

## 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑的合成、晶体结构和荧光特性研究

易平贵\* 王 涛 于贤勇 周继明 刘容华 李筱芳 汪朝旭 郑柏树

(理论化学与分子模拟省部共建教育部重点实验室,

分子构效关系湖南省普通高等学校重点实验室,湖南科技大学化学化工学院,湘潭 411201)

**摘要:** 在合成 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑的基础上,利用 NMR( $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、COSY、HSQC 和 HMBC)、MS、IR 和 UV 进行了详细表征;通过 X-ray 单晶衍射仪测定了该化合物的晶体结构,实验结果表明该晶体属于三方晶系(空间群  $R\bar{3}$ ,  $a=1.833\,7(3)$  nm,  $b=1.833\,7(2)$  nm,  $c=1.777\,7(4)$  nm,  $V=5.176\,4(15)$  nm<sup>3</sup>,  $Z=18$ ),很好地支持了波谱表征的结果。同时,结合密度泛函计算,研究了 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑的荧光光谱。结果表明,化合物的双荧光不是由同一种异构体发射的,而是来源于不同异构体:长波区 500~600 nm 的荧光由 K 构型发射,短波区 350~450 nm 的发射由异构体 E1 和 E2 共同产生,理论预测的光谱与实验一致。

**关键词:** 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑;核磁共振;晶体结构;荧光光谱

中图分类号: O626.23

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)03-0480-07

## Synthesis, Crystal Structure and Fluorescence Characteristics on 2-(2-Amino-3-pyridyl)-benzimidazole

YI Ping-Gui\* WANG Tao YU Xian-Yong ZHOU Ji-Ming LIU Rong-Hua

LI Xiao-Fang WANG Zhao-Xu ZHENG Bai-Shu

(Key Laboratory of Theoretical Chemistry and Molecular Simulation of Ministry of Education,

Hunan Province College Key Laboratory of QSAR/QSPR, School of Chemistry and Chemical Engineering,

Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411201, China)

**Abstract:** 2-(2-amino-3-pyridyl)-benzimidazole was synthesized and characterized by NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY, HSQC, and HMBC), MS, IR, and UV techniques. The crystal structure was determined by X-ray singlecrystal diffraction. The diffraction experiment confirmed the results of spectroscopic analysis and showed that the crystal belongs to rhombohedral, space group  $R\bar{3}$  with unit cell parameter  $a=1.833\,7(3)$  nm,  $b=1.833\,7(2)$  nm,  $c=1.777\,7(4)$  nm,  $V=5.176\,4(15)$  nm<sup>3</sup>,  $Z=18$ . The emission spectra of the isomers of 2-(2-amino-3-pyridyl)-benzimidazole were calculated by means of the density functional theory. These results show that the dual fluorescence of 2-(2-amino-3-pyridyl)-benzimidazole is produced by its different tautomers, but not by the same isomer: the longwavelength (500~600 nm) emission is from K tautomer, and the short wavelength band (350~450 nm) is produced by E1 and E2. The results of density functional calculations provide a reasonable explanation on the experimental phenomena. CCDC: 760505.

**Key words:** 2-(2-amino-3-pyridyl)-benzimidazole; NMR; crystal structure; fluorescence spectra

收稿日期:2010-06-20。收修改稿日期:2010-11-09。

国家自然科学基金(No.20772027,20803020,20971041)和湖南省教育厅(No.09K081,09B032)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: pgyi@hnust.cn, Tel: +86-731-58290187, Fax: +86-731-58290509; 会员登记号: S060006760M。

自 1965 年 Weller<sup>[1-2]</sup>首次用激发态质子转移解释水杨酸甲酯的荧光光谱 Stoke 效应以来,分子内质子转移引起了广泛的关注<sup>[3-9]</sup>。在过去的 50 多年,科学家对许多具有质子转移的体系进行了研究<sup>[10-25]</sup>,例如 Rozwadowski<sup>[26]</sup>和 Schilf<sup>[27]</sup>采用 hammet 常数与互变异构体的平衡常数研究了取代基效应对 Schiff 碱及其衍生物中质子转移的影响;李浩然等<sup>[28]</sup>研究了溶剂分子在尿嘧啶分子质子转移过程中的作用;Vargas<sup>[29]</sup>研究了温度对质子转移过程中各异构体所占比例的影响。由于分子内质子转移本身物理和化学本质的复杂性以及反应的迅速性,在很多具体情况下质子转移的详细机理仍然无法完全理解,如:能否发生分子内第一单重激发态分子转移,分子内第一单重激发态质子转移有无能垒,三重激发态对激发态质子转移的影响,基态有没有两个稳定态和分子间质子反应是协同还是分步的机理,所以仍有待于对它进行深入研究<sup>[30-32]</sup>。

2-苯并咪唑系化合物是具有分子内质子转移的重要分子<sup>[33-37]</sup>,也是一类性能优良的有机非线性光学材料<sup>[38-39]</sup>,研究此类分子的分子内质子转移过程机制对其在光电子器件的应用具有重要意义。先前虽有关于 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑质子转移现象的报道,但研究主要集中在其化学特性上,鲜见介质环境对质子转移影响的研究。根据袁彦杰等<sup>[40]</sup>的研究,发现介质环境对质子转移过程有较大影响,因此研究化合物在不同溶剂中的质子转移过程具有重要意义。本文在合成 2-苯并咪唑系化合物的基础上,通过多种谱学技术对标题化合物分子结构进行了详细表征,结合密度泛函计算研究了它在不同溶剂中的荧光光谱,并合理地解释了实验现象。

## 1 实验与方法

### 1.1 仪器和试剂

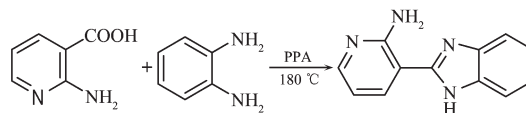
NMR 采用 Bruke AV II 500 MHz 核磁共振谱波谱仪测定,MS 采用美国 Agilent 公司 6120 LC/MS 型质谱仪测定;UV 采用 SHIMADZU UV-2501PC 紫

外光谱仪测定;IR 使用 Perkin-Elmer FT 红外光谱仪测定;荧光采用 SHIMADZU RF-5301PC 荧光光谱仪测定;熔点测定采用北京泰克 X-4 数字显示显微熔点仪测定,温度计未校正。

实验所用的试剂如多聚磷酸、氨水、NaCl、邻苯二胺、2-氨基烟酸等均为国产分析纯试剂,所有试剂未经进一步纯化,实验用水均为蒸馏水。

### 1.2 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑的合成

2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑参照文献<sup>[41]</sup>报道的方法合成,反应路线见 Scheme 1,产率约 80%。m.p. 217~219 °C;UV (EtOH)  $\lambda_{\max}$ : 346 nm;<sup>1</sup>H NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, ppm):  $\delta$ : 6.72 (dd,  $J=7.69, 4.80$  Hz, 1H, Py-H), 7.20 (t,  $J=7.50$  Hz, 1H, Ar-H), 7.25 (t,  $J=7.50$  Hz, 1H, Ar-H), 7.53 (d,  $J=7.82$  Hz, 1H, Ar-H), 7.69 (d,  $J=7.82$  Hz, 1H, Ar-H), 7.88 (s, 2H, N-H), 8.09 (dd,  $J=4.80, 1.68$  Hz, 1H, Py-H), 8.21 (dd,  $J=7.69, 1.68$  Hz, 1H, Py-H), 12.88 (s, 1H, N-H);<sup>13</sup>C NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz, ppm):  $\delta$ : 157.8, 151.2, 150.2, 143.1, 135.5, 134.3, 123.3, 122.2, 118.9, 112.1, 111.4, 106.3。IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 3 402, 3 283, 3 057~2 679, 1 609, 1 478, 737;MS-ESI  $m/z$ : 211[M+H]<sup>+</sup>。



Scheme 1 Synthetic route of 2-(2-amino-3-pyridyl)-benzimidazole

### 1.3 晶体结构测定

晶体衍射数据在 Bruker Smart APEX 1000 CCD 衍射仪上,采用石墨单色化的 Mo  $K\alpha$  射线( $\lambda=0.071\,073$  nm),在 113 K 下运用  $\varphi$ - $\omega$  扫描技术收集。收集的数据通过 SAINTPLUS 程序还原,SADABS 做吸收校正;晶体结构运用 SHELXS-97 程序由直接法解出并用 SHELXL-97 程序对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子进行了全矩阵最小二乘法精修。有关晶体其他一些详细的信息列于表 1。

CCDC:760505。

表 1 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑的晶体数据和结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement for 2-(2-amino-3-pyridyl)-benzimidazole

|                   |                                                  |                   |            |
|-------------------|--------------------------------------------------|-------------------|------------|
| Empirical formula | $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_5$ | $a / \text{nm}$   | 1.833 7(3) |
| Formula weight    | 219.25                                           | $b / \text{nm}$   | 1.833 7(3) |
| Temperature / K   | 113                                              | $c / \text{nm}$   | 1.777 7(4) |
| Crystal system    | Rhombohedral                                     | $V / \text{nm}^3$ | 5.176 4(1) |
| Space group       | $R\bar{3}$                                       | $Z$               | 18         |

续表 1

|                                                   |                                                              |                                                                   |                  |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------|
| $D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$           | 1.266                                                        | Independent reflections ( $R_{\text{int}}$ )                      | 2 739 (0.034 9)  |
| Absorption coefficient / $\text{mm}^{-1}$         | 0.083                                                        | Data / restraints / parameters                                    | 2 739 / 36 / 207 |
| $F(000)$                                          | 2 070                                                        | Goodness-of-fit on $F^2$                                          | 1.205            |
| Crystal size / mm                                 | 0.24×0.22×0.20                                               | Final $R$ indices $R_1, wR_2^a$ ( $I > 2\sigma(I)$ )              | 0.067 3, 0.182 4 |
| $\theta$ range for data collection / ( $^\circ$ ) | 2.22~27.89                                                   | $R$ indices $R_1, wR_2$ (all data)                                | 0.074 0, 0.187 3 |
| Limiting indices                                  | $-23 \leq h \leq 24, -23 \leq k \leq 24, -23 \leq l \leq 23$ | Largest diff. peak and hole / ( $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ ) | 442 and -245     |
| Reflections collected                             | 16 606                                                       |                                                                   |                  |

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

## 1.4 计算方法

本文采用含时密度泛函理论(TDDFT)与单激发组态相互作用(CIS)相结合的计算方法,拟在 CIS/6-31G(d,p)水平上,对气相条件下 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑分子异构体激发态进行了全优化,通过振动频率分析确认其稳定性,然后在 TD OLYP/6-31++G(d,p)水平上进行激发态能量计算。计算溶剂作用时,在 CIS/6-31G(d,p)水平上结合 PCM<sup>[42-44]</sup>模型对异构体激发态进行了全优化,然后在 TD OLYP/6-31++G(d,p)水平上结合 PCM 模型对已优化的激发态结构进行单点能计算,全部计算在 Gaussian 03<sup>[45]</sup>软件包上完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 谱学表征

目标产物经 NMR、IR 和元素分析而确定结构。在 IR 谱中,3 402 和 3 283  $\text{cm}^{-1}$  处出现 2 个吸收峰,

分别归属为咪唑环上-NH-和吡啶环上-NH<sub>2</sub> 的  $\nu_{\text{NH}}$  伸缩振动;1 609  $\text{cm}^{-1}$  处尖而强的吸收峰对应于  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  伸缩振动;737  $\text{cm}^{-1}$  处尖锐的吸收峰则为邻取代苯环的特征吸收峰。

在  $^1\text{H}$  NMR 谱中, $\delta=12.90$  和 7.88 的单峰分别归属于咪唑环上的-NH 和吡啶环上的-NH<sub>2</sub>。同时由于吡啶环上 N 原子的吸电诱导作用,使其位氢的化学位移趋于低场,因此  $\delta=8.21$  归属于 11-H(各原子编号参见图 2)。根据化合物的 COSY 谱,可观察到谱峰  $\delta=8.21 \rightarrow 6.72 \rightarrow 8.09$  存在相关,因此 10-H 和 9-H 的化学位移分别为  $\delta=6.72$  和 8.09(而  $\delta=6.72, 8.09$  和 8.1 谱峰的耦合常数也从另一方面支持了从 COSY 谱中得到的结论)。确定吡啶环上氢的化学位移后,可从化合物的 HSQC 谱(见图 1)容易地归属出 9-C、10-C 和 11-C 的化学位移分别为  $\delta=150.2, 112.1$  和 135.5。在 HMBC 谱(见图 1)中, $\delta=106.3$  的谱峰与 9-H 和 10-H 存在远程相关, $\delta=157.8$  的谱峰与 9-H

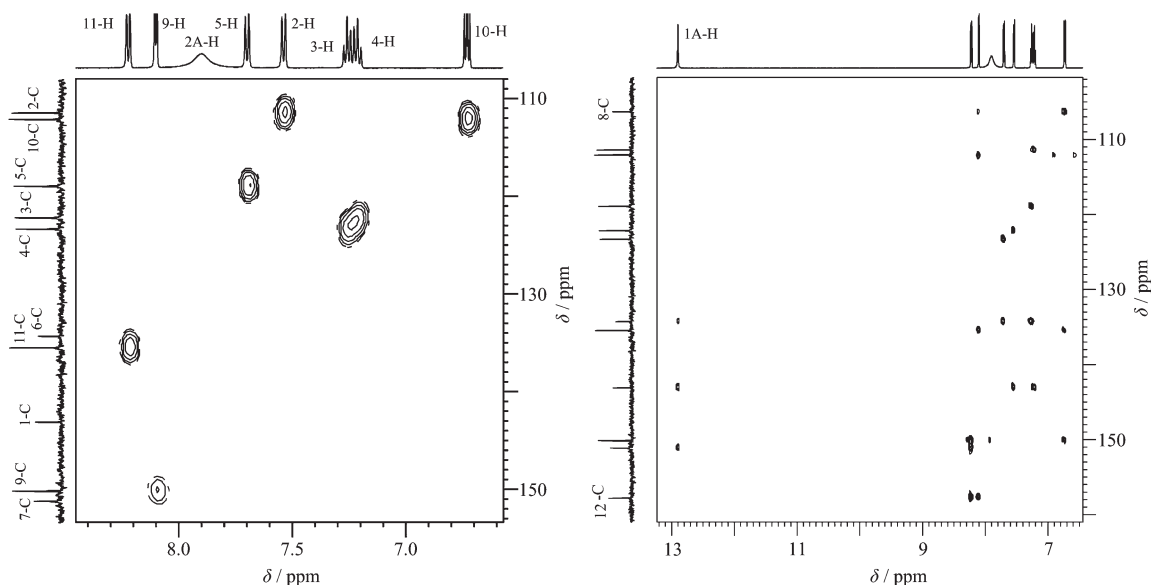


图 1 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑的 HSQC 和 HMBC 谱

Fig.1 HSQC and HMBC spectra of 2-(2-amino-3-pyridyl)-benzimidazole

和 11-H 存在远程相关,因此  $\delta=106.3$  和  $157.8$  分别对应于 8-C 和 12-C。

另一方面,在 HMBC 谱中,可观察到  $\delta=151.2$ 、 $143.1$  和  $134.3$  的谱峰与 1A-H 存在远程相关,由于 7-C 位于 2 个 N 原子中间,受吸电的诱导效应大,其化学位移趋于低场,故  $\delta=151.2$  归属为 7-C,而 9-H 与之远程相关,也支持了对 7-C 的归属。由于 1-C 与 1A-H 的距离小于 6-C 的,故 1-C 与 1A-H 的交叉峰强度要大于 6-C 的,故而  $\delta=143.1$  对应于 1-C 的化学位移, $\delta=134.3$  对应于 6-C 的化学位移。在确定 1-C 后,可根据与之相关的交叉峰,可知  $\delta=111.4$  或  $122.2$  对应于 2-C 或 3-C,根据它们在 HSQC 谱中所

对应 H 的裂峰情况,2-C 和 2-H 的化学位移应为  $\delta=114.2$  和  $7.53(\text{d})$ ,3-C 和 3-H 的化学位移应为  $122.2$  和  $7.20(\text{t})$ 。同理,可归属 4-C 和 4-H 的化学位移分别为  $123.3$  和  $7.25(\text{t})$ ,5-C 和 5-H 的化学位移分别为  $118.9$  和  $7.69(\text{d})$ 。

## 2.2 晶体结构

2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑的分子结构如图 2a 所示(部分键长和键角见表 2)。在该分子中存在 2 个平面:苯并咪唑环平面和吡啶环平面,两平面间的二面角为  $10.9^\circ$ ,整个分子表现为略微弯曲的平面结构,两平面的交线是 C(7)-C(8)键,键长为  $0.146\ 0(2)\ \text{nm}$ ,介于双键( $0.132\ \text{nm}$ )和单键( $0.153\ \text{nm}$ )之间,

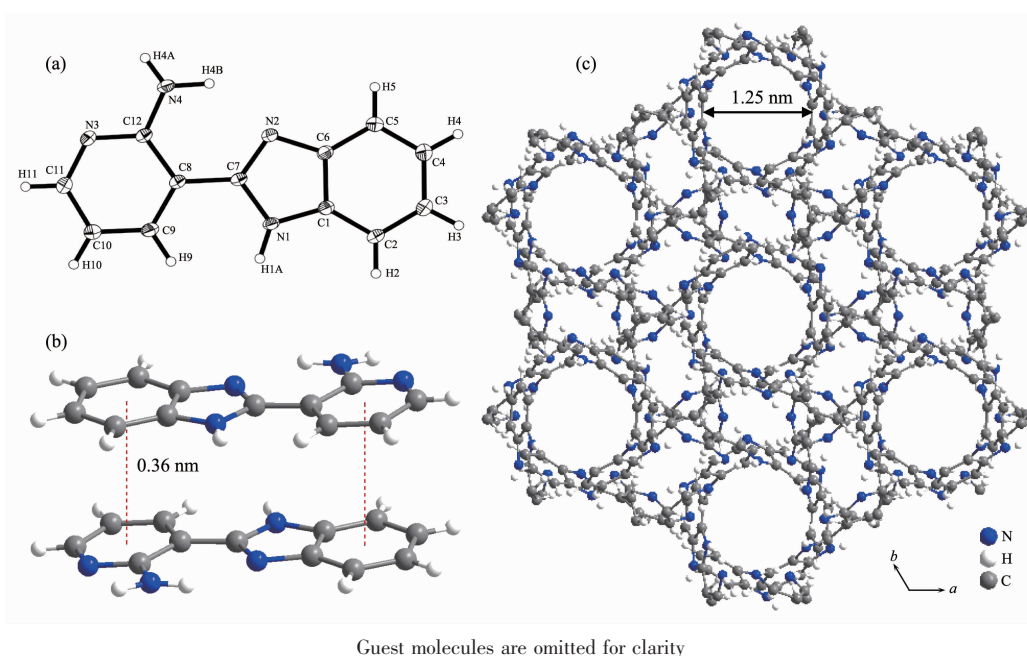


图 2 (a) 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑的分子结构; (b) 晶体中两相互平行的标题分子间的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用; (c) 标题分子沿  $c$  轴方向的晶胞堆积图

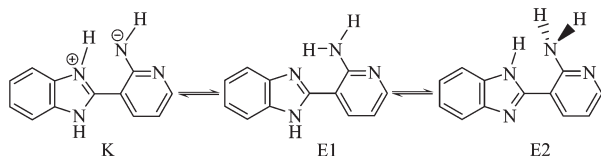
Fig.2 (a) Molecular structure of 2-(2-amino-3-pyridyl)-benzimidazole; (b)  $\pi$ - $\pi$  interaction between two molecules in crystals; (c) Crystal packing viewed from the  $c$  axis are presented

表 2 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ( $^\circ$ ) of 2-(2-amino-3-pyridyl)-benzimidazole

|                  |            |                 |            |                 |            |
|------------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|
| N(1)-C(7)        | 0.137 0(2) | N(3)-C(12)      | 0.135 2(2) | N(2)-C(6)       | 0.139 4(2) |
| N(1)-C(1)        | 0.137 5(2) | N(4)-C(12)      | 0.135 4(2) | N(3)-C(11)      | 0.133 7(3) |
| N(1)-H(1A)       | 0.093(2)   | N(4)-H(4A)      | 0.093(3)   | N(2)-C(6)       | 0.139 4(2) |
| N(2)-C(7)        | 0.133 3(2) | N(4)-H(4B)      | 0.103(3)   | N(3)-C(11)      | 0.133 7(3) |
| C(7)-N(1)-C(1)   | 107.31(15) | N(1)-C(1)-C(2)  | 131.63(17) | C(9)-C(8)-C(7)  | 121.05(16) |
| C(7)-N(2)-C(6)   | 105.17(14) | N(2)-C(7)-N(1)  | 112.22(16) | C(12)-C(8)-C(7) | 121.68(16) |
| C(11)-N(3)-C(12) | 118.80(16) | N(2)-C(7)-C(8)  | 126.17(15) | N(3)-C(12)-C(8) | 121.33(16) |
| N(2)-C(6)-C(1)   | 109.47(16) | C(9)-C(8)-C(12) | 117.23(17) | N(4)-C(12)-C(8) | 122.39(17) |

这可能是由于咪唑环与吡啶环形成大的共轭体而使 C-C 单键键长缩短,而 C(12)-N(4)的键长为 0.135 4(2) nm 和吡啶环上 C(12)-N(3)键长 0.135 2(2) nm 十分接近,接近双键,更接近 Scheme 2 中的 T 式结构。



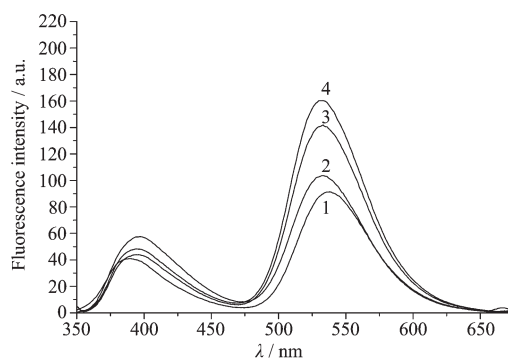
Scheme 2 Mechanisms of intramolecular proton transfer of 2-(2-amino-3-pyridyl)-benzimidazole

标题化合物的晶体结构分析表明:2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑存在较强分子内氢键(H4B $\cdots$ N2, 键长为 0.196(3) nm, 键角为  $\angle$ N4-H4B $\cdots$ N2=132.45 $^\circ$ )和两种类型的分子间氢键:H1A $\cdots$ N3, 键长为 0.189(2) nm, 键角为  $\angle$ N1-H1A $\cdots$ N3=164.27 $^\circ$ ; H4A $\cdots$ N2, 键长为 0.225(3) nm, 键角为  $\angle$ N4-H4A $\cdots$ N2=170.87 $^\circ$ 。另外,在两相互平行的分子中,吡啶环与苯环之间还存在较强的堆积作用,作用距离为 0.36 nm(见图 2b)。标题化合物的三维晶体结构正是通过以上氢键和  $\pi$ - $\pi$  堆积等弱相互作用构筑起来的。该三维结构沿  $c$  轴方向存在一个一维孔道(见图 2c),直径约为 1.25 nm,而无序的溶剂水分子恰好位于孔道中央。

## 2.3 荧光光谱

图 3 是 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑分子在

溶剂中的荧光光谱,化合物在所有溶剂中的发射光谱均存在双荧光,短波发射波长约在 395 nm,长波发射波长约在 535 nm,且长波区荧光强度大于短波区荧光强度。同时,结合理论计算进一步对该问题进行研究,分别计算出 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑的 3 种构型在气相以及溶剂中的荧光发射波长( $\lambda$ )、谐振强度 $f$ 、基态总能量( $E_{s0}$ )、以 E1 基态为基准的相对能量( $\Delta E_{s0}$ )、第一激发态总能量( $E_{s1}$ )和以 E1 激发态为基准的相对能量( $\Delta E_{s1}$ ),结果如表 3 所示。



1: dichloromethane,  $\lambda_{EX}$ =332 nm; 2: propanol,  $\lambda_{EX}$ =343 nm; 3: ethanol,  $\lambda_{EX}$ =343 nm; 4: methanol,  $\lambda_{EX}$ =334 nm

图 3 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑在溶剂中的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of 2-(2-amino-3-pyridyl)-benzimidazole in few solvents

根据理论计算,在溶剂中 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑分子内质子转移机理如 Scheme 2 所示,

表 3 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑激发态( $S_1(\pi, \pi^*)$ )性质的计算值

Table 3 Calculated property for 2-(2-amino-3-pyridyl)-benzimidazole in the excited state ( $S_1(\pi, \pi^*)$ )

|                                                    | Tautomers | $\lambda$ / nm | Harmonic intensity | $E_{s0}$ / Hartree | $\Delta E_{s0}$ / (kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ ) | $E_{s1}$ / Hartree | $\Delta E_{s1}$ / (kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ ) |
|----------------------------------------------------|-----------|----------------|--------------------|--------------------|---------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------|
| Gas                                                | E1        | 397.03         | 0.458 3            | -682.150 4         | 0.00                                        | -682.035 7         | 0.00                                        |
|                                                    | E2        | 387.63         | 0.484 5            | -682.141 1         | 23.99                                       | -682.023 6         | 31.72                                       |
|                                                    | K         | 520.68         | 0.240 4            | -682.118 4         | 82.53                                       | -682.030 9         | 12.38                                       |
| CH <sub>3</sub> OH                                 | E1        | 406.53         | 0.593 3            | -682.169 9         | 0.00                                        | -682.057 9         | 0.00                                        |
|                                                    | E2        | 410.1          | 0.606 4            | -682.160 3         | 24.76                                       | -682.049 3         | 22.62                                       |
|                                                    | K         | 503.05         | 0.332 3            | -682.144 8         | 64.74                                       | -682.054 2         | 9.68                                        |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH                 | E1        | 407.61         | 0.603 8            | -682.169 3         | 0.00                                        | -682.057 6         | 0.00                                        |
|                                                    | E2        | 410.90         | 0.618 5            | -682.159 7         | 24.76                                       | -682.048 8         | 22.93                                       |
|                                                    | K         | 504.26         | 0.338 3            | -682.144 1         | 65.00                                       | -682.053 8         | 10.02                                       |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | E1        | 406.89         | 0.595              | -682.169           | 0.00                                        | -682.057 1         | 0.00                                        |
|                                                    | E2        | 409.03         | 0.613 6            | -682.157           | 30.95                                       | -682.045 6         | 30.09                                       |
|                                                    | K         | 503.72         | 0.332 5            | -682.143 2         | 67.57                                       | -682.052 8         | 11.32                                       |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                    | E1        | 410.02         | 0.622 3            | -682.164 5         | 0.00                                        | -682.053 3         | 0                                           |
|                                                    | E2        | 411.03         | 0.646 3            | -682.154 9         | 24.76                                       | -682.044 1         | 23.90                                       |
|                                                    | K         | 509.18         | 0.347              | -682.138 5         | 67.06                                       | -682.049 1         | 11.08                                       |

其中 E1 和 E2 为正常构型, K 为质子转移构型, 3 种分子构型均以一定的动态平衡方式存在。从表 3 所得的计算结果可知: 在基态下, 无论是在气相或溶剂中, 3 种构型中 E1 基态能量最小, 表明 E1 是基态时的优势构型(也与晶体结构相一致)。当在激发态时, 气相中的 E1 与 K 之间的能量差约  $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而在溶剂中二者的能量差最小仅  $8.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 通过分子内质子转移可以生成 K, 因此在激发态下除了烯氨式 E1 和 E2 外, 还应该存在 K 构型。同时通过对 E1 和 E2 的发射波长计算可知, 二者的发射波长均位于短波区, 故认为 E1 和 E2 本身并不能发射双荧光, 长波区强发射峰可能由其他异构体发射。根据以上分析可知, E1 在激发态时可发生分子内质子转移反应而生成异构体 K, 计算结果也证明了 K 的发射能的确处于长波区域, 约为  $509 \text{ nm}$ , 和实验值  $525 \text{ nm}$  相比, 仅仅相差  $16 \text{ nm}$ 。即实验光谱中双荧光的特征可以解释为: 长波区的强发射来源于经 ESIPT 过程生成的异构体 K, 而短波区的弱峰则是 E1 和 E2 共同发射引起的。

另一方面, 由图 3 可知, K 构型的荧光强度均大于 E1 和 E2 构型的荧光强度, 与计算所得二者谐振强度的大小关系相反, 这是因为不同构型的荧光强度还受到浓度影响, 浓度越大, 荧光强度越强, 所以在溶剂中 K 是优势构型, 而 K 是 E1 通过质子转移过程生成, 由此可知, E1 发生质子转移生成 K 的速率大于激发 E1 发射荧光的速率。

### 3 结 论

本文在合成 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑的基础上, 利用多种谱学手段结合单晶衍射对其进行详细的表征。晶体衍射结果表明该晶体属于菱形晶系, 存在分子内氢键和分子间氢键, 从而降低体系的能量而有利于晶体结构的稳定; 另一方面, 2-(2-氨基-3-吡啶基)-苯并咪唑的荧光光谱表明, 化合物在所有溶剂中均存在双荧光带, 短波荧光带由 E1 和 E2 结构发射, 长波荧光带来源于构型 E1 通过质子转移过生成的构型 K 荧光, 且长波荧光强度大于短波荧光强度, 理论预测的光谱与实验一致。

#### 参考文献:

- [1] Weller A H. *Z. Elektrochem.*, **1956**, **60**:1144-1151
- [2] Been H, Grellmann K H, Gurr M, et al. *Discuss. Faraday Soc.*, **1965**, **39**:183-193
- [3] Barbara P F, Nicol P F, El-Sayed M A. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**(25):10215-10222
- [4] Nibbering E J, Elsaesser T. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**(4):1887-1893
- [5] Dermota T E, Zhong Q, Castleman A W. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**(4):1861-1869
- [6] Stolow A, Bragg A E, Neumark D M. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**(4):1719-1726
- [7] Kryachko E S, Nguyen M T, Zeegers-Huykens T. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**(10):1934-1941
- [8] YI Ping-Gui(易平贵), PENG Hong-Liang(彭洪亮), YU Xian-Yong(于贤勇), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2009**, **67**(4):276-282
- [9] Hu X B, Li H R, Liang W C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(12):5935-5942
- [10] Rodríguez-Santiago L, Sodupe M, Bertran J. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**(6):1256-1263
- [11] Melhuish W H. *J. Phys. Chem.*, **1961**, **65**(2):229-235
- [12] Catalán J, Fernández-Alonso J I. *J. Mol. Struct.*, **1975**, **27**(2):59-65
- [13] Catalán J, Fernández-Alonso J I. *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, **18**(1):37-40
- [14] Hou S Y, Hetherington W M, Korenowski G M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, **68**(3):282-284
- [15] Goodman J, Brus L E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, **100**(24):7472-7474
- [16] Smith K K, Kaufmann K J. *J. Phys. Chem.*, **1981**, **85**(20):2895-2904
- [17] Nishiya T, Yamauchi S, Baba M, et al. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **86**(22):5730-5738
- [18] Gormin D A, Heldt J, Kasha M. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**(3):1185-1192
- [19] Hoshimoto E, Yamauchi S, Hirota N, et al. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**(25):10229-10236
- [20] Olivieri A C, Sanz D S, Claramunt R. M, et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1993**:1597-1604
- [21] Swinney T C, Kelley D F. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **99**(1):211-217
- [22] Drokidis X, Goncalves V, Savin A, et al. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**(26):5065-5072
- [23] Sobolewski A L, Domcke W. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, **310**(5):548-554
- [24] Mordzinski A, Grabowska A. *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, **90**(2):122-127
- [25] Chou P T, Studer S L, Martinez M L. *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, **178**(4):393-398
- [26] Rozwadowski Z, Majewski E, Dziembowska T, et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**:2809-2817

- [27]Schilf W, Kamieński B, Szady-Chelmieniecka A, et al. *J. Mol. Struct.*, **2004**,**700**:105-114
- [28]Hu X B, Li H R, Liang W C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(34):12999-13007
- [29]Vargas V, Amigo L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**: 1124-1131
- [30]Faxen K, Gilderson G, Adelroth P, et al. *Nature*, **2005**,**437**: 286-293
- [31]Catalán J, Valle J C D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**(10): 4321-4332
- [32]Lu C, Hsieh R M R, Lee I R, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**,**310**(2):102-110
- [33]Williams D L, Heller A. *J. Phys. Chem.*, **1970**,**74**(26):4473-4481
- [34]Sinha H K, Dogra S K. *Chem. Phys.*, **1986**,**102** (33):337-347
- [35]Mukherjee T K, Datta A. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110** (6): 2611-2618
- [36]Penedo J C, Lustres J L P, Lema I G, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2004**,**108**(29):6117-6125
- [37]XU Weng-Guo(徐文国), FENG Ji-Kang(封继康), SUN Jia-Zhong(孙家钟). *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1993**,**12**:1700-1708
- [38]Zhang G, Wang H, Yu Y. *Applied Physics B*, **2003**,**76**:677-685
- [39]Balamurali M M, Dogra S K. *Chem. Phys.*, **2004**,**305**(2):95-103
- [40]YUAN Yan-Jie(袁彦杰), HE Rong-Xing(何荣幸), WANG Hui(王辉), et al. *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2009**,**30**:992-1001
- [41]Middleton R W, Wiberly J. *Heterocyclic. Chem.*, **1980**,**17** (6):1757-1765
- [42]Cancès M T, Mennucci B, Tomasi J. *J. Chem. Phys.*, **1997**, **107**(8):3032-3041
- [43]Cossi M, Barone V, Mennucci B. *J. Chem. Phys. Lett.*, **1998**,**286**(2):253-260
- [44]Mennucci B, Tomasi J. *J. Chem. Phys.*, **1997**,**106**(12):5151-5158
- [45]Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 03, Revision B 03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.