

[研究快报]

Keggin结构钨磷酸 聚乙烯吡咯烷酮复合膜的 制备和光致变色性质研究

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

(中国科学院化学研究所, 分子科学中心, 北京 100080)

关键词 12钨磷酸; 聚乙烯吡咯烷酮; 光致变色; 电荷转移

中图分类号 O635

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2001)05-0830-03

近年来, 由于无机-有机复合材料具有潜在的应用前景和特殊性能, 尤其是光致变色性能, 引起研究者的广泛兴趣^[1-3]. 以杂多化合物作为多核配合物, 通过化合键或氢键作用与高分子底物结合, 形成电荷转移物质, 可以大大提高复合材料的化学和物理性能. 目前, 这一领域的研究在国内外已经成为热点^[4-7]. 本文以 Keggin结构钨磷酸和聚乙烯吡咯烷酮为原料, 报道了该类复合物的合成、表征及光致变色性质.

1 实验方法

Keggin结构 $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ 晶体按文献 [8] 方法制备, 其含水量用热重分析测定. 聚乙烯吡咯烷酮由上海化学试剂采购供应站提供 (BASF进口分装). 分别将 0.5 g 聚乙烯吡咯烷酮 (PV Pd) 和 0.5 g 钨磷酸固体 (PW_{12}) 溶解在 50 mL 和 10 mL 水中, 将两者混合, 于 65°C 搅拌反应 2 h, 冷却后得无色透明溶液. 用微量进样器将复合物溶液滴至预先处理好的亲水性石英片上, 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 高压汞灯照射后发生光化学反应.

2 结果与讨论

2.1 复合物的组成 由复合物的红外光谱 (图 1) 可见, 复合物薄膜的红外振动谱带中 ν_{P-O} , ν_{W-Od} , $\nu_{W-Obr-W}$, ν_{W-Oc-W} 特征振动峰只产生少许位移, 说明复合物中仍保留 Keggin 型杂多酸的基本结构. 另外, 在复合物薄膜中仍存在 ν_{C-H} , ν_{C-N} , $\nu_{C=O}$ 聚乙烯吡咯烷酮特征振动谱带, 并略有位移, 表明聚乙烯吡咯烷酮的基本结构未被破坏. 在 1568 cm^{-1} 处出现了 ν_{N-H} 弱的变曲振动峰, 表明复合物中 PV Pd 与质子结合, 以阳离子的形式与杂多阴离子成盐^[9].

2.2 光致变色性质 图 2 为 $PW_{12}/PV Pd$ 复合物薄膜随光照时间变化的紫外-可见吸收光谱 (350~1100 nm). 复合物薄膜经光照后变为蓝色, 分别于 680~750 nm 和 490 nm 处出现新的特征吸收

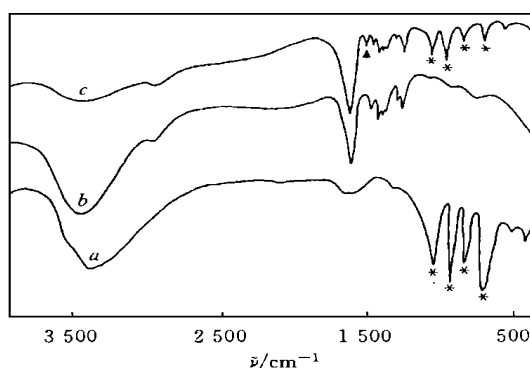


Fig. 1 FTIR spectra of PW_{12} , PVPd and $PW_{12}/PVPd$ in thin film

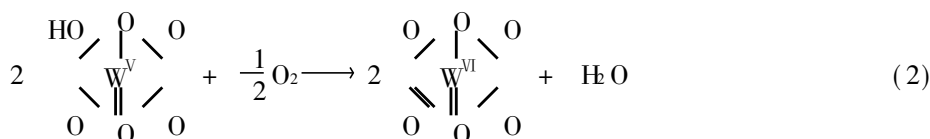
* Assigned to PW_{12} ; \blacktriangle assigned to the charge transferring salts. Settings were the same for each spectrum.

a. PW_{12} ; b. PVPd c. $PW_{12}/PVPd$.

收稿日期: 2000-12-05.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 59932040) 资助.

联系人简介: 赵英英 (1938年出生), 女, 教授, 博士生导师, 从事有机化学研究. E-mail: zhy@ mail. jlu. edu. cn



由于该类复合膜的光致变色可逆性与氧的存在有关, 故在绝氧状况下可应用复合膜作为永久存储材料, 而在有氧状态下可将其作为光致开关及实时存储材料使用. 进一步的研究工作正在进行中.

参 考 文 献

- Schmidt H. J. Non-Cryst. Solids [J], 1988, **100** 51- 54
- Oi T., Miyachi K., Uehara K. J. Appl. Phys. [J], 1982, **53** 1 823- 1 825
- Yamase T., Hayashi H., Ikawa I. Chem. Lett. [J], 1974 1 055- 1 057
- Judeinstein P. Chem. Mater. [J], 1992, **4** 4- 7
- 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
- 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
- FENG Wei(冯威), ZHANG Tie-Rui(张铁锐), LIU Yan(刘延) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2000, **21**(10): 1 563- 1 565
- Bailar J. C. Inorg. Synth. [J], 1939, **1** 1 927- 1 929
- NIU Jing-Yang(牛景扬), WANG Jing-Ping(王敬平), BO Yan(柏艳) *et al.*. Chem. Research(化学研究) [J], 2000, **2**(11): 14- 16
- Papaconstantinou E. Chem. Soc. Rev. [J], 1989, **18** 1- 31
- Pope M. T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates[M], Berlin Springer, 1983, 76- 78
- Yamase T. Chem. Rev. [J], 1998, **98** 307- 324

Preparation and Photochromic Properties of Keggin Type Tungstophosphate Acids Based on Polyvinyl Pyrrolidone

FENG Wei, ZHANG Tie-Rui, LIU Yan, LU Ran, ZHAO Ying-Ying*
(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

YAO Jian-Nian

(Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract A new photochromic complex of Keggin type tungstophosphate acid/polyvinyl pyrrolidone system was prepared, and its thin films was made by the dipping method. Their photochromic properties were investigated by FTIR, UV-Vis spectra. The salts were formed by the combination of the ion based on the N atoms in the polymeric molecules and H⁺ of the acids. The UV-Vis spectra showed that this type of system had an excellent photochromic behavior. The g values of ESR spectra for the one-electron blues were the characteristic of tetragonal W(V) complex in colored thin film. It was indicated that the charge could be transferred between the anion and cation under irradiation of UV light and the result in the oxidation of the cation and the reduction of the anion.

Keywords 12-Tungstophosphate; Polyvinyl pyrrolidone; Photochromism; Charge-transfer

(Ed.: V, X)