

三嗪吡唑类铜配合物的合成、结构及光谱研究

张 瑞¹ 邢永恒^{*,1} 田春燕³ 王 璇¹ 关庆琳¹ 侯亚男¹ 王欣羽¹ 白凤英^{*,2}

(¹ 辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029)

(² 辽宁师范大学生命科学学院, 大连 116029)

(³ 山西省吕梁市孝义市孝义中学, 孝义 032300)

摘要: 以三齿吡唑-三嗪(类蝎型)化合物 2,4-二(3,5-二甲基吡唑)-6-二乙基胺-1,3,5-三嗪(bpz*eaT)为配体,在无水乙醇和甲醇溶剂中,合成了 2 个配合物 $\text{Cu}_2(\text{mpz}^*\text{eaT-EtO})_2(\text{N}_3)_2\text{Cl}_2$ (**1**) 和 $\text{Cu}_2(\text{mpz}^*\text{eaT-MeO})_2(\text{N}_3)_4$ (**2**)(mpz*eaT-EtO=2-(3,5-二甲基吡唑)-4-乙醇-6-二乙基胺-1,3,5-三嗪; mpz*eaT-MeO=2-(3,5-二甲基吡唑)-4-甲醇-6-二乙基胺-1,3,5-三嗪)。通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、热重分析以及 X-ray 单晶衍射方法对配合物进行了表征,并分析了其光谱及结构特征。晶体结构表明,配合物 **1** 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, $a=0.994\ 9(2)\ \text{nm}$, $b=1.021\ 6(2)\ \text{nm}$, $c=1.148\ 0(2)\ \text{nm}$, $\alpha=115.11(3)^\circ$, $\beta=106.99(3)^\circ$, $\gamma=100.39(3)^\circ$, $V=0.946\ 0(3)\ \text{nm}^3$, $Z=1$; 配合物 **2** 属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, $a=1.546\ 4(5)\ \text{nm}$, $b=1.400\ 8(5)\ \text{nm}$, $c=0.890\ 5(3)\ \text{nm}$, $\beta=103.227(5)^\circ$, $V=1.877\ 9(10)\ \text{nm}^3$, $Z=2$ 。配合物 **1** 和 **2** 中的中心铜原子均为五配位,形成扭曲的四角锥构型。

关键字: 铜配合物; 1,3,5-三嗪衍生物; 合成; 结构; 光谱

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)02-0264-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.031

Synthesis, Structures and Spectrum Study of Copper Complexes with Triazine-Pyrazole Derivative

ZHANG Rui¹ XING Yong-Heng^{*,1} TIAN Chun-Yan³ WANG Xuan¹

GUAN Qing-Lin¹ HOU Ya-Nan¹ WANG Xin-Yu¹ BAI Feng-Ying^{*,2}

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029, China)

(²College of Life science, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029, China)

(³Xiaoyi Middle School, Xiaoyi, Shanxi 032300, China)

Abstract: Two copper complexes: $\text{Cu}_2(\text{mpz}^*\text{eaT-EtO})_2(\text{N}_3)_2\text{Cl}_2$ (**1**) and $\text{Cu}_2(\text{mpz}^*\text{eaT-MeO})_2(\text{N}_3)_4$ (**2**) (mpz*eaT-EtO=2-(3,5-dimethyl pyrazole)-4-ethanol-6-diethylamine-1,3,5-triazine, mpz*eaT-MeO=2-(3,5-dimethyl pyrazole)-4-methanol-6-diethylamine-1,3,5-triazine) were synthesized with the tridentate chelate triazine-pyrazole derivative 2,4-di (3,5-dimethyl pyrazole)-6-diethylamine-1,3,5-triazine (bpz*eaT) in the anhydrous ethanol and anhydrous methanol system, respectively. The complexes were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, UV spectrum thermal gravimetric analyses and single crystal X-ray diffraction. The crystal of complex **1** belongs to triclinic system, Space group $P\bar{1}$, $a=0.994\ 9(2)\ \text{nm}$, $b=1.021\ 6(2)\ \text{nm}$, $c=1.148\ 0(2)\ \text{nm}$, $\alpha=115.11(3)^\circ$, $\beta=106.99(3)^\circ$, $\gamma=100.39(3)^\circ$, $V=0.9460(3)\ \text{nm}^3$, $Z=1$; The crystal of complex **2** belongs to Monoclinic, Space group $P2_1/c$, $a=1.546\ 4(5)\ \text{nm}$, $b=1.400\ 8(5)\ \text{nm}$, $c=0.890\ 5(3)\ \text{nm}$, $\beta=103.227(5)^\circ$, $V=1.877\ 9(10)\ \text{nm}^3$, $Z=2$. Structural analyses have revealed that the center copper atom is five-coordinated to form distorted pyramidal geometry. CCDC: 935290, **1**; 935291, **2**.

Key words: copper complex; 1,3,5-triazine derivative; synthesis; structure; spectrum

收稿日期: 2013-04-27。收修改稿日期: 2013-10-28。

国家自然科学基金(No.21071071, 21371086)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xingyongheng2000@163.com, baifengying2000@163.com, Tel: +86411-82156987; 会员登记号: S06N0797M1006。

0 引言

众所周知,1,3,5-三嗪是具有高生物活性的化合物,包括抗菌、解毒、降压、镇痛等作用。一些衍生物可以用做生长调节剂,有机催化剂,改性剂和聚合物固化剂等^[1]。1,3,5-三嗪是含有3个N原子的六元杂环化合物,在某种程度上与苯环相似,由于分布在6个环原子的 π 电子共轭而使它的性质比较稳定^[2]。此外,吡唑是五元含N杂环配体,也具有较好的生物活性。如果把吡唑引入三嗪环中,将构成一种富氮原子的杂环配体。由于氮原子比碳原子电负性大,N杂环配体的 π 电子定位在氮原子附近,导致氮原子有1个未配对电子,这将增强配体的配位能力^[3-11]。近年来,三嗪吡唑类配体由于其配位模式与螯型配体相似,可以与过渡金属形成具有光学和氧化还原活性的功能配合物^[12-13]。因此,此类配合物的合成及应用得到了迅速发展。目前已有许多三齿螯合三嗪类配合物被报道,如端基三齿螯合三嗪类,夹心式三齿螯合三嗪类配合物^[14-17]。通过研究发现,虽然大量端基三齿螯合金属配合物已经被合成,但由相关配体与铜形成的类螯型配位模式的配合物至今却少有报道,而在合成过程中由于金属铜的催化作用致使三嗪环与吡唑环之间的C-N键断裂形成两齿配位的配合物更鲜有报道。在此,我们以2,4-二(3,5-二甲基吡唑)-6-二乙氨基-1,3,5-三嗪(bpz*eaT)为第一配体,叠氮钠为第二配体,设计合成了2个新型配合物: $\text{Cu}_2(\text{mpz*eaT-EtO})_2(\text{N}_3)_2\text{Cl}_2$ (**1**)和 $\text{Cu}_2(\text{mpz*eaT-MeO})_2(\text{N}_3)_4$ (**2**),并对其分子结构和光谱特性进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

X-5显微熔点测定仪(温度范围0~320℃,北京泰克仪器有限公司);JASCO FT/IR-480型傅里叶变换红外光谱仪(日本JASCO公司),KBr压片,波数为200~4 000 cm^{-1} ;JASCO V-570紫外光谱仪,波长范围200~1 100 nm(固态测样);Bruker Advance D8型X射线粉末衍射仪;PE 2400CHN型元素分析仪(美国PE公司);Perkin Elmer Diamond TG/DTA型热分析仪。瑞士Bruker公司AV-500型核磁共振仪(CDCl_3 为溶剂,TMS为内标)。三聚氯氰、3,5-二甲基吡唑、三乙胺、四氢呋喃、无水乙醇、无水甲醇和 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯试剂。

1.2 配体及其配合物的合成

1.2.1 2,4-二(3,5-二甲基吡唑)-6-二乙氨基-1,3,5-三嗪

通过改进文献的方法合成配体 bpz*eaT^[18]。将1.85 g(0.01 mol)三聚氯氰、50 mL 四氢呋喃置于100 mL的三口烧瓶中,室温搅拌1 h后将2.88 g(0.03 mol) 3,5-二甲基吡唑分批加入反应溶液中。再将5 mL 三乙胺逐滴滴加至反应体系中,继续室温搅拌1 h后将反应体系移至80℃的油浴中回流搅拌5 h。冷却后减压过滤,所得溶液浓缩后热水洗涤得到白色固体2.88 g,产率为85%。m.p. 99.6~100.6℃; ^1H NMR (500 MHz; CDCl_3), δ : 6.02 (s, 2H, 4-H 吡唑环), 3.67 (q, 4H, $J_1=J_2=7.1$ Hz, $-\text{CH}_2-$, $-\text{NCH}_2\text{CH}_3$), 2.69 (s, 6H, 5- CH_3 吡唑环), 2.32 (s, 6H, 3- CH_3 吡唑环), 1.25 (t, 6H, $J_1=J_2=7.1$ Hz, $-\text{CH}_3$, $-\text{NCH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (126 MHz; CDCl_3), 167.78, 163.68, 151.78, 143.33, 110.98, 42.29, 15.63, 13.64, 12.86。元素分析($\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_8$)测定值(%): C, 59.87; H, 7.08; N, 32.96; 理论值(%): C, 59.98; H, 7.11; N, 32.92。

1.2.2 配合物 $\text{Cu}_2(\text{mpz*eaT-EtO})_2(\text{N}_3)_2\text{Cl}_2$ (**1**)

将 bpz*eaT (0.034 g, 0.1 mmol)、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.034 g, 0.2 mmol) 和 NaN_3 (0.020 g, 0.3 mmol) 溶于15 mL 的无水乙醇中,室温搅拌3 h,过滤得黄绿色溶液,室温静止数天后得到绿色晶体。称重0.073 g,产率:85%(以铜为基准计算)。元素分析($\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Cu}_2$)测定值(%): C, 38.93; H, 5.10; N, 29.28; 理论值(%): C, 38.98; H, 5.22; N, 29.22。

1.2.3 配合物 $\text{Cu}_2(\text{mpz*eaT-MeO})_2(\text{N}_3)_4$ (**2**)

将 bpz*eaT (0.034 g, 0.1 mmol)、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.017 g, 0.1 mmol) 和 NaN_3 (0.020 g, 0.3 mmol) 溶于15 mL 的无水甲醇中,室温搅拌3 h,过滤得棕色溶液,室温静止数天后得到棕色块状晶体。称重0.035 g,产率:83%(以铜为基准计算)。元素分析($\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_{24}\text{O}_2\text{Cu}_2$)测定值(%): C, 36.76; H, 4.83; N, 39.61; 理论值(%): C, 36.83; H, 4.76; N, 39.65。

1.3 X射线单晶结构测定

选择大小为0.22 mm×0.12 mm×0.08 mm 配合物 **1** 和 0.221 mm×0.116 mm×0.079 mm 配合物 **2** 的晶体,在 Bruker Smart APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪上,于 293 K 下使用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 光源($\lambda=0.071\ 073$ nm),以 φ - ω 扫描方式收集衍射数据。配合物 **1** 共收集到 7 439 个衍射点,其中独立衍射点 3 322 个($R_{\text{int}}=0.027\ 8$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学及精修数据

Table 1 Crystal data and structure refinements for complexes 1 and 2

Complexes	1	2
Formula	C ₂₈ H ₄₄ Cl ₂ Cu ₂ N ₁₈ O ₂	C ₂₆ H ₄₀ Cu ₂ N ₂₄ O ₂
Formula weight	862.81	847.90
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
<i>a</i> / nm	0.994 9(2)	1.546 4(5)
<i>b</i> / nm	1.021 6(2)	1.400 8(5)
<i>c</i> / nm	1.148 0(2)	0.890 5(3)
α / (°)	115.11(3)	
β / (°)	106.99(3)	103.227(5)
γ / (°)	100.39(3)	
<i>V</i> / nm ³	0.946 0(3)	1.877 9(10)
<i>Z</i>	1	2
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.515	1.500
Crystal size / mm	0.22×0.12×0.08	0.221×0.116×0.079
<i>F</i> (000)	446	876
μ (Mo <i>K</i> α) / mm ⁻¹	1.320	1.195
θ / (°)	3.16 to 25.00	1.99 to 24.57
Reflections collected	7 439	8 503
Independent reflections (<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	3 322 (2 783)	3 146 (1 645)
Parameters	235	249
Largest difference peak and hole / (e·nm ⁻³)	412 and -270	408 and -405
Goodness of fit	1.053	0.978
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> ₁ all data)	0.033 7 (0.043 2)	0.052 6 (0.116 6)
<i>wR</i> ₂ (<i>wR</i> ₂ all data)	0.080 4 (0.083 8)	0.118 4 (0.152 2)

点为 2 783 个。配合物 2 共收集到 8 503 个衍射点, 其中独立衍射点 3 146 个($R_{\text{int}}=0.062\ 4$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射点为 1 645 个。衍射强度数据经 L_p 因子校正^[9]。晶体结构由直接法和差值 Fourier 合成法解出, 对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵、最小二乘法修正, 对所有氢原子坐标由理论加氢程序确定。所有计算均在 Pentium(III) PC 计算机上使用 SHELX-97 程序^[20]处理。配合物 1 和 2 的晶体学参数列于表 1。配合物 1 和 2 的分子结构及分子间弱的相互作用在 SHELX-97 程序和 Diamond 3.2 程序中画出。

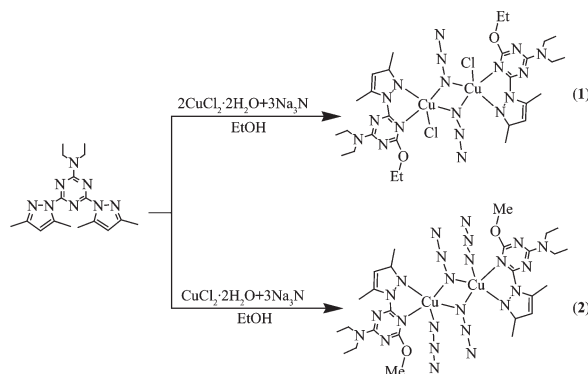
CCDC: 935290, 1; 935291, 2。

2 结果与讨论

2.1 合成

如 Scheme 1 所示, 以 bpz*eaT、CuCl₂·2H₂O 和 Na₃N 为 1:2:3 的物质的量之比在无水乙醇体系中合成配合物 1, 当 bpz*eaT、CuCl₂·2H₂O 和 Na₃N 的物

质的量之比为 1:1:3 时, 在无水甲醇体系中合成配合物 2。以起始原料 bpz*eaT、氯化铜和叠氮钠在无水乙醇体系中, 常压反应合成配合物 1 和 2, 却意外的发现配合物中不存在 bpz*eaT, 我们认为产生这种现象的原因可能是在配合物的形成过程中, 发生了原位反应: 即金属铜的催化作用使得配体 bpz*eaT 中 1 个 3,5-二甲基吡唑与三嗪环中的 C-N 键断裂, 生成了中间产物 a(mpz*eaT-EtO)和 b



Scheme 1 配合物 1 和 2 的合成路线

(mpz*eaT-MeO)。a 和 b 再与金属以及叠氮酸根配位,形成配合物 1 和 2。

2.2 光谱特征

2.2.1 红外光谱

配合物 1:吡唑环上 $\nu_{\text{C-H}}$ 伸缩振动出现在 $3\ 113\ \text{cm}^{-1}$ 处;甲基 $\nu_{\text{C-H}}$ 伸缩振动出现在 $2\ 971$ 、 $2\ 931\ \text{cm}^{-1}$ 处; $2\ 075\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属为 N^3 -伸缩震动; $1\ 615$ 、 $1\ 591$ 和 $1\ 474\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰归属为 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 特征伸缩振动峰; $1\ 058\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰归属为吡唑环上的 N-N 特征伸缩振动峰。配合物 2:吡唑环上 $\nu_{\text{C-H}}$ 伸缩振动出现在 $3\ 111\ \text{cm}^{-1}$ 处, $2\ 976$ 、 $2\ 933\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰为甲基上 C-H 伸缩振动峰; $2\ 064$ 、 $2\ 034\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属为 N^3 -伸缩震动; $1\ 619$ 、 $1\ 589$ 和 $1\ 508\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰归属为 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 特征伸缩振动峰; $1\ 042\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰归属为吡唑环上的 N-N 特征伸缩振动峰。其中,配合物 2 在叠氮酸根特征震动峰处有劈裂,而配合物 1 没有,说明在配合物 2 中叠氮酸根存在两种配位模式,这与结构分析结果一致。配合物的主要红外特征峰列于表 2。

2.2.2 紫外光谱

配合物的紫外光谱表明,配合物 1 和 2 在 204 、 296 和 214 、 $302\ \text{nm}$ 处均有 2 个特征吸收峰,可归属为配体自身的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁; $\lambda_{\text{max}}=434$ 和 $392\ \text{nm}$ 处的吸收峰分别归属为配体和中心金属离子间的荷迁移跃迁带(LMCT);在 $\lambda_{\text{max}}=706$ 和 $854\ \text{nm}$ 处的吸收峰分别为金属 Cu(II) 的 $d \rightarrow d^*$ 跃迁^[21]。

2.3 热重分析

如图 1 所示,配合物 1 在 $30\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 范围内失重 3 个阶段:第一阶段为 $30\sim 276\ ^\circ\text{C}$,失重率为 27.1% ,与失去 2 个乙氧基和 2 个二乙基胺分子的理论失重值(27.16%)基本吻合;第二阶段为 $276\sim 498\ ^\circ\text{C}$,失重率为 31.82% ,与失去 2 个 bpz*eaT 配体分子中的 3,5-二甲基吡唑和 2 个叠氮酸根的理论失重值(31.78%)相吻合;第三阶段为 $498\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$,失去 bpz*eaT 配体分子的三嗪环,最终残余物以 Cu_3N_2 和 CuCl_2 的形式存在。配合物 2 在 $30\sim 1\ 000$

$^\circ\text{C}$ 范围内失重有 3 个阶段:第一阶段为 $30\sim 256\ ^\circ\text{C}$,失重率为 24.21% ,与失去 2 个 bpz*eaT 配体分子中的二乙基胺和甲氧基理论失重值(24.34%)相一致;第二阶段为 $256\sim 591\ ^\circ\text{C}$,失重率为 47.22% ,与失去 2 个 bpz*eaT 配体分子中的三嗪环和吡唑环,以及 2 个叠氮酸根的理论失重值(46.8%)相吻合;第三阶段为 $591\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$,失去剩余 2 个叠氮酸根,最终残余物以 Cu_3N_2 的形式存在。

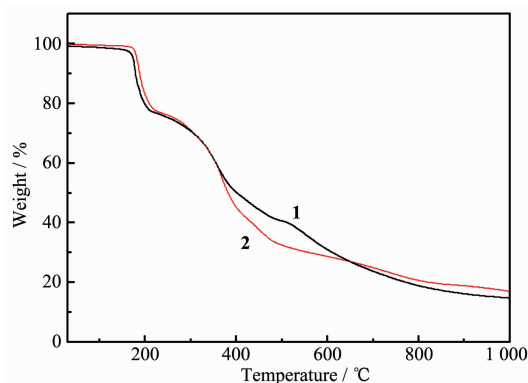
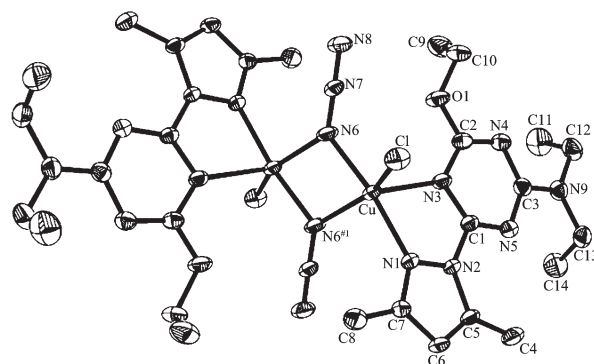


图 1 配合物 1 和 2 的 TG 曲线

Fig.1 Decomposition curves of complexes 1 and 2

2.4 配合物的晶体结构分析

X 射线晶体研究表明,配合物 1 的结构属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。配合物 1 的主要键长、键角数据列于表 3。如图 2 所示,五配位的中心 Cu 原子



Thermal ellipsoids at 50% probability; Part of hydrogen atoms were omitted for clarity; Symmetry code: #1 $-x, -y, -z$

图 2 配合物 1 的分子结构

Fig.2 Crystal structure of complex 1

表 2 配合物 1 和 2 的红外光谱数据

Table 2 IR data (cm^{-1}) for complexes 1 and 2

Complex	$\nu_{\text{C-H}}$	ν_{CH_3}	ν_{N^3}	$\nu_{\text{C=C}}, \nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{N-N}}$
1	$3\ 113\text{w}$	$2\ 971\text{m}, 2\ 931\text{m}$	$2\ 075\text{s}$	$1\ 615\text{s}, 1\ 591\text{s}, 1\ 474\text{s}$	$1\ 058\text{m}$
2	$3\ 111\text{m}$	$2\ 976\text{m}, 2\ 933\text{m}$	$2\ 064\text{s}, 2\ 034\text{s}$	$1\ 619\text{s}, 1\ 589\text{s}, 1\ 508\text{s}$	$1\ 042\text{s}$

Note: s: strong; m: medium; w: weak.

表 3 配合物 1 和 2 的主要键长和键角

Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of complexes 1 and 2

Complex 1					
Cu-Cl	0.225 33(10)	Cu-N(1)	0.200 0(2)	Cu-N(3)	0.223 1(3)
Cu-N(6)	0.197 3(2)	Cu-N(6) ^{#1}	0.206 1(2)		
N(6)-Cu-N(1)	166.26(9)	N(6)-Cu-N(6) ^{#1}	76.43(9)	N(1)-Cu-N(3)	75.70(9)
N(3)-Cu-Cl	103.11(7)	N(6) ^{#1} -Cu-Cl	146.75(9)	N(1)-Cu-N(6) ^{#1}	90.80(9)
N(6)-Cu-N(3)	103.70(10)	N(6) ^{#1} -Cu-N(3)	110.15(10)	N(6)-Cu-Cl	96.04(8)
N(1)-Cu-Cl	97.45(7)				
Complex 2					
Cu-N(6)	0.195 4(5)	Cu-N(1)	0.226 3(4)	Cu-N(5)	0.202 4(4)
Cu-N(9)	0.200 4(5)	Cu-N(9) ^{#2}	0.199 7(5)		
N(9)-Cu-N(1)	97.61(18)	N(9) ^{#2} -Cu-N(9)	78.6(2)	N(5)-Cu-N(1)	74.22(15)
N(6)-Cu-N(5)	91.51(19)	N(6)-Cu-N(9) ^{#2}	91.2(2)	N(9) ^{#2} -Cu-N(1)	108.80(18)
N(9) ^{#2} -Cu-N(5)	175.40(19)	N(9)-Cu-N(5)	97.7(2)	N(6)-Cu-N(9)	159.4(2)
N(6)-Cu-N(1)	102.63(18)				

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

表 4 配合物 1 和 2 的氢键

Table 4 Hydrogen bonds of complexes 1 and 2

D-H...A	d(D-H) / nm	d(H...A) / nm	d(D...A) / nm	∠DHA / (°)
Complex 1				
C6-H6A...N8 ^{#3}	0.093	0.262	0.344 5	149
Complex 2				
C9-H9B...N11 ^{#4}	0.096	0.259	0.348 9	157

Symmetry code: **1**: ^{#3} x, y, 1+z; **2**: ^{#4} 1-x, 0.5+y, 0.5-z.

与 mpz*eaT-EtO 中的 2 个 N 原子 (N1, N3)、2 个 N³⁻离子中的 N6、N6^{#1} 原子, 以及一个氯原子(Cl)配位。相邻的 2 个 Cu 原子通过 2 个叠氮酸根以端基桥联形式配位形成双核结构。通过 $\tau=|\beta-\alpha|/60^\circ$ [22] 分析来中心铜原子的构型, 其中 α 和 β 是中心 Cu 原子周围的最大的 2 个角。在五配位体系中, 当 τ 值接近 1.0 时呈现四角锥构型, 当 τ 值接近 0.0 时呈现三角双锥构型。 $\tau=|166.26-146.75|/60^\circ=0.33$, 说明其构型为扭曲的四角锥构型。分子内的吡唑环(N1, N2, C5, C6, C7)与三嗪环(N3, C1, N5, C3, N4, C2)之间的二面角为 $4.92(0.13)^\circ$ 。Cu-N 键长的范围是 0.197 3(2)~0.223 1(3) nm, Cu-Cl 键长为 0.225 33(10) nm, 两金属 Cu 之间的距离为 0.317 04(12) nm。N-Cu-Cl 的键角范围是 $97.45(7)^\circ\sim 146.75(9)^\circ$, N-Cu-N 的键角范围为 $75.70(9)^\circ\sim 166.26(9)^\circ$ 。此外, 配合物 **1** 中存在一种氢键, 其键长和键角列于表 4 中, 相邻的分子通过 C6-H6A...N8^{#3}(0.344 5 nm, 149° , ^{#3} x, y, 1+z) 氢键作

用, 形成一维链状结构(图 3), 进一步增强了分子的稳定性。

X 射线晶体学研究表明, 配合物 **2** 的结构属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。配合物 **2** 的主要键长、键角数据列于表 3。如图 4 所示, 配合物 **2** 的构型与配合物 **1** 类似, 与配合物 **1** 相比, 与 Cu 配位的 Cl 原子被叠氮酸根取代, 与中心金属铜 Cu 原子配位的配体 mpz*eaT-EtO 上的 EtO 被 MeO 取代。通过 $\tau=|\beta-$

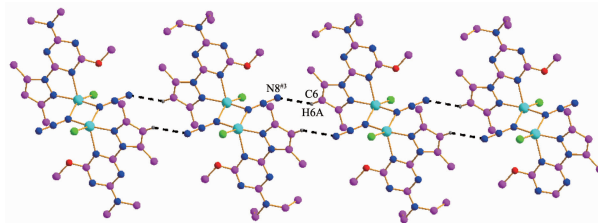
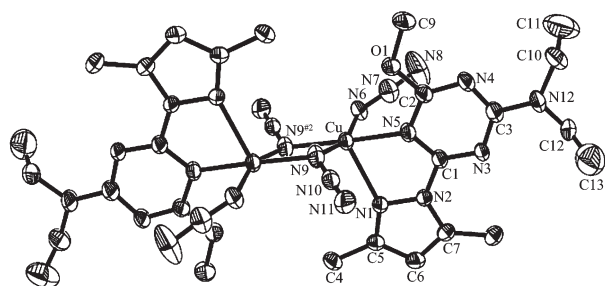
Part of hydrogen atoms were omitted; Symmetry code: ^{#3} x, y, 1+z

图 3 配合物 1 通过氢键形成的无限一维链状结构

Fig.3 Infinite 1D chain hydrogen bonding structure of complex 1

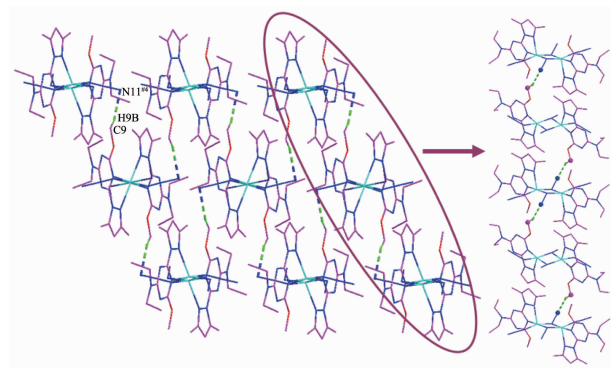
$\alpha/60^\circ$ 分析,得到 $\tau=0.27$,可知配合物 **2** 的构型为扭曲的四角锥几何构型。分子内的吡唑环(N1,N2,C5,C6,C7)与三嗪环(N5,C1,N3,C3,N4,C2)之间的二面角为 $4.85(0.31)^\circ$ 。Cu-N 键长的范围为 $0.195\ 4(5)\sim 0.226\ 3(4)\ \text{nm}$,两金属 Cu 之间的距离为 $0.309\ 68(8)\ \text{nm}$,N-Cu-N 的键角范围是 $74.22(15)^\circ\sim 175.40(19)^\circ$ 。配合物 **2** 中也存在一种分子间氢键,其键长键角列于表 4,相邻分子通过 $\text{C9-H9B}\cdots\text{N11}^{\#}(0.348\ 9\ \text{nm}, 157^\circ, \#1-x, 0.5+y, 0.5-z)$ 氢键作用形成一个二维结构(图 5),进一步增强了分子的稳定性。



Thermal ellipsoids at 50% probability; Part of hydrogen atoms were omitted for clarity; Symmetry code: $\#2 -x+1, -y+2, -z+1$

图 4 配合物 **2** 的分子结构

Fig.4 Crystal structure of complex **2**



Part of hydrogen atoms were omitted; Symmetry code: $\#1 -x, 0.5+y, 0.5-z$

图 5 配合物 **2** 通过氢键形成的二维结构

Fig.5 A view of two-dimensional hydrogen bonding network in complex **2**

对比配合物 **1** 和 **2** 的结构发现,配体 mpz*eaT 都是以两齿配位的方式与金属相连。而叠氮酸根以两种形式出现:在配合物 **1** 中仅以桥联的方式连接 2 个 Cu 原子;在配合物 **2** 中,除做桥外还以端基配位的方式与金属 Cu 相连。对于配合物 **1**,Cu-N_{az} 键长比 Cu-N_{px} 的键长略长;而在配合物 **2** 中,Cu-N_{az} 键长比 Cu-N_{px} 的键长略短。配合物 **1** 和 **2** 的中心金属间距离相近。两配合物中的键角:N_{px}-Cu-N_{az} 和 2

个桥联叠氮酸根与中心金属间的夹角大小相近。而配位原子 Cu 周围的其余 3 个键角,配合物 **1** 均大于配合物 **2**。2 个配合物键长、键角的差别可能是由于端基配位的氯原子与叠氮酸根的影响。

3 结 论

我们以 2,4-二(3,5-二甲基吡唑)-6-二乙胺基-1,3,5-三嗪为配体,在无水乙醇和甲醇溶剂中,通过改变原料的比例首次合成了 2 个新的配合物。通过元素分析,红外光谱,紫外光谱和 X-射线单晶衍射对配合物进行了表征,并研究了配合物的热稳定性。我们对其结构及光谱特征进行了详细讨论,分析并讨论了在合成过程中发生的原位反应机制,为进一步研究此类配合物的合成和功能特性提供了有价值的参考。

参考文献:

- [1] Svetlana M, Anthony V, Kunjal P, et al. *Eur. J. Chem.*, **2012**,**3**(1):1-9
- [2] Wang X, Xing Y H, Bai F Y, et al. *RSC Adv.*, **2013**,**3**(36): 16021-16033
- [3] WANG Xin-Yu(王欣羽), LI Zhen(李桢), SUN Qiao(孙巧), *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**:483-490
- [4] WEI Dong-Ming(魏东明), DONG Bin(董斌), LI Zhang-Peng (李章鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**:891-897
- [5] Potapov A S, Nudnova E A, Domina G A, et al. *Dalton Trans.*, **2009**,**23**:4488-4498
- [6] Dias H V R, Singh S, Campana C F. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**: 3943-3945
- [7] Xing Y H, Zhang Y H, Xu Y T, et al. *Chin. Sci. Bull.*, **2006**, **51**:2189-2196
- [8] Fujimori T, Yamada S, Yasui H, et al. *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2005**,**10**:831-841
- [9] Morimoto K M, Makino K, Yamamoto S, et al. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1990**,**27**:807-810
- [10] Mukherjee R. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**,**203**:151-218
- [11] Gupta S, Barik A K, Pal S, et al. *Polyhedron*, **2007**,**26**:133-141
- [12] Carrion M C, Guerrero A, Jalon F A, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:885-895
- [13] Weng Y Q, Cao M L, Ye B H. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**,**14**:243-246
- [14] WANG Xin-Yu(王欣羽), XING Na(邢娜), SONG Ge(宋鸽), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报),

- 2012,33**(6):1151-1157
- [15]Guerrero A, Jalón F A, Manzano B R, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**:549-556
- [16]Jorge M, Carolina A, Andrés V, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011,374**:637-642
- [17]BAI Feng-Ying(白凤英), LI Xiao-Tian(李晓天), ZHU Guang-Shan(朱广山), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2009,30**(10):1919-1924
- [18]Quiñonero D, Deyá P M, Carranza M P, et al. *Dalton Trans.*, **2010,39**:794-806
- [19]Sheldrick G M. *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction for Area Detector Data*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1996.
- [20]Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for Crystal Structure Analysis*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [21]Fujisawa K, Iwamoto H, Tobita K, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009,362**:4500-4509
- [22]Addison A W, Rao T N, Reedijk J, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984,7**:1349-1356