

Synthesis and Fluorescence Properties of Two 2-D Coordination Polymer Complexes with Grid Structure: $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ and $\text{Co}_2(\text{bim})_4$

Zhong-qiang Zhang¹, Zhan-rong Liu², Shu-qiong Wang¹, Shu-ping Zhang³

¹College of Chemical Engineering, HengShui University, HeBei Province, HengShui City, 053000, P.R. China

²College of Chemical Engineering, ShiJiaZhuang University, HeBei Province, ShiJiaZhuang City, 050035, P.R. China

³HengShui Vocational Technology College, HeBei Province, HengShui City, 053000, P.R. China

Email: zhangzhongqiang@126.com

Abstract: $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ and $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ (bim=benzimidazole ion) were prepared by the solvothermal method. They are all 2D structures. $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ is connected to 2D structure by the unit $\text{Zn}(\text{bim})_4$. $\text{Zn}(\text{II})$ is connected by four bims (bim= benzimidazole ion). $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ is gridding structure. The molecular formula is $\text{C}_{28}\text{N}_8\text{Zn}_2\text{H}_{20}$. The crystal system of $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ is: The space group of $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ is $C2/c$, $a = 16.1013(4) \text{ \AA}$, $b = 16.0993(4) \text{ \AA}$, $c = 19.7514(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 96.257(2)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 5089.5(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$. $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ and $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ were the same structures that were proved by XRPD, IR, ICP, element analyse and TGA. The Fluorescence properties of $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ and $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ were investigated.

Keywords: function material; complex; fluorescence property; benzimidazole

二维配聚物苯并咪唑锌/钴的合成及其荧光性能

张中强¹, 刘占荣², 王淑琼¹, 张书萍³

¹衡水学院化工学院, 河北衡水市, 中国, 053000;

²石家庄学院化工学院, 河北石家庄市, 中国, 050035;

³衡水职业技术学院, 河北衡水市, 中国, 053000

Email: zhangzhongqiang@126.com

摘 要: 通过溶剂热法合成了具有二维网格结构的配位聚合物苯并咪唑锌和苯并咪唑钴 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 和 $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ (bim=脱氢苯并咪唑), X射线单晶结构分析表明, 配合物 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 以四连接、四面体型的 $\text{Zn}(\text{bim})_4$ 为单元构成二维网格结构, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{N}_8\text{Zn}_2\text{H}_{20}$, 属于单斜晶系, 空间群为 $C2/c$, $a = 16.1013(4) \text{ \AA}$, $b = 16.0993(4) \text{ \AA}$, $c = 19.7514(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 96.257(2)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 5089.5(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$; 而 XRPD、IR、ICP、元素分析、热重分析等表明 $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ 与 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 为相同结构, 并对 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 及 $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ 的荧光性质进行了研究。

关键词: 功能材料; 配合物; 荧光性质; 苯并咪唑

1 引 言

由于具有有趣的生物活性和催化性能, 咪唑 (简称 Him), 其阴离子 (im) 及其衍生物的金属配合物已被广泛研究^[1, 4], 其衍生物苯并咪唑为配体的化合物也已有一些报道^[5-8], 但对苯并咪唑为配体的配合物荧光性质方面的研究还少见报道^[5, 9], 本文通过采用二价锌盐和钴盐与二水合-[N, N'-双(2-苯胺基)乙二

酰胺]^[10], 在溶剂热条件下合成了两种配位聚合物苯并咪唑锌 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ (bim=脱氢苯并咪唑) 和 $\text{Co}_2(\text{bim})_4$, 并对二者的荧光性质进行了比较。

2 实 验

2.1 实验原料及仪器

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为进口试剂, 其余试剂均为国产分析纯, 使用前均未经进一步纯化, 红外光谱仪为

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No.20771013/B0101), 河北省教育厅自然科学研究指导计划项目(No.Z2009132)

FT-IR-670 (美国 Thermo Nicolet 公司), C、H、N 元素分析在意大利 Fisons 公司 EA1108 型元素分析仪上测定, 荧光性质在日本岛津 PF-6301PC 荧光测定仪测定, XRPD 数据在日本岛津 XRD-6000 收集, TGA 分析是用 Dupont 1090B 型热分析仪来完成的, 测试范围为 25°C 至 800°C, 采用 N_2 气氛, X 单晶衍射在 X 射线 CCD 面探衍射仪 Bruker SMART APEX-CCD 上测定。

2.2 原料的合成

原料二水合-[N, N'-双(2-苯胺基)乙二酰胺] ($H_2L \cdot 2H_2O$) 的合成与表征, 详见文献^[10], 合成的原料 $H_2L \cdot 2H_2O$ 的红外谱图与文献一致。

2.3 $Zn_2(bim)_4$ 的合成

原料 $H_2L \cdot 2H_2O$ 0.0765g(0.25mmol)和 $Zn(NO_3)_2 \cdot$

$4H_2O$ 0.0653g (0.25 mmol)一次加入到23mL的内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 再加入5mL DEF和5mL丁醇, 三乙胺3滴, 将反应釜放入烘箱, 程序升温到 160 °C, 保温 3 天, 程序降温至室温, 取出后, 用水洗涤, 得到黄色透明块状晶体, 产率83%(以元素 Zn计)。此化合物在空气中能稳定存在, 且不溶于水, 元素分析结果(括号内为理论值)如下: C%:56.12(56.07), N%:18.72 (18.69), H%:3.37 (3.34)。ICP 分析结果(理论值%): Zn:21.76 (21.82)。

$Zn_2(bim)_4$ 的 FT-IR 谱(图1)在 480-4000 cm^{-1} 区域测定(KBr压片法): 427 (m), 460 (w), 477(w), 553(w), 652 (s), 751(s), 756 (s), 784(s), 915 (s), 1008 (m), 1112 (m), 1156 (w), 1189(s), 1205(m), 1249 (s), 1282 (s), 1304 (s), 1310(s), 1353 (m), 1463(s), 1469(s), 1479 (s), 1485 (s), 1490 (s), 1605(m), 1786 (m), 3030 (w), 3079 (w), 3381(m)。

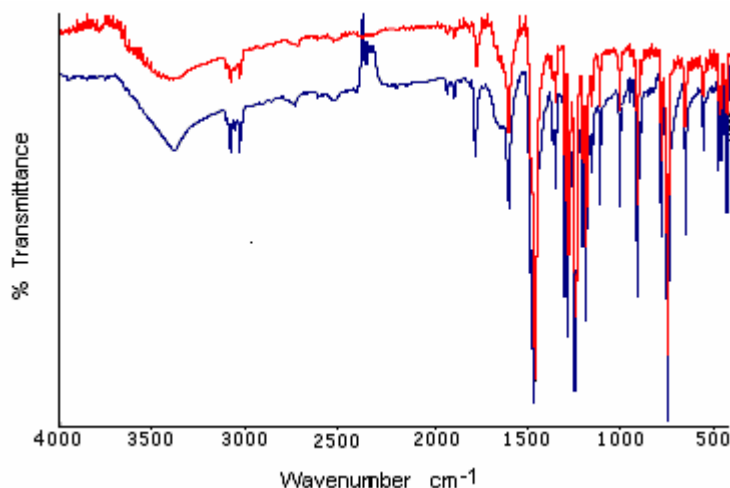


Figure 1 IR spectrum for $Zn(bim)_4$ (blue line) and $Co_2(bim)_4$ (red line)

图1 $Zn(bim)_4$ (蓝线) 和 $Co_2(bim)_4$ (红线) 红外光谱图

2.4 $Co_2(bim)_4$ 的合成

原料 $H_2L \cdot 2H_2O$ 0.0765g(0.25mmol)和 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.0727g (0.25 mmol)一次加入到23mL的内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 再加入5mL DEF和5mL丁醇, 三乙胺3滴, 将反应釜放入烘箱, 程序升温到 160 °C, 保温 3 天, 程序降温至室温, 取出后, 用水洗涤, 得到深蓝色半透明块状晶体, 产率81%(以元素 Co计)。此化合物在空气中能稳定存在, 且不溶

于水, 元素分析结果(括号内为理论值)如下: C%:57.46(57.30), N%: 19.63(19.10), H%:3.59(3.41)。ICP 分析结果(理论值%): Co: 20.18 (20.10)。

$Co_2(bim)_4$ 的 FT-IR 谱(图1)在 480-4000 cm^{-1} 区域测定(KBr压片法): 467 (w), 556(w), 649(m), 751(s), 778(s), 798(s), 907(s), 1008(m), 1112(m), 1152(m), 1183(s), 1205(s), 1245(s), 1303(s), 1347(w), 1463(s), 1602(m), 1784(m), 3026 (w), 3379(m)。与 $Zn_2(bim)_4$ 几乎完全一致。

3079 cm^{-1} , 3081 cm^{-1} , 3026 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 为芳环上 C—H 伸缩振动峰; 1602 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} , 1479 cm^{-1} , 1469 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} 为芳环骨架振动峰; 1353 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1303 cm^{-1} 为 C—N 键伸

缩振动峰; 1282 cm^{-1} , 1249 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} , 1205 cm^{-1} , 1183 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} , 1112 cm^{-1} , 1008 cm^{-1} 是苯并咪唑分子的特征峰; 798 cm^{-1} , 784 cm^{-1} , 778 cm^{-1} , 756 cm^{-1} 和 751 cm^{-1} 为芳环上 C—H 面外弯曲振动峰。

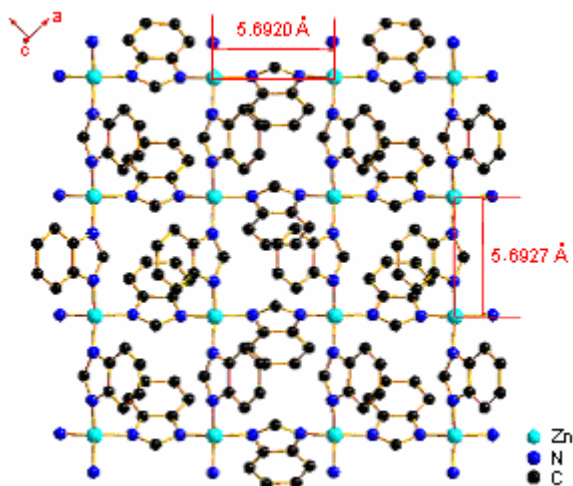


Figure 2 The structure of $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ (light blue ball: Zn^{2+} , black ball: C, blue ball: N, H atoms omitted)

图 2 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 结构中的原子连接方式 (浅蓝: Zn^{2+} , 黑: C, 蓝: N, H 原子省略)

3 结果与讨论

3.1 配合物的结构

由于反应物中没有苯并咪唑, 在反应过程中, 原料 $\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 转化为苯并咪唑, 从而生成了配合物 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$, 配合物 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 属单斜晶系, 空间群为 $C2/c$, 配合物的二维骨架由四连接的 $\text{Zn}(\text{bim})_4$ 为单元构成 (图 2), $\text{Zn}(\text{II})$ 离子采取四配位方式和 4 个脱氢苯并咪唑基团连接构成 ZnN_4 四面体, 每个 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子和每个脱氢苯并咪唑中的一个 N 配位, $\text{Zn}(\text{II})$ 与四个脱氢苯并咪唑 N 的距离分别为 2.001 Å, 2.000 Å, 2.005 Å, 2.000 Å, N—Zn—N 键角分别为 104.43°, 104.73°, 118.88°, 105.21°, 119.34°, 106.23°, 即 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子处于轻微变形的四面体配位环境中; 每个脱氢苯并咪唑分别以 2 个 N 与 2 个 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子配位, 而两个被桥连的 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子距离为 5.6927 Å 和 5.6920 Å。 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子以四连接、四面体型的 $\text{Zn}(\text{bim})_4$ 作为次级单元构成二维结构, 并以 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子为节点构成网络结构 (图 2), 相邻的两个脱氢苯并咪唑中苯环相互平行, 距离为 5.6943 Å, 故不存在着 π - π 堆积。

TGA 分析 (图 3) 表明, $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 在小于 264 °C

时, 可稳定存在, 当温度在 264-613 °C 时, $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 结构缓慢分解, 当温度大于 613 °C 时, 骨架迅速坍塌, 配合物完全分解。

对 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 进行了粉末 X 射线衍射分析 (Cu $K\alpha$ 辐射, $\lambda = 1.5406$ Å), 并根据单晶 X 射线衍射所得数据, 利用 Powercell For Windows v2.4 (简称 PCW) 软件模拟了该化合物的粉末 X 射线衍射图。实验所得谱图中的衍射峰与模拟谱图中的衍射峰的位置基本吻合, 表明 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 是纯相。

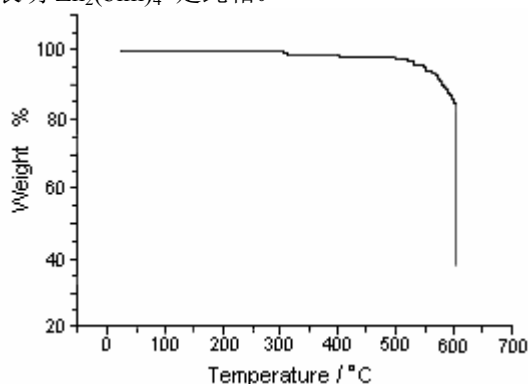
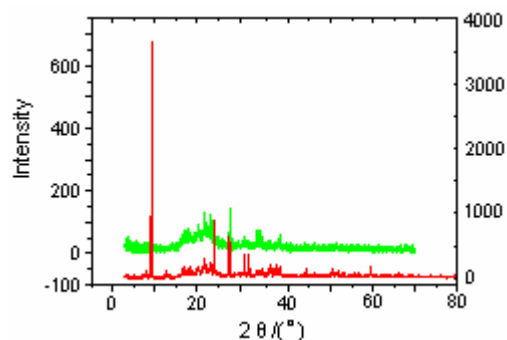
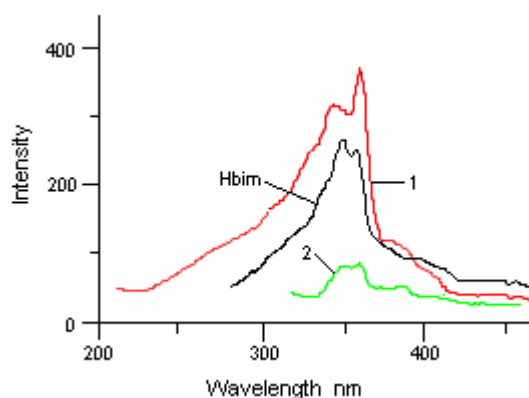


Figure 3 TGA profile for $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ in the 25-800 °C temperature range

图 3 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 的热重图

Figure 4 The XRPD patterns for complex $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ (bottom) and $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ (top)图4 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ (下) 和 $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ (上) 的 XRPD 图Figure 5 Emission spectra for $\text{Zn}(\text{bim})_4$ (1), $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ (2) and Hbim in the solid state at room temperature图5 $\text{Zn}(\text{bim})_4$ (1)、 $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ (2) 和 苯并咪唑(Hbim)的荧光光谱图Table 1 Crystal Data and Structure Refinements for Compound $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 表1 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 的晶体学数据、数据收集及精修参数

Formula	$\text{C}_{28}\text{N}_8\text{Zn}_2\text{H}_{20}$	$F(000)$	2432
Formula weight	599.26	θ range for data collection/ (°)	1.79-28.29
Crystal system	monoclinic	Limiting indices	$-16 \leq h \leq 21, -16 \leq k \leq 21, -25 \leq l \leq 26$
Space group	$C2/c$	Reflections collected / Independent reflections	24330 / 6302
a / nm	1.61013(4)	Rint	0.0550
b / nm	1.60993(4)	Completeness to $\theta=28.29^\circ$	99.7%
c / nm	1.97514(5)	Data/restraints/parameters	6302 / 0 / 344
V / nm ³	5.0895(2)	GOF on F^2	1.001
Z	8	Final R indices R_1, wR_2	0.0414, 0.0947
D_c / g cm^{-3}	1.564	R indices (all data)	0.01764, 0.1308
μ (Mo $K\alpha$) / mm^{-1}	0.71073	Largest diff. Peak and hole / (e^-nm^{-3})	0.350 and -0.477

由红外图 1 可以看出, $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 和 $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ 几乎完全相同, 只是后者少了 1469 cm^{-1} 和 1282 cm^{-1} 两个峰, 可以推测: $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 和 $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ 结构相似; XRPD(图 4) 也证实了这一点, 只是在 24° 处 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$

有一个大峰, 而 $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ 相应的峰较小, 再结合 ICP、元素分析, 笔者认为: $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 和 $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ 结构相同, 只是在相应的空间位置上, Co^{2+} 取代了 Zn^{2+} , 红外和 XRPD 图谱上的少许不同可以归结为配位金属离

子的不同所造成的。

3.2 荧光性质

使用日本岛津 PF-6301PC 荧光测定仪, 室温条件下测量了固态 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 和 $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ 的荧光性质, 狭缝为 3nm, 灵敏度挡为 High。

$\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 激发波长为 359nm 时, 相对强度为 371.7, 发射波长为 379nm 时, 相对强度为 390.5 (图5)。 $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ 激发波长为 359nm 时, 相对强度为 32.6, 发射波长为 389nm 时, 相对强度为 87.9 (图5)。自由配体苯并咪唑激发波长为 298nm 时, 相对强度为 338.5, 发射波长为 389nm 时, 相对强度为 266.3 (图5)。与苯并咪唑相比, $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 的发射波长为 379nm, 蓝移了 10 nm, $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ 的发射波长与苯并咪唑相同; $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 和 $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ 的激发波长相同, 均为 359nm, 其激发波长均比苯并咪唑红移了 61nm, 笔者推测这是由于金属离子和苯并咪唑配位后, 电子发生跃迁的电子能级变小, 使电子跃迁较苯并咪唑中较为容易; 但配位物 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 和 $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ 的荧光强度与苯并咪唑有了很大变化, $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 的发射光谱强度为 390.5, $\text{Co}_2(\text{bim})_4$ 仅为 87.9, 二者相差 4.4 倍, 而苯并咪唑为 266.3, 即 $\text{Zn}(\text{II})$ 与苯并咪唑配位后, 荧光性质有了改善, 荧光强度有明显地提高。而 $\text{Co}(\text{II})$ 表现出对配体苯并咪唑的荧光猝灭作用, 可以推测这是由于 $\text{Zn}(\text{II})$ 与 $\text{Co}(\text{II})$ 的内部电子排布不同所造成的。

4 结 论

笔者在溶剂热条件下, 合成了两个配位聚合物 $\text{Zn}_2(\text{bim})_4$ 和 $\text{Co}_2(\text{bim})_4$, 通过 XRPD、IR、ICP、元素分析等一系列表征手段证明, 二者结构相同。并对其荧光性能进行了研究, 发现金属离子和苯并咪唑配位后, 与自由配体苯并咪唑相比, 配合物的激发波长有明显变化, 红移达 61nm。此外, $\text{Zn}(\text{II})$ 与苯并咪唑配位后, 荧光性质有明显地改善, 而 $\text{Co}(\text{II})$ 与苯并咪唑配位后, 表现出对配体苯并咪唑的荧光猝灭作用。

5 致 谢

感谢国家自然科学基金资助项目 (No.20771013/B0101) 以及河北省教育厅自然科学研

究指导计划项目 (No.Z2009132) 对本研究工作的支持。

References (参考文献)

- [1] Arif M., Nazir S., Iqbal M.S., Synthesis and characterization of transition metal fluoride complexes with imidazole: X-ray crystal structure reveals short hydrogen bonds between lattice water and lattice fluoride [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2009, 362(5): 1624-1628
- [2] Raymond R., Theresa T., Anita M. S., *et al.* "Silver bullets" in antimicrobial chemotherapy: Synthesis, characterisation and biological screening of some new Ag(I)-containing imidazole complexes [J]. *Polyhedron*, 2006, 25(6):1771-1778
- [3] Yanli Wang, Liuqing Chen, Xuguang Liu, *et al.* Synthesis and photoluminescent properties of bis-2-(2-hydroxyphenyl) benzimidazole zinc[J]. *Journal of Functional Materials*, 2008, 39 (6):971-974
王艳丽, 陈柳青, 刘旭光等. 2-(2-羟基苯基) 苯并咪唑锌的合成及其光谱性能研究[J]. *功能材料*, 2008, 39 (6):971-974
- [4] Qi Qiu, Xushan Huang, Weizhong. Lü, *et al.* Synthesis and Characterization of 2-Substituted-benzimidazole Copper (II) Complexes under Microwave Irradiation [J]. *Fine Chemicals*, 2010, 27(6):521-536
邱 琦, 黄旭珊, 吕维忠等. 2-取代苯并咪唑铜 (II) 配合物的微波合成与表征[J]. *精细化工*, 2010, 27 (6):521-536
- [5] Xianyin Wei, Rudan Huang, Liqiong Yu, *et al.* Design and self-assembly of a novel tetranuclear zinc (II) complex via reaction of 1,3-thiazolidine- 2- thione(tzdtH) with $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2006, 22(5): 665-668
- [6] Kyo S. P., Heng N., Adrien P. C., *et al.* Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(27):10186-10191
- [7] Xiaochun Huang, Jiepeng Zhang, Xiaoming Chen, $\text{Zn}(\text{bim})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.67}$: the topological structure for metal-organic open framework as Sodalite [J], *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(14):1491-1494
黄晓春, 张杰鹏, 陈小明. $\text{Zn}(\text{bim})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.67}$: 具有方钠石拓扑结构的金属-有机敞开骨架[J]. *科学通报*, 2003, 48 (14):1491-1494
- [8] Li Zhu, Zhanru Liao, Yufei Long, *et al.* Synthesis and crystal structures of Zinc (II) complex containing benzimidazolyl[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, 20(4):399-402
朱莉, 廖展如, 龙云飞等. 含苯并咪唑锌配合物的合成、表征及晶体结构[J]. *无机化学学报*, 2004, 20(4), 399-402
- [9] Malecki J.G., Synthesis, crystal, molecular and electronic structures of thiocyanate ruthenium (II) complexes with pyrazole, benzimidazole and triazole ligands [J]. *Polyhedron*, 2010, 29(4):1237-1242
- [10] Xusheng Ge. The synthesis and study of the property of new type function ligand [D]. Master Dissertation, HeBei Normal University, 2004.
葛旭生. 新型二氧多胺功能配体的合成及其配合物的性质研究 [D]. 硕士学位论文, 河北师范大学, 2004.