

# 多吡啶高氯酸盐的合成与晶体结构

胡学雷,姜治平,于晓琪,舒其霞,张富青\*

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北省新型  
反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘要:**为了讨论2,3,5,6-四(2-吡啶基)吡嗪的五个共轭芳环的共面性,以2-氨基吡啶、高氯酸等为原料,六水合氯化钴为催化剂,通过水热法合成了2,3,5,6-四(2-吡啶基)吡嗪的高氯酸盐,并采用红外光谱、元素分析和X-射线单晶结构分析方法对其进行了表征。晶体结构表明:标题化合物为2:2型电解质,由一个二价的加氢多吡啶阳离子和两个高氯酸根组成,化合物晶体属正交晶系,空间群Pnma(62),晶胞参数 $a = 1.393\ 17(12)\ \text{nm}$ ,  $b = 1.345\ 26(12)\ \text{nm}$ ,  $c = 1.337\ 50(12)\ \text{nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$ , 体积为 $2.506\ 71(40)$ 立方纳米,  $Z = 3$ ,  $R = 0.075\ 2$ ,  $wR2 = 0.176\ 5$ 。2,3,5,6-四(2-吡啶基)吡嗪的外围四个芳环与中心吡嗪环之间存在一定程度的扭曲。

**关键词:**2,3,5,6-四(2-吡啶基)吡嗪;多吡啶高氯酸盐;合成;晶体结构

**中图分类号:**TQ124.2

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2012.08.003

## 0 引言

吡啶盐因其相转移催化剂、聚合引发剂、抗菌剂、酶抑制剂、酰化试剂、燃料、阳离子表面活性剂、沥青乳化剂等有着广阔的应用前景而备受关注<sup>[1]</sup>。多吡啶盐具有分子内共轭大 $\pi$ 键,不仅是优良的生色基团,而且具有良好的分子内电子传递和能量传递性质。它们具有 $\delta$ 给电子能力和 $\pi$ 受电子能力,能与多种金属形成稳定的配合物,这些配合物通常具有光、电、磁等方面优异的特性<sup>[2-4]</sup>。本研究合成了一种新型的多吡啶盐,并通过红外光谱、元素分析和X-射线单晶结构分析方法对其进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

2-氨基吡啶,六水合氯化钴,无水乙醇,三氯甲烷,无水碳酸氢钠,均从国药集团化学试剂有限公司购得,分析纯,使用前未作进一步处理。 $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用氧化铈与高氯酸反应得到,氧化铈从阿拉丁试剂公司购得。元素分析在Perkin-Elmer 240C元素分析仪上测定。红外光谱使用

Perkin-Elmer FT-IR 光度计测定(KBr压片)。

### 1.2 化合物的合成

**1.2.1 2,3,5,6-四(2-吡啶基)吡嗪(tppz)的合成**  
向100 mL的三口烧瓶中加入六水合氯化钴(0.74 g, 3.1 mmol),无水乙醇(50 mL),回流20 min后,缓慢滴加(1 g, 9.2 mmol)2-氨基吡啶,反应后溶液变为蓝色液体,旋蒸得紫黑色固体,加入蒸馏水使固体全部溶解,用饱和碳酸氢钠溶液调pH至11。用三氯甲烷(40 mL)萃取4次,旋蒸得棕绿色固体,用乙醇重结晶,得到黄绿色固体物质0.42 g,即为tppz<sup>[5-6]</sup>,收率为45%。

**1.2.2  $[\text{H}_2(\text{tppz})](\text{ClO}_4)_2$ 的合成** 将70%的高氯酸(0.036 g, 0.25 mmol), tppz(0.077 7 g, 0.2 mmol)和1:1乙醇-水(8 mL)的混合物中加入25 mL内衬聚四氟乙烯的水热反应釜中加热到160  $^\circ\text{C}$ ,并恒温反应5 d,进行程序降温(10  $^\circ\text{C}/\text{h}$ )直到室温,过滤并洗涤得到淡黄色针状晶体0.084 g,产率:71%。IR(KBr  $\text{cm}^{-1}$ ): 625, 745, 1093, 1453, 1648, 3135。元素分析 $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_6\text{Cl}_2$ , 实测值(计算值)/%: C, 49.35(48.91); H, 3.54(3.08); N, 13.78(14.26)

收稿日期:2012-04-20

基金项目:湖北省自然科学基金重点项目(2011CDA048);武汉工程大学大学生校长基金资助项目;武汉工程大学湖北省化学基础课实验教学示范中心大学生研究创新型实验项目;绿色化工过程省部共建教育部重点实验室项目(GCP201107)

作者简介:胡学雷(1967-),男,湖北黄冈人,教授,博士,硕士研究生导师。研究方向:配位化学。

通信联系人:张富青,女,湖北襄阳人,讲师,硕士。研究方向:配位化学及功能材料。

### 1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.10 mm × 0.10 mm × 0.08 mm 的单晶样品,在 Bruker APEX 面探测器衍射仪上,在 298(2) K 下以石墨单色化得 MoK $\alpha$  射线( $\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$ )为衍射源,在  $2.1^\circ \leq \theta \leq 29.75^\circ$  范围内共收集了 3 520 个衍射数据.对数据进行吸收校正后,以可观测的独立衍射点进行结构计算.采用 SMART 和 SAINT<sup>[7]</sup> 程序进行数据的还原和晶胞参数修正,用经验法进行吸收校正,结构用直接法求解,所有氢原子通过差值傅立叶图上找出,对所有非氢原子采用全矩阵最小二乘法对  $F^2$  进行各向异性处理.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $[\text{H}_2(\text{tppz})](\text{ClO}_4)_2$ 的红外光谱分析

化合物的红外光谱图中,625  $\text{cm}^{-1}$  和 1 093  $\text{cm}^{-1}$  归属于  $\text{ClO}_4^-$  的振动吸收峰<sup>[8]</sup>,745  $\text{cm}^{-1}$  归属于不饱和碳氢的变形振动,1 453  $\text{cm}^{-1}$  归属于碳碳双键振动,1 648  $\text{cm}^{-1}$  归属于吡啶骨架振动,3 135  $\text{cm}^{-1}$  归属于芳香族碳氢伸缩振动.

### 2.2 晶体结构

化合物的结构属正交晶系,空间群  $\text{Pnma}$  (62),晶胞参数  $a = 1.393\ 17(12)\ \text{nm}$ ,  $b = 1.345\ 26(12)\ \text{nm}$ ,  $c = 1.337\ 50(12)\ \text{nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$ ,  $V = 2.506\ 71(40)\ \text{nm}^3$ ,  $Z = 3$ ,  $R = 0.075\ 2$ ,  $wR2 = 0.176\ 5$ .晶体结构如图 1 所示,主要键长及键角数据列于表 1.

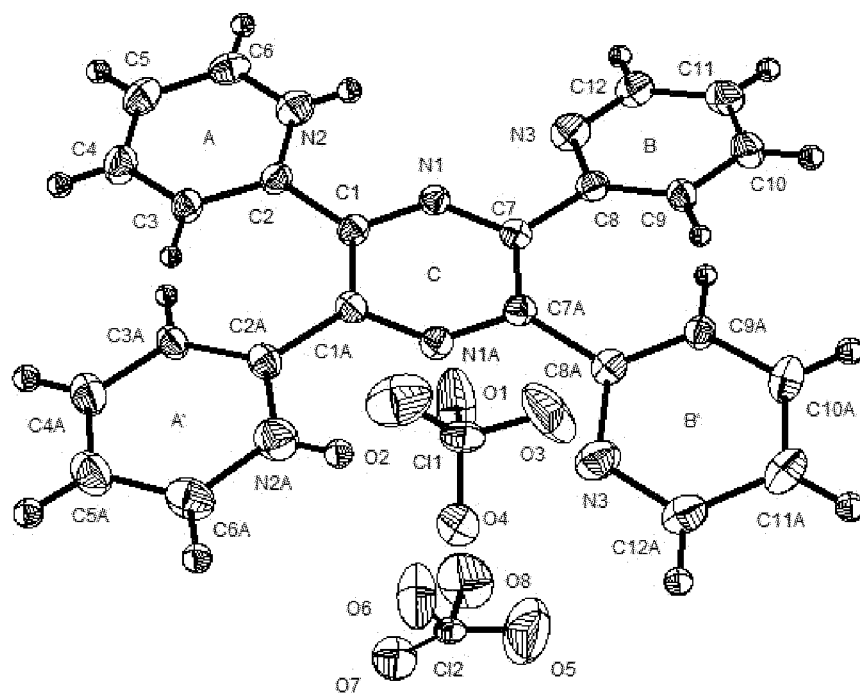


图 1  $[\text{H}_2(\text{tppz})](\text{ClO}_4)_2$  的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of  $[\text{H}_2(\text{tppz})](\text{ClO}_4)_2$

表 1  $[\text{H}_2(\text{tppz})](\text{ClO}_4)_2$  的主要键长与键角

Table 1 Main bond lengths (nm) and angles ( $^\circ$ ) for  $[\text{H}_2(\text{tppz})](\text{ClO}_4)_2$

化学键	键长/nm(键角/ $^\circ$ )	化学键	键长/nm(键角/ $^\circ$ )
C1—C2	1.501 1(57)	C7—C8	1.515 5(57)
C1A—C2A	1.501 1(57)	C7A—C8A	1.515 5(57)
C1A—C1—C2	130.995(362)	C7A—C7—C8	130.259(361)
C1—C1A—C2A	130.995(362)	C7—C7A—C8A	130.259(361)
C2—C1—N1	111.085(328)	N1—C7—C8	111.593(331)
C2A—C1A—N1A	111.085(328)	N1A—C7A—C8A	111.593(331)

目标化合物由质子化的 tppz 及两个游离的高氯酸根构成, tppz 的四个吡啶环 (A, A', B, B') 分别连在吡嗪环 (C) 的两侧, A、A' 平面与 C 平面的夹角均为  $13.51^\circ$ , B、B' 平面与 C 平面的夹角均为  $7.42^\circ$ , A 与 A' 平面的夹角为  $7.31^\circ$ , B 与 B' 平面的

夹角为  $15.33^\circ$ , 说明四个吡啶环与吡嗪环基本在同一平面上. 平面 A、A'、B、B' 相对平面 C 发生一定程度的旋转是因为 C3 和 C3A (及 C9 和 C9A) 上氢原子的距离太近引起的空间张力造成的.

#### 参考文献:

- [1] 李银涛, 蒋晓慧, 陈志, 等. 单吡啶季铵盐表面活性剂的合成及杀菌性能[J]. 化学研究与应用, 2005, 17 (3): 411-413
- [2] 敬炳文, 吴韬, 张曼华, 等. 功能性多吡啶配体的合成[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21 (3): 395-400.
- [3] 荀雷. 吡啶取代三联吡啶配合物的合成、结构及性质研究[D]. 西安: 西北大学化学与材料科学学院, 2008.
- [4] 吴华东, 明娟, 张海燕, 等. 一个新的三环铜配合物的晶体结构研究[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31 (5): 11-13.
- [5] Kuniyoshi O, Yoshihisa K, Yoshimi Y, et al. The Aerial Oxidation of a Cobalt (II)-2-Aminomethylpyridine Complex: an Improved Method for Synthesis of 2,3,5,6-(Tetrapyridin-2-yl)pyrazine [J]. Heterocycles, 2003, 59 (1): 283-291.
- [6] Khakhalin M S, Puzyk M V, Balashev K P. Synthesis and Spectral-Lumin- escent Properties of Pt(II) and Pd (II) Complexes with 2,3,5,6-Tetrakis (2-Pyridyl)-Pyrazine [J]. Optics and Spectroscopy, 2008, 105 (3): 352-355.
- [7] Bruker . SMART, SAINT, SADABS and SHELXTL (version 6.10). Madison: Bruker AXS Inc: 2000.
- [8] 轩小朋, 谢友海, 赵扬. 高氯酸根及其离子对光谱指认的量子化学研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30 (9): 2537-2540.

## Synthesis and crystal structure of multipyridylperchlorate

HU Xue-lei, JIANG Zhi-ping, YU Xiao-qi, SHU Qi-xia, ZHANG Fu-qing

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology,

Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** To investigate the coplanarity of the five conjugated aromatic rings of 2,3,5,6-tetra (2-pyridyl) prazine, its perchlorate salt was synthesized by condensation reaction of 2-(aminomethyl) pyridine in the presence of cobalt chloride hexahydrate, and characterized by elemental analysis, infrared spectra and X-ray diffraction methods. The results indicate that title compound is a 2:2 type electrolyte, and is composed of one divalent protonated polypyridyl cation and two perchlorates; the crystal crystallizes in the Orthorhombic system, space group Pnma(62) with  $a = 1.393\ 17(12)\ \text{nm}$ ,  $b = 1.345\ 26(12)\ \text{nm}$ ,  $c = 1.337\ 50(12)\ \text{nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$ ,  $V = 2.506\ 71(40)\ \text{nm}^3$ ,  $Z = 3$ ,  $R = 0.0752$ ,  $wR2 = 0.1765$ ; there is some distortion between the central pyrazine ring and the four peripheral rings of the 2,3,5,6-tetra (2-pyridyl) prazine.

**Key words:** 2,3,5,6-tetra (2-pyridyl) prazine; multipyridylperchlorate; synthesis; crystal structure

本文编辑: 张 瑞