

4-碘吡唑铜配合物的合成、结构及量子化学

宋 鹤¹ 孙 巧² 侯亚男¹ 张 瑞¹ 魏东明¹ 施 展³ 邢永恒^{*,1}

(¹ 辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029)

(² 澳大利亚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)

(³ 无机合成与制备化学国家重点实验室, 吉林大学化学学院, 长春 130012)

摘要: 分别采用水热反应法和溶液培养法, 合成了两个结构新颖的铜配合物 $[\text{Cu}_3(\text{Ipz})_3]$ (Ipz=4-碘吡唑) (**1**), $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{Ipz})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**2**)。通过元素分析、红外光谱、紫外光谱和 X-ray 单晶衍射方法对其结构进行了表征。晶体结构表明, 配合物 **1** 属于正交晶系, *Pnma* 空间群; 配合物 **2** 属于三斜晶系, *P1* 空间群。配合物 **1** 和 **2** 的中心金属铜原子的化合价分别是+1 和+2 价, 金属的配位环境以及配体的配位模式也完全不同。配合物 **1** 中金属铜为二配位, 与配体相互连接形成一个闭合的九元环结构; 配合物 **2** 中金属铜为六配位, 通过配位的硫酸根分子连接形成一条无限的一维链状结构。此外, 对这 2 个配合物进行了量子计算, 同时还对配合物 **1** 进行了荧光光谱分析。

关键词: 铜配合物; 合成; 结构; 量化研究

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)10-2150-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.302

Synthesis, Structure and Quantum Chemistry Study of the 4-Iodopyrazole Copper Complexes

SONG Ge¹ SUN Qiao² HOU Ya-Nan¹ ZHAN Rui¹ WEI Dong-Ming¹ SHI Zhan³ XING Yong-Heng^{*,1}

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

(² Centre for Computational Molecular Science, Australian Institute for Bioengineering
and Nanotechnology, The University of Queensland, Brisbane 4072, Australian)

(³ State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry,
College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Two novel structural copper complexes: $[\text{Cu}_3(\text{Ipz})_3]$ (**1**) and $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{Ipz})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) were synthesized by the hydrothermal reaction and the solution method, respectively. The complexes were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, UV spectrum and single crystal X-ray diffraction. Structural analyses have revealed that the complex **1** is crystallized in the orthorhombic system with *Pnma* space group. The complex **2** is crystallized in the Triclinic system with *P1* space group. In the structure of the two complexes, the oxidation state of Cu atoms are +1 and +2, respectively, the coordinate environment of the metal and the coordinate model of the ligand are absolutely different. In the complex **1**, copper is a two coordination atom, connected with ligand forming a nine-membered ring. However, the complex **2** is a six coordination atom, using coordinate sulfate group to form an infinite chain. Additionally, by using the quantum chemistry method electronic characteristic of the two complexes were performed, in the mean time, the luminescent spectrum of complex **1** was analyzed. CCDC: 900585, **1**; 900586, **2**.

Key words: copper complex; synthesis; structure; quantum chemistry study

收稿日期: 2012-10-29。收修改稿日期: 2013-05-04。

国家自然科学基金(No.21071071), 无机合成与制备化学国家重点实验室(吉林大学)开放课题基金(No.2013-05)资助项目。

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

在配位化学中,吡唑类配体一直都是人们研究的热点之一,而吡唑类化合物是一类结构简单并且非常重要的杂环化合物,有着较好的生物活性及配位能力,并且在农业、医药、染料以及配位化学等领域都有广泛的应用^[1-10]。以单吡唑作为有机配体与金属离子配位时主要存在两种配位形式:质子化和去质子化。当吡唑以质子化形式参与配位时,形成的配合物中通常存在分子内或分子间氢键作用,如:[ZnCl(Hpz^{Ph})₃]Cl^[11]和 *trans*-[PdCl₂(Hpz)₂]^[12]等;当以去质子化方式参与配位时,单吡唑起桥基的作用,即借吡唑的双齿桥联作用构筑环多核配合物如:[Cu₃(μ_3 -OH)-(μ -pz)₃(MeCOO)(MeO)(Hpz)]^[13], [Cu₃(μ_3 -OH)(μ -pz)₃(MeCOO)₂(Hpz)]^[14]等。

近年来报道的一些铜吡唑配合物如:[3,5-(CF₃)₂Pz]Cu₃^[15]和[Cu₃(μ_3 -OH)(μ -pz)₃(py)₃](CF₃SO₃)₂·0.5H₂O^[16],其中金属铜原子的化合价分别是+1价和+2价,吡唑都作为桥配体参与配位。通过本课题组的大量实验研究发现:吡唑的4-位被碘取代后,其溶解性、配位能力、稳定性均发生改变,而且关于以4-碘吡唑为配体合成配合物的报道还很少。为了进一步系统的研究4-碘吡唑配合物在合成、性质及结构上的特征,因此我们首次成功的设计、合成了2个以4-碘吡唑为配体的配合物[Cu₃(Ipz)₃] (**1**)和[Cu(SO₄)(Ipz)₄]·2H₂O·CH₃OH (**2**),它们是由共价键形成的环状和一维链状结构。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

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 200~2500 nm);Bruker SMART APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪;PE 2400 型 CHN 元素分析仪(美国 PE 公司);日立 F-7000 荧光光谱仪(日本日立公司);实验所需药品 Cu(Ac)₂·H₂O、CuSO₄·5H₂O、4-碘吡唑、乙醇和甲醇均为分析纯试剂。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物[Cu₃(Ipz)₃]的合成

将 Cu(Ac)₂·H₂O (0.105 2 g,0.5 mmol) 和 4-碘吡唑 (0.097 1 g,0.5 mmol) 溶于 15 mL 无水乙醇中,室温搅拌 0.5 h 后用 KOH 溶液调 pH 值为 5~6,将混合液装入具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,于 120 °C 烘箱内静置加热 5 d。取出冷却至室

温,产物经过过滤和乙醇洗涤,室温干燥后,得到白色块状晶体。产率:52%(以铜为基准计算)。元素分析(C₉H₆N₆I₃Cu₃)测定值(%):C,14.03;H,0.82;N,10.89;理论值(%):C,14.05;H,0.78;N,10.92。

1.2.2 配合物[Cu(SO₄)(Ipz)₄]·2H₂O·CH₃OH 的合成

将 CuSO₄·5H₂O(0.105 2 g,0.5 mmol)和 4-碘吡唑(0.097 1 g,0.2 mmol)溶于 10 mL 无水甲醇中,室温搅拌 2 h 后过滤,滤液静置在自然条件下挥发,3 d 后瓶底出现蓝色晶体,产物经过过滤和甲醇洗涤,室温干燥后,得到蓝色块状晶体。产率:59%(以铜为基准计算)。元素分析(C₉H₆N₆I₃Cu₃)测定值(%):C,15.49;H,2.09;N,11.13;理论值(%):C,15.56;H,2.00;N,11.16。

1.3 X-ray 单晶结构测定

选择大小为 0.38 mm×0.08 mm×0.06 mm 配合物 **1** 和 0.56 mm×0.49 mm×0.21 mm 的配合物 **2** 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 α 光源(λ =0.071 073 nm),以 φ - ω 扫描方式收集衍射数据。配合物 **1** 共收集到 6 505 个衍射点,其中独立衍射点 1 468 个,强点 1 310 个($I>2\sigma(I)$)用于结构解析。配合物 **2** 共收集到 7 149 个衍射点,其中独立衍射点 5 041 个,强点 3 318 个($I>2\sigma(I)$)用于结构解析。衍射强度数据经 Lp 因子校正。晶体结构由直接法解出,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^[17]在 Pentium (III) PC 计算机上进行。配合物的晶体学参数列于表 1,配合物的分子结构及分子间弱的相互作用在 SHELX-97 程序和 Diamond 3.2 程序中画出。

CCDC:900585,**1**;900586,**2**。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

配合物 **1** 的红外光谱:峰位在 3 111 cm⁻¹ 处的强吸收峰归属为 4-碘吡唑分子的=C-H 的伸缩振动峰;1 629、1 285、1 054 cm⁻¹ 处吸收峰归属为 4-碘吡唑中吡唑环的特征伸缩振动峰;与配体 4-碘吡唑中吡唑环上的伸缩振动峰 1 624、1 266、1 028 cm⁻¹ 相比,配合物 **1** 的红外谱图中的相应峰位发生了蓝移。

配合物 **2** 的红外光谱:峰位在 3 124 cm⁻¹ 处的

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

Complexes	1	2
Formula	C ₉ H ₆ N ₆ I ₃ Cu ₃	C ₁₃ H ₂₀ N ₈ O ₇ SI ₄ Cu
Formula weight	769.52	1 003.57
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic
Space group	<i>Pnma</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / nm	1.578 5(2)	1.138 5(10)
<i>b</i> / nm	1.977 2(3)	1.251 1(18)
<i>c</i> / nm	0.521 15(8)	1.287 9(11)
α / (°)	90	101.808(13)
β / (°)	90	114.529(9)
γ / (°)	90	108.348(14)
<i>V</i> / nm ³	1.62 5(4)	1.460(3)
<i>Z</i>	4	2
Crystal size / mm	0.38×0.08×0.06	0.56×0.49×0.21
<i>D_c</i>	3.142	2.283
μ (Mo <i>K</i> α) / mm ⁻¹	9.580	5.094
<i>F</i> (000)	1 392	934
θ / (°)	2.06 to 25.00	2.03 to 25.00
Reflections collected	6 505	7 149
Independent reflections (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	1 468 (1 310)	5 041 (3 318)
Goodness of fit	1.092	1.122
Parameters	100	312
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> ₁ all data)	0.021 7 (0.025 8)	0.069 6 (0.104 0)
<i>wR</i> ₂ (<i>wR</i> ₂ all data)	0.048 1 (0.049 4)	0.189 2 (0.206 7)
$\Delta\rho$ / (e·nm ⁻³)	548 and -1011	2 055 and -2 303

^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)] \}^{1/2}$; $|F_o| > 4\sigma(F_o)$; ^b Based on all data.

强吸收峰归属为 4-碘吡唑环上的=C-H 的伸缩振动峰; 2 923 和 2 851 cm⁻¹ 吸收峰归属为游离甲醇分子中甲基上的 C-H 伸缩振动峰; 1614、1 285、1 055 cm⁻¹ 吸收峰归属为吡唑环的特征伸缩振动峰与配体 4-碘吡唑环上 C=C、C-N 伸缩振动峰 1 624、1 256、1 028 cm⁻¹ 相比峰位分别发生了红移和蓝移; 1 148 和 608 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为硫酸根的伸缩振动峰; 峰位在 3 423、1 557、1 508 cm⁻¹ 的吸收峰可归属为配合物中游离水的特征峰。

2.2 紫外光谱

在配合物 1 的 UV-Vis 吸收光谱中, 出现 3 个主要的吸收峰, 分别在 $\lambda_{\max}$ =206、246 和 398 nm。其中, $\lambda_{\max}$ =206、246 nm 处的吸收峰是配体自身的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁; $\lambda_{\max}$ =398 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)。

在配合物 2 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 $\lambda_{\max}$ =208、

262、346 和 642 nm。其中, $\lambda_{\max}$ =208、262 nm 处的吸收峰是配体自身的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁; $\lambda_{\max}$ =346 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); $\lambda_{\max}$ =642 nm 的吸收峰归属为 Cu(II) 的 $d \rightarrow d^*$ 跃迁($^2E_g \leftarrow ^2T_{2g}$)^[18]。

2.3 晶体结构

配合物 1 的 X 射线晶体分析表明, 其晶体属于正交晶系, *Pnma* 空间群。配合物 1 的主要键长、键角数据分别列于表 2, 在其不对称单元中包括半个晶体学独立的[Cu₃(Ipz)₃]分子。从图 1 可以看出 Cu(I) 原子的配位环境相同, 每个 Cu(I) 原子与来自 2 个 4-碘吡唑配体的 2 个 N 原子 (Cu1 与 N1, N1ⁱ; Cu2 与 N2, N3) 配位, 形成平面三角形结构。在配合物的结构中, N-Cu-N 的键角范围是 173.0(2)°~178.6(1)°; Cu-N 的键长范围为 0.185 8(3)~0.187 1(3) nm, Cu1...Cu2 之间的距离是 0.333 64(3) nm, Cu2...Cu2ⁱ 之间的距离是 0.313 33(4) nm。与相应文献^[19]相比, N-

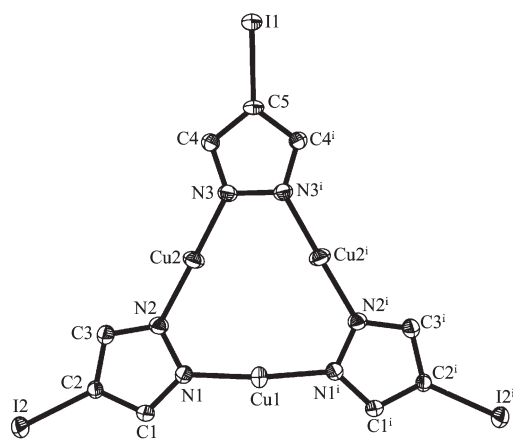
表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles () of complex

Complex 1					
Cu1-N1	0.187 1(3)	Cu1-N1 ⁱ	0.187 1(3)	Cu2-N2	0.185 8(3)
Cu2-N3	0.185 8(3)	N1-N2	0.136 4(5)	N3-N3 ⁱ	0.137 7(7)
N1-Cu1-N1 ⁱ	173.0(2)	N2-Cu2-N3	178.6(2)		
Complex 2					
Cu1-N1	0.202 4(8)	Cu1-N1 ⁱⁱ	0.202 4(8)	Cu1-N3	0.202 9(8)
Cu1-N3 ⁱⁱ	0.202 9(8)	Cu1-O1 ⁱⁱ	0.238 1(7)	Cu1-O1	0.238 1(7)
Cu2-N5	0.199 6(9)	Cu2-N5 ⁱⁱⁱ	0.199 6(9)	Cu2-N7	0.203 1(9)
Cu2-N7 ⁱⁱⁱ	0.203 1(9)	Cu2-O4 ⁱⁱⁱ	0.240 5(7)	Cu2-O4	0.240 5(7)
N1-Cu1-N3	90.9(4)	N1 ⁱⁱ -Cu1-N3	89.1(4)	N1-Cu1-N3 ⁱⁱ	89.1(4)
N ⁱⁱ -Cu1-N3 ⁱⁱ	90.9(4)	N1-Cu1-O1 ⁱⁱ	89.4(3)	N1 ⁱⁱ -Cu1-O1 ⁱⁱ	90.6(3)
N3-Cu1-O1 ⁱⁱ	92.9(3)	N3 ⁱⁱ -Cu1-O1 ⁱⁱ	87.1(3)	N1-Cu1-O1	90.6(3)
N1 ⁱⁱ -Cu1-O1	89.4(3)	N3-Cu1-O1	87.1(3)	N3 ⁱⁱ -Cu1-O1	92.9(3)
N5-Cu2-N7	90.9(4)	N5 ⁱⁱⁱ -Cu2-N7	89.1(4)	N5-Cu2-N7 ⁱⁱⁱ	89.1(4)
N5 ⁱⁱⁱ -Cu2-N7 ⁱⁱⁱ	90.9(4)	N5-Cu2-O4 ⁱⁱⁱ	89.2(3)	N5 ⁱⁱⁱ -Cu2-O4 ⁱⁱⁱ	90.8(3)
N7-Cu2-O4 ⁱⁱⁱ	83.7(3)	N7 ⁱⁱⁱ -Cu2-O4 ⁱⁱⁱ	96.3(3)	N5-Cu2-O4	90.8(3)
N5 ⁱⁱⁱ -Cu2-O4	89.2(3)	N7-Cu2-O4	96.3(3)	N7 ⁱⁱⁱ -Cu2-O4	83.7(3)

Symmetry code: 1: ⁱ $x, 1.5-y, z$; 2: ⁱⁱ $2-x, 2-y, 1-z$; ⁱⁱⁱ $2-x, 2-y, -z$.

Cu-N 的键角在 $174.5(3)^\circ \sim 178.2(3)^\circ$ 范围之内、Cu-N 的键长 $0.184\ 5(8) \sim 0.187\ 6(7)$ nm 和 Cu1...Cu2 之间的距离 $0.310\ 0 \sim 0.348\ 2$ nm 都十分接近。4-碘吡唑以去质子化形式作为桥联配体连接 2 个铜原子, 形成一个 Cu₃N₆ 九元环结构。



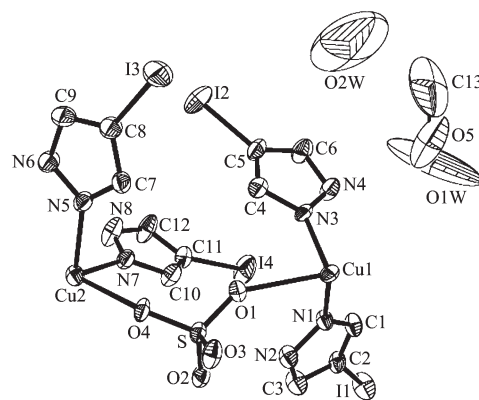
Ellipsoids are shown at the 50% probability level; Part of hydrogen atoms were omitted for clarity; Symmetry code: ⁱ $x, 1.5-y, z$

图 1 配合物 1 的分子结构图

Fig.1 Structure motif of complex 1

配合物 2 的 X 射线晶体分析表明, 其晶体属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。配合物 2 的主要键长、键角

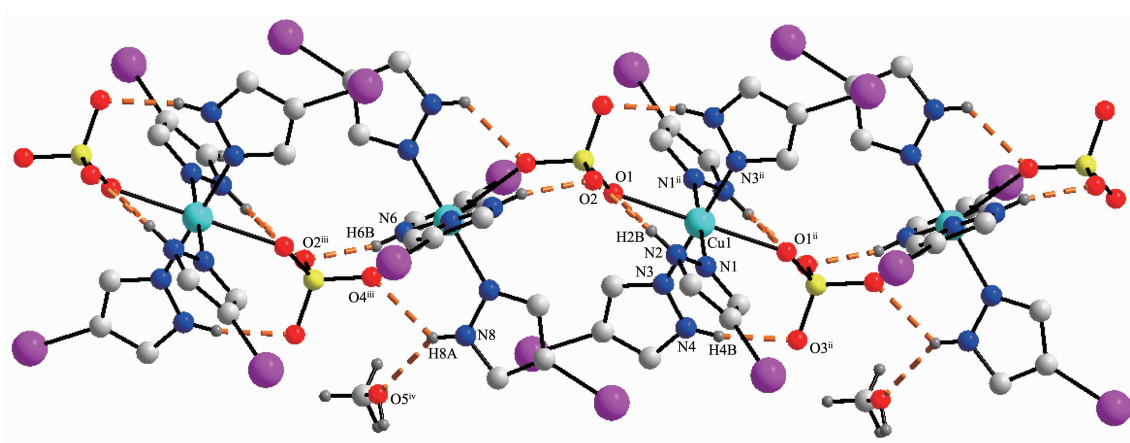
数据分别列于表 2。如图 2 所示, 每个不对称结构单元中有 2 个六配位的 Cu(II) 原子, 4 个 4-碘吡唑配体, 一个配位的硫酸根离子, 2 个游离的水分子和 1 个游离甲醇分子。如图 3 所示, 中心金属铜 Cu1 与 4 个配体上的 4 个氮原子 (N1、N3、N1ⁱⁱ 和 N3ⁱⁱ) 和 2 个硫酸根分子中的 2 个氧原子 (O1、O1ⁱⁱ) 形成 CuN₄O₂ 的扭曲八面体构型, Cu2 的配位模式与 Cu1 相同。4-碘吡唑配体以质子化形式作为单齿配体参与配位,



Ellipsoids are shown at the 50% probability level; Part of hydrogen atoms were omitted for clarity

图 2 配合物 2 的不对称单元图

Fig.2 Coordinate environment of Cu(II) in complex 2



Part of hydrogen atoms and lattice water molecules were omitted; Symmetry codes: ⁱⁱ 2-x, 2-y, 1-z; ⁱⁱⁱ 2-x, 2-y, -z; ^{iv} x, y, z-1

图 3 配合物 2 的一维无限链状氢键结构

Fig.3 Infinite 1D chain hydrogen bonding structure of complex 2

表 3 配合物 2 的氢键

Table 3 Hydrogen bonds of complex 2

D-H...A	d(D-H) / nm	d(H...A) / nm	d(D...A) / nm	∠DHA / (°)
N2-H2B...O1	0.086 00	0.254 00	0.306 59	120.00
N2-H2B...O2	0.086 00	0.195 00	0.280 51	176.00
N4-H4B...O3 ⁱⁱ	0.086 00	0.198 00	0.280 97	161.00
N6-H6B...O2 ⁱⁱⁱ	0.086 00	0.200 00	0.283 94	167.00
N8-H8A...O5 ^{iv}	0.086 00	0.238 00	0.306 90	138.00
N8-H8A...O4 ⁱⁱⁱ	0.086 00	0.223 00	0.280 14	124.00

Symmetry code: ⁱⁱ 2-x, 2-y, 1-z; ⁱⁱⁱ 2-x, 2-y, -z; ^{iv} x, y, z-1.

硫酸根离子作为桥配体通过共价键连接 2 个铜原子形成一条无限的一维链状结构(图 3)。配合物 2 中的 Cu-N 键长有 4 种, 分别为 Cu1-N1 0.202 4(8) nm, Cu1-N3 0.202 9(8) nm, Cu2-N5 0.199 6(9) nm 和 Cu2-N7 0.203 1(9) nm。N-Cu-N 的键角范围是 89.12(4)°~90.88(5)°, 并且 Cu1...Cu2 之间的距离是 0.644(6) nm。此外, 在配合物的结构中存在大量的 N-H...O (N2-H2B...O1, N2-H2B...O2, N4-H4B...O3ⁱⁱ, N6-H6B...O2ⁱⁱⁱ, N8-H8A...O5^{iv} 和 N8-H8A...O4ⁱⁱⁱ) 分子间氢键作用, 进一步加强了配合物结构的稳定性。详细的氢键键长、键角列于表 3。

2.4 荧光光谱

在室温下, 激发波长为 360 nm(狭缝 2.5:2.5)的条件下, 测定了固态配合物 1 的发射光谱。如图 4, 配合物 1 在 418 nm 处有荧光发射峰, 归属为金属到配体的荷迁移(MLCT), 这表明配合物 1 具有荧光特性, 是潜在的发光材料。与相应文献^[20]相比, 配合物 1 的荧光谱带发生了一定程度的蓝移。这是由于配体向金属发生了荷迁移(MLCT)跃迁, 配位原子的

孤对电子参与大 π 键共轭, 配体的电子分布改变, 引起的配合物体系激发态能级升高所致。

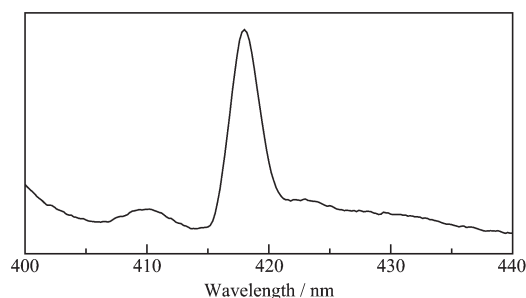


图 4 配合物 1 的荧光光谱

Fig.4 Emission spectra of the complex 1

2.5 量化计算

运用 Gaussian09 量子化学程序包^[21], 采用密度泛函理论(DFT)^[22]中的 B3LYP 方法^[23]对配合物 1 和 2 的分子结构参数进行自然键轨道理论计算^[24-25]。其中 C、H、N、S 和 O 原子采用 6-31G(d) 基组, 铜和碘原子选用赝势基组 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 (没有考虑水和

甲醇溶剂分子)。化合物 **1** 和 **2** 的 HOMO 和 LUMO 前沿轨道见图 5 和 6。

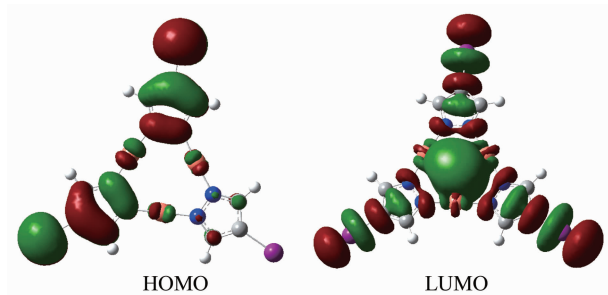


图 5 配合物 **1** 的前沿轨道图

Fig.5 HOMO and LUMO of complex **1**

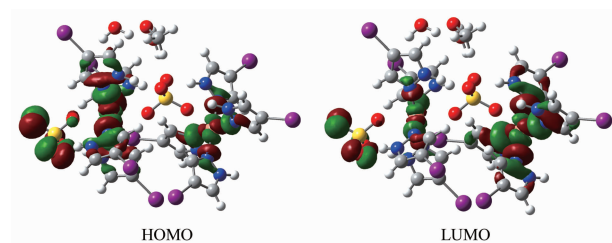


图 6 配合物 **2** 的前沿轨道图

Fig.6 HOMO and LUMO of complex **2**

2.5.1 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。最高占据与最低空轨道之间的能量差距越大,配合物的动力学稳定性越强。如表 2 所示:对于配合物 **1** 和 **2**,它们的最高占据分子轨道(HOMO)的能量分别为-0.231 99 和-0.197 25 a.u.,而最低的空轨道(LUMO)的能量分别为-0.046 68 和-0.185 58 a.u.,2 个轨道之间的能量差 ΔE 分别为($E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$)5.04 和 0.32 eV。结果分析表明配合物 **1** 的动力学稳定性强于 **2**,这是由于它们的配位构型和配位环境不同所导致的。

从图 5 和 6 可以看出,配合物 **1** 的 HOMO 的电子云大都分布在 4-碘吡唑配体上,LUMO 的电子云大都分布在金属配位中心上,说明配合物 **1** 的紫外光谱中存在配体到金属的 LMCT 跃迁;对于配合物 **2** 的 HOMO 和 LUMO 的电子云均分布在金属配位中心和配位 N 和 O 原子上,说明配合物 **2** 的紫外光谱中存在配体到金属的 LMCT 跃迁和 Cu(II) $d \rightarrow d^*$ 跃迁。

2.5.2 电荷分析

配合物的原子净电荷计算结果显示,配合物 **1** 的中心金属 Cu1 和 Cu2 原子上的净电荷分别是 0.406 e 和 0.40 e,价层电子排列方式分别是 $4s^{0.51}3d^{9.76}4p^{0.12}$ 和 $4s^{0.52}3d^{9.76}4p^{0.13}$,这说明金属铜原子的 d 轨道参与

成键。由于铜原子的化合价是+1 价,而实际净电荷不到+1 价,因此铜原子所获得的电子来源于 4-碘吡唑配体。对于配位原子 N(N1,N2 和 N3)的平均净电荷是-0.343 e。类似地,配合物 **2** 中 Cu1 和 Cu2 原子上的净电荷分别是 0.537 e 和 0.530 e,价层电子排列方式是 $4s^{0.28}3d^{9.46}4p^{0.46}5p^{0.01}$ 和 $4s^{0.31}3d^{9.60}4p^{0.34}$,同样也是中心金属铜原子的 d 轨道参与成键。由于铜原子的化合价是+2 价,而实际净电荷不到+2 价,因此铜原子所获得的电子来源于 4-碘吡唑配体和配位的硫酸根。对于配位原子 N(N1,N3,N5 和 N7)的净电荷变化范围是从-0.368 e 到-0.446 e,而 O(O1 和 O4)的净电荷分别是-0.614 e 和-0.604 e。通过比较两个配合物的净电荷可以发现:配合物 **1** 和 **2** 中铜原子的净电荷分别小于+1 和+2 价,说明金属铜从配体得到部分反馈电子,铜与配体形成了比较明显的共价键,金属与配体之间发生了荷迁移,进一步证实了配合物的紫外光谱性质。配合物 **2** 的净电荷数值比配合物 **1** 大,配位 N 原子上的净电荷比配合物 **1** 更负,这归咎为在形成配合物时配体的给电子能力不同。

Wiberg 键级分析表明,在配合物 **1** 和 **2** 中,Cu-N 键级分别是 0.344 87 和 0.276 95,前者键级大于后者,表明前者的成键作用大于后者;配合物 **2** 中,Cu 原子和 N 原子配位键相互作用较强,Cu 原子和 O 原子配位键相互作用较弱,这与结构分析结果一致。

3 结 论

以 4-碘吡唑为配体,采用 2 种不同的合成方法,首次成功合成了 2 种不同的 4-碘吡唑铜配合物。其中配合物 **1** 是一个封闭的 Cu_3N_6 九元环状结构,而配合物 **2** 是以构造块“ SO_4^{2-} ”作为桥连接“ $\text{Cu}(\text{IPz})_4$ ”形成一维无限链状结构。本文对配合物结构、光谱特性及量化数据进行了详细的讨论。为进一步研究此类配合物的结构及功能特性提供了有价值的参考。

参考文献:

- [1] Patel M V, Bell R, Majest S, et al. *Org. Chem.*, **2004**,**69**: 7058-7065
- [2] Morimoto K M, Makino K, Yamamoto S, et al. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1990**,**27**:807-810

- [3] Nasr M N A, Said S A. *Arch. Pharm. Med. Chem.*, **2003**, **336**:551-559
- [4] Gupta S, Barik A K, Pal S, et al. *Polyhedron*, **2007**, **26**:133-141
- [5] Özdemir Z, Kandilci H B, Gümüsel B, et al. *Eur. J. Med. Chem.*, 2007, **42**:373-379
- [6] 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**(5):891-897
- [7] Fujisawa K, Lehnert N, Ishikawa Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:4944-4947
- [8] Dias H V R, Singh S, Campana C F. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:3943-3945
- [9] WANG Xin-Yu(王欣羽), LI Zhen(李桢), SUN Qiao(孙巧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(3):483-490
- [10] XING Yong-Heng(邢永恒), ZHANG Yuan-Hong(张元红), XU Yong-Ting(徐永廷), et al. *Chin. Sci. Bull. (Kexue Tongbao)*, **2006**, **51**:2189-2196
- [11] Day J, Marriott K E R, Kilner C A, et al. *New J. Chem.*, **2010**, **34**:52-60
- [12] Adams C J, Haddow M F, Hughes R J I, et al. *Dalton Trans.*, **2010**, **39**:3714-3724
- [13] Casarin M, Corvaja C, Nicola C D, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**:5865-5876
- [14] Nicola C D, Garau F, Gazzano M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, **10**:3120-3131
- [15] Dias H V R, Polach S A, Wang Z. *J. Fluorine Chem.*, **2000**, **103**:163-169
- [16] Carrillo M R, Chakraborty I, Raptis R G. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, **10**:2606-2612
- [17] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for Crystal Structure Analysis*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [18] Fujisawa K, Iwamoto H, Tobita K, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, **362**:4500-4509
- [19] Dias H V R, Diyabalanage H V K, Eldabaja M G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:7489-7501
- [20] Hu M H, Shen G L, Zhang J X, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, **9**:4533-4537
- [21] Frisch M J T, Schlegel G W, Scuseria H B, et al. *Gaussian 09, Revision A.1*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [22] Dreizler R M, Gross E U K. *Density Functional Theory*. Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, **1990**.
- [23] Lee C T, Yang W T, Parr R G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**:785-789
- [24] Delley B. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**:508-517
- [25] Delley B. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**:7756-7764
- [26] Perdew J P, Wang Y. *Phys. Rev. B*, **1992**, **45**:13244-13249