

柔性双咪唑配体环状金(I)配合物的合成、表征及荧光性质

宋 洋¹ 孙海霞² 王 彦^{*,1} 刘红科^{*,2}

(¹ 安庆师范大学, 光电磁功能材料安徽省重点实验室,
光电磁功能配合物和纳米配合物安徽省重点实验室, 安庆 246011)
(² 南京师范大学化学与材料科学学院, 南京 210023)

摘要: 采用扩散法制备了 2 个基于柔性双咪唑配体的 Au(I)配合物, $[\text{Au}_2(m\text{-bitmb})_2][\text{AuCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**1**)和 $[\text{Au}_2(m\text{-bitmb})_2][\text{AuCl}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**2**)($m\text{-bitmb}$ =1,3-bis(imidazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene), 并使用 X 射线单晶衍射、元素分析、XRD 等测试手段进行了表征, 研究了配合物的荧光性质。结构分析结果表明配合物 **1** 和 **2** 均具有 M_2L_2 的环状结构单元, 其结构中双齿配体 $m\text{-bitmb}$ 均采用顺式构型参与配位, M_2L_2 结构单元通过 $\pi\text{-}\pi$ 堆积相互作用排列而形成一维链状结构。配合物 **1** 和 **2** 具有更强的 $\pi\text{-}\pi$ 堆积作用, 但亲金性稍弱。通过对比 2 种配合物和配体的荧光发射, 发现配合物中存在的亲金相互作用对其荧光性质具有重要的影响和作用。

关键词: 晶体结构; Au(I)配合物; 亲金性; $\pi\text{-}\pi$ 堆积; 荧光

中图分类号: O614.123

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)12-2269-06

DOI: 10.11862/CJIC.2019.220

Synthesis, Characterization and Fluorescence Properties of Macrocyclic Gold(I) Complexes with Flexible Bisimidazolate-Containing Ligands

SONG Yang¹ SUN Hai-Xia² WANG Yan^{*,1} LIU Hong-Ke^{*,2}

(¹Anhui Province Key Laboratory of Optoelectronic and Magnetism Functional Materials, Key Laboratory of Functional Coordination Compounds of Anhui Higher Education Institutes, Anqing Normal University, Anqing, Anhui 246011, China)

(²School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Two novel cyclic Au(I) complexes based on flexible bisimidazole-containing ligand, namely, $[\text{Au}_2(m\text{-bitmb})_2][\text{AuCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**1**) and $[\text{Au}_2(m\text{-bitmb})_2][\text{AuCl}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**2**) ($m\text{-bitmb}$ =1,3-bis(imidazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene), respectively, were obtained by diffusion method, which were further characterized by X-ray single crystal diffraction, elemental analysis, XRD and fluorescence spectroscopy. Complex **1** crystallizes in space group $P2_1/c$ with $a=0.895\ 6(9)$ nm, $b=1.129\ 0(12)$ nm, $c=2.166\ 3(2)$ nm, $\beta=91.934(19)^\circ$, $V=2.182\ 1(4)$ nm³, $Z=2$, $D_c=2.012\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=1\ 248$, the final $R=0.036\ 6$, $wR=0.091\ 0$. Complex **2** crystallizes in space group $P\bar{1}$ with $a=0.847\ 16(13)$ nm, $b=1.168\ 82(17)$ nm, $c=1.183\ 72(17)$ nm, $\alpha=97.132\ 0(10)^\circ$, $\beta=96.872(2)^\circ$, $\gamma=95.391(2)^\circ$, $V=1.147\ 6(3)$ nm³, $Z=1$, $D_c=2.275\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=728$, the final $R=0.038\ 1$, $wR=0.087\ 8$. Both the title complexes have similar cyclic M_2L_2 structural units. The $m\text{-bitmb}$ in **1** and **2** all adopt cis-conformation to coordinate to Au(I) centers. The cyclic units in **1** and **2** are regularly arranged through $\pi\text{-}\pi$ stacking interaction to form one-dimensional chain structures. Complex **1** has stronger $\pi\text{-}\pi$ stacking effect than **2**, but its aurophilicity is slightly weaker. The structural diversities of title complexes may be caused by the different solvents used in the synthesis process. Fluorescence results show that the aurophilic interactions in title complexes play important roles on their fluorescence properties. CCDC: 1942464, **1**; 1942465, **2**.

Keywords: crystal structure; Au(I) complex; aurophilicity; $\pi\text{-}\pi$ stacking; luminescence

收稿日期: 2019-05-29。收修改稿日期: 2019-08-29。

国家自然科学基金(No.21771109)资助项目。

*通信联系人。E-mail: njwangy@126.com, liuhongke@njnu.edu.cn

0 引言

自 Au(I)配合物被人们研究报导以来,其光物理研究已经成功引起了极大关注。这些配合物中特别有吸引力的是环状三核 Au(I)配合物,它们在室温下表现出明亮的磷光,短的固态寿命以及可见区域可调的发光颜色^[1]。众所周知,结晶材料的性质与其有机配体的设计,金属中心的选择以及合成方法密切相关^[2],特别是对于结晶材料,其发光的强度取决于发色团的局部环境^[3]和相应相的结晶度^[4-5]。Au(I)配合物是设计这类材料的最有希望的候选者之一,因为它具有多种超分子结构,它们对温度^[6]、有机蒸气^[7]、离子^[8]和机械应力^[9-11]具有敏感性,可以产生发光强度或波长的响应。这些对外界刺激的反应是由物质结构的变化引起的,而产生这种变化主要与固相中的非共价相互作用有关,如亲金相互作用的形成/断裂,氢键^[12], π - π 堆积等^[13]。

亲金性因其产生的多种光物理效应^[14-15]引起了理论和实验上的广泛兴趣,Au(I)配合物具有强烈的发光性质,这类配合物的发射谱可能受到分子内或分子间自亲相互作用的深刻影响^[16]。自亲相互作用可描述为一个很强的范德华引力,因此对于给定的 d^{10} 金属配合物,通常将金属-金属间距离小于其范德华半径之和作为该材料中存在亲金属相互作用的特征标识^[17]。我们合成了 2 种基于柔性双咪唑配体的环状金配合物 $[\text{Au}_2(m\text{-bitmb})_2][\text{AuCl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**1**)和 $[\text{Au}_2(m\text{-bitmb})_2][\text{AuCl}_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**2**)($m\text{-bitmb} = 1,3\text{-bis(imidazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene}$),通过单晶衍射确定了其晶体结构,通过 XRD 对其纯度进行了表征,通过荧光光谱研究了配合物及配体的发光性能及其亲金性之间的关系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲醇、乙腈、乙醚等溶剂均直接从上海国药公司购买,未进一步纯化。所用柔性双咪唑配体 $m\text{-bitmb}$ 与 $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ 参照文献方法合成得到^[18-19]。元素分析采用美国 Perkin-Elmer 2400CHNS/O 元素分析仪,晶体结构通过 X 射线 Bruker Apex 2 CCD 衍射仪确定,粉末 X 射线衍射(PXRD)使用的是 Bruker D8 advance X 射线衍射仪,采用石墨单色化的 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 2\ \text{nm}$)在室温下进行数据扫描(工作电压 40 kV,工作电流 40 mA), 2θ 范围为 $5^\circ\sim 50^\circ$ 。

荧光图谱通过 PerkinElmer Ls-55 荧光光谱仪测定样品固体荧光。所有测试都是在相同实验条件下进行。

1.2 配合物的合成与结构

1.2.1 配合物 $[\text{Au}_2(m\text{-bitmb})_2][\text{AuCl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**1**)的合成

称取 0.25 mmol(0.070 g)的 $m\text{-bitmb}$ 溶解于 5 mL 的甲醇中,超声得到无色透明液体,称取 0.25 mmol(0.080 g)的 $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ 溶解于 20 mL 的甲醇中,超声得到白色浊液。将 $m\text{-bitmb}$ 的甲醇溶液加入 $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ 的甲醇浊液中温和搅拌 4 h,多层滤纸抽滤得到无色透明溶液。将溶液分装至 5 只试管中,使用保鲜膜封口扎孔后放置于装有乙醚的烧杯中,封闭体系,经过 1 周的扩散后得到无色棒状单晶。产率 46%(基于 Au),元素分析实测值(括号内为按 $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{Au}_3\text{Cl}_3\text{N}_8\text{O}_2$ 的计算值,%):C 32.68(32.71),H 3.61(3.66),N 8.61(8.48)。

1.2.2 配合物 $[\text{Au}_2(m\text{-bitmb})_2][\text{AuCl}_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**2**)的合成

除了将甲醇换为乙腈外,配合物 **2** 的合成与 **1** 相同。产率 45%(基于 Au),元素分析实测值(括号内为按 $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{Au}_4\text{Cl}_4\text{N}_{10}$ 的计算值,%):C 29.14(29.02),H 2.87(2.95),N 8.84(8.91)。

1.3 X-ray 晶体解析

晶体结构分析采用 Bruker Apex 2 CCD 型 X 射线衍射仪,采用石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)射线辐射光源。以 ω - 2θ 扫描方式收集衍射点。多重扫描技术进行吸收校正。所有配合物的晶体结构通过 SHELXS-97^[20]程序以直接法解出,并运用全矩阵最小二乘法用 SHELXL-97 晶体软件包进行精修^[21]。非氢原子按各向异性温度因子修正。所有氢原子坐标由理论计算确定并且进行各向同性精修^[21]。配合物 **1** 和 **2** 的晶体数据和部分键长和键角汇总在表 1 和表 2 中。

CCDC:1942464, **1**; 1942465, **2**。

2 结果与讨论

2.1 配合物 **1** 的晶体结构

单晶衍射表明配合物 **1** 属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。如图 1 所示,配合物 **1** 具有独立的 Au_2L_2 分子环结构,环内存在 1 个 $[\text{AuCl}_2]^-$ 阴离子,溶剂甲醇分子和 1 个氯离子存在于环外。配体 $m\text{-bitmb}$ 采用顺式构型参与配位,即 2 个咪唑环分别位于苯环的同

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据
Table 1 Crystallographic data of complexes 1 and 2

Complex	1	2
Chemical formula	C ₃₆ H ₃₈ Au ₃ Cl ₃ N ₈ O ₂	C ₃₈ H ₄₆ Au ₄ Cl ₄ N ₁₀
Formula weight	1 322.07	1 572.51
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P2₁/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / nm	0.895 6(9)	0.847 16(13)
<i>b</i> / nm	1.129 0(12)	1.168 82(17)
<i>c</i> / nm	2.166 3 (2)	1.183 72(17)
α / (°)		97.132 0(10)
β / (°)	95.011 0 (1)	96.872(2)
γ / (°)		95.391(2)
<i>V</i> / nm ³	2.182 1(4)	1.147 6(3)
<i>Z</i>	2	1
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	2.012	2.275
Absorption coefficient / cm ⁻¹	10.284	13.016
<i>F</i> (000)	1 248	728
θ range / (°)	1.80~25.02	1.749~24.999
Reflection collected	10 751	8 185
Independent reflection	3 816	3 983
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.065	1.038
Temperature / K	298	296(2)
<i>R_{int}</i>	0.140 7	0.032 5
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] ^a	0.073 7	0.038 1
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] ^b	0.150 9	0.087 8

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; ^b wR_2 = \{ \sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w(F_o)^2 \}^{1/2}$$

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长(nm) 和键角(°)
Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of complexes 1 and 2

1					
Au(1)-N(2)	0.199 4(15)	Au(2)-Cl(1)	0.225 5(6)	Au(1)-N(4) ⁱ	0.201 9(14)
N(2)-Au(1)-N(4) ⁱ	174.3(6)	Cl(1) ⁱ -Au(2)-Cl(1)	180.000(1)		
2					
Au(1)-Cl(1)	0.226 9(3)	Au(2)-N(2)	0.200 7(7)	Au(2)-N(4) ⁱ	0.200 8(7)
Au(3)-Cl(2) ⁱⁱ	0.223 7(4)				
Cl(1)-Au(1)-Cl(1) ⁱ	180.00(13)	N(2)-Au(2)-N(4) ⁱ	173.7(3)	Cl(2)-Au(3)-Cl(2) ⁱⁱ	180.0

Symmetry codes: ⁱ 1-x, 1+y, 1.5-z for 1; ⁱ -x, 2-y, -z; ⁱⁱ 1-x, 1-y, 1-z for 2.

侧,两者的平均二面角为 83.4°,环中 2 个配体苯环平面几乎平行,其中心间距离为 1.097 nm。Au1…Au2 间的距离为 0.329 nm,表明亲金作用的存在^[17],且与已报道过的三核金配合物相比,我们所合成的配合物结构具有更强的亲金相互作用^[22]。相邻 2 个 Au₂L₂ 分子环的苯环中心间的距离为 0.376 4 nm,表

明存在 π - π 相互作用,通过 π - π 相互作用,独立的分子环在空间上实现规则的排列,形成一维链状结构。

2.2 配合物 2 的晶体结构

单晶衍射表明配合物 2 属于三斜晶系,*P* $\bar{1}$ 空间群。分子结构如图 2 所示,配合物 2 具有独立的

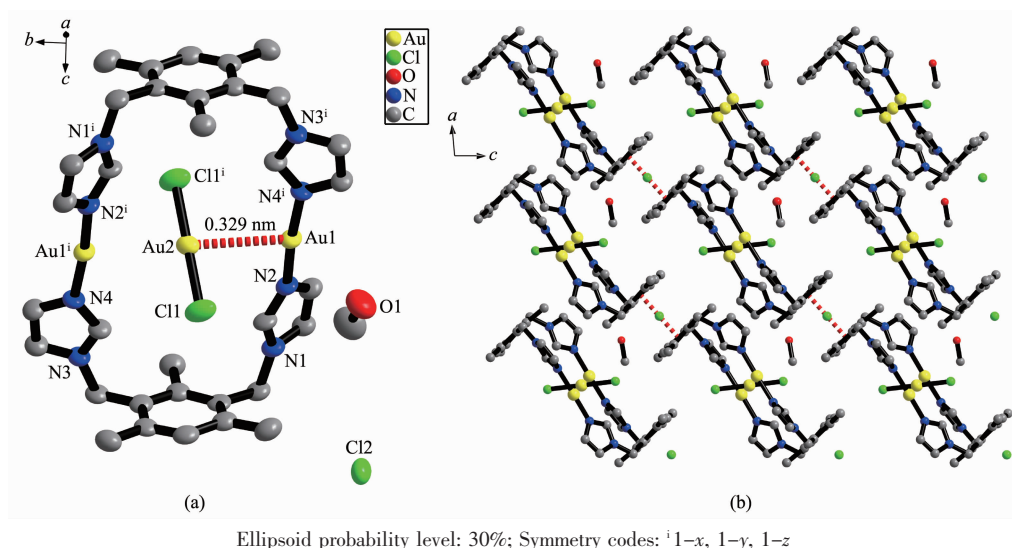


图 1 配合物 **1** 的晶体结构: (a) M_2L_2 -型环状分子结构; (b) **1** 中独立分子环间的 π - π 相互作用, 相邻苯环间的距离为 0.376 4 nm

Fig.1 Crystal structure of complex **1**: (a) M_2L_2 -type cyclic molecular structure; (b) π - π interaction between independent molecular rings in **1** with the distance between adjacent benzene rings being 0.376 4 nm

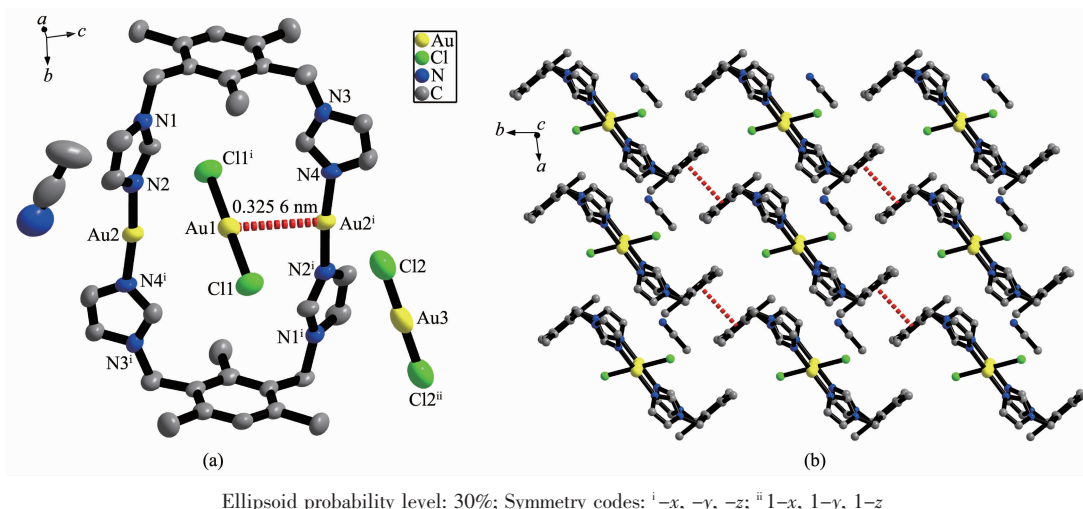


图 2 配合物 **2** 的晶体结构: (a) M_2L_2 -型环状分子结构; (b) **2** 中独立分子环间的 π - π 相互作用, 相邻苯环间的距离为 0.388 2 nm

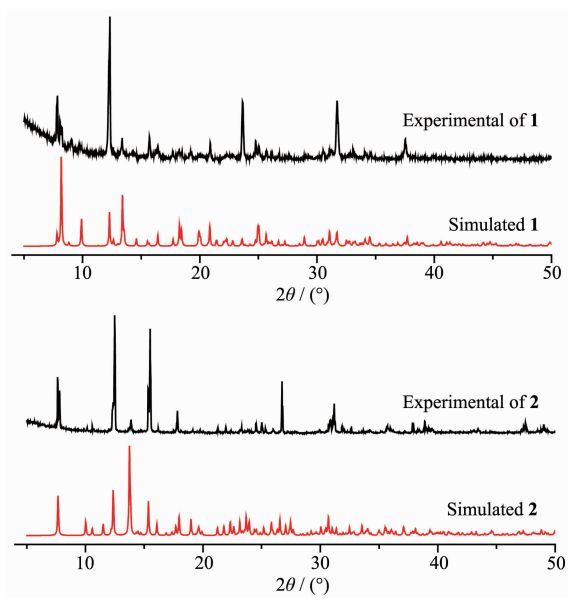
Fig.2 Crystal structure of complex **2**: (a) M_2L_2 -type cyclic molecular structure; (b) π - π interaction between independent molecular rings in **2** with the distance between adjacent benzene rings being 0.388 2 nm

Au_2L_2 分子环结构, 环内和环外分别存在有 1 个 $[AuCl_2]^-$ 阴离子, 客体乙腈分子存在于环外并与环外的 $[AuCl_2]^-$ 阴离子分处于环的两侧。配体 *m*-bitmb 采用顺式构型参与配位, 2 个咪唑环分别位于苯环的同侧, 两者的平均二面角为 86.45° 。环中 2 个配体苯环平面几乎平行, 其中心间的距离为 1.061 nm。 $Au1 \cdots Au2$ 间的距离为 0.325 nm, 表明有亲金相互作用的存在, 且与 **1** 中的 0.329 nm 相比稍小些, 其亲金相互作用更强。相邻 2 个 Au_2L_2 分子环的苯环

中心间的距离为 0.388 nm, 表明存在 π - π 相互作用, 通过 π - π 相互作用, 独立的分子环在空间上实现规则的排列, 形成一维链状结构, 与 **1** 中的 0.376 nm 相比, **2** 中的 π - π 相互作用较弱。

2.3 配合物 **1** 和 **2** 的粉末 X 射线衍射

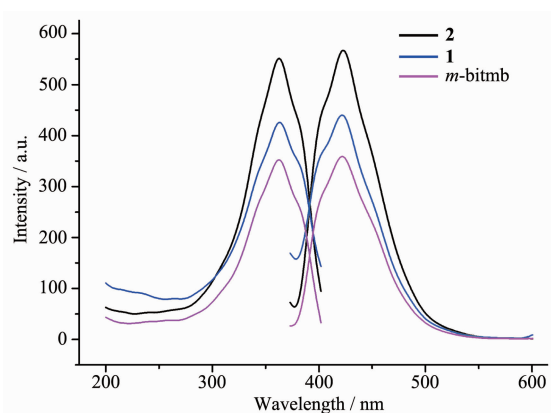
为了验证配合物 **1** 和 **2** 样品的纯度, 对样品进行了 X 射线粉末衍射测试(图 3)。PXRD 图表明, 实测曲线和晶体结构模拟曲线能很好的吻合, 表明使用晶体合成的方法可以获得大量结构同单晶衍射

图 3 配合物 **1** 和 **2** 的粉末衍射图Fig.3 Powder diffraction patterns of complexes **1** and **2**

一致的配合物 **1** 和 **2** 样品。

2.4 配合物 **1** 和 **2** 的荧光性质

亲金作用的存在对配合物的荧光性质的影响具有不同的表现方式,如荧光的产生或猝灭^[23],最大吸收发射的红移或蓝移^[24],荧光强度的增强、减弱等^[25]。图 4 分别为配体和 2 个配合物在二氯甲烷中的荧光光谱图(激发波长为 363 nm,发射波长为 422 nm)。如图所示,配合物与配体最大吸收发射峰并未发生红移或蓝移现象,但配合物相较于配体其荧光强度有明显的增强,且相较于配合物 **1** 来说,亲金相互作用更强的配合物 **2** 的荧光更强,说明所得到的结构中存在的亲金相互作用可以增强配合物的

图 4 配体 *m*-bitmb 及配合物 **1**、**2** 在二氯甲烷中的激发与发射光谱Fig.4 Excitation and emission spectroscopy of *m*-bitmb ligand and complexes **1**, **2** in CH₂Cl₂

荧光强度,且亲金作用越强荧光强度提升越大。

3 结 论

与已报道的大多是刚性配体合成的多核金配合物相比,我们采用乙醚扩散法合成了 2 种基于柔性咪唑基配体 *m*-bitmb 的 M₂L₂-型环状金配合物 **1** 和 **2**。配合物中存在的亲金相互作用,属于环内相互作用,而在空间上通过 π - π 相互作用,独立的分子环在空间上实现规则的排列,形成一维链状结构。荧光光谱测试表明配合物中的亲金作用引起了荧光强度的增强而不改变发射峰的位置。

参考文献:

- [1] Lim S H, Olmstead M M, Balch A L. *Chem. Sci.*, **2013**,**4**(1): 311-318
- [2] Cui P P, Wang P, Sun W Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2019**, **19**(2):1454-1470
- [3] Lasanta T, Lopez-de-Luzuriaga J M, Monge M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2013**,**19**(15):4754-4766
- [4] Koshevoy I O, Chang Y C, Karttunen A J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**(15):6564-6567
- [5] Shakirova J R, Grachova E V, Melnikov A S, et al. *Organometallics.*, **2013**,**32**(15):4061-4069
- [6] Coreo J, Crespo O, Serrano J L, et al. *Inorg. Chem.*, **2018**,**57** (20):12632-12640
- [7] Jobbágy C, Tunyogi T, Pálkás G, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**, **50**(15):7301-7308
- [8] Zhou Y P, Liu E B, Wang J, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**,**52** (15):8629-8637
- [9] Penney A A, Sizov V V, Grachova E V, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**,**55**(10):4720-4732
- [10] Kawaguchi K, Seki T, Karatsu T, et al. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**(97):11391-11393
- [11] Seki T, Sakurada K, Muromoto M, et al. *Chem. Sci.*, **2015**,**6** (2):1491-1497
- [12] Nasser N, Puddephatt R J. *Inorg. Chim. Acta*, **2014**,**409**:238-243
- [13] ZHAN Pei-Ying(战佩英), JI Jian-Ye(纪建业), NIU Yan-Ling(牛艳玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(2):424-428
- [14] Koshevoy I O, Ostrova P V, Karttunen A J, et al. *Dalton Trans.*, **2010**,**39**(38):9022-9031
- [15] Cheng E C, Lo W Y, Lee T K, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**,**53** (7):3854-3863
- [16] Liang J h, Chen Z X, Liang J, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2014**,**2**(12):2243-2250

- [17] MA Ai-Qing(马爱青), ZHU Long-Guan(朱龙观). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(8):1651-1660
- [18] Nikolayenko V I, Heyns A, Barbour L J. *Chem. Commun.*, **2017**,**53**(82):11306-11309
- [19] Ramsay W J, Bell N A W, Qing Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**,**140**(50):17538-17546
- [20] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [21] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [22] Elbjeirami O, Rashdan M D, Nesterov V, et al. *Dalton Trans.*, **2010**,**39**(40):9465-9468
- [23] Chi Y, Marc M, Philip C, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**(17): 6592-6594
- [24] Schraff S, Sun Y, Orthaber A, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**,**2019**(1):42-50
- [25] Liang J, Chen Z, Yin J, et al. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**(34): 3567-3569