂多蓝, 这与钼磷酸在溶液中的一电子还原产物的可见吸收光谱一致^[5]。

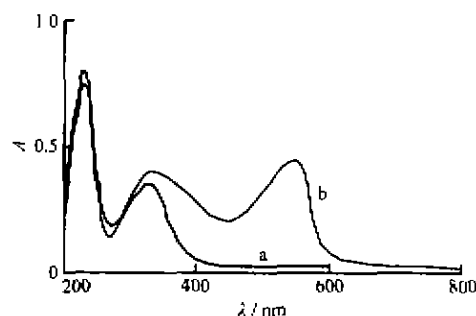


图 2 复合物的电子光谱

Fig. 2 Electronic spectra of the complex

a: yellow, b: blue

比较表 1 中复合物光照前后的红外光谱数据, 发现变色后的复合物 $\text{Mo}-\text{O}_t$ 键红移了 9cm^{-1} , 而杂多阴离子的其他特征峰位置基本没有变化, 另外, 复合物的氢键振动峰由光照前的 3428cm^{-1} 蓝移至 3438cm^{-1} , 且峰变宽、强度减弱, $\text{C}=\text{O}$ 键的特征振动峰由 1767cm^{-1} 蓝移至 1775cm^{-1} , 但并未使氢键发生断裂, 由此表明光照后复合物中的氢键减弱, 只能

使氢键中的电荷向 Mo^{6+} 发生一定程度的偏移,使复合物变色。

为了研究复合物变色后的稳定性能,用分光光度计分别测定了日光照射 1h 后的样品和将它放置 2d、5d、10d 的样品,发现其吸收曲线没有发生明显变化,但吸光度有少许降低。可见,变色后的 $\text{PMo}_{12}/\text{PC}$ 复合物在空气中长时间放置颜色不发生变化,可稳定存在。

2.6 还原电子数的确定

用 KMnO_4 滴定法^[7]测定其光照 1h 后及放置 2d、5d、10d 的试样,得到 Mo(V) 与其复合物中 Mo(V) 的量之比分别为 1.15 $\text{Mo(V)}/\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、1.08 $\text{Mo(V)}/\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、1.02 $\text{Mo(V)}/\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、0.94 $\text{Mo(V)}/\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$,从而可以确定,光照后杂多阴离子处于一电子还原产物。上述结果还显示随着放置时间的延长 $\text{Mo(V)}/\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的比值逐渐减小,说明复合物 $\text{PMo}_{12}/\text{PC}$ 的光电子转移反应中在产生了 $\text{Mo(V)} \rightarrow \text{Mo(V)}$ 的还原反应后,随着时间的推移还发生 Mo(V)

逐渐减少和 Mo(V) 缓慢生成的反应。

参 考 文 献

- [1] Pope M. T., Muller A. *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-retroviral Academic*, Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 1994, p245.
- [2] Wu Xian J. *Bio. Chem.*, 1920, 43, 189.
- [3] Chenguang Chemical Plant(晨光化工厂) Ed. *Polycarbonate* (聚碳酸酯), Beijing: Dye Chemical Industry Press, 1973, p171.
- [4] WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许林) *Introuction of Polyoxometalates Chemistry* (多酸化学导论), Beijing: Chemical Industry Press, 1998, p107.
- [5] Bi Lihua, Wang Enbo, Xu Lin et al *Inorg. Chm. Acta*, 2000, 305, 163.
- [6] YUE Bin(岳斌), ZHU Si-San(朱思三), XIE Gao-Yang(谢高阳) et al *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), 1992, 8(2), 219.

Preparation, Photochromic Properties of Keggin Type Molybdophosphoric Acid Based on Polycarbonate

JIN Su-Rong* CHEN Yong-Xi TIAN Duo-Yu XU Tian MING San-Jun ZHOU Shu-Qiong

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

A new photochromic complex of Keggin type molybdophosphoric acid/polycarbonate has been synthesized. Their properties were investigated by IR spectrum, UV spectrum and ^{31}P NMR. The results of IR spectra and UV spectra indicate that there is interaction between the $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ and polycarbonate. The complex has photosensitivity under irradiation of sunlight to result from the interaction between the $\text{C}=\text{O}$ of PC and the H of the molybdophosphoric acid.

Keywords: molybdophosphoric acid polycarbonate photochromic