

二维层状锌配合物 $[\text{Zn}(\text{bibm})(\text{glu})]_n$ 的合成、晶体结构及荧光性质

曹大鹏 姚小强 郑和根*

(南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 用水热法合成了 1 个新的锌配合物 $[\text{Zn}(\text{bibm})(\text{glu})]_n$ ($\text{bibm}=4,4'$ -二(苯并咪唑-1-甲基)联苯; glu =戊二酸), 对它进行了红外光谱、元素分析、XRD、热重和荧光等表征, 并用 X-射线单晶衍射法测定了配合物的单晶结构。该配合物属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 为二维层状结构。实验结果表明该配合物具有较好的荧光性质, 是潜在的荧光光学材料。

关键词: 锌配合物; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.24⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)05-0903-04

The Synthesis, Crystal Structure Characterization and Photoluminescent Property of 2D Layer Coordination Polymer $[\text{Zn}(\text{bibm})(\text{glu})]_n$

CAO Da-Peng YAO Xiao-Qiang ZHENG He-Gen*

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing National Laboratory of Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: A new complex $[\text{Zn}(\text{bibm})(\text{glu})]_n$ based on a semi-rigid N-containing ligand bibm ($\text{bibm}=4,4'$ -Bis (benzimidazol-1-ylmethyl)biphenyl, glu =glutaric acid) has been synthesized by hydrothermal method and characterized by IR spectra, elemental analysis, XRD, TGA, fluorescence, and the crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. The complex crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/n$, and features a two-dimensional (2D) layer structure. The experimental results show that this complex has good fluorescence property and can be used as a potential optical material. CCDC: 807083.

Key words: Zn(II) complex; crystal structure; fluorescence property

0 引言

配位聚合物在磁性、催化、吸附和荧光等方面的众多潜在应用,吸引了越来越多的不同科研领域的人投入到这类化合物的设计、合成上^[1-4]。这方面的研究主要集中在新配合物的设计、合成,以及探寻结构与性能的关系上,虽然已有瞩目的进展,但精确合成预期的有一定结构和组成的配合物,仍是很大的挑战^[5-9]。而设计一定结构的配体来控制目标配合物结构是一种有效的方法。

近年来对吡啶类配体的研究比较多^[10],但对咪唑类配体研究相对较少,由于咪唑与吡啶的结构不同以及它们氮原子的酸碱性差异,使得它们的配位方式有很大的区别,咪唑类配体也引起了越来越多的科学工作者的注意,一些具有突出特点和功能的配合物被合成出来^[11-12]。本文我们用联苯苄氯和刚性的苯并咪唑,设计合成了半刚性的 4,4'-二(苯并咪唑-1-甲基)联苯作为主配体,以柔性的戊二酸为辅助配体与锌离子配位,成功得到了一个具有良好热稳定性及荧光性能的配合物 $[\text{Zn}(\text{bibm})(\text{glu})]_n$,并详

收稿日期:2011-01-13。收修改稿日期:2011-02-22。

国家自然科学基金(No.20971065;21021062;91022011),国家重点基础研究发展计划(No.2010CB923303;2007CB925103)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:zhenghg@nju.edu.cn;会员登记号:S060015914M。

细描述了该配合物的结构和性质。

1 实验部分

1.1 试剂

配体 4,4'-二(苯并咪唑-1-甲基)联苯参照文献合成,其他的试剂均为市售,使用前没有经过进一步纯化。

1.2 测试仪器

红外光谱是用德国 Bruker 公司的 VECTOR-22 型 FTIR 光谱仪,采用 KBr 压片测定;元素分析是在 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪进行的;热重分析采用 Perkin Elmer Pyris II 热分析仪;XRD 数据在 Philips X-pert X-ray 衍射仪上测定收集;晶体结构使用德国 Bruker 公司生产的 Bruker Smart Apex CCD 衍射仪测定。

1.3 配体 4,4'-二(苯并咪唑-1-甲基)联苯(bimb)的合成

将苯并咪唑(1.18 g, 10 mmol)和 KOH(0.56 g, 10 mmol)加入圆底烧瓶中,另加入乙腈 30 mL, 80 °C 下搅拌加热;称取 4,4'-联苯二苄氯(4 mmol)溶于 30 mL 乙腈中,缓慢滴加到圆底烧瓶中,反应 24 h。趁热过滤,滤液冷却得粗产品^[13]。产品不需要进一步提纯,直接投入到下一步反应。

1.4 配合物[Zn(bimb)(glu)]_n的合成

将 bimb (44 mg, 1 mmol), Zn(NO₃)₂ (18.9 mg, 1 mmol), 戊二酸(13.2 mg, 1 mmol)加入到 DMF(4 mL)和 H₂O(2 mL)的溶液中混合均匀,把反应液装入聚四氟乙烯做衬里的不锈钢反应釜中,再放入烘箱于 120 °C 下反应 3 d, 自然冷却后得无色的块状晶体,将产物过滤并用蒸馏水洗涤,在室温下晾干

(产率约为 57%)。化学式为 C₃₃H₂₈O₄N₄Zn。Anal. Calc. for C₃₃H₂₈O₄N₄Zn(%): C, 64.98; H, 4.63; N, 9.18. Found (%): C, 64.52; H, 4.72; N, 9.23. FTIR(cm⁻¹, KBr 固体压片): 3 596(m), 3 388(s), 3 089(m), 2 912(m), 1 621(s), 1 513(s), 1 463(m), 1 395(s), 1 377(s), 1 291(s), 811(w), 766(m), 736(m), 648(w)。

1.5 晶体结构测定

选取大小为 0.26 mm×0.24 mm×0.22 mm 的配合物晶体,采用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪,使用经过石墨单色器单色化的 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm),以 φ - ω 扫描方式收集衍射数据。在 $1.8^\circ \leq \theta \leq 25.0^\circ$ 的范围内,应用 Smart 程序收集 13 680 个衍射数据,其中独立衍射点 4 897 个(R_{int} =0.037), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测衍射点 3 521 个。

晶体结构由直接法解得,对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。最终偏离因子: $R_1=0.063\ 8$, $wR_2=0.155\ 5$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.077\ 5P)^2+2.385\ 4P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.038$ 。差值 Fourier 图中最低残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{min}}=-268\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, 最高残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{max}}=523\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。所有计算在 PC 机上用 SHELXTL 程序包完成^[14]。

2 结果与讨论

2.1 配合物[Zn(bimb)(glu)]_n的晶体结构

配合物[Zn(bimb)(glu)]_n的晶体学数据及结构修正数据在表 1 列出,主要的键长和键角列于表 2。

CCDC:807083。

配合物具有 2D 层状结构,每个最小不对称单元中包含 1 个锌离子、1 个 bimb 配体和 1 个戊二酸根。如图 1 所示该配合物的中心离子锌为四配位构

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for the complex

Formula	C ₃₃ H ₂₈ N ₄ O ₄ Zn	μ / mm^{-1}	0.929
Formula Weight	609.98	$F(000)$	1 264
Crystal system	Monoclinic	Crystal size / mm	0.22×0.24×0.26
Space group	$P2_1/n$	Tot., uniq. data	13 680, 4 897
a / nm	1.024 09(11)	R_{int}	0.037
b / nm	1.88 20(2)	Observed data ($I > 2\sigma(I)$)	3 521
c / nm	1.445 47(15)	$N_{\text{ref}}, N_{\text{par}}$	4 897, 367
$\beta / (^\circ)$	91.806(2)	R, wR_2 (all data)	0.063 8, 0.155 5
V / nm^3	2.784 5(5)	S (all data)	1.038
Z	4	Max and Av. Shift / Error	0.000, 0.000
$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.455	$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}} / (\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	-268, 523

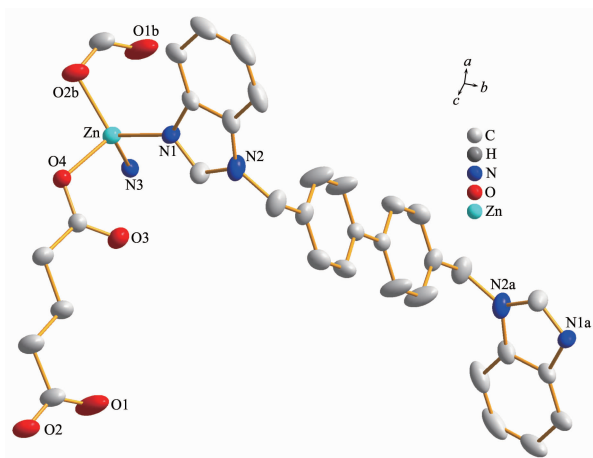
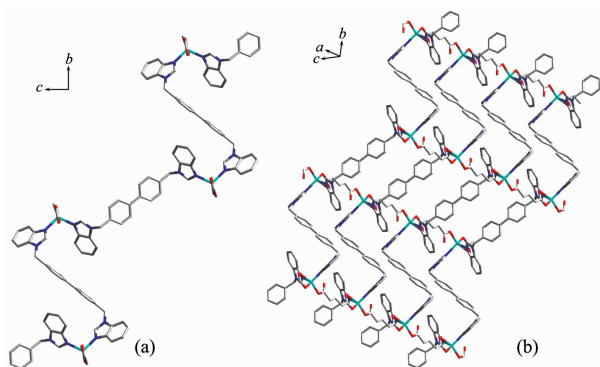
表 2 配合物的主要键长和键角

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

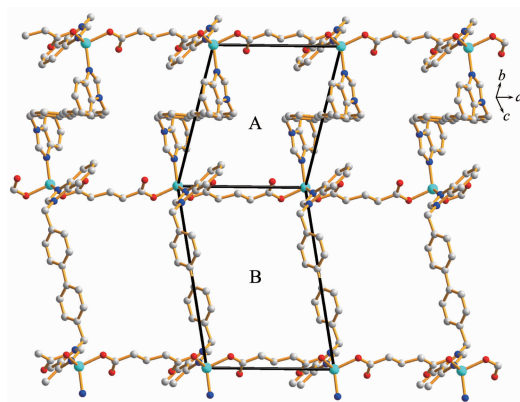
Zn1-O4	0.196 9(3)	Zn1-N1	0.202 9(4)	Zn1-N3	0.201 2(4)
Zn1-O2b	0.195 9(4)				
O4-Zn1-N1	106.89(15)	O4-Zn1-N3	104.97(15)	N1-Zn1-N3	109.80(15)
O2b-Zn1-O4	100.48(17)	O2b-Zn1-N1	113.29(17)	O2b-Zn1-N3	119.82(15)

Symmetry code: b: $1+x, y, z$.

型, Zn 离子分别与来自于 2 个 bibm 配体的 2 个 N 原子以及 2 个戊二酸的 2 个 O 原子配位, 其中配体 bibm 的 2 个 N 原子分别与 2 个 Zn 原子配位, 其 Zn-N 键长分别为 0.202 9(4) 和 0.201 2(3) nm。戊二酸的 2 个羧基都是去质子化的, 并都采取单齿配位

Symmetry code: a: $1-x, 2-y, 2-z$; b: $1+x, y, z$ 图 1 配合物 $[\text{Zn}(\text{bibm})(\text{glu})]_n$ 的不对称单元椭圆图 (椭圆几率 50%)Fig.1 Asymmetric unit of the complex $[\text{Zn}(\text{bibm})(\text{glu})]_n$ with 50% probability displacement ellipsoid图 2 (a) 配合物 $[\text{Zn}(\text{bibm})(\text{glu})]_n$ 中的 $[\text{Zn}(\text{bibm})]_n$ Z 形一维链; (b) 一维链通过戊二酸连接而形成的二维层状结构Fig.2 (a) One-dimensional Z chain of $[\text{Zn}(\text{bibm})]_n$ in the complex $[\text{Zn}(\text{bibm})(\text{glu})]_n$; (b) 1D chain extends to 2D layer structure by glu ligand

模式, 其键长分别为 0.196 9(3) 和 0.195 9(4) nm。配体 bibm 为二连接, Zn 离子通过配体 bibm 的连接形成如图 2a 所示的 Z 形线形结构, 这种 Z 形结构又通过戊二酸的连接形成了二维层状结构 (图 2b、3)。如图 3 所示 bibm 有两种构型, 在平行四边形 A 中, bibm 中的 $\text{C}_{28}\text{-C}_{27}\text{-N}_2$ 的扭角为 112.489° , 比对应 B 中 $\text{C}_{21}\text{-C}_{20}\text{-N}_4$ 的扭角 113.353° 略小, 这就导致了两种 bibm 所连接的 Zn 原子之间的距离不同 (A: 1.539 52 nm, B: 1.788 04 nm), 平行四边形 A、B 上下交替排列。

图 3 配合物 $[\text{Zn}(\text{bibm})(\text{glu})]_n$ 中两种不同平行四边形结构 A 和 BFig.3 Two different rhomboidal architectures (A and B) of the complex $[\text{Zn}(\text{bibm})(\text{glu})]_n$

2.2 TG 和 XRD 分析

配合物的热重性质的测试是在 N_2 的保护下以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 加热的方式进行操作, 由结果可知, 该配合物只有 1 个失重过程, 在 300°C 之前配合物显示出了很好的稳定性, 在 320°C 以后配合物骨架开始坍塌。

为了检测配合物晶体的纯度, 我们测定了该配合物在室温下的粉末 XRD 图谱, 结果如图 4 所示。从图可以看出, 测定的该配合物的主峰与模拟的基本相同, 说明我们合成的配合物与单晶解析结果分析一致。为了进一步证明该配合物的稳定性, 在氮

气保护下,我们对样品分别进行 100 和 200 °C 的热处理,冷却后,测定了它们在室温下的粉末 XRD 图谱,从图 4 可以看出其主峰位置与模拟的基本相

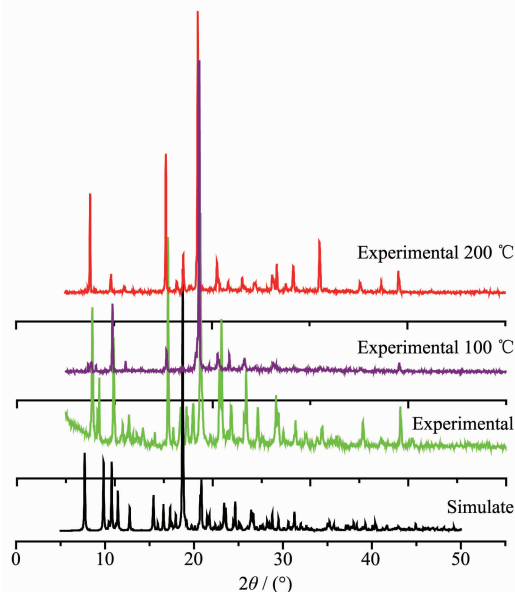


图 4 配合物 $[\text{Zn}(\text{bibm})(\text{glu})]_n$ 的粉末 X 射线衍射图
Fig.4 Simulated and experimental XRD spectra of the complex $[\text{Zn}(\text{bibm})(\text{glu})]_n$

同,说明该配合物在较高的温度下仍然是稳定的。

2.3 配合物 $[\text{Zn}(\text{bibm})(\text{glu})]_n$ 的荧光性质及分析

d^{10} 金属的配位聚合物一般都具有一定的荧光

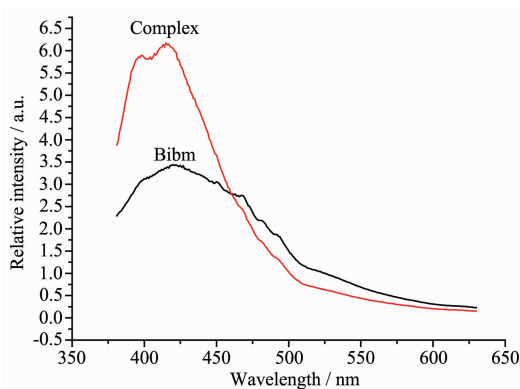


图 5 配体 bibm 和配合物 $[\text{Zn}(\text{bibm})(\text{glu})]_n$ 的固态荧光发射光谱图

Fig.5 Fluorescent emission spectra of L (bibm) and the complex $[\text{Zn}(\text{bibm})(\text{glu})]_n$ in the solid state at room temperature

性质,所以我们在室温下对该配合物的发光性质进行了研究。从图 5 可以看出,在固体状态下用波长为 360 nm 的光作为激发光,配体 bibm 具有荧光,最大发射波长为 425 nm,该发射峰可归结为配体中的 $\pi^*-\pi$ 电子转移。当配体与锌离子配位形成配合物后,其固体荧光性质发生了很大的变化。该配合物的最大发射波长为 415 nm,相对于 bibm 配体发生了一定的蓝移,荧光发生了较为明显的增强,且在 398 nm 处出现了肩峰。实验结果表明,该配合物具有较好的荧光性质,可以作为潜在的荧光光学材料。

参考文献:

- [1] Pan Z R, Song Y, Jiao Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**(12): 5162-5168
- [2] Qin L, Hu J S, Huang L F, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, **10**(9):4176-4183
- [3] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**(18):2334-2375
- [4] Moulton B, Zawarotko M. *Chem. Rev.*, **2001**,**101**(6):1629-1658
- [5] Xu J, Pan Z R, Wang T W, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12** (2):612-619
- [6] Hu J S, Shang Y J, Yao X Q, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, **10**(6):2676-2684
- [7] Choi H J, Dincă M, Long J R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**: 7848-7850
- [8] Albrecht M. *Chem. Rev.*, **2001**,**101**:3457-3497
- [9] Alliger G E, Müller P, Cummins C C, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**:3697-3699
- [10] Takaoka K, Kawano M, Hozumi T, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **46**:3976-3982
- [11] Banerjee R, Phan A, Wang B, et al. *Science*, **2008**,**319**:939-943
- [12] Yao X Q, Cao D P, Hu J S, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2011**, **11**(1):231-239
- [13] Dobrzańska L, Lloyd G O, Jacobs T, et al. *J. Molecular Structure*, **2006**,**796**:107-113
- [14] *SHELXTL Version 5.1 Reference Manual*, Siemens Analytical X-Ray Systems, Inc., Madison, WI, USA, **1996**.