

5,6-二羧基苯并咪唑双核铕配合物的合成、结构及荧光性能

高 倩 谢亚勃* 张超艳 武 洋 高维鸿
(北京工业大学环境与能源工程学院,北京 100124)

关键词: 5,6-二羧基苯并咪唑; 铕配合物; 双核结构; 荧光性能

中图分类号: O614.33*8 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)05-0924-05

Binuclear Europium Complex with Benzimidazole-5,6-dicarboxylic Acid: Synthesis, Crystal Structures and Photoluminescent Properties

GAO Qian XIE Ya-Bo* ZHANG Chao-Yan WU Yang GAO Wei-Hong
(College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: A europium complex $[\text{Eu}_2(\text{bmd})_2(\text{Hbmd})_2(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (H_2bmd =Benzimidazole-5,6-dicarboxylic acid) has been synthesized and structurally determined by X-ray diffraction single crystal structure analysis. The crystal belongs to triclinic, space group $P\bar{1}$, with $a=0.754\ 49(15)$ nm, $b=1.253\ 8(3)$ nm, $c=1.405\ 8(3)$ nm, $\alpha=71.03(3)^\circ$, $\beta=82.83(3)^\circ$, $\gamma=79.12(3)^\circ$, $V=1.232\ 1(5)$ nm³, $Z=1$. The complex is a binuclear compound and each $\text{Eu}(\text{III})$ ion is nine-coordinated. The versatile hydrogen bonds link binuclear units into a three-dimensional (3D) supermolecular network. Furthermore, the fluorescent properties of the complex have been investigated at room temperature. CCDC: 742510.

Key words: benzimidazole-5,6-dicarboxylic acid; europium complex; binuclear structure; fluorescent property

金属有机配合物结构复杂而多样,从零维离散结构^[1]、一维链式结构^[2]、二维层状结构^[3]到三维网络结构^[4],结构变化丰富繁多。近年来,人们在对配合物进行结构研究的同时,对配合物性质的研究与开发也引起了广泛关注^[5]。在配合物的性能研究中,稀土金属有机配合物的性能研究涉及磁性、催化、荧光等多个领域^[6-8]。大量研究表明,稀土 Eu^{3+} 及 Tb^{3+} 的配合物具有荧光强度大、选择性高、寿命长等优点,被广泛的应用于新型荧光材料,生物荧光探针的设计与合成当中^[9]。芳香羧酸类配体的激发三重态能级与稀土金属离子的激发态匹配,对稀土离子发光具有很好的敏化作用,能有效的增强荧光强度,提高荧光量子产率^[10]。为了进一步研究芳香羧酸类配

体与稀土离子形成的配合物的荧光性质,我们选择 5,6-二羧基苯并咪唑^[12]作为配体与 $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在水热条件下反应合成了稀土配合物 $[\text{Eu}_2(\text{bmd})_2(\text{Hbmd})_2(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,并对其晶体结构进行了表征。通过对其荧光性质的研究,探讨该配体对稀土元素 Eu^{3+} 的敏化作用以及其发光过程中能量的传递机制,为今后设计与合成新型稀土荧光材料提供实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化铕(Eu_2O_3)的纯度为 99.99%,购自有研稀土新材料股份有限公司;5,6-二羧基苯并咪唑的纯度

收稿日期:2008-11-04。收修改稿日期:2009-03-11。

北京市自然科学基金资助项目(No.2082004);北京市教育委员会科技计划项目(No.KM200910005025)。

*通讯联系人。E-mail: xieyabo@bjut.edu.cn

第一作者:高倩,女,25岁,硕士研究生;研究方向:新型功能配合物的结构与性能研究。

为 97%,购自 Alfa Aesar 化学有限公司;六水合高氯酸铕按照标准制备方法制备,其它试剂均为分析纯。

Nicolet 170 SX 型傅里叶红外光谱仪 (KBr 压片);Bruker SMART 1000 CCD 型 X 射线单晶衍射仪;HITACHI F-4500 型荧光光谱仪。

1.2 配合物的制备

分别称取 5,6-二羧基苯并咪唑(0.5 mmol, 103.1 mg), $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 558.5 mg) 加入到 25 mL 水热釜内,再加入适量乙醇-水混合溶液。反应釜于 120 °C 恒温反应 72 h, 然后从 120 °C 自然降温至 100 °C 后恒温 12 h, 再从 100 °C 自然降至室温。开釜将溶液过滤后得到无色块状晶体, 产率为 15% (以元素 Eu 计)。红外光谱主要吸收峰(溴化钾压片, cm^{-1}): 3 421vs, 3 049m, 1 654s, 1 635m, 1 601s, 1 573s, 1 550s, 1 472s, 1 475s, 1 445m, 1 412s, 1 358m, 1 266w, 1 153m, 1 111m, 1 081m, 802m, 720m, 678m, 627vs。

1.3 红外光谱分析

谱线波数差 $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 根据 Deacon-Philips 定律^[13], 单齿配位的羧基负离子的 $\Delta\nu >$ 自由羧基负离子的 $\Delta\nu \approx$ 桥连配位的羧基负离子的 $\Delta\nu >$ 螯合配位的羧基负离子的 $\Delta\nu$, 并且当 $\Delta\nu > 200 \text{ cm}^{-1}$ 时, 羧基负离子通常采取单齿配位模式, 而 $150 \text{ cm}^{-1} < \Delta\nu < 200 \text{ cm}^{-1}$ 时羧基负离子采取桥连或/和螯合的配位模式。所以, 可以根据羧基负离子的不对称及对称伸缩振动峰的差值来判断羧基的配位

模式。

5,6-二羧基苯并咪唑自由配体的羧基(COO^-)反对称伸缩振动 ν_{as} 和对称伸缩振动 ν_{s} 分别位于 1 620 和 1 414 cm^{-1} , 形成配合物以后, 1 620 cm^{-1} 峰消失, 而在 1 635 和 1 601 cm^{-1} 出现新的不对称振动峰 ν_{as} , 而在 1 412 cm^{-1} 出现新的对称振动峰 ν_{s} , 这说明羧基的氧原子与 $\text{Eu}(\text{III})$ 发生了配位, 并且 $\Delta\nu$ 分别为 223 和 189 cm^{-1} , 说明在配合物中, 羧基负离子是以单齿及螯合的模式配位的。这些与 X 射线衍射分析所得的结果一致。

1.4 晶体结构测定

晶体结构测定用 Bruker SMART 1000 CCD 衍射仪, 采用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\,073 \text{ nm}$), 于 249(2) K 下进行。以 ω 扫描方式收集数据, 在 $3.02^\circ < \theta < 27.39^\circ$ 范围内, 共收集 12 598 个衍射点, 其中独立衍射点($R_{\text{int}} = 0.096\,9$)为 5 517 个, 3 835 个可观察点 [$I > 2\sigma(I)$] 用于结构分析和精修。衍射数据使用 SADABS 程序进行吸收校正。晶体结构由 PATT 法结合 Fourier 合成解出。对全部非氢原子坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正。碳原子上的氢原子位置按理论模式计算确定, 水的氢原子位置由理论加氢法确定。全部结构分析计算工作采用 SHELX-97 程序系统完成^[14,15]。晶体学数据详见表 1。

CCDC: 742510。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data of the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{Eu}_2\text{N}_8\text{O}_{32}$	Absorption coefficient / mm^{-1}	2.633
Formula weight	1 410.76	$F(000)$	704
Temperature / K	293(2)	Crystal size / mm	0.21×0.19×0.15
Crystal system	Triclinic	Range of θ / ($^\circ$)	3.02~27.39
Space group	$P\bar{1}$	Limiting indices	$-9 \leq h \leq 9, -16 \leq k \leq 16, -18 \leq l \leq 18$
a / nm	0.754 49(15)	Reflections collected / unique (R_{int})	12 578 / 5 507 (0.096 9)
b / nm	1.253 8(3)	Data / restraints / parameters	5 517 / 0 / 347
c / nm	1.405 8(3)	Goodness-of-fit on F^2	0.974
D_c / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.901	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.052\,6, wR_2 = 0.097\,0$
Z	1	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	1 311 and -937

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

图 1 是配合物 $[\text{Eu}_2(\text{bmd})_2(\text{Hbmd})_2(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构图, 配合物氢键的连接情况及 π - π 堆积作用见图 2 和图 3, 分子在晶胞中的排列示于图 4,

配合物的晶体学参数列于表 1, 主要键长和键角参数分别列于表 2 和表 3。如图 1 所示, 晶胞中的每个结构单元通过对称中心的反演操作与相邻的 1 个不对称结构单元构成双核分子^[16]。该结构中只有 1 个晶体学独立的 $\text{Eu}(\text{III})$ 离子, 每个 $\text{Eu}(\text{III})$ 离子都是九配位的, 形成了扭曲的单帽四方反棱柱的配位构

型^[17,18]。配位的原子都是氧,其中 1 个氧原子来源于 1 个配体的羧基氧的单齿配位,4 个氧原子来源于另 2 个配体的羧基氧的螯合配位,而另外 4 个氧原子则来源于 4 个配位的水分子。在含有 Eu1(III)的结构单元中,O1,O6,O1W,O3W 构成棱柱的上底面,O2W,O4W,O7,O8 构成棱柱的下底面,O5 位于帽位。

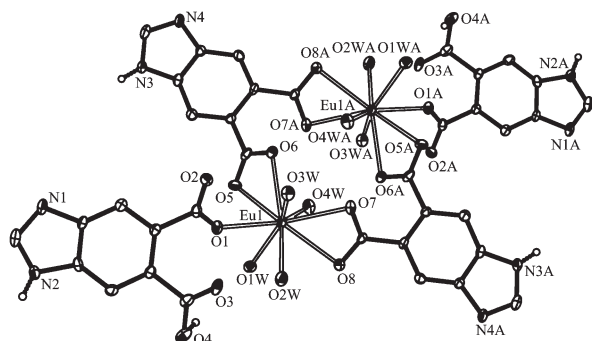


图 1 配合物 $[\text{Eu}_2(\text{bmd})_2(\text{Hbmd})_2(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构图
Fig.1 Molecular structure of $[\text{Eu}_2(\text{bmd})_2(\text{Hbmd})_2(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

5,6-二羧基苯并咪唑 (H_2bmd) 的配位方式有 2 种。一种是 5,6-二羧基苯并咪唑失去一个质子后成为 (Hbmd) 与 $\text{Eu}(\text{III})$ 的单齿配位, $\text{Eu}-\text{O}1$ 键长为 0.242 3(4) nm。另一种是 5,6-二羧基苯并咪唑失去 2 个质子后以桥式螯合双齿配位。 $\text{Eu}-\text{O}$ 的平均键长为 0.2544 nm。螯合羧基氧原子到金属离子的平均距离大于单齿配位的羧基氧原子到金属离子的距离,这与文献报道一致^[19]。在上述两种配位方式中,咪唑

氮都没有发生配位,这可能是由于咪唑氮与苯环发生了 $p-\pi$ 共轭,并且苯并咪唑的刚性结构的空间位阻也比较大,故降低了咪唑氮的配位活性。

由图 2 可以看出,配合物分子中存在着大量的氢键。为了能清晰的研究配合物主体框架间氢键的

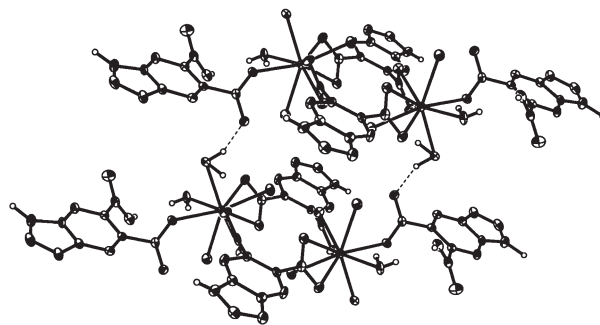


图 2 配合物在 c 轴方向上的氢键连接情况图
Fig.2 Hydrogen bonds along the c -axis of the title complex

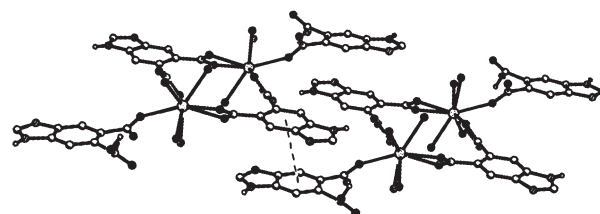


图 3 配合物中相邻的去氢配体与半去氢配体间的 $\pi-\pi$ 堆积作用图

Fig.3 $\pi-\pi$ stacking interactions between the aromatic rings of adjacent bmd and Hbmd ligands

表 2 配合物的主要键长数据

Table 2 Selected bond length for the complex

Eu(1)-O(2W)	0.240 9(4)	Eu(1)-O(1)	0.242 5(4)	Eu(1)-O(1W)	0.243 2(4)
Eu(1)-O(4W)	0.248 6(4)	Eu(1)-O(7)	0.248 8(4)	Eu(1)-O(6)	0.249 6(4)
Eu(1)-O(3W)	0.252 7(4)	Eu(1)-O(5)	0.259 1(5)	Eu(1)-O(8)	0.258 8(4)

表 3 配合物的主要键角数据

Table 3 Selected bond angle for the complex

O(2W)-Eu(1)-O(1)	72.16(15)	O(2W)-Eu(1)-O(1W)	80.36(15)	O(1)-Eu(1)-O(1W)	76.77(14)
O(2W)-Eu(1)-O(4W)	136.18(14)	O(1)-Eu(1)-O(4W)	138.37(15)	O(1W)-Eu(1)-O(4W)	79.66(14)
O(2W)-Eu(1)-O(7)	94.06(15)	O(1)-Eu(1)-O(7)	145.92(14)	O(1W)-Eu(1)-O(7)	132.81(14)
O(4W)-Eu(1)-O(7)	72.52(15)	O(2W)-Eu(1)-O(6)	143.55(15)	O(1)-Eu(1)-O(6)	87.65(14)
O(1W)-Eu(1)-O(6)	125.01(14)	O(4W)-Eu(1)-O(6)	78.45(14)	O(7)-Eu(1)-O(6)	85.96(15)
O(2W)-Eu(1)-O(3W)	75.55(15)	O(1)-Eu(1)-O(3W)	74.11(14)	O(1W)-Eu(1)-O(3W)	146.64(14)
O(4W)-Eu(1)-O(3W)	133.54(14)	O(7)-Eu(1)-O(3W)	72.27(14)	O(6)-Eu(1)-O(3W)	69.76(14)
O(2W)-Eu(1)-O(5)	138.50(15)	O(1)-Eu(1)-O(5)	71.04(14)	O(1W)-Eu(1)-O(5)	73.18(14)
O(4W)-Eu(1)-O(5)	69.50(14)	O(7)-Eu(1)-O(5)	127.36(14)	O(6)-Eu(1)-O(5)	51.95(14)
O(3W)-Eu(1)-O(5)	111.42(14)	O(2W)-Eu(1)-O(8)	69.88(15)	O(1)-Eu(1)-O(8)	139.20(15)
O(1W)-Eu(1)-O(8)	82.78(15)	O(4W)-Eu(1)-O(8)	69.27(15)	O(7)-Eu(1)-O(8)	51.93(15)
O(6)-Eu(1)-O(8)	132.60(15)	O(8)-Eu(1)-O(5)	135.40(15)		

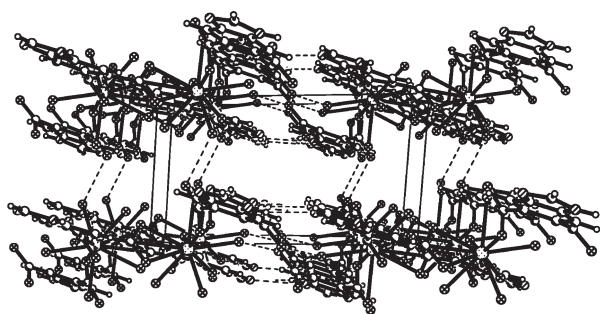
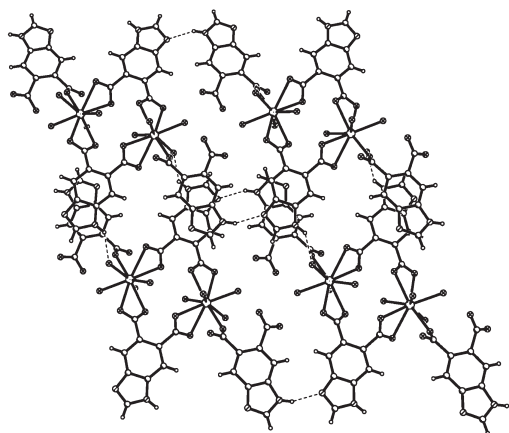


图4 配合物的晶胞堆积图

Fig.4 Packing diagram of the complex in a cell

连接情况,图中没有给出未配位的游离水的氢键连接状况。在 c 轴方向上,一个单元中配体里脱氢但未配位的羧基氧原子与相邻单元中已配位的水上的氢原子间形成氢键,这个氢键使得配合物在沿着 c 轴的方向上连接成一维链状结构。而在图5中可以看到,在垂直于 a 轴的方向上,咪唑环上没有氢的氮原子与相邻单元中配体咪唑环氮上的氢之间形成氢键,而另一个配体咪唑环氮上的氢又与相邻单元中已配位的水的氧原子间形成了氢键。这2种氢键使得配合物分子在垂直于 a 轴的方向上又形成了二维的层状结构。如图3所示,在该配合物中,相邻的2个结构单元中的去氢配体与半去氢配体的芳环平面的二面角仅为 4° ,2个平面的中心之间的距离为 0.3485 nm ,表明这2个平面之间存在着 $\pi-\pi$ 堆积作用与已报道的文献中的相关描述相一致^[20]。在上述几种超分子作用的共同作用下,双核结构的配合物分子最终形成了三维网络结构(图4)。

图5 配合物在垂直于 a 轴方向上的氢键连接情况图Fig.5 Hydrogen bonds vertical to the a -axis of the title complex

2.2 荧光性质研究

在 F-4500 型荧光光谱仪上对配合物的荧光性

质进行了测试,测试结果如下图6所示。从图6可以看出配合物在 303 nm 处激发,其最大发射峰所对应的波长为 $603\sim 612\text{ nm}$,这是 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁引起的,这个双尖分裂峰也是 Eu^{3+} 离子的特征发射峰^[13]。此外,在 580 nm 处的很弱的单峰和 590 nm 处较强的双峰分别是由 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的跃迁引起的;而 649 nm 处的很弱的单峰和 $686\sim 696\text{ nm}$ 处很弱的双峰分别是由 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 的跃迁引起的。经测试,自由配体5,6-二羧基苯并咪唑在相同的测试条件下也在 303 nm 处激发可得到波长为 602 nm ,强度仅为589的荧光发射峰,通过与 Eu^{3+} 离子配位络合反应形成配合物之后,不仅荧光光谱展现出 Eu^{3+} 离子的特征发射光谱,更将荧光强度大大提高到了3400,这充分说明配体产生了天线效应,发生了从配体到金属离子的电子传递过程,有效地敏化了 Eu^{3+} 离子的荧光特性。根据 Sato 等人的研究^[20],配体能如此优良的敏化 Eu^{3+} 离子的荧光特性是因为配体的三重态能级与 Eu^{3+} 离子最低共振能级间的能级匹配良好。该配合物在室温下,在暗室内用紫外灯照射即可发出强烈的红色荧光。

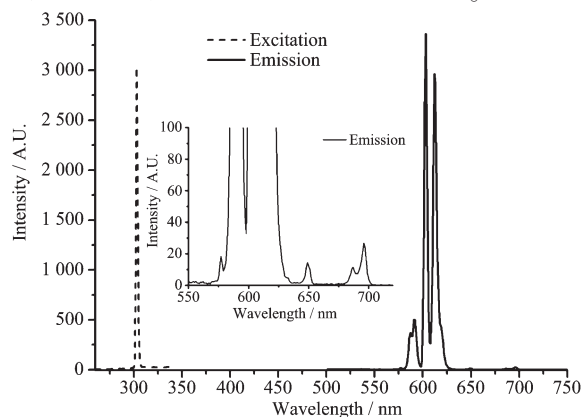


图6 配合物在室温条件下的激发和发射光谱

Fig.6 Excitation and emission spectra of complex at room temperature

参考文献:

- [1] Sang R L, Xu L. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**:1260~1267
- [2] GAO Qian(高 倩), XIE Ya-Bo(谢亚勃), CHEN Yuan(陈媛), et al. *Chinese J. Struct. Chem.(Jiegou Huaxue)*, **2008**,**2**: 137~142
- [3] Liu C, Yin Y, Shi X, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**,**10**: 37~39
- [4] Mulfort K L, Hupp J T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:9604~9605
- [5] BAI Shi-Qiang (白士强), FANG Chen-Jie (房晨婕), YAN

- Chun-Hua (严纯华). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**12**:2123~2134
- [6] Li D J, Wang S P, Liao D Z, et al. *J. Mol. Struct.*, **2004**,**698**: 103~106
- [7] Felipe G, Alberto G C, Concepción C, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**:3475~3484
- [8] GUO Jun-Fang (郭俊芳), ZHANG Hong-Jie (张洪杰), FU Lian-She (符连社), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**:543~547
- [9] Moore E G, Xu J, Jocher C J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**: 10648~10649
- [10] CHANG Yu-Wei (常毓巍), YANG Jing-Jun (杨敬军). *J. Chinese Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2006**,**24**: 146~151
- [11] GAO Ji-Hong (高继红), YANG Tian-Lin (杨天林), WU Gen-Liang (吴根亮). *J. Ningxia University (Ningxia Daxue Xuebao)*, **2006**,**27**:344~347
- [12] Gao Q, Gao W H, Zhang C Y, et al. *Acta Cryst. Section E*, **2008**,**E64**:m928/1~m928/8
- [13] Deacon G B, Phillips R. *Coord. Chem. Rev.*, **1980**,**33**:227~250
- [14] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [15] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [16] Costes J P, Clemente-Juan J M, Dahan F, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**:323~325
- [17] Li X, Zhang Z Y. *J. Chem. Crystallogr.*, **2005**,**35**:871~874
- [18] TIAN Li (田俐), CHEN Lin (陈琳), XIA Wei-Qiang (夏威强), et al. *Chem. Res. (Huaxue Yanjiu)*, **2007**,**18**(1):9~11
- [19] CAI Zheng-Hong (蔡正洪), TANG Jing (堂静), TANG Yu (唐瑜), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(6):990~933
- [20] ZHANG Heng-Qiang (张恒强), LI Jin-Zhou (李锦州), ZHANG Yong (张永), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**:543~547
- [21] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: John Wiley, **1978**.227~312