

吡唑衍生物的铜和银配合物的合成、结构及光谱研究

王欣羽¹ 李 桢² 孙 巧³ 白凤英⁴ 邢永恒^{*,1}

(¹ 辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029)

(² 昆士兰大学生物工程及纳米科技学院功能纳米材料研究中心, 布里斯班 4072, 澳大利亚)

(³ 昆士兰大学生物工程及纳米科技学院计算分子科学研究中心, 布里斯班 4072, 澳大利亚)

(⁴ 辽宁师范大学生命科学学院, 大连 116029)

摘要: 在有机溶剂中, 我们设计合成了 4 种配合物: $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4\text{pz}^*_2]$ (**1**), $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{L}_2)_2]$ (**2**), $[\text{CuCl}(\text{L}_2)_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Ag}(\text{L}_3)_2]\text{NO}_3$ (**4**) ($\text{pz}^*=3,5$ -二甲基吡唑; L_2 =二吡唑甲烷; L_3 =4-碘-3,5-二甲基吡唑)。通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、X-ray 粉末和 X-ray 单晶衍射方法对其结构进行了表征, 分析了其光谱及结构特征。结构分析表明, 吡唑烷均采取二齿配位模式, 配合物 **1**、**3** 和 **4** 中金属的配位数分别为五、六和二; 配合物 **2** 中则存在 2 种不同配位模式的中心铜离子。并用 Gaussian03 量子化学程序包, 采用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法, 研究了 3 个铜配合物的稳定性和电荷分布。

关键词: 铜配合物; 银配合物; 吡唑衍生物; 合成; 结构; 光谱

中图分类号: O614.121; O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)03-0483-08

Synthesis, Structure and Spectrum Study of Copper and Silver Complexes of Pyrazole Derivative

WANG Xin-Yu¹ LI Zhen² SUN Qiao³ BAI Feng-Ying⁴ XING Yong-Heng^{*,1}

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

(²ARC Centre of Excellence for Functional Nanomaterials, Australian Institute for Bioengineering and Nanotechnology, The University of Queensland, Brisbane 4072, Australia)

(³Centre for Computational Molecular Science, Australian Institute for Bioengineering and Nanotechnology, The University of Queensland, Brisbane 4072, Australia)

(⁴College of Life science, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029, China)

Abstract: Four complexes $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4\text{pz}^*_2]$ (**1**), $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{L}_2)_2]$ (**2**), $[\text{CuCl}(\text{L}_2)_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**3**) and $[\text{Ag}(\text{L}_3)_2]\text{NO}_3$ (**4**) ($\text{pz}^*=3,5$ -dimethyl-1H-pyrazole, L_2 =di(1H-pyrazol-1-yl)methane, L_3 =4-iodo-3,5-dimethyl-1H-pyrazole) were designed and synthesized in the organic solvent system. The spectrum and structural characters of the four complexes were analyzed by elemental analysis, IR spectrum, UV spectrum, X-ray powder and X-ray monocrystal diffraction technology. The structural analysis shows that all pyrazolidines are in bidentate coordination mode and the coordination numbers of metal in complexes **1**, **3** and **4** are five, six and two, respectively. However, there are two coordination modes for copper in complex **2**. Furthermore, The stabilities and charge distribution of the three copper complexes were calculated by quantum chemistry. CCDC: 833603, **2**; 833604, **4**.

Key words: copper complex; silver complex; pyrazole derivative; synthesis; structure; spectrum

收稿日期: 2011-07-27。收修改稿日期: 2011-10-25。

国家自然科学基金(No.21071071)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xingyongheng2000@163.com, Tel: +86411-82156987

近年来,以吡唑为主体的配位化学引起了人们的广泛关注。吡唑及其衍生物作为一种重要的杂环化合物,具有很高的生物活性,被广泛应用于医药、农药、染料以及显影剂等领域^[1]。此外,吡唑类化合物属于有机含氮配体,因此具有良好的配位能力,与金属配位后可形成具有较高催化和生物活性的同核双金属配合物、异核双金属配合物或配位聚合物^[2-5]。这些配合物的分子结构可以通过连接不同间隔基团得以修饰,从而获得更多更丰富的超分子结构,以用于新材料、离子交换剂、分子筛和传感器等的制备和研究^[6-7]。因此,吡唑衍生物的合成和应用近年来得到了迅速发展。目前文献中已报道的关于铜和银的吡唑衍生物类配合物大致可分为四类:(1)单一吡唑金属配合物^[8-9];(2)聚吡唑硼酸盐金属配合物^[10-11];(3)吡唑烷类金属配合物^[12-13];(4)混合类吡唑金属配合物^[14],但有关碘代吡唑配合物的报道却很少。因而,本文设计合成了4个吡唑类配合物:[Cu₂Cl₄pz*₂] (1)、[Cu₃Cl₆(L₂)₂] (2)、[CuCl(L₂)₂·H₂O]Cl·H₂O (3)和[Ag(L₃)₂]NO₃ (4)(pz*=3,5-二甲基吡唑;L₂=二吡唑甲烷;L₃=4-碘-3,5-二甲基吡唑),以进一步系统的研究吡唑类配合物在合成、性质及结构上的差异。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

X-5 显微熔点测定仪,(北京泰克仪器有限公司,温度范围 0~320 °C);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);V-570 型紫外光谱仪(日本 JASCO,波长范围 200~2 500 nm);Bruker 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;PE 2400 型 CHN 型元素分析仪(美国 PE 公司);AV-500 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司,CDCl₃ 或 DMSO-d₆ 为溶剂,TMS 为内标)、间苯二甲酸、二氯亚砷、吡啶、三乙胺、3,5-二甲基吡唑、甲苯、二溴甲烷、三氯甲烷、无水氯化钙、DMSO、甲醇、乙醇、乙腈、双氧水、碘、氢氧化钾、Cu₂Cl₂·2H₂O 和 AgNO₃ 均为分析纯试剂。

1.2 配体及其配合物的合成

1.2.1 1,3-二(3,5-二甲基吡唑甲酰基)苯(L₁)

改进文献^[15]方法合成配体 L₁。将间苯二甲酸(7.47 g,0.045 mol)、二氯亚砷(16.76 g,0.14 mol)和吡啶(3 滴)置于 100 mL 的三口烧瓶中,回流搅拌 8 h。停止反应后减压蒸馏除二氯亚砷,冷却后析出浅绿

色晶体间苯甲酰氯 8.0 g,产率 88%。再将间苯甲酰氯(2.03 g,0.01 mol)、3,5-二甲基吡唑(1.92 g,0.02 mol)和 50 mL 甲苯置于 100 mL 烧瓶中,室温搅拌。同时下加入 8.5 mL 三乙胺,回流搅拌 10 h,冷却过滤。滤出液浓缩后为浅黄色固体,热水洗涤干燥后得到 2.65 g,产率 82%。本实验的后处理方法与文献相比不仅简单,而且提高了产率。m.p. 109.9~110.8 °C;¹H NMR(500 MHz,DMSO-d₆ ppm),δ:8.31(s,1H,2-H 苯环),8.09(s,2H,4-H,6-H 苯环),7.66(s,1H,5-H 苯环),6.31(s,2H,4-H 吡唑环),2.51(s,6H,5-CH₃ 吡唑环),2.17(s,6H,3-CH₃ 吡唑环);¹³C NMR(126 MHz,DMSO-d₆ ppm),167.10、152.06、144.62、134.22、133.06、132.47、127.42、111.56、13.91、13.49;元素分析(C₁₈H₁₈N₄O₂)测定值(%):C,66.87;H,5.58;N,17.42;理论值(%):C,67.07;H,5.63;N,17.38。

1.2.2 二吡唑甲烷(L₂)

改进文献^[16]方法合成配体 L₂。将吡唑(2.04 g,0.03 mol)、82%氢氧化钾(2.05 g,0.03 mol)和 12 mL 的 DMSO 置于 100 mL 烧瓶中,80 °C 回流搅拌 1 h 后,将溶于 10 mL DMSO 的二溴甲烷(2.60 g,0.015 mol)逐滴加入反应体系继续反应 10 h,冷却至室温后加水稀释,用三氯甲烷(3×15 mL)萃取,水(2×15 mL)洗涤萃取液,无水氯化钙干燥,减压浓缩得白色絮状晶体 1.72 g。产率为 77%。m.p. 115.5~115.9 °C;核磁数据。¹H NMR(500MHz,DMSO-d₆ ppm),δ:7.65(s,2H,3-H 吡唑环),7.54(s,2H,5-H 吡唑环),6.28(s,2H,4-H 吡唑环),4.73(s,2H,-CH₂-)¹³C NMR(126 MHz,DMSO-d₆ ppm),140.77、129.64、107.13、65.17 与文献相符^[17]。元素分析(C₇H₈N₄)测定值(%):C,56.68;H,5.36;N,37.89;理论值(%):C,56.75;H,5.45;N,37.81。

1.2.3 4-碘-3,5-二甲基吡唑(L₃)

改进文献^[18]方法合成配体 L₃。将碘(25.4 g,0.10 mol)、3,5-二甲基吡唑(19.59 g,0.20 mol)和 140 mL 水置于 250 mL 三口瓶中混合搅拌,室温下逐滴加入 30%的 H₂O₂(13.6 mL,0.12 mol),反应 10 h 后,加入 25 mL 5%的 NaHSO₃ 水溶液,并回流加热 2 h,冷却到室温后析出白色固体,过滤得白色固体 30.2 g,产率为 68%。m.p. 139~140 °C;元素分析(C₅H₇N₂I)测定值(%):C,26.96;H,3.19;N,12.71;理论值(%):C,27.05;H,3.18;N,12.62。

1.2.4 [Cu₂Cl₄(pz*)₄] (1)

将 L₁(0.050 g,0.16 mmol)和 CuCl₂·2H₂O(0.059

g, 0.35 mmol) 溶于 15 mL 无水乙醇中, 室温搅拌 3 h, 过滤得绿色溶液, 室温条件下放置 1 周后有绿色的晶体和棕色絮状物析出。绿色晶体为 0.05 g, 产率: 44% (以铜为基准计算)。元素分析($C_{20}H_{32}Cl_4Cu_2N_8$)测定值(%): C, 36.89; H, 4.86; N, 17.08; 理论值(%): C, 36.76; H, 4.93; N, 17.15。

1.2.5 $[Cu_2Cl_4(L_2)_2]$ (2)

将 L_2 (0.030 g, 0.2 mmol) 和 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.034 g, 0.2 mmol) 溶于 15 mL 的乙腈中, 70 °C 回流搅拌 3 h, 冷却过滤得绿色溶液, 室温静止数天后得到绿色晶体。称重 0.038 g, 产率: 67% (以铜为基准计算)。元素分析($C_{14}H_{16}N_8Cl_4Cu_2$)测定值(%): C, 29.68; H, 2.81; N, 19.92; 理论值(%): C, 29.75; H, 2.85; N, 19.82。

1.2.6 $[CuCl(L_2)_2H_2O]Cl \cdot H_2O$ (3)

将 L_2 (0.029 6 g, 0.2 mmol) 和 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.017 0 g, 0.1 mmol) 溶于 10 mL 无水甲醇中, 室温搅 3 h, 得到蓝色透明溶液, 室温静止一周后析出浅蓝色晶体。称重 0.034 g, 产率 73% (以铜为基准计算)。元素分析($C_{14}H_{20}N_8O_2Cl_2Cu$)测定值(%): C, 35.98; H, 4.30; N, 24.08; 理论值(%): C, 36.02; H, 4.32; N, 24.00。

1.2.7 $[Ag(L_3)_2]NO_3$ (4)

将 3,5-二甲基 4-碘吡唑 L_3 (0.044 4 g, 0.2 mmol) 和 $AgNO_3$ (0.017 0 g, 0.1 mmol) 溶于 10 mL 无水甲醇中, 避光室温搅拌 3 h, 过滤得无色透明溶液, 室温

静止一周后析出无色晶体。称重 0.047 g, 产率 77% (以银为基准计算)。元素分析($C_{10}H_{14}N_5O_3Ag$)测定值(%): C, 19.51; H, 2.26; N, 11.46; 理论值(%): C, 19.56; H, 2.30; N, 11.41。

1.3 X-射线单晶结构测定

选择大小为 0.30 mm×0.22 mm×0.17 mm 配合物 **2** 和 0.15 mm×0.06 mm×0.05 mm 配合物 **4** 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 Mo $K\alpha$ 光源 ($\lambda=0.071\ 073\ nm$, 以 $\varphi-\omega$ 扫描方式收集衍射数据。配合物 **2**, 共收集到 12 617 个衍射点, 其中独立衍射点 4 994 个, 强点 3 231 个 ($I>2\sigma(I)$) 用于结构解析。配合物 **4**, 共收集到 4 623 个衍射点, 其中独立衍射点 3 277 个, 强点 2 403 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, 氢原子坐标由理论加氢程序确定。所有计算均用 SHELX-97 程序在 Pentium(III)PC 计算机上进行。配合物 **2** 和 **4** 的晶体学参数列于表 1, 配合物 **2** 和 **4** 的分子结构及分子间弱的相互作用在 SHELX-97 程序、Diamond 3.2 程序和 ORTER-3 程序中画出。另外, 配合物 **1** 和 **3** 的结构已经被报道^[19-20]。

CCDC: 833603, **2**; 833604; **4**。

表 1 配合物 **2** 和 **4** 的晶体学数据
Table 1 Crystal data of complexes **2** and **4**

Complexes	2	4
Formula	$C_{14}H_{16}N_8Cl_4Cu_2$	$C_{10}H_{14}N_5O_3I_2Ag$
Formula weight	565.25	613.93
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a / nm	0.867 50(15)	0.715 82(19)
b / nm	1.516 7(3)	0.946 8(2)
c / nm	1.573 5(3)	1.292 5(3)
$\alpha / (^\circ)$		93.689(3)
$\beta / (^\circ)$	92.768(2)	93.331(3)
$\gamma / (^\circ)$		99.024(3)
V / nm^3	2.067 9(7)	0.861 3(4)
Z	4	2
D_c	1.816	2.367
Crystal size / mm	0.30×0.22×0.17	0.15×0.06×0.05
$F(000)$	1 128	572
$\mu(Mo\ K\alpha) / mm^{-1}$	2.592	4.77
$\theta / (^\circ)$	1.87 to 28.26	2.18 to 26.00

续表 1

Reflections collected	12 617	4 623
Independent reflections ($I > 2\sigma(I)$)	4 994 (3 231)	3 277 (2 403)
Parameters	272	193
$\Delta\rho / (\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	715 and -531	1 025 and -808
Goodness of fit	1.02	1.021
R_1 (R_1 all data)	0.037 2 (0.067 5)	0.039 2 (0.059 1)
wR_2 (wR_2 all data)	0.083 9 (0.097 2)	0.093 7 (0.105 8)

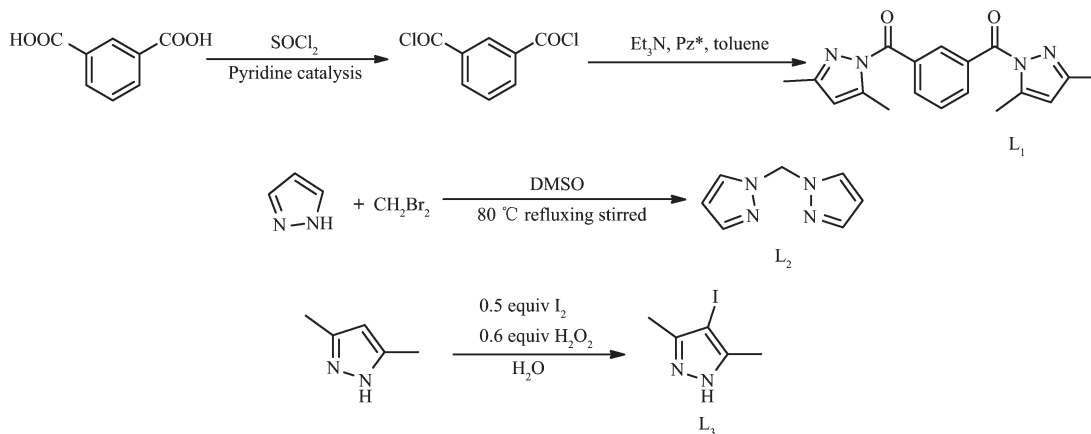
2 结果与讨论

2.1 合成方法分析

如 Scheme 1 所示,我们以间苯二甲酸、二氯亚砷和 3,5-二甲基吡唑为原料合成 L_1 。再用 L_1 和氯化铜自组装合成了配合物 **1**。通过大量的合成实验研究以及红外、核磁共振数据分析,却意外的发现配合物 **1** 中不存在 L_1 ,我们认为产生这种现象的原因可能是在配合物 **1** 形成的过程中,金属铜的催化作用使得配体 L_1 的 C-N 键断裂。最终,我们通过单

晶衍射明确了其结构。通过反复的实验研究,我们认为配合物 **1** 产率较低的原因可能与反应时生成一种棕色絮状的副产物有关。

我们以吡唑和二溴甲烷为原料合成 L_2 ,继而以同种起始原料在不同的溶剂中得到了 2 个具有不同晶系和空间群的晶体配合物 **2** 和 **3**; 配合物 **2** 是在 70 °C 回流条件下乙腈体系中自组装合成的;而配合物 **3** 是在室温甲醇体系中自组装合成的(参考文献是在水溶液中合成的),两种化合物的晶体均是在室温下缓慢挥发得到。



Scheme 1 Synthetic routes of the ligands

2.2 光谱分析

2.2.1 红外分析

配合物 **1** 的红外光谱: 峰位在 3 266 cm^{-1} 的吸收峰归属为吡唑环上的 N-H 伸缩振动峰; 2 922 cm^{-1} 吸收峰归属为烷基上 C-H 伸缩振动峰; 3 148 和 3 037 cm^{-1} 吸收峰归属为吡唑环上 =C-H 伸缩振动峰; 1 570、1 412、1 275 和 1 043 cm^{-1} 吸收峰归属为吡唑环的特征伸缩振动峰。与 3,5-二甲基吡唑中吡唑环上 C=C, C=N 伸缩振动峰 1 592 和 1 485 cm^{-1} 相比,配合物 **1** 的红外谱图中的对应谱带发生红移。

对配合物 **2** 和 **3** 而言, =C-H 的伸缩振动峰分别位于 3 145/3 117/3 100 cm^{-1} 和 3 151/3 132/3 112 cm^{-1} ; 亚甲基的 C-H 伸缩振动峰位分别在 3 013 和

3 005 cm^{-1} ; 吡唑烷骨架的特征吸收峰分别为 1 639/1 520/1 462/1 064 cm^{-1} 和 1 617/1 510/1 466/1 061 cm^{-1} 。而峰位在 3 424、1 553、1 509 cm^{-1} 的吸收峰可归属为配合物 **3** 游离水的特征峰。

配合物 **4** 的红外光谱: 峰位在 3 449 cm^{-1} 的吸收峰归属为吡唑环上的 N-H 伸缩振动峰; 3 165~3 029 cm^{-1} 吸收峰归属为吡唑环上 =C-H 伸缩振动峰; 2 960~2 835 cm^{-1} 吸收峰归属为甲基伸缩振动峰, 1 561 和 1 384 cm^{-1} 吸收峰分别归属为硝基反对称和对称伸缩振动峰。1 576、1 336 和 1 034 cm^{-1} 吸收峰归属为吡唑环的特征伸缩振动峰。

2.2.2 紫外分析

在配合物 **1** 的 UV-Vis 吸收光谱中, 200~750

nm 间出现 4 个主要的吸收峰, 分别在 $\lambda_{\max}=216$ 、256、372 和 706 nm。其中, $\lambda_{\max}=216$ 和 256 nm 处的吸收峰是配体自身的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁; $\lambda_{\max}=372$ nm 的吸收峰归属为配体和中心金属离子间的荷迁移跃迁带 (LMCT); $\lambda_{\max}=706$ nm 的吸收峰归属为 Cu(II) 的 $d \rightarrow d^*$ 跃迁^[21]。

配合物 **2** 和 **3** 是由相同金属和配体组成的配合物, 所以两者的 UV-Vis 吸收光谱类似; $\lambda_{\max}=260$ 和 212 nm 的吸收峰是配体自身的电荷迁移跃迁, $\lambda_{\max}=424$ nm 处的吸收峰是配体和中心金属离子间的荷迁移跃迁带 (LMCT), 而 $\lambda_{\max}=620$ nm 的吸收峰则是由金属离子的 $d \rightarrow d^*$ 跃迁引起的 (${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$)^[22]。不同的是, 在 620 nm 附近, 配合物 **2** 出现多重峰, 而配合物 **3** 仅为单峰。这可能是由于其存在两种或一种配位模式所致。

与配合物 **2** 和 **3** 相比, 配合物 **1** 的荷迁移 ($\lambda_{\max}=372$ nm) 跃迁发生了蓝移 ($\lambda=52$ nm), 而金属离子的 $d \rightarrow d^*$ 跃迁 ($\lambda_{\max}=706$ nm) 发生了红移 ($\lambda=86$ nm)。

配合物 **4** 的 UV-Vis 吸收光谱中, 在 $\lambda_{\max}=210$ 和 252 nm 处只存在配体自身的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收峰。

2.2.3 XRD 分析

图 1 为配合物 **1** 的实验和模拟的粉末 XRD 谱图(配合物 **2**、**3** 和 **4** 的粉末 XRD 谱图略)。由图可知, 配合物 **1~4** 的粉末 XRD 的实验数据和模拟数据均能很好的吻合在一起, 表明配合物 **1~4** 均为纯相, 不含杂质。

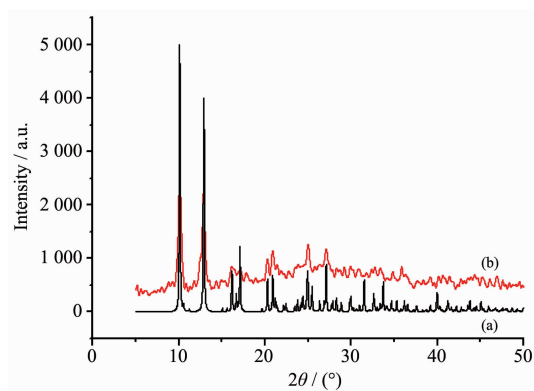
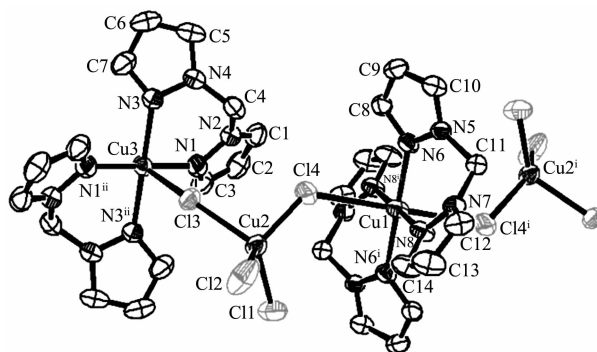


图 1 配合物 **1** 的模拟(a)和实验(b)粉末 XRD 谱图
Fig.1 Simulation (a) and experimental (b) XRD spectrum of complex **1**

2.3 配合物的晶体结构分析

配合物 **1** 和 **3** 的单元结构已有报道, 本文主要介绍配合物 **2** 和 **4** 的晶体结构。配合物 **2** 和 **4** 的主

要键长、键角数据列于表 2, 配合物 **2** 结构基元见图 2, 其不对称单元中包括一个晶体学独立的 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{L}_2)_2]$ 分子, 中心金属铜在分子结构中存在 2 种配位模式, 分别为 Cu1 与 2 个配体上的 4 个氮原子(N6、N6ⁱ、N8、N8ⁱ)和 2 个氯原子(Cl4、Cl4ⁱ)形成 CuN_4Cl_2 的扭曲八面体构型; Cu2 与 4 个氯原子(Cl1、Cl2、Cl3、Cl4)形成 CuCl_4 四面体构型; Cu3 与 Cu1 的配位模式相同。由于 Cu1 和 Cu3 处在特殊的位置上, 即 Cu1 在坐标原点上, Cu3 在 *b* 轴的二分之一处, 所以 Cu1 和 Cu3 的占有率均为 0.5。配合物 **2** 中的 Cu-Cl 键长有 2 种, 分别为 Cu1-Cl4 0.291 6 nm, Cu2-Cl4 0.224 2 nm。分子内 2 个吡唑环之间的二面角为 64.8(1)°, 有机结构单元通过无机结构单元相连形成一维的无限链状结构。配合物 **2** 晶体结构中不存在分子氢键, 这可能是由于配合物在晶体形成过程中受到外部热量的影响破坏了分子氢键的形成。



Hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry code: ⁱ -*x*, -*y*, -*z*; ⁱⁱ -*x*, -*y*+1, -*z*

图 2 配合物 **2** 的结构基元

Fig.2 Structural motif of complex **2** with ellipsoids shown at the 50% probability level

配合物 **4** 的结构基元和氢键堆积结构分别见图 3 和 4。从图 3 可以看出, 配合物 **4** 的结构基元由 2 个 NO_3^- 阴离子和 2 个 $[\text{Ag}(\text{L}_3)_2]^+$ 配位阳离子构成, 其中 2 个配位阳离子结构是一样的, 对应的键长键角也基本一致。下面以其中的 1 个配位阳离子(Ag1)为例来描述它们的结构: Ag1 与 L_3 的 N 原子(N2, N2ⁱⁱ)配位, 形成 N-Ag-N 直线构型。属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群; Ag-N 键长分别为 0.212 7(5)和 0.211 9(5) nm, N-O 键长的范围是 0.122 1(7)~0.123 4(7) nm, N-N 键长的范围分别为 0.134 8(7)和 0.135 7(7) nm。另外, 配合物 **4** 分子堆积结构中还存在 N-H $\cdots$ O 和 C-H $\cdots$ O 两种类型氢键, 并沿着 *b* 方向, 通过这两种分子间氢键 $\text{N3}^{\text{vi}}-\text{H3A}^{\text{vi}}\cdots\text{O1}$ (0.291 58 nm, 141.50°,

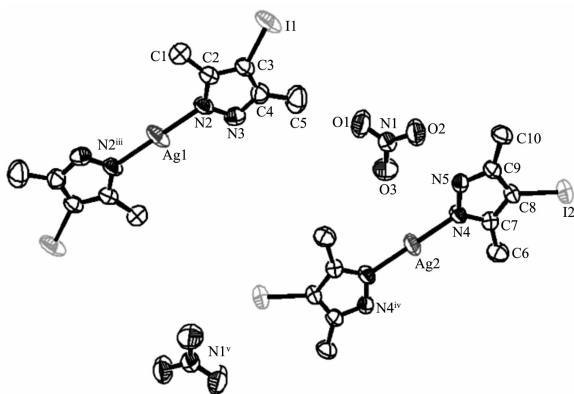
表 2 配合物 2 和 4 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) of complex 2 and 4

Complex 2					
Cu1-N6	0.198 9(2)	Cu1-N6 ⁱ	0.198 9(2)	Cu1-N8 ⁱ	0.199 1(2)
Cu1-N8	0.199 1(2)	Cu1-Cl4 ⁱ	0.291 58(9)	Cu1-Cl4	0.291 58(9)
Cu2-Cl2	0.222 87(10)	Cu2-Cl1	0.222 89(10)	Cu2-Cl4	0.224 22(9)
Cu2-Cl3	0.229 42(9)	Cu3-N3 ⁱⁱ	0.200 2(3)	Cu3-N3	0.200 2(3)
Cu3-N1	0.200 5(3)	Cu3-N1 ⁱⁱ	0.200 5(3)	Cu3-Cl3	0.290 68(8)
Cu3-Cl3 ⁱⁱ	0.290 69(8)				
Complex 4					
Ag1-N2	0.212 7(5)	Ag1-N2 ⁱⁱⁱ	0.212 7(5)	Ag2-N4 ^{iv}	0.211 9(5)
Ag2-N4	0.211 9(5)	N(1)-O(2)	0.122 1(7)	N1-O1	0.123 2(7)
N1-O3	0.123 4(7)	N2-N3	0.134 8(7)	C3-I1	0.206 4(6)
N2-Ag1-N2 ⁱⁱⁱ	180.0	N4 ^{iv} -Ag2-N4	180.0	N3-N2-Ag1	122.9(4)
N5-N4-Ag2	122.5(4)				

Symmetry codes: 2: ⁱ $-x, -y, -z$; ⁱⁱ $-x, -y+1, -z$; 4: ⁱⁱⁱ $-x-1, -y, -z+1$; ^{iv} $-x+1, -y+1, -z$.

^{vi} $1-x, 1-y, 1-z$; N3^{vi}-H3A^{vi}...O2(0.303 54 nm, 160.72°, ^{vi} $1+x, y, z$)和 C1^{vi}-H1A^{vi}...O1(0.334 89 nm, 161.12°, ^{vi} $1-x, -y, 1-z$)形成一维链状结构,从而进一步增强了这个分子的稳定性。详细的氢键键长、键角列于表 3。

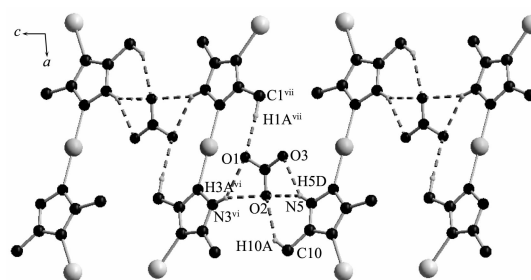


Hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry code: ⁱⁱⁱ $-x-1, -y, -z+1$; ^{iv} $-x+1, -y+1, -z$; ^v $-x+3, -y+1, -z+1$

图 3 配合物 4 的结构基元

Fig.3 Structural motif of complex 4

图 4 配合物 4 的氢键图



Symmetry code: ^{vi} $1+x, y, z$; ^{vii} $-x, -y, 1-z$

图 4 配合物 4 的氢键图

Fig.4 Hydrogen bonds of complex 4

2.4 量化计算

运用 Gaussian03 量子化学程序包^[23],采用密度

表 3 配合物 4 的氢键

Table 3 Hydrogen bonds of complex 4

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠DHA / (°)
N3 ^{vi} -H3A ^{vi} ...O1	0.086 00	0.219 32	0.291 58	141.50
N3 ^{vi} -H3A ^{vi} ...O2	0.086 00	0.221 03	0.303 54	160.72
N5-H5D...O2	0.086 00	0.219 36	0.299 76	155.53
N5-H5D...O3	0.086 00	0.218 12	0.293 35	145.96
C1 ^{vii} -H1A ^{vii} ...O1	0.096 00	0.242 61	0.334 89	161.12
C10-H10A...O2	0.096 00	0.255 62	0.340 09	146.88

Symmetry code: ^{vi} 1+x, y, z; ^{vii} -x, -y, 1-z.

泛函理论(DFT)^[24]中的 B3LYP 方法^[25],对实验得到的配合物 1、2 和 3 的分子结构参数进行了自然键轨道理论计算。其中 C、H、N 和 Cl 原子采用 6-31G(D) 基组,铜原子选用赝势基组 LANL2DZ^[26]。计算中使用的分子构型参数均取自晶体结构实验数据(没有考虑甲醇和乙腈溶剂分子)。配合物 1、2 和 3 的 HOMO 和 LUMO 轨道能量及其邻近轨道的能量列于表 4, 前沿轨道示意图见图 5~7。

表 4 配合物 1、2 和 3 的分子总能量和前沿轨道能量

Table 4 Energy of selected frontier orbitals and HOMO-LUMO gaps for complex 1, 2 and 3

	(a.u.)		
	1	2	3
LUMO+2	0.000 28	-0.019 21	0.017 73
LUMO+1	-0.000 54	-0.022 06	0.008 92
HOMO	-0.208 60	-0.217 85	-0.105 16
LUMO	-0.176 71	-0.142 17	0.004 21
HOMO-1	-0.238 88	-0.225 68	-0.130 97
HOMO-2	-0.239 92	-0.230 44	-0.148 13
$\Delta E_{\text{L-H}}$	0.031 89	0.075 68	0.109 37

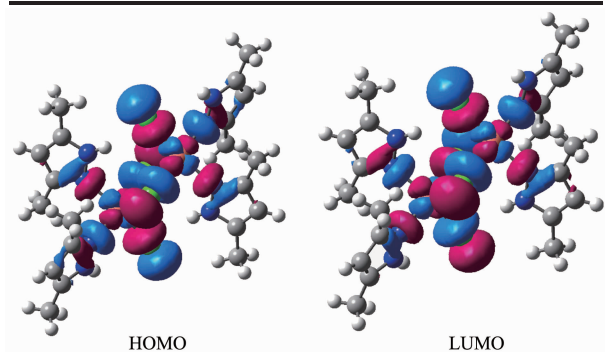


图 5 配合物 1 的前沿轨道图

Fig.5 HOMO and LUMO of complex 1

2.4.1 稳定性分析

根据分子轨道理论,前线轨道和邻近分子轨道对于配合物的稳定性起着重要作用。占据与非占据

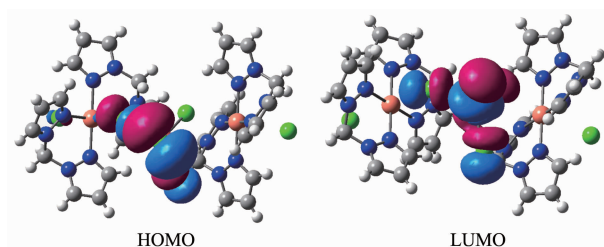


图 6 配合物 2 的前沿轨道图

Fig.6 HOMO and LUMO of complex 2

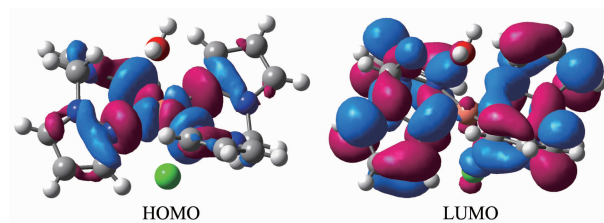


图 7 配合物 3 的前沿轨道图

Fig.7 HOMO and LUMO of complex 3

轨道之间的能量差距越大,配合物的结构越稳定。对于配合物 1、2 和 3, 它们的最高占据分子轨道(HOMO)的能量分别为-0.208 60、-0.217 85 和 -0.105 16 a.u., 而最低空轨道(LUMO)的能量分别为-0.176 71、-0.142 17 和-0.004 21 a.u., 两个轨道之间的能量差 ΔE ($E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$) 分别为 0.031 89、0.075 68 和 0.109 37 a.u., 结果表明,配合物 1 的热力学稳定性较差;对配合物 2 和 3 而言,虽投料相同,但由于其配位构型不同,导致配合物 3 的热力学稳定性大于配合物 2。

从图 5~7 可以看出,配合物 1 的 HOMO 和 LUMO 的电子云大都分布在金属配位中心和配位 Cl 原子上;对于配合物 2, HOMO 轨道的电子云分布在配位 Cl2、Cl3 和 Cl4 上, 而 LUMO 轨道则主要集中在配位金属中心和 4 个 Cl 配体上;对于配合物 3, HOMO 的电子云主要集中在金属配位中心和配体 3,5-二甲基吡啶上的 N 原子上, 而 LUMO 的电子云主要集中在 4 个 3,5-二甲基吡啶配体上。说明配

合物 **1** 的 HOMO 和 LUMO 有较好的重叠, 配合物 **2** 次之, 配合物 **3** 最差。这些性质对调节有机金属配位化合物的荧光光谱提供了有用的信息。

2.4.2 电荷分析

铜在配合物中为+2价, 从配位环境中得到部分反馈电子, 故此计算得到两个配合物中铜原子所带的电荷都远远小于 $2e$ 。对配合物 **1** 而言, Cu1 和 Cu2 的配位环境相似。以 Cu1 为例, Cu1 所带正电荷为 $0.19e$, 随着配合物的形成, 化合物中各部分的电荷发生了重新分布: Cu1 离子从 2 个 3,5-二甲吡唑配体中得到 $0.48e$ 电荷, 桥联氯原子(Cl3 和 Cl4)向 Cu1 离子转移 $0.77e$ 的电荷, 端氯原子向 Cu1 离子转移 $0.41e$ 。配合物 **2** 中 Cu1 和 Cu3 的占有率为 0.5, 所以以 Cu1 为标准计算, Cu1 所带的正电荷为 $0.49e$, Cu1 离子从 2 个二吡唑甲烷配体中得到 $0.75e$, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$ 向 Cu1 离子提供 $0.79e$ 。配合物 **3** 中 Cu 所带的正电荷为 $0.27e$, Cu 离子从两个二吡唑烷配体上得到 $0.30e$, 配位水分子向 Cu 离子提供 $0.09e$, 配位的氯原子向 Cu 离子提供 $0.34e$, 游离的氯离子提供 $1.0e$ 。配合物 **2**、**3** 相比, 配合物 **2** 中配体向中心金属转移的电荷多, 说明共价键成分多, 形成的配位键强。根据键长可知, 配合物 **1**、**2** 和 **3** 中配位原子和中心原子的键能均为 $\text{Cu-N} > \text{Cu-Cl}$ 。对配合物 **2** 而言, $\text{Cu2-Cl} > \text{Cu1-Cl}$ 。

2.4.3 光谱分析

用含时密度泛函方法(TD-B3LYP)对配合物 **1**、**2** 和 **3** 的线性吸收光谱进行了计算和分析, 计算结果与实验固体紫外光谱的特征跃迁峰基本吻合。配合物 **1** 中 717、370、274 和 225 nm 分别与 706、372、256 和 216 nm 相对应; 配合物 **2** 中 648、415 和 332 nm 分别与 668、424 和 260 nm 相对应; 配合物 **3** 中 609、426、325 和 282 nm 分别与 622、424、348 和 258 nm 相对应。

3 结 论

我们以吡唑衍生物为配体, 在有机溶剂中合成了系列吡唑类配合物。结构分析表明, 配合物 **1** 和 **2** 是分立结构, 而且分子中存在大量氢键。配合物 **3** 是以构造块“ $\text{Cu}(\text{Cl})_4$ ”作为桥连接“ $\text{Cu}(\text{L})_2$ ”形成的一维无限结构, 而配合物 **4** 则为阴阳离子对构型。本文对该四种配合物的结构及光谱特性进行了详细的讨论, 为进一步研究此类配合物的功能特性提供有价值的参考。

参考文献:

- [1] DING Liang (丁靓). *Thesis for the Master of Nanchang University*(南昌大学硕士论文). **2000**.
- [2] Potapov A S, Nudnova E A, Domina G A, et al. *Dalton Trans.*, **2009**, **23**:4488-4498
- [3] Barik A, Mishra B, Kunwar A, et al. *Eur. J. Med. Chem.*, **2007**, **42**:431-439
- [4] Fujimori T, Yamada S, Yasui H, et al. *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2005**, **10**:831-841
- [5] WEI Dong-Ming(魏东明), DONG Bin(董斌), LI Zhang-Peng(李章鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**:891-897
- [6] Fernández B J, Jalón F A, Oetro A, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, **6**:1015-1021
- [7] Reger D L, Watson R P, Gardinier J R, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**:6609-6619
- [8] Zhou X H, Peng Y H, Gu Z G, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, **362**:3447-3453
- [9] Muoz S, Pons J, Ros J, et al. *Organomet. Chem.*, **2011**, **696**:2736-2741
- [10] Dias H V R, Gioia L G, Papini G, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, **11**:1417-1418
- [11] Xing Y H, Zhang B L, Zhang Y H, et al. *Polyhedron*, **2007**, **26**:3037-3044
- [12] Pettinari C, Pettinari R. *J. Coord. Chem. Rev.*, **2005**, **249**:525-543
- [13] Cerquetella A, Effendy, Pettinari C, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, **360**:2265-2270
- [14] Xing Y H, Zhang X J, Sun Z, et al. *Spectrochimica Acta Part A*, **2007**, **68**:1256-1262
- [15] Guzei I A, Li K L, Bikzhanova G A, et al. *Dalton Trans.*, **2003**, **4**:715-722
- [16] Potapov A S, Khlebnikov A I. *Polyhedron*, **2006**, **25**:2683-2690
- [17] Trofimenko S A. *J. Chem. Soc.*, **1970**, **70**:5118-5162
- [18] Kim M M, Ruck R T, Zhao D, et al. *Tetrahedron. Lett.*, **2008**, **49**:4026-4028
- [19] Machura B, Maecki J G, Switlicka A, et al. *Polyhedron*, **2010**, **30**:864-872
- [20] Chandrasekhar V, Kingsley S, Vij A, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**:3238-3242
- [21] Fujisawa K, Iwamoto H, Tobita K, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, **362**:4500-4509
- [22] Baran E J, Wagner C C, Torre M H, et al. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2002**, **13**:576-582
- [23] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 03, Revision B.05*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [24] Dreizler R M, Gross E U K. *Density Functional Theory*. Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, **1990**.
- [25] Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**:785-789
- [26] Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **82**:270-283