

## [Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(tptz)]<sub>n</sub> 的合成和晶体结构研究

姚小强<sup>1,2</sup> 闫盆吉<sup>1</sup> 宋玉民<sup>\*,1</sup> 李一志<sup>2</sup> 郑和根<sup>\*,2</sup>

(<sup>1</sup>西北师范大学化学与化工学院,兰州 730070)

(<sup>2</sup>南京大学化学化工学院,配位化学国家重点实验室,南京 210093)

**摘要:** 用溶液法以碘化亚铜和 tptz 反应得到 Cu(I) 的配位聚合物 [Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(tptz)]<sub>n</sub> (**1**) (tptz=2,4,6-tris(pyrazole-1-yl)-1,3,5-s-triazine), 对该化合物进行了元素分析, 红外光谱, XRD, 热重等表征, 并测定了它的单晶结构。配位聚合物 [Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(tptz)]<sub>n</sub> (**1**) 属单斜晶系, C2/c 空间群, 晶体学数据为:  $a=1.306\ 83(17)$  nm,  $b=1.254\ 25(16)$  nm,  $c=1.147\ 32(15)$  nm,  $\beta=94.940(2)^\circ$ ,  $Z=4$ 。tptz 以双联吡啶形的配位方式和 Cu(I) 配位形成一条 Z 字形的 1D 链。

**关键词:** 铜配合物; 三角架配体; tptz; 晶体结构

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1148-04

## Synthesis and Crystal Structure of [Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(tptz)]<sub>n</sub>

YAO Xiao-Qiang<sup>1,2</sup> YAN Pen-Ji<sup>1</sup> SONG Yu-Min<sup>\*,1</sup> LI Yi-Zhi<sup>2</sup> ZHENG He-Gen<sup>\*,2</sup>

(<sup>1</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

(<sup>2</sup>Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,  
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

**Abstract:** The reaction of 2,4,6-tris(pyrazole-1-yl)-1,3,5-s-triazine (tptz) with copper(I) halide in DMF gave a polymeric Cu(I) complex [Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(tptz)]<sub>n</sub> (**1**). The complex has been characterized by elemental analysis, IR, XRD, TG and its structure is established by X-ray diffraction single crystal structure analysis. Complex **1** crystallizes in the monoclinic space group C2/c, with  $a=1.306\ 83(17)$  nm,  $b=1.254\ 25(16)$  nm,  $c=1.147\ 32(15)$  nm,  $\beta=94.940(2)^\circ$  and  $Z=4$ . Complex **1** is a zigzag chain with tptz in a bis-bipyridine-like coordination mode. CCDC: 678978.

**Key words:** Cu complex; tripodal ligand; 2,4,6-tris(pyrazole-1-yl)-1,3,5-s-triazine(tptz); crystal structure

## 0 引 言

以三聚氰酰氯为起始原料的 1,3,5-三嗪类含氮衍生物是一类重要的具有多配位点的三角架形配体, 具有合成简便, 可根据需要灵活改变其结构的众多优点。其配位聚合物可能具有的催化、吸附、光、电、磁等多种重要性质因而引起众多课题组的兴趣<sup>[1-4]</sup>, 许多 1,3,5-三嗪类含氮衍生物的配合物被合成出来。其中 1,3,5-tri(4-pyridyl)-2,4,6-triazine (tpt), 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine (tptz) 等的配

合物被大量合成并做了相关系统的研究<sup>[5-9]</sup>。由于  $d^{10}$  类金属卤化物及类卤化物的配合物具有良好的光致发光特性以及灵活多变的结构, 许多研究人员对其进行了研究<sup>[10-12]</sup>。本文采用 2,4,6-tris(pyrazole-1-yl)-1,3,5-s-triazine(tptz) 和碘化亚铜反应得到了一价铜的配位聚合物 **1**, tptz 是一种有多种可能配位方式的多齿配体, 和金属配位可能有三齿三联吡啶型(I), 双齿联吡啶型(II), 三齿和二齿的混合型(III)以及双联吡啶型(IV)这几种较常见的方式, 和 3 个金属同时配位的(V 和 VI)这 2 种方式比较稀少(式 1), 一般

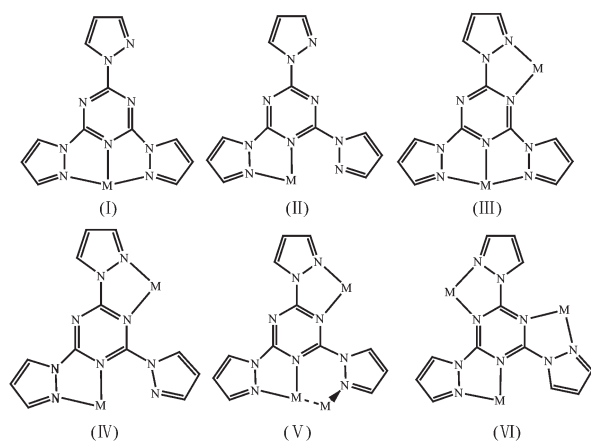
收稿日期: 2008-04-15。收修改稿日期: 2008-05-15。

国家自然科学基金(No.20571039), 甘肃省自然科学基金(No.0710RJZA108), 甘肃省高分子材料重点实验室资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: Songym@nwnu.edu.cn; zhenghg@nju.edu.cn

第一作者: 姚小强, 男, 27 岁, 硕士生; 研究方向: 生物无机化学。

认为由于金属和 tptz 配位产生的诱导效应导致三嗪环的钝化使之很难继续和金属进一步配位<sup>[13]</sup>。



式 1 tptz 的可能配位方式

Scheme 1 Possible Coordination Modes of tptz

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

元素分析是在 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪上进行的; 红外光谱是用德国 Bruker 公司的 VECTOR-22 型 FTIR 光谱仪, 采用 KBr 压片测定; 热重分析采用 Perkin Elmer Pyris II 热分析仪; XRD 数据在 Philips X-pert X-ray 衍射仪上测定收集; 晶体结构使用德国 Bruker 公司生产的 Bruker Smart Apex CCD 衍射仪测定。

2,4,6-tris(pyrazole-1-yl)-1,3,5-s-triazine(tptz) 参照文献<sup>[14,15]</sup>合成, 碘化亚铜为市售。因 tptz 和水能发生缓慢的反应<sup>[16]</sup>, 所用溶剂乙腈, DMF 分别加入五

氧化二磷和无水硫酸镁重蒸一次外, 其余试剂均未再纯化。

### 1.2 配合物 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{tptz})]_n$ (1) 的合成

将 0.0279 g (0.1 mmol)tptz 溶解在 5 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中, 0.0190 g(0.1 mmol)CuI 溶解在 5 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  中, 分别过滤后按等体积比混合得到红棕色溶液, 搅拌 1 min 后静置 1 d, 得到红黑色棱柱状晶体  $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{tptz})]_n$  (1)。化学式为  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_9\text{I}_2\text{Cu}_2$ , 元素分析值 (括号内为计算值, %): C 21.82(21.83); H 1.05(1.37); N 19.13(19.10)。FTIR( $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 3 103(s), 1 569(vs), 1 527(vs), 1 452, 1 392(s)。

### 1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.18 mm × 0.20 mm × 0.24 mm 的配合物 1 的晶体, 采用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪, 使用经过石墨单色器单色化的  $\text{Mo K}\alpha$  射线 ( $\lambda=0.071\,073\text{ nm}$ ), 以  $\varphi$ - $\omega$  扫描方式收集衍射数据。应用 Smart 程序在  $2.25^\circ \leq \theta \leq 27.87^\circ$  的范围内收集 4 848 个衍射数据, 其中独立衍射点 1 835 个 ( $R_{\text{int}}=0.029\,7$ ),  $I>2\sigma(I)$  的可观测点 1 563 个。

晶体结构由直接法解得。对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。最终偏离因子:  $R_1=0.040\,5$ ,  $wR_2=0.099\,1$ ,  $w=1/[\sigma^2(F_o)^2+(0.054\,2P)^2]$ ,  $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ ,  $S=1.094$ 。差值 Fourier 图中最低残余电子密度峰  $\Delta\rho_{\text{min}}=-909\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ , 最高残余电子密度峰  $\Delta\rho_{\text{max}}=559\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。所有计算在 PC 机上用 SHELXTL 程序包完成<sup>[17]</sup>。有关晶体学数据及结构修正数据见表 1。

CCDC: 678978。

表 1 配合物 1 的晶体学数据

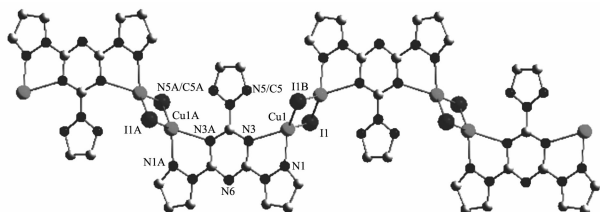
Table 1 Crystal data and structure refinement for 1

|                                       |                                                          |                                                   |                                  |
|---------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------|
| Compound                              | $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{tptz})]_n$                 | $D_{\text{calc}} / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ | 2.340                            |
| Empirical formula                     | $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_9$ | $\mu / \text{mm}^{-1}$                            | 5.581                            |
| $M_r$                                 | 660.16                                                   | $F(000)$                                          | 1 232                            |
| $T / \text{K}$                        | 291(2)                                                   | Crystal size / mm                                 | 0.18 × 0.20 × 0.24               |
| $\lambda$ (Mo $\text{K}\alpha$ ) / nm | 0.071 073                                                | Method of collecting reflections                  | $\varphi$ - $\omega$             |
| Crystal system                        | Monoclinic                                               | $\theta$ range for data collection / ( $^\circ$ ) | 2.25~27.87                       |
| Space group                           | $C2/c$                                                   | Reflns. collected / unique ( $R_{\text{int}}$ )   | 4 848 / 1 835 (0.029 7)          |
| $a$ / nm                              | 1.306 83(17)                                             | Observed rflns [ $I>2\sigma(I)$ ]                 | 1 563                            |
| $b$ / nm                              | 1.254 25(16)                                             | Parameters refined                                | 115                              |
| $c$ / nm                              | 1.147 32(15)                                             | Goodness-of-fit on $F^2$                          | 1.094                            |
| $\beta$ / ( $^\circ$ )                | 94.940(2)                                                | Final $R$ indices [ $I>2\sigma(I)$ ]              | $R_1=0.040\,5$ ; $wR_2=0.099\,1$ |
| $V$ / $\text{nm}^3$                   | 1.873 6(4)                                               | Maximum peak / ( $\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ )  | 559                              |
| $Z$                                   | 4                                                        | Minimum peak / ( $\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ )  | -909                             |

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的晶体结构

在配合物  $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{tptz})]_n$  (**1**) 的晶体结构中, 配体 tptz 以双联吡啶形的配位方式和 2 个 Cu(I) 配位, 如图 1 所示。整个分子由中心铜离子、tptz 配体分子及碘原子构成。中心铜离子与来自于配体的 2 个 N 原子和另外 2 个 I 原子配位, 具有扭曲的四面体构型。其 Cu1-N1、Cu1-N3 的键长分别为 0.205 8、0.230 0 nm, Cu1-I1、Cu1-I1b 的键长分别为 0.259 7、0.256 1 nm。配体 tptz 中未配位的吡啶处于无序态, 2 个 Cu(I) 原子通过 2 个 I 原子相连接而使整个结构为一条 Z 字形的一维链。在这个化合物中, 配体中的六元环和 3 个五元环由于共轭作用基本处于同一个平面上, 图 2 为沿 *c* 轴观察的晶胞堆积图。配合物中主要的键长和键角数据列于表 2 中。



Symmetric code: A:  $1-x, y, 0.5-z$ ; B:  $0.5-x, 0.5-y, -z$

图 1 配合物 **1** 的 1D zigzag 链

Fig.1 One dimensional zigzag chain structure of complex **1**

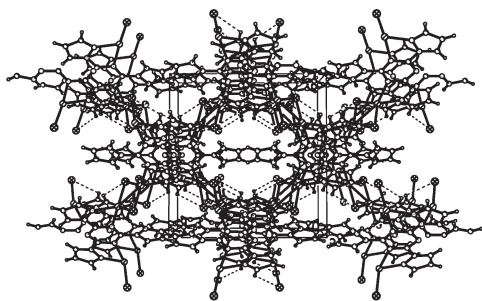


图 2 配合物 **1** 沿 *c* 轴方向观察的晶胞堆积图

Fig.2 Packing diagram for complex **1** in the unit cell along *c* axis

表 2  $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{tptz})]_n$  部分的键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ( $^\circ$ ) for  $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{tptz})]_n$

|            |            |            |             |
|------------|------------|------------|-------------|
| Cu1-N1     | 0.205 8(5) | Cu1-I1B    | 0.256 18(8) |
| Cu1-N3     | 0.230 0(4) | Cu1-I1     | 0.259 70(8) |
| N1-Cu1-N3  | 74.92(18)  | N1-Cu1-I1  | 112.91(16)  |
| N1-Cu1-I1B | 112.12(16) | N3-Cu1-I1  | 101.11(13)  |
| N3-Cu1-I1B | 126.40(12) | I1-Cu1-I1B | 120.77(3)   |

Symmetric code: B:  $0.5-x, 0.5-y, -z$ .

### 2.2 TG 和 XRD 分析

图 3 为配合物的 TG 图。由图 3 可知, 配合物  $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{tptz})]_n$  在 295  $^\circ\text{C}$  之前是比较稳定的, 在 295.14~382.68  $^\circ\text{C}$  之间开始有明显的失重, 失重率为 26.67%, 经计算与失去配体中的一分子吡啶的重量相近。从 382.68~730.27  $^\circ\text{C}$  配合物 **1** 逐步分解。为了检测配合物晶体的纯度, 我们测定了配合物 **1** 在室温下的粉末 XRD 图谱, 结果如图 4 所示。从图可以看出, 测定的配合物 **1** 的主峰与模拟的基本相同, 说明我们合成的配合物 **1** 的粉末晶体与单晶解析结果一致。

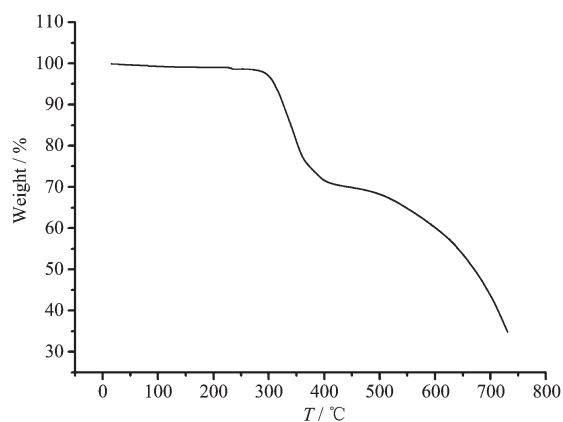


图 3 配合物  $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{tptz})]_n$  的 TG 图

Fig.3 TG curves for complex  $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{tptz})]_n$

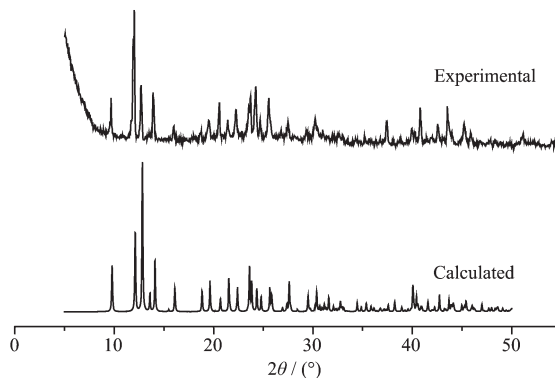


图 4 配合物 **1** 的室温粉末 X 射线衍射图

Fig.4 Simulated (down) and experimental (up) XRD pattern for complex **1**

### 参考文献:

- [1] Ghanashyam Acharya S N, Srinivasa Gopalan R, Kulkarni G U. *Chem. Commun.*, **2000**:1351~1352
- [2] Gamez P, Hoog P D, Lutz M, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, **351**(22):319~325
- [3] Maheswari P U, Modéc B, Pevec A, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**(17):6637~6645

- [4] Xing B G, Choi M F, Xu B. *Chem. Eur. J.*, **2002**,**8**(21):5028~5032
- [5] Roland B K, Selby H D, Carducci M D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**(13):3222~3223
- [6] Takeda N, Umemoto K, Yamaguchi K, et al. *Nature*, **1999**, **398**:794~798
- [7] Yoshizawa M, Tamura M, Fujita M. *Science*, **2006**,**312**(14): 251~254
- [8] Zhang L, Lu X Q, Zhang Q, et al. *Trans. Met. Chem.*, **2005**, **30**:76~81
- [9] Das A, Rosair G M, Fallah M S E. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**(8): 3301~3306
- [10] Hou L, Li D. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**,**8**(1):128~130
- [11] Li D, Shi W J, Hou L. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**(11):3907~3913
- [12] Zhou X P, Li D, Wu T, et al. *Dalton Trans.*, **2006**:2435~2443
- [13] Zhou X P, Li D, Zheng S L, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45** (18):7119~7125
- [14] Azarifar D, Zolfigol M A, Forghaniha A. *Heterocycles*, **2004**, **63**(8):1897~1901
- [15] Viktor M, Maria C R, Pilar C, et al. *Heterocycles*, **2001**,**55** (5):905~924
- [16] Echevarría A, Elguero J, Llamas-Saiz A L. *Structural Chemistry*, **1994**,**5**(4):255~264
- [17] *SHELXTL Version 5.1 Reference Manual*, Siemens Analytical X-ray Systems, Inc., Madison, WI, USA, **1996**.