

三维超分子化合物 $[2-(3\text{-pyridyl})\text{benzimidazoleH}_2]_2^{4+} \cdot [\text{Cd}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 的水热合成、晶体结构及发光性质

郭应臣* 孙汝中 乔占平 黄群增 王宏伟
(南阳师范学院化学与制药工程学院, 南阳 473061)

摘要: 将邻苯二胺、3-吡啶甲酸与二氯化镉在 1:1 的盐酸溶液中经水热反应, 合成了一种超分子化合物 $[2-(3\text{-pyridyl})\text{benzimidazoleH}_2]_2^{4+} \cdot [\text{Cd}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 。通过元素分析、红外光谱、热重对其结构和性质进行了表征, 用 X-射线单晶衍射测定了该化合物的晶体结构。化合物晶体为单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。超分子化合物中的 Cd^{2+} 与其周围 4 个氯离子配位, 构成畸变三角锥构型的离子 $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, 2 个配阴离子 $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ 之间通过双氯桥键 $[\text{Cd}-\text{Cl}-\text{Cd}]$ 构成五配位双核镉(II)四元环状结构, 并与 2 个 2-(3-吡啶基)苯并咪唑两价阳离子, 通过静电引力、氢键及 $\pi-\pi$ 堆积作用形成三维网状超分子化合物。荧光测试表明该化合物具有较好的光致发光性能。

关键词: 2-(3-吡啶基)苯并咪唑; 超分子化合物; 晶体结构; 发光性质

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)08-1447-05

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescence Property of 3D Supermolecular Compound $[2-(3\text{-pyridyl})\text{benzimidazoleH}_2]_2^{4+} \cdot [\text{Cd}_2\text{Cl}_8]^{4-}$

GUO Ying-Chen* SUN Ru-Zhong QIAO Zhan-Ping HUANG Qun-Zeng WANG Hong-Wei
(College of Chemistry and Pharmacy Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang, Henan 473061)

Abstract: A supermolecular compound, $[2-(3\text{-pyridyl})\text{benzimidazoleH}_2]_2^{4+} \cdot [\text{Cd}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ was synthesized by the hydrothermal reaction of *o*-diaminobenzene, nicotinic acid with CdCl_2 in 1:1 HCl solution. The structure was characterized by elemental analysis, IR spectral analysis, thermogravimetric analysis. The single crystal structure was determined by X-ray single crystal structure analysis. The crystal structure of the compound belongs to monoclinic system, space group $P2_1/c$, with $a=0.762\ 7(7)$ nm, $b=1.589\ 2(14)$ nm, $c=1.252\ 6(11)$ nm, $\beta=90.013(9)^\circ$, $Z=2$, $V=1.518(2)$ nm³, $D_c=1.975$ g·cm⁻³, $\mu=2.133$ mm⁻¹, $F(000)=880$, $R_1=0.017\ 5$ and $wR_2=0.043\ 5$. Cd^{2+} ion with four chloride ions coordinate in the compound formed a distorted pyrometric cone $[\text{CdCl}_4]^{2-}$. Two coordination anions $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ formed biquaternion ring structure of Binuclear cadmium(II) of penta-coordinated by secondary chlorine-bridged (Cd-Cl-Cd). Moreover, the ring structure formed the three-dimensional supermolecular compound by electrostatic attraction, hydrogen bond and $\pi-\pi$ stacking with two 2-(3-pyridyl)benzimidazole cations. Fluorescence spectral analysis showed that the title compound has a good photoluminescence property. CCDC: 710524.

Key words: 2-(3-pyridyl)benzimidazole; supermolecular compound; crystal structure; photoluminescence property

收稿日期: 2009-02-23。收修改稿日期: 2009-06-16。

河南省自然科学基金项目(No.0611023700); 河南省教育厅自然科学基金项目(No.2006150019)。

*通讯联系人。E-mail: gycguo@yahoo.com.cn

第一作者: 郭应臣, 男, 54 岁, 教授; 研究方向: 功能配合物。

超分子化学是基于分子间的非共价键相互作用而形成的分子聚集体的化学^[1],它主要研究分子之间的非共价键的弱相互作用(静电作用、氢键、范德华力或 π - π 堆积等)及它们之间的协同作用而生成的分子聚集体的组装、结构与功能。作为无机/有机新材料的超分子化合物,在光学、催化、磁性材料、导体、半导体、非线性光学材料和分子识别等领域具有广泛的应用前景^[2-5]。近年来,镉的配位化学研究无论是在生物化学领域还是在非生物化学领域都引起了科学家的兴趣,镉为半导体材料,它的化合物大多具有良好的光致发光性能^[6,7]。为了探讨镉(II)与苯并咪唑及其衍生物形成超分子化合物的结构特征及光致发光性能,我们将邻苯二胺、3-吡啶甲酸与二氯化镉的盐酸溶液作用,经水热反应,合成了一种新的三维超分子化合物 $[2-(3\text{-pyridyl})\text{benzimidazoleH}_2]_2^{4+} \cdot [\text{Cd}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 。通过元素分析、红外光谱、热重和荧光光谱对该化合物进行了表征及性能研究,用X射线单晶衍射测定了它的晶体结构,该结构类型尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

邻苯二胺、3-吡啶甲酸、二氯化镉和盐酸均为分析纯试剂。

Elementar Vario El 元素分析仪(Germany);红外光谱用 NICOLET 5700 型傅立叶红外光谱仪(Thermo Electron),KBr 压片,碘化铯分束器,扫描范围 225~4 000 cm^{-1} ,分辨率 1 cm^{-1} ;SDT Q600 V8.0 Build 95 型热分析仪(Thermo Electron),氮气气氛, Al_2O_3 作参比,从室温到 750 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;

Bruker SMART APEX II CCD 型单晶衍射仪(Germany Bruker);CARY Eclipse 型荧光分光光度计(VARIAN),光源闪烁式氙灯,扫描速度 12 000 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$,激发和发射狭缝均为 5.0 nm。

1.2 单晶的合成

参考文献^[8],将 0.684 g (3 mmol) $\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 16 mL 1:1 HCl 中,然后加入 0.369 g (3 mmol) 3-吡啶甲酸和 0.309 g (3 mmol) 邻苯二胺,搅拌后装入 25 mL 内衬聚四氟乙烯不锈钢反应釜内,填充度 75%。程序升温,160 $^{\circ}\text{C}$ 下晶化 72 h,以 0.3 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的降温速度降至室温,于釜底析出绿色的块状晶体。用 1:1 HCl、无水乙醇洗涤后,40 $^{\circ}\text{C}$ 恒温真空干燥 4 h,产率 68.5 %。 $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cd}_2\text{Cl}_8\text{N}_6$ 超分子化合物的元素分析结果(括号内为计算值, %):C 31.89(31.92), H 2.51(2.46), N 9.26(9.31)。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 0.49 mm×0.29 mm×0.24 mm 的单晶,置于 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪上,使用经过石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.071\,073\text{ nm}$) 射线,在 291(2) K 温度下进行衍射测定。以 φ - ω 扫描方式在 $2.56^{\circ} \leq \theta \leq 25.50^{\circ}$ 范围内共收集 11 082 个衍射点,其中独立衍射点 2 804 个 ($R_{\text{int}} = 0.015\,7$) 和 2 603 个 $I > 2\sigma(I)$ 的可观测点用于结构解析。全部数据经 L_p 校正和经验 φ 吸收校正。晶体结构由直接法解出,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(F^2)。全部氢原子由理论加氢得到。所有的计算均采用 SHELXTL^[9] 程序包在 PC 计算机上完成。有关晶体学数据见表 1。

CCDC:710524。

表 1 晶体学数据和结构参数

Table 1 Crystal data and crystal structure parameters

Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cd}_2\text{Cl}_8\text{N}_6$	μ / mm^{-1}	2.133
Formula weight	902.88	$F(000)$	880
Temperature / K	291(2)	Crystal size / mm	0.49×0.29×0.24
Wavelength / nm	0.071 073	θ range for data collection / ($^{\circ}$)	2.56~25.50
Crystal system	Monoclinic	Limiting indices	$-9 \leq h \leq 9, -19 \leq k \leq 18, -15 \leq l \leq 15$
Space group	$P2_1/c$	Transmission factors	0.599 and 0.481
a / nm	0.762 7(7)	Reflections collected / unique (R_{int})	11 082 / 2 804 (0.015 7)
b / nm	1.589 2(14)	Completeness to $\theta=25.50^{\circ} / \%$	98.9
c / nm	1.252 6(11)	Data / restraints / parameters	2 804 / 18 / 181
$\beta / (^{\circ})$	90.013(9) $^{\circ}$	Goodness-of-fit on F^2	1.082
V / nm^3	1.518(2)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.017\,5, wR_2 = 0.043\,5$
Z	2	R indices (all data)	$R_1 = 0.021\,0, wR_2 = 0.044\,6$
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.975	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	591 and -467

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

化合物的红外光谱在美国 Nicolet 公司 5700 型傅立叶(FTIR)红外光谱仪上测定。在化合物的红外光谱图上,咪唑环 N-H 的伸缩、变形振动分别出现在 3 455.1(m)、3 170.0(s)和 1 383.6(s) cm⁻¹ 处^[10];芳环 C-H 的伸缩振动出现在 3 053.7 cm⁻¹;吡啶环和咪唑环-C=C-骨架振动出现在 1 614.1(m)、1 578.8(m)、1 492.4(s) cm⁻¹ 处。2 886.8(vs)、2 640.5(m) cm⁻¹ 处的吸收峰为吡啶盐和咪唑盐 ν (=N⁺-H)的伸缩振动, δ (=N⁺-H)变形振动^[11]出现在 1 527.1(vs)和 1 454.3(m) cm⁻¹;苯环和吡啶环邻位 C-H 的面外弯曲振动出现在 812.6 (m)、767.5(vs)、728.3 (m) cm⁻¹。原料邻苯二胺分子中-NH₂ 双尖峰(3 385.5、3 364.0 cm⁻¹)伸缩振动及 3-吡啶甲酸 C=O 伸缩振动峰(1 720.7 cm⁻¹)的消失,进一步证明了苯并咪唑化合物的形成。配阴离子 [Cd₂Cl₈]⁴⁻的 Cd-Cl 伸缩振动出现在远红外区,261.0 (s)、280.8 cm⁻¹ 为 ν (Cd-Cl)的伸缩振动。

2.2 晶体结构

标题化合物的部分键长、键角列于表 2,氢键列于表 3,化合物的分子结构示于图 1。

邻苯二胺、3-吡啶甲酸在二氯化镉盐酸盐溶液中,通过水热反应,分子间脱水、关环生成 2-(3-吡啶基)苯并咪唑。由于吡啶环和咪唑环上两个氮原子具有碱性,因此以两价阳离子的形式存在。从晶体结构图 1 可知,该超分子结构单元由 2 个中心镉(II)离子、8 个配位阴离子 Cl⁻和 2 个 2-(3-吡啶基)苯并咪唑两价阳离子构成。在 [Cd₂Cl₈]⁴⁻配阴离子中,每个 Cd²⁺采用 *dsp*³ 不等性杂化,与其周围 4 个 Cl⁻离子配位,构成一个稍变形三角锥型,Cl(3)和 Cd²⁺上的一对孤电子位于轴向位置,Cd (1)-Cl (3) 键长 0.267 7(2) nm,Cl(4)-Cd(1)-Cl(3)键角为 97.20(3)°,Cl(2)-Cd(1)-Cl(3)键角为 95.07(5)°,Cl(1)-Cd(1)-Cl(3)键角为 86.33(5)°,这 3 个轴向键角接近 90°,平均键角为 92.87°,偏离 2.87°。Cl(1)、Cl(2) 及 Cl(4)位于赤道平面上,3 个 Cd-Cl 键的平均键长为 0.248 16 nm。赤道面上的 3 个键角 Cl(4)-Cd(1)-Cl(2)为 126.06(5)°,Cl(4)-Cd(1)-Cl(1)为 111.97(2)°,Cl(2)-Cd(1)-Cl(1)为 121.11(4)°,平均键角为 119.71°,这 3 个键角都非常接近 120°,偏离较小,平均偏差仅为 0.29°。2 个四配位的三角锥之间又通过双氯桥键 [Cd (1)-Cl(1)-Cd(1)#1、Cd(1)-Cl(1)#1-Cd(1)#1]与 Cd²⁺的轴向孤电子对结合构成双核五配位四元环状结构,这样每个

表 2 标题化合物的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of the title compound

Cd(1)-Cl(4)	0.242 4(2)	Cd(1)-Cl(2)	0.246 06(14)	Cd(1)-Cl(1)	0.256 03(19)
Cd(1)-Cl(3)	0.267 7(2)	Cd(1)-Cl(1)#1	0.278 18(19)	Cl(1)-Cd(1)#1	0.278 18(19)
N(1)-H(1D)	0.086 0	N(2)-H(2D)	0.086 0	N(3)-H(1D)	0.086 0
Cl(4)-Cd(1)-Cl(2)	126.06(5)	Cl(4)-Cd(1)-Cl(1)	111.96(2)	Cl(2)-Cd(1)-Cl(1)	121.11(4)
Cl(4)-Cd(1)-Cl(3)	97.20(3)	Cl(2)-Cd(1)-Cl(3)	95.07(5)	Cl(1)-Cd(1)-Cl(3)	86.33(5)
Cl(4)-Cd(1)-Cl(1)#1	91.62(3)	Cl(2)-Cd(1)-Cl(1)#1	86.83(5)	Cl(1)-Cd(1)-Cl(1)#1	82.11(6)
Cl(3)-Cd(1)-Cl(1)#1	167.48(2)	Cd(1)-Cl(1)-Cd(1)#1	97.88(6)	C(7)-N(1)-H(1D)	125.3
C(6)-N(1)-H(1D)	125.3	C(7)-N(2)-H(2D)	125.1	C(1)-N(2)-H(2D)	125.1
C(11)-N(3)-H(3D)	118.4	C(12)-N(3)-H(3D)	118.4		

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

表 3 标题化合物的氢键

Table 3 Hydrogen bonding of the title compound

D-H...A	d(D-H) / nm	d(H...A) / nm	d(D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
N(1)-H(1D)···Cl(3)#2	0.086	0.233	0.315 4(3)	160.6
N(2)-H(2D)···Cl(3)#3	0.086	0.235	0.313 5(3)	151.2
N(3)-H(3D)···Cl(2)#4	0.086	0.253	0.321 4(3)	137.4
N(3)-H(3D)···Cl(1)#3	0.086	0.273	0.331 9(3)	126.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #2: -x+1, y-1/2, -z+3/2; #3: x+1, y, z; #4: -x+2, -y+2, -z+2.

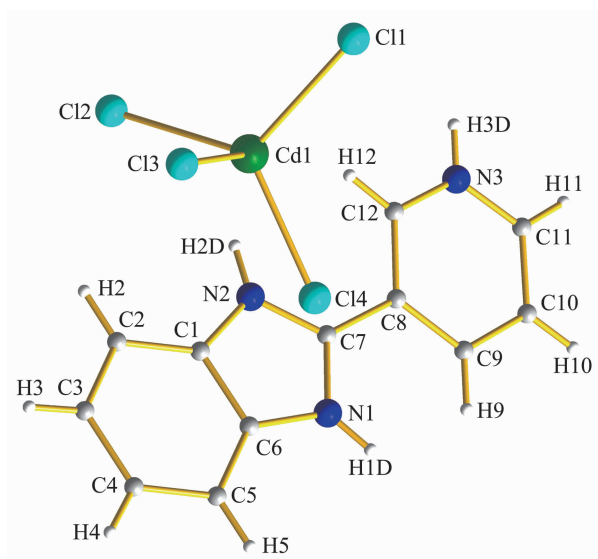
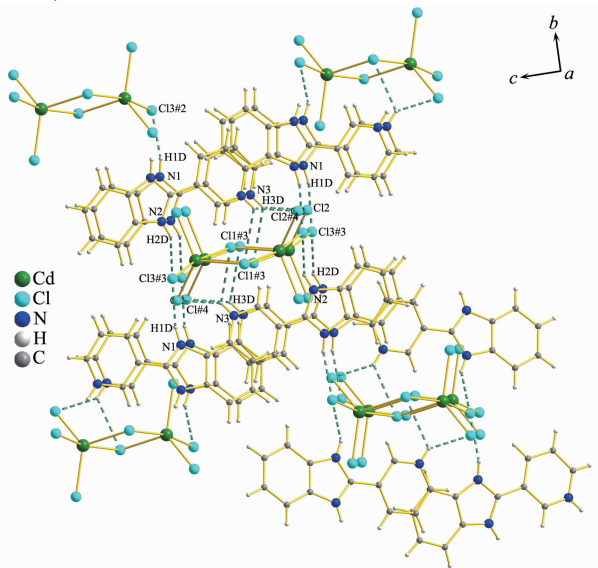


图 1 标题化合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the title compound

Cd(II)原子实际与 5 个 Cl⁻离子形成拉长的变形三角双锥构型。

由标题化合物的晶胞堆积图(图 2)可以看出,该超分子化合物存在着强烈的氢键作用和 π - π 堆积作用(图 3)。其中五配位双核镉(II)阴离子 $[\text{Cd}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 与 2 个 2-(3-吡啶基)苯并咪唑两价阳离子先通过静电引力结合,然后再通过 N(1)-H(1D)与 Cl(3)#2, N(2)-H(2D)与 Cl(3)#3, N(3)-H(3D)与 Cl(2)#4, N(3)-H(3D)与 Cl(1)#3 之间的氢键(键长、键角见表 3),在 *bc* 和 *ab* 面上,进一步结合形成二维链状结构。在 *ac* 面上除

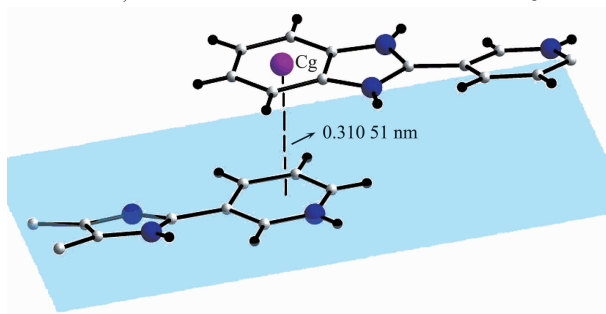


Symmetry code: #2: $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; #3: $x+1, y, z$; #4: $-x+2, -y+2, -z+2$

图 2 三维网状超分子结构图

Fig.2 View of the 3D supramolecular architectures

存在氢键外,同时还存在芳环堆积,其苯并咪唑中的苯环[C(1)、C(2)、C(3)、C(4)、C(5)、C(6)]面(质心为 C_g)与另一分子的吡啶环面之间存在 π - π 堆积作用,两环平面近似平行, C_g 到吡啶环面之间的距离为 0.310 51 nm(如图 3 所示),二面角为 $2.348(66)^\circ$ 。因此,该标题化合物在静电引力、氢键和 π - π 堆积共同作用下,相互结合成三维网状超分子结构。

图 3 π - π 堆积作用示意图Fig.3 A illustration of π - π stacking action

2.3 差热-热重分析

图 4 为标题化合物的 TG-DTA 曲线。超分子化合物在 175.2°C 前为一平台,说明分子中不含结晶水和配位水,这与元素分析相一致。第一步失重从 175.1°C 开始到 245.5°C 结束,失重 15.02%,伴随此过程有一较强吸热峰出现,峰温 210.8°C ,这一过程可能是失去 4 分子 HCl,计算值为 16.15%;继续加热到 385.6°C 又出现较大的失重,并伴随较强吸热峰,峰温 475.6°C ,可能是 2-(3-吡啶基)苯并咪唑的热分解,到 575.0°C 失重结束,共失重 45.27%,计算值为 43.32%; 580°C 趋于恒重,余重 39.61%,可能为 CdCl_2 ,计算值 40.60%。

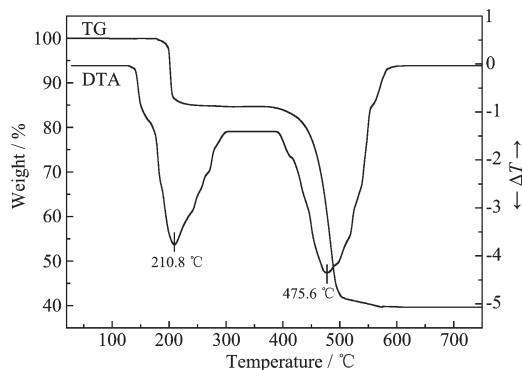


图 4 标题化合物的 TG-DTA

Fig.4 TG-DTA curves of the title compound

2.4 荧光光谱

图 5 是超分子化合物 $[\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_6]^{4+} \cdot [\text{Cd}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 的固体荧光发射光谱,扫描速度 $12\,000\text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$,激发

和发射狭缝均为 5 nm, PMT 检测器高压 500 V, 激发波长 $\lambda_{\text{ex}}=300$ nm。

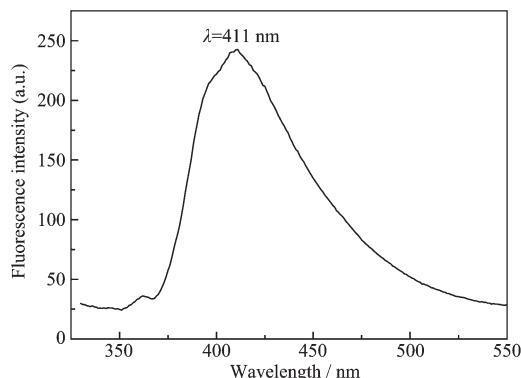


图 5 标题化合物的固体荧光发射光谱

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

从图中可以看出该化合物的荧光强度大,且半峰宽相对窄。激发波长范围宽 260~370 nm,当激发波长 $\lambda_{\text{ex}}=300$ nm 时,对应的最大荧光发射波长为 411 nm。这种强的发射荧光光谱,与 2-(3-吡啶基)苯并咪唑分子结构的刚性及大的共轭体系有关,可能是由苯并咪唑环及吡啶环中的 $\pi^*\rightarrow\pi$ 跃迁引起的。

参考文献:

[1] Liang F P, Chen Z L, Hu R X, et al. *Chinese Chem. Lett.*,

2000,**11**(4):369~372

- [2] MAO Jia-Yuan(茅嘉原), FANG Hong-Xin(方红新), LU Jian-Mei(路建关), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(7):1046~1050
- [3] Zamman M B, Smith M D, Ciurtin D M, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41**:4895~4903
- [4] LI Wei(李 薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qu(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(8):1360~1364
- [5] LI Jian-Ding(李建定), ZHANG Wu(张 武), TAO Ruo-Jie(陶偌偈), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**,**29**(3):453~456
- [6] FENG Li(冯 莉), TIAN Jin-Lei(田金磊), YAN Shi-Ping(阎世平), et al. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis(Nankai Daxue Xuebao)*, **2008**,**41**(1):51~56
- [7] LI Wei(李 薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qu(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(7):1051~1055
- [8] GUO Ying-Chen(郭应臣), ZHUO Li-Hong(卓立宏), QIAO Zan-Ping(乔占平). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(1):134~138
- [9] Sheldrick G M. *SHELXTL, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, Universitt Göttingen, Germany, **1997**.
- [10] GUO Ying-Chen(郭应臣), ZHUO Li-Hong(卓立宏), QIAO Zan-Ping(乔占平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(1):15~20
- [11] Guo Y C, Zhou L H, Zhao Y Y, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2008**,**27**(11):1333~1338