

¹以三嗪衍生物及对苯二甲酸为配体的四个配合物的合成、表征及性质研究

陈鹏¹ 杜琳¹ 周杰¹ 乔永峰^{1, 2} 李彬¹ 赵琦华^{*, 1}

(¹ 云南大学化学科学与工程学院, 昆明 650000)

(² 昆明学院化学系, 昆明 650000)

Four complex with triazine derivative and terephthalate: synthesis, structures, and luminescent, magnetic properties

CHEN Peng¹, DU Lin¹, ZHOU Jie¹, QIAO Yong-Feng^{1, 2}, LI Bin¹, ZHAO Qi-Hua^{*1}

(¹ Department Chemistry, Yunnan University, Kunming 650000, China)

(² Department Chemistry, Kunming University, Kunming 650000, China)

Supporting information

配合物 2-4 的合成

配合物 **2** 和 **3** 的合成: 称量 H₂BDC、CoCl₂·6H₂O 或 ZnSO₄·7H₂O、PTZDA 各 0.1 mmol 放入锥形瓶中, 再加入混合溶液 (DMF:H₂O:C₂H₅OH=1:2:4) 16 mL, 在室温下搅拌 30 min, 然后转移至聚四氟乙烯反应釜, 用不锈钢外套封装, 迅速升温到 100 °C。在该温度下保持晶化, 72 h 后关闭烘箱, 自然冷却至室温, 得到紫红色的棱状晶体 **2** (产率约为 78%, 基于金属) 和无色透明的多面体晶体 **3** (产率约为 63%, 基于金属)。将晶体用乙醇清洗, 自然干燥。配合物 **2** 按照 C₁₆H₁₆CoN₆O₅ 计算的元素分析为: 实验值(%): C(44.54), H(0.35), N(19.46); 计算值(%): C(44.52), H(0.37), N(19.48)。IR(cm⁻¹): 3433.45(s), 3212.70(br), 1620.13(m), 1573.40(s), 1434.76(m), 1386.42(s), 1153.69(w), 1050.59(w), 823.90(m), 743.59(s), 629.62(w), 553.02(m)。配合物 **3** 按 C₁₆H₁₆ZnN₆O₅ 计算的元素分析为: 实验值(%): C(43.88), H(3.64), N(19.20); 计算值(%): C(44.11), H(3.24), N(19.29)。IR(cm⁻¹): 3406.73(m), 3155.88(m), 1668.57(m), 1631.53(m), 1576.84(s), 1388.85(s), 1142.96(m), 1054.85(w), 1009.37(w), 835.78(w), 792.77(w), 750.49(m), 614.72(m)。配合物 **4** 的合成与配合物 **1**~**3** 类似, 将溶剂 C₂H₅OH 换为 CH₃OH, 使用 Cd(NO₃)₂·4H₂O 提供金属离子, 在 90 °C 条件下晶化 72h。自然冷却至室温, 得到无色八面体状晶体, 产率约为 57% (基于金属)。将该晶体用甲醇清洗, 自然干燥。按照 C₁₆H₁₄CdN₆O₅ 计算的元素分析为: 实验值(%): C(44.89), H(3.72), N(19.70); (计算值, %): C(44.93), H(3.74), N(19.66)。IR(cm⁻¹): 3340.14(s), 3201.32(s), 1632.06(s), 1556.57(s),

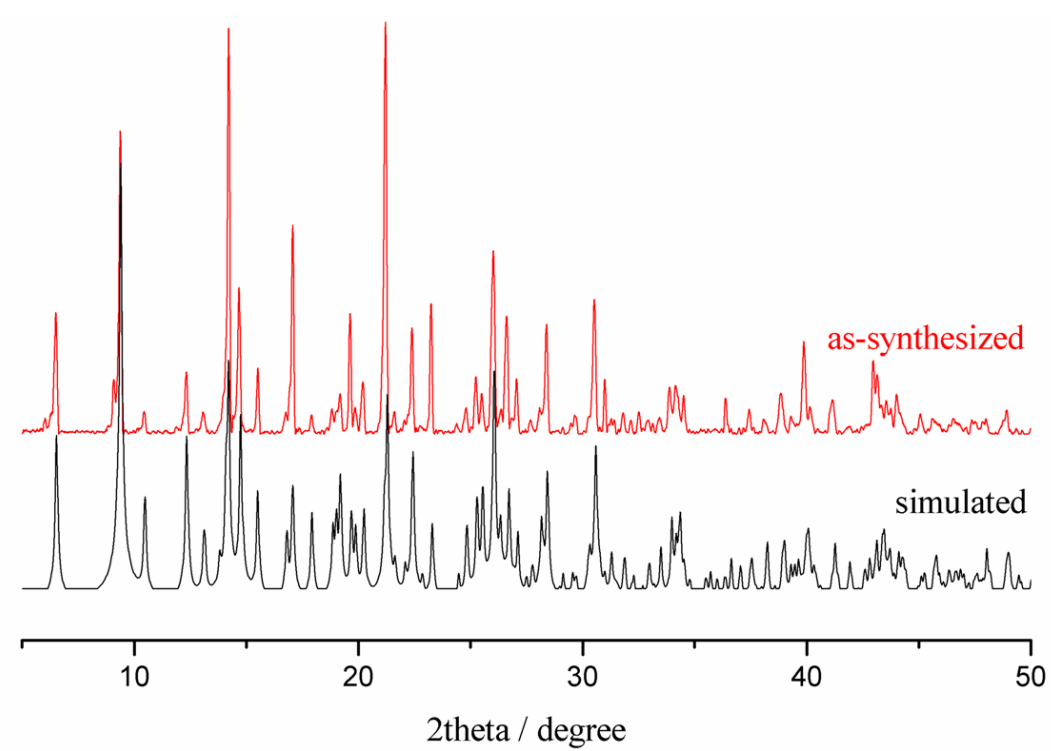
收稿日期: 2013-06-05。收修改稿日期: 2013-11-11。

国家自然科学基金 (No.21371151) 和云南省教育厅项目 (No.2011Y111) 资助项目

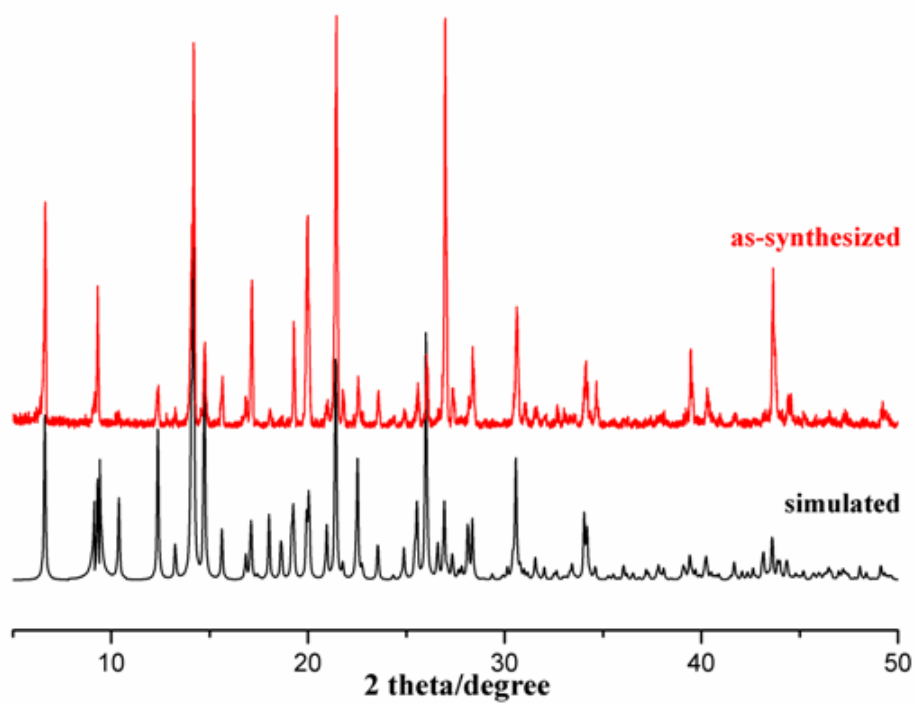
* 通讯联系人。E-mail: qhzhao@ynu.edu.cn

1390.67(s), 1100.39(w), 1015.31(w), 842.42(w), 791.49(m), 747.19(s), 635.03(w), 535.96(m)。

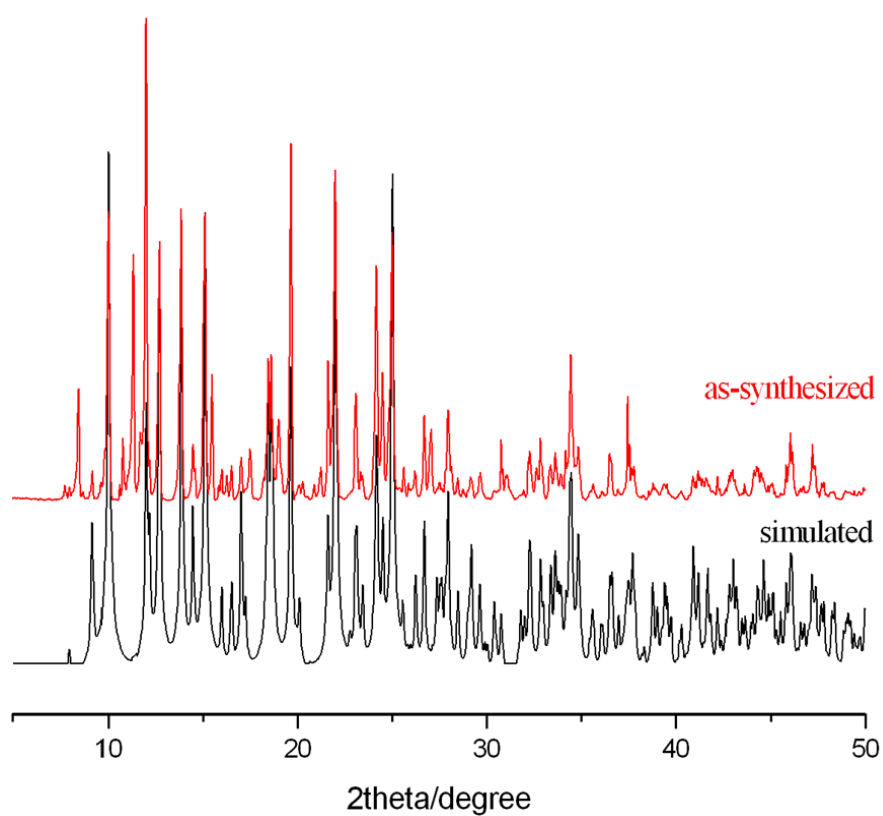
Figures



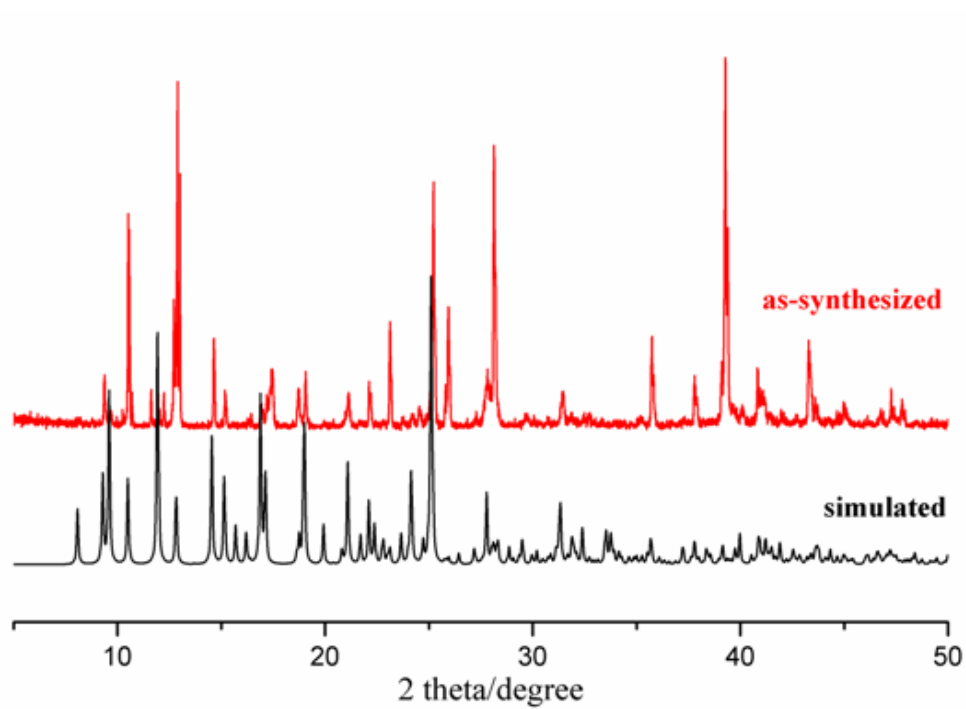
配合物 1



配合物 2



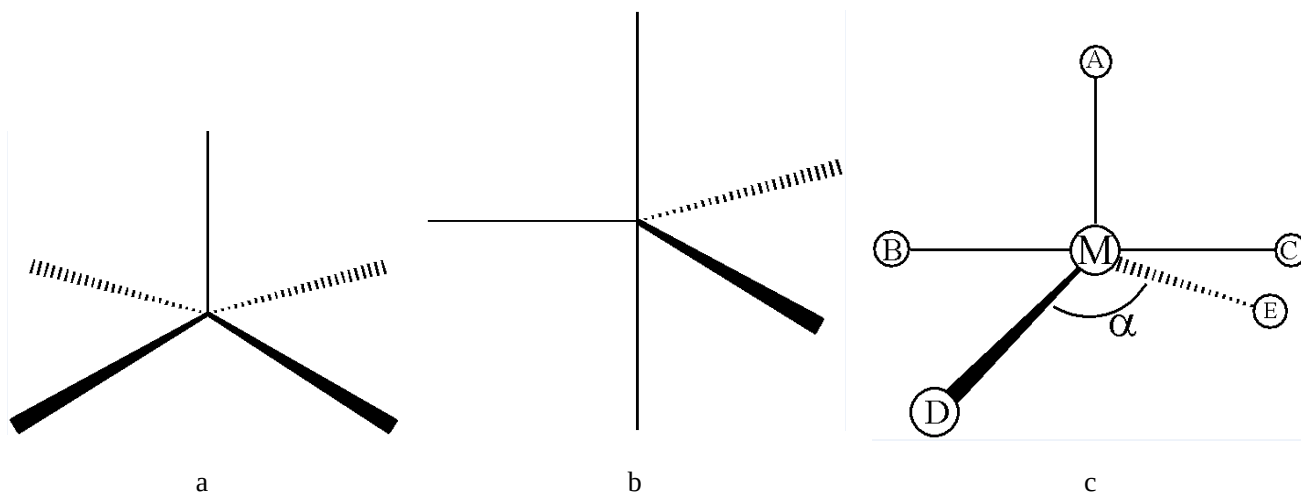
配合物 3



配合物 4

图S1 配合物 1~4 的粉末衍射图

Fig.S1 Powder X-ray diffraction patterns for compound 1 to 4



图S2五配位环境的结构及转化

Fig.S2 Structures of five coordination environment and transformation

Tables

表S1 配合物 1~4 的主要键长和键角

Table S1 Selected bond lengths (nm) and ($^{\circ}$) for complex 1 to 4

配合物 1					
Mn1—O1	0.2023 (5)	Mn1—N1	0.2250 (5)	Mn1—C15 ⁱ	0.2609 (6)
Mn1—O5	0.2140 (4)	Mn1—N2	0.2262 (5)	O3—Mn1 ⁱⁱ	0.2300 (4)
Mn1—O4 ⁱ	0.2243 (4)	Mn1—O3 ⁱ	0.2300 (4)	O4—Mn1 ⁱⁱ	0.2243 (4)
O1—Mn1—O5	96.7 (2)	N1—Mn1—O3 ⁱ	93.15 (18)	C1—N1—Mn1	124.5 (5)
O1—Mn1—O4 ⁱ	97.43 (19)	N2—Mn1—O3 ⁱ	90.23 (17)	C6—N2—Mn1	116.6 (4)
O5—Mn1—O4 ⁱ	94.61 (16)	C16—O1—Mn1	164.6 (5)	C8—N2—Mn1	128.4 (4)
O1—Mn1—N1	111.0 (2)	C15—O3—Mn1 ⁱⁱ	89.0 (3)	O4 ⁱ —Mn1—N2	101.36 (17)
O5—Mn1—N1	89.44 (17)	C15—O4—Mn1 ⁱⁱ	92.1 (3)	O4 ⁱ —Mn1—O3 ⁱ	72.89 (18)
O4 ⁱ —Mn1—N1	150.63 (19)	Mn1—O5—H5C	120.1	O1—Mn1—O3 ⁱ	154.3 (2)
O1—Mn1—N2	88.8 (2)	Mn1—O5—H5D	119.9	O5—Mn1—O3 ⁱ	91.90 (16)
O5—Mn1—N2	162.29 (17)	C5—N1—Mn1	117.2 (4)	N1—Mn1—N2	57.69 (14)

Symmetry code: ⁱ 1+x, -1+y, z; ⁱⁱ -1+x, 1+y, z.

配合物 2

Co1—O4 ⁱ	0.1972 (3)	Co1—N2	0.2152 (3)	Co1—O2	0.2237 (3)
Co1—O1W	0.2077 (2)	Co1—O1	0.2173 (3)	O4—Co1 ⁱⁱ	0.1972 (3)
Co1—N1	0.2109 (3)				

O4 ⁱ —Co1—O1W	93.68 (13)	N1—Co1—O1	93.54 (12)	Co1—O1W—H1WA	120
O4 ⁱ —Co1—N1	103.68 (14)	N2—Co1—O1	91.39 (11)	Co1—O1W—H1WB	120
O1W—Co1—N1	92.01 (11)	O4 ⁱ —Co1—O2	102.72 (12)	C15—O2—Co1	88.6 (2)
O4 ⁱ —Co1—N2	88.36 (13)	O1W—Co1—O2	92.26 (10)	C16—O4—Co1 ⁱⁱ	157.9 (3)
O1W—Co1—N2	168.96 (11)	N1—Co1—O2	152.90 (12)	C5—N1—Co1	116.8 (3)
N1—Co1—N2	76.96 (12)	N2—Co1—O2	97.88 (11)	C1—N1—Co1	125.4 (3)
O4 ⁱ —Co1—O1	162.24 (12)	O1—Co1—O2	59.72 (9)	C6—N2—Co1	114.8 (2)
O1W—Co1—O1	89.95 (10)	C15—O1—Co1	91.3 (2)	C8—N2—Co1	130.2 (3)

Symmetry codes: ⁱ x+1, y-1, z; ⁱⁱ x-1, y+1, z.

配合物 3

Zn1—O3 ⁱ	0.2018 (2)	Zn1—O5	0.2120 (2)	O3—Zn1 ⁱⁱ	0.2018 (2)
Zn1—O1	0.1981 (2)	Zn1—N1	0.2112 (3)	Zn1—N2	0.2144 (2)
O1—Zn1—O3 ⁱ	115.46 (9)	O1—Zn1—N2	108.31 (9)	Zn1—O5—H5A	119.9
O1—Zn1—N1	109.26 (9)	O3 ⁱ —Zn1—N2	92.30 (9)	Zn1—O5—H5D	120.1
O3 ⁱ —Zn1—N1	135.13 (9)	N1—Zn1—N2	76.73 (9)	C1—N1—Zn1	125.5 (2)
O1—Zn1—O5	88.48 (9)	O5—Zn1—N2	160.39 (9)	C5—N1—Zn1	115.3 (2)
O3 ⁱ —Zn1—O5	89.34 (9)	C16—O3—Zn1 ⁱⁱ	121.61 (19)	C6—N2—Zn1	114.48 (19)
N1—Zn1—O5	88.37 (9)	C15—O1—Zn1	108.68 (18)	C8—N2—Zn1	129.50 (19)

Symmetry codes: ⁱ x+1, -y+1/2, z+1/2; ⁱⁱ x-1, -y+1/2, z-1/2.

配合物 4

Cd1—O1	0.2241 (3)	Cd1—O5	0.2300 (3)	Cd1—N4	0.2325 (3)
Cd1—N1	0.2299 (3)	Cd1—O3	0.2301 (3)	Cd1—O4	0.2472 (3)
O1—Cd1—N1	157.01 (13)	O1—Cd1—O4	113.02 (10)	O4—Cd1—C13	27.48 (9)

O1—Cd1—O5	82.18 (10)	N1—Cd1—O4	89.46 (10)	C9—O1—Cd1	122.1 (2)
N1—Cd1—O5	94.60 (11)	O5—Cd1—O4	87.48 (9)	C13—O3—Cd1	96.0 (2)
O1—Cd1—O3	90.08 (11)	O3—Cd1—O4	54.66 (8)	C13—O4—Cd1	87.9 (2)
N1—Cd1—O3	107.77 (12)	N4—Cd1—O4	140.47 (10)	C1—N1—Cd1	124.4 (3)
O5—Cd1—O3	134.48 (10)	O1—Cd1—C13	102.84 (11)	C5—N1—Cd1	117.2 (2)
O1—Cd1—N4	91.88 (10)	N1—Cd1—C13	99.49 (11)	C6—N4—Cd1	116.4 (2)
N1—Cd1—N4	71.98 (11)	O5—Cd1—C13	111.90 (10)	C8—N4—Cd1	

表S2 配合物 1~4 的部分氢键键长键角表

Table S2 Hydrogen bonds and angles for the complexes for 1 to 4

配合物 1				
D—H···A	d(D—H) / nm	d(H···A) / nm	d(D···A) / nm	∠(DHA) / (°)
N(6)—H6A···N4 ⁱⁱⁱ	0.086	0.214	0.29981	173
N(5)—H5A···O(3) ^{iv}	0.086	0.214	0.29653	159
N5—H5B···O2 ^v	0.086	0.248	0.29445	115
O5—H5D···O1 ^{vi}	0.085	0.251	0.33138	158
N6—H6B···O3 ^{vii}	0.086	0.221	0.28277	128

Symmetry codes: ⁱⁱⁱ -x, -y, -z; ^{vi} x, -1+y, z; ^v -x, -y, 1-z; ^{vi} 1-x, -y, 1-z; ^{vii} -x, 1-y, -z

配合物 2				
D—H···A	d(D—H) / nm	d(H···A) / nm	d(D···A) / nm	∠(DHA) / (°)
O1W—H1WA···O2 ⁱⁱⁱ	0.093	0.194	0.27813	150
O1W—H1WB···O3 ^{iv}	0.093	0.198	0.26488	127
N5—H5A···N4 ^v	0.086	0.218	0.30375	173
N5—H5B···O1 ^{vi}	0.086	0.227	0.28483	125
N6—H6A···O1 ^{vii}	0.086	0.211	0.29324	159

Symmetry codes: ⁱⁱⁱ -x+2, -y+1, -z; ^{iv} -x+1, -y+2, -z; ^v -x+3, -y+1, -z+1; ^{vi} -x+2, -y+1, -z+1; ^{vii} x+1, y, z

配合物 3				
D—H···A	d(D—H) / nm	d(H···A) / nm	d(D···A) / nm	∠(DHA) / (°)
O5—H5A···N4 ⁱⁱⁱ	0.085	0.217	0.28256	133

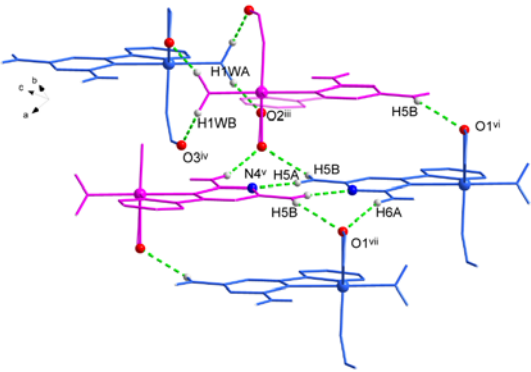
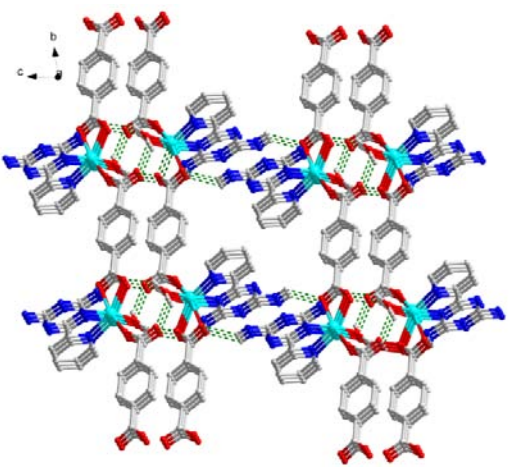
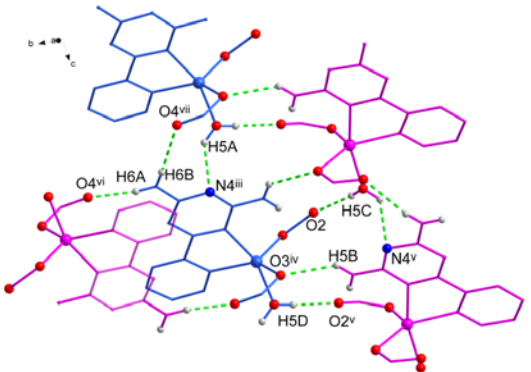
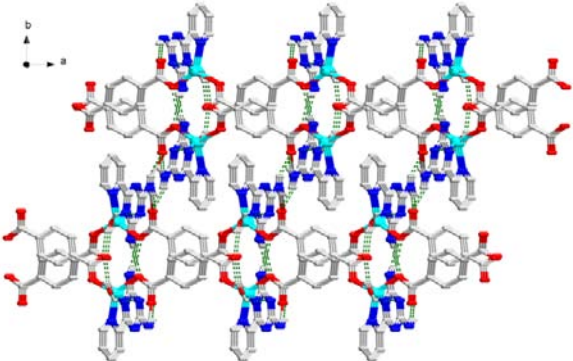
N5—H5B···O3 ^{iv}	0.086	0.232	0.29793	134
N5—H5C···O2	0.086	0.202	0.28421	159
O5—H5D···O2 ^v	0.085	0.186	0.26494	153
N6—H6A···O4 ^{vi}	0.086	0.228	0.31160	164
N6—H6B···O4 ^{vii}	0.086	0.210	0.28882	152

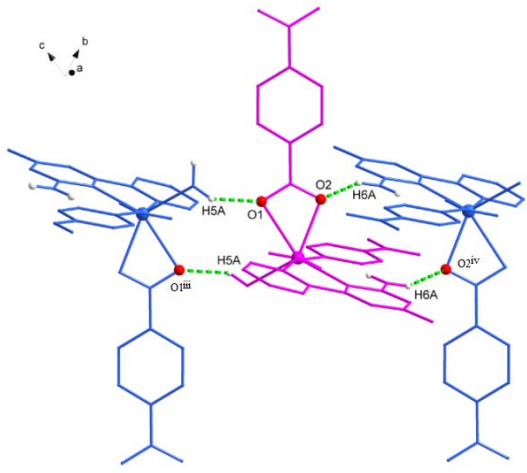
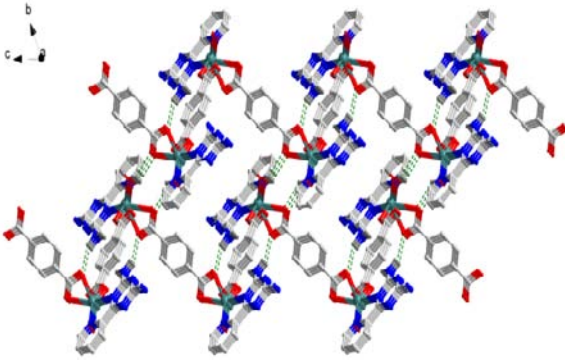
Symmetry codes: ⁱⁱⁱ x,y,1+z; ^{iv} 1+x,y,z; ^v x,1/2-y,1/2+z; ^{vi} 1+x,1/2y,-1/2+z; ^{vii} 1-x,-1/2+y,3/2-z

配合物 4

D-H···A	d(D—H) / nm	d(H···A) / nm	d(D···A) / nm	∠(DHA) / (°)
O5—H5A···O1 ⁱⁱⁱ	0.085	0.219	0.27272	121
N6—H6A···O2 ^{iv}	0.086	0.225	0.29986	146

Symmetry codes: ⁱⁱⁱ 2-x,1-y,-z; ^{iv} 2-x,-y,1-z

序号	氢键连接图	三维氢键堆积图
2	 Symmetry codes: $^{iii} -x+2, -y+1, -z$; $^{iv} -x+1, -y+2, -z$; $^v -x+3, -y+1, -z+1$; $^{vi} -x+2, -y+1, -z+1$; $^{vii} x+1, y, z$	
3	 Symmetry codes: $^{iii} x, y, 1+z$; $^{iv} 1+x, y, z$; $^v x, 1/2-y, 1/2+z$; $^{vi} 1+x, 1/2y, -1/2+z$; $^{vii} 1-x, -1/2+y, 3/2-z$	

4	 Symmetry codes: ⁱⁱⁱ 2-x,1-y,-z; ^{iv} 2-x,-y,1-z	
---	--	--

表S3 配合物 2~4 的相邻的一维链状之间的氢键连接图和三维堆积图

Table S3 Details of Hydrogen bonds (dotted lines) linking of the neighboring chains and 3D Hydrogen bonds network for complex 2 to 4