

2-乙酰基吡啶缩噻吩-2-甲酰肼的铜和镍配合物： 水热合成、晶体结构及量化计算

解庆范 卢秀男 陈飞鹏 李 颖 陈延民*
(泉州师范学院化工与材料学院,泉州 362000)

摘要: 采用水热法制备了两种结构类似的金属配合物 $M(Ls)_2$ ($M=Cu$ (**1**), Ni (**2**)), 其中 HLs 是 2-乙酰基吡啶缩噻吩-2-甲酰肼 Schiff 碱。通过元素分析、红外光谱、紫外光谱和 X 射线单晶衍射对它们进行了表征, 结构分析表明, Ls 以烯醇式与金属配位形成畸变的八面体单核配合物, 化合物的分子结构被分子间弱的相互作用所稳定。配合物 **1** 通过 $C-H\cdots\pi$ 作用形成二维层状结构, 而配合物 **2** 则通过 $C-H\cdots\pi$ 作用和 $C-H\cdots O$ 与 $C-H\cdots N$ 类型氢键形成三维超分子网络。

关键词: Schiff 碱; 配合物; 晶体结构; 水热合成; 量化计算

中图分类号: O614.121; O614.81'3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)06-1019-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.135

Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures and Quantum Chemical Calculation of Copper(II) and Nickel(II) Complexes with 2-Acetylpyridine Thiophene-2-formyl Hydrazone Ligand

XIE Qing-Fan LU Xiu-Nan CHEN Fei-Peng LI Ying CHEN Yan-Min*

(College of Chemical Engineering and Material, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000, China)

Abstract: The N' -(methyl-pyridin-2-yl-methylene)-thiophene-2-carboxylic acid hydrazide Schiff base ligand(HLs) hydrothermally reacted with $Cu(II)$ or $Ni(II)$ acetates, and yielded a pair of structurally similar complexes with general formula $M(Ls)_2$ ($M=Cu(II)$, **1**; $Ni(II)$, **2**). These compounds were characterized by elemental analyses, IR and UV spectra. Their molecular structures are finally determined by X-ray crystallography. The results reveal that Ls coordinates with metal ions as an anionic tridentate $[ONN]$ ligand forming mononuclear distorted octahedral complexes. The complex **1** is linked by $C-H\cdots\pi$ interactions to generate a 2D layers, whereas **2** is linked by $C-H\cdots\pi$ interactions and $C-H\cdots O$ and $C-H\cdots N$ H-bonding to form a 3D framework. CCDC: 1404500, **1**; 1062985, **2**.

Keywords: Schiff base; complexes; crystal structure; hydrothermal synthesis; quantum chemical calculation

超分子化合物是基于分子间的非经典共价键相互作用(如次级键、配位键、分子识别、亲水/疏水作用以及 π - π 相互作用等) 而形成的分子聚集体。在与生命科学、材料科学、信息科学等学科的交叉

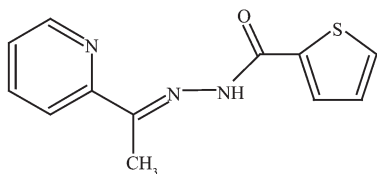
融合中, 超分子化学逐步发展成了超分子科学, 成为 21 世纪新概念和新技术的重要源头之一^[1]。超分子配合物则已成为超分子化学的重要研究内容^[2-3]。长期以来, 酰肼类 Schiff 碱由于具有很强的配位能

收稿日期: 2015-12-08。收修改稿日期: 2016-04-21。

泉州师范学院学科建设资金、国家级大学生创新创业实践项目(No.201410399017)和福建省大学生创新创业实践项目(No.201510399030)资助。

*通信联系人。E-mail: qzucym@163.com; 会员登记号: S06N5449M1311(解庆范); S06N2113M1304(陈延民)。

力、多样的配位方式和良好的杀菌、抗病毒、抗肿瘤等生物活性^[4-7]以及光学性质^[8-9]而备受关注。酰肼化合物主要分为 2 类,一类是酰肼与醛或酮的缩合物产物(包括羧酸酰肼和磺酸酰肼);另一类是氨基脒与醛或酮的缩合物。其特点是次氨基与酰基和亚胺基存在 $p-\pi$ 共轭作用,所以酰肼类化合物有很好的稳定性;如果对芳香醛或酮的结构进行适当修饰,则可得到[ONO]和[ONN]等多类型的多齿配体,从而进一步增强酰肼与金属螯合配位的能力^[10-15]。本文采用的 2-乙酰基吡啶缩噻吩-2-甲酰肼是一种酰肼类[ONN]三齿含硫 Schiff 碱(HLs, Scheme 1),尽管含硫类 Schiff 碱配合物的溶解度一般较小,单晶培养难度较大,但我们根据酰肼化合物稳定性好不易水解的特点,采用水热法成功地合成了 2-乙酰基吡啶缩噻吩-2-甲酰肼的两种金属配合物 $M(Ls)_2$ ($M = Cu^{2+}$ 和 Ni^{2+})。晶体结构分析表明,2 个配合物通过 $C-H \cdots \pi$ 作用、 $C-H \cdots O$ 和 $C-H \cdots N$ 氢键形成 2 种不同类型的超分子体系。本文同时采用密度泛函理论(DFT)对铜配合物分子的自然电荷布居和键级进行了分析。



Scheme 1

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

德国 Elementar Vario EL 元素分析仪;美国 Nicolet is10 型 FT-IR 红外光谱仪;上海美普达 UV-1800PC 型紫外-可见分光光度计;德国塞驰 STA 409 PC 型综合热分析仪;美国 Varian CARY/Eclipse 型荧光分光光度计;德国 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪和日本理学 Rigaku Saturn724 CCD 单晶衍射仪。

2-乙酰基吡啶、噻吩-2-甲酰肼、乙酸铜、乙酸镍等均为市售分析纯试剂。

1.1 HLs 的合成

将 5 mmol 噻吩-2-甲酰肼和 5 mmol 2-乙酰基吡啶溶解于 30 mL 无水乙醇中,加入 1 mL 冰醋酸,于 75 °C 下加热回流 2 h,然后冷却至室温,抽滤,得到 HLs 的黄色粉末,产率约 83%。化合物 HLs 微溶于甲醇,溶于 DMF 和 DMSO。C₁₂H₁₁N₃OS 元素分析

的实测值(理论值),%:C 58.69(58.76);H 4.46(4.52);N 17.16(17.12)。¹H NMR(CDCl₃): δ 12.03(s, 1H, NH), 8.85, 8.03, 7.97, 7.64 (m, 4H, Py), 7.27, 6.69, 6.48 (m, 3H, 噻吩环), 2.57(s, 3H, CH₃)。IR(KBr 压片, cm⁻¹): 3 170(m, NH); 1 647(vs); 1 621(vs); 1 577(m), 1 559(w), 1 512(m), 1 457(w), 1 418(s); 1 388(s), 1 337(m); 1 299(s), 1 224(m); 994(w); 857(m), 785(m), 740(s); 717(s)。

1.2 配合物 Cu(Ls)₂ (1) 和 Ni(Ls)₂ (2) 的合成

将 0.1 mmol 乙酸铜或乙酸镍、0.2 mmol 配体 HLs、6 mL 甲醇、2 mL 水和 0.4 mmol 乙酸钠置于 18 mL 内衬聚四氟乙烯不锈钢自动升压反应釜, 140 °C 反应 2 d 后得到 **1** 的绿色单晶和 **2** 的橙色单晶。

1 的表征:对 C₂₄H₂₀CuN₆O₂S₂ 元素分析的实测值(理论值),%:C 52.18 (52.21);H 3.59 (3.65);N 15.25 (15.21)。IR(KBr 压片, cm⁻¹): 1 597(m), 1 560(w), 1 526(m), 1 497(s), 1 460(m), 1 425(s), 1 373(s), 1 336(m), 1 298(vs), 1 257(w), 1 159(s), 1 118(s), 1 031(m), 879(w), 850(m), 776(m), 747(s), 702(m)。

2 的表征:对 C₂₄H₂₀NiN₆O₂S₂ 元素分析的实测值(理论值),%:C 52.63 (52.57);H 3.75 (3.68);N 15.30 (15.32)。IR(KBr 压片, cm⁻¹): 1 597(m), 1 563(w), 1 527(m), 1 489(s), 1 456(s), 1 423(vs), 1 371(s), 1 337(m), 1 299(s), 1 257(w), 1 221(w), 1 150(s), 1 118(s), 1 031(s), 882(w), 850(m), 776(m), 747(s), 703(m)。

1.3 晶体结构的测试

选取合适大小的单晶置于单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm)以 $\varphi-\omega$ 扫描方式收集单晶衍射数据。衍射数据和晶胞参数用 SAINT 程序还原和精修,全部强度数据均经 L_p 因子校正,并进行了经验吸收校正。晶体结构由直接法解出,对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,氢原子由理论加氢法得到,结构精修采用 Olex2^[16]程序包完成。晶体学数据详见表 1。

CCDC: 1404500, **1**; 1062985, **2**。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

配合物 **1** 和 **2** 的主要键长和键角分别列于表 2 和 3。晶体结构分析表明, **1** 属正交晶系, $Aba2$ 空间群; **2** 属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。两种配合物分子具有相似的结构(图 1),中心金属离子均为六配位,处于畸变的八面体配位环境。 **1** 中 Cu-N 和 Cu-O 键长

表 1 化合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the compounds

Compound	1	2
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₀ CuN ₆ O ₂ S ₂	C ₂₄ H ₂₀ NiN ₆ O ₂ S ₂
Formula weight	552.12	547.27
Temperature / K	296(2)	293(2)
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	<i>Aba2</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> / nm	1.206 20(5)	0.856 71(11)
<i>b</i> / nm	1.891 66(7)	1.227 81(16)
<i>c</i> / nm	1.040 08(4)	2.286 4(3)
β / (°)		93.037(4)
<i>V</i> / nm ³	2.373 17(16)	2.401 6(5)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.545	1.514
Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.132	1.017
<i>F</i> (000)	1 132	1 128
Crystal size / mm	0.21×0.20×0.19	0.26×0.13×0.13
Range of θ / (°)	3.38~27.0	3.32~25.01
Limiting indices (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	−15~15, −24~24, −13~13	−10~10, −14~14, −27~27
Reflections collected	18 737	30 986
Independent reflections	2 594	4 200
Observed reflections (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	1 989	3 348
Data, restraints, parameters	2 594, 66, 196	4200, 57, 318
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.034	1.046
Final <i>R</i> indices (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.038 5, 0.084 8	0.054 2, 0.154 6
<i>R</i> indices (all data)	0.062 4, 0.097 2	0.0707, 0.167 0
($\Delta\rho$) _{max} , ($\Delta\rho$) _{min} / (e·nm ⁻³)	293, −212	1 213, −577

表 2 配合物 1 的主要键长及键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for the complex 1

Cu1-N2 ⁱ	0.196 7(2)	Cu1-O1 ⁱ	0.216 7(3)	Cu1-N1 ⁱ	0.218 4(3)
Cu1-N2	0.196 7(2)	Cu1-O1	0.216 7(3)	Cu1-N1	0.218 4(3)
O1-C8	0.125 4(4)	N2-C6	0.128 8(4)	N2-N3	0.137 8(4)
N3-C8	0.132 9(4)	C5-C6	0.146 8(5)	C8-C9	0.147 4(4)
N2 ⁱ -Cu1-N2	172.4(2)	N2-Cu1-O1	75.9(1)	O1 ⁱ -Cu1-N1 ⁱ	151.6(9)
N2 ⁱ -Cu1-O1 ⁱ	75.9(1)	O1 ⁱ -Cu1-O1	100.6(2)	O1-Cu1-N1 ⁱ	92.0(1)
N2-Cu1-O1 ⁱ	99.2(1)	N2 ⁱ -Cu1-N1 ⁱ	77.0(1)	N2 ⁱ -Cu1-N1	108.6(1)
N2 ⁱ -Cu1-O1	99.2(1)	N2-Cu1-N1 ⁱ	108.6(1)	N2-Cu1-N1	77.0(1)
O1 ⁱ -Cu1-N1	92.0(1)	O1-Cu1-N1	151.6(9)	N1 ⁱ -Cu1-N1	88.6(1)
N1-Cu1-N2-C6	−6.8(3)	O1-Cu1-N2-N3	8.3(2)	O1-Cu1-N2-C6	−178.2(3)
N1-Cu1-N2-N3	179.6(2)	O1-C8-C9-C10	173.9(1)	N3-C8-C9-S1	179.7(5)
N2-N3-C8-O1	2.0(5)	N3-C8-C9-C10	−3.9(1)	N1-C5-C6-N2	−4.0(4)
N2-N3-C8-C9	179.6(3)	O1-C8-C9-S1	−2.4(6)	C4-C5-C6-N2	173.9(3)

Symmetry code: ⁱ −*x*, −*y*, *z*

表 3 配合物 2 的主要键长及键角

Table 3 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for the complex 3

Ni1-N5	0.198 2(3)	Ni1-O1	0.208 6(3)	Ni1-N6	0.209 5(4)
Ni1-N2	0.197 8(4)	Ni1-O2	0.209 1(3)	Ni1-N3	0.210 4(4)
O1-C5	0.127 1(5)	N2-C19	0.129 4(6)	N1-C17	0.133 0(6)
O2-C17	0.126 0(5)	C19-C20	0.146 8(7)	N1-N2	0.136 1(5)
N5-C6	0.129 1(6)	N5-N4	0.138 1(5)	N4-C5	0.133 1(5)
N5-Ni1-N2	178.0(1)	N5-Ni1-O1	77.3(1)	O1-Ni1-N2	102.4(1)
N5-Ni1-O2	101.0(1)	O2-Ni1-N2	77.1(1)	O1-Ni1-O2	94.1(1)
N5-Ni1-N6	77.7(1)	N2-Ni1-N6	102.6(1)	O1-Ni1-N6	154.9(1)
N6-Ni1-O2	90.9(1)	N5-Ni1-N3	104.3(2)	N2-Ni1-N3	77.7(2)
O1-Ni1-N3	93.6(1)	O2-Ni1-N3	154.7(1)	N6-Ni1-N3	92.3(1)
N5-N4-C5-O1	-0.8(5)	N6-C8-C6-N5	0.5(5)	N5-N4-C5-C4	178.5(3)
N2-N1-C17-O2	1.6(6)	N2-C19-C20-N3	2.1(6)	N2-N1-C17-C16	-176.6(5)
C6-N5-N4-C5	-178.0(4)	C17-N1-N2-C19	178.6(4)		

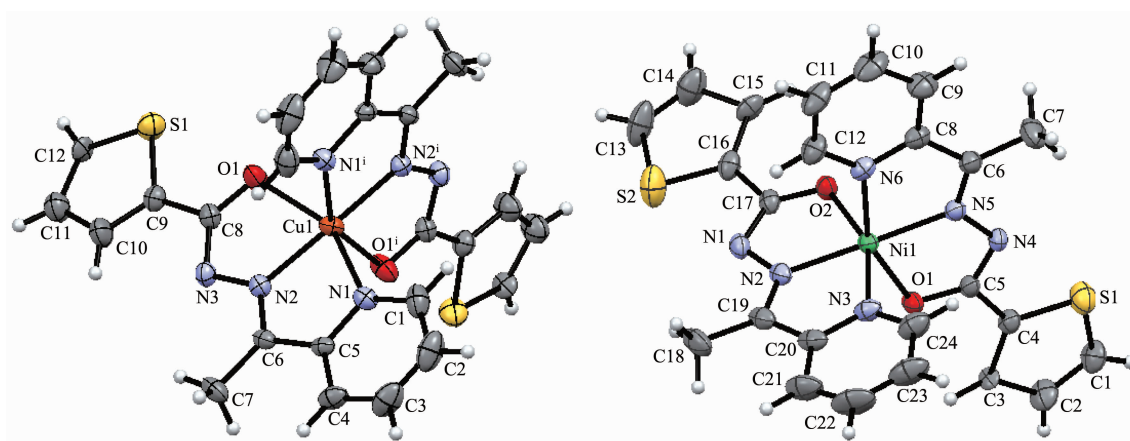
Symmetry code: $i-x, -y, z$

图 1 化合物 1 和 2 的分子结构图(椭球率 30%)

Fig.1 Molecular structure of 1 and 2 with 30% probability ellipsoids

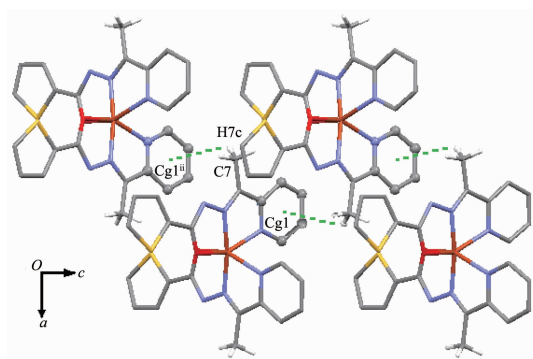
为 0.196 7(2)~0.218 4(3) nm, 键角为 $75.87(10)^{\circ}$ ~ $172.41(19)^{\circ}$; 而 2 中 Ni-N 和 Ni-O 键长为 0.197 8(4)~0.210 4(4) nm, 键角为 $77.13(13)^{\circ}$ ~ $177.98(14)^{\circ}$ 。与文献^[17]的键长相似, 酰肼配体同样以烯醇式配位, 用吡啶基 N、亚胺基 N 和羰基 O 与金属配位形成 2 个稳定的五元环。但是配合物 2 与文献^[17]报导的铜配合物结构不同, 后者因为异烟酰基片段吡啶 N 和乙酸根参与配位, 形成四方锥配位多面体构型; 而前者尽管金属盐选用的也是乙酸铜, 但 2-乙酰基吡啶缩噻吩-2-甲酰肼与铜形成的却是八面体配位多面体构型。

在 1 中酰肼配体的所有非氢原子几乎共平面, 噻吩环与吡啶环的二面角为 7.0° ; 2 个酰肼配体接

近垂直, 二面角为 85.5° 。在 2 中 2 个酰肼的噻吩环与吡啶环的二面角分别为 5.4 和 13.8° , 2 个酰肼配体分子二面角为 86.5° 。

分子间弱的相互作用对晶体的稳定化和超分子的构建发挥着重要作用。在 1 中甲基与相邻分子的吡啶环之间的 C-H $\cdots\pi$ 作用将配合物连接为一种平行于 ac 面的二维超分子化合物(图 2)。而在 2 中则存在着更丰富的分子间作用。首先, 可以观察到配合物结构基元借助噻吩环与吡啶环间双重 C-H $\cdots\pi$ 作用(C14-H14 $\cdots$ Cg1ⁱⁱ 0.327 9 nm; Cg1: C8C9C10C11C12N6)形成二聚体; 而“二聚体”进一步通过吡啶环(C11-H11)与酰胺基 N1 之间双重 C-H $\cdots$ N 氢键(C11-H11 $\cdots$ N1ⁱ; 0.271 5(4) nm)连接成二

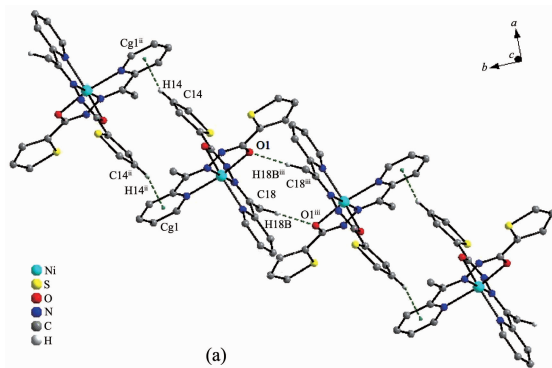
维网络结构(图3)。同时,“二聚体”之间还可观察到甲基(C18-H18B)与羰基 O1 构成的双重 C-H $\cdots$ O 氢键(C18-H18B $\cdots$ O1ⁱⁱⁱ 0.252 4 nm),呈现一种 C-H $\cdots$ π 和 C-H $\cdots$ O 交替作用的一维链(图4a)。另外,羰基 O2 与噻吩环(C1-H1A)之间也存在着 C-H $\cdots$ O 类型氢键(C1-H1A $\cdots$ O2^{iv} 0.251 4 nm),在这种氢键作用



Cg1: Ni1C1C2C3C4C5; C7-H7c $\cdots$ Cg1ⁱⁱ 0.317 37(1) nm, 0.373 59(40) nm, 119.0°; Symmetry code: ⁱⁱ -0.5-x, y, -0.5+z

图2 晶体1中的C-H $\cdots$ π 作用

Fig.2 C-H $\cdots$ π interaction in crystal of 1

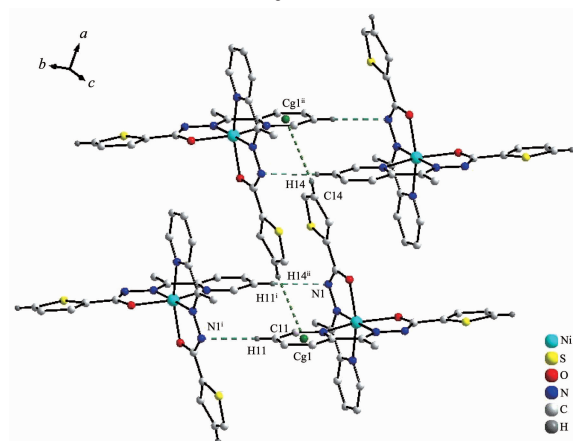


Symmetry codes: ⁱⁱ 2-x, 1-y, -z; ⁱⁱⁱ 1-x, -y, -z; ^{iv} 2-x, -0.5+y, 0.5-z; ^v 2-x, 0.5+y, 0.5-z;
C18-H18B $\cdots$ O1ⁱⁱⁱ: 0.252 4 nm, 0.333 6(6) nm, 142.5°; C1-H1A $\cdots$ O2^{iv}: 0.251 4 nm, 0.343 6(6) nm, 169.7°

图4 晶体2中的C-H $\cdots$ O氢键

Fig.4 C-H $\cdots$ O hydrogen bonding in crystal of 2

下配合物结构基元呈现一种一维螺旋链结构(图4b)。正是这些 C-H $\cdots$ O 作用进一步将前述二维网络扩展为三维超分子网络。



Symmetry codes: ⁱ 1-x, 1-y, -z; ⁱⁱ 2-x, 1-y, -z; Cg1: C8C9C10C11C12N6;
C11-H11 $\cdots$ N1ⁱ: 0.271 5(4) nm, 0.358 3(7) nm, 155.7(4)°; C14-H14 $\cdots$ Cg1ⁱⁱ: 0.327 9 nm, 0.393 7(7) nm, 129.5°

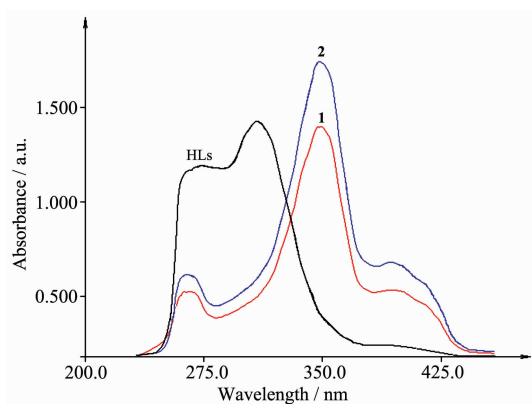
图3 C-H $\cdots$ N 和 C-H $\cdots$ π 作用构筑的2的二维层结构

Fig.3 2D layered structure of 2 formed through C-H $\cdots$ N and C-H $\cdots$ π interactions

2.2 红外光谱和电子光谱

配体 HLs 中 1 647 和 1 621 cm^{-1} 处的强吸收归属于羰基和亚胺基的伸缩振动, 3 170 cm^{-1} 归属于酰胺的 N-H 伸缩振动, 配合物 1 和 2 中 $\nu_{\text{C=O}}$ 和 ν_{NH} 消失, 说明配合物中 HLs 配体以烯醇式配位, 金属配位导致亚胺基 $\nu_{\text{C=N}}$ 红移至 1 597 cm^{-1} , 因此所有化合物在 1 577~1 418 cm^{-1} 范围的一组吸收峰归属于芳环骨架的伸缩振动, 857~740 cm^{-1} 归属于芳环 C-H 面外弯曲振动, 717~702 cm^{-1} 范围的一个吸收峰是噻吩 C-S 的特征。

化合物 DMSO 溶液的紫外可见光谱见图 7, 化合物 HLs 在 274 和 309 nm 附近的吸收带分别属于配体的 π - π^* 电子跃迁(即所谓的 K 带)和分子内的荷移跃迁(ILCT)。在配合物中配体以烯醇式与金属配位, 共轭程度增大, 电子的流动性增强, ILCT 跃迁红移, 而且吸收峰的相对强度发生显著变化。1 和 2 的结构相似, 电子吸收光谱也很相似, 266 和 264 nm 吸收带属 π - π^* 电子跃迁, 而 349 nm 附近的强吸收带归属 ILCT, 394 nm 处出现的新的吸收带来自配体与金属之间的荷移跃迁(LMCT)。



λ_{max} : 274, 309 nm for HLs; 266, 349, 394 nm for **1**; 264, 348, 394 nm for **2**

图 5 配体和配合物的紫外可见吸收光谱

Fig.5 UV-Vis spectra of the ligands and complex

2.3 量化计算

用 Gaussian 09 程序包^[18], 采用密度泛函理论 (DFT)^[19], 在 B3LYP 水平对 C, H, O, N, S 原子用 6-31G(d)基组, Cu 和 Br 原子用 lanl2dz 基组, 计算了配合物 **1** 的自然电荷布居和 Wiberg 键级以及分子的碎片对前线分子轨道的贡献(表 4~6)。计算采用的原子坐标来自晶体结构数据。计算中收敛精度采用程序的默认值。

表 4 配合物 **1** 的前线分子轨道能量和分子碎片对该分子轨道贡献

Table 4 Frontier molecular orbital energy and molecular fragment contribution to the molecular orbitals of complex **1**

Orbital	Energy / eV	Contribution of Cu / %	Contribution of C ₈ N ₃ O / %	Contribution of C ₄ S / %
139 α	-1.717	1.4	88.5	2.5
138 α	-1.774	68.4	31.6	0.0
137 α (SOMO)	-5.171	0.0	78.8	21.2
136 α	-5.195	0.0	75.6	24.4

表 5 化合物 **1** 的 NBO 电荷布居

Table 5 NBO charges populations of the complex **1**

Atom	Charge / e	Atom	Charge / e	Atom	Charge / e	Atom	Charge / e	Atom	Charge / e	Atom	Charge / e
N1	-0.469	O1	-0.652	C3	-0.183	C6	0.241	C9	-0.324	C12	-0.378
N2	-0.270	C1	0.117	C4	-0.212	C7	-0.642	C10	-0.174	S1	0.519
N3	-0.451	C2	-0.233	C5	0.191	C8	0.625	C11	-0.229	Cu1	0.857

表 6 化合物 **1** 的 Wiberg 键级

Table 6 Wiberg bond order of the complex **1**

Cu1-O1	0.246	C8-O1	1.413	C6-N2	1.594	C8-C9	1.041
Cu1-N1	0.206	C8-N3	1.332	C6-C5	1.083	N1-C1	1.405
Cu1-N2	0.307	N2-N3	1.163	C6-C7	1.015	N1-C5	1.307
C1-C2	1.402	C2-C3	1.424	C3-C4	1.425	C4-C5	1.361
C9-C10	1.502	C10-C11	1.310	C11-C12	1.567	C9-S1	1.187

配合物 **1** 的 LUMO 和 HOMO 都较低, 而且 $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = 3.397$ eV, 差值较大, 说明该化合物具有较好的热稳定性。将分子分为 3 部分, 分别为铜原子 Cu、吡啶酰胺 C₈N₃O、噻吩基 C₄S。最高占据轨道(SOMO)电子云主要集中在 C₈N₃O(78.8%)和噻吩基(21.2%), 根据分子轨道理论, 最高及其附近的占有分子轨道具有优先提供电子的作用, 说明 C₈N₃O 部分优先提供电子与金属离子形成配位键。而最低空轨道 138 α 的电子云主要集中在 Cu (68.4%)和 C₈N₃O(31.6%)上, 说明该片段空轨道可作为电子的受体, 成为化合物反应的活性中心; 电子由 137 α 向 138 α 跃迁时, 主要发生的是电子由 C₈N₃O 和 C₄S 向 Cu 的荷移跃迁(LMCT)。而电子由 137 α 向 139 α 跃迁时, 主要发生的是电子由 C₄S 向 C₈N₃O 的电荷转移跃迁(ILCT)和 C₈N₃O 向 C₈N₃O 的电子跃迁(即 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁)。

铜在配合物 **1** 中的化合价为 +2, 由表 5 可见, Cu1、O1、N1 和 N2 的净电荷分别为 0.857e、-0.652e、-0.469e 和 -0.270e, 铜原子所带电荷远小于 2e, 说明配位原子部分负电荷转向了中心离子, 从而从理论上证明配位键的存在。电荷转移的结果也使得与配位原子相连的 C1、C5、C6、C8 成为正电荷较为集

中的原子。从表6可知,C1-C2、C2-C3、C3-C4、C4-C5、C5-N1和N1-C1的Wiberg键级平均值为1.387,C9-C10、C10-C11和C11-C12的键级平均值为1.460,小于1.500,这是共轭 π 键作用的结果。C6-N2的键级为1.594,属典型的双键;C8-O1的键级为1.413,小于1.500,是羰基烯醇化配位导致电子转移的结果。Cu1-O1、Cu1-N2和Cu1-N1的键级分别为0.246、0.206和0.307,说明在配位能力上吡啶基N1>羰基O1>亚胺基N2;同时说明Cu1-N2在热分解时可能优先断裂,成为热解引发键^[20]。

参考文献:

- [1] Wróbel D, Graja A. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**,**255**(21/22): 2555-2577
- [2] Ye B H, Tong M L, Chen X M. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249:545-565
- [3] Choubey S, Chattoopadhyay S, Bhar K, et al. *J. Chem. Sci.*, **2014**,**126**(6):1685-1694
- [4] WEI Tai-Bao(魏太保), LENG Yan-Li(冷艳丽), WANG Yong-Cheng(王永成), et al. *Chinese J. Org. Chem.*(有机化学), **2009**,**29**(2):216-221
- [5] YE Xing-Pei(叶行培), WANG Guan-Jie(王冠杰), PAN Peng(潘鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(12):2789-2795
- [6] CHEN Yan-Min(陈延民), JIANG Xia(江霞), CHEN Guang-Hui(陈广慧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(11):2159-2166
- [7] CHEN Yan-Min(陈延民), XIE Qing-Fan(解庆范), WEI Zan-Bin(魏赞斌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(6):1243-1249
- [8] Ying S M. *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**,**22**:82-84
- [9] Zheng C Z, Wang L, Liu J. *J. Mol. Struct.*, **2012**,**1018**(27): 78-83
- [10] Ebrahimipour S Y, Khabazadeh H, Castro J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2015**,**427**:52-61
- [11] You Z L, Shi D H, Zhang J C, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2012**,**384**:54-61
- [12] Mondal S, Naskar S, Dey A K, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2013**,**398**:98-105
- [13] Khandar A A, Afkhami F A, Hosseini-Yazdi S A, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2015**,**427**:87-96
- [14] Li Y, Zhao J, He C C, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2015**,**150**: 28-37
- [15] Richardson D R, Becker E, Bernhardt P V. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1999**,**55**:2102-2105
- [16] Bourhis L J, Dolomanov O V, Gildea R J, et al. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found.*, **2015**,**A71**: 59-75
- [17] CHEN Yan-Min(陈延民), XIE Qing-Fan(解庆范), LIU Jin-Hua(刘金花), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**:74-80
- [18] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 09, Revision A. 02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [19] Dreizler R M, Gross E U K. *Density Functional Theory*. Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, **1990**.
- [20] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李薇). *Comput. Appl. Chem.*(计算机与应用化学), **2010**,**27**(12):1669-1672