

四核钙配位化合物 $[\{\text{Ca}(\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_7\text{S})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})\}_3\{\text{Ca}(\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_7\text{S})(\text{DMSO})_2\}] \cdot 4\text{DMSO}$ 的合成和晶体结构及光致发光性能*

张尊听** 郭亚宁 刘谦光

(陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062)

摘要 采用浓硫酸对白杨素进行磺化, 磺化产物与 $\text{Ca}(\text{II})$ 络合, 合成了结构新颖的四核钙配位标题化合物 $[\{\text{Ca}(\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_7\text{S})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})\}_3\{\text{Ca}(\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_7\text{S})(\text{DMSO})_2\}] \cdot 4\text{DMSO}$. 采用 IR, ^1H NMR 和 X 射线单晶衍射法对其进行了表征和晶体结构测定. 标题化合物属于三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数 $a = 1.4725(6)$, $b = 1.6480(7)$, $c = 2.1006(8)$ nm, $\alpha = 83.928(7)^\circ$, $\beta = 85.938(7)^\circ$, $\gamma = 85.212(7)^\circ$, $V = 5.041(3)$ nm³, $D_c = 1.476$ g/cm³, $Z = 2$, $m = 0.568$ nm⁻¹, $F(000) = 2324$, $R = 0.0778$, $wR = 0.1821$. 标题化合物为四核钙配位化合物, 4 个 $\text{Ca}(\text{II})$ 被 4 个配体 5-羟基氧负离子-7-羟基黄酮-6-磺酸根的羰基和羟基氧负离子桥联, 形成近似正方形. $\text{Ca}(\text{II})$ 的配位数都是 7, 配位原子分别来自 5-羟基氧负离子-7-羟基黄酮-6-磺酸根的羟基、羰基、磺酸根的氧原子, 以及水和 DMSO 的氧原子. 4 个配体位于 4 个配位 $\text{Ca}(\text{II})$ 组成的正方形平面两侧, 同侧配体两两平行且它们之间存在 π - π 堆积作用, 异侧配体之间近似垂直. 同时, 发现了标题化合物固体具有光致发光现象, 在 $\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm 条件下可发出 $\lambda_{\text{em}} = 520$ nm 的绿色荧光, 并对其发光机制进行了探讨.

关键词 白杨素 磺化 四核钙配位化合物 晶体结构 光致发光

钙离子在细胞新陈代谢过程中有多种重要的结构和催化作用, 它们既可以作为酶激活剂, 又可在脂蛋白中桥联邻近的羧酸根而使细胞膜强化, 还可以作为细胞外酶的辅因子. 在复杂的生命过程中, 钙离子还对神经传导、肌肉收缩、激素释放、血液凝结等

起调节控制作用^[1~4]. 白杨素是广泛存在于自然界且生物活性较高的黄酮类化合物, 由于羰基和羟基的特殊性它们能和金属离子配位形成稳定的螯合物, 目前文献报道白杨素或其磺化物与金属离子形成的配位化合物都是单核配位化合物^[5~8]. 在多核配合物

2004-02-24 收稿, 2004-04-05 收修改稿

* 陕西省科学技术研究发展计划攻关项目资助(2001K11-G5)

** E-mail: zhangzuntong@sina.com

体系中由于金属离子之间通过电子传递所产生的相互作用以及它们与桥基、端基配体的相互协调和影响,使它们呈现出许多不同于单核配合物的物理功能、化学性质和生物活性^[9]. 近年来,水或非水体系中的金属配位化学已有一些研究^[10~12], 尽管羧基桥联的双金属螯合化合物在生物无机化学方面有一定的发展,但是以羧基、羟基和羰基氧桥联的多核钙配合物目前几乎没有报道^[13, 14]. 本文以白杨素为先导化合物,对其进行磺化,磺化衍生物与 $\text{Ca}(\text{II})$ 络合,合成了结构新颖的四核钙配位标题化合物 $[\{\text{Ca}(\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_7\text{S})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})\}_3\{\text{Ca}(\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_7\text{S})(\text{DMSO})_2\} \cdot 4\text{DMSO}]$ (结构式见图 1), 采用 IR, ^1H NMR 和 X 射线单晶衍射法对其结构进行了表征和晶体结构测定. 标题化合物是一个四核钙的配合物, 4 个 $\text{Ca}(\text{II})$ 被配体 5-羟基氧负离子-7-羟基黄酮-6-磺酸根的羰基和羟基氧负离子桥联, 形成近似正方形. 每一个 $\text{Ca}(\text{II})$ 和一个配体之间都是三齿配位, 4 个 $\text{Ca}(\text{II})$ 的配位数都是 7, 配位原子分别来自 5-羟基氧负离子-7-羟基黄酮-6-磺酸根的羟

基、羰基、磺酸根的氧原子, 以及水和 DMSO 的氧原子. 4 个配体位于 4 个配位 $\text{Ca}(\text{II})$ 组成的正方形平面两侧, 同侧配体两两平行且它们之间存在 π - π 堆积作用, 异侧配体之间近似垂直. 同时, 我们发现标题化合物固体具有光致发光现象, 在 $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$ 条件下激发可发出 $\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$ 的绿色荧光, 并对其发光机制进行了探讨.

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

红外光谱采用 Nicolet 170SX FT-IR 红外光谱仪测定(KBr 压片); ^1H NMR 用 Bruker AM-300 超导核磁共振仪, TMS 作内标; C, H 元素分析在 PE-2400 自动测量仪上测定; 晶体结构用 Bruker Smart-1000 CCD 型单晶衍射仪测定; 熔点用 X4 熔点测定仪测定(温度计未校正); 荧光光谱在 Perkin-Elmer LS-50B 荧光/磷光/发光光谱仪上测定, 紫外光谱在 TU-1901 型紫外

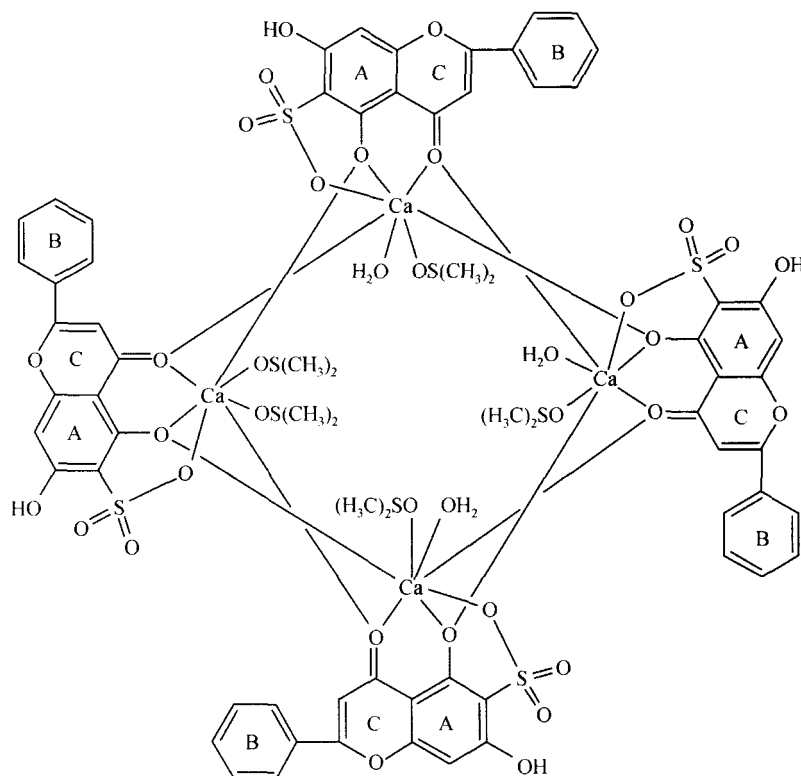


图 1 标题化合物 $[\{\text{Ca}(\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_7\text{S})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})\}_3\{\text{Ca}(\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_7\text{S})(\text{DMSO})_2\}]$ 结构式

可见分光光度计上测定. 白杨素(纯度>98%)购于江苏省南通利田化工有限公司, 其他化学试剂为分析纯.

1.2 标题化合物的合成

称取 2.0 g 白杨素置于 25 mL 圆底烧瓶中, 加入 10 mL 浓 H_2SO_4 在 80°C 水浴下反应 12 h, 倾入 40 mL 饱和 NaCl 水溶液中, 析出黄色沉淀, 静置 2 h, 过滤, 再用饱和 NaCl 水溶液洗沉淀至中性, 给滤出的沉淀物加水 200 mL, 溶解, 称取 3 g NaCl 固体加入其中, 出现混浊, 加热溶解, 静置过夜, 析出黄色沉淀, 过滤. 将滤出的黄色沉淀用 50 mL 水溶解, 加入饱和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 8 mL, 有沉淀生成, 过滤出该沉淀. 该沉淀有少部分不溶于沸水, 过滤出不溶于沸水的沉淀, 将其用含 5% 水的 DMSO 重结晶, 得亮黄色立方块状晶体 0.35 g 为标题化合物——化合物 I, 产率为 7.8%. 过滤后的沸水溶液室温放置得黄色针状晶体 2.10 g 为化合物 II, 产率为 82.1%.

化合物 I: m.p: 280°C (分解). UV(DMSO) $I_{\max}$: 260 nm. IR(KBr) $\tilde{\nu}$: 3432, 3007, 2913, 1635, 1590, 1551, 1451, 1380, 1261, 1199, (宽而强), 1172, 1103, 1033 cm^{-1} . ^1H NMR(DMSO- d_6 , 300 MHz): δ : 6.90(s, 1 H, H-C₃), 6.16(s, 1H, H-C₈), 7.57(m, 3H, H-C_{3'}, H-C_{5'}, H-C₄), 8.07(d, 2H, H-C_{2'}, H-C_{6'}), 10.87(s, 1H, OH-C₇). **计算值:** $\text{C}_{78}\text{H}_{86}\text{Ca}_4\text{O}_{40}\text{S}_{13}$: C 41.78, H 3.84; **实测值:** C 41.81, H 3.90.

化合物 II: m.p: 312°C (分解). IR(KBr) $\tilde{\nu}$: 3445, 2354, 1644, 1485, 1369, 1231, 1175(宽而强), 1094, 1037 cm^{-1} . ^1H NMR(DMSO- d_6 , 300 MHz): δ : 7.09(1H, s, H-C₃), 6.64(1H, s, H-C₈), 7.67(1H, d, J = 6.21 Hz, H-C₆), 7.72 (2H, d, J = 6.90 Hz, H-C_{3'}, H-C₅), 8.19(2H, d, J = 6.24 Hz, H-C_{2'}, H-C₆), 12.42(1H, s, HO-C₇), 12.89(1H, s, HO-C₅)与文献[8]报道的 5, 7-二羟基黄酮-4'-磺酸基阴离子结构一致.

1.3 晶体结构的测定

以含 5% 水的 DMSO 为溶剂, 配制适量的化合物 I 饱和溶液, 室温下放置 2 周得黄色立方块状单晶用于结构测试. 选取合适大小的单晶, 在 Bruker Smart-1000 CCD 型单晶衍射仪上进行衍射实验. 用 0.071073 nm 的 $\text{MoK}\alpha$ 射线, 石墨单色器, 以 ω 扫描方式, 在 293(2)K 下共收集衍射点 25871 个, 其中独立衍射点 17110 个, 13211 个 $I \geq 2s(I)$ 可观察点用于结构解析和最小二乘法修正, 参与精确修正的参数为 1261, 全部强度数据经 LP 因子校正和经验吸收校正, 结构由直接法解出, 由可观察点计算的最终偏离因子 $R = 0.0778$, $wR = 0.1821$. 全部计算均用 SHELXS 97 程序完成. 晶体学数据及结构分析参数列于表 1. 部分非氢原子坐标及等效温度因子、键长和键角分别列于表 2~4.

表 1 标题化合物的晶体学数据

分子式	$\text{C}_{78}\text{H}_{86}\text{Ca}_4\text{O}_{40}\text{S}_{13}$
分子量	2240.57
晶体大小	0.48 mm × 0.33 mm × 0.11 mm
晶系, 空间群	三斜, $P\bar{1}$
a, b, c	$a = 1.4725(6)$, $b = 1.6480(7)$, $c = 2.1006(8)$ nm
α, β, γ	$\alpha = 83.928(7)^\circ$, $\beta = 85.938(7)^\circ$, $\gamma = 85.212(7)^\circ$
V	$5.041(3)$ nm ³
D_c, Z	1.476 g/cm ³ , 2
m	0.568 mm ⁻¹
$F(000)$	2324
h, k, l	$16 \leq h \leq 17$, $-19 \leq k \leq 19$, $-20 \leq l \leq 25$
数据收集范围	$1.75^\circ \sim 25.03^\circ$
总衍射点	25871
独立衍射点	17110
$R, wR[I \geq 2s(I)]$	0.0778, 0.1821
$R, wR[\text{全部数据}]$	0.1641, 0.2301
F^2	0.933
最大和最小电子残留峰	1085, 763 e/nm ²



表 2 标题化合物的部分原子坐标($\times 10^4$)和等效温度因子($\text{nm}^2 \times 10$)

	x	y	z	U(eq)
Ca(1)	4628(1)	7477(1)	6792(1)	39(1)
Ca(2)	2068(1)	8206(1)	6680(1)	40(1)
Ca(3)	1448(1)	6545(1)	8051(1)	41(1)
Ca(4)	3909(1)	5611(1)	7971(1)	41(1)
O(1)	2307(3)	9536(3)	9099(2)	58(1)
O(2)	1957(3)	7889(3)	7842(2)	45(1)
O(3)	3423(3)	8483(3)	7124(2)	39(1)
O(4)	4703(3)	10722(3)	7904(2)	66(1)
O(5)	5304(3)	8774(3)	6826(2)	56(1)
O(6)	4339(3)	9799(3)	6238(2)	60(1)
O(7)	5479(3)	10212(3)	6875(2)	65(1)
O(8)	1478(3)	4336(3)	6156(2)	60(1)
O(10)	1380(3)	6962(3)	6952(2)	42(1)
O(12)	864(3)	8219(3)	5955(2)	55(1)
O(16)	4321(3)	6999(3)	7925(2)	44(1)
O(23)	3263(3)	7246(3)	6294(2)	41(1)
O(29)	6139(3)	7070(3)	7006(3)	72(2)
O(30)	5127(4)	7603(4)	5721(2)	79(2)
O(31)	1279(4)	9370(4)	7025(3)	86(2)
O(32)	2737(4)	9130(3)	5862(2)	73(2)
S(1)	4843(1)	9596(1)	6797(1)	49(1)
S(2)	49(1)	7777(1)	6106(1)	50(1)
S(6)	4852(6)	8496(6)	5297(4)	85(3)
S(6')	5484(2)	7907(2)	5067(1)	54(1)
S(10)	7710(3)	1971(3)	7128(2)	93(1)
S(10')	7266(6)	1675(7)	7535(5)	132(5)
S(11)	2039(3)	2916(3)	764(3)	172(2)
C(1)	1661(5)	8980(5)	9224(3)	52(2)
C(2)	1537(5)	8459(4)	8797(3)	50(2)
C(3)	2089(4)	8419(4)	8211(3)	40(2)
C(4)	2786(4)	8986(4)	8094(3)	39(2)
C(5)	3424(4)	9004(4)	7542(3)	40(2)
C(6)	4063(4)	9596(4)	7477(3)	44(2)
C(7)	4093(5)	10141(4)	7945(3)	50(2)
C(8)	3495(5)	10108(4)	8481(3)	52(2)
C(9)	2863(5)	9533(4)	8547(3)	46(2)
C(10)	1141(5)	9046(5)	9828(3)	56(2)
C(11)	1186(6)	9720(6)	10174(4)	78(3)
C(12)	682(7)	9790(7)	10744(4)	94(3)
C(13)	175(8)	9165(9)	10992(5)	112(4)
C(14)	120(7)	8493(7)	10686(5)	103(3)
C(15)	618(6)	8425(5)	10095(4)	74(2)
C(16)	2167(5)	4016(4)	6525(3)	51(2)
C(17)	2505(4)	4451(4)	6934(3)	45(2)
C(18)	2184(4)	5287(4)	7019(3)	37(1)
C(19)	1474(4)	5634(4)	6603(3)	36(1)
C(20)	1105(4)	6466(4)	6591(3)	40(2)
C(21)	421(4)	6728(4)	6149(3)	41(2)
C(22)	95(4)	6189(4)	5776(3)	48(2)
C(23)	453(5)	5392(5)	5785(3)	55(2)
C(24)	1142(4)	5133(4)	6187(3)	46(2)
C(25)	2399(6)	3157(5)	6417(4)	63(2)
C(26)	1984(5)	2786(5)	5981(4)	63(2)
C(27)	2194(7)	1968(6)	5902(5)	90(3)
C(28)	2800(9)	1525(6)	6260(5)	96(3)
C(29)	3300(9)	1876(6)	6649(7)	135(5)
C(30)	3076(9)	2711(7)	6739(6)	124(4)

表 3 标题化合物的主要键长(nm)

化学键	键长	化学键	键长
Ca(1)-O(30)	0.2312(5)	Ca(1)-O(29)	0.2330(5)
Ca(1)-O(24)	0.2382(4)	Ca(1)-O(23)	0.2406(4)
Ca(1)-O(3)	0.2441(4)	Ca(1)-O(5)	0.2442(5)
Ca(1)-O(16)	0.2448(4)	Ca(1)-Ca(2)	0.3875(2)
Ca(1)-Ca(4)	0.3908(2)	Ca(2)-O(31)	0.2315(5)
Ca(2)-O(3)	0.2360(4)	Ca(2)-O(10)	0.2361(5)
Ca(2)-O(32)	0.2386(5)	Ca(2)-O(12)	0.2415(5)
Ca(2)-O(23)	0.2421(4)	Ca(2)-O(2)	0.2439(4)
Ca(2)-S(2)	0.3439(2)	Ca(2)-Ca(3)	0.3874(2)
Ca(3)-O(33)	0.2290(6)	Ca(3)-O(10)	0.2345(4)
Ca(3)-O(17)	0.2382(4)	Ca(3)-O(2)	0.2384(5)
Ca(3)-O(34)	0.2412(5)	Ca(3)-O(19)	0.2418(5)
Ca(3)-O(9)	0.2451(4)	Ca(3)-Ca(4)	0.3816(2)
Ca(4)-O(26)	0.2335(5)	Ca(4)-O(17)	0.2348(4)
Ca(4)-O(16)	0.2405(5)	Ca(4)-O(9)	0.2425(4)
Ca(4)-O(36)	0.2439(5)	O(1)-C(1)	0.1367(8)
O(2)-C(3)	0.1262(7)	O(3)-C(5)	0.1291(7)
O(4)-C(7)	0.1359(8)	O(5)-S(1)	0.1461(5)
O(9)-C(18)	0.1244(6)	O(15)-C(39)	0.1389(8)
O(18)-C(37)	0.1336(8)	O(22)-C(46)	0.1328(8)
O(22)-C(54)	0.1390(7)	O(25)-C(52)	0.1346(8)
O(26)-S(4)	0.1463(5)	O(29)-S(5)	0.1524(6)
O(30)-S(6)	0.1672(10)	O(31)-S(7)	0.1509(6)
O(33)-S(8)	0.1505(6)	O(35)-S(9)	0.1456(6)
O(40)-S(13)	0.1561(13)	S(1)-C(6)	0.1768(7)
S(2)-C(21)	0.1765(7)	S(5)-C(62)	0.1785(12)
S(6)-C(63)	0.1695(12)	S(7)-C(66)	0.1791(12)
S(7)-C(66)	0.1631(14)	S(8)-C(67)	0.1798(11)
S(9)-C(69)	0.1638(14)	S(12)-C(76)	0.1751(14)
S(13)-C(77)	0.1750(12)	C(1)-C(2)	0.1338(9)
C(1)-C(10)	0.1444(9)	C(3)-C(4)	0.1436(9)
C(6)-C(7)	0.1405(9)	C(10)-C(15)	0.1380(11)
C(16)-C(17)	0.1323(9)	C(17)-C(18)	0.1444(9)
C(23)-C(24)	0.1378(9)	C(26)-C(27)	0.1381(11)
C(31)-C(32)	0.1328(9)	C(36)-C(37)	0.1414(9)
C(40)-C(45)	0.1391(10)	C(41)-C(42)	0.1402(12)

1.4 标题化合物光致发光性能的测定

在狭缝 Emission Slit Width/Excitation 为 4 nm/3nm, $I_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$, 扫描速度为 200 nm/min 条件下, 对标题固体化合物进行发光性能测定, 其荧光光谱为图 2(a); 同时在 $I_{\text{ex}} = 317 \text{ nm}$, 狭缝 3 nm/3 nm, 其他条件不变时测定 10^{-6} mol/L 标题化合物 DMSO 溶液的光致发光性能, 荧光光谱为图 2(b).

2 讨论

2.1 白杨素的磺化反应

2001 年, Pusz 等^[8]在浓 H_2SO_4 中对白杨素进行磺化仅得到白杨素 B 环磺化物——白杨素-4 '磺酸钠, 而

我们在用浓 H_2SO_4 磺化白杨素时不仅得到了白杨素 B 环磺化物化合物 II 的阴离子, 还得到了白杨素 A 环磺化物化合物 I 的配体——5, 7-二羟基黄酮-6-磺酸根, 但化合物 II 产率 82.1% 为主要产物而化合物 I 的配体产率为 7.8% 为次要产物. 白杨素与浓 H_2SO_4 的磺化反应属于亲电取代反应机理, 反应中浓 H_2SO_4 既是磺化剂又是溶剂, 其质子可以与黄酮骨架 C 环(吡喃环)的氧原子结合生成盐(见下图 3). 虽然白杨素 A 环 5, 7 位有两个酚羟基可以使其 C_6 位活化, 但在浓 H_2SO_4 中 C 环氧原子带正电荷, 相当在 A 芳环上连接了一个强烈的吸电子钝化基团使 A 环的 C_6 位又被钝化, 在

表4 标题化合物的主要键角(°)

化学键	键角	化学键	键角
O(30)-Ca(1)-O(29)	86.6(2)	O(30)-Ca(1)-O(24)	97.24(18)
O(29)-Ca(1)-O(3)	138.43(17)	O(3)-Ca(1)-O(16)	77.97(14)
O(5)-Ca(1)-O(16)	103.70(15)	O(16)-Ca(1)-S(6)	168.80(18)
O(16)-Ca(1)-Ca(2)	89.45(10)	Ca(2)-Ca(1)-Ca(4)	88.80(4)
O(31)-Ca(2)-O(10)	116.6(2)	O(3)-Ca(2)-O(10)	122.13(15)
O(31)-Ca(2)-O(23)	163.1(2)	O(3)-Ca(2)-O(23)	73.29(14)
O(10)-Ca(2)-O(23)	79.50(15)	O(3)-Ca(2)-O(2)	69.41(14)
O(12)-Ca(2)-O(2)	127.22(16)	O(3)-Ca(2)-Ca(3)	94.11(11)
O(2)-Ca(2)-Ca(3)	36.08(10)	O(31)-Ca(2)-Ca(1)	129.12(16)
O(32)-Ca(2)-Ca(1)	79.58(14)	Ca(3)-Ca(2)-Ca(1)	89.69(4)
O(33)-Ca(3)-O(10)	98.78(19)	O(33)-Ca(3)-O(17)	112.7(2)
O(10)-Ca(3)-O(2)	71.29(15)	O(17)-Ca(3)-O(34)	146.04(18)
O(2)-Ca(3)-O(34)	83.50(19)	O(2)-Ca(3)-O(19)	102.15(16)
O(17)-Ca(3)-O(9)	73.98(14)	O(34)-Ca(3)-O(9)	139.56(17)
C(20)-Ca(3)-Ca(4)	96.49(11)	O(33)-Ca(3)-Ca(2)	133.51(16)
Ca(4)-Ca(3)-Ca(2)	90.15(4)	O(26)-Ca(4)-O(24)	75.68(16)
O(17)-Ca(4)-O(16)	70.47(15)	O(16)-Ca(4)-O(9)	106.70(15)
O(26)-Ca(4)-O(36)	83.50(19)	O(17)-Ca(4)-O(36)	73.94(16)
O(16)-Ca(4)-O(36)	140.43(16)	O(26)-Ca(4)-Ca(3)	137.81(15)
C(1)-O(1)-C(9)	120.0(5)	Ca(3)-O(2)-Ca(2)	106.85(16)
Ca(2)-O(3)-Ca(1)	107.64(16)	Ca(4)-O(9)-Ca(3)	103.02(15)
Ca(4)-O(16)-Ca(1)	107.24(15)	Ca(4)-O(17)-Ca(3)	107.57(16)
Ca(1)-O(24)-Ca(4)	109.62(15)	O(6)-S(1)-O(5)	113.0(3)
O(6)-S(1)-O(7)	112.1(3)	O(13)-S(2)-O(14)	112.2(3)
O(13)-S(2)-C(21)	109.0(3)	O(20)-S(3)-O(19)	112.8(3)
O(27)-S(4)-O(26)	109.6(3)	O(26)-S(4)-Ca(4)	32.3(2)
C(62)-S(5)-C(61)	92.5(8)	S(6')-S(6)-O(30)	57.2(4)
S(8')-S(8)-O(33)	61.1(5)	O(33)-S(8)-C(67)	104.9(5)
C(68)-S(8)-C(67)	97.6(9)	S(9')-S(9)-O(35)	71.6(6)
S(10)-S(10')-C(71)	72.8(9)	O(38)-S(11)-C(73)	104.7(6)
C(76)-S(12)-C(75)	105.6(9)	O(40)-S(13)-C(78)	94.4(9)
O(40)-S(13)-C(77)	101.0(9)	C(2)-C(1)-O(1)	120.4(6)
C(2)-C(1)-C(10)	125.9(7)	C(1)-C(2)-C(3)	122.8(7)
C(9)-C(4)-C(5)	118.3(6)	C(6)-C(5)-C(4)	117.9(6)
C(5)-C(6)-C(7)	120.9(6)	O(4)-C(7)-C(8)	116.0(6)
C(8)-C(9)-O(1)	114.6(6)	O(1)-C(9)-C(4)	122.1(6)
C(15)-C(10)-C(1)	120.8(7)	C(14)-C(13)-C(12)	122.4(9)
O(9)-C(18)-C(17)	120.6(5)	O(10)-C(20)-C(21)	121.0(6)
C(22)-C(21)-C(20)	121.3(6)	C(22)-C(23)-C(24)	118.3(6)
O(8)-C(24)-C(23)	114.7(6)	C(26)-C(25)-C(16)	122.2(7)
C(28)-C(27)-C(26)	120.4(10)	O(15)-C(31)-C(40)	112.8(6)
C(31)-C(32)-C(33)	123.8(6)	O(17)-C(35)-C(36)	121.2(6)
C(35)-C(36)-C(37)	121.0(6)	C(35)-C(36)-S(3)	116.7(5)
O(18)-C(37)-C(38)	116.6(6)	C(39)-C(38)-C(37)	118.4(6)
O(23)-C(48)-C(49)	125.7(5)	O(24)-C(50)-C(51)	119.5(6)
C(60)-C(55)-C(56)	118.2(7)	C(57)-C(56)-C(55)	119.6(10)
C(57)-C(58)-C(59)	120.6(9)	C(60)-C(59)-C(58)	119.1(10)

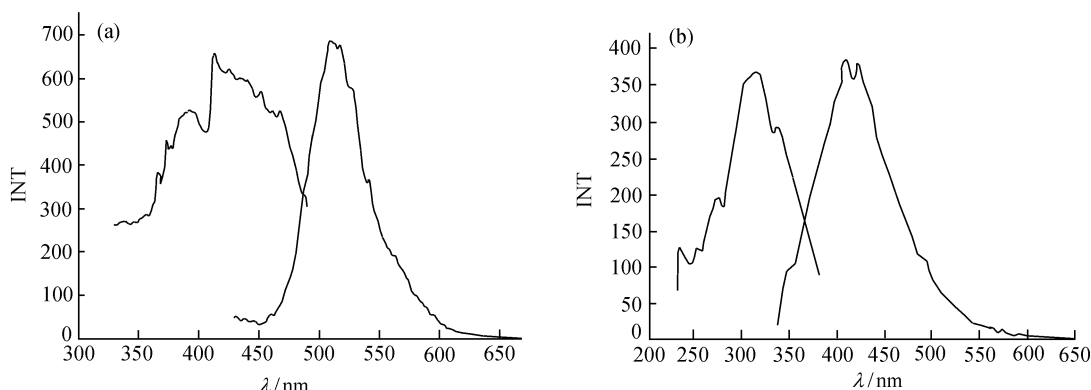


图2 标题化合物在室温下固态粉末(a)和 10^{-6} mol/L DMSO溶液(b)中的荧光光谱图

(a) $I_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$, $I_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$; (b) $I_{\text{ex}} = 317 \text{ nm}$, $I_{\text{em}} = 411 \text{ nm}$

浓 H_2SO_4 中对白杨素磺化时 A 环 C_6 位的反应活性没有 B 环 C_4' 位高, 故白杨素的主要磺化产物为 B 环 C_4' 取代产物, 而 A 环 C_6 位的磺化物为次要产物。

2.2 标题化合物的 IR, ^1H NMR 和 UV 光谱

在标题化合物的红外光谱中, 5-羟基氧负离子-7-羟基黄酮-6-磺酸根的 -C=O 吸收峰出现在 1635 cm^{-1} 处, 较自由配体黄酮体的 -C=O 吸收峰 1654 cm^{-1} 发生红移, 这表明 -C=O 发生了配位。游离 DMSO 的 $n(\text{S}=\text{O})$ 出现在 1100 处, 而在配合物中 $n(\text{S}=\text{O})$ 红移至 940 cm^{-1} 附近, 表明 DMSO 是通过氧与 $\text{Ca}(\text{II})$ 配位。配合物在 3493 cm^{-1} 处出现较强的水分子振动峰, 同时在 772 和 585 cm^{-1} 处出现水分子的面内摇摆振动和面外摇摆振动, 这表明水分子参与了配位^[15]。另外在 1189 (宽而强), 1097 , 1033 cm^{-1} 的峰为化合物的 -SO_3^- ^[16] 吸收。化合物 I 和化合物 II 的 ^1H NMR 相比较, 化合物 I 的 5-OH 氢消失, 说明该羟基以氧负离子形式参与了配位。标题化合物的紫外吸收光谱在 $190 \sim 400 \text{ nm}$ 有明显的宽峰, 最大吸收在 260 nm 处, 这和白杨素的紫外吸收图谱基本一致, 表明配合物的吸收来自黄酮配体。

2.3 标题化合物的晶体结构描述

标题化合物的分子结构和晶胞堆积分别见图 4 和 5。在图 4 中, 标题化合物的分子结构是由 4 个 5-羟基氧负离子-7-羟基黄酮-6-磺酸根、4 个 $\text{Ca}(\text{II})$ 、3 个水分子和 5 个 DMSO 分子组成。5-羟基氧负离子-7-羟基黄酮-6-磺酸根配体具有黄酮的结构骨架, 黄酮

结构的键长和键角与文献报道的黄酮结构^[17]相似。黄酮结构的 A 环和 C 环原子接近共平面(夹角为 2.5°), B 环平面和 A/C 环组成的平面夹角为 7.6° , 故整个黄酮分子骨架基本共平面。每一个 $\text{Ca}(\text{II})$ 和一个 5-羟基氧负离子-7-羟基黄酮-6-磺酸根配体之间都是三齿配位, 三个配位原子分别是 5-羟基氧负离子-7-羟基黄酮-6-磺酸根的羰基氧原子、5-羟基氧负离子和磺酸根的一个氧原子。4 个 $\text{Ca}(\text{II})$ 的配位数都是 7, $\text{Ca}2$, $\text{Ca}3$ 和 $\text{Ca}4$ 配位环境相同, 配位原子分别来自黄酮配体的 5-羟基负离子、羰基、磺酸根, 一分子 DMSO, 一分子水, 以及另外一配体的羟基氧负离子和第三个配体的羰基; 而 $\text{Ca}1$ 配位原子则不同于其他 3 个钙原子, 其配位水氧原子被 DMSO 上的氧原子取代。 $\text{Ca}1$, $\text{Ca}2$, $\text{Ca}3$ 和 $\text{Ca}4$ 被 4 个配体 5-羟基氧负离子-7-羟基黄酮-6-磺酸根的羰基氧($\text{O}2$, $\text{O}9$, $\text{O}16$ 和 $\text{O}23$)和羟基氧($\text{O}3$, $\text{O}10$, $\text{O}17$ 和 $\text{O}24$)负离子桥联, 组成近似的正方形($\text{Ca}1 \cdots \text{Ca}2$, $\text{Ca}2 \cdots \text{Ca}3$, $\text{Ca}3 \cdots \text{Ca}4$ 和 $\text{Ca}4 \cdots \text{Ca}1$ 之间的距离分别为 0.3875 , 0.3874 , 0.3816 和 0.3908 nm ; $\angle \text{Ca}2\text{-Ca}1\text{-Ca}4$, $\angle \text{Ca}3\text{-Ca}2\text{-Ca}1$, $\angle \text{Ca}4\text{-Ca}3\text{-Ca}2$ 和 $\angle \text{Ca}3\text{-Ca}4\text{-Ca}1$ 分别为 $88.80(4)^\circ$, $89.69(4)^\circ$, 90.15° 和 90.05°), 位于四个顶点, 形成四核钙配位化合物。四个黄酮配体分布于 4 个 $\text{Ca}(\text{II})$ 组成的正方形平面两侧, 配体 $\text{A}(\text{C}4\text{-C}9)\text{C}(\text{O}1, \text{C}1\text{-C}4, \text{C}9)\text{-B}(\text{C}10\text{-C}15)$ (AC-B 表示配体 5-羟基氧负离子-7-羟基黄酮-6-磺酸根黄酮环的连接方式)和 $\text{A}(\text{C}34\text{-C}39)\text{C}(\text{O}15, \text{C}31\text{-C}34, \text{C}39)\text{-B}(\text{C}40\text{-C}45)$ 处于同侧, 配体 $\text{A}(\text{C}19\text{-C}24)\text{C}(\text{O}8, \text{C}16\text{-C}19, \text{C}24)\text{-B}(\text{C}25\text{-C}30)$ 和 $\text{A}(\text{C}49\text{-C}54)\text{C}(\text{O}22, \text{C}46\text{-C}51)$ 处于对侧。

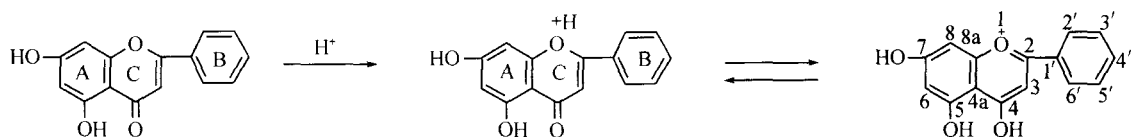
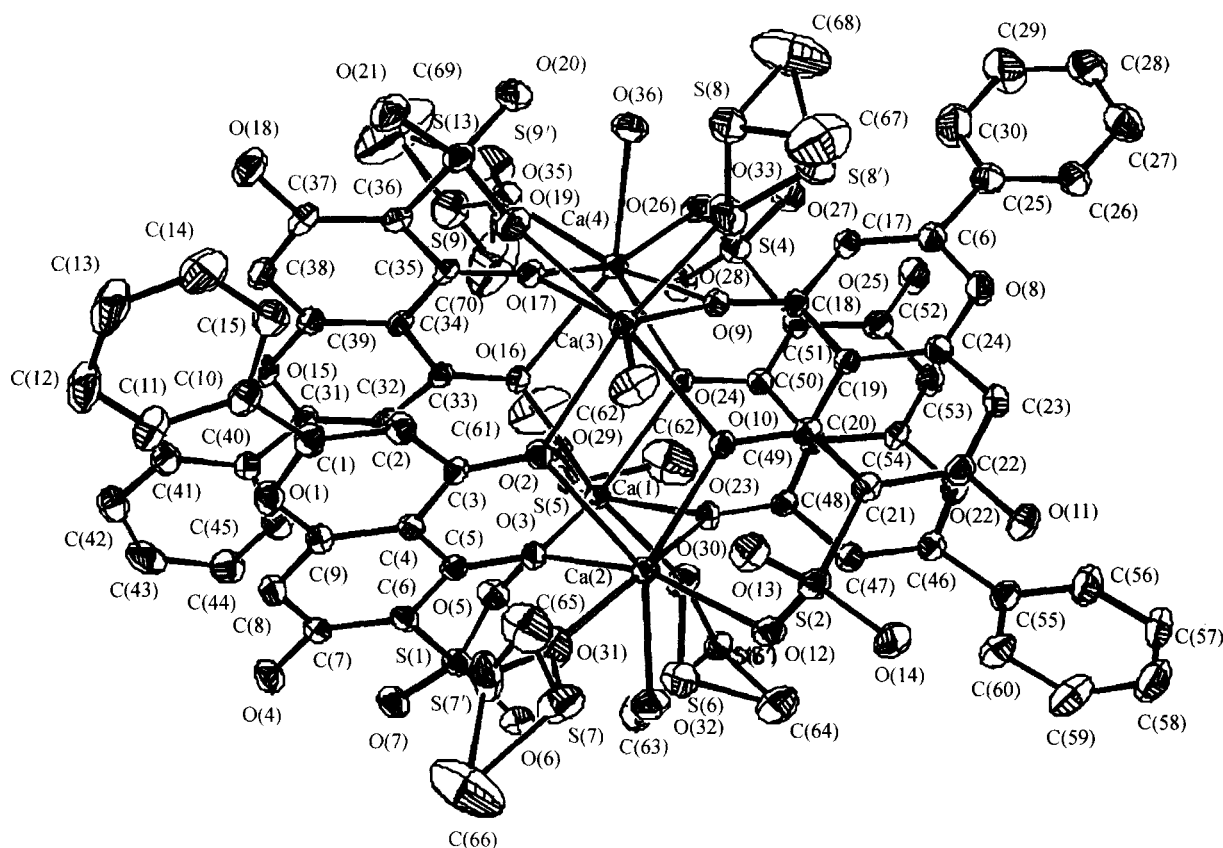
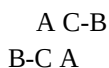
图 3 白杨素在浓 H_2SO_4 中的互变异构体

图 4 标题化合物的分子结构图

C49, C54)-B(C55-60)处于另一侧, 同侧配体 A 环、C 环和 B 环组成的平面两两平行, 异侧配体平面之间近似垂直, 夹角为 86.8° 。此外同侧配体黄酮环存在 π - π 堆积作用, 堆积方式表示如下:



其中, A(C34-C39)环和 C(O1, C1-C4, C9)环中心距离为 0.3561 nm , C(O15, C31-C34, C39)环和 A(C4-C9)中心距离为 0.3550 nm ; A(C19-C24)环和 C(O22, C46-

C49, C54)环中心距离为 0.3744 nm , C(O8, C16-C19, C24)环和 A(C49-C54)中心距离为 0.3719 nm , 它们都小于文献报道的芳环堆积距离($0.330 \sim 0.380 \text{ nm}$)^[18]。在标题化合物的 5-羟基氧负离子-7-羟基黄酮-6-磺酸根阴离子配体中, 还存在分子内氢键, 氢键键长在 $0.2539 \sim 0.3361 \text{ nm}$ 之间。O(4)-H(4)---O(7), O(11)-H(11)---O(14), O(18)-H(18)---O(21), O(25)-H(25)---O(27)分别为四个 5, 7-二羟基黄酮-6-磺酸基阴离子的

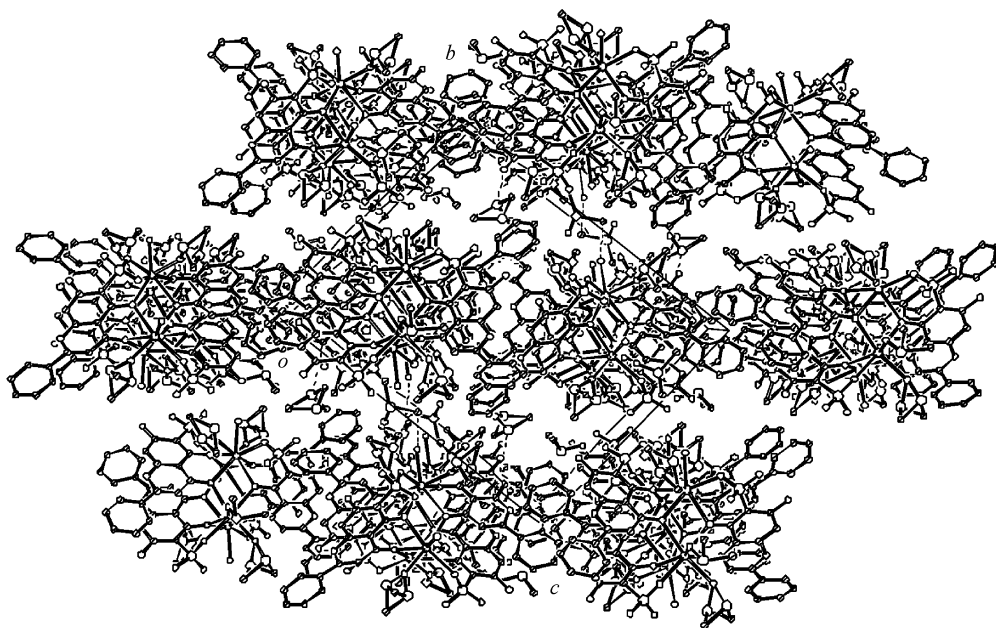


图5 标题化合物的晶胞堆积图

7-羟基与 $-\text{SO}_3^-$ 形成的氢键; $\text{C}(11)-\text{H}(11\text{A})\cdots\text{O}(1)$, $\text{C}(26)-\text{H}(26)\cdots\text{O}(8)$, $\text{C}(41)-\text{H}(41)\cdots\text{O}(15)$, $\text{C}(56)-\text{H}(56)\cdots\text{O}(22)$ 为配体黄酮吡喃环氧原子与 C_2-H 形成的氢键。此外,在标题化合物晶体结构中还存在4分子晶格DMSO分子,它们与5-羟基氧负离子-7-羟基黄酮-6-磺酸根阴离子的羰基、羟基、磺酸基以及配位水之间形成氢键。 $\text{C}(62)-\text{H}(62\text{A})\cdots\text{O}(30)$, $\text{C}(62)-\text{H}(62\text{B})\cdots\text{O}(28)$ 为晶格DMSO分子与 $-\text{SO}_3^-$ 之间形成的氢键; $\text{C}(73)-\text{H}(73\text{A})\cdots\text{O}(20)$, $\text{C}(75)-\text{H}(75\text{C})\cdots\text{O}(26)$, $\text{C}(76)-\text{H}(76\text{B})\cdots\text{O}(36)$, $\text{C}(78)-\text{H}(78\text{B})\cdots\text{O}(14)$, $\text{C}(78)-\text{H}(78\text{C})\cdots\text{O}(32)$ 为DMSO分子、 $-\text{SO}_3^-$ 和配位 H_2O 之间形成的氢键,氢键键长在 $0.2837\sim 0.3447\text{ nm}$ 之间。上述多个氢键对于标题化合物晶体的组成、稳定和结晶起了重要的作用。

2.4 标题化合物的光致发光机制

在图2(a)中,标题化合物固体以 $I_{\text{em}} = 410\text{ nm}$ 激发时,在 $450\sim 550\text{ nm}$ 范围内能够发射荧光($I_{\text{em}} = 520\text{ nm}$),图2(b)中标题化合物在DMSO溶液中以 $I_{\text{ex}} = 317\text{ nm}$ 激发,在 $340\sim 450\text{ nm}$ 范围内能够发射荧光($I_{\text{em}} = 411\text{ nm}$),表明标题化合物无论在固态还是在

溶液中都具有较强的光致发光性能。化合物能够发射荧光与分子结构有着密切关系,分子具有最低的单线态电子激发组态 S_1 为 π, π^* 型,分子的平面结构刚性越强以及 π 键共轭体系越大,荧光就越强^[19]。标题化合物的配体5-羟基氧负离子-7-羟基黄酮-6-磺酸根在未配位时黄酮骨架的第一激发单重态 S_1 有 $S_1(n, \pi^*)$ 和 $S_1(\pi, \pi^*)$ 两种电子组态,由于 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁是禁阻的过程,因此其发射荧光的辐射跃迁 $n\rightarrow\pi^*$ 也是禁阻的过程,不利于荧光产生,导致配体荧光较弱。而标题化合物是一个四核钙配合物,配体羰基氧上的 n 电子与 $\text{Ca}(\text{II})$ 配位,使得配体原来的最低单线态 $S_1(n, \pi^*)$ 转换为 $S_1(\pi, \pi^*)$,由于 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁是允许的过程,其发射荧光的辐射 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁也是允许的过程;标题化合物中每个 $\text{Ca}(\text{II})$ 与一个配体之间都是三齿配位,还与另外两个配体的羟基和羰基氧原子配位(见图2),分子内也存在多种氢键,这些都使5-羟基氧负离子-7-羟基黄酮-6-磺酸根配体的刚性增强;标题化合物分子结构中相互平行的配体黄酮环之间存在 $\pi\rightarrow\pi$ 堆积作用,致使整个分子共轭体系增大,所以它有较强的光致发光现象。标题化合物在固态时和溶液中相比,分子间存在氢键,堆积紧密,无溶剂化作用,使其荧光光

谱的 I_{ex} 和 I_{em} 发生了红移. 标题化合物固体当用 410 nm 的可见光激发时能够发射绿色荧光, 它是一种新型的光致发光材料.

参 考 文 献

- 1 计亮年, 黄锦汪, 莫庭焕. 生物无机化学导论.(第二版). 广州: 中山大学出版社, 2001. 167~170
- 2 Nath B B, Chattopadhyay S, Sarkar S. Lanthanides as blood anticoagulants: Mode of action. *Indian J Biochem Biophys*, 1982, 19 (1): 32~40
- 3 Lu Y, Deng G C, Miao F M, et al. Sugar complexation with calcium ion. Crystal structure and FT-IR study of a hydrated calcium chloride complex of D-ribose. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2003, 96(4): 487~492
- 4 曹文凯, 何水祥, 赵建社, 等. 二维网状结构双核配合物 $[\text{Ca}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4)_2(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. 2DMSO 的合成、热分解及晶体结构. *化学学报*, 2003, 61(10): 1612~1617
- 5 Pusz J, Nikta B. Synthesis and physicochemical properties of the complexes of Co(II), Ni(II) and Cu(II) with chrysin. *Microchem J*, 1997, 56(3): 373~381
- 6 Pusz J, Nikta B. Synthesis and physicochemical properties of the complexes of Al(III), Ga(III) and In(III) with chrysin. *Microchem J*, 2000, 65(3): 245~253
- 7 Pusz J, Nikta B, Kapacz S, et al. Synthesis and physicochemical study of solid complexes of Ti(IV), Zr(IV) and Zn(II) with chrysin. *Russian Journal of General Chemistry*, 2003, 73(4): 634 ~ 637
- 8 Pusz J, Nitka B, Wolowiec S. The titanium(IV), iron(III) and manganese(II) complexes of chrysin-4-sulfonate. *Polish J Chem*, 2001, 75(5): 795 ~ 801
- 9 游效曾, 孟庆金, 韩万书. 配位化学进展. 北京: 高等教育出版社, 2000. 170 ~190
- 10 Hitchcock P B, Lappert M F, Lawless G, et al. The synthesis and structure of the alkaline earth metal organic compounds $\text{M}(\text{THF})_3(\text{OR})_2$ ($\text{M}=\text{Ca}$, $n=0, 3$; $\text{M}=\text{Ba}$, $n=4$) and $[\text{Ca}(\text{THF})[\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2]]_2$ and the X-ray structure of bis[2, 6-di-tert-butyl-4-methylphenoxy] tris tetrahydrofuran calcium. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1990 (17): 1141~1142
- 11 Richard Pugh J, Bruce Mitchell R M, Patrick Sullivan B, et al. Formation of a metal-hydride bond and the insertion of carbon dioxide. Key steps in the electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formate anion. *Inorg Chem*, 1991, 30(1): 86~91
- 12 Wojtczak W A, Fleig P F, Hampden-Smith M J. A review of group 2(II A)(Ca, Sr, Ba) metal-organic compounds as precursors for chemical vapor deposition. *Adv Organomet Chem*, 1996 (40): 215~340
- 13 Karipides A, Miller C. Crystal ctructure of calcium 2-fluorobenzoate dihydrate: Indirect calcium...fluorine binding through a water-bridged outer-sphere intermolecular hydrogen bond. *J Am Chem Soc*, 1984, 106 (5): 1494 ~1495
- 14 Yuan R X, Xiong R G, Chen Z F, et al. Preparation, characterization and X-ray crystal structure of a one-dimensional calcium- based coordination polymer with strong blue fluorescent emission. *Inorganic Chemistry Communications*, 2001, 4(10): 430 ~ 433
- 15 中本雄著. 黄德如, 汪仁庆译. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 北京: 化学工业出版社, 1986. 360 ~365
- 16 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学. 北京: 科学出版社, 2000. 497~498
- 17 Waller M P, Hibbs D E, Overgaard J, et al. Flavone. *Acta Cryst*, 2003, E59: o767~ o768
- 18 Janiak C. A critical account on pi-pi stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2000: 3885~3896
- 19 陈国珍, 黄贤智, 郑朱梓, 等. 荧光分析法. (第二版). 北京: 科学出版社, 1990. 37~40