

3,5-二甲基吡唑与锌(II)配合物的合成、结构及光谱

朱兴城^{1,2} 黄 超¹ 张奇龙³ 朱必学^{*,1}

(¹ 贵州大学大环及超分子化学重点实验室, 贵阳 550025)

(² 遵义环境保护监测中心站, 遵义 563000)

(³ 贵州医科大学化学教研室, 贵阳 550004)

摘要: 采用 3,5-二甲基吡唑(HL)与锌(II)进行配位作用得到双核配合物 $[\text{Zn}_2(\text{HL})_2(\text{L})_2\text{Cl}_2]$ (**1**)和四核配合物 $[\text{Zn}_4(\text{HL})_4(\text{L})_4(\text{OH})_2](\text{BF}_4)_2$ (**2**)。通过元素分析、UV-Vis、红外光谱、荧光光谱及热分析等技术对化合物进行了表征,并采用 X 射线单晶衍射技术测定其晶体结构。晶体结构解析表明,配合物 **1** 和 **2** 都属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。在两个配合物结构中,每个中心金属锌(II)均具有扭曲的四面体配位构型。双核配合物 **1** 中 2 个金属锌(II)由 2 个双齿配体(L)桥连,以双核配合物 **1** 作为次级配位单元,类似的 2 个次级配位单元中的金属锌(II)进一步通过 $\mu\text{-O}$ 配位桥连形成四核配合物 **2**。

关键词: 3,5-二甲基吡唑; 锌; 晶体结构; 荧光; 热分析

中图分类号: O614.24⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2016)06-1041-06

DOI: 10.11862/CJIC.2016.128

Syntheses, Structures and Spectra of Complexes of Zinc(II) with 3,5-Dimethylpyrazole

ZHU Xing-Cheng^{1,2} HUANG Chao¹ ZHANG Qi-Long³ ZHU Bi-Xue^{*,1}

(¹Key Laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(²Zunyi Environmental Monitoring Center, Zunyi, Guizhou 563000, China)

(³Department of Chemistry, Guizhou Medical College, Guiyang 550004, China)

Abstract: The complexes $[\text{Zn}_2(\text{HL})_2(\text{L})_2\text{Cl}_2]$ (**1**) and $[\text{Zn}_4(\text{HL})_4(\text{L})_4(\text{OH})_2](\text{BF}_4)_2$ (**2**) were synthesized from the reaction of 3,5-Dimethylpyrazole (HL) with anhydrous ZnCl_2 sequentially and characterized by elemental analysis, UV-Vis, FTIR and fluorescence spectroscopy. The crystal structures of the complexes **1** and **2** were determined by X-ray diffraction analysis, and result reveals that each of the two complexes crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$, and the coordination environment around zinc(II) is best described as distorted tetrahedral configuration in each case. Two zinc ions were bridged by two bidentate ligand (L) in dinuclear zinc (II) complex **1**. Furthermore, the dinuclear complex is used as secondary ligand unit (sub unit), and the zinc ions of the same two sub units were bridged by two $\mu\text{-O}$ to give the tetranuclear zinc(II) complex **2**. CCDC: 825874, **1**; 825875, **2**.

Keywords: 3,5-dimethylpyrazole; zinc ion; crystal structure; fluorescence; thermal analysis

吡唑及其衍生物属于有机含氮配体,具有良好的配位能力,与金属配位后能形成具有较高催化或生物活性的双金属配合物或多金属中心的配位聚合物,这些配合物在发光材料、磁性材料等领域均具有

重要应用研究价值^[1-2]。迄今,基于含吡唑结构单元的衍生配体及其金属配合物的合成与性质研究一直受到研究者的青睐^[3-9]。同时,吡唑类衍生物是具有强烈的生理和药理活性的一类杂环化合物^[10],在医药和

收稿日期: 2016-01-17。收修改稿日期: 2016-04-20。

国家自然科学基金(No.21061003)和教育部“春晖计划”项目(No. Z2012054)资助。

*通信联系人。E-mail: sci.bxzh@gzu.edu.cn

农药的生产中有着重要用途。另一方面,金属锌离子普遍存在于动植物中,是生命必需的微量元素,在生命过程中起着重要作用。研究锌与含吡唑类有机配体间的配位作用与性质,对生命体系中药物作用行为和作用机制的理解具有重要价值。

本文以 3,5-二甲基吡唑配体(HL)和锌(II)进行配位反应,得到未见报道的双核配合物 $[\text{Zn}_2(\text{HL})_2(\text{L})_2\text{Cl}_2]$ (**1**),进一步以 **1** 作为“次级配体”合成得到四核配合物 $[\text{Zn}_4(\text{HL})_4(\text{L})_4(\text{OH})_2](\text{BF}_4)_2$ (**2**),并对化合物的荧光和热稳定性质进行考察。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

JEOL ECX 500 MHz 核磁共振波谱仪;UV-256 FW 型紫外-可见分光光度计;Bio-Rad 型傅立叶红外光谱仪($4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$);Vario EL III 型元素分析仪(德国);RF-540 荧光分光光度计(日本岛津);晶体结构测定采用 Bruker Smart Apex 单晶衍射仪。3,5-二甲基吡唑,氯化锌,AgBF₄(Alfa 公司)及其它所用有机溶剂均为分析纯。

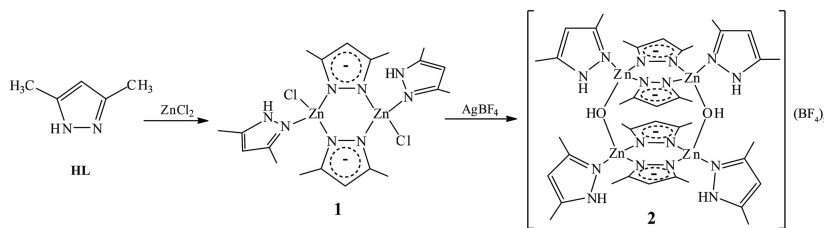
1.2 配合物的合成

双核配合物 **1** 的合成:在 50 mL 的圆底烧瓶中加入 15 mL CHCl₃ 和 0.96 g 配体 3, 5-二甲基吡唑 (10 mmol),滴加含 ZnCl₂ (0.68 g, 5 mmol) 的无水乙醇溶液 20 mL。常温搅拌 4 h,出现白色沉淀,抽滤、甲醇洗涤 2~3 次(每次用甲醇 5 mL),空气干燥得 **1** 的产品 0.88 g, 产率 60%。C₂₀H₃₀Cl₂N₈Zn₂ 元素分析值(括号内为计算值,%):C 41.15 (41.12), H 5.20 (5.18), N 19.15 (19.18)。

四核配合物 **2** 的合成:在 50 mL 的圆底烧瓶中加入 20 mL 四氢呋喃和 1.17 g 双核配合物 **1** (2 mmol), 滴加含 AgBF₄ (0.39 g, 2 mmol) 的乙腈溶液 10 mL。常温搅拌 2~3 h,出现白色沉淀,抽滤、甲醇洗涤 2~3 次(每次用甲醇 5 mL), 真空干燥得 **2** 的产品 0.63 g,产率 40%。C₄₀H₆₂N₁₆O₂Zn₄B₂F₈ 元素分析值(括号内为计算值,%):C 38.95 (38.92), H 5.08 (5.06), N 18.13 (18.16)。

分别取少量上述配合物 **1** 和 **2** 的固体溶解在 CHCl₃ 和 C₂H₅OH 混合溶液中, 常温放置 3~4 d,即可得到适合于 X 射线衍射测定的红色块状晶体。

双核配合物 **1** 和四核配合物 **2** 的合成路线:



Scheme 1

1.3 单晶结构测定

选取大小合适的配合物晶体,用 Bruker Smart Apex 衍射仪收集数据。采用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073\text{ nm}$),以 φ - ω 扫描方式在一定 θ 范围内,收集配合物衍射数据。强度进行了经验

吸收校正、Lp 校正。晶体结构由直接法解得。对全部非氢原子坐标极其各项异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。所有计算用 SHELX-97 程序包完成^[1],有关晶体学数据详见表 1。

CCDC:825874, **1**; 825875, **2**。

表 1 配合物**1**和**2**的晶体学及结构精修数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for the complexes **1** and **2**

Complex	1	2
Empirical formula	C ₂₀ H ₃₀ Cl ₂ N ₈ Zn ₂	C ₄₀ H ₆₂ B ₂ F ₈ N ₁₆ O ₂ Zn ₄
Formula weight	584.16	1 234.16
Temperature / K	293(2)	293(2)
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$

Continued Table 1

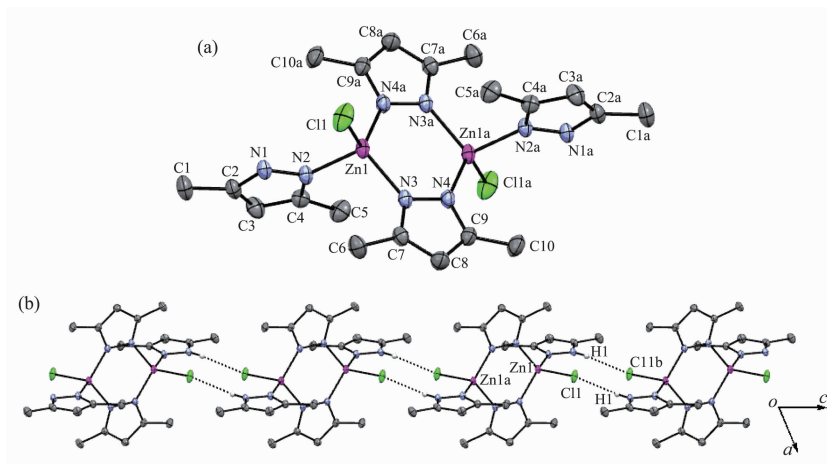
a / nm	0.827 42(9)	1.107 3(4)
b / nm	0.838 86(9)	1.181 3(8)
c / nm	1.008 54(11)	1.207 3(6)
$\alpha / (^{\circ})$	83.621(4)	65.08(2)
$\beta / (^{\circ})$	70.844(4)	62.981(15)
$\gamma / (^{\circ})$	88.807(4)	79.82(2)
V / nm^3	0.657 07(12)	1.275 7(12)
Z	1	1
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.476	1.607
θ range / $(^{\circ})$	0.969~25.00	0.961~26.00
Absorption coefficient / mm^{-1}	2.052	1.940
$F(000)$	300	632
Reflections collected	5 864	11 912
Independent reflections	2 239	4 810
Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	2 060	2 965
Number of parameters	149	344
Goodness-of-fit on F^2	1.161	0.978
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.032\ 9, R_2=0.091\ 3$	$R_1=0.072, R_2=0.194\ 1$
Final R indices (all data)	$R_1=0.037\ 2, wR_2=0.107\ 8$	$R_1=0.102\ 3, wR_2=0.215\ 8$
$(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	445, -386	909, -505

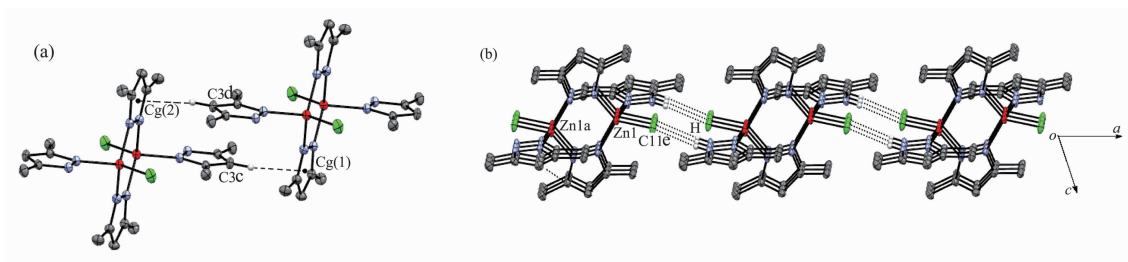
2 结果与讨论

2.1 配合物晶体结构描述

两个配合物 **1** 和 **2** 的主要键长和键角列于表 2, 分子结构分别见图 1a 和 3a。在 2 个配合物分子中, 配体 3,5-二甲基吡唑与中心金属离子 (Zn^{2+}) 配位

分别采用 2 种配位形式 (即电中性的 HL 和去质子化的 L) 同金属锌(II)离子进行配位作用。作为单齿配体时, 3,5-二甲基吡唑分子以其 $\text{C}=\text{N}$ 中氮原子与金属锌(II)进行配位作用; 而作为双齿配体时, 在配位过程中, 3,5-二甲基吡唑分子的亚胺基先发生去质子化作用, 形成带 1 个单位负电荷的有共轭体系的配





Hydrogen atoms are omitted for clarity; Cg(1) is the centroid of plane N3-C7-C8-C9a-N4a; Cg(2) is the centroid of plane N4-C9-C8a-C7a-N3a; Symmetry codes: c: $x, 1+y, z$; d: $1-x, 1-y, 1-z$ in (a); e: $1-x, -y, 2-z$ in (b)

图 2 (a)配合物 **1** 单元晶胞中 2 个不对称配合物分子间的 C-H... π 相互作用; (b) 配合物 **1** 的层状结构

Fig.2 (a) C-H... π interactions between two asymmetric molecules in unit cell; (b) Non-interpenetrating layer-structure of **1**

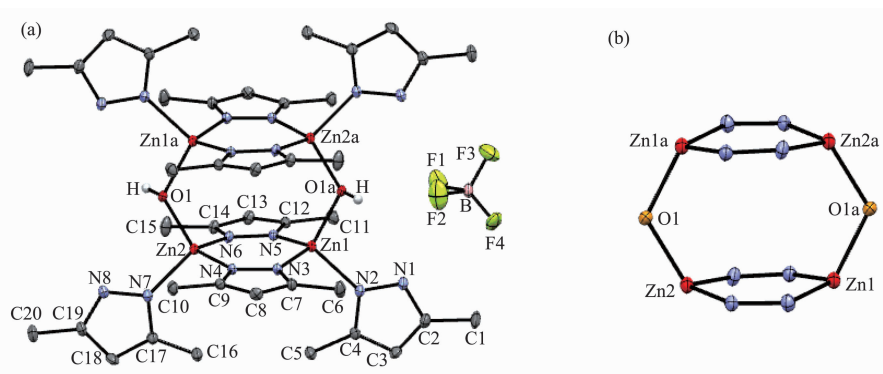
体 L, L 以相邻的 2 个氮原子与同一中心金属离子 (Zn^{2+}) 协同配位桥连。

配合物 **1** 的单元晶胞中仅包含 1 个双核配合物分子, 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。中心离子锌(II)具有四面体的几何构型, 4 个配位供体原子为 1 个氯和 3 个氮, 其中 2 个氮原子分别来自于 2 个桥连双齿配体 L, 1 个氮来自于单齿配体 HL。围绕锌(II)的 Zn-N 键长在 0.198 3(3)~0.203 0(3) nm 范围, Zn-Cl 键长为 0.223 7(11) nm, 锌离子周围的 N-Zn-N 键角在 104.94°~113.02°之间。2 个锌中心通过一对桥连配体 L 连接形成双核配合物 **1**。在双核配合物结构中, 2 个锌(II)中心通过 2 个配体 L 桥连形成一个平面六元环, 同六元环相连的 2 个桥连配体(L)的五元环与该六元环共平面, 与锌配位的单齿配体 HL 和氯配体分别位于该平面的上方和下方, 单齿配体 HL 的五元环和该平面六元环间几乎垂直, 其间的二面角接近 90°。

在双核配合物 **1** 的晶体结构中, 双核配合物分子的 2 个氯配体与相邻分子的单齿配体(L)中亚胺

质子形成分子间氢键, 依靠这些分子间氢键作用将双核配合物分子组装形成一维链结构(图 1b)。类似的 1D 链进一步通过相邻链中双核配合物分子间 C-H... π 相互作用(图 2a), 沿晶体 b 轴方向平行扩展得到层状结构(图 2b)。

我们以双核配合物 **1** 作为“次级配体”, 原本拟通过 AgBF_4 中银离子与次级配体配位键合作用达到具有多个异金属中心的超分子组装体构筑, 但没有成功, 而是得到了配合物 **2** 的结构。晶体结构解析表明, 在配合物 **2** 的结构中, 2 个氢氧根(OH^-)离子分别以氧原子同次级配体中的 2 个锌(II)中心进行配位桥连形成四核配合物结构(图 3a), 在单元晶胞中, 包含 1 个四核配合物和 2 个无序的抗衡阴离子(BF_4^-)。与次级配体 **1** 的结构相比, 配合物 **2** 中每一个中心锌(II)离子仍具有四面体的几何构型, 围绕锌(II)的 Zn-N 键长在 0.194 4(6)~0.202 2(6) nm 范围, 2 个双齿配体 L 与锌(II)桥连形成六元环平面, 2 个双齿配体 L 的五元环与该六元环基本共面; 与双核次级配体 **1** 不同, 配合物 **2** 中 2 个单齿配体 HL 均位于该六元



Probability of ellipsoid is 10%; Symmetry code: a: $-x, -y, -z+2$

图 3 (a)配合物 **2** 的分子结构; (b) 配合物锌离子的主要配位骨架

Fig.3 (a) Molecular structure of the complex **2**; (b) Principal structure of the coordination sphere of four zinc(II) ions in **2**

表 2 配合物1和2的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for 1 and 2

1					
Zn1-N2	0.203 0(3)	Zn1-N3	0.198 3(3)	Zn1-N4a	0.198 1(3)
Zn1-Cl1	0.223 7(11)				
N2-Zn1-N4a	104.94(11)	N2-Zn1-N3	107.32(11)	N3-Zn1-N4a	113.02(11)
Cl1-Zn1-N4a	113.04(9)	N2-Zn1-Cl1	106.47(8)		
2					
Zn1-N2	0.202 2(6)	Zn2-N4	0.194 5(5)	Zn1-N3	0.196 3(6)
Zn2-N6	0.195 4(5)	Zn1-N5	0.194 4(5)	Zn2-N7	0.199 5(6)
Zn1-O1a	0.194 4(4)	Zn2-O1	0.191 1(4)		
N2-Zn1-N3	109.4(2)	N4-Zn2-N7	108.5(2)	N3-Zn1-N5	111.6(2)
N6-Zn2-N7	111.6(2)	N5-Zn1-N2	110.3(2)	N4-Zn2-N6	111.0(2)

Symmetry codes: a: 1-x, -y, 1-z for 1; a: -x, -y, -z+2 for 2

环平面的同侧,2个单齿配体的五元环和六元环平面间的二面角分别为 94.3° 和 91.11° 。立足于金属中心及其桥连原子的结构观察,四核配合物分子配位骨架表现为一个类似罐形的剖面结构(如图3b),在六元环结构中的2个锌(II)距离为 $0.353\ 5\ \text{nm}$,经 $\mu\text{-O}$ 配位连接的2个锌(II)距离为 $0.338\ 2\ \text{nm}$ 。

2.2 UV-Vis 和 IR 光谱

配体和配合物在四氢呋喃溶剂中的紫外吸收光谱测定表明,自由配体 HL 在 $242\ \text{nm}$ 处表现出一个强的吸收,在 $274\ \text{nm}$ 处呈现一个相对较弱的吸收;配合物 1 和 2 均出现 2 个吸收峰,即配合物 1 在 242 和 $325\ \text{nm}$ 两处,配合物 2 在 242 和 $357\ \text{nm}$ 两处。其中配体和配合物在 $242\ \text{nm}$ 附近的吸收由配体的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁所致^[12],配体在 $274\ \text{nm}$ 处的吸收应 由其 C=N 中氮原子上的孤对电子在共轭的键之间的 $n\text{-}\pi^*$ 跃迁产生,配合物 1 和 2 分别在 325 和

$453\ \text{nm}$ 的吸收应归属为配体和中心金属离子间的荷迁移跃带(LMCT)^[13];可见自由配体形成配合物后,因为 C=N 中氮原子上的孤对电子与中心金属离子配位,导致配合物中相应的 $n\text{-}\pi^*$ 跃迁产生的吸收消失。在配合物 FTIR 光谱中,配合物 1 和 2 中吡唑环上的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 伸缩振动峰分别出现在 $1\ 618$ 和 $1\ 596\ \text{cm}^{-1}$ 处, $\nu_{\text{N-H}}$ 伸缩振动峰分别出现在 $3\ 449$ 和 $3\ 445\ \text{cm}^{-1}$ 处,同时配合物 2 在 $3\ 519\ \text{cm}^{-1}$ 观察到尖的 $\nu_{\text{O-H}}$ 振动峰,这与氢氧根桥连 2 个锌(II)中心形成的四核配合物结构相吻合。

2.3 荧光光谱

具有 d^{10} 电子结构的简单金属配合物是不发光的,但与具有 π 共轭芳香类有机配体配位所形成的配合物能发射较强的荧光^[14]。据此,对自由配体 HL 及其锌配合物 1 和 2 的荧光性质进行考察,激发光谱和发射光谱分别如图 4 所示。从激发光谱可见,双

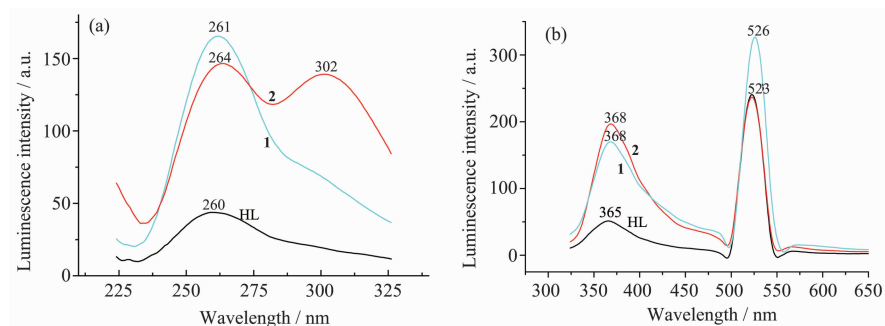


图 4 (a) 配体 HL 和配合物 1、2 的激发光谱;(b) 配体 HL 和配合物 1、2 的发射光谱

Fig.4 (a) Excitation spectra of ligand and complexes;(b) Emission spectra of ligand and complexes

核配合物 **1** 与配体的最大激发波长 λ_{ex} 接近, 而四核配合物 **2** 分别在 264 和 302 nm 两处呈现 2 个强的激发峰(图 4a)。发射光谱表明, 自由配体 HL 和配合物 **1**、**2** 均有荧光效应(图 4b), 配体 HL 分别在 365、523 nm 附近各产生 1 个荧光发射峰, 配合物 **1** 分别在 368、523 nm 附近各产生 1 个荧光发射峰。配合物 **2** 在 368、526 nm 处也有相似的发射峰, 说明配合物的荧光发射是一种金属离子微扰的配体发光现象。与配体和配合物 **1** 相比, 配合物 **2** 在 526 nm 的荧光发射峰(配体为 523 nm)发生了部分红移, 这可能是通过 μ -O 桥连 2 个双核 Zn(II) 形成四核配合物后, 整个分子结构的刚性增加所致^[15]。

2.4 配合物 **2** 的热分解性质

在 N_2 气氛下, 以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度用示差

扫描量热法(DSC)测定配合物 **2** 的热重(TG)曲线如图 5。

从图 5 可见, 配合物 **2** 热分解过程分为 3 步, 在 $65\sim 115^\circ\text{C}$ 出现第一个失重峰, 对应于配合物固体粉末中所吸附的水分子失去(失重率约为 4.88%); 在温度较高的区域 ($158\sim 219^\circ\text{C}$) 出现第二个失重峰, 总失重率约为 2.58%, 对应于桥连在双核锌(II)配位亚单元之间的 2 个 OH^- 离去(理论值 2.76%)。在 $240\sim 379^\circ\text{C}$ 区域 DSC 曲线表现出吸热效应, 峰顶温度为 306°C (失重率约为 54.79%), 对应于双核锌(II)的配位亚单元进一步分解; 在 400°C 以后失重曲线基本达到稳定状态, 残余量为 38.99%, 推测剩余物为 ZnO 和 $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ 固体混合物 ($3\text{ZnO}+\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$), 理论值为 39.15%。

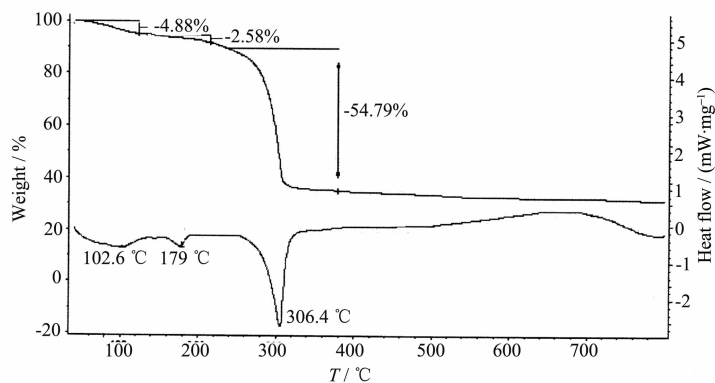


图 5 配合物 **2** 的 TG-DSC 图

Fig.5 TG-DSC curves for the complex **2**

参考文献:

- [1] Dias H V R, Diyabalanage H V K, Eldabaja M G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*(20):7489-7501
- [2] Reger D L, Pascui A E, Smith M D, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*(21):11820-11836
- [3] Müller H, Bauer-Siebenlist B, Csapo E, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*(12):5278-5292
- [4] Bouwman E, Driessen W L, De Graaff R A G, et al. *Acta Crystallogr.*, **1984**, *C40*:1562-1563
- [5] Ehlert M K, Rettig S J, Storr A, et al. *Can. J. Chem.*, **1990**, *68*:1494-1498
- [6] Reger D L, Foley E A, Smith M D. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*(3):936-945
- [7] Jin S W, Wang D Q. *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, *415*:31-34
- [8] Lin R B, Li F, Liu S Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*:13429-13433
- [9] Pérez J, Riera L. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, *33*:4913-4925
- [10] WANG Zhi-Hong(王志宏), WANG He(王贺), GUO Yan-Zhao(郭彦召), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, *28*(9):1926-1934
- [11] Sheldrick G M. *SHELX-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [12] ZHANG Rui(张瑞), XING Yong-Heng(邢永恒), TIAN Chun-Yan(田春燕), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, *30*(2):264-270
- [13] WANG Xin-Yu(王欣羽), LI Zhen(李桢), SUN Qiao(孙巧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, *28*(3):483-490
- [14] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李薇), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2008**, *29*(3):449-452
- [15] NIU Shu-Yun(牛淑云), CHI Yu-Xian(迟玉贤), JIN Jing(金晶), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2004**, *25*(10):1804-1806