

2-(2-苯并咪唑基)吡啶双核镉(II)配合物的水热合成、 晶体结构及荧光性质

郭应臣* 王雷博 尚华奇 史 雪 杨 慧
(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-(2-苯并咪唑基)吡啶(BMPY)镉(II)配合物 $[\text{Cd}_2\text{Cl}_4(\text{BMPY})_2]$ 。对它进行了元素分析、热重、红外光谱及电子光谱表征, 并用 X-射线单晶衍射测定了配合物的晶体结构。配体 2-(2-苯并咪唑基)吡啶中的 2 个氮原子与 3 个氯原子与镉(II)配位, 形成五配位的畸变四角锥构型, 2 个配位镉(II)离子通过双氯桥键结合成双核镉的配合物。该配合物通过分子间 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 氢键和 $\pi-\pi$ 作用形成一维链状结构。热重-微分热重(TG-DTG)分析结果表明, $[\text{Cd}_2\text{Cl}_4(\text{BMPY})_2]$ 在 320 °C 以下无分解反应, 耐热性好。室温固态荧光测试显示, 配合物在 408.9 nm(λ_{max})处具有较强的荧光发射。

关键词: 2-(2-苯并咪唑基)吡啶; 镉(II)配合物; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.24² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)09-1904-05

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescence Property of Cadmium(II) Complex of 2-(2-Benzimidazolyl)pyridine

GUO Ying-Chen* WANG Lei-Bo SHANG Hua-Qi SHI Xue YANG Hui
(College of Chemistry and Pharmacy Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang, Henan 473061, China)

Abstract: A cadmium complex, $[\text{Cd}_2\text{Cl}_4(\text{BMPY})_2]$ (BMPY: 2-(2-benzimidazolyl)pyridine), was synthesized by hydrothermal synthesis techniques and characterized by elemental analysis, thermogravimetric analysis, IR spectrum analysis and spectrofluorimetry. The single crystal structure was determined by the X-ray single crystal diffraction. The cadmium(II) is coordinated with three chlorine atoms and two nitrogen atoms of one 2-(2-benzimidazolyl)pyridine molecule, generating a distorted quadrangular pyramid coordination geometry, and the dinuclear complex is formed with two chlorine bridge bonds. One-dimensional chain structure is constructed by hydrogen bonds of $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ and $\pi-\pi$ interactions. TG-DTG and fluorescence analysis indicate that the complex has good thermal stability without decomposition reaction below 320 °C and exhibits a strong fluorescence-emission ($\lambda_{\text{max}}=408.9$ nm) in the solid state at room temperature. CCDC: 856775.

Key words: 2-(2-benzimidazolyl)pyridine; cadmium(II); 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, 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。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^[3-4]。

目前研制的有机光致发光材料包括有机小分子材料、有机金属配合物和聚合物, 其中有机金属

收稿日期: 2012-03-14。收修改稿日期: 2012-06-05。

河南省教育厅自然科学基金(No.2011B150025)和南阳师范学院 STP(No.STP2011001)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: gycguo@yahoo.com.cn

配合物材料被认为是最有应用前景的发光材料之一,因为它既有无机物的热稳定性,又有有机物的高荧光量子效率。咪唑、苯并咪唑、吡啶基咪唑类的小分子作为配体而制得的有机金属配合物,大多具有良好的光致发光和电致发光性能,在光电功能材料领域逐渐受到人们的重视,有关合成和性质的研究日益活跃^[5-8]。为了探讨镉(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-吡啶羧酸与氯化镉的磷酸溶液作用,经水热反应,合成了一种新的2-(2-苯并咪唑基)吡啶镉(II)双核配合物 $[\text{Cd}_2\text{Cl}_4(\text{BMPY})_2]$ 。通过元素分析、红外光谱、紫外光谱和热重,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,并研究了它的荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

邻苯二胺、2-吡啶羧酸、氯化镉和磷酸均为分析纯。

Elementar Vario El 元素分析仪(Germany Elementar); 红外光谱用 NICOLET 5700 FT-IR 型傅立叶红外光谱仪(Thermo Electron),KBr 压片,碘化铯分束器,扫描范围 $225\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 1 cm^{-1} ; Lambda 650s 型 UV/Vis spectrometer(Perkin Elmer); Netzsch STA 449F3 同步热分析仪(Germany Netzsch),氮气气氛, Al_2O_3 作参比,从室温到 $900\text{ }^\circ\text{C}$,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 单晶的合成^[9-10]

将 0.460 g (2 mmol) $\text{CdCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 12 mL 10% H_3PO_4 中,加入 0.492 g (4 mmol) 2-吡啶羧酸和 0.413 g (4 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 70% 。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 Cd^{2+} 浓度计)。配合物($\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{Cd}_2$)的元素分析结果(括号内为计算值, %):C $38.29(38.07)$, H $2.45(2.40)$, N $10.92(11.10)$; IR(KBr, cm^{-1}): $3\,147.0$, $3\,060.1$, $2\,890.0$, $2\,752.0$, $1\,624.0$, $1\,600.2$ (vs), $1\,454.4$ (vs), $1\,439.8$ (vs), $1\,307.9$, $1\,293.0$, $1\,145.2$ (s), $1\,057.2$ (s), 980.0 , 754.7 (s), 677.3 , 435.1 , 355.4 。

1.3 晶体结构的测定

选取合适的配合物 ($0.28\text{ mm}\times 0.25\text{ mm}\times 0.17\text{ mm}$) 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 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$) 射线,在 $293(2)\text{ K}$ 温度下进行衍射测定。以 φ - ω 扫描方式在 $2.28^\circ\leq\theta\leq 25.00^\circ$ 范围内共收集 $3\,136$ 个衍射点,其中独立衍射点为 $2\,155(R_{\text{int}}=0.011\,6)$ 个,采用 $2\,090$ 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)。有机配体上的氢为理论

表 1 晶体学数据和结构参数

Table 1 Crystal data and crystal structure parameters

Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{Cd}_2\text{Cl}_4$	Absorption coefficient / mm^{-1}	2.180
Formula weight	757.06	$F(000)$	368
Temperature / K	293(2)	Crystal size / mm	$0.28\times 0.25\times 0.17$
Wavelength / nm	0.071 073	θ range for data collection / $^\circ$	2.28 to 25.00
Crystal system	Triclinic	Limiting indices	$-8\leq h\leq 9, -10\leq k\leq 9, -11\leq l\leq 11$
Space group	$P\bar{1}$	Transmission factors	0.708 2 and 0.580 4
a / nm	0.784 9(4)	Reflections collected / unique (R_{int})	$3\,136 / 2\,155(0.011\,6)$
b / nm	0.897 9(4)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
c / nm	0.946 5(4)	Completeness to $\theta=25.00^\circ$ / %	98.9
α / $^\circ$	103.322(7)	Data / restraints / parameters	$2\,155 / 0 / 163$
β / $^\circ$	101.155(7)	Goodness-of-fit on F^2	1.062
γ / $^\circ$	100.642(7)	Final R indices ($I>2\sigma(I)$)	$R_1=0.018\,4, wR_2=0.048\,8$
Volume / nm^3	0.618 2(5)	R indices (all data)	$R_1=0.019\,0, wR_2=0.049\,1$
D_c / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.034	$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	-554, 280
Z	1		

加氢。所有的计算均采用 SHELXTL-97^[11]程序包在 PC 计算机上完成。有关晶体学数据见表 1。

CCDC:856775。

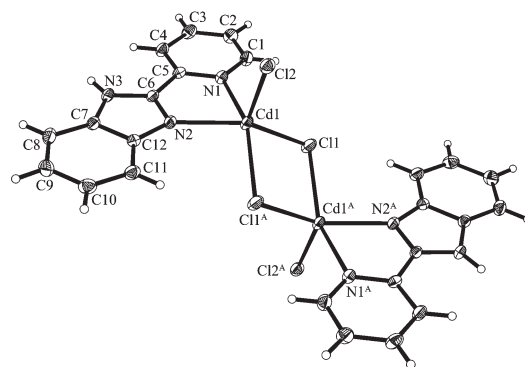
2 结果与讨论

2.1 红外光谱

在配合物的红外光谱图上, 出现在 3 147.0、2890.0、2752.0 $\text{cm}^{-1}(\text{w})$ 为苯并咪唑环上 N-H 的伸缩振动; 3 060.2 cm^{-1} 为苯环 C-H 的伸缩振动; 1 600.2、1 454.4 和 1 293.0 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; 由于配合物中咪唑 N 及吡啶 N 与金属离子发生配位, 从而使咪唑及吡啶环上的 C=N 伸缩及 N-H 振动发生分裂并向低波数方向位移, 这些均表明咪唑 N 及吡啶 N 原子参加了配位。435.1 和 355.4 $\text{cm}^{-1}(\text{w})$ 处出现的新吸收峰为 $\nu_{\text{Cd-N}}$ 的伸缩振动^[12]。

2.2 晶体结构分析

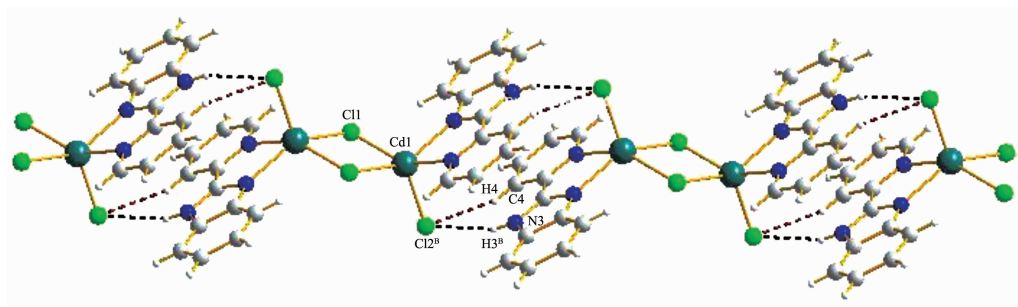
配合物的部分键长、键角数据列于表 2, 氢键数据列于表 3, 配合物的分子结构示于图 1, 一维链状堆积图示于图 2。



Symmetry code: ^A $-x+1, -y+1, -z+2$

图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the complex



Symmetry code: ^B $-x, 1-y, 1-z$

图 2 配合物沿 *a* 轴的一维链状结构

Fig.2 One-dimensional chain structure along *a* axis of the complex

表 2 配合物的主要键长和键角

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

Cd(1)-N(2)	0.229 6(2)	Cd(1)-N(1)	0.235 7(2)	Cd(1)-Cl(2)	0.246 36(12)
Cd(1)-Cl(1)	0.257 46(10)	Cd(1)-Cl(1) ^A	0.258 58(11)	Cl(1)-Cd(1) ^A	0.258 58(11)
N(2)-Cd(1)-N(1)	71.65(7)	N(2)-Cd(1)-Cl(2)	102.11(5)	N(1)-Cd(1)-Cl(2)	101.25(6)
N(2)-Cd(1)-Cl(1)	140.92(5)	N(1)-Cd(1)-Cl(1)	89.54(6)	Cl(2)-Cd(1)-Cl(1)	115.26(3)
N(2)-Cd(1)-Cl(1) ^A	95.26(5)	N(1)-Cd(1)-Cl(1) ^A	151.53(5)	Cl(2)-Cd(1)-Cl(1) ^A	106.27(4)
Cl(1)-Cd(1)-Cl(1) ^A	85.32(3)	Cd(1)-Cl(1)-Cd(1) ^A	94.68(3)	C(1)-N(1)-Cd(1)	124.82(16)
C(5)-N(1)-Cd(1)	116.81(14)	C(6)-N(2)-Cd(1)	115.29(14)	C(12)-N(2)-Cd(1)	138.59(15)

Symmetry code: ^A $-x+1, -y+1, -z+2$.

表 3 配合物的氢键

Table 3 Hydrogen bonds of complex

D-H $\cdots$ A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H $\cdots$ A) / nm	<i>d</i> (D $\cdots$ A) / nm	$\angle$ (DHA) / ($^{\circ}$)
N(3)-H(3B) $\cdots$ Cl(2) ^B	0.086 0	0.245 0	0.327 3(3)	160.00
C(4)-H(4) $\cdots$ Cl(2) ^B	0.093 0	0.282 0	0.368 6(3)	155.00

Symmetry code: ^B $-x, 1-y, 1-z$.

邻苯二胺、2-吡啶羧酸与氯化镉在 10%磷酸溶液中,通过水热反应,分子间脱水、关环生成 2-(2-苯并咪唑基)吡啶。由图 1 可知,配合物由 2 个 Cd(II)离子与 2 个 2-(2-苯并咪唑基)吡啶分子及 4 个氯阴离子组成。中心金属离子 Cd(1)与 2-(2-苯并咪唑基)吡啶分子中的 N(1)、N(2)及氯阴离子中的 Cl(2)、Cl(1)、Cl(1)^A 原子配位,构成一个五配位的畸变四方锥构型。其中,N(1)、N(2)、Cl(1)和 Cl(1)^A 4 个原子位于四方锥的 4 个底角,Cd(1)-N(2)键长为 0.229 6(2) nm, Cd(1)-N(1)键长为 0.235 7(2) nm, Cd(1)-Cl(1)键长为 0.257 46(10) nm, Cd(1)-Cl(1)^A 键长为 0.258 58(11),底面上 4 个原子与 Cd (1) 构成的最大键角为 95.26(5)°,最小键角为 71.65(7)°; Cl(2)位于四方锥的锥顶,Cd(1)-Cl(2) 键长 0.246 36(12) nm,与底边上的原子构成的 4 个键角中最大的键角为 115.26 (3)°,最小的键角为 101.25(6)°,平均键角为 106.22°; Cd (1)位于四方锥底面上,距底面 0.069 6 nm。Cd(1)^A 离子同样处于畸变的四方锥配位环境中。2 个 Cd(II)离子又通过氯桥键 Cd(1)-Cl(1)-Cd(1)^A 形成双核配合物,见图 1。

在配合物的晶胞堆积图中,沿 *a* 轴方向分子间通过氢键 N(3)-H(3B)⋯Cl(2)^B、非经典氢键 C(4)-H(4)⋯Cl (2)^B 和 π - π 堆积作用连接成一维链状结构,见图 2。吡啶环与苯并咪唑环在同一平面内,1 分子的苯并咪唑环与另 1 分子的吡啶环间存在 π - π 堆积作用,其质心距为 0.337 11 nm,二面角为 0.291(43)°。

2.3 差热-热重分析

配合物的热重分析在 31~900 °C 范围内测定 (TG-DTG)。从 31~320 °C 之间为一平台,无失重,表明配合物既无结晶水,也无配位水,具有良好的热稳定性;在 320.0~408.0 °C 之间有 1 个明显的快速

质量损失过程,峰温为 402.3 °C,质量损失达到 24.9%;接着又出现第 2、第 3 个失重过程,峰温分别为 446.0 °C、513.0 °C,总共失重 52.11%,相当于失去 2 个配体 (2-(2-苯并咪唑基) 吡啶), 计算值为 51.57%;从 518 °C 到 900 °C 为一缓慢失重过程,最终余重 9.5%,远低于 CdCl₂ 的质量,计算值 48.42%,这是由于 CdCl₂ 的缓慢挥发的原因(CdCl₂ 的沸点为 960 °C)。

2.4 紫外-可见光谱

从配体和配合物的固体紫外-可见光谱图 4 可看出,在 222 和 343 nm 左右出现的 2 个吸收带(K 带、R 带),为 2-(2-苯并咪唑基) 吡啶配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁吸收及 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁吸收,而 642 nm 处出现新的吸收,是 2-(2-苯并咪唑基)吡啶配体与 Cd(II)离子配位后产生的 *d-d* 跃迁吸收峰^[13]。

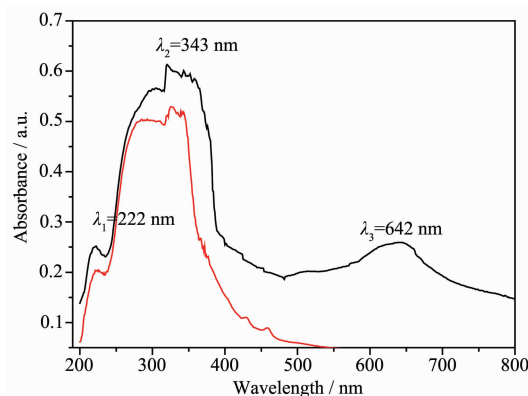


图 4 室温下配体和配合物的固体紫外-可见光谱

Fig.4 Electronic absorption spectra of ligand and complex in solid state at room temperature

2.5 荧光光谱

图 5 是配体 BMPY 和配合物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

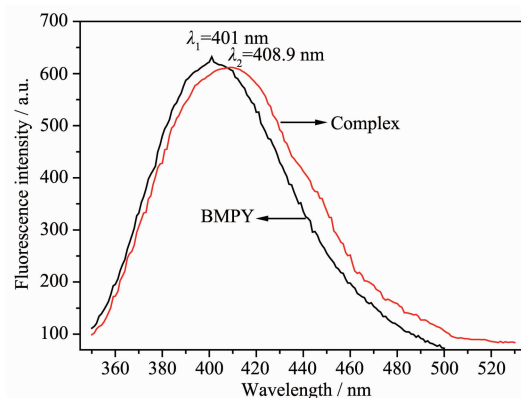


图 5 室温下配体 BMPY 和配合物的固体荧光发射光谱

Fig.5 Emission spectra of ligand and complex in solid state at room temperature

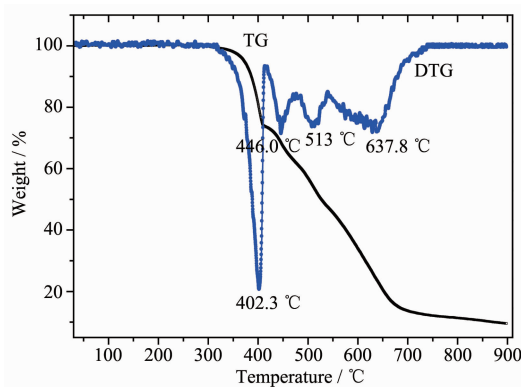


图 3 配合物的 TG-DTG 曲线

Fig.3 TG-DTG curves of the complex

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。

由图 5 可知, 室温时配体的发射峰 $\lambda_{\text{max}}=401.0$ nm, 归属于配体 $\pi^*\rightarrow\pi$ 跃迁。配合物的发射峰出现在 $\lambda_{\text{max}}=408.9$ nm, 强度与配体接近, 红移较少, 由此可见配合物的荧光是由配体产生的。

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-Qiang(马会强), WANG Yu-Lu(王玉炉). *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2008**, *28*(2):210-217
- [3] Yang X P, Su C Y, Kang B S, et al. *J. 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] JING Xi-Bi(景峭壁), BI Xiao-Xin(毕晓昕), WANG Qing(汪清), et al. *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2010**, **30**(4):539-545
- [6] 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
- [7] XIA Hong-Yu(夏宏宇), ZHA Xiao-Chun(查筱春), LIU Guang-Xiang(刘光祥), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(7):1441-1445
- [8] YI Ping-Gui(易平贵), WANG Tao(王涛), YU Xian-Yong(于贤勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(3):480-486
- [9] GUO Ying-Chen(郭应臣), CHEN Shu-Yang(陈书阳), QIU Dong-Fang(邱东方), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(8):1517-1522
- [10] 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
- [11] Sheldrick G M. *SHELXTL, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Germany, **1997**.
- [12] 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
- [13] SHANG Jun-Fei(尚军飞), REN Shu-Hua(任淑华), ZHEN Yan-Zhong(甄延忠), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2008**, **66**(2):205-210