



类蝎型吡唑衍生物过渡金属羧酸配合物的合成、结构及热稳定性质

万丽娟^①, 万丽英^②, 白凤英^{③*}, 邢永恒^{①*}, 张财顺^①

① 辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029;

② 大连外国语学院软件学院, 大连 116044;

③ 辽宁师范大学生命科学学院, 大连 116029

* 联系人, E-mail: yhxing2000@yahoo.com; baifengying@yahoo.com.cn

2011-07-28 收稿, 2011-08-28 接受

国家自然科学基金资助项目(21071071)

摘要 设计并成功合成了 2 种新颖的以类蝎型吡唑衍生物为配体的超分子配合物 $[\text{Co}_2(\text{HL}^1)_2(\text{seb})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**)和 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{ox})] \cdot \text{H}_2\text{Ox} \cdot \text{MeOH}$ (**2**) ($\text{H}_2\text{L}^1=2,6\text{-二}(5\text{-苯基-1H-吡唑-3-基})$ 吡啶, $\text{H}_2\text{seb}=\text{癸二酸}$, $\text{H}_2\text{L}^2=2,6\text{-二}(5\text{-甲基-1H-吡唑-3-基})$ 吡啶, $\text{H}_2\text{ox}=\text{草酸}$), 并通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、X 射线粉末衍射(PXRD)和 X 射线单晶结构分析对标题配合物进行了表征. 结构分析表明, 在配合物 **1** 和 **2** 中, 配体 H_2L^1 和 H_2L^2 的配位模式不同, 其中 H_2L^1 以 $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ 模式与金属相连, 而 H_2L^2 以 $\mu_1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ 的模式与金属相连; 癸二酸和草酸的配位模式也不同, 其中癸二酸作为单齿配体, 草酸作为二齿配体; 配合物 **1** 通过 $\text{C-H}\cdots\text{O}$, $\text{O-H}\cdots\text{O}$, $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 氢键, 形成二维网络层状结构, 而配合物 **2** 通过 $\text{C-H}\cdots\text{O}$, $\text{O-H}\cdots\text{O}$, $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 氢键, 形成一维链状结构. 此外还对标题配合物的热稳定性进行了详细的分析.

关键词

超分子配合物
吡唑衍生物
合成
光谱
晶体结构
热稳定性

从 1968 年首次合成吡唑以来, 吡唑和吡唑基衍生物由于具有潜在的生物活性以及配位能力, 被广泛应用于药物、染料和过渡金属以及稀土有机荧光材料中^[1-4]. 另外, 含吡唑的化合物具有很好的除草、杀虫和杀菌的活性, 并具有高效、低毒和吡唑环上取代基多方位变换的特性, 在农药中已得到了广泛应用^[5,6], 所以吡唑和吡唑基衍生物的研究得到了进一步的发展. 近年来, 2,6-二(吡唑基)吡啶类化合物及其金属配合物的合成、性质及应用受到了很多学者的关注^[7-11]. 由于这类配体具有较大的 π -共轭体系、平面性好、结构稳定等优点, 有利于电子和能量的传递. 此外, 这类配体的合成方法简单, 与金属的配位能力强, 因此, 很多学者研究了 2,6-二(吡唑基)吡啶衍生物和金属配合物的合成、结构以及其催化活性、磁

性、荧光和紫外等性质^[12-16]. 虽然人们对此类配体及配合物的研究已经十分深入, 但是针对某些 2,6-二(吡唑基)吡啶衍生物, 如 2,6-二(3-吡唑基)吡啶类衍生物(如图 1)的金属配合物的研究却很少. 目前, 用该类配体合成的配合物也只有 Cu, Ag, Cd 和 Zn 等^[17-19]. 特别是以 2,6-二(3-吡唑基)吡啶类衍生物为第一配体, 以柔性二羧酸为第二配体的类刚柔金属配合物尚未见报道. 在此, 我们选择了以 2,6-二(5-苯基-1H-吡唑-3-基)吡啶和 2,6-二(5-甲基-1H-吡唑-3-基)吡啶为第一配体, 以癸二酸和草酸为第二配体, 设计合成了 2 个新的配合物 $[\text{Co}_2(\text{HL}^1)_2(\text{seb})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**)和 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{ox})] \cdot \text{H}_2\text{Ox} \cdot \text{MeOH}$ (**2**), 并对所得配合物的合成、结构、光谱及热稳定性进行了研究.

英文引用格式: Wan L J, Wan L Y, Bai F Y, et al. Synthesis, structure and thermal stability properties of the transition metal carboxylate complexes containing scorpionate-like ligands with pyrazolyl derivatives (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2011, 56: 2753-2759, doi: 10.1360/972011-1493

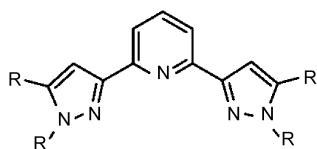


图1 2,6-二(3-吡唑基)吡啶类衍生物的骨架结构

1 实验

(i) 仪器与试剂. JASCO FT/IR-480 型傅里叶变换红外光谱仪($200\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, KBr 压片), JASCO V-570 紫外光谱仪($200\sim 1100\text{ nm}$), P.E-240C 型元素分析仪, Bruker AXS SMART APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪, Bruker Advance-D8 型 X 射线粉末衍射仪, 热分析数据用 Perkin Elmer Diamond TG/DTA 型热分析仪测定, 所用试剂均为分析纯. 而 2,6-二(5-苯基-1H-吡唑-3-基)吡啶和 2,6-二(5-甲基-1H-吡唑-3-基)吡啶根据参考文献[4,18,20]合成.

(ii) 配合物的合成. 配合物 $[\text{Co}_2(\text{HL}^1)_2(\text{seb})\cdot(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**)的合成: 将 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0242 g, 0.1 mmol), H_2L^1 (0.0365 g, 0.1 mmol) 和癸二酸 (0.2002 g, 0.99 mmol) 溶于 10 mL H_2O 和 3 mL DMF 的混合溶剂中, 在室温下搅拌 4~5 h, 然后将反应混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 于 160°C 烘箱内静止放置 3 d 后取出, 逐渐冷却至室温, 产物经过过滤和蒸馏水洗涤, 在室温下干燥, 得到红棕色块状晶体. 称重: 0.015 g, 产率: 27.27% (以 Co 为基准计算). 元素分析(% , 计算值): C, 60.70(60.76); H, 4.95(4.97); N, 12.63(12.66). 红外数据(KBr 压片, ν): 3404, 3116, 3062, 2926, 2851, 1610, 1570, 1451, 1407, 1387, 1286, 1110, 1077, 1018, 969, 813, 797, 760, 696, 536, 424 cm^{-1} .

配合物 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{ox})]\cdot \text{H}_2\text{ox}\cdot \text{MeOH}$ (**2**)的合成: 将 $\text{CuAc}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.02 g, 0.1 mmol), H_2L^2 (0.0239 g, 0.1 mmol) 和草酸 (0.02 g, 0.22 mmol) 溶于 10 mL 甲醇, 2 mL H_2O 和 1 mL DMF 的混合溶剂中, 搅拌 3~4 h, 得蓝绿色浑浊液, 过滤, 在室温下静止几天得到绿色针状晶体. 称重: 0.005 g, 产率: 0.098% (以 Cu 为基准计算). 元素分析(% , 计算值): C, 42.23(42.11); H, 3.77(3.70); N, 13.68(13.65). 红外数据(KBr 压片, ν): 3409, 3126, 3061, 2967, 2925, 1644, 1614, 1575, 1457, 1405, 1296, 1124, 1033, 820, 801, 719, 495, 386 cm^{-1} .

(iii) X 射线单晶结构测定. 选择晶体大小为 $0.28\text{ mm}\times 0.16\text{ mm}\times 0.11\text{ mm}$ 的配合物 **1** 和大小为

$0.40\text{ mm}\times 0.09\text{ mm}\times 0.08\text{ mm}$ 的配合物 **2** 的单晶, 分别在 Bruker AXS Smart APEX II CCD 仪器上、Mo $\text{K}\alpha$ 光源($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$)、室温下收集单晶的衍射数据. 对配合物 **1**, 共收集到 13054 个衍射点, 其中独立衍射点 9251 个, 强点 5541 个($I > 2\sigma(I)$)用于结构解析; 对配合物 **2**, 共收集到 7934 个衍射点, 其中独立衍射点 2671 个, 强点 1940 个($I > 2\sigma(I)$)用于结构解析. 衍射强度数据经 L_p 因子校正, 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, 氢原子(不包括水分子上的氢原子)坐标由理论加氢程序确定, 水分子上的氢原子坐标是通过查傅里叶图找到的, 其中配合物 **1** 中 C47~C56 经过了无序处理. 所有计算均用 SHELX-97 程序^[21]在 Pentium(III) PC 计算机上进行的. 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学参数列于表 1, 其键长列于表 2 (键角见表 S1), 配合物 **1** 和 **2** 的分子结构及氢键图均用 Diamond 3.2 程序画出.

表1 配合物 1 和 2 的晶体学数据

配合物	1	2
分子式	$\text{C}_{56}\text{H}_{55}\text{N}_{10}\text{O}_{7.5}\text{Co}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_9\text{Cu}$
分子量	1105.96	512.93
晶系	Triclinic	Monoclinic
空间群	$P-1$	$C2/c$
a ($\text{\AA}$)	12.363(4)	15.234(4)
b ($\text{\AA}$)	14.589(4)	20.377(4)
c ($\text{\AA}$)	16.957(5)	13.835(3)
α ($^\circ$)	65.336(4)	90
β ($^\circ$)	78.177(4)	119.997(3)
γ ($^\circ$)	72.909(4)	90
V ($\text{\AA}^3$)	2644.7(13)	3719.4(15)
Z	2	8
密度 (g cm^{-3})	1.389	1.832
μ (mm^{-1})	0.691	1.245
$F(000)$	1150	2103
收集数据/独立衍	13054/9251	7934/2671
强点 ($I > 2\sigma(I)$)	5541	1940
晶体尺寸	$0.28\text{ mm}\times 0.16\text{ mm}\times 0.11\text{ mm}$	$0.40\text{ mm}\times 0.09\text{ mm}\times 0.08\text{ mm}$
GOF 值	0.994	1.027
数据/限制/参数	9251/554/758	2671/0/289
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^a$	0.0561	0.0463
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]^a$	0.1281	0.1145
所有数据 R_1^b	0.1071	0.0697
所有数据 wR_2^b	0.1554	0.1301

a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$; $[F_o > 4\sigma(F_o)]$. b) 基于所有反射数据

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长(Å)

配合物 1					
Co1-O1	1.976(3)	Co1-N3	2.058(3)	Co1-N4	2.170(3)
Co1-N10	2.003(3)	Co1-N2	2.143(3)	Co2-O2	2.052(3)
Co2-N5	2.018(3)	Co2-N8	2.050(3)	Co2-N7	2.127(3)
Co2-N9	2.132(3)				
配合物 2					
Cu-N3	1.962(4)	Cu-N2	1.995(4)	Cu-O1	2.150(3)
Cu-O2	1.994(3)	Cu-N4	1.996(4)		

2 结果与讨论

2.1 合成及性质

配合物 **1** 在高温 160℃, 以水和 DMF 的混合溶液为溶剂的条件下合成; 配合物 **2** 在室温, 以水、甲醇和 DMF 的混合溶液为溶剂的条件下, 通过自然挥发得到。但由于合成其配合物的原料混合以后溶解性不好, 所以部分原料未参与反应, 从而造成产率很低。配合物 **1** 难溶于甲醇、乙醇和水, 溶于 DMF 和 DMSO; 配合物 **2** 溶于水、甲醇、乙醇、DMF 和 DMSO 等溶剂。

2.2 红外光谱

配合物 **1** 和 **2** 的红外光谱(见图 S1 和 S2)表明, 在 3300~3600 cm^{-1} 范围内有 1 个宽的吸收峰, 归属为 $\nu_{\text{O-H}}$ 的振动峰, 峰位分别在 3404 和 3409 cm^{-1} 处。

对于配合物 **1**, 在 3116 和 3062 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属为吡啶环上的 $\nu_{\text{N-H}}$ 伸缩振动峰和芳环上的 $\nu_{\text{C-H}}$ 振动峰; 在 2926 和 2851 cm^{-1} 处的吸收峰归属为柔性长链酸上 ν_{CH_2} 的特征峰; 羧基不对称性伸缩振动峰(ν_{asCOO^-})和其对称性伸缩振动峰(ν_{sCOO^-}), 分别出现在 1676~1509 cm^{-1} 和 1407~1386 cm^{-1} 处, 而在 1610, 1570, 1451, 1286 和 1018 cm^{-1} 处的吸收峰归属为吡啶和吡啶环的特征峰。由于羧基的不对称性伸缩振动峰和吡啶、吡啶环上的 $\nu_{\text{C=C}}$ 和 $\nu_{\text{C=N}}$ 的伸缩振动特征峰都在 1676~1509 cm^{-1} 处, 有部分重合, 所以此处的峰比较宽; 在 536 和 424 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属为 Co-N 和 Co-O 伸缩振动峰。

对于配合物 **2**, 在 3126 和 3061 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属为吡啶环上的 $\nu_{\text{N-H}}$ 和芳环上的 $\nu_{\text{C-H}}$ 伸缩振动峰; 在 2967 和 2925 cm^{-1} 处的吸收峰归属为甲基上的

$\nu_{\text{C-H}}$ 的特征峰; 羧基不对称性伸缩振动峰(ν_{asCOO^-})和其对称性伸缩振动峰(ν_{sCOO^-})分别出现在 1718~1534 cm^{-1} 和 1425~1385 cm^{-1} 处, 而在 1614, 1575, 1457, 1296 和 1033 cm^{-1} 处的吸收峰归属为吡啶和吡啶环的振动特征峰, 由于羧基的不对称性伸缩振动峰和吡啶、吡啶环上的 $\nu_{\text{C=C}}$ 和 $\nu_{\text{C=N}}$ 的振动特征峰都在 1718~1534 cm^{-1} 处, 有部分重合, 所以此处的峰比较宽; 在 495 和 386 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属为 Cu-N 和 Cu-O 伸缩振动峰。

2.3 紫外光谱

配合物的紫外光谱表明, 对于配合物 **1** 在 $\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}$ 处的吸收归属为配体自身的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁, 在 $\lambda_{\text{max}}=336, 464 \text{ nm}$ 处的吸收峰归属为电子由配体到金属 d 轨道的荷迁移(LMCT), 在 $\lambda_{\text{max}}=582, 802 \text{ nm}$ 处的吸收峰归属为金属 Co(II)的 d-d*跃迁, 其中在 802 nm 处的峰劈裂为 2 个峰, 分别位于 792 和 812 nm 处; 而对于配合物 **2**, 位于 $\lambda_{\text{max}}=256 \text{ nm}$ 处的吸收峰归属为配体自身的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁, 在 $\lambda_{\text{max}}=336 \text{ nm}$ 处的吸收峰归属为电子由配体到金属 d 轨道的荷迁移(LMCT), 另外, 在 $\lambda_{\text{max}}=702 \text{ nm}$ 处的吸收峰归属为金属 Cu 的 d-d*跃迁。

2.4 配合物的结构

(1) $[\text{Co}_2(\text{HL}^1)_2(\text{seb})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**). X 射线晶体学研究表明, 配合物 **1** 的结构属于三斜晶系, *P*-1 空间群。在其不对称结构单元中存在 2 个都是五配位的金属 Co(II)离子, 2 个 HL^1 配体, 1 个 seb^{2-} 配体, 1 个配位水分子和 2.5 个游离的水分子。从图 2 可以看出, 2 个金属 Co(II)的配位环境有些不同, Co1 与来自配位水上的 1 个 O 原子(O1)和来自 2 个 HL^1 配体中的 4 个 N 原子(N2, N3, N4, N10)配位形成 1 个扭曲的三角双锥几何构型; Co2 与来自癸二酸上的 1 个 O 原子(O2)和来自 2 个 HL^1 配体 4 个 N 原子(N5, N7, N8, N9)配位也形成 1 个扭曲的三角双锥几何构型。O-Co-N 和 N-Co-N 的键角范围分别是 93.73(13)°~129.75(14)°, 75.60(13)°~152.85(12)°; Co-O 和 Co-N 键的平均键长分别为 2.014(3)和 2.088(3) Å, 这些都与相类似的钴的配合物中的 Co-O 和 Co-N 键长相一致^[22]。在配合物 **1** 中每个 HL^1 配体均采用 $\mu_2-\eta^1-\eta^1-\eta^1-\eta^1$ 桥连模式与 2 个 Co 原子相连, 而癸二酸中的 2

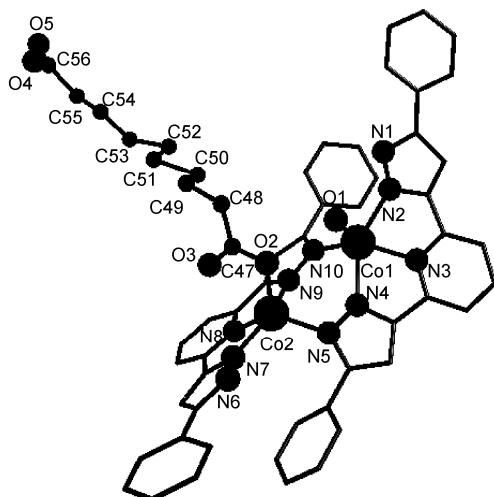
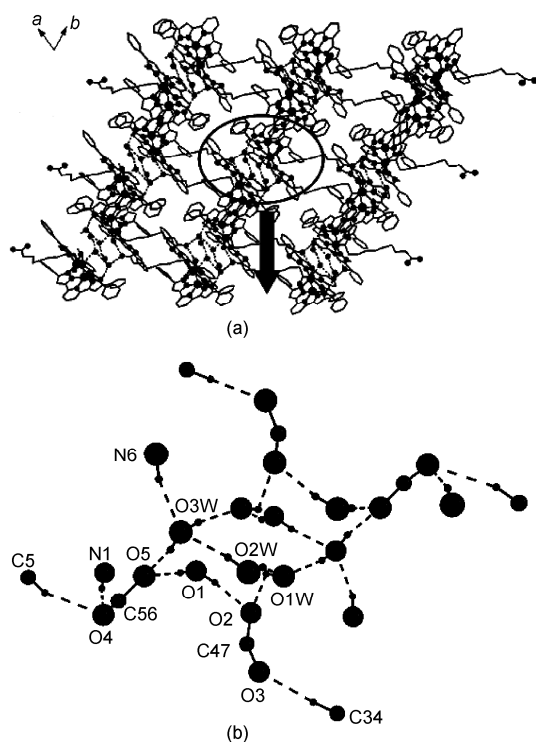


图2 配合物1中金属Co的配位环境

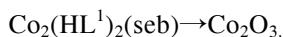
图3 配合物1通过氢键在 ab 平面内形成二维网络结构(a)和配合物1的氢键连接方式(b)

个羧基, 其中一端采用 $\mu_1-\eta^1$ 与 Co 原子配位, 另一端未发生配位. 另外, 配合物 1 存在 6 种类型的氢键(图 3), 其键长和键角列于表 S2. 氢键类型分别为: (i) 游离水之间: $O2W-H2B\cdots O1W$, $O3W-H3C\cdots O1W$, $O2W-H2C\cdots O3W$; (ii) 游离水和癸二酸羧基上的氧之间: $O1W-H1E\cdots O2$, $O3W-H3B\cdots O5$; (iii) 配位水

与癸二酸羧基上的氧之间: $O1-H1D\cdots O2$, $O1-H1C\cdots O5$; (iv) 游离水和配体 H_2L^1 上的氮之间: $N6-H6A\cdots O3W$; (v) 癸二酸羧基上未配位的氧和配体 HL^1 上的氮之间: $N1-H1A\cdots O4$; (vi) 癸二酸羧基上未配位的氧和配体 HL^1 上的碳之间: $C34-H34A\cdots O3$, $C5-H5B\cdots O4$. 相邻的分子通过上述氢键形成无限的一维链状结构, 链与链之间再通过(vi)中的 $O3-H34A\cdots C34$ 氢键形成二维网络结构.

(2) $[Cu(H_2L^2)(ox)]\cdot H_2Ox\cdot MeOH$ (2). X 射线晶体研究表明, 配合物 2 的结构属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群. 在其分子中含有 1 个五配位的金属 Cu(II) 离子, 1 个配体 H_2L^2 , 1 个 ox^{2-} 配体, 1 个游离的甲醇分子和 1 个游离的 H_2Ox 分子. 金属 Cu(II) 的配位环境如图 4, Cu 与来自 1 个草酸配体的 2 个 O 原子($O1$, $O2$) 和来自 1 个 H_2L^2 配体的 3 个 N 原子($N2$, $N3$, $N4$) 配位形成扭曲的三角双锥几何构型. $O-Cu-O$ 的键角是 $79.52(12)^\circ$, $O-Cu-N$ 和 $N-Cu-N$ 的键角范围分别是 $95.62(15)^\circ\sim 141.55(13)^\circ$, $78.99(16)^\circ\sim 157.96(16)^\circ$; $Cu-O$ 和 $Cu-N$ 键的平均键长分别为 $2.072(3)$, $1.984(4)$ Å. 其中 $N-Cu-N$ 键角和 $Cu-N$ 键长与文献[23,24]中配合物对应的键长键角相一致, 而 $Cu-O$ 的平均键长比文献[25]中的配合物对应的键长稍微长些, 这可能是由于第二配体不同造成的. 在配合物 2 中, H_2L^2 配体作为三齿配体, 采用 $\mu_1-\eta^1-\eta^1-\eta^1$ 模式与 1 个 Cu 原子相连; 而草酸则采用 $\mu_1-\eta^1-\eta^1$ 模式与铜配位, 配合物 2 也存在氢键见图 5, 其键长键角列于表 S2, 两个分子之间先通过 $N5-H5A\cdots O3$ 和 $N5-H5A\cdots O4$ 氢键形成二聚体, 然后二聚体再通过 $N1-H1D\cdots O7$, $O7-H7\cdots O3$, $C8-H8\cdots O5$ 和 $C11-H11\cdots O5$ 氢键形成无限的一维链状结构.

(3) 配合物的热重(TG)和 X 射线粉末衍射(PXRD)分析. 在静态空气气氛下, 升温速率为 $10^\circ C\ min^{-1}$, 从室温上升至 $1000^\circ C$ 的条件下, 对标题配合物进行了热分解分析. 如图 S3 所示, 配合物 1 的热分解过程主要有 2 个阶段: 第一阶段从 $33\sim 88^\circ C$, 失重率为 5.40%, 对应于失去 2.5 个游离的水分子和 1 个配位水分子(理论失重值为 5.70%), 生成中间体 $Co_2(HL^1)_2$ (seb); 第二阶段从 $384\sim 502^\circ C$, 失重率为 84.01%, 对应于失去 2 个 HL^1 和 1 个 seb^{2-} (理论失重值为 83.63%), 最后残余物以 Co_2O_3 的形式存在. 总的失重率为 89.41%(总的理论失重值 90.33%). 推断该配合物的热分解过程为 $[Co_2(HL^1)_2(seb)H_2O]\cdot 2.5H_2O \rightarrow$



配合物 **2** 的热分解过程也主要有 2 个阶段: 第一阶段从 31~259°C, 失重率为 40.12%, 对应于失去 1 个游离的甲醇分子, 1 个游离的草酸分子和 1 个配位的草酸根离子(理论失重值为 40.94%), 生成中间体 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)$; 第二阶段从 259~500°C, 失重率为 47.46%, 对应于失去 1 个 H_2L^2 (理论失重值为 46.58%), 最后残余物以 CuO 的形式存在, 总的失重率为 87.58%(总的理论失重值 87.52%). 推断该配合物的热分解过程为 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{ox})] \cdot \text{H}_2\text{ox} \cdot \text{MeOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2) \rightarrow \text{CuO}$.

我们还对配合物 **1** 和 **2** 进行了 X 射线粉末衍射(PXRD)测定. 如图 S4 和 S5, 分析结果表明, 实验测得的 PXRD 谱图中的峰位与配合物模拟的 PXRD 谱图中的峰位是一致的, 说明配合物 **1** 和 **2** 都是纯相的.

3 结论

本文成功合成了以 2,6-二(5-苯基-1H-吡唑-3-基)吡啶和 2,6-二(5-甲基-1H-吡唑-3-基)吡啶为第一配体, 以癸二酸和草酸为第二配体的 2 个结构新颖的配合

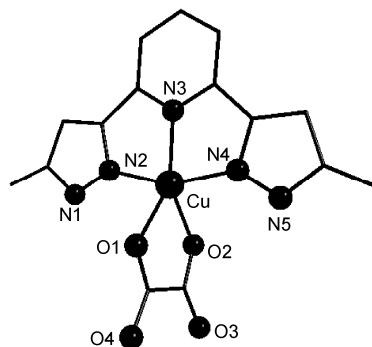


图 4 配合物 **2** 中金属 Cu 的配位环境

物 $[\text{Co}_2(\text{HL}^1)_2(\text{seb})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**)和 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{ox})] \cdot \text{H}_2\text{ox} \cdot \text{MeOH}$ (**2**). 对配合物进行了元素分析、红外光谱、紫外光谱、X 射线粉末衍射(PXRD)和 X 射线单晶衍射表征, 并研究了配合物的热稳定性质. 这两个配合物的成功合成为我们课题组设计合成 2,6-二(5-苯基-1H-吡唑-3-基)吡啶和 2,6-二(5-甲基-1H-吡唑-3-基)吡啶为第一配体, 以刚性和柔性酸为第二配位的过渡金属配合物提供了行之有效的方法.

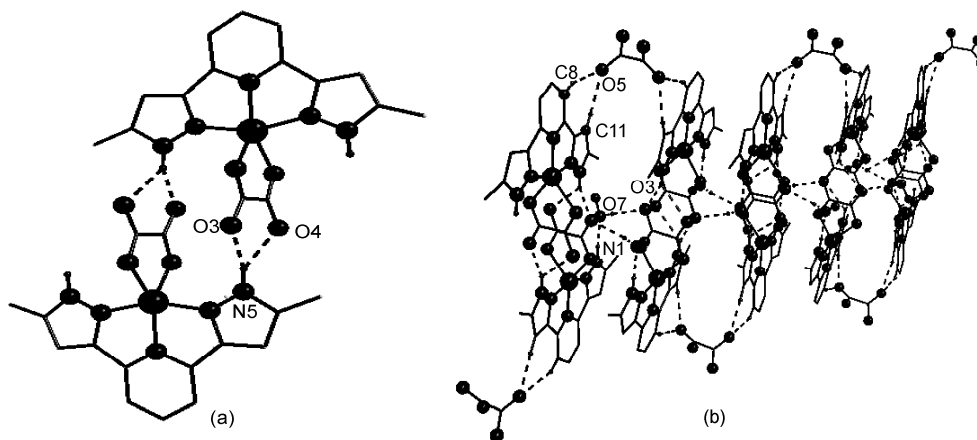


图 5 配合物 **2** 先通过 $\text{N5-H5A} \cdots \text{O3}$ 和 $\text{N5-H5A} \cdots \text{O4}$ 氢键形成二聚体(a); 二聚体再通过 $\text{N1-H1D} \cdots \text{O7}$, $\text{O7-H7} \cdots \text{O3}$, $\text{C8-H8} \cdots \text{O5}$ 和 $\text{C11-H11} \cdots \text{O5}$ 氢键形成一维链状结构(b)

参考文献

- 1 Radi S, Ramdani A, Lekchiri Y, et al. New tetrapyrazolic macrocycle. Synthesis and preliminary use in metal ion extraction. *Tetrahedron*, 2004, 60: 939-942
- 2 杨扬, 吕文硕, 史延年. 具有生物活性的 N-1 取代 1,2,4-三唑类化合物的研究与发展. *化学通报*, 1996, (10): 6-14
- 3 黄长江, 刘冰妮, 张士俊, 等. 吡唑类化合物的合成与药理活性研究. *中国新药杂志*, 2007, 116: 2043-2053
- 4 罗一鸣, 肖林香, 陈哲, 等. 新型吡啶衍生物及其 Tb(III)配合物的合成与光谱性质研究. *化学研究与应用*, 2008, 20: 299-303
- 5 谭成侠, 潘丽艳, 傅寅翼. 具有除草活性的吡唑类化合物的研究进展. *现代农药*, 2009, 8: 8-12

- 6 谭成侠, 傅寅翼, 潘丽艳, 等. 具有杀虫杀螨活性的吡唑类化合物的研究进展. 现代农药, 2010, 19: 10–14
- 7 Develay S, Blackburn O, Thompson A L, et al. Cyclometalated Platinum (II) complexes of pyrazole-based, $N^A C^A N$ -coordinating, terdentate ligands: The contrasting influence of pyrazolyl and pyridyl rings on luminescence. *Inorg Chem*, 2008, 47: 11129–11142
- 8 Yin C, Huang G, Kuo C, et al. Extended metal-atom chains with an inert second row transition metal: $[Ru_5(\mu_5\text{-tpda})_4X_2]$ (tpda^{2-} = tripyridyldiamido dianion, $X = \text{Cl}$ and NCS). *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 10090–10092
- 9 Arumugam P, Patra D. Self-assembly and cross-linking of FePt nanoparticles at planar and colloidal liquid-liquid interfaces. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 10046–10047
- 10 Zadykiewicz J, Potvin P. Mono- and dinuclear ruthenium (II) complexes of 2, 6-di(pyrazol-3-yl)pyridines: Deprotonation, functionalization, and supramolecular association. *Inorg Chem*, 1999, 38: 2434–2441
- 11 Baker A, Craig D, Dong G. Trinuclear double-helical metal complex of quinquenpyridine analog. *Inorg Chem*, 1996, 35: 1091–1092
- 12 Zabel D, Schubert A, Wolmershauser G, et al. Iron and cobalt complexes of tridentate N-donor ligands in ethylene polymerization: Efficient shielding of the active sites by simple phenyl group. *Eur J Inorg Chem*, 2008, 3648–3654
- 13 Dehe D, Lothschütz C, Thiel W, et al. Novel pyrazole functionalized phthalocyanines and their first row transition metal complexes. *New J Chem*, 2010, 34: 526–532
- 14 Jones G, Martin J L. Ligand redox effects in the synthesis, electronic structure, and reactivity of an alkyl – Alkyl cross-coupling catalyst. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 13175–13183
- 15 Tenza K, Hanton M, Slawin A, et al. Ethylene oligomerization using first-row transition metal complexes featuring heterocyclic variants of bis(imino)pyridine ligands. *Organometallics*, 2009, 28: 4852–4867
- 16 Liu S, Zuo J, Li Y, et al. Syntheses, crystal structures of blue luminescent complexes based on 2,6-bis (benzimidazolyl) pyridine. *J Mol Struct*, 2004, 705: 153–157
- 17 Zhou Y, Chen W. Novel neutral octanuclear copper (I) complexes stabilized by pyridine linked bis (pyrazolate) ligands. *Dalton Trans*, 2007, 5123–5125
- 18 Zhou Y, Chen W, Wang D. Mononuclear, dinuclear, hexanuclear, and one-dimensional polymeric silver complexes having ligand-supported and unsupported argentophilic interactions stabilized by pincer-like 2,6-bis(5-pyrazolyl)pyridine ligands. *Dalton Trans*, 2008, 1444–1453
- 19 Zhao B, Shu H M, Hu H M, et al. Syntheses, crystal structures and luminescence of 2,6-bis (5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine and its d^{10} metal complexes. *J Coord Chem*, 2009, 62: 1025–1034
- 20 罗一鸣, 陈哲, 唐瑞仁, 等. 2,6-二苯甲酰乙酰基吡啶合成工艺的研究. 化学反应工程与工艺, 2006, 22: 549–553
- 21 Sheldrick G M. SHELX-97. Program for Crystal Structure Analysis. Gottingen, Germany: University of Gottingen, 1997
- 22 Shiga T, Matsumoto T, Noguchi M, et al. Cobalt antiferromagnetic ring and grid single-molecule magnet. *Chem Asian J*, 2009, 4: 1660–1663
- 23 Liu G F, Ren Z G, Li H X, et al. Homo and heterometallic coordination oligomers and polymers derived from the preformed complexes $[Cu(\text{bdmpp})(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[Cu(\text{bdmpp})(\text{N}_3)_2]$, and $[Cu(\text{bdmpp})(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$ [$\text{bdmpp} = 2,6\text{-bis}(3,5\text{-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl})\text{pyridine}$]: Syntheses, structures, and redox properties. *Eur J Inorg Chem*, 2007, 5511–5522
- 24 Arıcı C, Ülkü D, Kurtaran R, et al. Crystal structure analysis of {bis-2,6-(3,5-dimethylprazolyl) pyridine-dicyanato} copper (II) monohydrate. *Cryst Res Technol*, 2006, 41: 309–313
- 25 Chen X F, Cheng P, Liu X, et al. Two-dimensional coordination polymers of copper (II) with oxalate: Lattice water control of structure. *Inorg Chem*, 2001, 40: 2652–2659

Synthesis, structure and thermal stability properties of the transition metal carboxylate complexes containing scorpionate-liked ligands with pyrazolyl derivatives

WAN LiJuan¹, WAN LiYing², BAI FengYing^{3*}, XING YongHeng^{1*} & ZHANG CaiShun

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

² School of Software, Dalian University of Foreign Languages, Dalian 116044, China;

³ School of Life Science, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China

Two novel supramolecular complexes $[\text{Co}_2(\text{HL}^1)_2(\text{seb})\text{H}_2\text{O}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{ox})] \cdot \text{H}_2\text{ox} \cdot \text{MeOH}$ (**2**) ($\text{H}_2\text{L}^1 = 2,6\text{-di-(5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine}$, $\text{H}_2\text{seb} = \text{sebacic acid}$, $\text{H}_2\text{L}^2 = 2,6\text{-di-(5-methyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine}$, $\text{H}_2\text{ox} = \text{oxalic acid}$) based on pyrazolyl derivatives as ligands have been designed and synthesized. The complexes were characterized by elemental analysis, IR and UV-Vis spectroscopy, powder X-ray diffraction and single-crystal X-ray diffraction. Structural analysis reveals that in complexes **1** and **2**, the coordination modes of the ligands H_2L^1 and H_2L^2 are different. The H_2L^1 ligand generates a $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ coordination environment in **1**; however, the H_2L^2 ligand forms a $\mu_1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ coordination motif in **2**. The coordination modes of the structurally similar sebacic and oxalic acids are also different, with the sebacic acid acting as a monodentate ligand and the oxalic acid as bidentate bridging ligand. **1** and **2** form 2D net and 1D chain structures, respectively, through $\text{C-H}\cdots\text{O}$, $\text{O-H}\cdots\text{O}$ and $\text{N-H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds. In addition, the thermal stability of the two title complexes has been evaluated and is discussed in detail.

supramolecular complex, pyrazolyl derivative, synthesis, spectrum, crystal structure, thermal stability

doi: 10.1360/972011-1493

补充材料

表 S1 配合物 **1** 和 **2** 的主要键角(°)

表 S2 配合物 **1** 和 **2** 氢键的键长(Å)和键角(°)

图 S1 配合物 **1** 的红外光谱

图 S2 配合物 **2** 的红外光谱

图 S3 配合物 **1** 和 **2** 的 TG 曲线

图 S4 配合物 **1** 实验测得的 X 射线粉末衍射(PXRD)(a)与模拟 PXRD(b)

图 S5 配合物 **2** 实验测得的 X 射线粉末衍射(PXRD)(a)与模拟 PXRD(b)

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

表 S1 配合物 1 和 2 的主要键角(°)

配合物 1					
O1-Co1-N10	107.76(13)	N10-Co1-N3	132.10(14)	N10-Co1-N2	111.71(13)
O1-Co1-N3	119.20(12)	O1-Co1-N2	93.73(13)	N3-Co1-N2	75.62(13)
O1-Co1-N4	95.11(12)	N3-Co1-N4	75.60(13)	N2-Co1-N4	150.62(13)
N10-Co1-N4	92.08(13)	O2-Co2-N7	102.10(13)	N8-Co2-O2	129.75(14)
O2-Co2-N9	95.03(13)	N5-Co2-N9	91.20(13)	N5-Co2-N7	104.88(13)
N5-Co2-N8	125.79(14)	N8-Co2-N9	76.29(13)	N8-Co2-N7	76.56(13)
N5-Co2-O2	103.44(13)	N7-Co2-N9	152.85(12)		
配合物 2					
N3-Cu-O2	141.55(13)	N3-Cu-N2	78.99(16)	N3-Cu-O1	138.91(13)
N2-Cu-N4	157.96(16)	O2-Cu-N2	100.91(15)	O2-Cu-O1	79.52(12)
O2-Cu-N4	95.62(15)	N3-Cu-N4	79.00(16)	N2-Cu-O1	97.72(14)
N4-Cu-O1	99.55(14)				

表 S2 配合物 1 和 2 氢键的键长(Å)和键角(°)^{a)}

	D—H ... A ^a	<i>d</i> (D—H)	<i>d</i> (H ... A)	<i>d</i> (D ... A)	∠(DHA)
配合物 1	O2W—H2B ... O1W	0.8197	1.7879	2.5597	156.29
	O3W—H3C ... O1W	0.8198	2.0650	2.8764	170.30
	O2W—H2C ... O3W	0.8201	2.0506	2.8144	154.82
	O1W—H1E ... O2	0.8200	2.1108	2.6662	124.90
	O3W—H3B ... O5	0.8197	1.8511	2.6504	164.63
	O1—H1D ... O2	0.8503	1.7931	2.6343	169.78
	O1—H1C ... O5	0.8500	1.7657	2.6155	178.58
	N6—H6A ... O3W	0.8600	1.9270	2.7603	162.79
	N1—H1A ... O4	0.8600	1.8852	2.7220	163.92
	C34—H34A ... O3	0.9300	2.3971	3.2946	162.13
	C5—H5B ... O4	0.9300	2.4232	3.3147	160.57
配合物 2	O7—H7 ... O3	0.8200	2.0117	2.8185	167.78
	N1—H1D ... O7	0.8600	1.8792	2.7358	173.72
	N5—H5A ... O3	0.8600	1.8873	2.6969	156.25
	N5—H5A ... O4	0.8600	2.5684	3.1905	130.06
	C8—H8 ... O5	0.9300	2.4170	3.3019	158.94
	O11—H11 ... O5	0.9299	2.4744	3.3013	148.21

a) D: 供体; A: 受体

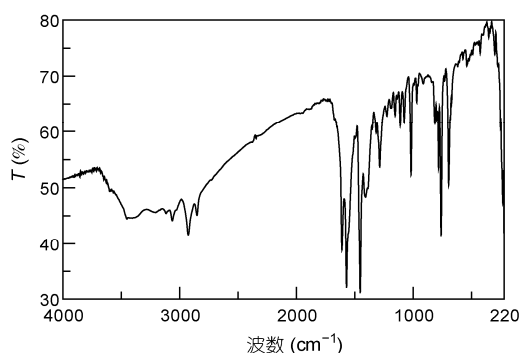


图 S1 配合物 1 的红外光谱

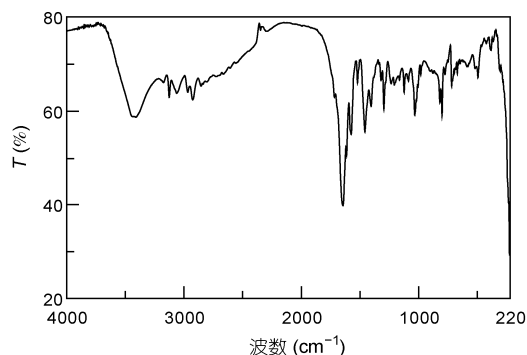


图 S2 配合物 2 的红外光谱

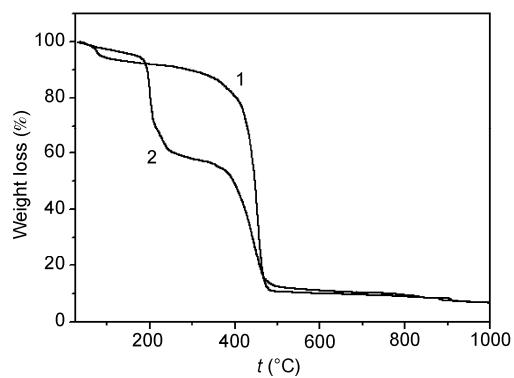


图 S3 配合物 1 和 2 的 TG 曲线

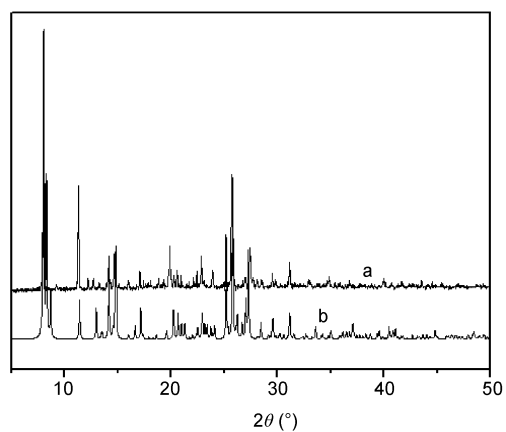


图 S5 配合物 2 实验测得的 X 射线粉末衍射(PXRD)(a)
与模拟 PXRD(b)

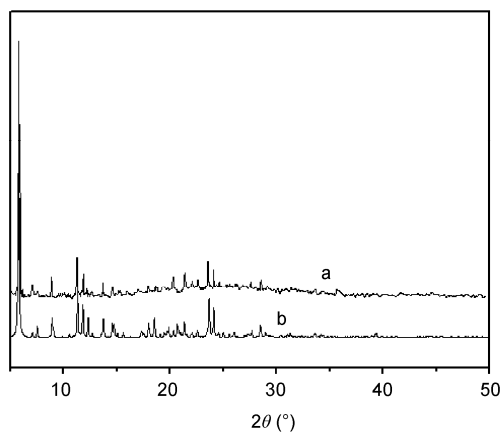


图 S4 配合物 1 实验测得的 X 射线粉末衍射(PXRD)(a)
与模拟 PXRD(b)