

异喹啉酰肼构筑锌配合物的合成、晶体结构及其性质

巴 聃 吴文士* 黄妙龄 石凤湘
(华侨大学材料科学与工程学院, 厦门 361021)

摘要: 采用普通溶液法合成了配合物 $[\text{Zn}(\text{eiqnthz})_2] \cdot \text{DMF}$ (**1**) 和 $[\text{Zn}_3(\text{piqnthz})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) ($\text{Heiqnthz} = N, N'$ -乙酰异喹啉甲酰肼, $\text{H}_2\text{piqnthz} = N, N'$ -丙酰异喹啉甲酰肼)。通过 X 射线单晶衍射分析、X 射线粉末衍射分析、红外光谱分析、热重分析以及荧光光谱分析等分析方法对 2 个配合物进行结构测定和性质表征。结构分析表明配合物 **1** 是单核结构, 单斜晶系, 空间群为 $C2/c$, 锌离子周围有 4 个氮原子和 2 个氧原子与之配位, 形成一个畸变的 N_4O_2 八面体构型。配合物 **2** 属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 三核结构。中心原子 $\text{Zn}(1)$ 、 $\text{Zn}(2)$ 、 $\text{Zn}(3)$ 均为 5 配位, $\text{Zn}(1)$ 、 $\text{Zn}(3)$ 位于分子两端并且是变形四角锥配位构型, $\text{Zn}(2)$ 位于中间形成三角双锥配位构型, 整体呈 V 字型。荧光分析表明 Heiqnthz 、 $\text{H}_2\text{piqnthz}$ 与锌(II)离子配位后其荧光都发生较大的红移。

关键词: 异喹啉衍生物; 锌配合物; 晶体结构; 荧光性质; 电子结构

中图分类号: O614.24*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)05-0897-09

DOI: 10.11862/CJIC.2018.129

Syntheses, Crystal structures and Properties of Zinc Complexes Constructed with Isoquinoline Hydrazine

BA Dan WU Wen-Shi* HUANG Miao-Ling SHI Feng-Xiang
(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen, Fujian 361000, China)

Abstract: Two new metal-organic complex, $[\text{Zn}(\text{eiqnthz})_2] \cdot \text{DMF}$ (**1**) and $[\text{Zn}_3(\text{piqnthz})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) ($\text{Heiqnthz} = N, N'$ -acetyl isoquinoline hydrazine, $\text{H}_2\text{Piqnthz} = N, N'$ -propionyl isoquinoline hydrazine), has been synthesized by common solution method. The structures and properties of complexes **1** and **2** are determined and characterized by single-crystal X-ray analysis, XRD powder diffraction analysis, infrared spectroscopy, thermal stability analysis and fluorescence analysis method. The crystal structural analysis revealed that the complex **1** crystallizes in monoclinic, space group $C2/c$, with 4 nitrogen atoms and 2 oxygen atoms from two ligands to forming a N_4O_2 distorted octahedral coordination geometry around the zinc ions. The complex **2** belongs to monoclinic system, space group $C2/c$ as a three nuclear structure. $\text{Zn}(1)$, $\text{Zn}(2)$, $\text{Zn}(3)$ ions are penta-coordinated, and the whole molecule presents V shape. $\text{Zn}(1)$ and $\text{Zn}(3)$ are located at both ends of the molecule and deformed tetragonal pyramidal coordination structures. $\text{Zn}(2)$ is located in the middle to form a triangular bipyramid coordination structure. The fluorescence spectroscopic analysis demonstrated that Heiqnthz and $\text{H}_2\text{piqnthz}$ have red-shifted phenomenon after coordinated with zinc(II) ion. CCDC: 1543732, **1**; 1577230, **2**.

Keywords: isoquinoline derivatives; zinc complexes; crystal structures; fluorescence properties; electronic structures

收稿日期: 2017-11-23。收修改稿日期: 2018-03-24。

国家自然科学基金(No.21771066)、华侨大学研究生科研创新能力培育计划和福建省教育厅基金(No.JA14261)资助项目。

*通信联系人。E-mail: wws@hqu.edu.cn

金属有机配合物的研究十分活跃,它们结构的多样性和性能的优越性,在多相催化、空腔隧道、磁性材料、非线性光学、抗癌抗菌药物和荧光等方面都有广泛的研究和应用^[1-5]。异喹啉衍生物是一类典型的生物碱,作为一种重要的氮杂环化合物,广泛分布于现有的药物、功能材料以及其他各种生物体中^[6]。 N,N' -乙酰异喹啉甲酰肼(Heiqnzh)和 N,N' -丙酰异喹啉甲酰肼(H_2 piqnzh)属于异喹啉衍生物,配体上的氮原子和氧原子是一种电子供体,可以与锌、镍等过渡金属离子形成螯合配合物。 $Zn(II)$ 离子是 d^{10} 型的副族元素,形成的配合物配位数可为4或6,几何构型可为四面体、三角双锥、四角锥、八面体等^[7]。 $Zn(II)$ 离子不仅拥有灵活多变的配位数和配位几何环境,而且与有机配体配位后,能展现出优异的荧光性能^[8]。目前异喹啉衍生物与过渡金属形成的配合物大部分的应用研究集中在生物医药,尤其是抗癌与抗菌药物方面^[9-10],例如锌与异喹啉衍生物的配合物在生物细胞毒性等方面的研究^[11]。但是在荧光材料方面的研究未见报道。本文报道配合物 $[Zn(eiqnzh)_2] \cdot DMF$ (**1**)和配合物 $[Zn_3(\piqnzh)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$ (**2**)的晶体结构,并对其性质进行研究。

1 实验部分

1.1 材料和方法

原料药品主要购自北京百灵威公司,异喹啉-1-甲酸、水合肼(85%)、乙酸酐、丙酸酐、氟硼酸锌、氯化锌以及其他试剂均为分析纯,所有使用的试剂均未进行进一步提纯。用德国 Elmentar Vario EL 元素分析仪对碳、氢、氮元素进行元素分析。X 射线粉末衍射数据在 Smar/SmartLa 粉末衍射仪上收集,辐射源为 $Cu K\alpha$ ($\lambda=0.154\ 056\ nm$),工作电压 40 kV,工作电流 30 mA,扫描角度(2θ)范围 $5^\circ \sim 50^\circ$,扫描速度 $10^\circ \cdot min^{-1}$ 。在傅立叶变换红外光谱仪 NICOLET iS50 上进行红外测试,实验采用 KBr 压片,常温 32 次扫描测定红外光谱,波段范围为 $4\ 000 \sim 400\ cm^{-1}$ 。用岛津 DTG-60H 热重分析仪,在氩气气氛条件下从 $26\ ^\circ C$ 开始以 $10\ ^\circ C \cdot min^{-1}$ 升温的速率,升温到 $1\ 000\ ^\circ C$ 。用 Lumiam 分子光谱-赛默飞世尔 Thermo 荧光光度计进行荧光光谱分析。

1.2 有机配体 Heiqnzh 和 $[Zn(eiqnzh)_2] \cdot DMF$ (**1**) 的合成

异喹啉甲酰肼的合成步骤完全参照文献^[12]。在冰浴条件下,将制得的异喹啉-1-甲酰肼(0.10 mmol,

21.71 mg)溶于二氯甲烷(20 mL)中与乙酸酐(0.10 mmol, 1.1 mL)在磁力搅拌器下搅拌 30 min,然后室温条件下反应 20 h。进行减压蒸馏和洗涤后得到白色固体粉末,用二氯甲烷和乙醇进行重结晶,产物 Heiqnzh 产率为 82%。m.p. $84\ ^\circ C$,元素分析按 $C_{12}H_{11}N_3O_2$ 计算值(%):C, 62.87;H, 4.84;N, 18.33。实验值(%):C, 62.81;H, 4.86;N, 18.23。 $^1H\ NMR$ (500 MHz, $CDCl_3$): δ 10.47(s, 1H), 9.40(d, $J=8.7\ Hz$, 1H), 9.08(s, 1H), 8.47(d, $J=5.5\ Hz$, 1H), 7.84(dd, $J=16.0, 6.8\ Hz$, 2H), 7.70(dt, $J=14.1, 7.5\ Hz$, 2H), 2.18(s, 3H)。称量 Heiqnzh (0.01 mmol, 2.31 mg) 和氟硼酸锌(0.01 mmol, 1.27 mg)加到 DMF 和甲醇(1:2.5, V/V)的混合溶液中,搅拌 30 min,静置,自然挥发 1 周左右得浅黄色柱状晶体,合成产率为 75%。元素分析按 $C_{27}H_{27}N_7O_5Zn$ 计算值(%):C, 54.51;H, 4.57;N, 16.48。实验值(%):C, 54.56;H, 4.51;N, 16.43。

1.3 有机配体 $H_2\piqnzh$ 和 $[Zn_3(\piqnzh)_2Cl_2] (H_2O)_2$ (**2**)的合成

在冰浴条件下,将制得的异喹啉-1-甲酰肼(0.10 mmol, 21.71 mg)溶于二氯甲烷(20 mL)中与丙酸酐(0.10 mmol, 1.5 mL)在磁力搅拌器下搅拌 30 min,室温条件下反应 24 h。将所得的白色细针状晶体用三氯甲烷和甲醇的混合溶液进行重结晶,产物 $H_2\piqnzh$ 产率为 88%。m.p. $142 \sim 143\ ^\circ C$ 。元素分析按 $C_{13}H_{13}N_3O_2$ 计算值(%):C, 64.19;H, 5.39;N, 17.27。实验值(%):C, 63.89;H, 5.23;N, 17.32%。 $^1H\ NMR$ (500 MHz, $CDCl_3$): δ 10.54(s, 1H), 9.39(d, $J=8.7\ Hz$, 1H), 9.20(s, 1H), 8.45(d, $J=5.5\ Hz$, 1H), 7.81(dd, $J=20.9, 6.8\ Hz$, 2H), 7.68(dt, $J=15.5, 7.0\ Hz$, 2H), 2.43(q, $J=7.6\ Hz$, 2H), 1.24(t, $J=7.6\ Hz$, 3H)。将 Heiqnzh (0.01 mmol, 2.17 mg)和氯化锌(0.01 mmol, 1.36 mmol)分别加到 DMF 和甲醇(1:3, V/V)的混合溶液中进行搅拌 30 min,静置,自然挥发 2 周后得黄色柱状晶体,合成产率为 80%。元素分析按 $C_{26}H_{31}Cl_2N_6O_9Zn_3$ 计算值(%):C, 37.24;H, 3.73;N, 10.02;实验值(%):C, 37.29;H, 3.70;N, 10.11。

1.4 单晶 X 射线衍射实验

选择尺寸为 $0.09\ mm \times 0.09\ mm \times 0.08\ mm$ 的配合物单晶 **1** 和 $0.06\ mm \times 0.05\ mm \times 0.04\ mm$ 的配合物单晶 **2**。用 Bruker Smart Apex CCD X 射线单晶衍射仪,经石墨单色器单色化的 $\lambda=0.071\ 073\ nm$ 的 $Mo\ K\alpha$ 为辐射光源。在 293(2) K 条件下以 $\varphi-\omega$ 方式收集衍射数据,数据通过经验吸收校正。选取

$I > 2\sigma(I)$ 的可观察点用于结构解析,结构解析和精修采用 SHELXL-97^[13]。配合物 **1** 和 **2** 的晶体数据和结构的精修数据列于表 1,而部分键长键角列于表 2。CCDC:1543732,**1**;1577230,**2**。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体数据及其精修参数Table 1 Crystal data and refinement parameters of complexes **1** and **2**

Complex	1	2
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₇ N ₇ O ₅ Zn	C ₂₆ H ₃₁ Cl ₂ N ₆ O ₅ Zn ₃
Formula weight	594.93	838.58
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> / nm	3.443 3(3)	2.741 9(3)
<i>b</i> / nm	0.847 91(8)	0.759 09(4)
<i>c</i> / nm	1.835 60(9)	2.016 6(3)
β / (°)	94.328	131.25(2)
<i>V</i> / nm ³	5.344 0(7)	3.155 7(6)
<i>Z</i>	8	4
<i>F</i> (000)	2 464	1 700
μ (Mo <i>K</i> α) / mm ⁻¹	0.971	2.493
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.022	1.039
Reflection collected, unique	11 508, 5 445 (<i>R</i> _{int} =0.021 2)	7 164, 3 214 (<i>R</i> _{int} =0.021 6)
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] ^{a,b}	<i>R</i> ₁ =0.037, <i>wR</i> ₂ =0.082 6	<i>R</i> ₁ =0.040, <i>wR</i> ₂ =0.105
<i>R</i> indices (all data) ^{a,b}	<i>R</i> ₁ =0.056, <i>wR</i> ₂ =0.090	<i>R</i> ₁ =0.055, <i>wR</i> ₂ =0.113
θ range for data collection / (°)	2.99~26.37	2.86~26.37
Max. and min. transmission	0.926 4 and 0.917 7	0.906 9 and 0.864 8
($\Delta\rho$) _{max} , ($\Delta\rho$) _{min} / (e·nm ⁻³)	343, -268	487, -993

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; ^b wR = \sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2] / \sum [w(|F_o|^2)^2]^{1/2}$$

表 2 配合物 **1** 和 **2** 的部分键长(nm)和键角(°)Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for the complexes **1** and **2**

1					
Zn(1)-N(5)	0.199 14(16)	Zn(1)-N(4)	0.220 78(19)	Zn(1)-O(2)	0.220 78(17)
Zn(1)-N(2)	0.201 20(16)	Zn(1)-N(1)	0.220 31(19)	Zn(1)-O(4)	0.227 00(17)
N(5)-Zn(1)-N(2)	175.84(8)	N(5)-Zn(1)-N(4)	74.82(7)	N(5)-Zn(1)-O(2)	100.71(7)
N(5)-Zn(1)-N(1)	109.14(7)	N(2)-Zn(1)-N(4)	105.99(7)	N(2)-Zn(1)-O(2)	75.13(6)
N(2)-Zn(1)-N(1)	74.97(7)	N(1)-Zn(1)-N(4)	92.13(7)	N(1)-Zn(1)-O(2)	149.64(6)
N(4)-Zn(1)-O(2)	101.03(7)	N(2)-Zn(1)-O(4)	105.13(7)	N(4)-Zn(1)-O(4)	148.46(6)
N(5)-Zn(1)-O(4)	74.51(6)	N(1)-Zn(1)-O(4)	91.05(7)	O(2)-Zn(1)-O(4)	91.68(7)
2					
Zn(1)-N(2)	0.199 0(3)	Zn(1)-O(2)	0.220 8(3)	Zn(2)-N(3)	0.202 7(3)
Zn(1)-O(3W)	0.204 8(3)	Zn(1)-Cl(1)	0.222 1(1)	Zn(2)-O(1 ^{iv})	0.210 8(3)
Zn(1)-N(1)	0.217 4(3)	Zn(2)-N(3 ^{iv})	0.202 7(3)	Zn(2)-O(1)	0.210 8(3)
Zn(2)-O(4W)	0.214 5(4)				
N(2)-Zn(1)-O(3W)	100.30(12)	N(2)-Zn(1)-Cl(1)	143.07(10)	N(3)-Zn(2)-O(1 ^{iv})	93.77(11)
N(2)-Zn(1)-N(1)	75.72(12)	O(3W)-Zn(1)-Cl(1)	116.58(9)	N(3 ^{iv})-Zn(2)-O(1)	93.77(11)
O(3W)-Zn(1)-N(1)	94.72(12)	N(1)-Zn(1)-Cl(1)	101.88(9)	N(3)-Zn(2)-O(1)	79.07(11)

续表 1

N(2)-Zn(1)-O(2)	73.79(11)	O(2)-Zn(1)-Cl(1)	100.51(8)	O(1 ^{iv})-Zn(2)-O(1)	116.45(16)
O(3W)-Zn(1)-O(2)	93.71(12)	N(3 ^{iv})-Zn(2)-N(3)	166.49(18)	N(3 ^{iv})-Zn(2)-O(4W)	96.75(9)
N(1)-Zn(1)-O(2)	149.35(11)	N(3 ^{iv})-Zn(2)-O(1 ^{iv})	79.07(11)	N(3)-Zn(2)-O(4W)	96.75(9)
O(1 ^{iv})-Zn(2)-O(4W)	121.77(8)	O(1)-Zn(2)-O(4W)	121.77(8)		

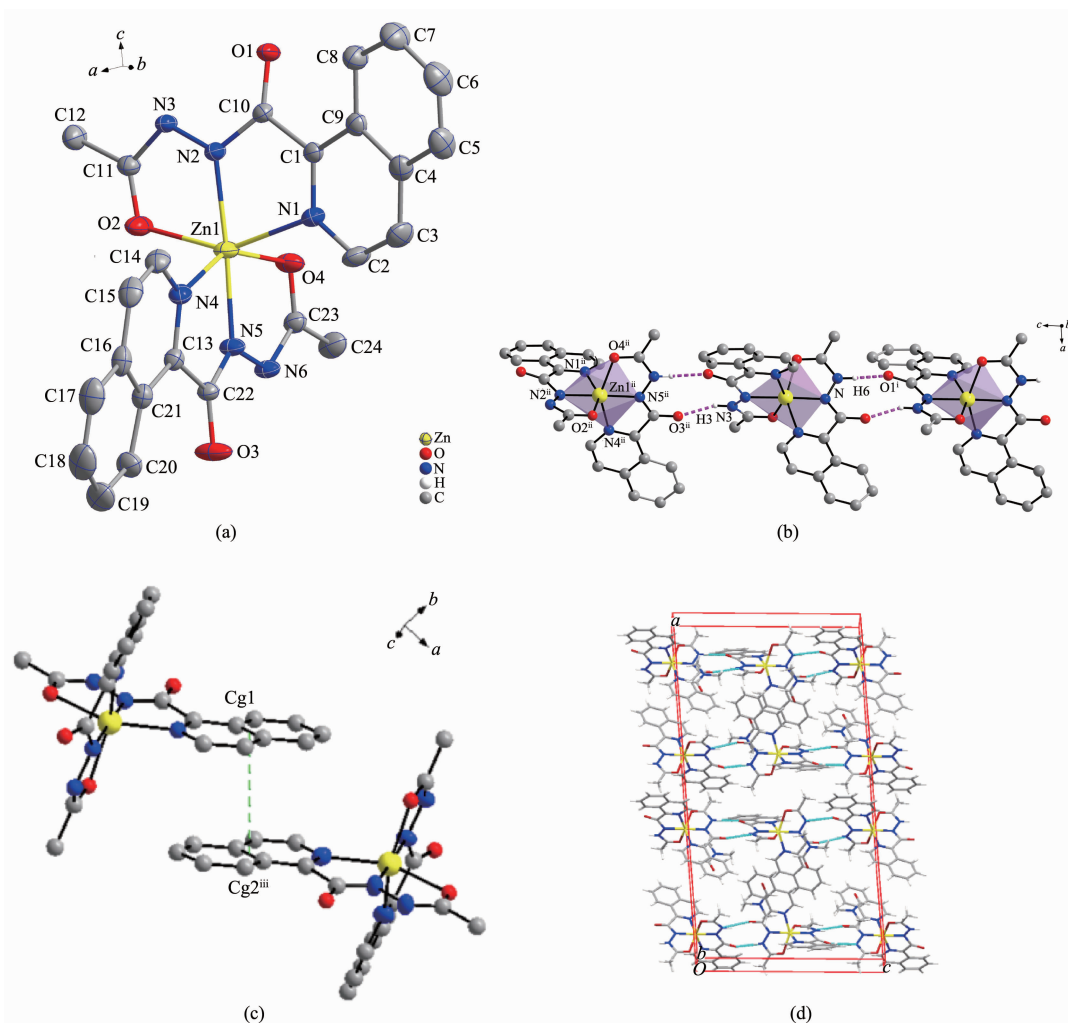
Symmetry codes: ^{iv} $-x+1, y, -z+1/2$ for **2**.

2 结果与讨论

2.1 配合物 **1** 的晶体结构

单核金属配合物 **1** 属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群。如图 1a 所示, 锌(II)离子与周围原子配位呈扭曲的 N_4O_2 八面体构型, 4 个配位原子 N(1)、N(4)、O(2) 和 O(4) 与 Zn(1) 配位形成赤道平面, 键长分别为 0.220、0.201、0.221、0.227 nm, N(2)、N(5) 分别处于 2

个轴向位置, 键长分别为 0.201、0.199 nm, 均属于正常的 Zn-N 配位键长范围。N(1)、N(4)、O(2) 和 O(4) 原子与赤道最小二乘平面间的距离偏差为 0.058 nm, 共面性好, 锌与赤道平面共面。N(4) 在赤道平面上方, O(4) 在赤道平面下方, N(2)-Zn(1)-N(5) 的键角为 175.8° , 与直线偏离仅 4.2° , 两极几乎垂直于赤道平面。在分子中 2 个配体 L1、L2 与 Zn(1) 配合物形成 4 个五元螯合环 M1(N(1)、C(1)、C(10)、N(2)、Zn(1), 各原



Hydrogen atoms are omitted for clarity; Ellipsoid probability level: 30%; Symmetry codes: ⁱ $x, 1-y, -1/2+z$; ⁱⁱ $x, 1-y, 1/2+z$; ⁱⁱⁱ $3/2-x, 3/2-y, 1-z$

图 1 配合物 **1** 的结构图: (a) 分子结构图; (b) 一维链氢键结构图和多面体图; (c) π - π 堆积图; (d) 三维分子结构图

Fig.1 Structure of complex **1**: (a) Molecular structure; (b) Structure of hydrogen bonds and polyhedral graphs;

(c) π - π stacking; (d) 3D structure

表 3 配合物 1 和 2 的氢键参数
Table 3 Hydrogen bond parameters for complexes 1 and 2

D-H...A	$d_{\text{D-H}} / \text{nm}$	$d_{\text{H...A}} / \text{nm}$	$d_{\text{D...A}} / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^{\circ})$
1				
N(6)-H(6)···O(1 ⁱ)	0.086	0.207	0.286 3(2)	152.8
N(3)-H(3)···O(3 ⁱⁱ)	0.086	0.196	0.278 4(2)	160.5
2				
O(4W)-H(4W)···O(5W)	0.085(10)	0.209(10)	0.287 7(5)	155(10)
O(3W)-H(3WA)···O(5W ^v)	0.089	0.2	0.288 7(5)	175.3
O(3W)-H(3WB)···O(2 ^{vi})	0.089	0.175	0.262 9(4)	170.3
O(5W)-H(5WA)···Cl(1 ^{vii})	0.085	0.239	0.322 0(4)	164.2
O(5W)-H(5WB)···O(1 ^{viii})	0.085	0.207	0.291 0(4)	167.5

Symmetry codes: ⁱ $x, 1-y, -1/2+z$; ⁱⁱ $x, 1-y, 1/2+z$ for **1**; ^v $1-x, -1+y, 1/2-z$; ^{vi} $1-x, -y, 1-z$; ^{vii} $x, -y+1, z-1/2$; ^{viii} $x, 1+y, z$ for **2**.

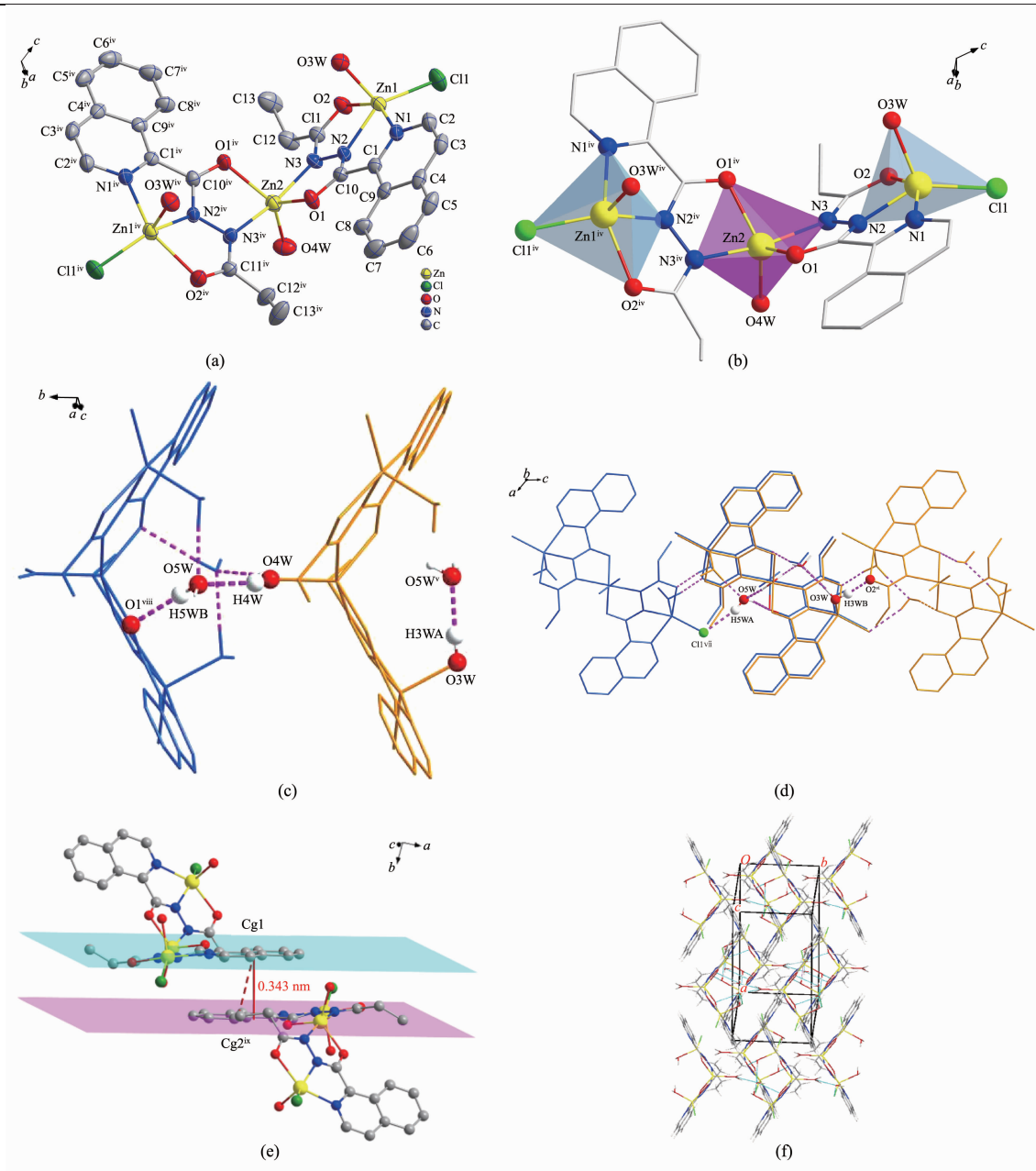
子与其最小二乘平面的距离偏差值 $R_{\text{ms}}=0.008 \text{ nm}$; M2(N(2)、N(3)、C(12)、O(2)、Zn(1), $R_{\text{ms}}=0.039 \text{ nm}$); M3(N(5)、N(6)、C(23)、O(4)、Zn(1), $R_{\text{ms}}=0.009 \text{ nm}$); M4(N(4)、C(13)、C(22)、N(5)、Zn(1), $R_{\text{ms}}=0.031 \text{ nm}$)。配体 L1 与 Zn(1)形成的螯合环 M1、M2 的二面角为 6.53° , 配体 L2 与 Zn(1)形成的螯合环 M3、M4 的二面角为 5.50° , 各螯合环共面性均很好。配合物分子之间通过分子间氢键(N(6)-H(6)···O(1ⁱ)和 N(3)-H(3)···O(3ⁱⁱ))的相互作用形成一维无限链状结构(图 1b、表 3), 氢键键长($d_{\text{D...A}}$)分别为 0.286 和 0.278 nm, 属于典型的氢键。相邻链间, 异喹啉环与异喹啉环部分重叠, 存在 π - π 堆积(图 1c): π 平面(C(13), N(4), C(14), C(15), C(16), C(17), C(18), C(19), C(20), C(21), 质心 Cg(1)(0.712 57, 0.852 44, 0.420 36))与相邻 π 平面(C(13ⁱⁱⁱ), N(4ⁱⁱⁱ), C(14ⁱⁱⁱ), C(15ⁱⁱⁱ), C(16ⁱⁱⁱ), C(17ⁱⁱⁱ), C(18ⁱⁱⁱ), C(19ⁱⁱⁱ), C(20ⁱⁱⁱ), C(21ⁱⁱⁱ), 质心 Cg(2ⁱⁱⁱ)(0.787 43, 0.647 56, 0.579 64))的二面角为 0.09° , 2 个 π 平面近似平行, 质心间距离为 0.413 18 nm, 平面间垂直距离为 0.338 62 nm, 平面相对滑移 0.245 79 nm。此 π - π 堆积作用使相邻两条链结合更牢固。 π - π 堆积和氢键对配合物 3D 空间结构的稳定性起到关键作用(图 1d)。

2.2 配合物 2 的晶体结构

配合物 **2** 属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 三核结构。如图 2a 所示, 三核金属配合物整体呈现 V 字型, Zn(1)、Zn(3)位于分子两端并且是变形四角锥配位构型, Zn(2)位于中间形成三角双锥配位构型(图 2b)。反对称结构单元由 3 个 Zn(II)离子, 2 个 Cl⁻离子, 2 个阴离子配体 piqnthz^{2-} (简称为 L3, L4) 以及 3 个水分子构成。Zn(1)离子周围有 2 个 N 原子, 2 个 O 原子以及 1 个 Cl⁻与之配位, 其中 N(1)、N(2)、O(2)

来自配体 L3, O(3W)由配位水分子提供。这 5 个配位原子在 Zn(1)离子周围形成变形四角锥形(C_{4v})。Cl(1)、O(2)、N(2)、N(1)原子在四角锥的底面 4 个顶点处, 最小二乘平面间的距离偏差为 0.020 nm。配位水中的氧原子(O(3W))处于四角方锥的顶点。Zn(2)离子分别与来自 L3 中的氮原子 N(3)和氧原子 O(1)以及 L4 中的氮原子 N(3^{iv})和氧原子 O(1^{iv})配位, 另外还有一个氧 O(4W)原子是由配位水分子提供, 这 5 个原子形成三角双锥(D_{3h})几何构型。3 个氧原子 O(1), O(4W), O(1^{iv})共平面, 形成三角双锥的赤道平面。N(3)和 N(3^{iv})分别处于三角双锥的顶点位置, 形成赤道平面的两极, N(3)和 N(3^{iv})到平面垂直的距离都为 0.199 nm, N(3)-Zn(2)的键长为 0.203 nm, N(3)-Zn(2)-N(3^{iv})为 $166.49(18)^{\circ}$, 偏离直线达 13.51° , 轴与赤道平面接近垂直。Zn(3)与来自配体 L4 中的 N(1^{iv}), N(2^{iv}), O(2^{iv}), 以及配位水分子中的 O(3W^{iv})和 Cl⁻进行配位形成变形四角锥形(C_{4v})。Cl(1^{iv}), O(2^{iv}), N(2^{iv}), N(1^{iv})这 4 个原子在四角锥底面的 4 个顶点处, 配位水中的氧原子 O(3W^{iv})处于四角方锥的顶点处。

该配合物中存在丰富的氢键, 相邻配合物之间通过氢键(O(4W)-H(4W)···O(5W); O(3W)-H(3HA)···O(5W^v); O(5W)-H(5WB)···O(1^{viii}))相互作用形成鱼鳞形的一维链(图 2c), 再通过 O(5W)-H(5WA)···Cl(1^{vii}), O(3W)-H(3HB)···O(2^{vi})拓展形成二维结构(图 2d, 表 3)。 π 平面(C(1), N(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), 质心 Cg(1)(0.749 97, 0.506 93, 0.495 50))与相邻 π 平面(C(1^{ix}), N(1^{ix}), C(2^{ix}), C(3^{ix}), C(4^{ix}), C(5^{ix}), C(6^{ix}), C(7^{ix}), C(8^{ix}), C(9^{ix}), 质心 Cg(2^{ix})(0.749 97, -0.006 93, 0.504 50))的二面角为 0.13° , 质心间距离为 0.390 51 nm, 2 个 π 平面间垂直距离为 0.343 69



Hydrogen atoms are omitted for clarity; Ellipsoid probability level: 30%; Symmetry codes: ^{iv} 1-x, y, 1/2-z; ^v 1-x, -1+y, 1/2-z; ^{vi} 1-x, -y, 1-z; ^{vii} x, -y+1, z-1/2; ^{viii} x, 1+y, z; ^{ix} 3/2-x, 1/2-y, 1-z

图 2 配合物 **2** 的结构图: (a) 分子结构图; (b) 多面体图; (c) 氢键连接形成的一维链结构图; (d) 氢键连接形成的二维结构图; (e) π - π 堆积图; (f) 三维结构图

Fig.2 Structure of complex **2**: (a) Molecular structure; (b) Polyhedral graphs; (c) 1D structure connected by hydrogen bonds; (d) 2D structure connected by hydrogen bonds; (e) π - π stacking; (f) 3D structure

nm, 平面相对滑移为 0.185 41 nm。说明分子间产生错位 π - π 堆积效应(图 2e)。这些 π - π 堆积将相邻的分子链相连接, 把配合物拓展成为 3D 网络分子结构(图 2f)。

2.3 红外光谱分析

红外图谱分析表明, Heiqnhtz 的特征吸收峰主要在 3 355, 3 039, 2 926, 1 693, 1 659, 1 583, 1 504, 1 423,

1 452, 1 377 cm^{-1} 。形成配合物 **1** 后, 在 1 704 cm^{-1} 出现酰胺羰基特征吸收峰, 而 1 622, 1 568, 1 546, 1 427 cm^{-1} 处的较强特征吸收峰主要是喹啉环的骨架振动, 2 907, 1 423, 1 377 cm^{-1} 的 3 个峰分别为 -CH₃ 的 C-H 伸缩振动, -CH₃ 对称伸缩振动以及反对称伸缩振动。与 Heiqnhtz 相比配合物 **1** 出现 1 672 cm^{-1} 的红移峰, 在 3 160 cm^{-1} 处出现酰胺的 N-H 伸

缩振动峰,峰位发生蓝移,这可能与烷酰胺与金属发生配位有关。 Heiqnzh 与 H_2piqnzh 结构相似,峰位置基本相似, H_2piqnzh 与金属形成配合物 **2** 时配位点与配合物 **1** 配位点相同,因此峰位置也相似。但配合物 **2** 在 3445 cm^{-1} 处有强的吸收峰,表明配合物 **2** 中存在结晶水。

2.4 配合物热稳定性分析及其固体粉末衍射分析

从 TGA 曲线可以看出(图 3a),配合物 **1** 在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右开始出现了 DTA 热吸收峰,这意味着配合物可能存在游离水,从 $323\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始失重到 $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右曲线趋近于平坦,残重 12.5% (理论值 13.7%)。配合物 **2** 的 TG 曲线(图 3b)主要分为 2 段,第一段从 159

$^{\circ}\text{C}$ 左右开始分解到 $189\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,主要是失去 2 个结晶水,大约失重 4.96% ,理论值为 4.29% 。下一阶段从 $223\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始主要出现结构的坍塌和分解,到 $578\text{ }^{\circ}\text{C}$ 曲线开始趋于平坦,表明样品分解基本完全,残物为 ZnO (实验值 26.53% ,理论值 28.59%)。由此分析配合物 **1** 和 **2** 结构的热稳定性比较好。

在室温条件下,对配合物 **1** 和 **2** 进行了 X 射线粉末衍射表征。如图 4 所示,配合物 **1** 的模拟峰与实验测定的峰值几乎一致(图 4a),表明该配合物纯度比较高。配合物 **2** 的模拟峰和实验测定的峰基本吻合,但是峰强度存在一定的差异(图 4b)。

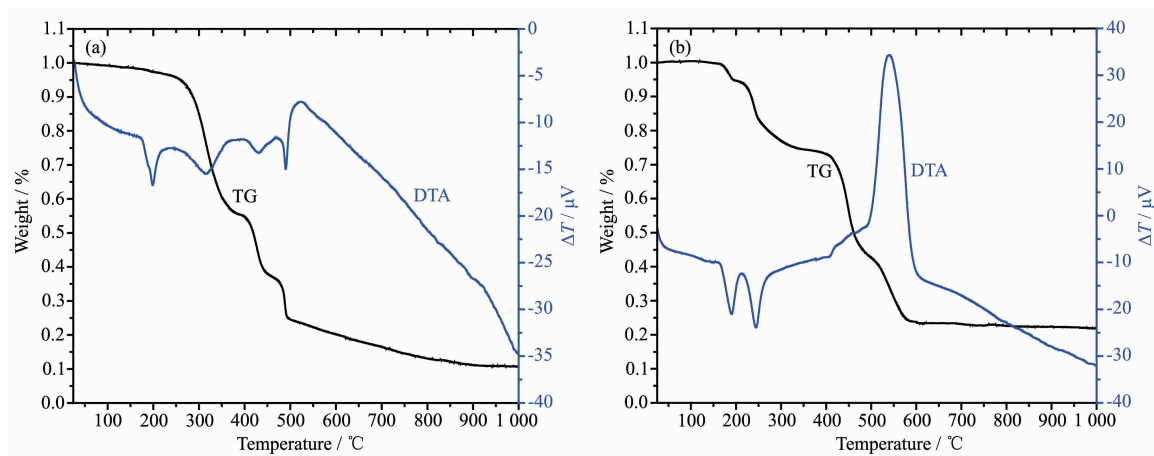


图 3 配合物 **1** (a) 和 **2** (b) 的 TG-DTA 曲线

Fig.3 TG-DTA curves of complexes **1** (a) and **2** (b)

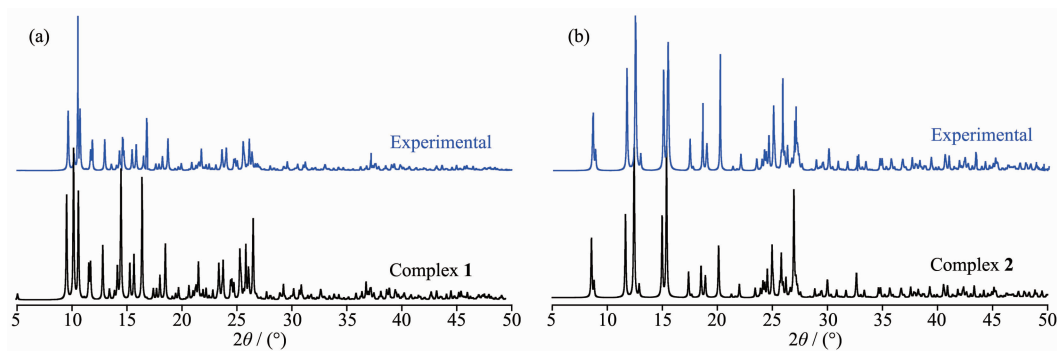


图 4 配合物 **1** (a) 和 **2** (b) 的 PXRD 图

Fig.4 PXRD patterns of complexes **1** (a) and **2** (b)

2.5 荧光光谱分析

在室温下,对 Heiqnzh 、配合物 **1**、 H_2piqnzh 和配合物 **2** 这 4 种固体进行荧光光谱分析。从图 5a、b 分析可知, Heiqnzh 在波长 $\lambda_{\text{em}}=440.6\text{ nm}$ ($\lambda_{\text{ex}}=372.2\text{ nm}$)(蓝色光)和配合物 **1** 在波长 $\lambda_{\text{em}}=494.3\text{ nm}$ ($\lambda_{\text{ex}}=360.3\text{ nm}$) 处有较大的发射峰,配合物 **1** 相对于 Heiqnzh 荧光发射波长红移了 54.3 nm ,从蓝光波

段红移到了青光波段。在图 5c、d 中 H_2piqnzh 在波长 $\lambda_{\text{em}}=478.6\text{ nm}$ ($\lambda_{\text{ex}}=372.2\text{ nm}$) 和配合物 **2** 在波长 $\lambda_{\text{em}}=560.5\text{ nm}$ ($\lambda_{\text{ex}}=494.3\text{ nm}$) 处发现有较大的发射峰。与 H_2piqnzh 相比配合物 **2** 发生了较大的红移 (81.9 nm)。在相同的激发波长下,配体 H_2piqnzh 和 Heiqnzh 相比发射波长也发生红移 (38 nm)。可能是 H_2piqnzh 增加 1 个 $-\text{CH}_3$ 基团对结构的吸供电子共

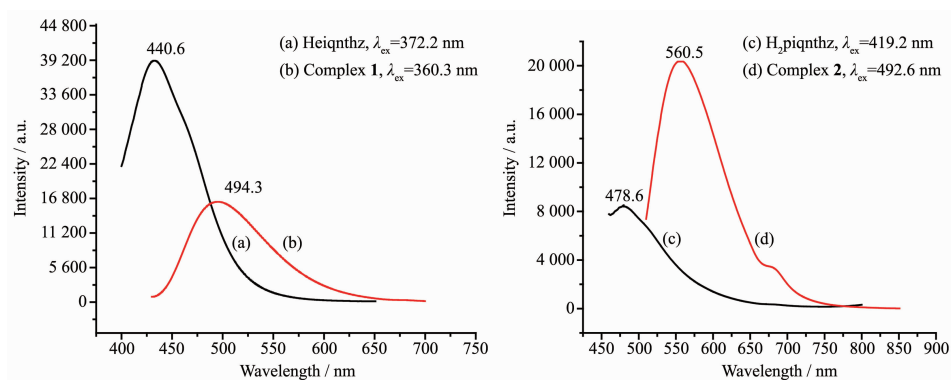


图 5 配体与配合物的荧光发射光谱

Fig.5 Fluorescence emission spectra of the ligands and complexes

轭体系产生一定的影响。配合物 **2** 和配合物 **1** 相比红移更大,是因为配合物 **2** 两个配体之间的二面角为 117.75° ,而配合物 **1** 的二面角为 94.51° 。配合物 **2** 的刚性增强,导致红移更大。荧光的产生主要有 3 种途径:金属离子微扰的配体的荧光,配体微扰的金属离子荧光,以及金属离子到配体电荷转移跃迁 (MLCT) 的发光。锌离子是一种典型的 d^{10} 金属价电子结构,与有机配体发生配位展现出荧光性能。配合物 **1** 和 **2** 的荧光都是金属到配体电荷迁移 (MLCT) 导致的。

利用 Gaussian03 程序,以配合物以及配体的晶体数据作为分子模型,以 3-21G 为标准基组,运用 HF(Hartree-Fork)从头算法对配合物进行理论计算。

配体 Heiqnthz 和配合物 **1**,配体 $H_2piqnthz$ 及其配合物 **2** 的电荷及其自旋多重度都是取(0,1)。配体 **1** 与 Zn 形成配合物后极性从 2.150 7 变为 2.178 7,主要键的 Mulliken 重叠布居数均在 0.07 以上,配位后配体 **2** 总偶极矩从 2.108 2 变为 5.248 4。配体形成配合物后的对称性大大降低了。计算得到前线轨道:配合物 **1**: $E_{HOMO}=0.269\ 32\ \text{a.u.}$, $E_{LUMO}=0.010\ 62\ \text{a.u.}$, $\Delta E=0.279\ 94\ \text{a.u.}$ (图 6a); 配合物 **2**: $E_{HOMO}=0.260\ 92\ \text{a.u.}$, $E_{LUMO}=-0.022\ 18\ \text{a.u.}$, $\Delta E=0.283\ 1\ \text{a.u.}$ (图 6b)。配合物 **1** 与 Heiqnthz 相比,轨道能隙 ΔE 是降低的,配合物 **2** 由 LUMO 轨道跃迁到 HOMO 轨道所放出的能量值也较 $H_2piqnthz$ 的值低,可见配合物较之配体荧光发生红移(表 4),这与荧光谱图的结果基本吻合。

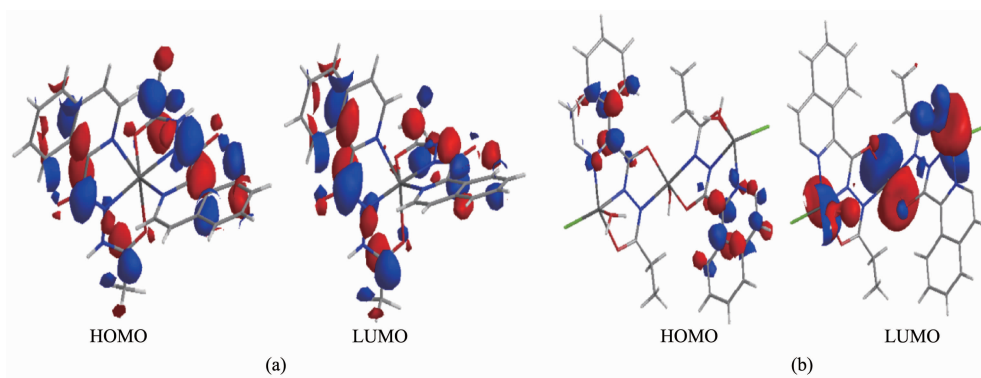
图 6 配合物 **1** (a)和 **2** (b)的分子前线轨道图Fig.6 Frontier molecular orbitals of complexes **1** (a) and **2** (b)

表 4 配体与配合物的轨道能

Table 4 Orbital energy of the ligands and complexes

	Heiqnthz	Complex 1	$H_2piqnthz$	Complex 2
ELUMO	0.165 34	0.144 41	0.165 44	0.146 83
EHOMO	-0.249 03	0.010 62	-0.248 70	-0.022 18
ΔE	0.414 37	0.133 79	0.414 14	0.169 01

a.u.

3 结 论

采用普通溶液法合成了配合物 $[\text{Zn}(\text{eiqnthz})_2] \cdot \text{DMF}$ (**1**)和 $[\text{Zn}_3(\text{piqnthz})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**),通过 X 射线单晶衍射得到这 2 种配合物的晶体结构。配合物 **1** 和 **2** 的配体相似,拥有相同的空间群,但配位方式存在很大的差异。配合物 **1** 属于单核结构,配合物 **2** 属于三核结构,并且配合物 **2** 中存在四方锥和三角双锥 2 种几何构型。配合物 **1** 和 **2** 中丰富的氢键和 π - π 堆积作用,对配合物的三维结构形成和稳定有很大的作用。荧光分析发现配体在与锌形成配合物后发生荧光红移现象,表现出较好的荧光性能,是潜在的荧光材料。

参考文献:

- [1] GUO Jian-Qiang(郭建强), SUN Yin-Xia(孙银霞), YU Bin(俞彬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(8):1481-1488
- [2] Yoon M, Srirambalaji R, Kim K. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**(2): 1196-1231
- [3] ZHANG Jie(张杰), TENG Ming-Yu(滕明瑜), DAI Guo-Liang(戴国梁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(3):499-505
- [4] Ferrari M B, Bisceglie F, Pelosi G, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2002**,**90**(3/4):113-126
- [5] Allendorf M D, Bauer C A, Bhakta R K, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**(5):1330-1352
- [6] Bringmann G, Zhang G, Büttner T, et al. *Chem. Eur. J.*, **2013**, **19**(3):916-923
- [7] Yan L, Li C B, Cui D, et al. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2015**,**34**(2):221-226
- [8] CHANG Hui-Qin(常慧琴), YUAN Zhi-Ze(原知则), LAI Xiao-Qing(赖晓晴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(11):2058-2062
- [9] Bringmann G, Zhang G, Büttner T, et al. *Chem. Eur. J.*, **2013**, **19**(3):916-923
- [10] Bermejo A, Andreu I, Suvire F, et al. *J. Med. Chem.*, **2002**, **45**(23):5058-5068
- [11] Huang K B, Mo H Y, Chen Z F, et al. *Eur. J. Med. Chem.*, **2015**,**100**:68-76
- [12] Yeoh K K, Chan M C, Thalhammer A, et al. *Org. Biomol. Chem.*, **2013**,**11**(5):732-745
- [13] Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**,**A64**:112-122