

一种有机-无机电荷转移配合物的合成、结构及性能研究

叶燕珠 林 深* 王世铭

(福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007)

关键词: 电荷转移配合物; 多金属氧酸盐; 合成; 晶体结构

中图分类号: O614.61+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0910-05

Synthesis and Properties of an Organic-Inorganic Charge-Transfer Complex

YE Yan-Zhu LIN Shen* WANG Shi-Ming

(College of Chemistry and Material Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract: A charge-transfer complex, $[(C_2H_4OH)_3NH]_2 \cdot [HPMo_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$, has been synthesized and characterized. The crystal structure of the complex was determined by X-ray diffraction. It belongs to orthorhombic, space group $Pnna$, with $a=1.541\ 30(5)$ nm, $b=1.884\ 23(7)$ nm, $c=2.049\ 06(7)$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90.00^\circ$, $V=5.950\ 8(4)$ nm³, $Z=4$, $D_c=2.427$ Mg·m⁻³, $F(000)=4\ 132$, $\mu(Mo\ K\alpha)=2.568$ mm⁻¹. The structure was refined to $R_1=0.043\ 5$ and $wR_2=0.122\ 4$ by full-matrix least-squares method. The O atoms of the polyoxometalate, the C atoms of the organic substrates and the O atoms of water molecules are involved in hydrogen bonding. Spectral data support the presence of an electronic interaction between the organic substrate and the inorganic anion in the solid state. It is strongly photochromic under ultraviolet light resulting from charge-transfer. The electrochemical behavior of the compound shows that the redox peak currents are proportional to the scan rate in pH=4.0 NaAc-HAc buffer solution, which indicates that the electrode reaction are surface controlled processes.

Key words: charge-transfer complex; polyoxometalate; synthesis; crystal structure

多金属氧酸阴离子具有较强的接受电子的能力,是一类良好的电子受体,它可以与含N、S、O等原子的有机电子给体(如胺类、Gly-Gly、TTF、ET、八羟基喹啉、冠醚、尿素、咪唑等)结合,形成电荷转移配合物(CTP)。该类化合物在性能上是一类分子基功能材料,具有良好的光、电、磁性质^[1]。由于多金属氧酸盐电荷转移配合物具有独特的分子结构及分子易于设计和组装的特点,在催化、药物及功能材料等领域具有广阔的应用前景^[2-5],因此新型杂多酸电荷转移配合物的合成和性质的研究引起了人们的广泛

兴趣。杂多酸电荷转移配合物的合成及性质虽有报道^[6-8],但很少系统地研究其光电性及不同有机给体对配合物的影响。本文合成了一种未见报道的有机-无机电荷转移配合物: $[(C_2H_4OH)_3NH]_2 \cdot [HPMo_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$,并对其光致变色性及电化学性质进行了研究,且分析了有机给体对配合物的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 自制。其余试剂均为分析纯。

收稿日期:2004-11-02。收修稿日期:2005-03-17。

国家教育部高等学校骨干教师资助计划项目和福建省创新人才基金项目(No.2002J001)。

*通讯联系人。E-mail:shenlin_fz@163.com

第一作者:叶燕珠,女,24岁,硕士研究生;研究方向:配合物的合成及催化。

晶体结构用 Rigaku Weissenberg IP 单晶衍射仪 (Mo $K\alpha$) 测定, 红外光谱使用 Nicolet FTIR-170 红外光谱仪 (KBr 压片) 测定, 电子顺磁共振谱用 Bruker ER420 谱仪测定, 紫外光谱用岛津 UV-250 紫外光谱仪测定, 固体漫反射用美国 PE-Lambda9000UV/VIS/NIR 光谱仪测定, 循环伏安谱用 BAS 100A 型电化学综合分析仪测定。

1.2 电荷转移配合物的合成

取 4.0 g $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液中, 加热至 60 °C, 边搅拌边缓慢滴加化学计量的三乙醇胺。反应 30 min, 冷却, 过滤。滤液于室温下自然挥发, 数天后长出黄色的棱柱状晶体。

1.3 晶体结构分析

选择大小为 0.26 mm × 0.21 mm × 0.18 mm 的单晶, 用 Rigaku Weissenberg IP 单晶衍射仪 (石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线) 在 293(2) K 下测定晶胞参数并收集衍射点, 扫描范围 $1.99^\circ \leq \theta \leq 27.48^\circ$ 。所有数据经 L_p 因子校正。结构由直接法解出。用直接法得到全部非氢原子坐标, 氢原子坐标采用几何加氢的方法得到, 对所有非氢原子坐标, 氢原子坐标及各向异性热参数用全矩阵最小二乘法修正。最终偏离因子 $R_1=0.0435$, $wR_2=0.1224$, 最终残余电子密度的最大值和最小值分别为 1 742 和 -1 010 e·nm⁻³。所有计算均使用 SHELXTL-97 程序。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

比较标题化合物 $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{NH}]_2 \cdot [\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与母体酸 ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 在 700~1 100 cm⁻¹ 范围内的 IR 光谱, 标题化合物的 P-O_a 键和 Mo-O_d 键的振动峰分别从 1 064.52 cm⁻¹ 到 1 061.70 cm⁻¹, 962.66 cm⁻¹ 到 959.87 cm⁻¹, 红移了 2.82 cm⁻¹ 和 2.79 cm⁻¹; Mo-O_{b(c)}-Mo 键的振动峰分别从 869.74 cm⁻¹ 到 882.62 cm⁻¹, 781.85 cm⁻¹ 到 785.55 cm⁻¹, 蓝移了 12.88 cm⁻¹ 和 3.7 cm⁻¹, 分别对应于 P-O_a、Mo-O_d 键的减弱和 Mo-O_{b(c)}-Mo 的增强。由于有机给体与杂多阴离子受体之间存在部分电荷转移的缘故, 标题化合物中的阴离子骨架仍然保持母体杂多阴离子的结构特征, 但已有畸变。同时在 1 447.52 cm⁻¹ 附近出现了 N⁺-H 的弯曲振动吸收峰。由此说明有机给体与无机受体间发生了相互作用, 形成电荷转移配合物。

2.2 溶液电子光谱

标题化合物水溶液的紫外光谱在 208 nm 附近出现吸收带, 与母体酸水溶液的紫外吸收光谱类似, 对应于 O_d → Mo 的荷移跃迁, 表明化合物中的杂多阴离子和有机阳离子在水溶液中处于解离态, 由于溶剂效应的影响, 彼此间无相互作用。

2.3 ESR 谱

标题化合物具有光色性, 光照后变蓝色。图 1 为光照变色后化合物在 77 K 时的 ESR 谱, 低温下出现了 Mo⁵⁺ 的顺磁信号, 求得相应 g 值为 1.944, 这与 Mo⁵⁺ 的特征 g 值 1.931 基本一致。表明光照下化合物分子内发生电荷转移, 即有机基团将电荷转移到杂多阴离子上使得 Mo⁶⁺ → Mo⁵⁺。

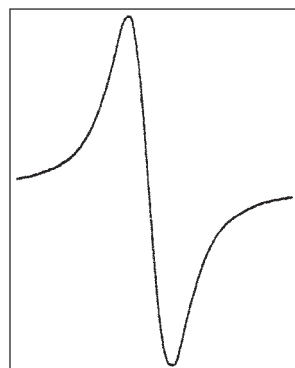


图1 标题化合物的 ESR 谱图
Fig.1 ESR of the title complex

2.4 固体漫反射电子光谱

将标题化合物用 450 W 高压汞灯照射 2 h, 得蓝色的 CTP 盐。图 2 给出了光照前后 CTP 盐的固体漫反射电子光谱, 两者的紫外吸收基本类似, 在紫外区呈现出杂多阴离子的 O_{d,b,c} → Mo 的荷移跃迁。两

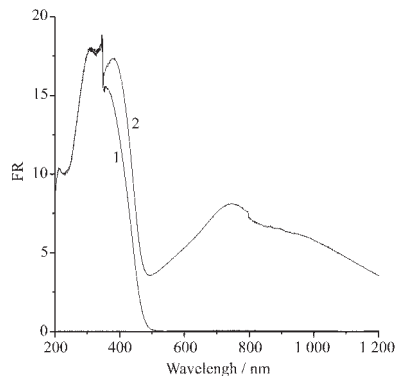


图2 标题化合物的固体漫反射电子光谱
Fig.2 Diffusion reflectance electronic spectrum of the title complex
1: before illumination; 2: after illumination

者的显著区别在于光照后的 CTP 盐在波长大于 500 nm 的吸收显著增强,且在 744.21 nm 附近出现了一个新的强吸收带,它归属于 $\text{Mo(V)} \rightarrow \text{Mo(VI)}$ 的价间荷移跃迁谱带^[9],它是杂多蓝的特征谱带,是电荷转移配合物形成的直接判据之一。这说明在光照过程中 CTP 盐发生了分子内的光发电荷转移,即电荷从有机阳离子 $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{NH}]^+$ 转移到了阴离子 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 中 Mo(VI) 的 4d 轨道上,导致了 $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{NH}]^+$ 的氧化和 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 离子的还原^[10,11]。

2.5 电化学性质

图 3 是标题化合物 (浓度为 $7.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 在 $\text{pH}=4.0$ 的 NH_4Ac 缓冲溶液中不同扫速的 CV 曲线。该化合物的峰电位基本不随扫描速率的变化而改变,峰电流与扫描速率呈线性关系,表明为表面控

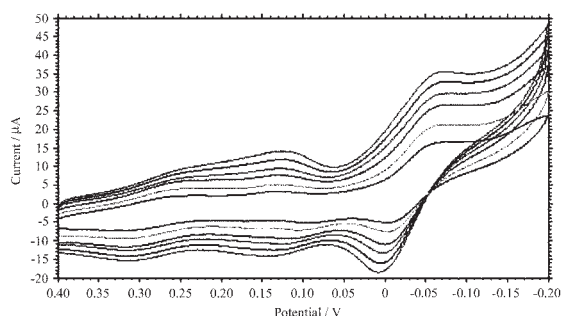


图 3 标题化合物的 CV 曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms of the title complex with different scan rate: 50, 100, 200, 300, 400, 500 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

制过程^[12]。

2.6 单晶结构解析

结构解析表明,该晶体属于正交晶系, $Pnna$ 空间群,分子结构如图 4 所示,标题化合物的主要键长和键角列于表 1 和表 2 中。在所形成的电荷转移盐中杂多阴离子是一个独立的单元,它通过静电引力及氢键与 $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{NH}]^+$ 作用,而本身仍然保持 Keggin 结构的骨架。

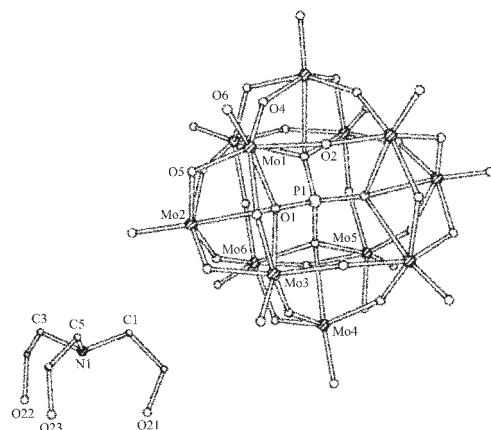


图 4 标题化合物的晶体结构

Fig.4 Molecular structure of the title complex

在杂多阴离子中,中心 P 原子以 PO_4 四面体形式存在。12 个 Mo 原子中每 3 个 Mo 原子分别以 MoO_6 八面体边边共用桥氧(O)组成 4 组 Mo_3O_{13} 三金属簇,同一个 Mo_3O_{13} 中的 3 个 Mo 原子共用一个氧原子(O_a),每组三金属簇通过共用角顶氧(O_b)相连,每

表 1 标题化合物的主要键长

Table 1 Selected bond lengths (nm) of the title compound

Mo(1)-O(6)	0.168 7(7)	Mo(1)-O(5)	0.183 3(7)	Mo(1)-O(4)	0.185 1(6)
Mo(1)-O(3)	0.197 9(6)	Mo(1)-O(2)	0.200 2(6)	Mo(1)-O(1)	0.243 1(6)
Mo(2)-O(9)	0.166 8(7)	Mo(2)-O(8)	0.182 3(6)	Mo(2)-O(7)	0.186 2(6)
Mo(2)-O(4A)	0.195 8(6)	Mo(2)-O(5)	0.201 8(7)	Mo(2)-O(1)	0.243 1(6)
Mo(3)-O(12)	0.166 4(6)	Mo(3)-O(11)	0.183 1(6)	Mo(3)-O(3)	0.185 0(6)
Mo(3)-O(7)	0.197 0(7)	Mo(3)-O(10)	0.197 4(6)	Mo(3)-O(1)	0.241 9(6)
Mo(4)-O(17)	0.168 5(6)	Mo(4)-O(10)	0.183 1(6)	Mo(4)-O(16)	0.183 3(6)
Mo(4)-O(14)	0.199 2(7)	Mo(4)-O(15)	0.200 8(6)	Mo(4)-O(13)	0.242 0(6)
Mo(5)-O(19)	0.167 0(7)	Mo(5)-O(14A)	0.184 0(7)	Mo(5)-O(15)	0.186 9(6)
Mo(5)-O(11A)	0.198 6(6)	Mo(5)-O(18)	0.199 6(7)	Mo(5)-O(13)	0.244 4(6)
Mo(6)-O(20)	0.168 0(7)	Mo(6)-O(2A)	0.182 4(6)	Mo(6)-O(18)	0.186 5(7)
Mo(6)-O(8)	0.199 4(6)	Mo(6)-O(16)	0.201 5(6)	Mo(6)-O(13)	0.245 6(6)
P(1)-O(13A)	0.152 1(6)	P(1)-O(13)	0.152 1(6)	P(1)-O(1A)	0.154 0(6)
P(1)-O(1)	0.154 0(6)	N(1)-C(1)	0.146(2)	N(1)-C(5)	0.169(3)
N(1)-C(3)	0.176(3)				

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $-x+3/2, -y, z$.

表 2 标题化合物的主要键角

Table 2 Selected bond angles of the title compound (°)

O(6)-Mo(1)-O(5)	103.8(3)	O(6)-Mo(1)-O(4)	104.2(3)	O(5)-Mo(1)-O(4)	96.0(3)
O(6)-Mo(1)-O(3)	98.8(3)	O(5)-Mo(1)-O(3)	88.0(3)	O(4)-Mo(1)-O(3)	154.9(3)
O(6)-Mo(1)-O(2)	100.4(3)	O(5)-Mo(1)-O(2)	155.1(3)	O(4)-Mo(1)-O(2)	83.6(3)
O(3)-Mo(1)-O(2)	82.5(3)	O(6)-Mo(1)-O(1)	170.3(3)	O(5)-Mo(1)-O(1)	74.0(2)
O(4)-Mo(1)-O(1)	85.4(2)	O(3)-Mo(1)-O(1)	71.8(2)	O(2)-Mo(1)-O(1)	81.2(2)
O(9)-Mo(2)-O(8)	104.1(3)	O(9)-Mo(2)-O(7)	101.4(3)	O(8)-Mo(2)-O(7)	95.8(3)
O(9)-Mo(2)-O(4A)	103.5(3)	O(8)-Mo(2)-O(4A)	86.4(3)	O(7)-Mo(2)-O(4A)	153.7(3)
O(9)-Mo(2)-O(5)	100.3(3)	O(8)-Mo(2)-O(5)	154.8(3)	O(7)-Mo(2)-O(5)	85.7(3)
O(4A)-Mo(2)-O(5)	81.5(3)	O(9)-Mo(2)-O(1)	169.8(3)	O(8)-Mo(2)-O(1)	85.2(2)
O(7)-Mo(2)-O(1)	72.9(2)	O(4A)-Mo(2)-O(1)	81.2(2)	O(5)-Mo(2)-O(1)	71.2(2)
O(13A)-P(1)-O(13)	108.6(5)	O(13A)-P(1)-O(1A)	108.9(3)	O(13)-P(1)-O(1A)	110.6(3)
O(13A)-P(1)-O(1)	110.6(3)	O(13)-P(1)-O(1)	108.9(3)	O(1A)-P(1)-O(1)	109.2(5)
Mo(3)-O(1)-Mo(1)	88.96(2)	Mo(3)-O(1)-Mo(2)	89.52(2)	Mo(1)-O(1)-Mo(2)	89.43(2)
Mo(6A)-O(2)-Mo(1)	153.2(4)	Mo(3)-O(3)-Mo(1)	125.0(3)	Mo(2)-O(7)-Mo(3)	126.0(3)
Mo(4)-O(10)-Mo(3)	153.1(4)	Mo(3)-O(11)-Mo(5A)	152.5(4)	Mo(4)-O(13)-Mo(5)	89.6(2)
Mo(4)-O(13)-Mo(6)	88.9(2)	Mo(5)-O(13)-Mo(6)	88.4(2)	Mo(4)-O(16)-Mo(6)	125.0(3)
Mo(6)-O(18)-Mo(5)	124.4(4)	C(1)-N(1)-C(5)	103.0(2)	C(1)-N(1)-C(3)	117.3(2)
C(5)-N(1)-C(3)	119.8(2)	N(1)-C(1)-C(2)	116.3(2)	C(4)-C(3)-N(1)	132(3)
C(6)-C(5)-N(1)	116(2)				

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $-x+3/2$, $-y$, z .

个 MoO_6 八面体中包含一个端基氧(O_d)。P-O 键长变化范围为 0.152 1~0.154 0 nm, 平均键长为 0.153 1 nm; $\angle \text{OPO}$ 键角为 $108.6^\circ \sim 110.6^\circ$, 平均键角为 109.5° 。P-O 键长和 $\angle \text{OPO}$ 的变化范围很小, 说明 PO_4 保持了四面体结构。可能由于 MoO_6 八面体的保护作用, 有机阳离子对 PO_4 四面体的作用减弱。钼氧八面体中, $\text{Mo}-\text{O}_a$ 键的键长为 0.241 9~0.245 6 nm, 平均键长为 0.243 4 nm; $\text{Mo}=\text{O}_d$ 键的键长为 0.166 4~0.168 7 nm, 平均键长为 0.167 6 nm; $\text{Mo}-\text{O}_{bc}$ 键可分成位于顺位的长、短两套 $\text{Mo}-\text{O}_{bc}$ 键, 与其它磷钼酸盐进行比较^[13](如表 3), 长 $\text{Mo}-\text{O}_{bc}$ (l) 键键长递增顺序为: $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2\text{-PMo}_{12} < (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{NH-PMo}_{12} <$

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_8\text{-PMo}_{12}$, 短 $\text{Mo}-\text{O}_{bc}$ (s) 键键长递减顺序为: $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2\text{-PMo}_{12} > (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{NH-PMo}_{12} > \text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_8\text{-PMo}_{12}$ 。可见, 该化合物中 MoO_6 八面体的畸变程度居中。由此可以推断, 八面体的畸变程度与有机分子的体积成正比, MoO_6 八面体的畸变使得杂多阴离子的对称性降低。

我们根据键级^[14]计算, 从键价-键长关联上算出了三乙醇胺分子中 N 原子的键级为 1.89, 由此可以推断三乙醇胺中的 N 原子被质子化, 充当抗衡离子, 与杂多阴离子 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 共同构成了杂多配合物分子的二级结构。研究表明^[15,16], C...O 间距离在 0.30~0.40 nm 以内可视为碳氧间存在氢键。标题化合物中 O22...O24, C5...O9, C2...O20 间的距离分别为 0.270 0 nm, 0.331 7 nm 和 0.332 2 nm。由此可见, 杂多阴离子、质子化三乙醇胺及水分子之间存在氢键, 它们在稳定该化合物晶体中起到了重要的作用。

参考文献:

- [1] Peng J, Wang E B, Zhou Y S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 23:3865~3873
- [2] Pope M T, Muller A. *Angew Chem. Eng.*, **1991**, 3:314~318
- [3] Hill C L, Bouchard D L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107:5148~5156

表 3 不同磷钼酸盐键长的比较

Table 3 Comparison of bond diatances (nm) in phosphomolybdates

	1	2	3
Mo-Ob,c(l)	0.195 8~0.201 8 [0.198 7]	0.192 3~0.205 7 [0.198 3]	0.197~0.201 [0.199]
Mo-Ob,c(s)	0.182 3~0.186 9 [0.184 3]	0.179 3~0.191 4 [0.185 8]	0.18 1~0.18 2 [0.181 5]

[]: averages, 1: $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{NH}]_2 \cdot [\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
2: $[(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_3]_3 \cdot [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
3: $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_8]_8 [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$.

- [4] Hu C, Hushimoto M, Okuhara T. *J. Catal.*, **1993**,**143**:437~442
- [5] Misono M, Nojini N. *Appl. Catal.*, **1990**,**64**:1~6
- [6] WANG Jing-Ping(王敬平), DUAN Xian-Ying(段显英), et al. *Yingyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **2003**,**20**(7):672~675
- [7] LIU Shi-Zhong(柳士忠), LI Jian-Ping(李建平), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2001**,**20**(3):221~225
- [8] Han Z B, Wang E B, et al. *J. Mol. Struct.*, **2001**,**595**:7~13
- [9] Pope M T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Berlin: Springer-Verlag, **1983**.82
- [10] Cloude R D, Michel F, Raymonde F, et al. *Inorg. Chem.*, **1983**,**22**:207~211
- [11] Xu X X, You X Z, Huang X Y. *Polyhedron*, **1995**,**14**:1815~1822
- [12] XI Xiao-Dan(奚晓丹), LIU Shao-Qin(刘绍琴), WANG En-Bo(王恩波), et al. *Fenxi Huaxue(Chinese J. Analytical Chemistry)*, **1998**,**26**:719~722
- [13] Bi L H, Wang E B, et al. *Inorganica Chimica Acta*, **2000**, **305**:163~171
- [14] Brown D, Altermatt D. *Acta Crystallogr.*, **1985**,**B41**:240~244
- [15] Steiner T, Saenger W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**,**114**:10146~10152
- [16] Peng J, Zhou Y. *J. Mol. Struct.*, **1998**,**444**:213~219