[研究快报]

# Keggin 结构钨磷酸/聚丙烯酰胺复合物的制备及光性质研究

冯 威 张铁锐 刘 延 卢 然 赵英英 (吉林大学化学系, 长春 130023) 姚建年

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

关键词 12-钨磷酸; 聚丙烯酰胺; 光致变色; 质子给体; 扩散控制

中图分类号 0635

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2000)10-1563-03

无机-有机复合材料的合成是目前令人关注的研究领域<sup>[1]</sup>,以杂多化合物作为多核配合物,通过化学键或氢键作用与有机底物结合形成电荷转移物质的研究已得到广泛重视<sup>2~7]</sup>.本文以 Keggin 结构钨磷酸和聚丙烯酰胺为原料合成了钨磷酸/聚丙烯酰胺复合物,表征了其结构特征及光致变色性质.

### 1 实验方法

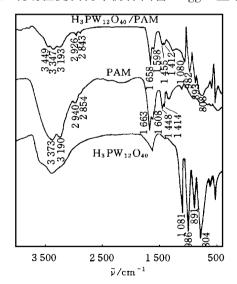
Keggin 结构  $H_3[PW_{12}O_{40}]$  °  $6H_2O$  按文献[8] 方法制备,含水量用热重分析测定.将聚合度为  $11~000\pm110$ 的聚丙烯酰胺(PAM)~0.5~g、钨磷酸 0.~05~g 分别溶解在 50~mL 和 10~mL 水中,两者混合后于  $65~^{\circ}$ ℃下搅拌反应 2~h,冷却后得到无色透明溶液.利用滴膜法将其铺制成膜,室温下自然干燥.以上操作均在避光条件下进行.样品均经 450~W 高压汞灯照射 15~min 后进行光还原反应.

#### 2 结果与讨论

2.1 复合物的组成 图 1 为复合物的红外光谱图. 由图 1 可见,复合物薄膜的红外振动谱带中  $\nu_{P=0}$ ,  $\nu_{W=0}$ , $\nu_{W=0}$  — w 和  $\nu_{W=0}$  — w 特征振动峰产生少许的位移,说明在复合物中仍保留着 Keggin 型杂多酸

的基本结构. 另外, $\nu_{C-N}$ , $\nu_{C-O}$ 聚丙烯酰胺特征振动谱带并略有位移,表明聚丙烯酰胺的基本结构未被破坏.  $3470~cm^{-1}$ 处  $\nu_{N-H}$ 振动峰的劈裂是由于多酸表面的氧原子与酰胺基的活泼氢之间存在氢键作用,形成电荷转移桥,使聚丙烯酰胺N-H键的配位发生改变,导致红外谱带发生劈裂所致 $^{[9]}$ . 热重分析法测定复合物薄膜中化学组成为 $(H_3PW_{12}O_{40})(AM)_7(H_2O)_{12}(AM)$ 为丙烯酰胺单体化合物).

2.2 光致变色性质  $H_3PW_{12}O_{40}/PAM$  复合物在溶液和薄膜中具有不同的光化学还原性质. 图 2 为复合物溶液与薄膜的紫外-可见吸收光谱  $(400\sim900~nm)$ . 复合物溶液经光照后变为蓝色,于 750 和 490~nm 处出现新的特征吸收峰,这与水溶液中 Fig.1 钨磷酸 的一电子还原产物的可见吸收光谱一致[10]. 蓝色溶液在空气中暗处于室温放置可变为无色,即



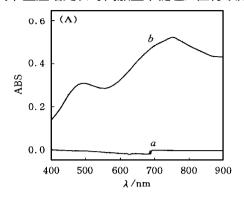
FT-IR spectra of  $H_3PW_{12}O_{40}$  PAM in thin films and  $H_3PW_{12}O_{40}$  PAM composite

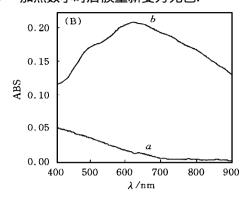
Settings were the same for each spectrum.

收稿日期: 2000-04-25.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 59932040)资助.

发生了可逆的光致变色. 复合物薄膜经光照后也变为蓝色, 于 620 和 490 nm 处出现吸收峰, 吸收峰位蓝 移与薄膜中水分子含量的大大减少, 钨磷酸与聚丙烯酰胺分子间相互靠近, 作用力增强有关. 变色后的薄膜在空气中室温暗处长时间放置不褪色, 但将该薄膜干 100 °C加热数小时后膜重新变为无色.





 $Fig. \ 2 \quad Visible \ spectra \ of \ H_3 \ PW_{12}O_{40} / \ PAM \ system \ in \ aqueous \ solution (A) \ and \ thin \ films (B)$ 

a. Oxidized state: b. Reduced state.

为确定复合物光致变色过程的可能机理,对光照后的溶液及薄膜进行了 298 K 及 85 K 条件下 ESR 分析(图 3),所有样品在 298 K 条件下均未出现 ESR 信号。低温测试结果表明,在复合物溶液和薄膜光照变蓝后,分别于 g=1.897 和 g=1.927 处出现了  $W^{5+}$  的 ESR 信号,并且分别于 g=2.000 及 g=1.997 处出现了典型的自由基信号。由此可以推测,钨磷酸/聚丙烯酰胺复合物经光照激发后,电荷转移桥上酰胺基的质子氢通过该桥转移给多酸的氧原子,导致多酸八面体结构的 O-W 配体 Fig. 3 金属电荷转移键 (LMCT)发生还原, $W^{6+}$  还原为  $W^{5+}$ ,形成杂多蓝。同时,N-H 键发生断裂,生成高分子自由基。由于高分子自由基的弛豫作用,

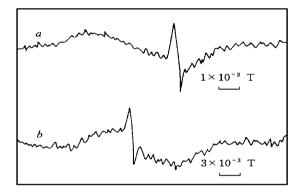


Fig. 3 ESR spectra of one-electron blues of  $H_3PW_{12}\,O_{40}/$  PAM system in frozen samples at 85 K

a. In aqueous solution; b. In thin films. Spectrometer settings were the same for each spectrum.

无需再加入任何自由基捕获剂即可在低温条件下检测到其 ESR 信号.式(1)表示了复合物经光照后发生的光致还原过程[11]:

还原产物在氧存在的条件下可发生式(2)的氧化过程,从而使  $\mathbb{W}^{5+}$  重新变为  $\mathbb{W}^{6+}$ ,导致发生可逆的光致变色.

由式(2)可见,该类复合物的光致变色可逆性与氧的存在有关,而物质在高分子体系中的存在则与该物质在体系中的传输和扩散作用有关<sup>[12,13]</sup>.在高分子溶液中,由于体系的粘度较小,有利于氧在体系中的扩散,即使在较低的温度范围内,式(2)的氧化过程也容易进行。相反,在高分子薄膜中,体系的粘度较大,氧的扩散能力受到限制,不利于氧化过程的进行。当薄膜体系温度升高时,体系粘度降低。分子链运动增强,氧的扩散作用也随之增加,薄膜温度升高到一定范围时,样品也能表现出可

逆的光致变色性. 由此可见,该类复合物的光致变色可逆性是受氧在体系中的扩散作用控制的.

#### 参考文献

- 1 Schmidt H.. J. Non-Cryst. Solids[J], 1988, 100: 51-54
- 2 Yamase T., Ikawa T., Kokado H. et al.. Chem. Lett. [J], 1973; 615-617
- 3 Yamase T., Hayashi H., Ikawa I.. Chem. Lett. [ J], 1974: 1 055-1 057
- 4 Yamase T., Sugata M., Ishikawa E.. Acta Crystallrogr. [J], 1996, C52: 1 869-1 871
- 5 Judeinstein P.. Chem. Mater. [J], 1992, 4: 4-7
- 6 YUE Bin(岳 斌), TANG Li-Hao(唐立昊), ZHU Si-San(朱思三) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报》[J], 1998, 19(9): 1 453—1 456
- 7 TANG Li-Hao(唐立昊), YUE Bin(岳 斌), ZHU Si-San(朱思三). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999 **20**(9): 1 349—1 351
- 8 Bailar J. C.. Inorg. Synth. [J], 1939, 1: 1 927-1 929
- 9 Yan B., Sun Q., Wareing J. R. et al.. J. Org. Chem. [J], 1996 61: 8765-8766
- 10 Varga C. M., Papaconstantinou E., Pope M. T.. Inorg. Chem. [J], 1970, 9: 662-665
- 11 Yamase T.. Chem. Rev. [ J], 1998, 98: 319-323
- 12 Oster G., Geacintov D., Khan A. U.. Nature J, 1962, 162: 1 090-1 091
- 13 Foerster Th., Kasper K.. Z. Electrochem. [J], 1955, 59: 976-978

## Preparation, Photochromic Properties of Keggin Type Tungstophosphoric Acids Based on Polyacrylamide

FENG Wei, ZHAGN Tie-Rui, LIU Yan, LU Ran, ZHAO Ying-Ying \*
(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)
YAO Jian-Nian

(Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

**Abstract** A new photochromic complex of Keggin type Tungstophosphate acid/polyacrylamide system was prepared in aqueous solution, and its thin films was made by the dip-coating technique. Their properties were investigated by FT-IR, UV-Vis, as well as TG-DTA measurement. The results showed that this type of system had different properties in solution and in thin films. ESR spectra g values for the one-electron blues were the characteristic of tetragonal  $W^{5+}$  complex in aqueous solution and thin films. The formation of a radical signal of ESR spectra indicated that polyacrylamide was a proton donor, the reversibility for photochromism was relative to the presence and diffusion of oxygen in polymeric network.

**Keywords** 12-Tungstophosphoric acid; Polyacrylamide; Photochromism; Proton donor; Diffusion-control (Ed.: Y, X)