

二茂铁与  $\text{H}_n\text{XW}_{12}\text{O}_{40}\cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $X=\text{P, Si, Ge}$ ) 电荷转移配合物的室温固相合成与性质

张卫华, 徐扬子, 柳士忠, 梅毓华, 忻新泉

湖北大学化学与材料科学学院, 武汉; 湖北大学物理学与电子技术学院, 武汉; 南京大学化学化工学院配位化学国家重点实验室, 南京(210008)

收稿日期 修回日期 网络版发布日期 接受日期

**摘要** 用室温固相反应法合成了三种具有非线性光学性质的二茂铁-多金属氧酸盐电荷转移配合物  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (I),  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  (II) 和  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$  (III)。用元素分析、紫外漫反射电子光谱、红外光谱、穆斯堡尔谱、ESR、XRD、循环伏安等手段对其进行了表征和研究, 确定了该配合物的组成与结构, 结果表明二茂铁与杂多阴离子之间发生了电荷转移, 在形成配合物过程中杂多阴离子发生单电子还原反应, 生成了混合价化合物,

非线性光学性质研究表明电荷转移配合物的倍频效应强度分别为  $I^{\text{I}} \chi^{(2)\omega} = 0.27I \sim \text{KDP}$ ,  $I^{\text{II}} \chi^{(2)\omega} = 0.06I \sim \text{KDP}$ ,  $I^{\text{III}} \chi^{(2)\omega} = 0.10I \sim \text{KDP}$ ; 三阶非线性光学  $\chi^{\text{I}} \chi^{(3)} = 2.4 \times 10^{-13} \text{esu}$ ,  $\chi^{\text{II}} \chi^{(3)} = 3.1 \times 10^{-12} \text{esu}$ ,  $\chi^{\text{III}} \chi^{(3)} = 6.5 \times 10^{-12} \text{esu}$ 。

**关键词** [二茂铁](#) [钨酸](#) [磷酸](#) [硅酸](#) [锆酸](#) [电荷转移络合物](#) [固相合成](#) [元素分析](#) [红外分光光度法](#) [穆斯堡尔谱法](#)

分类号 [0611.662](#)

### Solid state synthesis, characterization and physical properties of charge-transfer complexes based on ferrocene and $\text{H}_n\text{XW}_{12}\text{O}_{40}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ ( $X=\text{P, Si, Ge}$ ) at room temperature

Zhang Weihua, Xu Yangzi, Liu Shizhong, Mei Yuhua, Xin Xinquan

Hubei Univ, North-China Univ of Electr Power. Wuhan; Hubei Univ, Dept of microelectron techn. Wuhan; Nanjing Univ., North- China Univ of Electr Power. Nanjing(210008)

**Abstract** The charge transfer complexes,  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (I),  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  (II) and  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$  (III), have been synthesized from organic donor ferrocene  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  and inorganic acceptor Keggin structure  $\text{H}_n\text{XW}_{12}\text{O}_{40}\cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $X=\text{P, Si, Ge}$ ) by one step solid state reaction at room temperature and characterized by elemental analysis, reflectance spectroscopy, FT-IR, XRD, ESR measurements, Mossbauer spectra and CV. The results indicate that the anions of the heteropoly acids remain unchanged in the charge transfer complexes formation. The nonlinear optical property measurements indicate the second harmonic generation intensity of the three charge transfer complexes:  $I^{\text{I}} \chi^{(2)\omega} = 0.27I \sim \text{KDP}$ ,  $I^{\text{II}} \chi^{(2)\omega} = 0.06I \sim \text{KDP}$ ,  $I^{\text{III}} \chi^{(2)\omega} = 0.10I \sim \text{KDP}$ , and the third-order susceptibility is  $\chi^{\text{I}} \chi^{(3)} = 2.4 \times 10^{-13} \text{esu}$ ,  $\chi^{\text{II}} \chi^{(3)} = 3.1 \times 10^{-12} \text{esu}$ ,  $\chi^{\text{III}} \chi^{(3)} = 6.5 \times 10^{-12} \text{esu}$ .

**Key words** [FERROCENE](#) [TUNGSTIC ACID](#) [PHOSPHORIC ACID](#) [SILICIC ACID](#) [CHARGE TRANSFER COMPLEX](#) [SOLIDPHASE SYNTHESIS](#) [ELEMENTAL ANALYSIS](#) [INFRARED SPECTROPHOTOMETRY](#)

DOI:

通讯作者

扩展功能

#### 本文信息

- ▶ [Supporting info](#)
- ▶ [PDF\(0KB\)](#)
- ▶ [\[HTML全文\]\(0KB\)](#)
- ▶ [参考文献](#)

#### 服务与反馈

- ▶ [把本文推荐给朋友](#)
- ▶ [加入我的书架](#)
- ▶ [加入引用管理器](#)
- ▶ [复制索引](#)
- ▶ [Email Alert](#)
- ▶ [文章反馈](#)
- ▶ [浏览反馈信息](#)

#### 相关信息

- ▶ [本刊中 包含“二茂铁”的相关文章](#)
- ▶ [本文作者相关文章](#)

- [张卫华](#)
- [徐扬子](#)
- [柳士忠](#)
- [梅毓华](#)
- [忻新泉](#)