

配合物 $[M(\text{AAABA})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $M=\text{Zn}, \text{Mn}$ 的合成、 晶体结构、荧光性质和理论研究

胡宗球^{*1} 叶效昭¹ 施少敏² 毛稳玲¹ 孟祥高¹

(¹ 华中师范大学化学学院, 武汉 430079)

(² 生化分析技术湖北省重点实验室, 湖北师范学院, 黄石 435002)

摘要: 合成了乙酰丙酮缩邻氨基苯甲酸 Schiff 碱(HAAABA)(HAAABA=acetylacetone-*o*-aminobenzoic acid), 获得了其锌和锰的配合物单晶 $[M(\text{AAABA})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $M=\text{Zn}, \mathbf{1}; \text{Mn}, \mathbf{2}$ 。产物经 IR、核磁共振谱、元素分析、X-射线单晶结构分析等表征。两晶体均属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$ 。用 Gaussian 03W 程序, 在 B3LYP/6-31G 等水平上对标题化合物进行了几何全优化, 并对其成键情况、自然键轨道(NBO)及键能进行了分析。在 DMF 中测定了 Schiff 碱配体及其锌配合物的荧光性质。

关键词: 乙酰丙酮缩邻氨基苯甲酸; 晶体结构; 荧光性质; 理论研究

中图分类号: O614.24^{†1}; O614.7^{†11}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)08-1389-07

Syntheses, Crystal Structures, Luminescent Property and Theoretical Study of the Complexes $[M(\text{AAABA})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $M=\text{Zn}, \text{Mn}$

HU Zong-Qiu^{*1} YE Xiao-Zhao¹ SHI Shao-Min² MAO Wen-Ling¹ MENG Xiang-Gao¹

(¹ College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079)

(² Hubei Key Laboratory of Bioanalytical Technique, Hubei Normal University, Huangshi, Hubei 435002)

Abstract: Acetylacetone-*o*-aminobenzoic acid (HAAABA) and its complexes $[M(\text{AAABA})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $M=\text{Zn}, \mathbf{1}; \text{Mn}, \mathbf{2}$ were synthesized and characterized by IR, ¹H NMR, element analysis and X-ray single crystal structure analysis. The crystal structure analysis indicates that two complexes crystallize in monoclinic system, space group of $P2_1/n$. Crystallographic data for complex **1** are $a=0.986\ 44(6)$ nm, $b=1.4488\ 1(8)$ nm, $c=1.246\ 95(7)$ nm, $\beta=109.643\ 0(1)^\circ$, $Z=2$, $V=1.678\ 39(17)$ nm³, $M_r=696.05$, $D_c=1.377\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=0.788\ \text{mm}^{-1}$, $F(000)=728$, $R=0.040\ 8$ and $wR=0.122\ 2$. Crystallographic data for complex **2** are $a=0.996\ 11(12)$ nm, $b=1.453\ 46(17)$ nm, $c=1.253\ 21(15)$ nm, $\beta=110.109(2)^\circ$, $Z=2$, $V=1.703\ 8(4)$ nm³, $M_r=685.62$, $D_c=1.336\ 4(3)\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=1.324\ \text{mm}^{-1}$, $F(000)=718$, $R=0.041\ 6$ and $wR=0.088\ 8$. The theoretical studies of title complexes as a structure unit were carried out at MPW1PW91/6-31G, B3LYP/6-31G and HF/6-31G levels with Gaussian 03W program, and the atomic charges, natural bond orbital analysis and bond energies were also discussed. The luminescent property in DMF of the complex **1** and Schiff base ligand were studied. CCDC: 724591, **1**; 608876, **2**.

Key words: acetylacetone-*o*-aminobenzoic acid; crystal structure; luminescent property; theoretical study

收稿日期: 2009-03-30。收修改稿日期: 2009-06-16。

国家自然科学基金资助项目(No.20772042)。

^{*}通讯联系人。E-mail: zqhu@mail.ccnu.edu.cn

第一作者: 胡宗球, 男, 54 岁, 教授; 研究方向: 配位化学、量子化学。

氨基酸型 Schiff 碱配体具有氮和氧等多个配位原子,与生物环境较接近,是一类很有意义的生物配体,其配合物有着广泛的生物和药物活性,近年来已得到了人们的普遍重视^[1-5]。人体必需的微量元素(如 Cu, Zn, Mn 等)与氨基酸形成的配合物广泛存在于生命体系中,对生命体系有着特殊的生物活性和催化作用,而且具有丰富多彩的配位立体结构^[6], Schiff 碱及其金属配合物还具有很好的荧光活性^[7,8]。因此,模拟合成生命体系中 Zn(II)、Mn(II)与氨基酸型 Schiff 碱配体形成的配合物并对其结构和性能进行研究,对揭示金属酶的结构和认识生命现象具有重要的意义^[9]。有关 Zn(II)、Mn(II)与 α -和 β -氨基酸型 Schiff 碱配体形成的配合物已有许多报道^[3,10-12]。最近我们相继报道了在 Schiff 碱配合物方面的一些研究工作^[13-15],本文报道了乙酰丙酮缩邻氨基苯甲酸 Schiff 碱配体(HAAABA)与 Zn(II)、Mn(II)形成的单核配合物 **1** 和 **2** 的合成、结构表征、荧光性质及理论研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

乙酰丙酮、邻氨基苯甲酸、醋酸盐和其他试剂均为分析纯,直接使用。

Bruker SMART APEX CCD X 射线单晶衍射仪;Perkin-Elmer 2400 元素分析仪;Trace DSQ 质谱仪;Mercury Plus-400 核磁共振波谱仪。

1.2 标题化合物的合成及单晶的制备

1.2.1 配体 HAAABA 的合成

将 13.7 g (0.1 mol) 邻氨基苯甲酸溶于 20 mL 无水乙醇中,在不断搅拌下慢慢滴加 20 mL 含有 10 g (0.1 mol) 乙酰丙酮的无水乙醇溶液,回流反应 3 h 后,冷却有白色沉淀析出。蒸去乙醇,将沉淀过滤。先后用乙醚,乙醇,水洗涤,再用乙醇重结晶。干燥,得 16.3 g HAAABA。产率 74.4%;IR (KBr) ν : 3 429, 1 699, 1 610, 748 cm^{-1} ;MS m/z (%): 218.3(M^+ , 49.46),

base 75.4(100); Anal. calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (%): C 65.74, H 5.98, N 6.39; Found(%): C 65.79, H 6.01, N 6.30。

1.2.2 配合物的合成及晶体培养

分别取 0.13 g (0.6 mmol) HAAABA,溶于 10 mL N,N' -二甲基甲酰胺(DMF)中,分别慢慢滴加到溶有 0.3 mmol 醋酸锌(或锰)的 95%乙醇溶液中。60 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应 3 h 后,滴加几滴吡啶,再搅拌 2 h,静置过夜。过滤,将滤液室温分别静置 3 d 和 1 周后,便得到可供测试用的无色单晶 **1** 和 **2**。配合物 **1** 的 ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 1.81(s, 6H), 1.96(s, 6H), 4.35(s, 2H), 5.23(s, 2H), 7.04~7.40(m, 8H), 7.51~7.91(m, 10H), 与晶体测试结果相符。

1.3 晶体结构测定

分别选取 0.56 mm $\times$ 0.43 mm $\times$ 0.20 mm 大小的配合物单晶 **1** 和 0.24 mm $\times$ 0.13 mm $\times$ 0.10 mm 大小的配合物单晶 **2**,用单晶衍射仪,在 292(2) K 下采用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),以 φ - ω 方式在 $2.23^{\circ}\leq\theta\leq 27.37^{\circ}$ (**1**)及 $2.23^{\circ}\leq\theta\leq 27.50^{\circ}$ (**2**) 范围内,共收集 10 129 (**1**)和 10 543 (**2**)个衍射点,其中独立衍射点 3 817($R_{\text{int}}=0.051\ 9$) (**1**)和 3 871($R_{\text{int}}=0.051\ 9$) (**2**)个, $I>2\sigma(I)$ 的可观测点 3 105 (**1**)和 2 776 (**2**)个。非氢原子坐标由直接法解出,碳上的氢原子坐标由理论计算得到其理想的位置,氧和氮上的氢原子坐标由差值 Fourier 电子密度中找到,并限制 O-H 距离为 0.082(1) nm, N-H 距离为 0.086(1) nm。对非氢原子坐标及其各向异性温度因子使用全矩阵最小二乘法进行修正。单晶 **1** 的最终偏差因子: $R=0.040\ 8$, $wR=0.122\ 2$, 其中 $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.089\ 9P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.004$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.000$, $(\Delta\rho)_{\text{max}}=497\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-288\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$; 单晶 **2** 的最终偏差因子: $R=0.041\ 6$, $wR=0.088\ 8$, 其中 $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.047\ 5P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=0.949$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.000$, $(\Delta\rho)_{\text{max}}=220\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-189\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。结构用 SHELXTL 程序解析。配合物 **1** 和 **2** 的晶体学参数见表 1。

CCDC: 724591, **1**; 608876, **2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学参数

Table 1 Crystallographic data for complexes **1** and **2**

Complex	1	2
Formula	$\text{ZnC}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_8$	$\text{MnC}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_8$
Formula weight	696.05	685.62
Temperature / K	292(2)	292(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$	$P2_1/n$

续表 1

<i>a</i> / nm	0.986 44(6)	0.996 11(12)
<i>b</i> / nm	1.448 81(8)	1.453 46(17)
<i>c</i> / nm	1.246 95(7)	1.253 21(15)
β / (°)	109.643 0(1)	110.109(2)
<i>V</i> / nm ³	1.678 39(17)	1.703 8(4)
<i>Z</i>	2	2
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.377	1.336
<i>F</i> (000)	728	718
μ (Mo <i>K</i> α) / mm ⁻¹	0.788	1.324
Crystal size / mm	0.56×0.43×0.20	0.24×0.13×0.10
Limiting indices	-12 < <i>h</i> < 12, -10 < <i>k</i> < 18, -14 < <i>l</i> < 16	-12 < <i>h</i> < 12, -15 < <i>k</i> < 18, -9 < <i>l</i> < 16
Reflections collected	10 129	10 543
Independent reflections (<i>R_{int}</i>)	3 817 (0.051 9)	3 871(0.051 9)
Observed reflections	3 105	2 776
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.004	0.949
<i>R</i> , <i>wR</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.040 8, 0.122 2	0.041 6, 0.088 8
<i>R</i> , <i>wR</i> (all data)	0.050 0, 0.127 2	0.060 6, 0.096 8

2 理论计算

应用 Gaussian03W 程序, 在 B3LYP/6-31G、MPW1PW91/6-31G 和 HF/6-31G 水平上, 对标题配合物进行计算, 所有计算均以测定值为初始几何构型, 按 *C_i* 对称性进行构型优化, 频率计算结果无虚振动频率, 优化结果为稳定构型。按作者先前提出的计算键能 *E_{AB}* 的方法^[16,17], 用 G03W 的输出结果, 对标题配合物的键能进行了计算。全部计算均在 Pentium IV 微机上进行, 计算中所有收敛精度均取程序设定的缺省值。

3 结果与讨论

3.1 配合物晶体的结构特征

3.1.1 配合物的结构参数

图 1 和图 2 分别是标题配合物的晶体结构和晶胞堆积图。主要键长、键角的测定值列于表 2。对非氢原子(因晶体衍射数据中是理论加氢), 结构优化的结果与实测值非常吻合, 键长误差 B3LYP 和 MPW1PW91 不超过±0.02 nm, HF 不超过±0.04 nm。

3.1.2 配体与配合物的红外光谱

配体在 2718 cm⁻¹ 处出现分子内氢键 O—H…O 的 $\nu_{\text{O—H}\cdots\text{O}}$ 吸收峰, 在配合物中此峰消失。配体中 1 587 cm⁻¹ 处的 $\nu_{\text{as,COO}}$ 吸收峰在配合物 1 中位于 1 532 cm⁻¹ 处, 在配合物 2 中位于 1 541 cm⁻¹ 处, 分别向低波数位移了 55 和 46 cm⁻¹, 表明羧基与

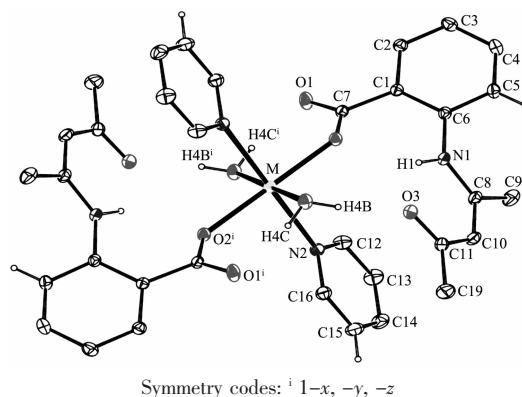


图 1 配合物 1(M=Zn)和 2(M=Mn)的晶体结构
Fig.1 Molecular structure of the complexes 1 (M=Zn) and 2 (M=Mn)

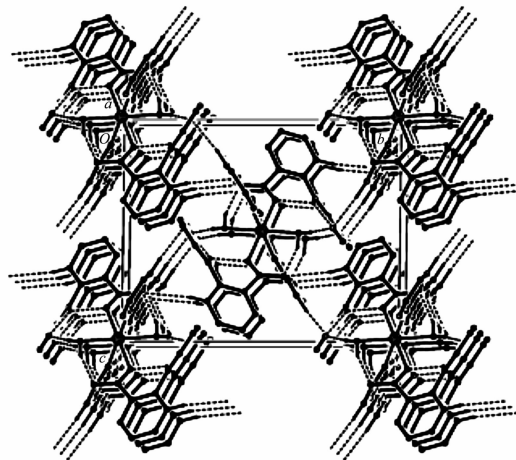


图 2 配合物 1 和 2 的晶胞堆积图
Fig.2 Crystal packing of complexes 1 and 2

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长、键角的实测值

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complexes 1 and 2

Complex	1 (M=Zn)	2 (M=Mn)	Complex	1 (M=Zn)	2 (M=Mn)
M-O2	0.209 42	0.214 89(12)	O2-M-O2A	180.0	180.0
M-O4	0.211 45	0.219 49(12)	O4-M-O4A	180.0	180.0
M-N2	0.220 93	0.230 93(14)	N2-M-N2A	179.98	180.0
O1-C7	0.124 46	0.124 43(19)	O2-M-O4	88.6	89.35(4)
O2-C7	0.126 64	0.126 43(19)	O2-M-O4A	91.40	90.65(4)
C1-C7	0.150 01	0.149 7(2)	O2-M-N2	88.08	88.25(5)
N1-C6	0.141 43	0.141 5(2)	O2-M-N2A	91.92	91.75(5)
N1-C8	0.134 89	0.134 7(2)	O4-M-N2	92.50	92.38(5)
C9-C8	0.150 13	0.150 5(3)	O4-M-N2A	87.50	87.62(5)
O3-C11	0.124 87	0.124 7(2)	O1-C7-O2	125.27	124.83(16)

Zn(II)、Mn(II)配位。1 的 $\nu_{\text{Zn-O}}$ 和 $\nu_{\text{Zn-N}}$ 吸收峰分别出现在 538 和 459 cm^{-1} 附近。2 的 $\nu_{\text{Mn-O}}$ 和 $\nu_{\text{Mn-N}}$ 吸收峰分别出现在 543 和 463 cm^{-1} 附近。配合物在 3 424 和 611 cm^{-1} 附近分别出现了水分子 O-H 的特征伸缩振动峰及水分子的面外摇摆振动峰,说明晶体中含有配位水分子。

3.1.3 结构特征

两配合物分子均具有 C_i 对称性。中心金属离子 M(II)(M=Zn、Mn)与 2 个 AAABA 中的羧基氧原子、2 个吡啶环上的氮原子和 2 个水分子中的氧原子配位,形成略为拉长的八面体结构,4 个氧原子在赤道平面位置,2 个氮原子位于轴向。角 O2-M-O2A、O4-M-O4A 和 N2-M-N2A 均为 180.0° ,6 个配位原子与中心 M(II)离子分别构成 3 个相互近似垂直的平面。配体中羧基的 2 个氧原子 1 个为单键 1 个为双键,配位后因质子 H^+ 的离去,电子的离域,键长平均化,2 个氧原子与 C7 的键长之差不超过 0.002 nm。C1 所在的苯环中的 C-C 键长在 0.136 9(3)与 0.140 4(2) nm 之间,为共轭键。

配合物晶体中存在较多的分子内和分子间氢键(见表 3)。2 个配位水中的 4 个氢分别与 2 个

AAABA 配体中的 1 个氧原子(O3、O3A、O1 和 O1A)形成分子内氢键;配体中 N1 上的氢(H1)与 O3 和 O2 形成分子内氢键;AAABA 中 C5 上的氢(H5)与相邻配合物分子中 AAABA 的 O2B、吡啶中 C15 上的氢(H15)与另一个配合物分子的 O1D 分别形成分子间氢键,从而构成 1 个三维网状结构。水和吡啶分子中的配位原子与中心离子间的距离虽较远,但氢键的形成能使其稳定。

此外,吡啶环与配体 AAABA 中乙酰丙酮部分的原子之间存在 π - π 相互作用,如锰配合物中这些原子之间的距离(nm)分别为:O3-C16,0.363 5;C11-C15,0.377 5;C10-C14,0.384 2;C8-C13,0.381 4;N1-C12,0.371 9,与石墨层间距离(0.340 nm)相近。配位原子中吡啶氮原子与中心离子的距离最远(竟有 0.231 nm),且为单齿配体,而该晶体非常稳定,且吡啶完全有序,其原因与分子内这种 π - π 相互作用和分子间氢键有关。Mn(II)为 d^5 电子结构,因而依八面体场的强弱存在 2 种状态: $t_{2g}^5e_g^0$ 和 $t_{2g}^3e_g^2$ 。与许多实验事实一样,该配合物也是一个拉长(变形较小)的八面体。按晶体场理论分析,应属低自旋小畸变,为 $t_{2g}^5e_g^0$ 。若如此则属于强场。然而 H_2O 是弱场配体,吡

表 3 配合物 1 和 2 的氢键

Table 3 Hydrogen bondings of complexes 1 and 2

D-H...A	D-H / nm	H...A / nm	D...A / nm	$\angle \text{D-H...A} / (^\circ)$
O4-H4B...O3	0.084(4)/0.082 9(9)*	0.188(4)/0.185 1(9)	0.268 2(2)/0.267 12(18)	169(3)/170(2)
N1-H1...O2	0.083(2)/0.085 0(9)	0.223(3)/0.219 8(15)	0.274 1(2)/0.274 36(18)	120(2)/121.8(14)
N1-H1...O3	0.083(2)/0.085 0(9)	0.205(2)/0.207 5(14)	0.270 0(2)/0.271 1(2)	135(2)/131.1(15)
O4-H4C...O1 ⁱ	0.085(3)/0.083 1(9)	0.188(3)/0.187 6(11)	0.265 4(2)/0.266 74(18)	151(3)/159(2)
C5-H5...O1 ⁱⁱ	0.093/0.093	0.252/0.255	0.343 2(3)/0.346 9(2)	167.1/168.3

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ 1-x, -y, -z; ⁱⁱ 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z; * complex 1 / complex 2.

啵是中等强度场配体,AAABA 中的配位氧原子是强场还是弱场?由表 4 可见,3 种方法计算的结果均是 $S=6$ 时体系总能量最低,即应为 $t_{2g}^3e_g^2$ 结构。这说明 AAABA 中的配位氧原子也是弱场(2 种氧原子与中心离子的距离相近亦是佐证)。但 $t_{2g}^3e_g^2$ 电子结构为何又形成畸变呢?我们认为这种畸变不是 d 电子结构本身引起的,而是晶体中分子间的相互作用力

(如氢键和 $\pi-\pi$ 作用)的结果。反之,结构上的畸变会引起电子组态的变化,这与 Mn(II) d 轨道上自然原子轨道布居(依次为 $d_z^2:1.049\ 62; d_{x^2-y^2}:1.047\ 48; d_{xz}:1.002\ 85; d_{xy}:0.997\ 52; d_{yz}:0.994\ 84$)情况非常吻合。依自然键轨道分析,配合物中 Mn(II)的总价电子布居为: $4s^{0.28}3d^{5.09}4p^{0.02}5p^{0.01}$ 。

表 4 配合物 2 的分子总能量和前沿轨道能量的比较

Table 4 Comparisons of molecular total energies (a.u.) and frontier orbital energies (a.u.) for complex 2

		B3LYP/6-31G	MPW1PW91/6-31G	HF/6-31G
E_{total}	$S=6$	-3 287.695 497 79	-3 288.627 989 63	-3 274.807 963 64
	$S=2$	-3 287.581 904 17	-3 288.514 135 24	-3 274.617 615 83
	ΔE^a	-0.113 593 62	-0.113 854 39	-0.190 347 81
$S=6$	HOMO	-0.159 54/-0.200 04 ^b	-0.182 48/-0.209 06	-0.287 57/-0.288 46
	LUMO	-0.065 46/-0.064 95	-0.032 01/-0.032 32	0.101 68/0.102 24
	$\Delta E_{\text{L-H}}$	0.094 08/0.135 09	0.150 47/0.176 74	0.389 25/0.390 70

^a $\Delta E=E_{S=6}-E_{S=2}$, ^b α state / β state.

3.2 前沿轨道能量

依分子轨道理论观点,最高占据轨道、最低空轨道及其附近的分子轨道对生物活性影响最大,且前沿轨道能隙 $\Delta E_{\text{L-H}}$ 的大小决定了电子跃迁的难易程度,能很好地反映化合物的生物活性^[18]。按 3 种方法计算前沿分子轨道能级差(a.u.)其化合物 1 的分别是 0.151 93, 0.177 11 和 0.388 22, 而化合物 2 均是 α 态的能级差小于 β 态的能级差,且 $\Delta E_{\text{L-H}}$ 较小(表 4),预计它们均具有良好的生物活性。

3.3 自然键轨道分析

表 5 列出了化合物 2 中部分电子供体(Donor)轨道 i 和电子受体(Acceptor)轨道 j 之间的相互作用稳定化能 E 。稳定化能 E 越大表明 i 与 j 轨道间相互作用越强,即 i 向 j 提供电子倾向越大,电子的离

域化程度越大。由表 5 可知,Mn(II)与 6 个配位原子 O2、O2A、O4、O4A、N2、N2A 间均有一定的相互作用,6 个配位原子为供体,Mn(II)是受体。O2、O4、N2 与 Mn(II)间的相互作用稳定化能依次减小,与他们之间的距离变化有关。O2 上的孤对电子与相邻键 C7-O1 反键轨道的稳定化能为 50.41 kJ·mol⁻¹,而 C7-O1 反键轨道与 C1-C2 反键轨道的稳定化能为 40.33 kJ·mol⁻¹,说明羧基与其相键连的苯环共平面,C11-O3 反键轨道与 C8-C10 反键轨道的稳定化能为 79.20 kJ·mol⁻¹,表明乙酰丙酮部分的非氢原子共平面。由表 5 可见,O1A 与 O3 上的孤对电子分别与 O4-H4C 和 O4-H4B 的反键轨道有相互作用,其稳定化能分别为 12.45 和 10.6 kJ·mol⁻¹,说明他们之间形成了较强的分子内氢键,而 O3、O2 与 N1-H1

表 5 化合物 2 的自然键轨道分析^a

Table 5 Selective calculated results of the complex 2 at the B3LYP/6-31G level by NBO analysis

Donor (i)	Acceptor (j)	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Donor (i)	Acceptor (j)	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
BD*(2) C5-C6	BD*(2) C1-C2	110.73	LP O2 ^b	LP* Mn	22.70
BD*(2) C5-C6	BD*(2) C3-C4	129.14	LP O4	LP* Mn	17.83
BD*(2) C11-O3	BD*(2) C8-C10	79.20	LP(1) N2	LP* Mn	15.22
BD*(2) N2-C12	BD*(2) C13-C14	56.57	LP O1A	BD*(1) O4-H4C	12.45
BD*(2) N2-C12	BD*(2) C15-C16	45.09	LP O3	BD*(1) O4-H4B	10.06
BD*(2) C7-O1	BD*(2) C1-C2	40.33	LP O3	BD*(1) N1-H1	4.30
LP (3) O2	BD*(2) C7-O1	50.41	LP O2	BD*(1) N1-H1	2.52

^a E denotes the stabilization energy, BD* denotes antibonding orbital, LP denotes lone-pair, LP: (1), (3) denotes the first and the third lone-pair electron respectively;

^b Only the stable energies over 40 kJ·mol⁻¹ are listed but Manganese's and Hydrogen Bondings'.

间的氢键则要弱得多。这些与晶体分析结果一致。

表 6 是部分原子的电荷。 Zn(II) 和 Mn(II) 分别带 0.996 6 和 1.197 1 的正电荷,说明配位后配体有较多的电荷流向中心金属离子而形成较强的配位键。与中心离子配位的所有原子均带负电荷,表明配合

物的稳定性除了与配位键强弱有关外,还与配位原子和中心离子的静电作用有关,中心离子和配位原子均带有很高的电荷,这也是该晶体比较稳定的原因之一。此外, H4C 、 H4B 和 H1 亦带较多的正电荷,可与邻近的氧原子形成分子内氢键(见表 3)。

表 6 标题化合物部分原子的电荷(e)

Table 6 Calculated atomic charges (e) of complexes 1 and 2

Atom	1 (M=Zn)	2 (M=Mn)	Atom	1 (M=Zn)	2 (M=Mn)
M	0.996 6	1.197 1	C11	0.318 9	0.321 2
O2	-0.587 5	-0.621 9	H4C	0.359 5	0.366 5
N2	-0.499 3	-0.537 7	H4B	0.367 3	0.376 6
O4	-0.671 8	-0.710 0	H1	0.317 5	0.317 6
O1	-0.533 3	-0.530 2	C5	-0.062 9	-0.063 7
O3	-0.529 3	-0.532 0	H5	0.069 9	0.069 8
C7	0.419 4	0.416 1	C15	-0.066 7	-0.059 6
N1	-0.655 1	-0.655 3	H15	0.087 6	0.086 9

3.4 键 能

按文献^[16]的方法, B3LYP/6-31G 水平计算的键能的主要结果列于表 7。可以看出中心金属离子与 4 个配位氧原子间的键能均较大,说明形成了较强的配位键,而与 2 个吡啶氮原子间的键能却较小,其原因主要有二,一是中心离子与吡啶氮(N2)原子的距离比与 O2 和 O4 的距离要大,二是吡啶环本身有强的共轭性,电荷不易给出。例如配合物 **1** 中吡啶环上的净电荷为 0.082 1,即通过 N2 的配位向 Zn(II) 转移的电荷为 0.082 1。在 Zn(II) 通过配位所获得的总电荷中两吡啶氮原子所输送的电荷只占

16.37%。可以看到中心离子与氮、氧原子间的键能和红外光谱的结果一致。分子内氢键 $\text{O3}\cdots\text{H4B}$ 、 $\text{O1A}\cdots\text{H4C}$ 的键能较大,而 $\text{O2}\cdots\text{H1}$ 的键能则小得多,这与他们原子间的距离和原子电荷有关。苯环 C-C 键键能表现为共轭键特征,而吡啶环上原子间的键能均略大于苯环 C-C 键键能。

由表 2、表 3、表 5 和表 7 数据不难看到,中心金属离子与 6 个配位原子的键能、轨道作用稳定化能及键长的顺序基本一致,4 个分子内氢键的键能、轨道作用稳定化能及键长的顺序也完全一致。

表 7 计算的键能 $E_{\text{A-B}}$

Table 7 Calculated bond energy $E_{\text{A-B}}$ (eV) for complexes 1 and 2

Bond (A-B)	1	2	Bond (A-B)	1	2
M-O2	1.153 7	1.864 1	O1-C7	4.286 0	7.169 4
M-O4	1.177 2	1.352 5	C1-C7	2.101 1	4.355 2
M-N2	0.678 2	0.644 0	O3 $\cdots$ H4B	0.345 9	0.672 5
O4-H4C	2.983 4	6.101 2	O1A $\cdots$ H4C	0.324 9	0.644 2
O4-H4B	2.724 6	5.503 5	O3 $\cdots$ H1	0.202 8	0.402 7
N1-H1	3.382 3	6.763 9	O2 $\cdots$ H1	0.096 9	0.178 7
O2-C7	3.327 6	7.169 4			

3.5 荧光活性分析

以 DMF 作溶剂配成约 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,用 Fluoro 荧光分光光度计,室温下测定了配体和配合物 **1** 的荧光光谱(图 3)。由图 3 可知,配体和 Zn(II) 配合物都存在较强的荧光活性,配体的激发峰和发射

峰分别出现在 344.4 和 413.4 nm 处,而 Zn(II) 配合物的则分别在 367.5 和 400.1 nm 处。由于 Zn(II) 离子的 d^{10} 电子结构,难于发生金属 $\rightarrow$ 配体跃迁(MLCT)亦难于发生配体 $\rightarrow$ 金属跃迁(LMCT),应属于 $\pi\text{-}\pi^*$ 型荧光发光^[19,20]。

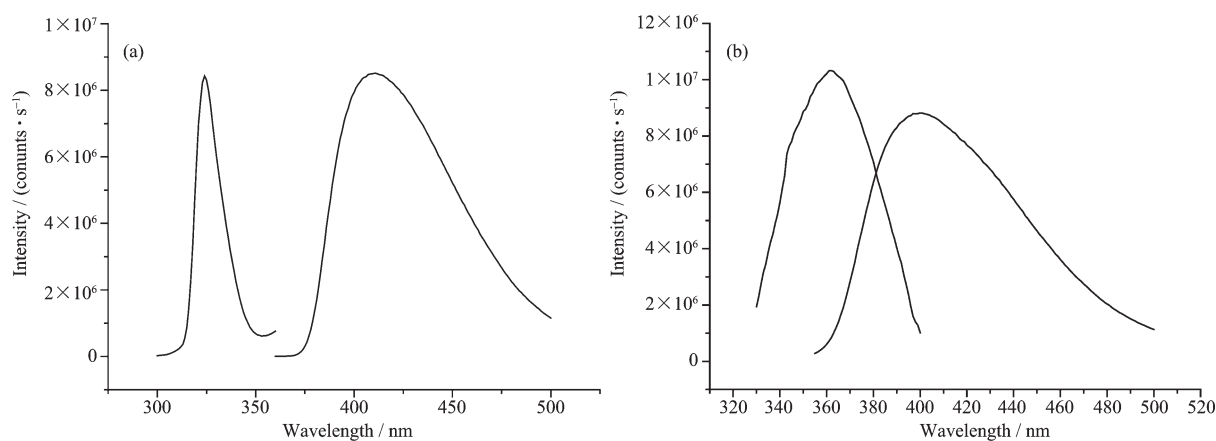


图 3 配体(a)和 Zn(II)配合物(b)的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of (a) free ligand (b) the zinc complex ($1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in DMF solution at room temperature

参考文献:

- [1] Chandra S K, Basu P, Ray D, et al. *Inorg. Chem.*, **1990**,**29** (13):2423~2428
- [2] YAO Ke-Min(姚克敏), LI Dong-Cheng(李冬成), SHEN Lian-Fang(沈联芳), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **1993**,**51**(6):677~682
- [3] WEI Dan-Yi(魏丹毅), LI Dong-Cheng(李东成), YAO Ke-Min(姚克敏). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **1998**,**14**(2):209~214
- [4] Ferrari M B, Capacchi S, Pelosi G, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**,**286**(2):134~141
- [5] KONG De-Yan(孔德源), QING Chen(卿晨), XIE Yu-Yuan(谢毓源), et al. *Chinese J. Med. Chem.(Zhongguo Yaowu Huaxue Zazhi)*, **2000**,**10**(1):16~20
- [6] Khan M F, Ismail N, Yusof A P M, et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **1998**,**14**(1):29~39
- [7] ZHANG Jun-Feng(张俊峰), GAN Xin(甘欣), FU Wen-Fu(傅文甫). *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2007**,**65**(11):1071~1075
- [8] BIAN He-Dong(边贺东), LI Chun-Ying(李春英), LIANG Yu-Ning(梁宇宁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(4):527~533
- [9] Mathrubootham V, Rsthinam V, Mallayan P, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**,**37**(25):6418~6427
- [10] WANG Hong(王红), LI Shu-Lan(李淑兰), LIU De-Xin(刘德信), et al. *Chem. J. Chinese Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1994**,**15**(4):485~489
- [11] GAO Shan(高山), SHI Zhan(施展), HUA Jia(华佳), et al. *Chem. J. Chinese Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2000**,**21**(2):177~180
- [12] LU Wen-Guan(卢文贯), PENG Cui-Hong(彭翠红), LIU Hong-Wen(刘宏文), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(11):1222~1226
- [13] HU Zong-Qiu(胡宗球), DING Yu(丁瑜), ZHU Xin-De(祝心德), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(1):78~82
- [14] HU Zong-Qiu(胡宗球), WU Yu(吴宇), JIA Bing(加兵), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(11):1715~1718
- [15] HU Zong-Qiu(胡宗球), DING Yu(丁瑜), JIA Bing(加兵), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(5):925~929
- [16] HU Zong-Qiu(胡宗球). *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **1998**,**56**(4):353~358
- [17] HU Zong-Qiu(胡宗球), GONG Chu-Ru(龚楚儒), JIN Chuan-Ming(金传明). *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **1999**, **57**(4):353~357
- [18] HU Zong-Qiu(胡宗球), ZHU Xin-De(祝心德), WANG Cheng-Gang(王成刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(8):891~895
- [19] Wen L L, Dang D B, Duan C Y. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**(20):7161~7170
- [20] DING Yu(丁瑜), LIU Zhi-Wei(刘志伟), ZHANG Zhong-Hai(张忠海), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2007**,**65**(8):688~692