

Co(Hdpa)₃(CD₄)₂ 的合成及其在不同溶剂中的光谱性质

林文军¹, 王红²

(1 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

2 昆明理工大学 理学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 研究合成配合物 Co(Hdpa)₃(CD₄)₂ (Hdpa= 2, 2'-二吡啶胺), 并测定配合物在甲醇、甲苯、乙醇、乙腈、N, N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砜等 6 种溶剂中的紫外光谱和荧光光谱性质. 结果表明, 配合物的电子吸收光谱和发射光谱的最大峰位置与强度在不同溶剂中有很大差异, 主要是由各种溶剂的极性(介电常数)和施主性质(施主数)不同引起的.

关键词: Co(Hdpa)₃(CD₄)₂; 紫外光谱; 荧光光谱; 介电常数

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2005)06-0121-04

Synthesis and Spectral Properties of Co(Hdpa)₃(CD₄)₂ in Different Solvents

LN Wen-jun¹, WANG Hong²

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

2. Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract A cobalt() complex of Co(Hdpa)₃(CD₄)₂ is synthesized. The spectral properties of the complex Co(Hdpa)₃(CD₄)₂ in six kinds of solvents (methanol, toluene, ethanol, ethanenitrile, N, N-dimethyl formamide and DMSO) are studied by absorption spectrum and fluorescence spectrum. The wavelength and the intensity of the absorption and emission of the complex in solvents depend on the electric constant and donor number of the solvents.

Key words Co(Hdpa)₃(CD₄)₂; ultraviolet spectrum; fluorescence spectrum; electric constant

0 引言

多吡啶配合物的研究在能量储存与转化、催化以及“超分子”器件等许多领域有着广阔应用前景. 近些年来有不少文献涉及用光谱方法对各种类型的多吡啶配合物的光谱特性研究^[1]. 其中含有胺基氢的多吡啶碱性配体(如 2,6-二(苯并咪唑-2)吡啶、2,2'-二-吡啶胺等)在形成配合物后配体的胺基氢较易解离, 并且该氢的解离程度受中心离子的性质和环境(如 pH 值等)的影响. 反过来, 氢的解离程度又影响着配合体的电荷分布, 进而影响其氧化还原电位和光谱性质等物理化学性质^[2]. 对这类配合物的深入研究对于指导超分子体系的设计和能量转化与贮藏分子装置的设计等具有重要意义. 本文着重从溶剂的极性对紫外光谱和荧光光谱的影响, 一般说来, 改变溶剂的极性会引起吸收带波长发生变化, 增加溶剂的极性能使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收带波长红移, 而使 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收带波长蓝移(紫移)^[3]. 这种极性体现在介电常数上, 增加溶剂的极性则其介电常数也增加. 另外, 溶剂的另一个因素——施主数(DN), 溶剂施主数(DN)越大, 给电子能力越强, 在宏观上表现为溶剂的碱性也就越强, 这里所讨论的配合物 Co(Hdpa)₃(CD₄)₂ 在 6 种不同溶剂、相同浓度的溶液的紫外吸收光谱满足这一规律. 通过对多吡啶配合物 Co(Hdpa)₃(CD₄)₂ 的紫外和荧光光谱性质的研究, 为进一步研究多吡啶配合物在指导超分子体系的设计和能量转化与贮藏分子装置的设计及催化装置的设计和改进行等方面提供了理论依据.

收稿日期: 2004-11-03 基金项目: 云南省自然科学基金(项目编号: 2004E0129M).

第一作者简介: 林文军(1978~), 男, 在读硕士研究生. 主要研究方向: 二次资源综合利用. E-mail: lwj910127@sina.com

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

TU-1221 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司), F-4500 荧光分光光度计(日本日立公司 Hitachi), BS201s 电子分析天平(北京赛多利斯天平有限公司)恒温干燥箱, 真空干燥器, SZ-97 自动三重纯水蒸馏器(上海亚荣生化仪器厂). 硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, AR); 碳酸钠(无水 Na_2CO_3 , AR); 高氯酸(优质纯, 835 g/mL); 2, 2'-二吡啶胺(Hdpa 99%, 日本); 二甲基甲酰胺(DMF, AR); 二甲亚砜(DMSO, AR); 甲醇(CH_3OH , AR); 乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, AR); 乙腈($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$, AR); 甲苯(PhCH_3 , AR). 所用水均匀三重蒸馏水.

1.2 配合物 $\text{Co}(\text{Hdpa})_3(\text{ClO}_4)_2$ 的合成^[4]

参照参考文献的合成方法, 本文将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 改为 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 各反应物的量根据比例增加, 则反应过程中的温度、时间等条件相应发生改变. 其中 Hdpa 代表 2, 2'-二吡啶胺.

用电子分析天平准确称量 14.05 g (0.05 mol) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和约大于 5.3 g (> 0.05 mol) 的无水碳酸钠用适量的三重蒸馏水溶解, 抽滤洗涤干燥, 得到约 5.95 g (0.05 mol) 纯的 CoCO_3 沉淀. 然后往沉淀中加入约 6.01 mL 的高氯酸, 得到高氯酸钴溶液. 将溶液抽滤得一滤液, 再将滤液盛到蒸发皿中, 将其置于恒温干燥箱(温度约 100~110°C, 大约连续 18 h)中蒸干为止即得到粉红色的高氯酸钴晶体.

取出 (0.18 g 0.0005 mol) 高氯酸钴晶体溶于 10 mL 无水乙醇中得一溶液, 再将此溶液加入到溶有配体 Hdpa (0.51 g 0.003 mol) 的乙醇溶液中并不断搅拌, 得一黄色沉淀配合物, 抽滤后再用助溶剂和乙醇冲洗沉淀, 得到纯净的 $\text{Co}(\text{Hdpa})_3(\text{ClO}_4)_2$ 配合物, 将其放在真空室内干燥以待备用. (测量值: $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8$ 中: C, 46.8%; H, 3.75%; N, 16.9%. 理论值: C, 46.7%; H, 3.5%; N, 16.4%).

1.3 配合物 $\text{Co}(\text{Hdpa})_3(\text{ClO}_4)_2$ 溶液的配制

用电子分析天平称取 6 份等质量 ($0.0078 \text{ g} \cdot 1 \times 10^{-5} \text{ mol}$) 的 $\text{Co}(\text{Hdpa})_3(\text{ClO}_4)_2$, 先将其分别用 6 种不同的溶剂: 甲醇, 乙醇, 乙腈, 甲苯, 二甲基亚砜, N, N-二甲基甲酰胺, 配成 10 mL 溶液, 再分别从这 6 种溶液用移液管移取 0.1 mL 溶液分别倒入 6 个 50 mL 的容量瓶中稀释并定容, 即得到 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的目的溶液.

1.4 实验方法

1) 在室温的条件下, 狭峰宽度为 3 nm 和固定激发波长下测定(紫外还要用相应的溶剂作空白), 1 cm 石英比色皿.

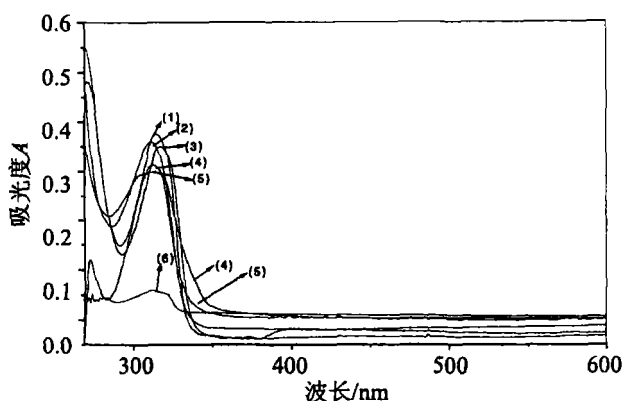
2) 配合物 $\text{Co}(\text{Hdpa})_3(\text{ClO}_4)_2$ ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 的溶液, 在 220~800 nm 波长范围内进行预扫描测定, 经过多次扫描后, 结果有很好的重现性. 预扫描结果为激发光谱峰值波长为 $\lambda_{ex} = 286 \text{ nm}$ 处, 发射光谱峰值波长为 $\lambda_{em} = 428 \text{ nm}$ 处.

3) 光谱测定将上述配制的不同溶剂的配合物 $\text{Co}(\text{Hdpa})_3(\text{ClO}_4)_2$ 溶液, 在控制激发波长为 $\lambda_{ex} = 286 \text{ nm}$ 的条件下测定它们的发射光谱.

2 结果和讨论

2.1 紫外光谱^[5,6]

6 种不同溶剂的配合物 $\text{Co}(\text{Hdpa})_3(\text{ClO}_4)_2$ ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 溶液的紫外光谱曲线如图 1 所示, 配合物在 6 种不同溶剂中的电子吸收数据见



(1) 二甲基甲酰胺; (2) 甲醇; (3) 二甲亚砜; (4) 乙醇; (5) 乙腈; (6) 甲苯

图1 配合物 $\text{Co}(\text{Hdpa})_3(\text{ClO}_4)_2$ 在不同溶剂中电子吸收光谱
Fig.1 Electronic absorption spectra of the complex $\text{Co}(\text{Hdpa})_3(\text{ClO}_4)_2$ in different solvents

表 1 溶剂的施主数 (DN) 和介电常数见表 2 在这里, 轨道的迁移是由极性溶剂对 n 、 π 、 π^* 轨道的溶剂化作用不同所引起的. 由于 n 、 π 、 π^* 轨道三者本身的极性不同, n 轨道最大, π 轨道次之, π^* 轨道极性最小. 曲线中波长在 258~271 nm 处为 π 、 π^* 跃迁, 在 312~318 nm 处为 n 、 π^* 跃迁. 从图中曲线得知, 在 π 、 π^* 跃迁处, 曲线的波长最大为 271 nm, 从表中的数值得到溶剂二甲基亚砷 (DM SO) 以及二甲基甲酰胺 (DM F) 的介电常数和施主数 (DN) 都要比其它 4 种溶剂的相应的数值大, 而另外 4 种溶剂的相差较小, 因此这 4 种溶剂的配合物溶液的紫外吸收带波长在 π 、 π^* 处跃迁发生红移. 在 n 、 π^* 跃迁处, 应该是随着介电常数的增加, 溶剂二甲基亚砷 (DM SO) 的配合物溶液的紫外吸收带波长应该在 n 、 π^* 处发生紫移, 但这里主要是施主数 (DN)^[7] 的影响, 因此从曲线中得到, 二甲基亚砷 (DM SO) 的施主数 (DN) 最大, 其紫外吸收带波长最大为 318 nm. 同理, 其它 5 种溶剂的配合物溶液也满足随着施主数 (DN) 的增大, 它们的紫外吸收带发生红移, 即向最大波长处移动.

2 2 荧光光谱

介质影响荧光强度和荧光光谱的位置, 在不同的溶剂中有显著的改变. 溶剂的极性对荧光强度有较大的影响, 通常荧光强度随着溶剂极性的增强而增强, 而溶剂的极性又通常用介电常数 (ϵ) 或偶极矩 (μD) 表示^[8].

不同溶剂的配合物 $\text{Co}(\text{Hdpa})_3(\text{ClO}_4)_2$ 溶液在狭缝宽为 3 nm, 激发波长为 $\lambda_{ex} = 286$ nm 时荧光光谱图如图 2 所示. 我们结合图 2 与表 3 可以得出如下结论: 除二甲基亚砷 (DM SO) 外, 二甲基甲酰胺 (DM F) 的偶极矩 (μD) 数值最大, 即它的极性最大, 因此它的配合物 $\text{Co}(\text{Hdpa})_3(\text{CD}_4)_2$ 溶液的荧光强度最强. 同理可知, 按乙腈、乙醇、甲醇顺序其偶极矩依次减少, 即它们的极性也依次减少, 因此按此顺序它们的配合物 $\text{Co}(\text{Hdpa})_3(\text{CD}_4)_2$ 溶液的荧光强度也依次减少.

从不同溶剂的配合物 $\text{Co}(\text{Hdpa})_3(\text{ClO}_4)_2$ 溶液在狭缝宽为 3 nm, 激发波长为 $\lambda_{ex} = 286$ nm 的荧光光谱图的分析可知: 溶剂的极性对荧光强度的影响呈现如图 3 所表现的线性趋势.

3 结论

1) 从 6 种不同溶剂与配合物 $\text{Co}(\text{Hdpa})_3(\text{CD}_4)_2$ 组成浓度为 1×10^{-5} mol/L 的溶液的紫外光谱分析得到, 紫外吸收带波长的大小及发生迁移的方向主要由溶剂的施主数 (DN) 和介电常数所决定, 即介电常数大时 π 、 π^* 跃迁发生红移, 波长增大; n 、 π^* 跃迁发生蓝移 (紫移). 但无论是 π 、 π^* 跃迁还是 n 、 π^* 跃迁, 只要施主数 (DN) 增大, 紫外吸收带就向长波方向移动, 发生红移.

2) 从 6 种不同溶剂与配合物 $\text{Co}(\text{Hdpa})_3(\text{CD}_4)_2$ 组成浓度为 1×10^{-5} mol/L 的溶液的荧光光谱分析及对荧光光谱影响因素可得: 偶极矩越大, 也即溶剂的极性越大, 即溶剂的碱性越强, 也即其对应的 pH 值越大, 配合物中的胺基氢较易解离, 因而其荧光强度就越大.

表 1 配合物在不同溶剂中的电子吸收数据

Tab 1 Electronic absorption data of the complex in different solvents

	乙醇	甲醇	乙腈	二甲基甲酰胺	甲苯	二甲基亚砷
峰值 /nm	258	262	265	268	269	271
吸光度 A	0.47	0.53	0.04	0.54	0.55	0.49
峰值 /nm	313	312	314	315	312	318
吸光度 A	0.30	0.36	0.32	0.37	0.06	0.35

表 2 溶剂的施主数 (DN) 和介电常数^[8]

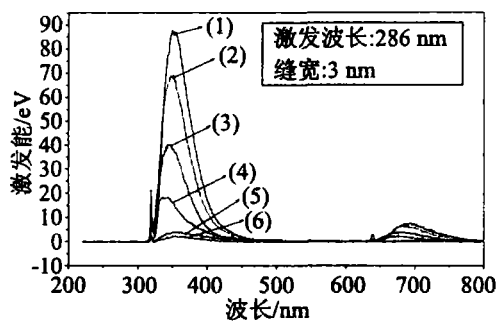
Tab 2 Donor number and electric constant of the solvents

	乙醇	甲醇	乙腈	二甲基甲酰胺	甲苯	二甲基亚砷
施主数 (DN)	—	19	14.1	26.6	—	29.8
介电常数	24.6	32.7	36	37	2.24	46.7

表 3 有机溶剂的介电常数 (ϵ) 及偶极矩 (μD) 和荧光强度^[8]

Tab 3 Electric constant, dipole moment and fluorescence intensity of the organic solvents

溶剂	甲苯	乙醇	甲醇	乙腈	二甲基甲酰胺	二甲基亚砷
介电常数	2.24	24.5	32.7	36.0	37	46.7
偶极矩	—	1.69	1.66	3.32	3.86	3.47
荧光强度	18.20	4.17	2.19	42.34	69.28	87.5



(1)二甲基亚砷;(2)二甲基甲酰胺;(3)乙腈;(4)甲苯;(5)乙醇;(6)甲醇

图2 配合物 $\text{Co}(\text{Hdpa})_3(\text{ClO}_4)_3$ 在不同溶剂中的荧光光谱
Fig.2 The fluorescence spectra of the complex
 $\text{Co}(\text{Hdpa})_3(\text{ClO}_4)_3$ in different solvents

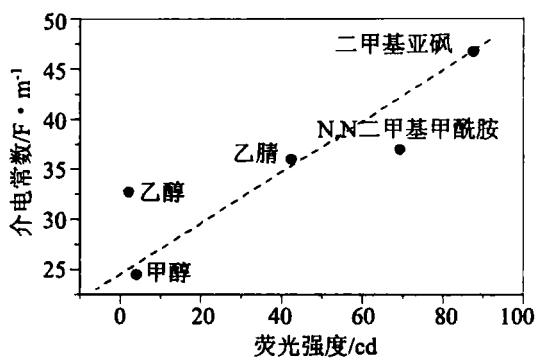


图3 溶剂的极性对荧光强度的影响
Fig.3 Influence of the solvents
polarity on fluorescence intensity

参考文献:

- [1] 肖小明, 熊士荣. 混合钌配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_n(\text{Hdpa})_{3-n}]^{2+}$ 中心离子与配体之间的相互作用 [J]. 化学物理学报, 1998 (6): 27.
- [2] 肖小明, 芳贺正明等. 2,6-二(苯并咪唑-2)吡啶钌配合物的 ^{13}C -NMR 与电子转移作用 [J]. 化学物理学报, 1998 (5): 38.
- [3] 郭仁. 电子效应, 空间效应, 溶剂效应对紫外光谱的影响 [J]. 分析化学学报, 2000 (3): 55.
- [4] Margaret Goodgame. Inorg Phys Theor J Chem [J]. Am. Chem. Soc(A), 1966 66.
- [5] 陆明刚, 吕小虎. 分子光谱分析新发引论 [M]. 中国科学技术大学出版社, 1993 (1): 52.
- [6] 赵藻藩, 周性尧, 张悟铭等. 仪器分析 [M]. 高等教育出版社, 2000 (5): 64.
- [7] Gouterman M, Wagniere GH, Snyder LC. J Mol Spec [J]. Am. Chem. Soc, 1963 (11): 108.
- [8] 周伟舫. 电化学测量 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1985 (4): 219.

第30卷终

The End of Vol 30