

2,5-二(2'-苯并咪唑)吡啶及其锌配合物的合成、结构与性能

陈丽娟 高 勇 徐慧红 林 深*
(福建师范大学化学与材料学院,福州 350007)

摘要: 本文利用微波法合成了 2,5-二(2'-苯并咪唑)吡啶,采用水热合成技术得到了它的单晶(**1**)及其锌的配合物 $[\text{Zn}(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**)。IR 和 X-射线单晶衍射实验测定和结构解析结果表明,化合物 **1** 由 2,5-二(2'-苯并咪唑)吡啶和晶格水组成,化合物 **2** 中 Zn^{2+} 离子与 2,5-二(2'-苯并咪唑)吡啶的 N 原子配位,通过氢键作用形成 1D 链状结构,再通过配体间 π - π 作用形成三维结构。此外,TG 和荧光测定分析表明化合物 **2** 具有良好的热稳定性和荧光性能。

关键词: 2,5-二(2'-苯并咪唑)吡啶; 锌配合物; 荧光

中图分类号: O614.24+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)08-1564-05

Synthesis, Structure and Properties of 2,5-Bis-(2'-benzimidazolyl)pyridine Ligand and Its Zinc(II) Complex

CHEN Li-Juan GAO Yong XU Hui-Hong LIN Shen*
(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou, Fujian 350007, China)

Abstract: In this paper, 2,5-bis-(2'-benzimidazolyl)pyridine have been synthesized by microwave irradiation. Single crystals suitable for structural determinations of 2,5-bis-(2'-benzimidazolyl)pyridine (**1**) and its zinc(II) complex, $[\text{Zn}(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**), were solvothermally synthesized. The title compounds were characterized by X-ray crystallography and IR. Compound **1** consists of organic ligands and crystallization water molecules. Compound **2** was linked to form 1D chain by hydrogen bonds and further to construct 3D structure by π - π interaction between ligands. TG and FL analysis indicates that compound **2** has good thermal stability and exhibits emission in the solid state at room temperature. CCDC: 786196, **1**; 786195, **2**.

Key words: 2,5-Bis-(2'-benzimidazolyl)pyridine; zinc complex; fluorescence

金属有机配合物具有丰富的结构和拓扑类型,在气体吸附分离、储气、催化、光学和磁性等方面具有广阔的应用前景^[1-5]。利用功能有机配体与金属离子定向组装成金属有机配合物并研究其结构与性质之间的关系,对于配位化学的发展具有重要的意义。苯并咪唑及其衍生物是一类重要的杂环化合物,在医药和工业等领域具有重要的应用^[6-7]。2-取代苯并咪唑具有丰富多变的配位模式,作为有机配体可用于构筑形态多样的金属有机配合物,相关研究

逐渐成为当前关注对象之一^[8-9]。2,5-二(2'-苯并咪唑)吡啶由两个苯并咪唑单元和一个吡啶环组成,含有 5 个可以与金属配位的 N 原子,可能具有多种配位模式和较强的配位能力,然而关于它的金属有机配合物却很少有文献报道。本文利用微波法合成了 2,5-二(2'-苯并咪唑)吡啶,采用水热合成技术得到了它的单晶(**1**)及其锌的配合物 $[\text{Zn}(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**),通过 IR、X-射线单晶衍射实验、TG 和常温固态荧光光谱等进行了结构和性能表征。

收稿日期:2010-09-14。收修改稿日期:2011-05-13。

国家自然科学基金(No.20771024)、福建省自然科学基金(No.2008J0142)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: shenlin@fjnu.edu.cn; 会员登记号: S060018626M。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,5-吡啶二甲酸购于 Alfa-Aesar 公司,邻苯二胺、多聚磷酸、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、甲醇、乙醇购于上海国药集团化学试剂有限公司,碳酸钠购于上海三鹰化学试剂有限公司,均为分析纯。实验用水均为一次蒸馏水。

NICOLET-5700 FTIR 傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片, $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)(美国 Nicolet 公司);vario EL III 元素分析仪(德国 elementar 公司);Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪(德国 Bruker 公司);METTLER TGA/SDTA851 傅立叶红外热重分析联用仪(瑞士 Mettler-Toledo 公司),Edinburgh FL/FS 920 TCSPC 荧光分析仪(英国 Edinburgh 公司)。

1.2 化合物的合成

1.2.1 $[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (1)的合成

将邻苯二胺(9.52 g, 0.088 mol)和 2,5-吡啶二甲酸(6.68 g, 0.04 mol)充分研磨混合均匀,转入瓷坩埚中,加入多聚磷酸(8 mL),室温下搅拌混匀。将混合物放入微波炉中,先在低功率下辐射 3 min,取出搅拌,接着在较高功率下间歇辐射 2 min,得墨绿色液体。稍冷却,倒入 500 mL 蒸馏水中,析出蓝色沉淀。抽滤,滤饼转入 Na_2CO_3 溶液中,控制 $\text{pH}=12$,得黄绿色沉淀,蒸馏水反复洗涤,抽滤,干燥得黄色粉末(2,5-二(2'-苯并咪唑)吡啶), $\text{m.p.} > 300^\circ\text{C}$ 。

将上述黄色粉末(0.156 g, 0.5 mmol)和 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.266 g, 1.0 mmol)混合,加入适量 H_2O /甲醇/乙醇(2:1:2, $V/V/V$)混合溶液,搅拌 30 min,密封于具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,置于程序控温的反应炉中,加热到 140°C ,并持续 3 d,然后以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速率降到室温。经过滤,得黄色片状晶体 1(产率:约 48%)。元素分析计算值(%):C, 72.19;H,

4.27;N, 22.16, 实测值(%):C, 72.78;H, 4.98;N, 21.93。IR (solid KBr pellet, ν/cm^{-1}): 3 391s, 3 060s, 1 598s, 1 489m, 1 433s, 1 344m, 1 315s, 1 278s, 1 254m, 1 144s, 962m, 854m, 740s, 553m。

1.2.2 $[\text{Zn}(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]5\text{H}_2\text{O}$ (2)的合成

将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.297 g, 1.0 mmol)和 2,5-二(2'-苯并咪唑)吡啶(0.156 g, 0.5 mmol)混合,加入适量 H_2O /乙醇(1:1, V/V)混合溶液,搅拌 30 min,密封于具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,置于程序控温的反应炉中,加热到 140°C ,并持续 3 d,然后以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速率降到室温。经过滤,得黄色块状晶体 2(产率:约 34%)。元素分析计算值(%):C, 56.15;H, 4.68;N, 17.24, 实测值(%):C, 55.87;H, 5.01;N, 17.83。IR (solid KBr pellet, ν/cm^{-1}): 3 389s, 3 065s, 1 590s, 1 455s, 1 383s, 1 322s, 1 232m, 1 148m, 1 035s, 979m, 860m, 741s, 693m, 658m, 428w。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 $0.25 \text{ mm} \times 0.20 \text{ mm} \times 0.04 \text{ mm}$ (化合物 1)和 $0.50 \text{ mm} \times 0.35 \text{ mm} \times 0.20 \text{ mm}$ (化合物 2)的晶体包胶后直接粘在玻璃丝上,在带有石墨单色器的 Bruker Smart Apex II CCD 衍射仪上进行衍射实验。用 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.071073 \text{ nm}$)和 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集晶体的衍射数据($T=293 \text{ K}$)。衍射数据用 Lp 因子和 multi-scan 吸收校正。晶体结构由直接法和差值 Fourier 合成法解出。对所有非氢原子的坐标和各向异性温度因子进行最小二乘法修正。化合物中的氢原子坐标由理论计算找出。氢原子的坐标和各向同性温度因子参加最小二乘法修正。结构精修采用的权重方案为 $w=[\sigma^2(F_o^2)+(AP)^2+BP]^{-1}$, 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。所有的计算均采用 SHELX-97 程序进行。化合物的晶体学参数列于表 1, 化合物 2 的主要键长键角数据列于表 2。

CCDC: 786196, 1; 786195, 2。

表 1 化合物 1 和 2 的晶体学数据
Table 1 Crystallographic data for compound 1 and 2

	1	2
Formula	$\text{C}_{19}\text{H}_{13.5}\text{N}_5\text{O}_{0.25}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_{10}\text{O}_7\text{Zn}$
Formula weight / ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	315.85	812.15
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$C2/c$	$P\bar{1}$
a / nm	2.334 2(5)	1.212 1(2)
b / nm	0.620 0(1)	1.247 5(2)
c / nm	1.088 6(2)	1.554 6(3)

续表 1

$\alpha / (^{\circ})$		73.433(3)
$\beta / (^{\circ})$	113.682(2)	83.919(3)
$\gamma / (^{\circ})$		67.413(2)
V / nm^3	1.442 7(5)	2.080 3(6)
Z	4	2
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.454	1.297
μ / mm^{-1}	0.092	0.648
$F(000)$	658	844
θ range / $(^{\circ})$	1.91, 25.20	1.82, 25.00
Index ranges	$-27 \leq h \leq 25$	$-13 \leq h \leq 14$
	$-7 \leq k \leq 7$	$-11 \leq k \leq 14$
	$-13 \leq l \leq 11$	$-16 \leq l \leq 18$
R_{int}	0.028 1	0.040 4
Reflens collected	3 541	10 665
Unique reflens	1 303	7 219
Observed reflens	1 174	3 599
Parameters	118	515
GOOF	1.004	1.044
$R_1 / wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.061 3 / 0.161 3	0.099 6 / 0.283 9

$$R = (|F_o| - |F_c|) / |F_o|, wR = \{[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [w(F_o^2)]\}^{1/2}.$$

表 2 化合物 2 的主要键长和主要键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) of compound 2

Zn(1)-O(1)	0.207 5(6)	Zn(1)-O(2)	0.209 3(6)	Zn(1)-N(1)	0.211 0(7)
Zn(1)-N(6)	0.212 8(7)	Zn(1)-N(8)	2.195(6)	Zn(1)-N(3)	0.220 9(6)
O(1)-Zn(1)-O(2)	86.8(3)	O(1)-Zn(1)-N(1)	167.0(2)	O(2)-Zn(1)-N(1)	90.1(2)
O(1)-Zn(1)-N(6)	90.4(3)	O(2)-Zn(1)-N(6)	166.9(2)	N(1)-Zn(1)-N(6)	95.2(3)
O(1)-Zn(1)-N(8)	96.5(3)	O(2)-Zn(1)-N(8)	90.3(2)	N(1)-Zn(1)-N(8)	96.2(2)
N(6)-Zn(1)-N(8)	77.3(2)	O(1)-Zn(1)-N(3)	89.8(2)	O(2)-Zn(1)-N(3)	92.9(2)
N(1)-Zn(1)-N(3)	77.7(2)	N(6)-Zn(1)-N(3)	99.9(2)	N(8)-Zn(1)-N(3)	173.1(3)

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

由 X 射线衍射实验数据进行结构解析结果表明, 化合物 1 的不对称单元包含半个 2,5-二(2'-苯并咪唑)吡啶分子和 1/8 个水分子, 其余部分是通过对称操作得到的, 如图 1 所示。N3 和 C9 的位置是统计分布的, 占有率各为 0.5。苯并咪唑环的平均键长和键角数据与其它的双苯并咪唑取代化合物的键长和键角数据基本吻合^[10-13]。咪唑环内 N-C-N 键角为 112.8(2) $^{\circ}$, 吡啶环内 C-N-C 键角为 119(3) $^{\circ}$, 该数据与类似化合物的相应的键角数据很接近^[10,14]。C7-C8 键长为 0.146 2(4) nm, 这与 C-C 单键的标准

值很接近^[15]。咪唑环的 C-N 键长范围为 0.132 0(4)~0.139 0(4) nm, 比一般的 C-N 键(0.148 nm)略短, 而又比经典的 C=N 键(0.128 nm)略长, 显示出其部分双键的性质。苯并咪唑单元所在平面和吡啶环平面所成的二面角为 9.4 $^{\circ}$, 扭曲的程度不大。苯并咪唑单元内的原子共面程度较好, 苯环和咪唑环所成的二面角仅为 0.5 $^{\circ}$ 。

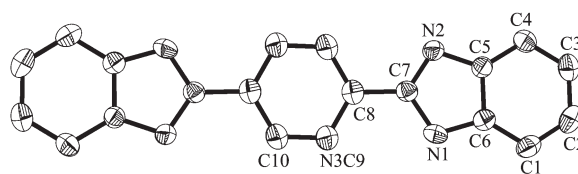


图 1 化合物 1 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of compound 1

化合物 **1** 存在 2 种氢键, 其中 $\text{N}(1)-\text{H}(1\text{B})\cdots\text{O}(1)$ 之间的氢键距离为 0.268 8 nm, $\text{N}(1)-\text{H}(1\text{B})\cdots\text{N}(2)^i(x, -y, z-1/2)$ 之间的氢键距离为 0.324 1 nm。化合物 **1** 通过氢键作用连成三维结构。

化合物 **2** 的不对称单元中, Zn^{2+} 离子采用八面体的配位构型, 配位数为六。2,5-二(2'-苯并咪唑)吡啶配体采用二齿配位的配位模式, 参与配位的 2 个 N 原子分别是吡啶环上的 N 原子和咪唑环上与这个 N 原子距离最近的 N 原子。图 2 是化合物 **2** 的 Zn^{2+} 离子的配位环境图。从图 3 上可以看出, 与 Zn^{2+} 离子配位的 4 个 N 原子分别来自 2 个不同的配体, 以 Zn^{2+} 离子为中心的八面体的另外 2 个配位点被 2 个 H_2O 分子的 O 原子(O1 和 O2)占据。八面体轴线的顶点分别为 O1 和 N1, 其中 O1-Zn1-N1 所成的夹角为 $166.856(11)^\circ$, Zn1-O1 键长为 0.207 5(6) nm, Zn1-N1 键长为 0.211 0 (7) nm。八面体的赤道面由 O2、N3、N6 和 N8 构成, Zn1-O2 键长为 0.209 3(6) nm, Zn-N 键的键长分别为 0.212 8(7)、0.219 5(6) 和 0.220 9(6) nm。以上数据表明 ZnN_4O_2 八面体发生了一定程度的扭曲变形。

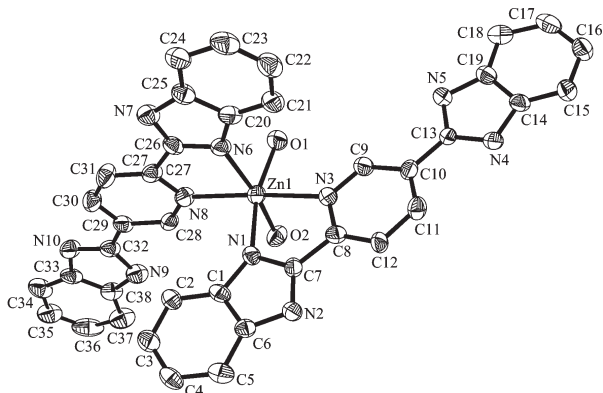


图 2 化合物 **2** 中 Zn^{2+} 离子的配位环境图

Fig.2 Coordination environments for Zn^{2+} ion in **2**

2,5-二(2'-苯并咪唑)吡啶配体中苯并咪唑单元和吡啶环所在的平面所成的二面角分别为 2.484° 和 6.444° , 扭曲的角度均比在游离的配体中的扭曲角度小。和 Zn^{2+} 离子螯合配位的 2 个配体几乎相互垂直, 所成的二面角为 83.321° 。参与配位的苯并咪唑单元内的原子共面程度比在游离配体中好, 苯环和咪唑环所成的二面角仅为 0.364° (游离配体中为 0.462°), 而未参与配位的苯并咪唑单元中苯环和咪唑环所成的二面角为 1.385° 。由此可见, 与金属离子配位后, 2,5-二(2'-苯并咪唑)吡啶配体的刚性增强。

化合物 **2** 中存在 2 种氢键(表 3), 与 Zn^{2+} 离子配位的 O 原子和未参与配位的苯并咪唑单元上的 N 原子通过氢键作用, 将化合物连成 1D 链状结构, 如图 3 所示。其中 $\text{N}(4)-\text{H}(4\text{B})\cdots\text{O}(2)^i(-x+1, -y+2, -z+1)$ 之间的氢键距离为 0.275 7 nm, $\text{N}(10)-\text{H}(10\text{A})\cdots\text{O}(1)^{ii}(-x+1, -y+3, -z)$ 之间的氢键距离为 0.277 0 nm。化合物 **2** 中, 相邻的 1D 链上邻近的苯环之间的距离为 0.330 95 nm, 表明它们之间存在 $\pi-\pi$ 作用。化合物 **2** 通过氢键作用形成的 1D 链状结构再通过 $\pi-\pi$ 作用堆积成三维结构, 堆积图如图 4 所示, 结构中存在一维通道, 其尺寸为 $1.4 \text{ nm} \times 0.9 \text{ nm}$ 。此外, 晶体中存在晶格水分子填充在由配合物堆积形成的一维孔道中。

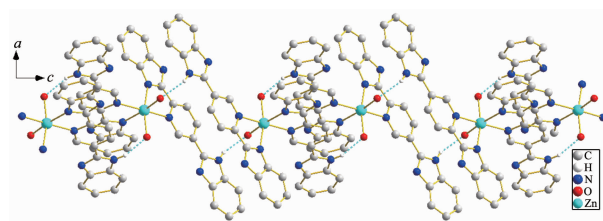


图 3 化合物 **2** 中由氢键连接的一维链结构

Fig.3 1D chain structure of compound **2** formed by hydrogen bonding interaction

表 3 化合物 **1** 和 **2** 的氢键键长和键角数据

Table 3 Hydrogen bond lengths and angles in **1** and **2**

D-H $\cdots$ A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle(\text{DHA}) / (^\circ)$
Compound 1				
$\text{N}(1)-\text{H}(1\text{B})\cdots\text{O}(1)$	0.086 0	0.199 8	0.268 7	136.38
$\text{N}(1)-\text{H}(1\text{B})\cdots\text{N}(2)^i$	0.086 0	0.249 2	0.324 2	146.24
Compound 2				
$\text{N}(4)-\text{H}(4\text{B})\cdots\text{O}(2)^i$	0.086 0	0.200 0	0.275 3	145.3
$\text{N}(10)-\text{H}(10\text{A})\cdots\text{O}(1)^{ii}$	0.086 0	0.206 3	0.277 2	139.21

Symmetry code: **1**: $i, -y, z-1/2$; **2**: $i, -x+1, -y+2, -z+1$; $ii: -x+1, -y+3, -z$.

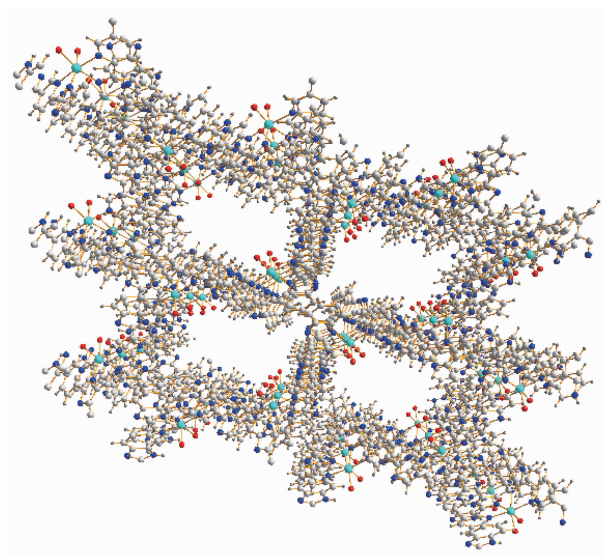


图 4 化合物 2 的堆积图

Fig.4 Packing diagram of compound 2

2.2 热重分析

在 N_2 气氛下对化合物 2 进行热稳定性研究(升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围为 $30\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$), 结果表明, 化合物 2 在 $90\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 之间出现了约 10% 的失重, 对应的是晶格水分子的脱除, 大约到 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 开始第二次失重过程, 然而曲线上出现连续的失重而没有出现明显的平台, 对应的是配合物的逐步分解。

2.3 常温固态荧光光谱

化合物 2 的常温固态荧光光谱测试结果如图 5 所示。结果显示在 370 nm 波长激发下, 化合物 2 出现了强的荧光发射峰, 最大发射峰位于 526 nm 处。由于 d^{10} 构型的 Zn^{2+} 离子很难被还原或氧化, 不利于电子的传递。因此, 该发射峰不应归属于金属离子到配体的电荷转移 (MLCT) 或配体到金属离子的电

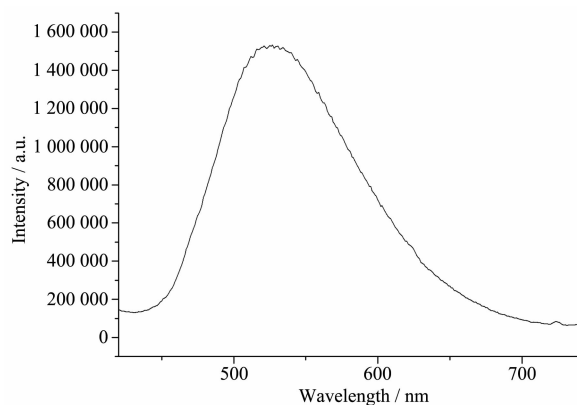


图 5 化合物 2 的室温固态荧光光谱图

Fig.5 Fluorescence emission spectra in solid state of compound 2 at room temperature

荷转移 (LMCT)^[16], 而可能是由于配体内部的电荷跃迁 (LLCT) 引起的。

3 结 论

本文利用微波法合成了 2,5-二(2'-苯并咪唑)吡啶, 并采用水热合成法得到了它的单晶(1)及其锌配合物 $[Zn(C_{19}H_{12}N_3)_2(H_2O)_2]\cdot 5H_2O$ (2)。其中, 化合物 2 通过氢键连接形成 1D 链状结构, 链与链之间进一步通过配体间 $\pi-\pi$ 堆积作用形成三维结构, 具有良好的热稳定性和荧光性能。

参考文献:

- [1] Britt D, Furukawa H, Wang B, et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2009**, **106**(49):20637-20640
- [2] Lee J Y, Farha O K, Roberts J, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**(5):1450-1459
- [3] Wang Y T, Tang G M, Wei Y Q, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, **10**(1):25-28
- [4] Han Z B, Zhang G X, Zeng M H, et al. *CrystEngComm*, **2009**, **11**(12):2629-2633
- [5] Ling Q, Lin J G, Xu Y Y. *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**, **12**(10):986-989
- [6] Abboud Y, Abourriche A, Saffaj T, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, **252**(23):8178-8184
- [7] Boiani M, Boiani L, Denicola A et al. *J. Med. Chem.*, **2006**, **49**(11):3215-3224
- [8] GUO Ying-Chen(郭应臣), SUN Ru-Zhong(孙汝中), QIAO Zhan-Ping(乔占平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(8):287-292
- [9] ZHAO Yong(赵勇), GAO Feng-Bo(高凤博), WU Ke(吴可), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(9):1513-1518
- [10] Bei F L, Jian F F, Yang X J, et al. *Acta Cryst. Sect. C*, **2000**, **56**(6):718-719
- [11] Matthews C J, Clegg W, Elsegood M R J, et al. *Dalton Trans.*, **1996**(8):1531-1538
- [12] Ozbey S, Ide S, Kendi E. *J. Mol. Struct.*, **1998**, **442**(1/2/3):23-30
- [13] Sakamoto J, Nakagawa T, Kanehisa N, et al. *Acta Cryst. Sect. C*, **2000**, **56**(12):e596-e597
- [14] Rajnikant, Watkin D J, Tranter G. *Acta Cryst. Sect. C*, **1995**, **51**(11):2388-2390
- [15] Cruickshank D W J, Sparks R A. *Proc. Roy. Soc. A*, **1960**, **258**(1293):270-285
- [16] Zhao W, Zhu H F, Okamura T A, et al. *Supramol. Chem.*, **2003**, **15**(5):345-352