

4,4'-二(苯并咪唑-1-甲基)联苯及樟脑酸构筑的二维 镉配合物的合成、晶体结构及荧光性质

陶兆林¹ 覃 玲² 郑和根^{*2}

(¹蚌埠医学院, 蚌埠 233030)

(²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: 以 4,4'-二(苯并咪唑-1-甲基)联苯和樟脑酸为配体, 用水热法合成了 1 个二维镉配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{bbmb})(\text{CAM})]_n$ (bbmb=4,4'-二(苯并咪唑-1-甲基)联苯, H_2CAM =樟脑酸), 对其进行了红外光谱、元素分析、粉末 XRD 和热重分析等表征, 并用 X-射线单晶衍射法测定了配合物的单晶结构。该配合物属正交晶系, $P2_12_12_1$ 空间群, 为二维层状结构。对其二次谐波产生效率和荧光性质进一步研究表明该配合物具有二级非线性光学效应和较好的荧光性, 是潜在的二阶非线性光学材料和荧光光学材料。

关键词: 镉配位聚合物; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.242

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)10-2109-05

Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescent Property of a 2D Cadmium Complex Constructed by 4, 4'-Bis(benzimidazol-1-ylmethyl)biphenyl and Camphoric Acid Ligands

TAO Zhao-Lin¹ QIN Ling² ZHENG He-Gen^{*2}

(¹Bengbu Medical College, Bengbu, Anhui 233030, China)

(²State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing National Laboratory of Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: A 2D complex $[\text{Cd}(\text{bbmb})(\text{CAM})]_n$, based on a semi-rigid N-containing ligand bbmb (bbmb=4,4'-bis(benzimidazol-1-ylmethyl)biphenyl) and H_2CAM (H_2CAM =camphoric acid) has been synthesized by hydrothermal method and characterized by IR spectra, elemental analysis, PXRD, TGA, and the crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. The complex crystallizes in the orthorhombic system, space group $P2_12_12_1$, and features a two-dimensional (2D) layer structure. Second harmonic generation efficiency and fluorescence of the complex are also further investigated. The experimental results show that this complex has a second harmonic generation response and good fluorescence property, which can be used as a second-order non-linear optical material and a potential fluorescence material. CCDC: 873460.

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

近几十年来, 金属-有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs) 配位聚合物由于其多变的结构特点以及在气体吸附、催化、磁性、荧光传感等多方

面的潜在应用呈现出了快速发展的态势, 其合成、结构和性能等研究是材料化学中十分活跃的一个研究领域^[1-6]。在金属-有机框架配位聚合物晶体材

收稿日期: 2012-03-30。收修改稿日期: 2012-05-14。

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

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

料的合成与制备实验中,水热、溶剂热合成法是最为行之有效的方法之一^[7-8]。反应条件的微小变化如体系的 pH 值、温度、反应物的配比及溶剂等都会影响到最终产物的结构,但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。目前虽有瞩目的进展,但精确合成预期的具有一定结构和组成的配合物,仍是很大的挑战^[9-10]。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。

苯并咪唑及其衍生物是一类重要的杂环化合物,在医药和工业等领域具有重要的应用^[11-12]。由于含苯并咪唑功能基的有机化合物具有较强的配位能力及配位构型多样性,使含苯并咪唑配体的配位化学成为十分活跃的研究课题,特别是过渡金属的苯并咪唑类配合物的研究,目前无论是国际还是国内都呈现出良好的发展趋势^[13-14]。

本文用联苯苄氯和刚性的苯并咪唑合成的半刚性 4,4'-二(苯并咪唑-1-甲基)联苯(bbmb)作为第一配体,樟脑酸(H₂CAM)为第二配体,通过水热反应与镉离子合成了配位聚合物[Cd(bbmb)(CAM)]_n,并描述了该配合物的结构和性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

配体 4,4'-二(苯并咪唑-1-甲基)联苯参照文献合成^[15]。其他的试剂均为市售分析纯试剂。

红外光谱是用 VECTOR-22 型 FT-IR 光谱仪(KBr 压片)测定;荧光光谱是用 VF-320 荧光分光光度计测定;元素分析是在 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪进行;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;晶体结构是用 Bruker Smart Apex CCD 衍射仪测定。

1.2 配合物的合成

将 bbmb (41.4 mg, 0.1 mmol), Cd(NO₃)₂·4H₂O (24.9 mg, 0.1 mmol), H₂CAM (20.0 mg, 0.1 mmol) 加入到 DMF (2 mL) 和 H₂O (6 mL) 的溶液中混合均匀,将反应液装入 15 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,于 105 °C 下反应 72 h,自然冷却后得无色块状晶体,将产物过滤并用蒸馏水洗涤,在室温下晾干,产率 53% (以元素 Cd 计)。元素分析按 C₃₈H₃₆CdN₄O₄, 计算值(%): C 62.94, H 5.00, N 7.73; 实测值(%): C 62.52, H 5.02, N 7.78。IR 主要吸收峰 (cm⁻¹)

为: 3 648(w), 3 420(vs), 2 933(w), 1 637(m), 1 541(s), 1 505(s), 1 460(s), 1 397(s), 1 362(s), 1 293(m), 1 260(m), 1 183(m), 1 116(m), 1 004(m), 917(m), 777(s), 749(w), 614(w)。

1.3 晶体结构测定

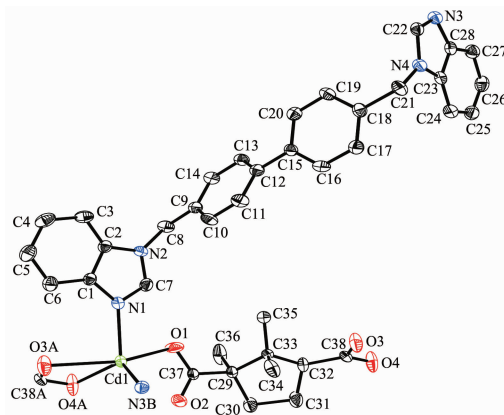
选取尺寸为 0.28 mm×0.26 mm×0.22 mm 的晶体置于 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上,在 293(2) K 下用石墨单色器单色化的 Mo Kα (λ=0.071 073 nm) 辐射为光源,以 φ-ω 扫描方式扫描,分别收集衍射数据。晶体结构由直接法解得,对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。所有氢原子均根据理论加氢获得。最终偏离因子: R₁=0.035 0, wR₂=0.075 5, w=1/[σ²(F_o²)+(0.041 7P)²], 其中 P=(F_o²+2F_c²)/3。所有计算在 PC 机上用 SHELXTL 程序包完成^[16]。

CCDC: 873460。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

配合物[Cd(bbmb)(CAM)]_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。该配合物属正交晶系, P2₁2₁2₁ 空间群,为 2D 层状结构,每个最小不对称单元中包含 1 个镉离子、1 个 bbmb 配体和 1 个 CAM²⁻ 离子。如图 1 所示该配合物的中心离子镉为五配位构型, Cd 离子分别与来自于 2 个 bbmb 配体的 2 个 N 原子以及 2 个 CAM²⁻ 的 3 个 O 原子配位,其中配体 bbmb 的 2 个 N 原子分别与 2 个 Cd 原子配位,其 Cd1-N 键长分别为



Symmetry codes: A: 1+x, y, z; B: 1.5-x, -y, 0.5+z; Hydrogen atoms are omitted for clarity

图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex with 30% ellipsoid probability

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinements for the title complex

Empirical formula	C ₃₈ H ₃₆ CdN ₄ O ₄	$\theta / (^{\circ})$	1.56~25.00
Formula Weight	725.11	Crystal size / mm	0.22×0.26×0.28
Crystal System	Orthorhombic	Tot., Uniq. Data	19 154, 6 056
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>R</i> _{int}	0.042 9
<i>a</i> / nm	1.002 08(8)	Observed data (<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	5 532
<i>b</i> / nm	1.756 77(15)	Nref, Npar	6 056, 421
<i>c</i> / nm	1.954 35(17)	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	0.031 9, 0.074 1
<i>V</i> / nm ³	3.440 5(5)	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.035 0, 0.075 5
<i>Z</i>	4	Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.009
<i>D</i> _c / (g·cm ⁻³)	1.4	Max. and Av. Shift/Error	0.001, 0.000
μ / mm ⁻¹	0.68	($\Delta\rho$) _{max} , ($\Delta\rho$) _{min} / (e·nm ⁻³)	563, -342
<i>F</i> (000)	1 488	Flack parameter	-0.01(2)

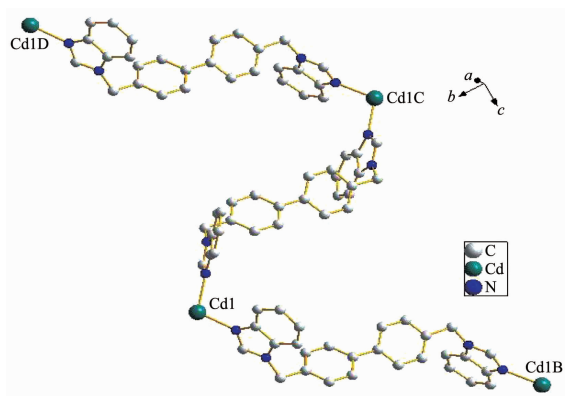
表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for the title complex

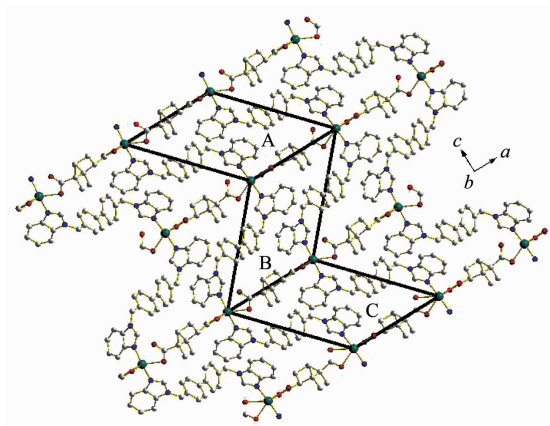
Cd1-O1	0.222 6(3)	Cd1-O3A	0.241 0(2)	Cd1-O4A	0.226 5(2)
Cd1-N1	0.230 6(3)	Cd1-N3B	0.224 1(3)		
O1-Cd1-N3B	112.13(12)	O1-Cd1-O4A	106.71(10)	N3B-Cd1-O4A	122.26(14)
O1-Cd1-N1	82.07(10)	N3B-Cd1-N1	109.27(9)	O4A-Cd1-N1	117.10(14)
O1-Cd1-O3A	152.65(12)	N3B-Cd1-O3A	95.22(12)	O4A-Cd1-O3A	54.50(8)
N1-Cd1-O3A	89.69(12)				

Symmetry codes: A: 1+*x*, *y*, *z*; B: 1.5-*x*, -*y*, 0.5+*z*.

0.230 6(3) nm 和 0.224 1(3) nm。H₂CAM 的 2 个羧基都是去质子化的, 1 个采取单齿配位模式, 另一个采取螯合双齿配位模式, 其 Cd1-O 键长分别为 0.222 6(3)、0.241 0(2) 和 0.226 5(2) nm。Cd-N 和 Cd-O 键长均在相关文献报道范围内^[17-18]。如图 2 所示, Cd 离子通过配体 bbmb 的连接形成 Z 形线形结构, 这

Symmetry codes: B: 1.5-*x*, -*y*, 0.5+*z*; C: 1+*x*, *y*, *z*; D: *x*, *y*, -1+*z*图 2 标题配合物中的[Cd(bbmb)]_n zigzag 一维链Fig.2 One-dimensional zigzag chain of [Cd(bbmb)]_n in the title complex

种 Z 形结构又通过 CAM²⁻的连接形成了二维层状结构(图 3)。如图 3 所示, bbmb 中的 N1-C8-C21-N3 的扭角完全相同 177.901(115)°, 这就导致了两种 bbmb 所连接的 Cd 原子之间的距离完全相等 1.843 57(10) nm, 平面 A、C 相互平行, 平面 A、B、B、C 之间形成相等的二面角 79.947°, 平行四边形呈阶梯形排列。

图 3 一维链通过 CAM²⁻连接而形成的 2D 层状结构Fig.3 1D chain extends to 2D layer structure by CAM²⁻ ligand

2.2 TGA 和 XRD 分析

在氮气气氛中,升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,测定了标题配合物的 TG 曲线。配合物在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前显示出了很好的稳定性,在 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后配合物骨架开始坍塌。此外,为了验证测试所用配合物的纯度,我们对配合物进行了粉末 XRD 表征。如图 4 所示,粉末 XRD 图谱与单晶结构模拟图谱基本吻合,表明了所得的配合物粉体为纯相。

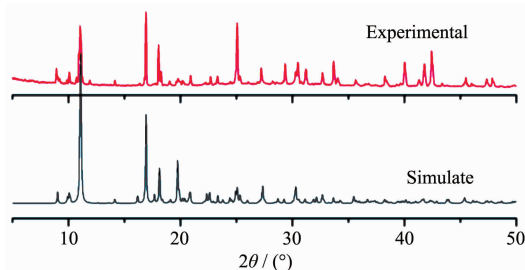


图 4 标题配合物的粉末 X 射线衍射图

Fig.4 Experimental and simulated PXRD spectra of the title complex

2.3 非线性光学性质

考虑到该晶体为手性空间群,为此我们对其非线性光学性质也进行了研究。室温下,用 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 激光器产生的 $1\,064\text{ nm}$ 的激光对聚合物粉末进行倍频测试,观察到所产生的绿色倍频光强度是同等粒度尿素所产生的绿色倍频光强度的 0.3 倍。因而可以作为潜在的二阶非线性光学材料。

2.4 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性质。从图 5 可以看出,在固体状态下用波长为 345 nm 的光作为激发光,配体 bbmb 具有荧光,最

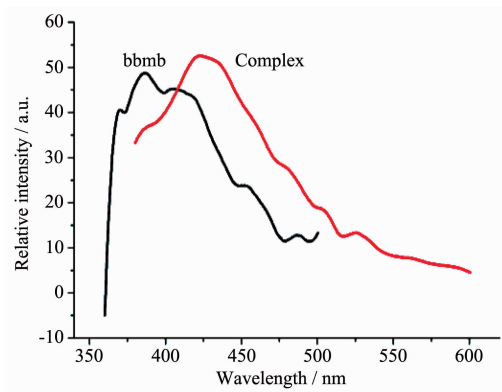


图 5 配体 bimb 和标题配合物的固态室温荧光发射光谱图

Fig.5 Fluorescent emission spectra of L (bbmb) and the title complex in the solid state at room temperature

大发射波长为 386 nm ,该发射峰可归结为配体中的 $\pi^*-\pi$ 电子转移。当配体与镉离子配位形成配合物后,其固体荧光性质发生了较大变化,用波长为 358 nm 的光作为激发光,该配合物的最大发射波长为 423 nm ,相对于 bbmb 配体发生了明显的红移,该发射峰可能是由于 Cd^{2+} 与 bbmb 配体的配位造成的,离域于 bbmb 配体内部的电子可能迁移到 Cd^{2+} 的空轨道上,即发生了配体到金属的电荷转移 (LMCT)^[19-21]。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] LI Jing(李静), JI Chang-Chun(季长春), WANG Zuo-Wei(王作为), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, *25*(12):2083-2089
- [2] Pan Z R, Song Y, Jiao Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*(12): 5162-5168
- [3] LIU Guang-Xiang (刘光祥), WANG Ming-Li (汪明莉) SU Li-Jun (苏丽君), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, *27*(6):1185-1190
- [4] WANG Cui-Juan(王萃娟), ZHOU Xian-Li(周先礼), REN Ping-Di(任平弟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, *26*(10):1900-1903
- [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] Feng S H, Xu R R. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*:239-247
- [8] Cundy C S, Cox P A. *Chem. Rev.*, **2003**, *103*:663-702
- [9] Alliger G E, Müller P, Cummins C C, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*:3697-3699
- [10] Zhang X, Cheng J K, Chen F, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, *14*:358-361
- [11] Abboud Y, Abourriche A, Saffaj T, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, *252*(23):8178-8184
- [12] Boiani M, Boiani L, Denicola A, et al. *J. Med. Chem.*, **2006**, *49*(11):3215-3224
- [13] CAO Da-Peng(曹大鹏), YAO Xiao-Qiang(姚小强), ZHENG He-Gen(郑和根). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, *27*(5):903-906
- [14] Qin L, Hu J S, Huang L F, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, *10*(9):4176-4183
- [15] Dobrzańska L, Lloyd G O, Jacobs T, et al. *J. Molecular Structure*, **2006**, *796*:107-113
- [16] *SHELXTL Version 5.1 Reference Manual*, Siemens Analytical X-Ray Systems, Inc., Madison, WI, USA, **1996**.

- [17]LIU Hong-Wen (刘宏文), LU Wen-Guan(卢文贯). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011,27**(1):152-156
- [18]Chang Y S, Xu H, Xie S P, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2010,13**:959-963
- [19]HU Zong-Zhi(胡宗智), ZHAO Jun(赵君), KE Xi-Jun(柯希俊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011,27**(1):184-188
- [20]Qin L, Hu J S, Li Y Z, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012,12**:403-413
- [21]FENG Guo-Dong(冯国栋), JIANG Luan(姜雯), ZHAO Wei-Xing(赵卫星), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011,27**(8):1664-1668