

二维钴钒配位聚合物 $[\text{Co}(\text{PyHbim})_2\text{V}_2\text{O}_6]_n$ 的合成、晶体结构及性质研究

杨 浩* 孙汝中 包晓玉 行文茹 冯玉泉

(南阳师范学院化学系, 南阳 473061)

摘要: 利用水热反应合成一种新型二维钴钒配位聚合物 $[\text{Co}(\text{PyHbim})_2\text{V}_2\text{O}_6]_n$ (PyHbim=2-(2-吡啶基)苯并咪唑)。用元素分析、红外光谱和 X-射线单晶衍射对其结构进行了表征,该配合物晶体属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。同时测定了配合物的热稳定性、荧光性质和磁性质,结果表明,配合物具有较强的热稳定性和光致发光性,钴离子间存在反铁磁交换耦合相互作用。

关键词: 钴钒配位聚合物; 晶体结构; 磁性质; 热稳定性; 发光性质

中图分类号: O614.81+2; O614.51+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)11-1987-05

Synthesis, Crystal Structure and Properties of 2D Cobalt-Vanadium Coordination Polymer $[\text{Co}(\text{PyHbim})_2\text{V}_2\text{O}_6]_n$

YANG Hao* SUN Ru-Zhong BAO Xiao-Yu XING Wen-Ru FENG Yu-Quan

(Department of Chemistry, Nanyang Normal University, Nanyang, Henan 473061)

Abstract: A novel 2D Cobalt-Vanadium coordination polymer of $[\text{Co}(\text{PyHbim})_2\text{V}_2\text{O}_6]_n$ (PyHbim=2(2-pyridyl) benzimidazole) was synthesized under the hydrothermal condition. The structure was characterized by elemental analysis, IR and X-ray single crystal diffraction. The crystal structure of the complex belongs to monoclinic system, space group $P2_1/c$. Thermal stability, photoluminescence property and magnetic susceptibility of the complex have been investigated. The results show that the title complex has high thermal stability, good photoluminescence property and antiferromagnetic exchange interaction between the Co(II) ions. CCDC: 739707.

Key words: Cobalt-Vanadium coordination polymer; crystal structure; magnetic property; thermal stability; luminescence property

基于多金属氧簇构筑的无机-有机杂化材料由于其多样的结构以及在催化、磁性、电导及光化学方面的应用,其设计和制备一直为化学工作者所关注^[1-4]。从材料设计方面,配位聚合物的进一步应用要寻找物化稳定性好,功能效应(如磁性、光学非线性、光电转化等)强的种类。由于钒在各氧化态能够具有多样的配位构型,通过改变第二金属离子、有机配体结构和合成条件,即可合成具有新奇结构的化合物,而某些多金属钒氧化物有望成为开发锂电池的次级阴极材料^[5-7]和工业氧化催化剂等^[8-9]。近年来,使用第二金属-配体亚单元的水热合成方法为

制备结构和性能独特的多钒氧化物提供了一种新的合成途径,各种钒的固态聚合物,如分立的、无限链状、带状和层状的,通过水热方法被合成出来^[10-13]。过渡金属配合物可以作为模板直接或桥联在多氧离子的建筑块上、链上和层上^[14-15]。考虑到 2-(2-吡啶基)苯并咪唑可以作为双齿配体占据金属离子的 2 个配位点,其他的配位点可以连接钒氧化物部分而形成链状或层状的构型,因此设计合成了一种未见报道的二维钴钒配位聚合物 $[\text{Co}(\text{PyHbim})_2\text{V}_2\text{O}_6]_n$,并对其热稳定性、发光性质和磁性质进行研究。

收稿日期:2010-03-15。收修改稿日期:2010-08-26。

河南省教育厅自然科学基金(No.2006150020)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yanghaony@yahoo.com.cn

第一作者: 杨 浩, 女, 48 岁, 教授; 研究方向: 功能配合物。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-(2-吡啶基)苯并咪唑(PyHbim)由实验室按文献方法^[16]合成,其他试剂均为分析纯,实验用水为三次蒸馏水。红外光谱在 Nicolet 5700 FTIR 红外光谱仪(KBr 压片)(Thermo electron Corporation)上测定,元素分析用 Perkin-Elmer240C 型元素分析仪(Perkin-Elmer Corporation)测定,单晶数据在 Bruker Smart Apex- II 型 CCD 单晶衍射仪 (Bruker Corporation)上收集,磁性测量用 MPMS-XL-7 磁性测量仪(Quantum Design)测定,热重分析数据在 Perkin-Elmer-7 型热分析仪上测定。

1.2 $[\text{Co}(\text{II})(\text{PyHbim})_2\text{V}_2\text{O}_6]_n$ 的合成

将 0.1178 g (0.6 mmol) 2-(2-吡啶基)苯并咪唑(PyHbim), 0.0714 g (0.3 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0702 g (0.6 mmol) NH_4VO_3 和 10 g (555 mmol) H_2O , 依次加入到 20 mL 内衬聚四氟乙烯不锈钢反应釜中,于烘箱中 165 °C 下反应 7 d,然后自然降至室温。取出后用水洗涤,得到红色柱状晶体,收率 37%。元素分析按 $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{CoN}_6\text{O}_6\text{V}_2$ 计算值 (%):C 44.52, H 2.80, N

12.99;实测值(%):C 44.35, H 2.78, N 12.96。配合物中金属价态,根据价键计算结果表明^[17],钴为+2 价氧化态($\text{Co}(\text{I})$, $\text{BVS}=2.34$),钒为+5 价氧化态($\text{V}(\text{I})$, $\text{BVS}=5.01$; $\text{V}(\text{2})$, $\text{BVS}=5.18$)。IR(KBr, cm^{-1}):3 416(broad), 3 062(w), 1 649(s), 1 537(w), 1 446(m), 1 320(w), 1 154(w), 923(s), 851(m), 742(m), 628(s)。

1.3 $[\text{Co}(\text{PyHbim})_2\text{V}_2\text{O}_6]_n$ 的晶体结构测定

选取大小为 0.31 mm×0.25 mm×0.19 mm 的单晶,用 Bruker Smart Apex- II 型 CCD 单晶衍射仪,在 296(2) K 下采用石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 ω - 2θ 扫描方式,在 $1.87^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$ 范围内共收集 13 467 个衍射点,其中独立衍射点 4 628 个($R_{\text{int}}=0.016\,91$)。全部数据经 L_p 校正和经验吸收校正。晶体结构采用直接法解出,其中部分非氢原子坐标用差值 Fourier 合成确定。全部非氢原子坐标及各向异性热参数用全矩阵最小二乘法修正。全部氢原子由理论加氢得到,所有计算均由 SHELXTL^[18]晶体结构分析软件包完成。主要晶体学数据列于表 1。

CCDC:739707。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complex

Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{CoN}_6\text{O}_6\text{V}_2$	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.633
Formula weight	647.25	Absorption coefficient / mm^{-1}	1.369
Temperature / K	296(2)	$F(000)$	1300
λ / nm	0.071 073	Crystal size / mm	0.31×0.25×0.19
Crystal system	Monoclinic	θ range / $^\circ$	1.87~25.00
Space group	$P2_1/c$	Reflections collected / unique (R_{int})	13 467 / 4 628 (0.016 9)
a / nm	1.492 9(9)	Completeness to $\theta=25.00^\circ / \%$	99.6
b / nm	1.619 9(9)	Data / restraints / parameters	4628 / 3 / 352
c / nm	1.109 8(7)	Goodness-of-fit on F^2	0.983
$\beta / ^\circ$	101.212(11)	R indices (all data)	$R_1=0.103\,0$, $wR_2=0.145\,3$
V / nm^3	2.633(3)	Final R indices ($I>2\sigma(I)$)	$R_1=0.064\,4$, $wR_2=0.135\,2$
Z	4	Largest diff. peak and hole / $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	597 and -996

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

配合物的 IR 谱中,3 416 cm^{-1} 附近的宽吸收峰,是 N-H 键的特征峰;3 062 cm^{-1} 是芳环 C-H 键的伸缩振动,1 649、1 537、1 446 cm^{-1} 是吡啶环和咪唑环-C=C-的骨架振动;1 320 及 1 154 cm^{-1} 是咪唑环 C-N 键伸缩振动;923 和 851 cm^{-1} 是 V=O 端氧的特征吸

收峰;742 和 628 cm^{-1} 是 V-O 桥氧的特征吸收峰。

2.2 配合物的晶体结构

配合物的部分键参数列于表 2,氢键列于表 3。配合物中金属原子的配位环境见图 1,配合物的一维链状图见图 2,配合物的二维结构图见图 3。

由图 1 可以看出,配合物的最小不对称单元是由 $[\text{V}_2\text{O}_6]^{2-}$ 氧簇和 $\{\text{Co}(\text{PyHbim})_2\}^{2+}$ 通过氧原子键合而成,Co(II)原子与 2 个 PyHbim 的 4 个 N 原子和 2 个

表 2 配合物的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for complex

Co(1)-O(6)	2.114(4)	V(1)-O(5)	1.644(4)	V(2)-O(4) ^{#1}	1.789(4)
Co(1)-N(1)	2.142(5)	V(1)-O(6)	1.659(4)	V(2)-O(3)	1.793(4)
Co(1)-N(5)	2.189(5)	V(1)-O(3)	1.799(4)	N(1)-C(7)	1.363(7)
Co(1)-N(2)	2.203(6)	V(1)-O(4)	1.808(4)	N(3)-C(7)	1.353(8)
Co(1)-N(4)	2.105(5)	V(2)-O(1)	1.610(4)	N(4)-C(19)	1.346(7)
Co(1)-O(2)	2.105(4)	V(2)-O(2)	1.671(4)	N(6)-C(19)	1.370(7)
N(4)-Co(1)-O(2)	166.25(17)	N(1)-Co(1)-N(5)	93.6(2)	O(6)-V(1)-O(3)	107.04(17)
N(4)-Co(1)-O(6)	92.41(16)	N(4)-Co(1)-N(2)	99.54(19)	O(5)-V(1)-O(4)	109.1(2)
O(2)-Co(1)-O(6)	86.94(14)	O(2)-Co(1)-N(2)	94.19(17)	O(6)-V(1)-O(4)	112.05(19)
N(4)-Co(1)-N(1)	95.44(18)	O(6)-Co(1)-N(2)	89.9(2)	O(3)-V(1)-O(4)	111.41(19)
O(2)-Co(1)-N(1)	88.23(16)	N(1)-Co(1)-N(2)	77.1(2)	O(1)-V(2)-O(3)	110.2(2)
O(6)-Co(1)-N(1)	165.74(19)	N(5)-Co(1)-N(2)	169.9(2)	O(2)-V(2)-O(3)	108.82(17)
O(2)-Co(1)-N(5)	89.23(18)	O(5)-V(1)-O(6)	107.1(2)	O(6)-Co(1)-N(5)	99.79(17)
O(5)-V(1)-O(3)	110.1(2)				

Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: ^{#1} $x, -y-1/2, z-1/2$.

表 3 配合物的氢键

Table 3 Hydrogen bond of the title compound

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$
N3-H3...O1 ^{#1}	0.086 0	0.216 2	0.285 9	137.87
N3-H3...O2 ^{#1}	0.086 0	0.253 1	0.332 9	154.65
N6-H6...O5 ^{#2}	0.086 0	0.195 6	0.277 2	158.06

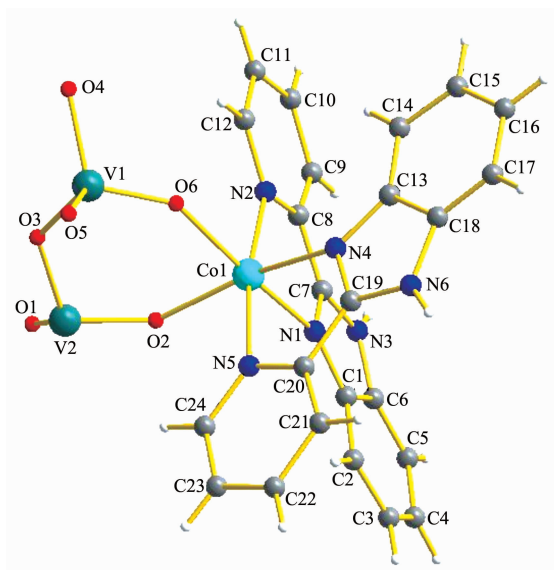
Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: ^{#1} $-x+2, -y, -z+1$; ^{#2} $-x+1, -y, -z+1$.

图 1 配合物中金属原子的配位环境

Fig.1 Coordination environment of metal atoms in the complex

VO_4 四面体中的 O 原子键合形成变形的八面体构型, Co(1)在轴向与来自 2 个吡啶环的 N(2)、N(5)配

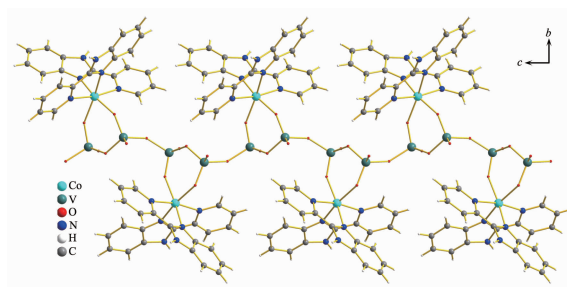
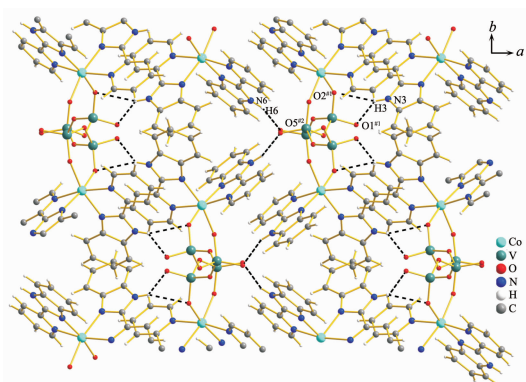


图 2 配合物的一维链状图

Fig.2 View of the 1D chain structure of the complex

位, Co(1)-N(2)和 Co(1)-N(5)键长分别为 0.220 3 和 0.218 9 nm,在赤道平面上 Co(1)和来自 2 个苯并咪唑环的 N(1)、N(4)原子、来自 $\{\text{VO}_3\}_n$ 链的 O(2)、O(6)原子配位, Co(1)-N(4)和 Co(1)-O(2)键长均为 0.210 5 nm, Co(1)-O(6)和 Co(1)-N(1)键长分别为 0.211 4 和 0.214 2 nm。每个配体中的吡啶环和咪唑环不完全共平面, N(2)原子所在的吡啶环和 N(1)原子所在的咪唑环平面扭曲角为 6.989° , N(5)原子所在的吡啶环与 N(4)原子所在的咪唑环平面扭曲角为 20.481° 。



Symmetry codes: $\#1 -x+2, -y, -z+1$; $\#2 -x+1, -y, -z+1$; Dashed lines stand for hydrogen bonds

图 3 配合物的二维结构图

Fig.3 View of the 2D structure of the complex

在 $[\text{V}_2\text{O}_6]^{2-}$ 氧簇中,有 1 个由共角的畸形四面体 VO_4 和 Co 原子组成的六元环,每个 VO_4 四面体包括 1 个端氧和 3 个桥氧,3 个桥氧分别连接 1 个 Co 原子和 2 个 V 原子。在晶胞堆积图的 a 轴方向(见图 2)可清晰看出,该配位聚合物呈现一维链状结构。在 c 轴方向(见图 3)可以看出,在一维链状结构之间, VO_4 中与 Co 相连的桥氧 $\text{O}(2)^{\#1}$ 、端氧 $\text{O}(1)^{\#1}$ 和配体苯并咪唑环中的 $\text{N}3\text{-H}3$ 间存在氢键相互作用,另一 VO_4 中端氧 $\text{O}(5)^{\#2}$ 和配体苯并咪唑环中的 $\text{N}6\text{-H}6$ 间存在氢键相互作用,从而使配合物结构拓展为二维结构。

2.3 配合物的热重分析

配合物的 TG-DTA 曲线如图 4 所示。在氮气氛下从 40°C 开始加热,升温速度为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。由图可知,配合物在 300°C 之前基本没有质量损失,说明分子中不含结晶水和配位水,且具有较好的热稳定性,在 393 和 524°C 有 2 个明显的吸热峰,第一

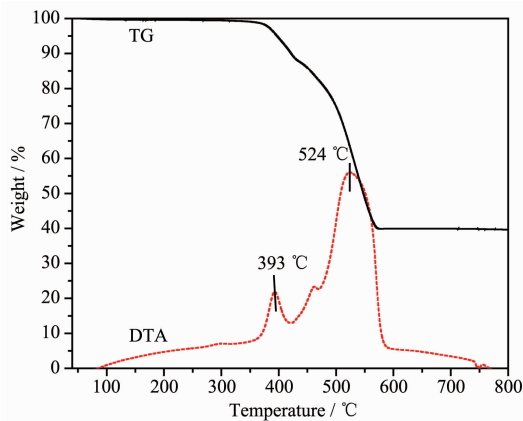


图 4 配合物的 TG-DTA 曲线

Fig.4 TG-DTA curve of the complex

步失重在 $350\sim 420^\circ\text{C}$ 之间,累计质量损失为 11.52% ,相当于失去配体 PyHbim 中 1 个吡啶环碎片(理论值是 12.2%),第二步失重从 420 到 560°C ,伴随较强吸热,累计质量损失为 48.18% ,相当于失去 1 个苯并咪唑碎片($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2$)和 1 个 PyHbim 配体(理论值是 48%), 570°C 趋于恒重,实测残重值为 39.62% ,对应残余物为 $\text{CoO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ (理论值是 39.55%)。

2.4 配合物的荧光性质

有机配体 PyHbim 和配合物 $[\text{Co}(\text{PyHbim})_2\text{V}_2\text{O}_6]_n$ 的固态样品在室温条件下均表现出较强的荧光发射,当激发波长 $\lambda_{\text{ex}}=270\text{ nm}$ 时,均在 368 nm 附近有荧光峰,而且它们的峰形极为相似,半峰宽相对较窄,不同之处是配合物的荧光峰强度与配体相比下降较多。这种强的发射荧光光谱是由有机配体中苯并咪唑环及吡啶环中的 $\pi^*\rightarrow\pi$ 跃迁引起的。图 5 给出了配合物的荧光光谱。

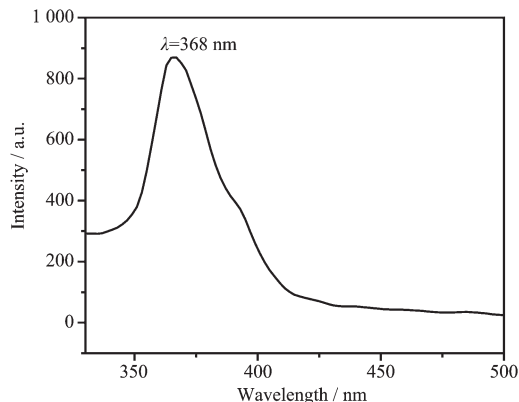


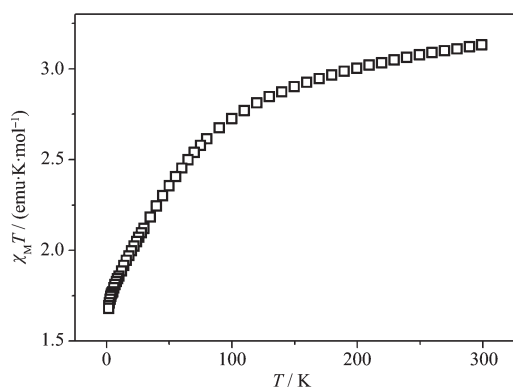
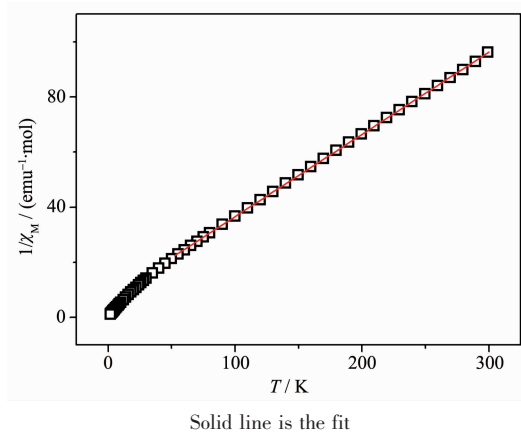
图 5 配合物的固体荧光发射光谱

Fig.5 Fluorescence emissive spectra of the title compound in solid

2.5 配合物的磁性性质

配合物的磁化率是在 $1.8\sim 300\text{ K}$ 温度范围、 2000 Oe 外场下测量的, $\chi_{\text{M}}T$ 和 χ_{M}^{-1} 对温度曲线分别见图 6、图 7。

由图 6 可看出,在 300 K 时 $\chi_{\text{M}}T$ 值是 $3.1302\text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$,随着温度下降 $\chi_{\text{M}}T$ 值逐渐减小,到 100 K 时为 $2.725\text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$,然后迅速减小,在 1.8 K 时达到 $1.679\text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$,这是 1 个典型的反铁磁耦合^[14],反铁磁耦合作用可能是由于分子内每个 $\text{Co}(\text{II})$ 离子上占有未成对电子的轨道与配体发生重叠,通过 V-O 链为媒介发生了 $\text{Co}(\text{II})$ 离子间未成对电子自旋的相互作用。配合物的有效磁矩 μ_{eff} ,利用公式 $\mu_{\text{eff}}=2.828(\chi_{\text{M}}T)^{1/2}$ 计算是 $5.003\mu_{\text{B}}$,其值高于 2 个

图 6 配合物的 $\chi_M T$ 对温度 T 曲线Fig.6 Temperature dependence of the $\chi_M T$ curve for complex图 7 配合物的 χ_M^{-1} 对温度 T 曲线Fig.7 Temperature dependence of the χ_M^{-1} curve for complex

未耦合的高自旋 Co(II) 离子的理论值 $3.87\mu_B (S=3/2)$, 这说明对于八面体配位模式的钴(II)离子体系中存在较大的旋轨耦合效应^[13]。由图 7 可看出, 配合物在 50~300K 范围内符合 Curie-Weiss 定律, 通过拟合求得 $C=3.351 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\theta=-22.65 \text{ K}$, 负的 θ 值也表明钴(II)离子间存在反铁磁相互作用。

参考文献:

- [1] Strrb C, Ritchie C, Long D, et al. *J. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**,**46**(40):7579-7582
- [2] Park K S, Zheng Ni, Cote A P, et al. *J. Pans*, **2006**,**103**(27): 10186-10191
- [3] Zhou Y Z, Qiao H P. *J. Inorg. Chem. Commun.*, **2007**,**10**: 1318-1320
- [4] Chen L J, He X, Xia C K, et al. *J. Crystal Growth & Design*, **2006**,**6**(9):2076-2085
- [5] Ouellette W, Burkholder E, Manzar S, et al. *J. Solid State Sciences*, **2004**,**6**:77-84
- [6] Whittingham M S. *J. Electrochem. Soc.*, **1976**,**123**:315-318
- [7] Li W, Dahn J R, Wainwright D S. *Science*, **1994**,**264**:1115-1117
- [8] Vejix A, Courtini P. *J. Solid State Chem.*, **1986**,**63**:179-184
- [9] Allionetti S, Cavani F, Trifiro F. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1996**, **38**:413-418
- [10] Qi Y J, Wang Y H, Li H M, et al. *J. Mol. Struct.*, **2003**,**650**: 123-129
- [11] Qi Y J, Yang Y L, Cao M H, et al. *J. Mol. Struct.*, **2003**, **648**:191-201
- [12] Zheng L M, Wang X Q, Wang Y S, et al. *Materials*, **2001**, **11**:1100-1105
- [13] Devi R N, Rabu P, Golub V O, et al. *J. Solid State Sciences*, **2002**,**4**:1095-1102
- [14] Hargman P J, Bridges C, Greedan J E, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**:2901-2903
- [15] Debord J R D, Zhang Y P, Haushalter R C, et al. *J. Solid State Chem.*, **1996**,**122**:251-258
- [16] GUO Ying-Chen(郭应臣), YAO Xing-Zhi(姚兴芝), YAN Jia-Wei(闫家伟). *Journal of Nanyang Normal University (Nanyang Shifan Xueyuan Xuebao)*, **2008**,**7**(12):43-45
- [17] Brown I D, Altermatt D. *Acta. Cryst.*, **1985**,**B41**:244-247
- [18] Sheldrick G M. *SHELXTL, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, Universitt Göttingen, Germany, **1997**.