

基于 2,6-二(2-苯并咪唑基)吡啶配体的锌(II)、镍(II) 配合物的合成、晶体结构及荧光性质

郭应臣* 陈书阳 邱东方 冯玉全 宋文河
(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 2,6-二(2-苯并咪唑基)吡啶(BBPY)和 2,6-吡啶二羧酸(DPA)的锌(II)配合物 $[\text{Zn}(\text{BBPY})(\text{DPA})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) 及镍(II)配合物 $[\text{Ni}(\text{BBPY})_2]\text{SO}_4$ (**2**)。对它们进行了元素分析、红外光谱、热重等表征, 并用 X-射线单晶衍射测定了配合物的晶体结构。配合物 **1** 属单斜晶系, Cc 空间群, 晶胞参数 $a=1.694\ 5(12)\ \text{nm}$, $b=1.272\ 1(9)\ \text{nm}$, $c=1.065\ 8(7)\ \text{nm}$, $\beta=92.506(12)^\circ$ 。配体 2,6-二(2-苯并咪唑基)吡啶中的 3 个氮原子与 2,6-吡啶二羧酸中的 1 个氮和 2 个羧基氧原子与锌(II)配位, 形成六配位的畸变八面体构型; 配合物 **2** 也属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 晶胞参数 $a=1.373\ 5(8)\ \text{nm}$, $b=1.383\ 8(8)\ \text{nm}$, $c=2.027\ 0(11)\ \text{nm}$, $\beta=106.133(10)^\circ$ 。配体中每个 2,6-二(2-苯并咪唑基)吡啶中的 3 个氮原子与镍(II)配位, 也形成六配位的畸变八面体构型。室温固态荧光测试显示, 配合物 **1** 在 428.9 nm(λ_{max})处具有强的荧光发射。

关键词: 2,6-二(2-苯并咪唑基)吡啶; 锌(II)配合物; 镍(II)配合物; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.24+1; O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)08-1517-06

Syntheses, Crystal Structures and Photoluminescence Property of Zinc(II) and Nickel(II) Complexes with 2,6-Bis(2-benzimidazolyl)pyridine

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

Abstract: Two new supermolecular complexes, $[\text{Zn}(\text{BBPY})(\text{DPA})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Ni}(\text{BBPY})_2]\text{SO}_4$ (**2**) were synthesized by the hydrothermal reaction of *o*-phenylenediamine, 2,6-dipicolinic acid (DPA) with $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ or $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 10% H_3PO_4 solution. Their structures were characterized by elemental analysis, IR spectral analysis and thermogravimetric analysis. The single crystal structures were determined by the X-ray single crystal diffraction. Complex (**1**) belongs to monoclinic system and the space group is Cc , the parameters of the crystal cell for the compound are $a=1.694\ 5(12)\ \text{nm}$, $b=1.272\ 1(9)\ \text{nm}$, $c=1.065\ 8(7)\ \text{nm}$, $\beta=92.506(12)^\circ$. The zinc (II) is coordinated with three nitrogen atoms of one 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridine (BBPY) molecule, one nitrogen atom and two oxygen atoms of one DPA molecule, generating a distorted octahedral coordination geometry. Complex (**2**) belongs to monoclinic system and the space group is $P2_1/c$, the parameters of the crystal cell for the compound are $a=1.373\ 5(8)\ \text{nm}$, $b=1.383\ 8(8)\ \text{nm}$, $c=2.027\ 0(11)\ \text{nm}$, $\beta=106.133(10)^\circ$. The nickel (II) is coordinated with six nitrogen atoms of two BBPY molecule, forming a distorted octahedral coordination geometry, too. Complex (**1**) shows a strong fluorescence-emission ($\lambda_{\text{max}}=428.9\ \text{nm}$) at solid state. CCDC: 787387, **1**; 787388, **2**.

Key words: 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridine; zinc(II); nickel(II); crystal structure; photoluminescence

收稿日期: 2010-10-09。收修改稿日期: 2011-03-30。

河南省科技厅科技攻关项目(No.092102310309)资助。

*通讯联系人。E-mail: gycguo@yahoo.com.cn

0 引言

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,可作为药物中间体,制备人、畜的驱虫药物等,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]。在医药方面,由于苯并咪唑所含的咪唑环和苯并咪唑杂环具有抗寄生虫、抗菌、抗炎、抗癌、镇静、利尿等药物活性,对协调生理平衡具有重要意义。此外,还具有降血压、改善心血管等生理活性,也可作为动物中毒的解毒剂^[3]。由于该类化合物具有特殊的结构、生理活性和反应活性等,应用十分广泛^[4-5]。

近年来,由于含苯并咪唑功能基的有机化合物具有较强的配位能力及配位构型多样性,使含苯并咪唑配体的配位化学成为十分活跃的研究课题,特别是过渡金属的苯并咪唑类配合物的研究,目前无论是国际还是国内都呈现出良好的发展趋势^[6-7]。同时,由于苯并咪唑类配体具有 π - π 堆积作用,使得这类配体的金属配合物基元之间常常可以通过氢键及 π - π 堆积作用形成许多结构新颖的超分子化合物^[8-10]。为了探讨锌(II)、镍(II)与苯并咪唑及其衍生物形成的配合物的结构和性质,我们将邻苯二胺、2,6-吡啶二羧酸与醋酸锌或硫酸镍的磷酸溶液作用,经水热反应,合成了两种新的苯并咪唑类超分子配合物 $[\text{Zn}(\text{BBPY})(\text{DPA})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**)和 $[\text{Ni}(\text{BBPY})_2]\text{SO}_4$ (**2**)。通过元素分析、红外光谱和热重,对配合物进行了表征,用 X 射线单晶衍射测定了配合物的晶体结构,并研究了它们的荧光性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

邻苯二胺、2,6-吡啶二羧酸、醋酸锌、硫酸镍和磷酸均为分析纯。

Elementar Vario El 元素分析仪 (Germany Elementar); 红外光谱用 NICOLET 5700 FTIR 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 型热分析仪 (Perkin-Elmer),氮气气氛, Al_2O_3 作参比,从室温到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$,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 配合物合成^[11]

将 0.439 g (2 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶于 15 mL 10% H_3PO_4 中,加入 0.670 g (4 mmol) 2,6-吡啶二羧酸和 0.825 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,于釜底析出无色的块状晶体。用 10% H_3PO_4 、无水乙醇洗涤后, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温真空干燥 4 h ,产率 43.2% (按 Zn^{2+} 浓度计)。配合物 **1** ($\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_5\text{Zn}$) 的元素分析结果 (括号内为计算值, %): C 55.59 (55.78), H 3.11 (3.24), N 15.16 (15.01); IR (KBr, cm^{-1}): $3428.4, 3196.0, 3057.9, 2889.7, 1644.6$ (vs), 1599.1 (vs), $1473.5, 1416.3, 1362.9, 1274.6, 1170.4$ (s), 742.5 (s), $625.6, 433.5, 346.3$ 。

同法制得 2,6-二(2-苯并咪唑基)吡啶镍(II)配合物 $[\text{Ni}(\text{BBPY})_2]\text{SO}_4$, 为粉红色块状晶体,产率 34.6% 。配合物 **2** ($\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{SNi}$) 的元素分析结果 (括号内为计算值, %): C 58.89 (58.70), H 3.20 (3.37), N 17.86 (18.02); IR (KBr, cm^{-1}): $3160.7, 3062.6, 2874.5, 2747.6, 1605.2, 1590.3, 1494.0, 1462.2$ (vs), 1319.4 (s), $1270.2, 1097.7$ (s), $997.0, 745.7$ (s), $613.0, 425.9, 297.0$ 。

1.3 晶体结构的测定

分别选取合适的配合物 **1** ($0.23\text{ mm}\times 0.17\text{ mm}\times 0.14\text{ mm}$) 和配合物 **2** ($0.27\text{ mm}\times 0.24\text{ mm}\times 0.21\text{ mm}$) 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 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.071073\text{ nm}$) 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 $2.00^\circ\leq\theta\leq 25.00^\circ$ 和 $1.81^\circ\leq\theta\leq 25.00^\circ$ 范围内共收集 5363 和 17697 个衍射点,其中独立衍射点分别为 2550 ($R_{\text{int}}=0.0201$) 和 6347 ($R_{\text{int}}=0.0520$) 个,分别采用 2406 和 4602 个可观测点 ($I>2\sigma(I)$) 用于结构解析。全部数据经 Lp 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)。有机配体上的氢为理论加氢,水分子上的氢是由傅里叶差峰合成。所有的计算均采用 SHELXTL-97^[12] 程序包在 PC 计算机上完成。有关晶体学数据见表 1。

CCDC: 787387, **1**; 787388, **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 ₂₆ H ₁₈ N ₆ O ₅ Zn	C ₃₈ H ₂₆ N ₁₀ O ₄ SNi
Formula weight	559.83	777.46
Temperature / K	296(2)	296(2)
Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>Cc</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> / nm	1.694 5(12)	1.373 5(8)
<i>b</i> / nm	1.272 1(9)	1.383 8(8)
<i>c</i> / nm	1.065 8(7)	2.027 0(11)
β / (°)	92.506(12)	106.133(10)
Volume / nm ³	2.295(3)	3.701(4)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.620	1.395
Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.124	0.636
<i>F</i> (000)	1 144	1 600
Crystal size / mm	0.23×0.17×0.14	0.27×0.24×0.21
θ range for data collection / (°)	2.00 to 25.00	1.81 to 25.00
Limiting indices	$-20 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 15, -12 \leq l \leq 12$	$-16 \leq h \leq 13, -16 \leq k \leq 16, -24 \leq l \leq 23$
Transmission factors	0.858 5 and 0.782 0	0.878 1 and 0.847 1
Reflections collected / unique (<i>R_{int}</i>)	5 363 / 2 550 (0.020 1)	17 697 / 6 347 (0.052 0)
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Completeness to $\theta=25.00^\circ$ / %	96.2	97.3
Data / restraints / parameters	2 550 / 11 / 350	6 347 / 0 / 487
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.070	1.082
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.041 9, <i>wR</i> ₂ =0.112 0	<i>R</i> ₁ =0.085 0, <i>wR</i> ₂ =0.185 6
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.049 9, <i>wR</i> ₂ =0.147 4	<i>R</i> ₁ =0.106 5, <i>wR</i> ₂ =0.193 3
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	694 and -720	1 825 and -1 222

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

在配合物 **1** 的红外光谱图上, 苯并咪唑环上 N-H 的伸缩振动出现在 3 196.0, 2 889.7(m) cm⁻¹; 3 057.9 cm⁻¹ 处的吸收峰为苯环 C-H 的伸缩振动; 1 644.6 和 1 362.9 cm⁻¹ 可归属于 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 和 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 伸缩振动峰, $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-))>200$ cm⁻¹, 可推断配合物中羧基以单齿形式参与配位。433.5 和 346.3 (w) cm⁻¹ 处出现的新吸收峰为 $\nu_{\text{Zn}-\text{O}}$ 和 $\nu_{\text{Zn}-\text{N}}$ 的伸缩振动^[13], 表明 2,6-吡啶二羧酸的羧基 O(1)、O(3) 原子和 2,6-二(2-苯并咪唑基)吡啶中 N(1)、N(3)、N(4) 原子参与配位。742.5 cm⁻¹ 为苯环上 4 个邻位氢的面外弯曲振动^[13]。在 3 428.4 cm⁻¹ 处出现了宽的水分子 O-H 特征伸缩振动峰, 在 625.6 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。

在配合物 **2** 的红外光谱图上, 苯并咪唑环上 N-H 的伸缩振动出现在 3 160.7, 2 874.5, 2 747.6(w) cm⁻¹; 3 062.6 cm⁻¹ 为苯环 C-H 的伸缩振动; 1 605.2, 1 462.2 和 1 270.2 cm⁻¹ 处分别出现 $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 和 $\nu(\text{C}-\text{N})$ 的伸缩振动峰; 297.0 (w) cm⁻¹ 处出现的新吸收峰为 $\nu_{\text{Ni}-\text{N}}$ 的伸缩振动^[14], 表明 2,6-二(2-苯并咪唑基)吡啶中 N(1)、N(3)、N(4)、N(6)、N(8)、N(9) 原子参与配位; 745.7 cm⁻¹ 为苯环上 4 个邻位氢的面外弯曲振动; 硫酸根中 S-O 对称伸缩振动出现在 1 097.7 和 997.0 cm⁻¹, 弯曲振动出现在 613.0 cm⁻¹^[15]。这与结构解析结果相吻合。

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** 和 **2** 的分子结构示于图 1, 晶胞堆积图示于图 2。

邻苯二胺、2,6-吡啶二羧酸与醋酸锌或硫酸镍在 10% 磷酸溶液中, 通过水热反应, 分子间脱水、关环生成 2,6-二(2-苯并咪唑基)吡啶。由图 1 可知, 配

合物 **1** 由 1 个 Zn(II) 离子与 1 个 2,6-二(2-苯并咪唑基) 吡啶分子、1 个 2,6-吡啶二羧酸阴离子及 1 个 H₂O 分子组成。中心金属离子 Zn(II) 与 2,6-二(2-苯并咪唑基) 吡啶分子中的 N(1)、N(3)、N(4) 及 2,6-吡啶二羧酸阴离子中的 O(1)、O(3)、N(6) 原子配位, 构成 1

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 (°) of complexes **1** and **2**

Complex 1					
Zn(1)-N(6)	0.202 0(6)	Zn(1)-N(3)	0.209 5(6)	Zn(1)-O(3)	0.210 7(6)
Zn(1)-N(4)	0.212 5(7)	Zn(1)-N(1)	0.220 6(8)	Zn(1)-O(1)	0.225 6(7)
O(1W)-H(1WB)	0.085(2)	O(1W)-H(1WA)	0.084(2)		
N(6)-Zn(1)-N(3)	170.7(3)	N(6)-Zn(1)-O(3)	78.3(3)	N(3)-Zn(1)-O(3)	109.5(3)
N(6)-Zn(1)-N(4)	110.1(2)	N(3)-Zn(1)-N(4)	74.9(3)	O(3)-Zn(1)-N(4)	95.3(3)
N(6)-Zn(1)-N(1)	99.5(2)	N(3)-Zn(1)-N(1)	75.1(3)	O(3)-Zn(1)-N(1)	95.1(3)
N(4)-Zn(1)-N(1)	150.0(3)	N(6)-Zn(1)-O(1)	73.6(2)	N(3)-Zn(1)-O(1)	98.9(3)
O(3)-Zn(1)-O(1)	151.5(2)	N(4)-Zn(1)-O(1)	90.3(3)	N(1)-Zn(1)-O(1)	93.8(3)
H(1WB)-O(1W)-H(1WA)	130.0(10)				
Complex 2					
Ni(1)-N(8)	0.199 8(5)	Ni(1)-N(3)	0.202 2(5)	Ni(1)-N(6)	0.2101(6)
Ni(1)-N(9)	0.210 1(6)	Ni(1)-N(1)	0.211 6(6)	Ni(1)-N(4)	0.212 7(6)
S(1)-O(1)	0.146 4(6)	S(1)-O(2)	0.145 5(7)	S(1)-O(3)	0.1460(7)
S(1)-O(4)	0.144 5(6)				
N(8)-Ni(1)-N(3)	175.6(2)	N(8)-Ni(1)-N(6)	79.3(2)	N(3)-Ni(1)-N(6)	104.7(2)
N(8)-Ni(1)-N(9)	76.9(2)	N(3)-Ni(1)-N(9)	99.0(2)	N(6)-Ni(1)-N(9)	156.2(2)
N(8)-Ni(1)-N(1)	99.6(2)	N(3)-Ni(1)-N(1)	78.4(2)	N(6)-Ni(1)-N(1)	91.3(2)
N(9)-Ni(1)-N(1)	91.0(2)	N(8)-Ni(1)-N(4)	104.2(2)	N(3)-Ni(1)-N(4)	77.6(2)
N(6)-Ni(1)-N(4)	95.7(2)	N(9)-Ni(1)-N(4)	91.8(2)	N(1)-Ni(1)-N(4)	156.0(2)
O(4)-S(1)-O(2)	111.3(5)	O(4)-S(1)-O(3)	108.1(4)	O(2)-S(1)-O(3)	106.5(5)
O(4)-S(1)-O(1)	108.4(4)	O(2)-S(1)-O(1)	108.3(4)	O(3)-S(1)-O(1)	114.3(4)

表 3 配合物 **1** 和 **2** 的氢键

Table 3 Hydrogen bonds of complexes **1** and **2**

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
Complex 1				
N(2)-H(2A)...O(1) ^{#1}	0.086 0	0.185 9	0.264 9	151.90
N(5)-H(5A)...O(1W) ^{#2}	0.086 0	0.181 6	0.267 6	176.80
O(1W)-H(1WB)...O(3) ^{#3}	0.084 9	0.197 7	0.267 9	139.42
O(1W)-H(1WA)...O(2) ^{#4}	0.083 8	0.188 3	0.269 1	161.60
Complex 2				
N(2)-H(2A)...O(2) ^{#1}	0.086 0	0.203 9	0.274 1	138.31
N(5)-H(5A)...O(3)	0.086 0	0.193 7	0.279 6	176.08
N(7)-H(7)...O(1) ^{#2}	0.086 0	0.182 0	0.268 0	178.71
N(10)-H(10A)...O(4) ^{#3}	0.086 0	0.210 6	0.283 5	142.26

Symmetry code: **1**: ^{#1} *x*, -*y*+1, *z*-1/2; ^{#2} *x*+1, *y*, *z*+1; ^{#3} *x*-1, -*y*+1, *z*-1/2; ^{#4} *x*-1/2, *y*-1/2, *z*-1; **2**: ^{#1} -*x*+1, *y*-1/2, -*z*+1/2;

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

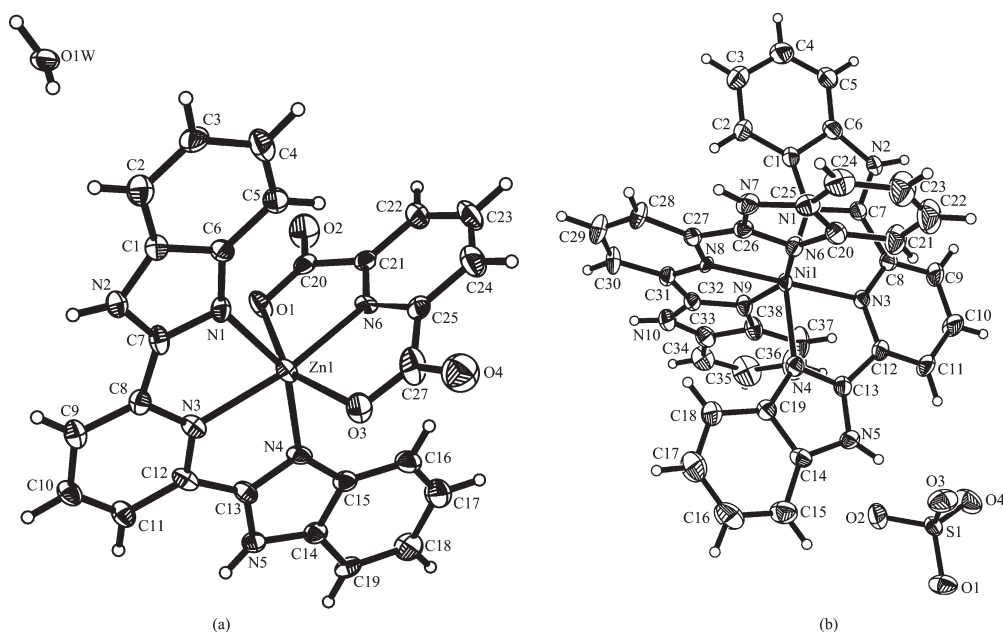


图 1 配合物 1 (a)和 2 (b)的分子结构

Fig.1 Molecular structures of complexes 1 (a) and 2 (b)

个六配位的畸变八面体构型。其中,N(1)、N(3)、N(4)和 N(6) 4 个原子位于赤道平面位置,N(6)原子偏离赤道平面 9.3° ,赤道平面上 4 个键角和为 $359.6(2)^\circ$,平均键角 89.9° ,4 个 Zn-N 键的平均键长为 $0.2115(6)$ nm。O(1)和 O(3) 2 个原子位于轴向位置,O(1)原子偏离轴向 16.4° ,O(3)原子偏离轴向 11.7° ,O(1)-Zn(1)-O(3)键角 $151.5(2)^\circ$ 。因此,Zn(II)离子处于畸变的八面体配位环境中。在配合物 1 的晶胞堆积图中,沿 a 轴方向分子间通过氢键 O(1W)-H(1WB) $\cdots$ O(3)^{#3}、O(1W)-H(1WA) $\cdots$ O(2)^{#4} 连接成链;沿 b 轴方向,链与链之间又通过氢键 N(5)-H(5A) $\cdots$ O(1W)^{#2} 及 π - π 堆积作用相互结合成面,其中,1 个单胞中的苯环面(C14、C15、C16、C17、C18 和 C19)到另一单胞中的苯环面(C1、C2、C3、C4、C5 和 C6)的质心距为 0.30441 nm,二面角为 $5.932(243)^\circ$;在 c 轴方向面与面之间也通过氢键 N(2)-H(2A) $\cdots$ O(1)^{#1} 相互结合成三维网状超分子结构。

配合物 2 由 1 个 Ni(II)离子与 2 个 2,6-二(2-苯并咪唑基)吡啶分子及 1 个 SO_4^{2-} 根阴离子组成。中心金属离子 Ni(II)与 2,6-二(2-苯并咪唑基)吡啶分子中的 N(1)、N(3)、N(4)、N(6)、N(8)、N(9)原子配位,构成 1 个六配位的畸变八面体构型。N(1)、N(3)、N(4)和 N(8) 4 个原子位于赤道平面位置,其中 4 个键角和为 $359.8(2)^\circ$,平均键角 89.95° ,4 个 Ni-N 键的平均键长为 $0.206575(5)$ nm。N(6)和 N(9) 2 个原子位于

轴向位置,N(6)-Ni(1)-N(9)键角 $156.2(2)^\circ$,同样,Ni(II)离子也处于畸变的八面体配位环境中。在 SO_4^{2-} 阴离子骨架中,S-O 键键长分布在 $0.1445(6)\sim 0.1464(6)$ nm 范围内,平均键长为 $0.1456(6)$ nm,O-S-O 键角分布在 $106.5(5)^\circ\sim 114.3(4)^\circ$ 范围内,平均键角为 $109.48(4)^\circ$ 。由此可知, SO_4^{2-} 四面体发生了一定程度的畸变。在配合物 2 的晶胞堆积图中,沿 a 轴方向分子间通过氢键 N(7)-H(7) $\cdots$ O(1)^{#2}、N(5)-H(5A) $\cdots$ O(3)连接成一维链,沿 b 轴方向,链与链之间又通过氢键 N(2)-H(2A) $\cdots$ O(2)^{#1}、N(10)-H(10A) $\cdots$ O(4)^{#3} 相互结合成二维层状结构,沿 c 轴方向看为二维层状超分子结构。

2.3 差热-热重分析

配合物 1 和 2 的热重分析在 $21\sim 1000^\circ\text{C}$ 范围内测定 (TG-TGA)。配合物 1 第一步失重从 $50.0\sim 105.0^\circ\text{C}$ 失重 3.4% ,失重温度较低,相当于失去 1 个结晶水,计算值为 3.22% ,这与晶体结构解析相吻合;第二步失重从 120 到 336°C 共失去 4.85% ,相当于分子内脱去 1 分子 CO,计算值为 5.0% ;第三步从 370 到 600.0°C 出现快速失重,共失重 31.8% ,相当于配体分解,失去 1 分子 CO 和一个苯并咪唑基 $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2$,计算值为 25.9% ;第四步从 610 到 989.0°C 出现配体的第二次快速分解,共失重 34.4% ,最后残留物余重 26.5% ,此值远大于推测残留物 ZnO 的计算值 14.54% 。一方面这是由于发生积碳现象而含有

其他的固体残留物, 另一方面到 989.0 °C 可能仍未达到热分解平台, 还有未分解完的有机配体^[16]。

配合物 **2** 从 21.0~240.0 °C 基本为一平台, 表明该配合物稳定性较高, 既不含结晶水又不含配位水, 这与元素分析结果相一致。第一步失重从 250.0~620.0 °C 失重 31.0%, 第二步失重从 610~999.8 °C 失重 24.2%, 这两步是配体的快速分解, 总失重 55.2%, 最后残留物余重 44.8%, 此值远大于推测残留物 NiSO₄ 的计算值 19.9%。一方面这是由于发生积碳现象而含有其他的固体残留物, 另一方面到 999.8 °C 仍未达到热分解平台, 还有未分解完的有机配体^[16]。

2.4 荧光光谱

图 2 是配体 BBPY 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 500 V, 它们的激发波长均为 $\lambda_{\text{ex}}=340$ nm。

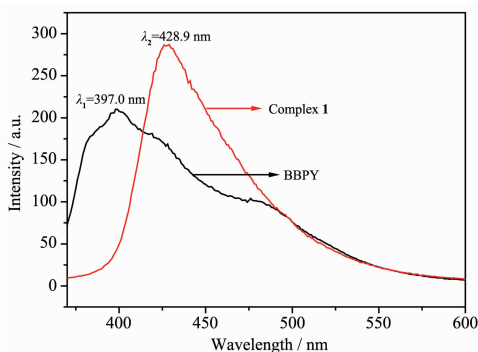


图 2 室温下配体 BBPY 和配合物 **1** 的固体荧光发射光谱

Fig.2 Emission spectra of ligand and complex **1** in solid state at ambient temperature

由图 2 可知, 室温时配体的发射峰 $\lambda_{\text{max}}=397.0$ nm, 归属于配体 $\pi^* \rightarrow \pi$ 跃迁。配合物 **1** 的发射峰出现在 $\lambda_{\text{max}}=428.9$ nm, 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 Zn(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 Zn²⁺ 配位后所形成 d-块的 LMCT 发光^[17], 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] Yang X P, Su C Y, Kang B S, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, *19*:3253-3260
- [4] Craigo W A, Lesueur B W, Skibo E B. *J. Med. Chem.*, **1999**, *42*(17):3324-3333
- [5] 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
- [6] JING Xiao-Bi(景峭壁), BI Xiao-Xin(毕晓昕), WANG Qing(汪清), et al. *Chin. J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2010**, *30*(4): 539-545
- [7] LI Jing(李静), JI Chang-Chun(季长春), WANG Zuo-Wei(王作为), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, *25*(12):2083-2089
- [8] CHEN Chun-Long(陈春龙), SU Cheng-Yong(苏成勇), KANG Bei-Sheng(康北笙). *Acta Sci. Nat. Univ. Sunyatseni (Zhongshan Daxue Xuebao)*, **2002**, *41*(5):40-44
- [9] ZHU Li(朱莉), YU Xian-Yong(于贤勇), LONG Yun-Fei(龙云飞), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2009**, *67*(2):139-144
- [10] 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
- [11] 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
- [12] Sheldrick G M. *SHELXL, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, Universitt Göttingen, Germany, **1997**.
- [13] QIU Dong-Fang(邱东方), GUO Ying-Chen(郭应臣), FENG Yu-Quan(冯玉全), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, *26*(9):1663-1668
- [14] 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
- [15] Nakamoto K, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3rd Ed. (无机和配位化合物的红外和拉曼光谱). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**:245
- [16] HE Rong(何蓉), SONG Hui-Hua(宋会花), WEI Zhen(魏珍). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, *26*(9): 1715-1718
- [17] 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