

[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 O635

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^[1], 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^[2~7]. 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 $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ 按文献[8]方法制备, 含水量用热重分析测定. 将聚合度为 $11\ 000 \pm 110$ 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 $65\ ^\circ C$ 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 ν_{P-O} , ν_{W-O_d} , ν_{W-O_b-W} 和 ν_{W-O_c-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, ν_{C-H} , ν_{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. $3\ 470\ cm^{-1}$ 处 ν_{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 ~ 900 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

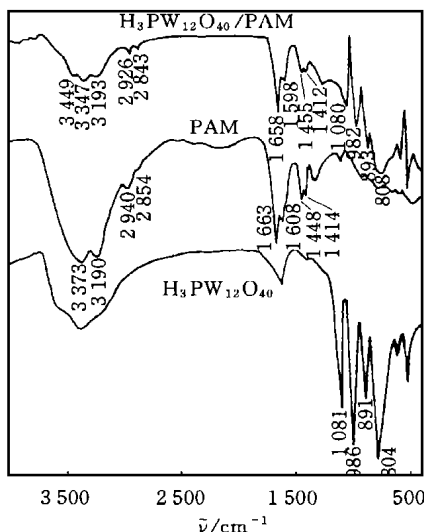


Fig. 1 FT-IR spectra of $H_3PW_{12}O_{40}$, PAM in thin films and $H_3PW_{12}O_{40}/PAM$ composite

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.

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: zhyy@mail.jlu.edu.cn

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

- Schmidt H. . J. Non-Cryst. Solids[J], 1988, **100**: 51—54
- Yamase T., Ikawa T., Kokado H. *et al.*. Chem. Lett.[J], 1973: 615—617
- Yamase T., Hayashi H., Ikawa I. . Chem. Lett.[J], 1974: 1 055—1 057
- Yamase T., Sugata M., Ishikawa E. . Acta Crystallogr.[J], 1996, **C52**: 1 869—1 871
- 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
- Bailar J. C. . Inorg. Synth.[J], 1939, **1**: 1 927—1 929
- Yan B., Sun Q., Wareing J. R. *et al.*. J. Org. Chem.[J], 1996 **61**: 8 765—8 766
- Varga C. M., Papaconstantinou E., Pope M. T. . Inorg. Chem.[J], 1970, **9**: 662—665
- Yamase T. . Chem. Rev.[J], 1998, **98**: 319—323
- Oster G., Geacintov D., Khan A. U. . Natur[J], 1962, **162**: 1 090—1 091
- Foerster Th., Kasper K. . Z. Electrochem.[J], 1955, **59**: 976—978

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

FENG Wei, ZHANG 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)