

配合物 $[M(C_{14}H_{10}N_4)_2 \cdot HPO_4] \cdot 0.25H_2O$ ($M=Cd, Mn$) 的水热合成、晶体结构及荧光性质

邱东方 郭应臣* 冯玉全 陈书阳 赛明泽
(南阳师范学院化学与制药工程学院, 南阳 473061)

摘要: 通过水热反应, 合成了 2 种新的 2,2'-联苯并咪唑超分子配合物 $[M(C_{14}H_{10}N_4)_2 \cdot HPO_4] \cdot 0.25H_2O$ (配合物 **1**: $M=Cd$, 配合物 **2**: $M=Mn$)。经元素分析、红外光谱、热重对其结构进行了表征, 用 X-射线单晶衍射测定了该化合物的晶体结构。两晶体均为三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 均由 1 个 $M(II)$ 离子、2 个 2,2'-联苯并咪唑分子、1 个磷酸氢根阴离子及 0.25 个结晶水组成。其中 2,2'-联苯并咪唑分子中的碱性氮原子和磷酸氢根阴离子中的氧原子与 $M(II)$ 离子配位, 形成 6 配位的畸变八面体构型。分子之间通过氢键 $N-H \cdots O$ 和 $\pi-\pi$ 堆积作用相互构成二维层状超分子结构。室温固态荧光测试显示, 配合物 **1** 在 491.0 nm (λ_{max}) 具有强的荧光发射。

关键词: 2,2'-联苯并咪唑; 镉(II)配合物; 锰(II)配合物; 晶体结构; 光致发光

中图分类号: O614.24²; O614.7¹¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)09-1663-06

Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures and Photoluminescence Property of Complexes $[M(C_{14}H_{10}N_4)_2 \cdot HPO_4] \cdot 0.25H_2O$ ($M=Cd, Mn$)

QIU Dong-Fang GUO Ying-Chen* FENG Yu-Quan CHEN Shu-Yang SAI Ming-Ze
(College of Chemistry and Pharmacy Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang, Henan 473061)

Abstract: Two new supermolecular complexes, $[M(2,2'\text{-dibenzimidazole})_2 \cdot HPO_4] \cdot 0.25H_2O$ (complex **1**: $M=Cd$, complex **2**: $M=Mn$) were synthesized by the hydrothermal reaction of o-diaminobenzene, oxalic acid with $CdSO_4$ or $MnSO_4$ in 10% H_3PO_4 solution, and were characterized by elemental analysis, IR spectral analysis and thermogravimetric analysis. Their crystal structures were determined by the X-ray single crystal diffraction, which show that both of them belong to triclinic system and space group $P\bar{1}$ with similar crystal parameters. Each of them consists of a $M(II)$ ion, two 2,2'-dibenzimidazole units, a hydrogen phosphate ion and 0.25 crystal water molecule in the single cell. The coordinated geometry of the centre metal atom with four nitrogen atoms and two oxygen atoms is the distorted octahedral configuration. Two 2D layer supermolecular complex systems are formed by the hydrogen bonds $N-H \cdots O$ and $\pi-\pi$ stacking interactions between neighboring single cells. Complex **1** shows a strong fluorescent emission ($\lambda_{max}=491.0$ nm) at solid state. CCDC: 750512, **1**; 756314, **2**.

Key words: 2,2'-dibenzimidazole; cadmium(II) complex; manganese(II) complex; crystal structure; photoluminescence

苯并咪唑类化合物是一种含有 2 个氮原子的苯并杂环化合物, 苯并咪唑衍生物及其金属配合物具有良好的生物活性^[1-2], 在抗癌、抗真菌、镇痛消

炎、抗风湿、驱虫等方面有很重要的药用价值, 由于其具有特殊的结构、生理活性和反应活性等, 应用十分广泛^[3-4]。

收稿日期: 2010-01-04。收修改稿日期: 2010-05-27。

河南省科技厅重点科技攻关项目(No.092102310309)资助。

*通讯联系人。E-mail: gycguo@yahoo.com.cn

第一作者: 邱东方, 男, 37 岁, 博士; 研究方向: 功能配合物。

近年来,镉、锰的配位化学研究无论是在生物化学领域还是在非生物化学领域都引起了科学家的极大兴趣^[5-8]。为了探讨镉(II)、锰(II)与苯并咪唑及其衍生物形成配合物的结构特征,我们将邻苯二胺、草酸与硫酸镉或硫酸锰的磷酸溶液作用,经水热反应,合成了 2 种新的 2,2'-联苯并咪唑超分子配合物 $[M(C_{14}H_{10}N_4)_2 \cdot HPO_4] \cdot 0.25H_2O$ (配合物 **1**: $M = Cd$, 配合物 **2**: $M = Mn$)。通过元素分析、红外光谱和热重对该化合物进行了结构表征,用 X 射线单晶衍射测定了它的晶体结构,并研究了它的光致发光性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

邻苯二胺、草酸、硫酸镉、硫酸锰和磷酸均为分析纯。

Elementar Vario El 元素分析仪(Germany); 红外光谱用 NICOLET 5700 型傅立叶红外光谱仪(Thermo Electron), KBr 压片, 碘化铯分束器, 扫描范围 $225 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 1 cm^{-1} ; Perkin-Elmer TGA-7 和 Perkin-Elmer DSC-7 系列热分析仪(Perkin-Elmer), 氮气气氛, Al_2O_3 作参比, 从室温到 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; Bruker SMART APEX II CCD 型单晶衍射仪(Germany Bruker); CARY Eclipse 型荧光分光光度计(VARIAN)。

1.2 配合物的合成^[9]

将 0.513 g (2 mmol) $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ 溶于 15 mL 10% H_3PO_4 中, 然后加入 0.504 g (4 mmol) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 和 0.865 g (8 mmol) 邻苯二胺, 搅拌后装入 25 mL 内衬聚四氟乙烯不锈钢反应釜内, 填充度 75% 。程序升温, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下晶化 72 h , 以 $0.3\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的降温速度降至室温, 于釜底析出浅绿色的条状晶体。用 10% 磷酸、无水乙醇洗涤后, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温真空

干燥 4 h , 产率 45.5% (按 Cd^{2+} 浓度计)。配合物 **1** ($C_{28}H_{21.5}CdN_8O_{4.25}P$) 的元素分析结果 (括号内为计算值, %): C 49.09 (49.35), H 3.01 (3.18), N 16.66 (16.45); IR (KBr, cm^{-1}): $3\ 392.0, 3\ 156.0, 3\ 064.7$ (s), $2\ 956.3$ (s), $2\ 879.8$ (s), $1\ 624.0, 1\ 591.4$ (s), $1\ 426.0, 1\ 154.0, 1\ 120.2$ (vs), $1\ 024.4$ (s), 739.7 (vs), $602.3, 429.1, 276.9$ 。

同法制得 2,2'-联苯并咪唑磷酸锰配合物 $[Mn(C_{14}H_{10}N_4)_2 \cdot HPO_4] \cdot 0.25H_2O$, 为浅黄色片状晶体, 产率 56.1% 。配合物 **2** ($C_{28}H_{21.5}MnN_8O_{4.25}P$) 的元素分析结果 (括号内为计算值, %): C 53.79 (53.90), H 3.31 (3.48), N 17.66 (17.96); IR (KBr, cm^{-1}): $3\ 389.0, 3\ 157.0, 3\ 067.2$ (s), $2\ 958.9$ (s), $2\ 880.1$ (s), $1\ 627.4, 1\ 591.3$ (s), $1\ 423.7, 1\ 152.2, 1\ 106.5$ (vs), $1\ 024.9$ (s), 740.6 (vs), $599.9, 429.6, 282.6$ 。

1.3 晶体结构的测定

分别选取合适的配合物 **1** ($0.23\text{ mm} \times 0.19\text{ mm} \times 0.15\text{ mm}$) 和配合物 **2** ($0.17\text{ mm} \times 0.13\text{ mm} \times 0.11\text{ mm}$) 晶体样品, 置于 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪上, 用经过石墨单色器单色化的 $Mo\ K\alpha$ ($\lambda = 0.071\ 073\text{ nm}$) 射线, 在 $296(2)\text{ K}$ 温度下进行衍射测定。以 φ - ω 扫描方式分别在 $2.53^{\circ} \leq \theta \leq 25.00^{\circ}$ 和 $2.61^{\circ} \leq \theta \leq 25.00^{\circ}$ 范围内共收集 $6\ 891$ 和 $6\ 982$ 个衍射点, 其中独立衍射点分别为 $4\ 561$ ($R_{int} = 0.025\ 1$) 和 $4\ 763$ ($R_{int} = 0.046\ 6$) 个, 分别采用 $4\ 294$ 和 $2\ 685$ 个可观测点 ($I > 2\sigma(I)$) 用于结构解析。全部数据经 L_p 校正和经验吸收校正, 晶体结构由直接法解出, 非氢原子坐标用逐次差值 Fourier 合成确定, 全部非氢原子坐标及各向异性热参数用全矩阵最小二乘法修正 (F^2)。所有氢原子均由理论加氢得到。所有的计算均采用 SHELXTL-97^[10] 程序包在 PC 计算机上完成。有关晶体学数据见表 1。

CCDC: 750512, **1**; 756314, **2**。

表 1 晶体学数据和结构参数

Table 1 Crystal data and crystal structure parameters

Complex	1	2
Empirical formula	$C_{28}H_{21.5}CdN_8O_{4.25}P$	$C_{28}H_{21.5}MnN_8O_{4.25}P$
Formula weight	681.40	623.94
Temperature / K	296(2)	296(2)
Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	0.911 21(16)	0.902 7(8)
b / nm	1.274 0(2)	1.290 3(9)

续表 1

c / nm	1.335 0(2)	1.342 9(9)
$\alpha / (^{\circ})$	66.396(2)	66.589(17)
$\beta / (^{\circ})$	72.339(3)	72.643(18)
$\gamma / (^{\circ})$	80.152(2)	80.51(2)
Volume / nm^3	1.350 9 (4)	1.368 0(17)
Z	2	2
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.675	1.515
Absorption coefficient / mm^{-1}	0.921	0.594
$F(000)$	685	639
Crystal size / mm	0.23×0.19×0.15	0.17×0.13×0.11
θ range for data collection / $(^{\circ})$	2.53 to 25.00	2.61 to 25.00
Limiting indices	$-10 \leq h \leq 10, -15 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 10$	$-10 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 15, -15 \leq l \leq 15$
Transmission factors	0.874 2 and 0.816 1	0.937 6 and 0.905 8
Reflections collected / unique (R_{int})	6 891 / 4 561 (0.025 1)	6 982 / 4 763 (0.046 6)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Completeness to $\theta=25.00^{\circ} / \%$	96.1	98.9
Data / restraints / parameters	4 651 / 3 / 407	4 763 / 10 / 404
Goodness-of-fit on F^2	1.022	1.039
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.040$ 1, $wR_2=0.109$ 3	$R_1=0.062$ 3, $wR_2=0.113$ 8
R indices (all data)	$R_1=0.042$ 1, $wR_2=0.110$ 5	$R_1=0.113$ 7, $wR_2=0.127$ 2
Largest diff. peak and hole / $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	1 741 and -473	565 and -428

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

在配合物的红外光谱图上,咪唑环 N-H 的伸缩振动出现在 3 156.0(配合物 **1**)、3 157.0(配合物 **2**) cm^{-1} (m), 2 956.3、2 879.8、2 779.2 cm^{-1} (m), 与配体相比没有发生明显的移动,说明 2,2'-联苯并咪唑环 N(2)、N(4)原子没参与配位。276.9 和 282.6 cm^{-1} (w)处出现的新吸收峰为 $\nu_{\text{Cd-N}}$ 和 $\nu_{\text{Mn-N}}$ 的伸缩振动^[11],表明联苯并咪唑环上 N(1)、N(3)原子参与配位。 $\nu_{\text{Cd-O}}$ 和 $\nu_{\text{Mn-O}}$ 的吸收峰分别出现在 429.1 和 429.6 cm^{-1} (w)处。3 064.7 cm^{-1} (配合物 **1**)和 3 067.2 cm^{-1} (配合物 **2**)为苯环 C-H 的伸缩振动,苯并咪唑环骨架振动出现在

1 591.4、1 426.0 和 1 591.3、1 423.7 cm^{-1} 。739.7 (配合物 **1**)和 740.6 cm^{-1} (配合物 **2**)为苯环上 4 个邻位氢的面外弯曲振动^[7]。 HPO_4^{2-} 伸缩振动吸收出现在 1 154.0、1 120.2 和 1 024.4 cm^{-1} 处。配合物 **1** 和 **2** 分别在 3 392.0 和 3 389.0 cm^{-1} 处出现了弱且宽的水分子 O-H 特征伸缩振动峰,在 602.3 和 599.9 cm^{-1} 处出现了水分子的面外摇摆振动峰,表明配合物中含有部分结晶水,这与元素分析结果相吻合。

2.2 晶体结构分析

配合物 **1** 和 **2** 的部分键长、键角数据列于表 2, 氢键数据列于表 3。配合物 **1** 的分子结构示于图 1, 配合物 **2** 的分子结构图与配合物 **1** 相似。

表 2 配合物 **1** 和 **2** 的主要键长和键角Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) of complexes **1** and **2**

Complex 1					
Cd(1)-O(2)	0.229 7(3)	Cd(1)-N(1)	0.2311(3)	Cd(1)-N(3)	0.2299(3)
Cd(1)-N(6)	0.230 4(3)	Cd(1)-N(8)	0.2336(3)	Cd(1)-O(3)	0.2521(3)
P(1)-O(1)	0.145 4(3)	P(1)-O(4)	0.1461(3)	P(1)-O(2)	0.1480(4)
P(1)-O(3)	0.149 0(3)				
O(2)-Cd(1)-N(3)	103.28(13)	O(2)-Cd(1)-N(6)	91.23(13)	N(3)-Cd(1)-N(6)	165.48(12)
O(2)-Cd(1)-N(1)	108.02(12)	N(3)-Cd(1)-N(1)	73.76(12)	N(6)-Cd(1)-N(1)	101.64(12)

续表 2

O(2)-Cd(1)-N(8)	147.48(12)	N(3)-Cd(1)-N(8)	94.20(12)	N(6)-Cd(1)-N(8)	73.18(12)
N(1)-Cd(1)-N(8)	103.08(12)	O(2)-Cd(1)-O(3)	58.55(12)	N(3)-Cd(1)-O(3)	91.73(12)
N(6)-Cd(1)-O(3)	96.25(12)	N(1)-Cd(1)-O(3)	158.03(12)	N(8)-Cd(1)-O(3)	94.19(11)
O(1)-P(1)-O(4)	110.88(19)	O(1)-P(1)-O(2)	111.4(2)	O(4)-P(1)-O(2)	108.3(2)
O(1)-P(1)-O(3)	110.02(19)	O(4)-P(1)-O(3)	110.7(2)	O(2)-P(1)-O(3)	105.48(19)
P(1)-O(4)-H(4A)	109.5				
Complex 2					
Mn(1)-O(2)	0.221 0(3)	Mn(1)-N(1)	0.227 4(4)	Mn(1)-N(3)	0.224 7(4)
Mn(1)-N(6)	0.223 9(4)	Mn(1)-N(8)	0.226 0(4)	Mn(1)-O(3)	0.236 5(4)
P(1)-O(1)	0.146 1(3)	P(1)-O(4)	0.147 0(3)	P(1)-O(2)	0.149 6(3)
P(1)-O(3)	0.150 2(3)				
O(2)-Mn(1)-N(3)	91.17(14)	O(2)-Mn(1)-N(6)	102.65(14)	N(3)-Mn(1)-N(6)	166.07(13)
O(2)-Mn(1)-N(1)	151.73(13)	N(3)-Mn(1)-N(1)	75.13(14)	N(6)-Mn(1)-N(1)	92.99(14)
O(2)-Mn(1)-N(8)	104.41(13)	N(3)-Mn(1)-N(8)	99.42(15)	N(6)-Mn(1)-N(8)	75.67(15)
N(1)-Mn(1)-N(8)	102.19(14)	O(2)-Mn(1)-O(3)	62.11(12)	N(3)-Mn(1)-O(3)	96.09(13)
N(6)-Mn(1)-O(3)	91.98(14)	N(1)-Mn(1)-O(3)	94.34(12)	N(8)-Mn(1)-O(3)	159.72(12)
O(1)-P(1)-O(4)	110.5(2)	O(1)-P(1)-O(2)	112.0(2)	O(4)-P(1)-O(2)	108.8(2)
O(1)-P(1)-O(3)	109.90(19)	O(4)-P(1)-O(3)	111.5(2)	O(2)-P(1)-O(3)	104.1(2)
P(1)-O(4)-H(4B)	109.5				

表 3 配合物 1 和 2 的氢键

Table 3 Hydrogen bonding of complexes 1 and 2

D-H...A	d(D-H) / nm	d(H...A) / nm	d(D...A) / nm	∠DHA / (°)
Complex 1				
N(2)-H(6)···O(4) ^{#1}	0.084(5)	0.197(5)	0.274 3(5)	152(5)
N(4)-H(8)···O(4) ^{#2}	0.086	0.215	0.281 7(5)	134.4
N(5)-H(1)···O(3) ^{#3}	0.087(6)	0.193(7)	0.274 8(5)	157(6)
N(7)-H(7)···O(1) ^{#3}	0.086(5)	0.188(5)	0.271 1(5)	162(5)
Complex 2				
N(5)-H(5A)···O(4) ^{#1}	0.086	0.223	0.289 1(5)	134.0
N(4)-H(7A)···O(3) ^{#3}	0.086	0.197	0.277 6(5)	156.1
N(2)-H(2)···O(1) ^{#3}	0.087(4)	0.190(4)	0.275 5(6)	168(4)
N(7)-H(3)···O(4) ^{#2}	0.077(5)	0.205(5)	0.279 8(6)	164(5)

Symmetry code: **1**: ^{#1} -x-1, -y-1, -z+1; ^{#2} x-1, y, z; ^{#3} -x, -y-1, -z; **2**: ^{#1} x+1, y, z; ^{#2} -x+1, -y+1, -z+1;^{#3} -x, -y+1, -z+2.

邻苯二胺、草酸与硫酸镉或硫酸锰在 10%磷酸溶液中,通过水热反应,分子间脱水、关环生成 2,2'-联苯并咪唑。由图 1 可知,配合物 **1** 由 1 个 Cd(II)离子与 2 个 2,2'-联苯并咪唑分子、1 个 HPO₄²⁻阴离子及 0.25 个结晶 H₂O 组成。中心金属离子 Cd(II)与 2,2'-联苯并咪唑分子中的 N(1)、N(3)、N(6)、N(8)及磷酸氢根中的 O(2)、O(3)原子配位,构成 1 个 6 配位的畸变八面体构型。其中, N(3)、N(6)、N(8)和 O(2) 4 个原子位于赤道平面位置,其中 O(2)原子偏离赤道平

面 32.52°,赤道平面上 4 个键角和为 361.89(12)°,平均键角 90.47°,3 个 Cd-N 键平均键长为 0.231 3(3) nm, Cd(1)-O(2)键长 0.229 7(3) nm。N(1)和 O(3) 2 个原子位于轴向位置, N(1)-Cd(1)-O(3)键角 158.03(12)°,因此, Cd²⁺离子处于畸变的八面体配位环境中。配合物 **2** 与配合物 **1** 的配位环境相似, N(3)、N(6)、N(1)和 O(2) 4 个原子位于赤道平面位置,其中 O(2)原子偏离赤道平面约 28.27°,赤道平面上 4 个键角和为 361.94(14)°,平均键角 90.485°,3 个 Mn-N 键平均键

长为 0.225 0(4) nm, Mn(1)-O(2)键长 0.221 0(3) nm。N(8)和 O(3) 2 个原子位于轴向位置, N(8)-Mn(1)-O(3) 键角 159.72(12)°, 同样, Mn^{2+} 离子处于畸变的八面体配位环境中。

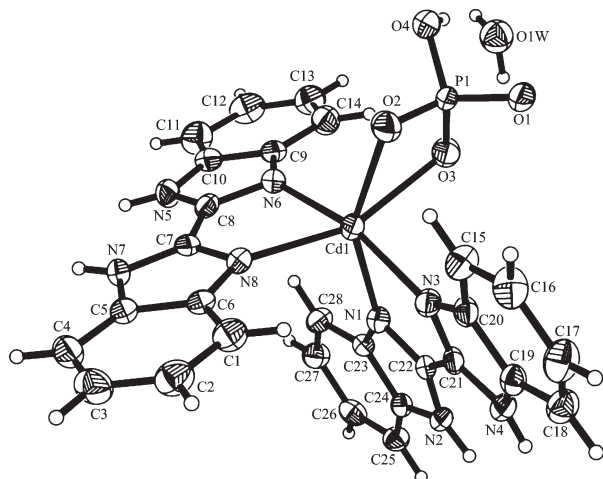


图1 配合物 1 的分子结构

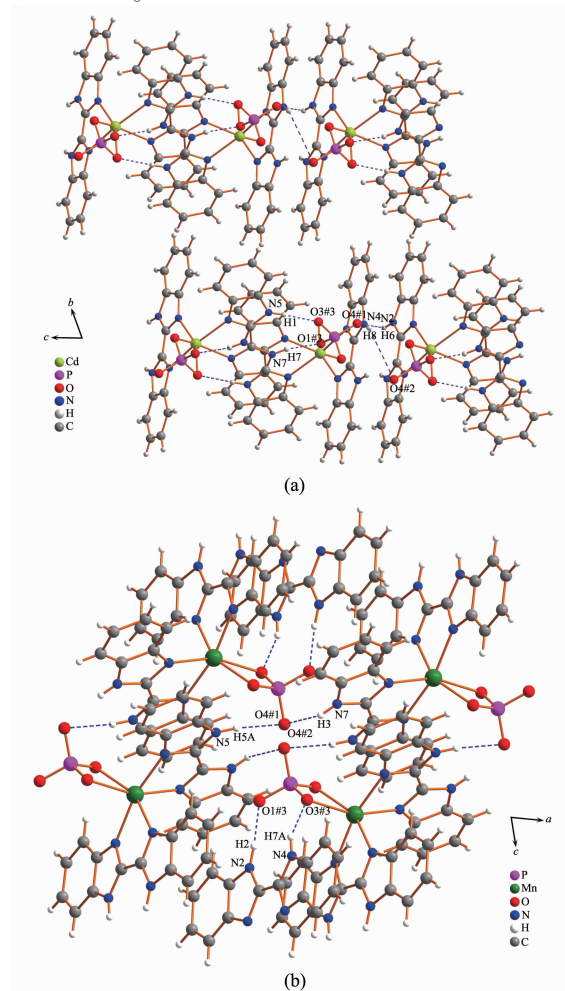
Fig.1 Molecular structure of complex 1

在配合物 1 和 2 中,根据 Brown 提出的键级公式^[12]及 Brese 与 O' Keffe 提出的键长数据^[13],经计算表明:镉、锰离子的价键计算数值分别为 2.02、2.07,因此,Cd 和 Mn 均为+2 价。在配合物 1 中, PO_4^{3-} 基团中 O(2)、O(3)参与配位,O(4)原子被质子化,以 O(4)-H(4A)形式存在。在 HPO_4^{2-} 阴离子骨架中,P-O 键键长分布在 0.145 4(3)~0.149 0(3) nm 范围内,平均键长为 0.147 12(3) nm,O-P-O 键角分布在 105.48(19)°~111.4(2)°范围内,平均键角为 109.46(5)°。由此可知, HPO_4^{2-} 四面体发生了一定程度的畸变。同理,配合物 2 的 HPO_4^{2-} 阴离子也以畸变四面体形式存在。

由图 2 可以看出,配合物 1 沿 a 轴方向分子间通过氢键 N(2)-H(6)···O(4)^{#1}、N(4)-H(8)···O(2)^{#1}、N(7)-H(7)···O(1)^{#3} 连接成一维链,沿 c 轴方向,链与链之间又通过氢键 N(4)-H(8)···O(4)^{#2}、N(5)-H(1)···O(3)^{#3} 和 π - π 堆积作用,相互结合成二维层状超分子结构。其中苯并咪唑环与另一分子苯并咪唑环之间存在 π - π 堆积作用,二面角为 6.426(147)°,两平面间的质心距为 0.361 56(5) nm(图 3)。

配合物 2 在 a 轴和 c 轴方向均存在 π - π 堆积作用,在 a 轴方向上,苯并咪唑环与另一个苯并咪唑环平面间二面角为 5.848(156)°,质心距为 0.357 90 nm,沿 c 轴方向上二面角为 5.438(159)°,质心距为 0.350 19 nm。在 ac 平面上,分子间通过氢键

N-H···O 和 π - π 堆积作用,亦相互结合成二维层状超分子结构。



Symmetry code: (a): #1: $-x-1, -y-1, -z+1$; #2: $x-1, y, z$; #3: $-x, -y-1, -z$; (b): #1: $x+1, y, z$; #2: $-x+1, -y+1, -z+1$; #3: $-x, -y+1, -z+2$, All water molecules are omitted for clarity

图2 配合物 1 (a)和2 (b)中的氢键作用

Fig.2 Hydrogen bond action of complexes 1 (a) and 2 (b)

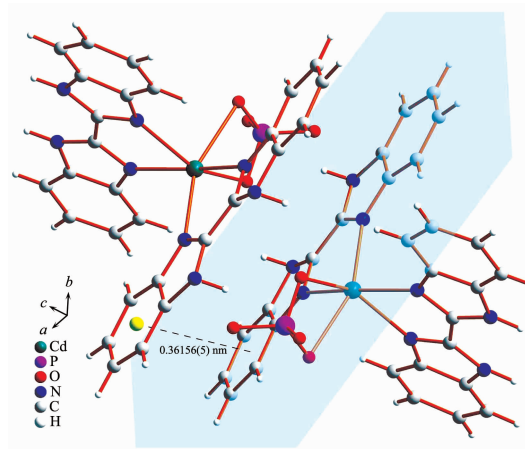


图3 配合物 1 的 π - π 堆积作用示意图

Fig.3 π - π stacking action illustration of complex 1

2.3 差热-热重分析

在配合物 **1** 的 TG-DTA 曲线上。第 1 步失重从 67.0~140.0 °C 失重 0.68%，相当于失去 0.25 个结晶水，计算值为 0.67%，这与晶体结构解析相吻合。第 2 步失重从 160 °C 到 345 °C 共失去 4.36%，相当于分子内脱去 1.5 H₂O，计算值为 3.97%，并在 341.6 °C 出现一小的吸热峰。第 3 步从 350 °C 到 800.0 °C 失重基本结束，共失重 68.66%，伴随此过程有 1 个吸热峰和 2 个放热峰出现，峰温 461.1、580.4 和 736.1 °C，这一过程可能是配体 2,2'-联苯并咪唑及磷酸根的热分解。803.0 °C 时余重 26.30%，应该是 Cd₃(PO₄)₂，计算值 25.79%。

2.4 荧光光谱

图 4 是配体 L(2,2'-联苯并咪唑)和配合物 **1** 在室温下的固体荧光发射光谱，扫描速度 12 000 nm·min⁻¹，激发和发射狭缝均为 5 nm，PMT 检测器高压 550 V，它们的激发波长分别为 340 和 350 nm。

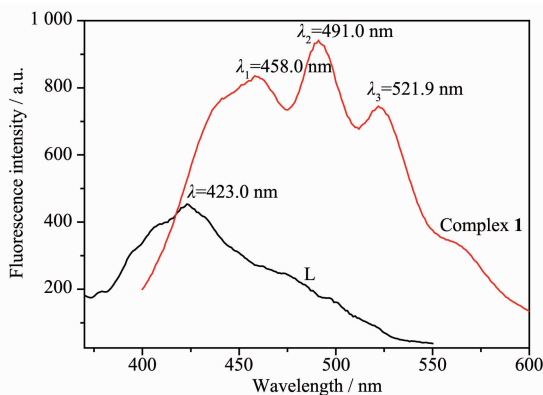


图 4 室温下配体 L 和配合物 **1** 的固体荧光发射光谱
Fig.4 Emission spectra of ligand L and complex **1** in solid state at ambient temperature

由图 4 可知，室温时配体的发射峰 $\lambda_{\max}=423.0$ nm，归属于配体 $\pi^*\rightarrow\pi$ 跃迁。配合物 **1** 分别在 $\lambda_{\max}=458.0$ 、491.0 和 521.9 nm 处出现 3 个明显的发射峰，强度较配体明显增强且发生红移。由配合物 **1** 单晶结构可知，由于配体与中心 Cd(II) 离子形成双五元环状结构，增强了分子的刚性和共平面性，增大了共轭体系，减少了振动能量的损失，导致荧光强度增强。同时，配体与 Cd²⁺ 配位后所形成 d-块的

LMCT 发光^[4]，从而引起发射峰的红移和强度增加。而配合物 **2** 在室温下无明显的固体荧光发射。

参考文献:

- [1] Evans T M, Gardiner J M, Mahmood N, et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1997**, *7*(4):409-412
- [2] LI Yan(李 焱), MA Hui-Qing(马会强), WANG Yu-Lu(王玉炉). *Chin. J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2008**, *28*(2):210-217
- [3] Craig W A, Lesueur B W, Skibo E B. *J. Med. Chem.*, **1999**, *42*(17):3324-3333
- [4] LI Wei(李 薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qu(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*(8):1360-1364
- [5] LI Wei(李 薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, *25*(2):369-372
- [6] FENG Li(冯 莉), TIAN Jin-Lei(田金磊), YAN Shi-Ping(阎世平), et al. *Acta Sci. Nat. Univ. Nankai. (Nankai Daxue Xuebao)*, **2008**, *41*(1):51-56
- [7] GUO Ying-Chen(郭应臣), SUN Ru-Zhong(孙汝中), QIAO Zan-Ping(乔占平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, *25*(8):1447-1451
- [8] TANG Zhi-Wei(唐治伟), FU Jun-Dan(傅君丹), FENG Xia(封霞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, *25*(8):1402-1407
- [9] GUO Ying-Chen(郭应臣), ZHUO Li-Hong(卓立宏), QIAO Zan-Ping(乔占平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*(1):15-20
- [10] Sheldrick G M. *SHELXL, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Germany, **1997**.
- [11] MIAO Fang-Ming(缪方明), ZHOU Wei-Hong(周卫红), HAN Jian-Guo(韩建国), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1996**, *12*(3):234-238
- [12] Brown I D, Altermatt D. *Acta Cryst.*, **1985**, *B41*:244-247
- [13] Brese N. E, O' Keeffe M. *Acta Cryst.*, **1991**, *B47*:192-197
- [14] CHI Yu-Xian(迟玉贤), NIU Shu-Yun(牛淑云), WANG Zhao-Long(王兆龙), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**, *29* (6):1081-1085