

# $K_7[P_2Mo_4W_{13}M(H_2O)O_{61}]$ 及其有机复合材料的合成及光谱研究

胡晓娟<sup>1,2</sup>, 高丽华<sup>1,2</sup>, 王科志<sup>1\*</sup>

1. 北京师范大学化学系, 北京 100875

2. 北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100037

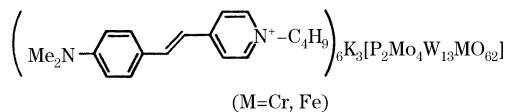
**摘要** 用降解法制得了 Dawson 结构钼、铁取代的磷钨钼酸钾, 并将其与溴化(E)-N-丁基-4-(2-(4-二甲氨基苯基)乙烯基)吡啶反应制备了有机复合材料。通过元素分析和 TG-DTA 确定了配合物的组成分别为  $K_7[P_2Mo_4W_{13}M(H_2O)O_{61}]$  ( $M=Cr(1), Fe(2)$ ) 和  $(C_{19}H_{25}N_2)_6K_3[P_2Mo_4W_{13}MO_{62}]$  ( $M=Cr(3), Fe(4)$ )。利用红外光谱、紫外-可见光谱、固体漫反射紫外-可见-近红外光谱、X 射线光电子能谱以及荧光光谱对上述化合物进行了表征, 并研究了复合材料中无机与有机组分间的相互作用及其荧光性质。

**主题词** 杂多配合物; 复合材料; 半菁; 光谱

**中图分类号:** O614 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)06-1106-03

## 引言

杂多配合物因其独特的结构而具有较高的催化活性、导电性、磁性以及抗病毒活性, 因而具有广阔的应用前景, 有关方面的研究也越来越引起人们的兴趣<sup>[1-3]</sup>。杂多配合物-有机复合材料由于有机-无机组分的协同作用使其在催化、医药和材料等领域更具有优异的性能而备受关注<sup>[4, 5]</sup>。在杂多配合物-有机复合材料的研究中, 我们曾应用溴化(E)-N-丁基-4-(2-(4-二甲氨基苯基)乙烯基)吡啶与 Dawson 结构杂多酸反应制得了具有超快响应的三阶非线性光学材料<sup>[6-8]</sup>。作为系列研究结果, 本文报道  $K_7[P_2Mo_4W_{13}M(H_2O)O_{61}]$  及其有机复合材料  $(C_{19}H_{25}N_2)_6K_3[P_2Mo_4W_{13}MO_{62}]$  的合成与光谱研究结果(后者的结构如下)。



## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Nicolet 7199B FTIR 红外光谱仪, KBr 压片; Shimadzu UV-3100 紫外-可见分光光度计; Carlo Erba 1102 型全自动元素分析仪; LCT-1 型 DSC 分析仪, 升温速度为  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ;

ESCALAB MK II 型 X 射线光电子能谱仪; Shimadzu RF-5301P 荧光分光光度计。溴化(E)-N-丁基-4-(2-(4-二甲氨基苯基)乙烯基)吡啶(ABr)按文献[9]的方法制备。其他试剂均为分析纯。

### 1.2 配合物的合成

$K_7[P_2Mo_4W_{13}M(H_2O)O_{61}] \cdot nH_2O$  ( $M=Cr(1), Fe(2)$ ) 及  $(C_{19}H_{25}N_2)_6K_3[P_2Mo_4W_{13}MO_{62}]$  ( $M=Cr(3), Fe(4)$ ) 的合成参见文献[8]。元素分析值(理论值, %): 1: K 6.54(6.61), Cr 1.14(1.17), Mo 8.60(8.64), W 53.66(53.79); 2: K 6.09(6.18), Fe 1.21(1.26), Mo 8.58(8.66), W 53.76(53.96); 3: C 25.68(24.56), H 2.61(2.69), N 3.04(3.02); 4: C 25.76(24.07), H 2.65(2.66), N 3.07(2.95)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的组成与溶解性

热重分析结果表明, 化合物 1 和 2 中均存在两种水分子, 一种为结晶水, 另一种为结构水; 而在 3 和 4 中并不存在任何水分子。根据元素分析结果并结合电荷平衡, 推测 1 和 2 的组成为  $K_7[P_2Mo_4W_{13}M(H_2O)O_{61}] \cdot nH_2O$  ( $M=Cr, Fe$ ), 3 和 4 的组成为  $(C_{19}H_{25}N_2)_6K_3[P_2Mo_4W_{13}MO_{62}]$ 。

溶解性实验表明, 1 和 2 易溶于水、乙醇等极性溶剂中, 而 3 和 4 不溶于水、乙醇、丙酮、乙醚、氯仿和苯等有机溶剂中, 微溶于乙腈, 易溶于二甲亚砜。

收稿日期: 2005-01-28, 修订日期: 2005-06-16

基金项目: 北京市自然科学基金(2052008)和国家自然科学基金(20371008, 90401007)资助项目

作者简介: 胡晓娟, 女, 1978 年生, 北京工商大学化学与环境工程学院硕士研究生 \* 通讯联系人

## 2.2 红外光谱

1 和 2 的 IR 图谱相似, 在 1 089, ~957, 910 和 ~780  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 Dawson 结构杂多阴离子的 4 个主要特征谱带<sup>[10]</sup>, 分别归属为  $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}_a)$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{M}=\text{O}_d)$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{M}-\text{O}_b-\text{M})$  和  $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_c-\text{M})$ , 其中 ~780  $\text{cm}^{-1}$  吸收谱带的形状为一个宽峰, 说明过渡金属离子与  $\text{O}_a$  和  $\text{O}_c$  原子发生配位<sup>[11]</sup>。另外, 在 3 460 和 3 565  $\text{cm}^{-1}$  处存在两个宽的吸收谱带, 前者为与过渡元素相连的配位水分子的吸收谱带<sup>[12]</sup>, 后者为结晶水的吸收谱带。

3 和 4 在 700~1 100 和 1 100~1 700  $\text{cm}^{-1}$  区域分别存在着 1 和 2 以及 ABr 的特征谱带<sup>[9]</sup>, 说明其分子骨架保持了半菁阳离子和 Dawson 结构杂多阴离子的基本结构。与 1 和 2 比较, 3 和 4 的  $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}_a)$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{M}=\text{O}_d)$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{M}-\text{O}_c-\text{M})$  和  $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_b-\text{M})$  谱带分别红移了 3~4, 10, 5~6 和 1  $\text{cm}^{-1}$ , 归因于有机阳离子与杂多阴离子间的相互作用<sup>[13]</sup>。

## 2.3 紫外-可见光谱

乙腈溶液中, 1 和 2 紫外吸收光谱相似, 在 218 及 ~300 nm 处均出现了 Dawson 结构的特征谱带<sup>[14]</sup>, 即  $e \rightarrow e^*$  (强) 及  $e \rightarrow b_2$  (弱) 的荷移跃迁。而 3 和 4 在 473, 270 和 216 nm 处出现了三个谱带, 与 ABr 相比 (见图 1), 4 在 473 nm 处的半菁发色团的电荷迁移跃迁谱带蓝移了 2 nm; 270 nm 处半菁共轭体系  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁位置基本未变; 207 nm 处半菁共轭体系  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁被杂多阴离子  $e \rightarrow e^*$  强吸收谱带所掩盖; 与 2 相比, 4 在 216 nm 处的  $e \rightarrow e^*$  跃迁也蓝移了 2 nm。这种荷移跃迁谱带发生位移, 说明在半菁阳离子和杂多阴离子之间存在着电荷转移作用, 但位移程度较小, 表明在溶液中这种相互作用较弱。

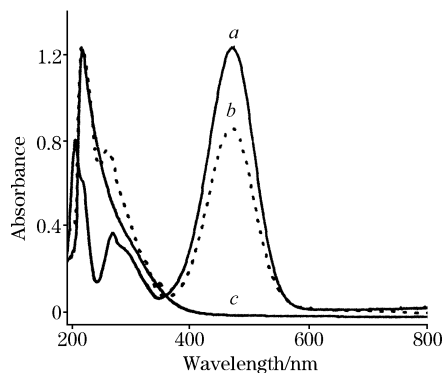


Fig. 1 UV-Vis spectra of ABr (a), 4 (b) and 2 (c)

图 2 为 4 的固体漫反射紫外-可见-近红外吸收光谱。半菁发色团的电荷迁移跃迁谱带出现在 466 nm 处, 与乙腈溶液相比蓝移了约 7 nm; 在 700~2 000 nm 之间出现了一个新的较宽的吸收谱带 (见图 2 中插图), 归属为 IVCT 跃迁, 表明固体中半菁阳离子与杂多阴离子间存在着较强的电荷转移作用。

## 2.4 X 射线光电子能谱

ABr 的  $\text{N}(1s)$  结合能为 399.9 eV, 2 中  $\text{W}(4f_{7/2})$ ,  $\text{W}(4f_{5/2})$ ,  $\text{Mo}(3d_{5/2})$  和  $\text{Mo}(3d_{3/2})$  结合能分别为 36.4, 38.5, 233.9 和 236.3 eV, 而在 4 中,  $\text{N}(1s)$  结合能为 399.0

eV, 比 ABr 减小了 0.9 eV,  $\text{W}(4f_{7/2})$ ,  $\text{W}(4f_{5/2})$ ,  $\text{Mo}(3d_{5/2})$  和  $\text{Mo}(3d_{3/2})$  的结合能分别为 35.5, 37.6, 233.1 和 235.4 eV, 与 2 相比都大约减小了 0.9 eV。表明 4 中吡啶氮原子并没有给出电子参与配位, 而是有机阳离子的共轭  $\pi$  电子沿  $D-\pi-A$  的方向向杂多阴离子中的金属转移, 导致氮、钨及钼原子的电荷密度增大, 电子结合能减小; 同时也表明半菁阳离子与杂多阴离子间存在着较强的电荷转移作用, 与 UV-Vis 光谱的结果一致。

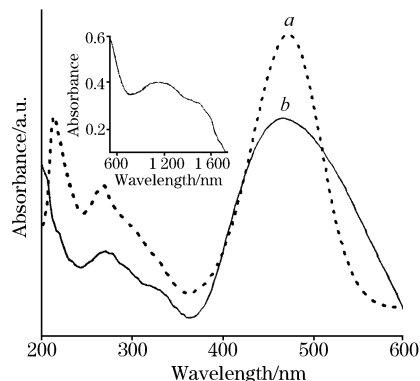


Fig. 2 UV-Vis-near IR spectra of 4 in  $\text{CH}_3\text{CN}$  solution (a) and solid (b)

## 2.5 荧光光谱

在 DMSO 溶液中, 1 和 2 并不发射荧光, 而 3 和 4 在 490 nm 光的激发下均发射荧光。图 3 为 DMSO 溶液中 3, 4 和 ABr 的激发和发射光谱。从激发光谱可见, 它们均在 ~290 和 ~490 nm 处出现了两个谱带, 但 490 nm 处的激发谱带具有较高的强度, 故选择 490 nm 为激发波长测定它们的发射光谱。3, 4 和 ABr 的发射光谱非常相似, 均在 ~625 nm 处有最大发射, 但与 ABr 相比, 3 和 4 的吸收谱带蓝移了 2 nm。此外, 在相同浓度的条件下, 3 和 4 的荧光强度均比 ABr 弱, 可能由于杂多阴离子与半菁阳离子结合后电子转移所致。

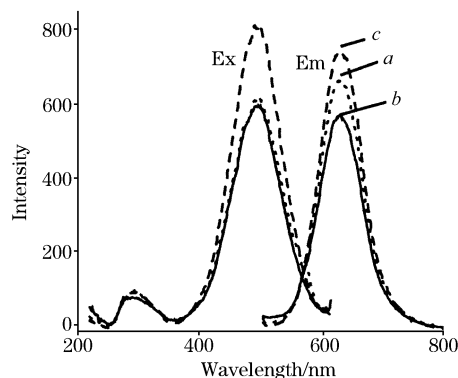


Fig. 3 Excitation and emission spectra of 3 (a), 4 (b) and ABr (c) in DMSO solution

## 3 结论

用降解法制得了 Dawson 结构铬、铁取代的磷钼钨酸钾,

并将其与溴化(E)-N-丁基-4-(2-(4-二甲氨基苯基)乙烯基)吡啶反应制备了其有机复合材料。研究表明,复合材料中无机与有机组分间存在着一定的相互作用,由于这种相互作用

的存在赋予了复合材料的多功能性。初步研究结果表明,本文合成的复合材料也具有较好非线性光学性质,相关工作正在进行之中。

### 参 考 文 献

- [1] WANG Li, WANG Xiu-li, HOU Yu, et al(王力, 王秀丽, 侯煜, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(5): 613.
- [2] WU Xiao-yuan, ZHANG Han-hui, HUANG Chang-cang, et al(吴小园, 张汉辉, 黄长沧, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(5): 565.
- [3] ZHANG Han-hui, LIN Zheng-zhong, HUANG Chang-cang, et al(张汉辉, 林郑忠, 黄长沧, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(5): 557.
- [4] Coronado E, Gómez-García C. J. Chem. Rev., 1998, 98: 273.
- [5] Gómez-García C J, Giménez-Saiz C, Triki S, et al. Inorg. Chem., 1995, 34: 4139.
- [6] GAO Li-hua, WANG Ke-zhi, XIN Xiu-lan, et al(高丽华, 王科志, 辛秀兰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1285.
- [7] Xiang H, Gao L H, Wang K Z, et al. Chin. Phys. Lett., 2003, 20(10): 1759.
- [8] Wang K Z, Gao L H. Synth. React. Inorg. Met-org. Chem., 2003, 33(3): 471.
- [9] Wang K Z, Huang C H, Xu G X. Polyhedron, 1995, 14(23-24): 3669.
- [10] Contant R, Abbessi M, Canny J, et al. Eur. J. Inorg. Chem., 2000, 567.
- [11] David L, Craciun C, Rusu M, et al. Polyhedron, 2000, 19: 1917.
- [12] Massart R, Contant R, Fruchart J M, et al. Inorg. Chem., 1977, 16: 2916.
- [13] Niu J, You X, Duan C, et al. Inorg. Chem., 1996, 35: 4211.
- [14] WANG En-bo, YOU Wan-sheng, et al(王恩波, 由万胜, 等). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1991, 12(10): 1279.

## Synthesis and Spectroscopy of $K_7 [P_2Mo_4W_{13}M(H_2O)O_{61}] (M=Cr, Fe)$ and Their Organic Composite Materials

HU Xiao-juan<sup>1, 2</sup>, GAO Li-hua<sup>1, 2</sup>, WANG Ke-zhi<sup>1\*</sup>

1. Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

2. School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037, China

**Abstract** The Dawson heteropoly complexes  $K_7 [P_2Mo_4W_{13}M(H_2O)O_{61}] (M=Cr(1), Fe(2))$  and their organic composite materials formed by (E)-N-butyl-4-(2-(4'-dimethylaminophenyl)ethenyl)pyridinium cation and compound 1 (or 2) with the stoichiometry of  $(C_{19}H_{25}N_2)_6K_3 [P_2Mo_4W_{13}MO_{62}] (M=Cr(3), Fe(4))$  were synthesized and characterized by elemental analyses, thermogravimetric and differential thermal analyses, and IR, UV-Vis, solid diffuse reflectance UV-Vis-near IR, X-ray photoelectron and fluorescence spectroscopy. The results of spectra show that compounds 1 and 2 have Dawson structure, inorganic organic composite materials are formed between the hemicyanine cations and the heteropoly anions, and the charge transfer occurs from the hemicyanine cations to the heteropoly anions in 3 and 4 complexes. The interaction between the hemicyanine cations and the heteropoly anions in the solid powder is stronger than that in the fluid solution. The compounds reported in this paper are interesting as nonlinear optical materials.

**Keywords** Heteropoly complexes; Composite materials; Hemicyanine; Spectroscopy

(Received Jan. 28, 2005; accepted Jun. 16, 2005)

\* Corresponding author