

二茂铁与 $H_nXW_{12}O_{40} \cdot mH_2O$ ($X = P, Si, Ge$) 电荷转移配合物的室温固相合成与性质

张卫华^{a*} 徐扬子^b 柳士忠^a

(湖北大学 ^a化学与材料科学学院 ^b物理学与电子技术学院 武汉 430062)

梅毓华 忻新泉

(南京大学化学化工学院 配位化学国家重点实验室 南京 210093)

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 $[Fe(C_5H_5)_2H]_3PW_{12}O_{40}$ (I), $[Fe(C_5H_5)_2H]_4SiW_{12}O_{40}$ (II) 和 $[Fe(C_5H_5)_2H]_4GeW_{12}O_{40}$ (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 $I_I^{2\omega} = 0.27 I_{KDP}$, $I_{II}^{2\omega} = 0.06 I_{KDP}$, $I_{III}^{2\omega} = 0.10 I_{KDP}$; 三阶非线性光学系数为 $\chi_I^{(3)} = 2.4 \times 10^{-13}$ esu, $\chi_{II}^{(3)} = 3.1 \times 10^{-12}$ esu, $\chi_{III}^{(3)} = 6.5 \times 10^{-12}$ esu.

关键词 多金属氧酸盐, 电荷转移配合物, 室温固相合成, 非线性光学性质

Solid State Synthesis, Characterization and Physical Properties of Charge - transfer Complexes Based on Ferrocene and $H_nXW_{12}O_{40} \cdot mH_2O$ ($X = P, Si, Ge$) at Room Temperature

ZHANG Wei - Hua^{a*} XU Yang - Zi^b LIU Shi - Zhong^a

(^a Faculty Chemistry and Material Science, ^b Faculty Physics and Electronic Technology, Hubei University, WuHan, 430062)

MEI Yu - Hua XIN Xin - Quan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,
Nanjing University, Nanjing, 210093)

Abstract The charge transfer complexes, $[Fe(C_5H_5)_2H]_3PW_{12}O_{40}$ (I), $[Fe(C_5H_5)_2H]_4SiW_{12}O_{40}$ (II) and $[Fe(C_5H_5)_2H]_4GeW_{12}O_{40}$ (III), have been synthesized from organic donor ferrocene $[Fe(C_5H_5)_2]$ and inorganic acceptor Keggin structure $H_nXW_{12}O_{40} \cdot mH_2O$ ($X = P, Si, Ge$) by one step solid state reaction at room temperature and characterized by elemental analysis, reflectance spectroscopy, FT - IR, XRD, ESR measurements, Mössbauer 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: $I_I^{2\omega} = 0.27 I_{KDP}$, $I_{II}^{2\omega} = 0.06 I_{KDP}$, $I_{III}^{2\omega} = 0.10 I_{KDP}$, and the third - order susceptibility is $\chi_I^{(3)} = 2.4 \times 10^{-13}$ esu, $\chi_{II}^{(3)} = 3.1 \times 10^{-12}$ esu, $\chi_{III}^{(3)} = 6.5 \times 10^{-12}$ esu.

* E-mail: zhwh@public.wh.hb.cn

收稿日期: 2001-04-20, 修回日期: 2001-06-25, 定稿日期: 2001-08-30, 国家自然科学基金(29671011)资助项目
(Received April 20, 2001. Revised June 25, 2001. Accepted August 30, 2001)

Keywords polyoxometalates, charge - transfer complexes, solid - state synthesis at room temperature, nonlinear optical property

近年来,多金属氧酸盐电荷转移配合物由于具有特殊的光、电、磁等特性,在催化和材料科学领域已受到越来越多的关注^[1,2].首例杂多酸形成的电荷转移盐的非线性光学性质研究是南京大学游效曾教授实验室报道的^[3],随后,东北师范大学王恩波教授实验室也报道了相关研究工作^[4].但是具有电子给-受体结构的二茂铁-多酸电荷转移配合物的非线性光学性质尚未见报道.本文报道了二茂铁和 $H_nXW_{12}O_{40} \cdot mH_2O$ ($X = P, Si, Ge$) 形成的电荷转移配合物的室温固相合成与表征,测试了样品的非线性光学性质.

1 实验

1.1 仪器和试剂

Perkin - Elmer 240C 元素分析仪. Lecmao Plasma Spec I ICP. Perkin - Elmer Spectrum I FT - IR 光谱仪, KBr 压片. Shimadzu UV - 240 紫外 - 可见光谱仪, MgO 片基. 日本理学 D/max - III C X - 射线衍射仪, 铜靶, 管压 35 kV, 管流 20 mA. JEOL - FE - 3AX 波谱仪, 在 X 波段工作. OXFORD MS - 500 投射式穆斯堡尔谱仪. Q - Switched Nd - YNG 倍频激光器. 试剂均为分析纯, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 和 $H_4GeW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 按文献^[5]方法制备.

1.2 配合物的室温固相合成

在室温下将 180 ~ 200 mesh 的二茂铁与 $H_3PW_{12}O_{40}$ 按物质的量之比 3:1 研磨混合均匀, 可观察到混合物的颜色立即变为灰绿色, 将其装入一洁净、密闭的样品管内, 在室温下放置反应 48 h, 可观察到样品

颜色逐渐变蓝. 固相产物先用热的纯水充分洗涤, 再分别用乙醇和乙醚多次淋洗, 真空干燥后用乙腈 - 水混合溶剂重结晶, 得蓝色晶体 (I). II 和 III 用类似方法制备, 它们均为灰蓝色晶体.

1.3 Mössbauer 谱测定

$[Fe(C_5H_5)_2H]_3PW_{12}O_{40} \cdot CH_3CN$ 的 Mössbauer 谱在室温下测定, 放射源为 $^{57}Co(Pd)$, 源强 50 mCi, 用 25 μm 厚标准 $\alpha - Fe$ 箔进行速度定标, 所得谱图用非线性最小二乘法按每一吸收峰均为洛伦兹型谱进行拟合, 数据拟合程序为 MOSFUN.

1.4 非线性光学性质测试

二阶非线性光学性质采用电场诱导二次谐波法 (EFISH) 测试, 粉末压片片厚 1 mm, 压片所用压力为 300 MPa, 参比物为磷酸二氢钾 (KDP); 三阶非线性光学性质通过 Z - 扫描技术测试, 以对硝基苯胺为参比物. 激光脉冲由一个带 Q - 开关的 Nd - YNG 倍频激光器产生, 工作波长 1064 nm, 脉冲宽度 250 ps, 二阶和三阶非线性光学性质测定用光强分别为 11.9 与 14.3 MW/cm².

2 结果与讨论

2.1 电荷转移配合物的化学组成

标题配合物中 C, H, N 含量用元素分析仪测定, P, Si, Ge, W, Fe 含量用 ICP 法分析. 结果见表 1.

2.2 XRD

$Fe(C_5H_5)_2$ 和 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 室温固相产物的 XRD 谱 (数据见表 2) 表明反应物的衍射峰基本消失, 并有新的物相生成, 说明固相反应进行得较完全.

表 1 标题化合物的元素分析

Table 1 Elemental analysis data of title compounds (Calcd., %)

Compounds	C	H	N	P	Si	Ge	W	Fe
$[Fe(C_5H_5)_2H]_3PW_{12}O_{40} \cdot CH_3CN$	11.02 (10.97)	0.98 (1.03)	0.36 (0.40)	0.97 (0.89)	—	—	63.61 (63.66)	4.81 (4.78)
$[Fe(C_5H_5)_2H]_4SiW_{12}O_{40} \cdot CH_3CN$	13.71 (13.68)	1.26 (1.28)	0.35 (0.38)	—	0.89 (0.76)	—	60.39 (60.48)	6.01 (6.06)
$[Fe(C_5H_5)_2H]_4GeW_{12}O_{40} \cdot CH_3CN$	13.60 (13.57)	1.24 (1.27)	0.35 (0.38)	—	—	1.87 (1.94)	59.68 (59.76)	6.13 (5.99)

表 2 X 射线粉末衍射数据
Table 2 The data of X-Ray diffraction

Compounds			Compounds			Compounds		
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$			$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$			$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$		
2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0	2θ	d	I/I_0
7.80	11.334	32	15.15	5.8480	100	8.00	11.051	100
9.15	9.665	100	17.40	5.0965	69	8.65	9.2220	78
18.40	4.8216	47	18.95	4.6830	33	9.05	4.7715	46
27.95	3.1921	30	19.65	4.5177	9	20.05	4.4284	36
37.40	2.4044	15	22.80	3.9002	10	28.35	3.1480	53
38.40	2.3441	22				35.90	2.5014	28

表 3 红外光谱数据(cm^{-1})
Table 3 IR data of the compounds(cm^{-1})

Compounds	$\nu(\text{X}-\text{O}_a)$	$\nu(\text{W}=\text{O}_d)$	$\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$	$\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1081	984	889	810
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	1080.5	983.03	892.15	803.19
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	926.1	980.3	878.2	779.1
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	1017.1	978.0	924.0	791.1
$\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$	820.1	980.1	903.2	760.4
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	960.0	886.0	829.0	774.0

2.3 红外光谱

钨磷酸、钨硅酸和钨锗酸及其与二茂铁形成的电荷转移配合物的红外光谱主要吸收峰见表 3。红外光谱研究表明,三种电荷转移配合物,仍具有与原来母体酸相似的 Keggin 结构吸收峰,说明杂多阴离子的基本骨架未被破坏,但其各个特征吸收峰均有不同程度的红移或蓝移,表明形成电荷转移配合物后,各个键均有程度不同的增强或减弱。在 I 中, $\text{X}-\text{O}_a$, $\text{W}=\text{O}_d$ 和 $\text{W}-\text{O}_c$ 键发生红移, $\text{W}=\text{O}_b$ 键发生蓝移;在 II 中, $\text{X}-\text{O}_a$, $\text{W}-\text{O}_b$ 和 $\text{W}-\text{O}_c$ 键发生蓝移, $\text{W}=\text{O}_d$ 键发生红移;在 III 中, $\text{X}-\text{O}_a$ 和 $\text{W}-\text{O}_c$ 键发生蓝移, $\text{W}=\text{O}_d$ 和 $\text{W}-\text{O}_b$ 键发生红移。IR 数据列于表 3。

2.4 固体电子光谱

在 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 的固体漫反射电子光谱上(图 1),可以观察到相对于母体酸 $\text{O}_{b,c} \rightarrow \text{W}$ 的荷移跃迁谱带均发生红移,说明由于形成电荷转移配合物使杂多阴离子内荷移跃迁能量降低;另外在 650 nm 处附近还出现一新的吸收峰,可归属为 $\text{W}(\text{V}) \rightarrow \text{W}(\text{VI})$ 的 IVCT 跃迁,是杂多蓝的特征谱带,表明固相反应过程中在 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 和 Keggin 结构钨锗酸之间发生了电荷转移,生成了混合价态化合物^[3]。

2.5 电子顺磁共振谱

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 的 ESR 谱如图 2 所示。在室温下没有观察到 W^{5+} 信号,只出现 Mo^{5+} 的信号,这是由于在原料中总含有少量 Mo^{6+} 的化合物。由室温 ESR 谱计算出 $g_{\perp} = 1.934$, $g_{\parallel} = 1.916$ 。在低温(77 K) ESR 谱中出现 W^{5+} 顺磁信号, $g_{\perp} = 1.827$, $g_{\parallel} = 1.772$ 。低温(77 K)信号放大谱(II)还出现超精细结构, $g = 2.177, 2.152, 2.107, 2.084$ 和 2.017 可归属于有机阳离子 $[\text{FeCp}_2]^+$ 的信号^[6]。ESR 谱结果表明同时存在未偶电子和一个单个 W 核($I = 5/2$)及一个单个 Fe 核($I = 5/2$)相互作用,在固相合成的电荷转移配合物中杂多阴离子处于一电子还原阶段。

非质子溶剂 DMF 中的循环伏安表明出现一对二茂铁的特征可逆氧化还原峰,其还原电位为 0.46 V, $\text{Fe}(\text{III})$ 的出现也证实给体与受体之间发生了电子转移,这与 ESR 结论一致。

2.6 穆斯堡尔谱

图 3 是二茂铁(图 3-1)和二茂铁与 Keggin 结构钨磷酸室温固相反应产物(图 3-2)的穆斯堡尔谱,穆斯堡尔谱参数列于表 4。

表 4 穆斯堡尔谱参数

Table 4 Mössbauer parameters

Samples	$\delta / (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	$Q_e / (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	$\Gamma / (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	0.2660	2.421	0.1289
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	0.2441	0.1225	0.1563

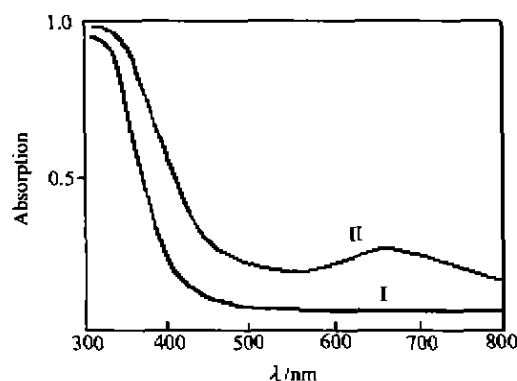


图 1 固体漫反射电子光谱

Fig. 1 Reflectance spectra

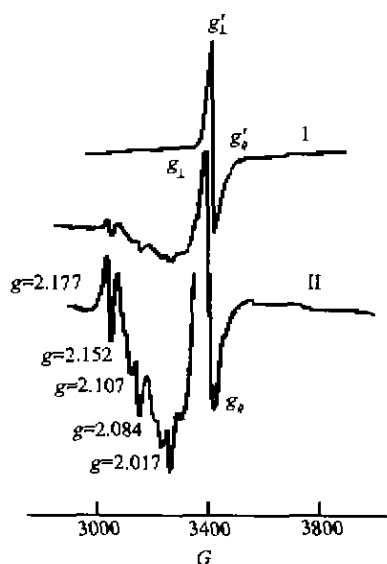
I — $\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$; II — $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$ 

图 2 电子顺磁共振谱

Fig. 2 ESR spectra

I — $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (298 K);II — $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (77 K)

实验结果表明铁的价态在反应前后发生了变化. 根据穆斯堡尔谱参数可以判定反应前铁以居中自旋 $\text{Fe}(\text{II})$ ($S = 1$) 形式存在, 而反应后产物为高自旋 ($S = 5/2$) $\text{Fe}(\text{III})$ 配合物, 从而也有有力地证实了在室温下 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 与 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 发生固相反应, 生成

了混合价态电荷转移配合物.

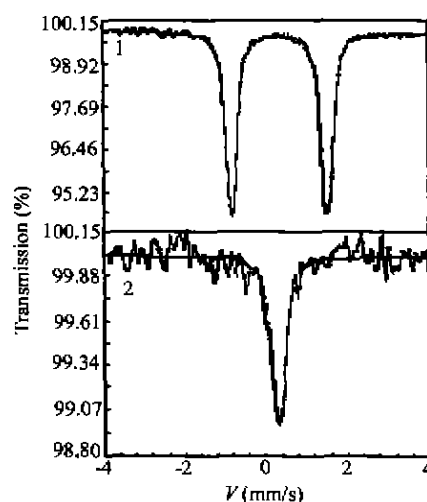


图 3 穆斯堡尔谱

Fig. 3 Mössbauer spectra

I — Ferrocene; 2 — $[\text{FeCp}_2\text{H}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

同质异能移反比于 s 电子在核处的几率密度. 在核处的几率密度越小, 同质异能移就越大. 在 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 与 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 反应形成电荷转移配合物 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 后, $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$, d 电子数目的减少会引起铁原子核处总 s 电荷密度的明显增加, 故高自旋 $\text{Fe}(\text{III})$ 电荷转移配合物比居中自旋 $\text{Fe}(\text{II})$ 具有相对较小的同质异能移. 可以由轨道的对称情况估算四极分裂的大小. 对于三价铁配合物, 其 $3d$ 壳层有较好的球对称性, 因而主要以配位基对电场梯度有贡献, 四极分裂一般较小, 不大于 $0.9 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 而对于二价铁配合物, 其核外电子对电场梯度有贡献, 引起大的四极分裂, 一般在 $1.7 \sim 3.6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ [7].

对应二茂铁的基态 $a_{1g}^2(d_z^2)$, $e_{2g}^4(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$, 可观察到一个大的电场梯度, 四极分裂较大. 但在形成二茂铁阳离子后, 观察到四极分裂减小, 这和失去一个 e_{2g} 电子是一致的 [8].

2.7 非线性光学性质

通过测定晶体粉末样品的倍频信号, 与 KDP 相比求得样品的倍频效应分别为 $I_{\text{I}}^{2\omega} = 0.27 I_{\text{KDP}}$,

$I_{\square}^{2\omega} = 0.06 I_{\text{KDP}}$, $I_{\text{III}}^{2\omega} = 0.10 I_{\text{KDP}}$. 二次谐波强度 $I^{2\omega}$ 与粉末的粒度大小、取向分布和堆积厚度有关. 为了探索分子结构与样品非线性光学性质的关系, 仅仅测试粉末样品的倍频性质是远远不够的. 为此, 我们使用 Z -扫描方法测试了标题化合物的三阶非线性光学性质, 发现二茂铁和 $\text{H}_n\text{XW}_{12}\text{O}_{40} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{Ge}$) 形成的电荷转移配合物具有较强的非线性光学性质, 三阶非线性光学系数分别为 $\chi_{\text{I}}^{(3)} = 2.4 \times 10^{-13} \text{ esu}$, $\chi_{\square}^{(3)} = 3.1 \times 10^{-12} \text{ esu}$, $\chi_{\text{III}}^{(3)} = 6.5 \times 10^{-12} \text{ esu}$. 二茂铁基的给电子性能明显优于一般的电子给体, 而大多数 Keggin 结构的多酸阴离子又具有特殊的结构, 易被还原产生混合价态, 是强的电子接受体. 因而具有电子给-受体结构的二茂铁-多酸电荷转移配合物, 因分子内电荷转移的程度较大, 有效地增强了分子的微观倍频效应^[6], 往往会衍生出比较优异的非线性光学性质, 从而成为一类具有潜在应用前景的非线性光学材料.

References

- 1 Pope, M. T.; Muller, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 34.
- 2 Xu, L.; Wang, E. - B.; Hu, C. - W. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 16, 218 (in Chinese).
- 3 Niu, J. Y.; You, X. Z.; Duan, C. Y.; Fan, H. K.; Zhou, Z. Y. *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4211.
- 4 Zhou, Y. S.; Peng, J.; Wang, E. B. *Trans. Met. Chem.*, **1996**, 23, 125.
- 5 Claude, R. D.; Michel, F.; Raymonde, F.; Rene, T. *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 207.
- 6 Magueres, P. L.; Ouahab, L.; Golhen, S.; Grandjean, D.; Pena, O.; Jegaden, J.-C.; Gomez-Garcia, C. J.; Delhaes, P. *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 5180.
- 7 Xia, Y. - F.; Ye, C. - H.; Zhang, J. *Mössbauer Effect Methodology and Application*, Atomic Energy Press, Beijing, **1984** (in Chinese).
- 8 Drago, R. S. *Physical Methods in Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **1991** (in Chinese).

(Ed. CHENG Biao)

(LING Jun)