

含钒氧链阴离子的苯基三联吡啶钴配合物的合成、 晶体结构及性质研究

杨 浩* 陈文涛 冯玉泉 包晓玉 孙汝中
(南阳师范学院化学与制药工程学院, 南阳 473061)

摘要: 利用水热反应合成一种新型含钒氧链阴离子的苯基三联吡啶钴配合物 $\{[\text{Co}(\text{PhTPY})_2]\text{V}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{PhTPY}=4'\text{-ph-2,2':6',2''-terpyridine}$)。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, $C2/c$ 空间群。同时测定了配合物的热稳定性、荧光性质和磁性性质。

关键词: 钴配合物; 晶体结构; 磁性性质; 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(2012)01-0062-05

Synthesis, Crystal Structure and Properties of Phenylterpyridyl Cobalt(III) Complex with Vanadium-Oxygen Chain Anion

YANG Hao* CHEN Wen-Tao FENG Yu-Quan BAO Xiao-Yu SUN Ru-Zhong
(College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang, Henan 473061, China)

Abstract: A phenylterpyridyl cobalt(III) complex with vanadium-oxygen chain anion $\{[\text{Co}(\text{PhTPY})_2]\text{V}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{PhTPY}=4'\text{-ph-2,2':6',2''-terpyridine}$) 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 $C2/c$. Thermal stability, photoluminescence property and magnetic susceptibility of the complex have been investigated. CCDC: 773121.

Key words: cobalt(III) complex; crystal structure; magnetic property; thermal stability; luminescence property

金属-有机配位聚合物由于具有多样的结构, 在荧光、磁性、选择性吸附及催化等领域中具有广泛的应用前景, 已成为近年来的研究热点^[1-3]。基于多金属氧簇构筑的无机-有机杂化材料具有多样的结构, 其设计和制备一直为化学工作者所关注^[4-7]。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^[8-10]和工业氧化催化剂等^[11-12]。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^[13-16]。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^[17-18]。考虑到 4'-苯基-2,2':6',2''-三联吡啶可以作为三齿配体占据金属离子的三个配位点, 其他的配位点可以连接钒氧化合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双金属配位聚合物($\{[\text{Co}(\text{PhTPY})_2]\text{V}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{PhTPY}=4'\text{-ph-2,2':6',2''-terpyridine}$)), 并对其热稳定性、发光性质和磁性性质进行研究。

收稿日期: 2011-05-18。收修改稿日期: 2011-09-15。

河南省教育厅自然科学基金(No.2011B150026)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yanghaony@yahoo.com.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4'-苯基-2,2':6',2''-三联吡啶 (PhTPY=4'-ph-2,2':6',2''-terpyridine)按文献^[9]方法合成,其它试剂均为分析纯,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 $\{[\text{Co}(\text{PhTPY})_2]\text{V}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成

将 0.185 6 g (0.6 mmol) 4'-苯基-2,2':6',2''-三联吡啶(PhTPY),0.074 7 g(0.3 mmol) $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.070 2 g (0.6 mmol) NH_4VO_3 和 10 g (555 mmol) H_2O , 1 mL 无水乙醇依次加入到 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,得到红色不规则多面体晶体,收率 41%。元素分析按 $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{CoN}_6\text{O}_{12}\text{V}_3$

O_{12}V_3 , 计算值(%):H 3.62,C 49.00,N 8.16;实测值(%):H 3.85,C 49.54,N 8.02。配合物中金属价态,根据价键计算^[20]结果表明,钴为+3 价氧化态($\text{Co}(1)$, $\text{BVS}=2.993$),钒为+5 价氧化态($\text{V}(1)$, $\text{BVS}=5.27$; $\text{V}(2)$, $\text{BVS}=5.36$, $\text{V}(3)$, $\text{BVS}=5.32$)。IR (KBr, cm^{-1}):3 415 (broad), 3 056 (w), 1 606 (s), 1 555 (w), 1 465 (m), 1 413 (m), 1 247 (w), 1 160 (w), 923 (s), 817 (s), 666 (s)。

1.3 $\{[\text{Co}(\text{PhTPY})_2]\text{V}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的晶体结构测定

选取大小为 0.16 mm×0.14 mm×0.11 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 φ - ω 扫描方式,在 $2.20^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$ 范围内共收集 21 199 个衍射点,其中独立衍射点 7 376 个($R_{\text{int}}=0.096\ 1$)。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^[21]晶体结构分析软件包完成。主要晶体学数据列于表 1。

CCDC:773121。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for complex

Empirical formula	$\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{CoN}_6\text{O}_{12}\text{V}_3$	Density (calc.) / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.618
Formula weight	1 029.47	Absorption coefficient / mm^{-1}	1.108
Temperature / K	296(2)	$F(000)$	4128
λ / nm	0.071 073	Crystal size / mm	0.16×0.14×0.11
Crystal system	Monoclinic	θ range / ($^\circ$)	2.20~25.00
Space group	$C2/c$	Reflections collected / unique (R_{int})	21 199 / 7 376 (0.096 1)
a / nm	3.112(2)	Completeness to $\theta=25.00^\circ$ / %	99.6
b / nm	1.358 0(9)	Data / restraints / parameters	7 376 / 6 / 578
c / nm	2.397 3(16)	Goodness-of-fit on F^2	0.996
β / ($^\circ$)	124.070(10)	R indices (all data)	$R_1=0.124\ 4$, $wR_2=0.173\ 3$
V / nm^3	8.393(10)	Final R indices ($I>2\sigma(I)$)	$R_1=0.064\ 9$, $wR_2=0.149\ 4$
Z	8	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	574 and -747

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

配合物的 IR 谱中,3 415 cm^{-1} 附近的宽吸收峰,是 N-H 键的特征峰;3 056 cm^{-1} 是芳环 C-H 键的伸缩振动,1 606、1 555、1 465、1 413 cm^{-1} 是吡啶环和苯环的 $-\text{C}=\text{N}$ 、 $-\text{C}=\text{C}$ -骨架振动;1 247、1 160 cm^{-1} 是吡啶环 C-N 键伸缩振动;923 和 817 cm^{-1} 是 $\text{V}=\text{O}$

端氧的特征吸收峰;666 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。配合物中金属原子的配位环境见图 1,配合物中的钒氧链结构示意图见图 2,配合物的晶胞图见图 3。

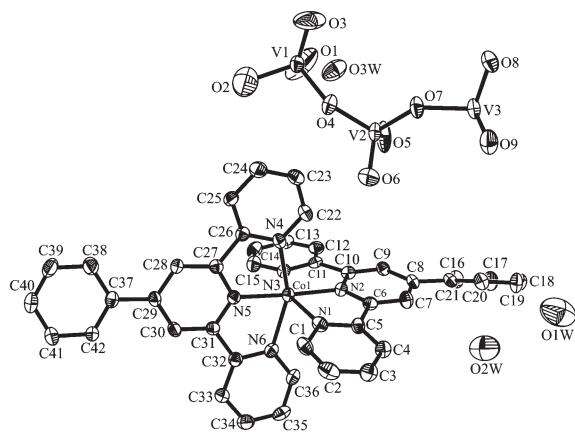
由图 1 可以看出,配合物的最小不对称单元是由 $[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$ 氧簇和 $[\text{Co}(\text{PhTPY})_2]^{3+}$ 通过阴阳离子静电作

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)-N(5)	0.200 4(4)	C(31)-N(5)	0.135 7(7)	V(2)-O(4)	0.174 2(4)
Co(1)-N(2)	0.201 6(4)	C(32)-N(6)	0.136 3(7)	V(2)-O(7)	0.174 3(4)
Co(1)-N(3)	0.213 4(5)	C(36)-N(6)	0.132 6(7)	V(2)-O(5)	0.172 2(4)
Co(1)-N(4)	0.214 7(5)	C(26)-C(27)	0.148 7(7)	V(2)-O(6)	0.159 4(5)
Co(1)-N(1)	0.214 7(5)	C(31)-C(32)	0.147 4(8)	V(3)-O(7)	0.181 8(4)
Co(1)-N(6)	0.217 4(5)	V(1)-O(1)	0.156 3(6)	V(3)-O(8)	0.161 4(5)
C(22)-N(4)	0.135 1(7)	V(1)-O(3)	0.156 5(6)	V(3)-O(9)	0.160 9(4)
C(26)-N(4)	0.135 7(7)	V(1)-O(2)	0.180 3(5)	V(3)-O(5)#1	0.180 5(4)
C(27)-N(5)	0.134 9(7)	V(1)-O(4)	0.182 2(4)		
N(5)-Co(1)-N(2)	176.79(19)	N(4)-Co(1)-N(1)	99.51(18)	O(1)-V(1)-O(4)	109.4(3)
N(5)-Co(1)-N(3)	101.49(19)	N(5)-Co(1)-N(6)	76.57(19)	O(3)-V(1)-O(4)	110.8(3)
N(2)-Co(1)-N(3)	76.39(18)	N(2)-Co(1)-N(6)	105.98(19)	O(2)-V(1)-O(4)	108.90(15)
N(5)-Co(1)-N(4)	76.85(18)	N(3)-Co(1)-N(6)	97.04(18)	O(6)-V(2)-O(5)	108.8(3)
N(2)-Co(1)-N(4)	100.72(18)	N(4)-Co(1)-N(6)	153.16(18)	O(6)-V(2)-O(4)	107.5(2)
N(3)-Co(1)-N(4)	91.78(18)	N(1)-Co(1)-N(6)	84.15(18)	O(5)-V(2)-O(4)	110.4(2)
N(5)-Co(1)-N(1)	105.59(19)	O(1)-V(1)-O(3)	109.5(5)	O(6)-V(2)-O(7)	108.8(2)
N(2)-Co(1)-N(1)	76.78(18)	O(1)-V(1)-O(2)	94.2(5)	O(5)-V(2)-O(7)	110.8(2)
N(3)-Co(1)-N(1)	152.38(18)	O(3)-V(1)-O(2)	122.5(5)	O(4)-V(2)-O(7)	110.5(2)

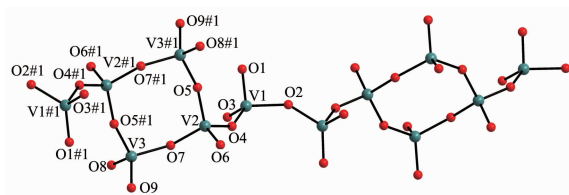
Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: #1: $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$.



Thermal ellipsoids are drawn at the 30% level

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



Symmetry code: #1: $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$

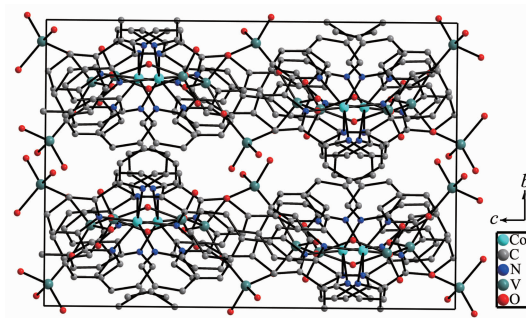
图 2 $[V_3O_9]^{3-}$ 氧簇中钒氧链结构示意图Fig.2 View of the V-O chain structure of the $[V_3O_9]^{3-}$ 

图 3 配合物的晶胞堆积图

Fig.3 Space stacking structure of the complex

用形成。配合物 $[Co(PhTPY)_2]^{3+}$ 中, Co(1)原子与 2 个 PhTPY 配体的 6 个 N 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)配位, Co(1)-N(2)和 Co(1)-N(5)键长分别为 0.201 6 和 0.200 4 nm, 在赤道平面上 Co(1)分别和来自 2 个三联吡啶环的 N(1)、N(3)、N(4)、N(6)原子配位, Co-N 键长在 0.213 3 和 0.217 4 nm 之间。每个 PhTPY 配体中的 3 个吡啶环近似共平面, N(4)原子所在的吡啶环和 N(5)原子所在的吡啶环平面扭曲角为 $1.407(175)^{\circ}$, N(6)原子所在的吡啶环与 N(4)、N(5)原子所在的二联吡啶环平面扭曲角为 12.577° , 2 个三联吡啶配体平面接近相互垂直, 两平面夹角为

84.613(115)。在独立的 $[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$ 氧簇中,钒呈畸形四面体构型与氧原子形成钒氧链,钒氧链为包含 $\{\text{V}_4\text{O}_4\}$ 八员环的无限链(见图 2),钒与端氧的平均键长为 0.158 3 nm,钒与桥氧的平均键长为 0.177 9 nm。图 3 为配合物的晶胞图,从晶胞图的 a 轴方向可以看出,该配合物呈现钒氧链 $(\text{V}_3\text{O}_9)_n^{3n-}$ 与起电荷平衡作用的 $[\text{Co}(\text{PhTPY})_2]^{3+}$ 交替排列的 ABAB 间隔堆积模式。在 $[\text{Co}(\text{PhTPY})_2]^{3+}$ 配合物间,配体的苯环和吡啶环之间存在 π - π 堆积(苯环中心到吡啶环的垂直距离为 0.370 71 nm)。 $[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$ 氧簇和 $[\text{Co}(\text{PhTPY})_2]^{3+}$ 间的阴阳离子静电作用以及 PhTPY 配体间的 π - π 堆积作用对整个分子起着稳定结构的重要作用。

2.3 配合物的热重分析

配合物的 TG-DSC 曲线如图 4 所示。在空气氛下从 40 $^{\circ}\text{C}$ 开始加热,升温速度为 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。由图可知,配合物在接近 100 $^{\circ}\text{C}$ 时开始有质量损失,说明分子中含有非配位水,从 95~250 $^{\circ}\text{C}$,累计质量损失 5.46%,相当于失去 3 个分子水(理论值是 5.25%),这与晶体结构分析结果相吻合。在 351、393 和 524 $^{\circ}\text{C}$ 有 3 个明显的吸热峰,325~420 $^{\circ}\text{C}$ 之间,累计质量损失为 8.06%,相当于失去配体 PhTPY 中 1 个吡啶环碎片(理论值是 7.68%),从 420 $^{\circ}\text{C}$ 到 560 $^{\circ}\text{C}$,伴随较强吸热,累计质量损失为 47.83%,相当于失去 2 个苯环和 4 个吡啶环碎片(理论值是 45.71%),560 $^{\circ}\text{C}$ 以后趋于恒重,实测残重值为 32.23%,对应残余物为 $\text{Co}_2\text{O}_3\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ (理论值是 33.78%)。

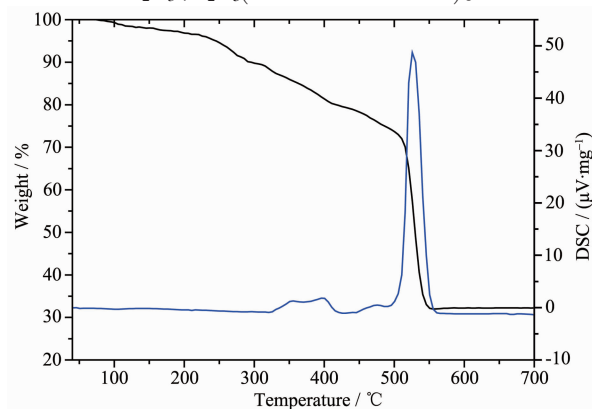


图 4 配合物的 TG-DSC 曲线

Fig.4 TG-DSC curve of the complex

2.4 配合物的荧光性质

在室温条件下,测定了固态有机配体(PhTPY)和标题配合物的荧光性质(见图 5)。在激发波长为 210 nm 时,两种样品均表现出较强的荧光发射,且峰形极为相似,均在 300、423、540 nm 附近有荧光

峰,不同之处是配合物的荧光峰强度与配体相比更强一些,这说明荧光光谱是由有机配体中苯环及吡啶环中的 $\pi^*\rightarrow\pi$ 跃迁引起的,金属离子的配位没有改变配体的发光性质,荧光强度的不同可能是由于配体中 3 个吡啶环不共平面,而形成配合物后配体中的 3 个吡啶环共平面性增强,从而使 π 电子离域范围增大引起。

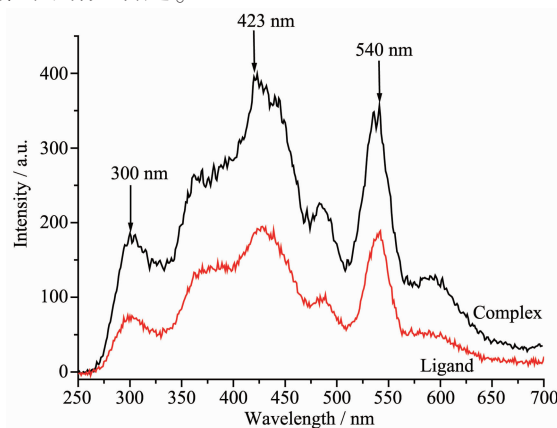


图 5 标题配合物和配体的固体荧光发射光谱

Fig.5 Fluorescence emissive spectra of the title complex and ligand in solid

2.5 配合物的磁性质

配合物的磁化率是选用单晶样品在 1.8~300 K 温度范围、2 000 Oe 外场下测量的 $\chi_{\text{M}}T\sim T$ 和 $\chi_{\text{M}}\sim T$ 曲线见图 6。

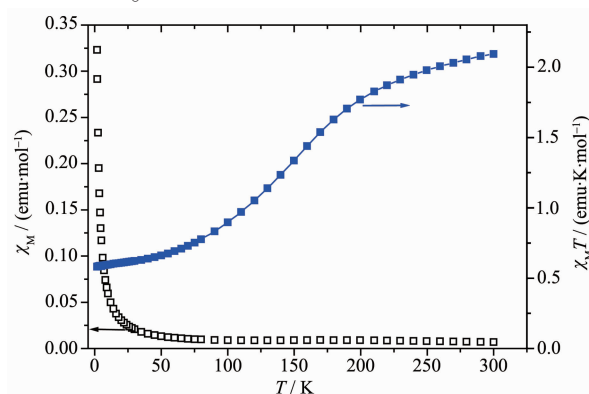


图 6 配合物的 $\chi_{\text{M}}T$ 和 $\chi_{\text{M}}T\sim T$ 图

Fig.6 Plots of χ_{M} and $\chi_{\text{M}}T$ vs T for complex

由图 6 可看出,在 300 K $\chi_{\text{M}}T$ 值是 2.094 0 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$,随着温度下降 $\chi_{\text{M}}T$ 值逐渐减小,在 1.8 K 时达到最小值 0.580 8 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\chi_{\text{M}}T$ 曲线随 T 的下降而降低表明金属配阳离子间存在反铁磁性相互作用^[14]。利用公式 $\mu_{\text{eff}}=2.828(\chi_{\text{M}}T)^{1/2}$ 计算得到 300 K 时测定的配合物有效磁矩为 4.09 μ_{B} ,其值小于 2 个未耦合的高自旋 Co(III)离子的理论值 4.90 μ_{B}

($S=4/2$), 这说明配合物的 Co(III) 离子之间的反铁磁相互作用非常弱, 反铁磁耦合作用主要是由于分子内每个 Co(III) 离子的纯自旋引起的, 配合物的低温数据符合 Curie-Weiss 定律, 通过拟合求得 $C=0.801 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta=-4.495 \text{ K}$, 这里负的 θ 值同样也指示出钴(III) 离子间存在(弱的)反铁磁相互作用。

参考文献:

- [1] Meng Q H, Clegg J C, Jolliffe K A, et al. *J. Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, **13**:558-562
- [2] Lee J, Farha O K, Roberts J, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1450-1459
- [3] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1477-1504
- [4] Strub C, Ritchie C, Long D, et al. *J. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, **46**(40):7579-7582
- [5] Park K S, Zheng Ni, Cote A P, et al. *J. PANS*, **2006**, **103**(27):10186-10191
- [6] Zhou Y Z, Qiao H P. *J. Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, **10**:1318-1320
- [7] Chen L J, He X, Xia C K, et al. *J. Crystal Growth Design*, **2006**, **6**(9):2076-2085
- [8] Ouellette W, Burkholder E, Manzar S, et al. *J. Solid State Sciences*, **2004**, **6**:77-84
- [9] Whittingham M S. *J. Electrochem. Soc.*, **1976**, **123**:315-318
- [10] Li W, Dahn J R, Wainwright D S, *Science*, **1994**, **264**:1115-1117
- [11] Vejiux A, Courtini P. *J. Solid State Chem.*, **1986**, **63**:179-184
- [12] Allionetti S, Cavani F, Trifiro F. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1996**, **38**:413-418
- [13] Qi Y J, Wang Y H, Li H M, et al. *J. Mol. Struct.*, **2003**, **650**:123-129
- [14] Qi Y J, Yang Y L, Cao M H, et al. *J. Mol. Struct.*, **2003**, **648**:191-201
- [15] Yucsan G, Gabriel N, Zubieta J. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, **359**:4557-4564
- [16] Devi R N, Rabu P, Golub V O, et al. *J. Solid State Sciences*, **2002**, **4**:1095-1102
- [17] Hargman P J, Bridges C, Greedan J E, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**:2901-2903
- [18] Yan B, Olmstead M M, Maggard P A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**:12646-12647
- [19] YANG Hao(杨浩), LIU Dong(刘东), WANG De-Fen (王德粉), et al. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry(Hecheng Huaxue)*, **1996**, **4**(1):1-4
- [20] Brown I D, Altermatt D. *Acta Cryst.*, **1985**, **B41**:244-247
- [21] Sheldrick G M. *SHELXTL, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, Universitt Gttingen, Germany, **1997**.