

配合物 $[\text{Co}(\text{Hdhpmy})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构和荧光性质

潘兆瑞¹ 任军才² 马美华² 郑和根^{*1}

(¹ 配位化学国家重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

(² 南京晓庄学院化学系, 南京 210017)

摘要: 用溶液法合成了钴的配合物 $[\text{Co}(\text{Hdhpmy})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (H_3dhpmy =4,6-二羟基嘧啶-2-硫醇乙酸), 对它进行了元素分析、红外光谱、荧光等表征, 并用 X-射线单晶衍射测定了配合物的单晶结构。标题配位聚合物晶体属正交晶系, $Pca2_1$ 空间群。弱的 π - π 相互作用将单分子连接成一维链状结构, 而氢键使配合物形成三维网状结构。

关键词: 钴配合物; 4,6-二羟基嘧啶-2-硫醇乙酸; 晶体结构; π - π 相互作用; 氢键

中图分类号: O614.81²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)02-0280-05

Synthesis, Crystal Structure and Fluorescence Properties of Complex $[\text{Co}(\text{Hdhpmy})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

PAN Zhao-Rui¹ REN Jun-Cai² MA Mei-Hua² ZHENG He-Gen^{*1}

(¹Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(²Department of Chemistry, Nanjing Xiaozhuang College, Nanjing 210017)

Abstract: Coordination compound $[\text{Co}(\text{Hdhpmy})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (H_3dhpmy is 2-(4-hydroxy-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-2-ylthio)acetic acid) has been synthesized by solution method and characterized by elemental analysis, IR spectra, fluorescence, and the crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. The crystal of the title complex belongs to orthorhombic system, space group $Pca2_1$, with $a=0.725\ 36(9)$ nm, $b=1.361\ 72(16)$ nm, $c=1.386\ 70(16)$ nm, $V=1.369\ 7(3)$ nm³, $Z=4$, $M_r=367.20$, $D_c=1.781\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=756$, $\mu=1.456$, $R_1=0.041\ 9$, $wR_2=0.075\ 0$. The adjacent metal center is connected into one chain by weak π - π interactions between heterocyclic rings, furthermore the complex is extended into three-dimensional network by hydrogen bonds. CCDC: 650022.

Key words: Co complex; 2-(4-hydroxy-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-2-ylthio) acetic acid; crystal structure; π - π interaction; hydrogen bond

0 引 言

近年来, 由有机羧酸分子与金属离子通过配位键经自组装而构筑的配位聚合物, 得到了突飞猛进的发展^[1,2]。由于这类聚合物不仅具有复杂多样的拓扑结构, 而且在许多领域如材料、药物、分子电化

学、分子识别和分子器件等方面的研究和开发中也表现出潜在的应用价值^[3,4]。目前对这类羧酸聚合物的研究主要集中在对苯二甲酸、均苯三甲酸等刚性多齿芳香羧酸体系, 在这类化合物研究过程中常发现低维化合物可以通过氢键和 π - π 堆积作用形成高维数的网状结构^[5-8]。本文选用的柔性配体 4,6-二

收稿日期: 2007-09-29。收修改稿日期: 2007-11-22。

国家自然科学基金(No.20571039), 教育部博士点专项科研基金(No.20050284031)和江苏省自然科学基金(No.BK2006124)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhenghg@nju.edu.cn

第一作者: 潘兆瑞, 女, 29 岁, 博士生; 研究方向: 功能配位化学。

羟基嘧啶-2-硫醇乙酸(H_3dhpmy)既含有羧基和羟基又含有芳香环,所以由它形成的配合物可能存在着丰富的氢键和 π - π 堆积作用,从而可以构筑出高维数的超分子化合物。

在以前的工作中我们曾用 H_3dhpmy 与 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 合成了化合物 $[\text{Ni}(\text{Hdhpmy})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ^[9]。在本文中,我们使用 H_3dhpmy 与 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应,合成了配位聚合物 $[\text{Co}(\text{Hdhpmy})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$,用 IR 和元素分析对配合物进行了表征,并用 X-射线单晶衍射测定了该配合物的单晶结构。测定结果表明该配合物和 Ni 的配合物具有类似的结构,都属于正交晶系,但是具有不同的空间群, $[\text{Ni}(\text{Hdhpmy})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 属于 $Pb\bar{c}n$ 空间群,而 $[\text{Co}(\text{Hdhpmy})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 则属于 $Pca2_1$ 空间群。同样在标题配位聚合物中也存在着弱的 π - π 相互作用和多种很强的氢键,它们把配合物分子连接为 3D 网状结构。

1 实验部分

1.1 试剂

H_3dhpmy 参照文献^[10]方法合成,其他试剂均为市售,没有经过进一步纯化。

1.2 测试仪器

FTIR 仪(VECTOR-22 Bruker 公司),PL 仪(48000 DSCF,美国 SLM 公司),Bruker Smart Apex CCD 衍射仪(德国 Bruker 公司),Perkin_Elmer 240C elemental analyzery 元素分析仪。

1.3 配合物 $[\text{Co}(\text{H}_3\text{dhpmy})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的合成

将 4,6-二羟基嘧啶-2-硫醇乙酸 0.020 g (0.1 mmol)溶解在 10 mL 水中,用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 调

节 $\text{pH}=7.0$ 。然后加入 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.095 g(0.4 mmol)的乙醇溶液,室温搅拌 12 h 后过滤。滤液在室温下放置,2 周后从溶液中长出红色柱状晶体。化学式为 $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{CoN}_2\text{O}_{10}\text{S}$,元素分析值(括号内为计算值,%):C 19.58(19.63),H 4.36(4.39),N 7.67(7.63)。FTIR(cm^{-1} , KBr 固体压片):3 355(s),1 651(vs),1 585(vs),1 443(s),1 372(s),1 295(s),1 247(s),807(s),735(ws),535(ws)。

1.4 晶体结构测定

选取大小为 $0.28\text{ mm}\times 0.26\text{ mm}\times 0.25\text{ mm}$ 的红色晶体配合物,采用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪,使用经过石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 φ - ω 扫描方式收集衍射数据。配合物在 $2.94^\circ\leq\theta\leq 25.98^\circ$ 的范围内,应用 Smart 程序收集 6 896 个衍射数据,其中独立衍射 2 629 个($R_{\text{int}}=0.052\,5$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射 2 344 个。

晶体结构由直接法解得,对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。氢原子通过理论加氢确定。对于 $I>2\sigma(I)$ 的数据,配合物的最终偏离因子: $R_1=0.041\,9$, $wR_2=0.075\,0$, $w=1/[\sigma^2(F_o)^2+(0.022\,6P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.002$,差值 Fourier 图中最低残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{min}}=-322\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$,最高残余电子密度峰 $\Delta\rho_{\text{max}}=328\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。所有计算在 PC 机上用 SHELXTL 程序包完成^[11]。

CCDC:650022。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物 $[\text{Co}(\text{H}_3\text{dhpmy})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的晶体学数据及结构修正数据在表 1 中列出,主要的键长和键

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for title complex $[\text{Co}(\text{H}_3\text{dhpmy})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$			
Compound	$[\text{Co}(\text{H}_3\text{dhpmy})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	μ/mm^{-1}	1.456
Empirical formula	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{CoN}_2\text{O}_{10}\text{S}$	$F(000)$	756
M_r	367.2	Crystal size / mm	$0.28\times 0.26\times 0.25$
T/K	293(2)	Method of collecting reflections	φ - ω
$\lambda(\text{Mo K}\alpha)/\text{nm}$	0.071 073	θ range for data collection / ($^\circ$)	2.94~25.98
Crystal system	Orthorhombic	Reflns. Collected / unique (R_{int})	6 896 / 2 629 (0.052 5)
Space group	$Pca2_1$	Observed rflns [$I>2\sigma(I)$]	2 344
a/nm	0.725 36(9)	Parameters refined	181
b/nm	1.361 72(16)	Goodness-of-fit on F^2	1.002
c/nm	1.386 70(16)	Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	$R_1=0.041\,9$, $wR_2=0.075\,0$
V/nm^3	1.369 7(3)	$\Delta\rho_{\text{max}}/(\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	328
Z	4	$\Delta\rho_{\text{min}}/(\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	-322
$D/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.781		

角列于表 2, 氢键参数列于表 3。

由图 1 可见, 配合物中, 每个 Co(II) 离子与来自 1 个配体 H₃dhpmy 的 1 个羟基氧原子(O1)、1 个羧基氧原子(O3)和 1 个氮原子(N2)配位, 另外 3 个配位点被水占据, 在 1 个晶胞中还存在着 3 个游离的水分子。在标题配合物中, 中心离子采取六配位的扭曲八面体配位构型, 配体 H₃dhpmy 的羟基氧原子(O1)、1 个羧基氧原子(O3)、1 个氮原子(N2)和 1 个游离的水分子(O7)共同构成了 Co 原子的赤道平面, 其键长分别为 0.210 3(3)、0.207 4(3)、0.218 6(3) 和 0.207 4(3) nm, 平均键长为 0.210 9(5) nm, 轴向位置被另外 2 个游离的水分子上的氧原子(O5, O6)所占据, 其键长 Co1-O5, Co1-O6 分别为 0.206 1(3) 和 0.205 2(3) nm, 所有的 Co-O 键键长都与文献报道的一致, 如配合物 [Co(H₂cit)(H₂O)]^[12]。配体 H₃dhpmy 的配位模式如 Scheme 1 所示, H₃dhpmy 在标题配合物中做为三齿配体与金属 Co(II) 配位, 羧基中的 2 个氧原子只有 1

个参与了配位, 这与我们以前报道过的 H₃dhpmy 与 Ni(II) 的配位方式相同^[9]。配合物中芳香环之间存在着弱的 π - π 相互作用, 如图 2 所示, 芳香环 A 与 B 中心的距离约为 0.38 nm, 夹角为 3.412°, 芳香环 A

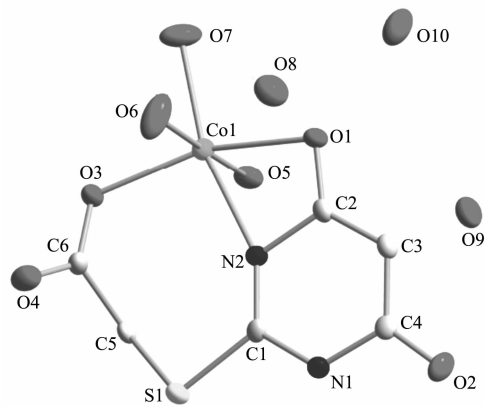


图 1 配合物的分子结构(椭球几率 30%)

Fig.1 Molecular structure of the complex (probability of ellipsoid is 30%)

表 2 标题配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for title compound [Co(H ₃ dhpmy)(H ₂ O) ₃]·3H ₂ O					
Co1-O6	0.205 2(3)	Co1-O5	0.206 1(3)	Co1-O3	0.207 4(3)
Co1-O7	0.207 4(3)	Co1-O1	0.210 3(3)	Co1-N2	0.218 6(3)
O6-Co1-O5	177.41(14)	O6-Co1-O3	87.36(14)	O5-Co1-O3	92.09(13)
O5-Co1-O3	92.09(13)	O6-Co1-O7	88.91(15)	O5-Co1-O7	88.64(13)
O3-Co1-O7	96.43(15)	O6-Co1-O1	86.17(13)	O5-Co1-O1	95.20(13)
O3-Co1-O1	159.12(12)	O7-Co1-O1	103.26(14)	O6-Co1-N2	92.30(15)
O5-Co1-N2	90.27(13)	O3-Co1-N2	97.85(13)	O7-Co1-N2	165.71(15)
O1-Co1-N2	62.65(13)				

表 3 标题配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bonding for title compound				
Doner-H...Acceptor	D-H / nm	H...A / nm	D...A / nm	D-H...A / (°)
O10-H10C...O3 ^a	0.085	0.263	0.316 9(5)	122.6
O10-H10C...O5 ^a	0.085	0.253	0.336 6(5)	166.9
O9-H9B...O1 ^b	0.085	0.195	0.278 6(5)	169.1
O8-H8A...O10	0.085	0.226	0.294 6(5)	137.7
O7-H7...O8 ^c	0.082	0.196	0.273 0(5)	155.3
O7-H7A...O8 ^d	0.085	0.210	0.284 3(5)	146.0
O6-H6...O10	0.082	0.219	0.278 8(5)	130.04
O9-H9A...O4 ^e	0.085	0.248	0.331 8(5)	170.0
O8-H8D...O4 ^e	0.085	0.210	0.274 6(5)	132.5
O5-H5...O4 ^e	0.082	0.191	0.270 8(4)	163.3
O5-H5C...N2	0.085	0.260	0.301 1(5)	111.0
N1-H1...O9 ^f	0.086	0.195	0.279 1(5)	165.3

Symmetry codes: ^a -x+3/2, y, z-1/2; ^b x+1, y, z; ^c x-1, y, z; ^d x-1/2, -y, z; ^e -x+1/2, y, z-1/2; ^f -x+1, -y+1, z+1/2.

是相互平行的,相邻两平面A中心的距离为0.725 nm,芳香环A与B之间弱相互作用将单分子结构连成一维链状结构。在该化合物中还存在多种类型的氢键(图3):游离 H_2O 与酚羟基中的O原子所形成的氢键;游离 H_2O 与羧基O以及配位水形成的氢键; H_3dhpmy 中的N原子与游离水分子和配位水分子形成的氢键。配合物通过氢键连成三维网状结构,如图4所示。

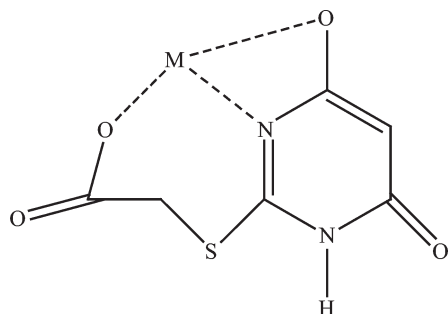
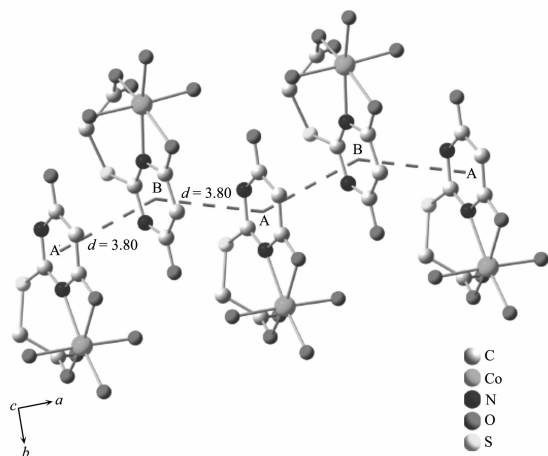
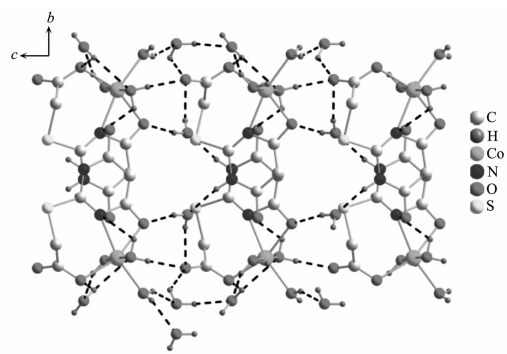
Scheme 1 配体 H_3dhpmy 的配位模式Scheme 1 Coordination mode of ligand H_3dhpmy 图2 配合物通过 π - π 相互作用连成的一维链状结构Fig.2 One dimensional chain structure of the complex constructed by π - π interaction

图3 配合物的氢键

Fig.3 Hydrogen bonds in the complex

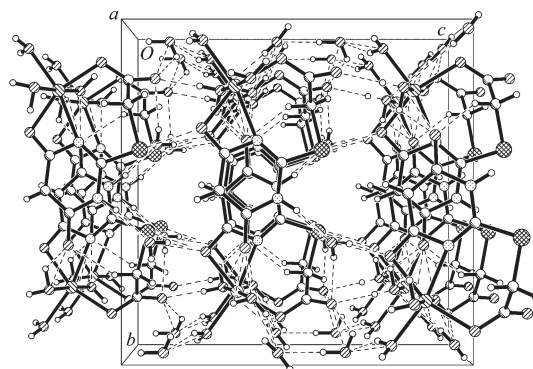


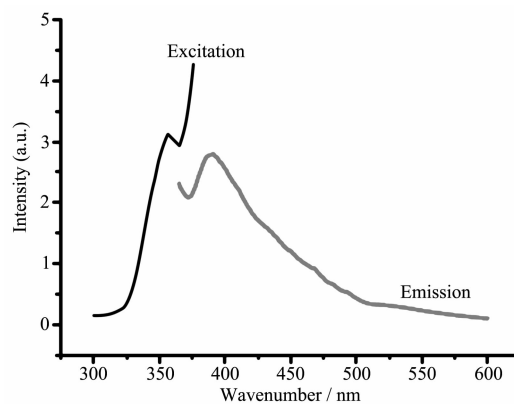
图4 配合物沿a方向的晶胞堆积图

Fig.4 Packing diagram for the complex along a axis in a unit cell

2.2 配合物的光谱性质

以KBr为基质,在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内测定了标题化合物的红外光谱。从红外光谱图中可以看出, 3355 cm^{-1} 吸收处的强峰可归属为水分子、N-H和O-H的伸缩振动, 1651 cm^{-1} 和 1443 cm^{-1} 处的强峰是由于配合物中有机配体上的羧基($\text{C}=\text{O}$)和杂环上的原子($\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{N}$)伸缩振动所致, 1372 cm^{-1} 可归属为C-O的对称弯曲振动, 807 cm^{-1} 可看做是O-C-O的不对称振动, 1247 cm^{-1} 吸收处的强峰可归属为配体上酚羟基上的C-O伸缩振动。

在室温下,对配体以及配合物的固体荧光性质进行了研究,测定结果表明配合物不发射荧光,而配体在波长为 342 nm 的光的照射下,在 390 nm 处有1个中等程度的发射峰,如图5所示,这一发射峰可归结为配体中的 π - π^* 电子转移。配合物没有荧光可能是由于有机配体和水分子与金属离子配位使得荧光被淬灭造成的。

图5 配体 H_3dhpmy 的固态激发和发射光谱Fig.5 Excitation and emission spectra in the solid state of ligand H_3dhpmy

参考文献:

- [1] GAO Shan(高山), ZHANG Xian-Fa(张现发), HUO Li-Hua(霍丽华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(8):1195~1198
- [2] Richard P B, Thomas D M, Nirmal S, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**:4243~4247
- [3] Masaoka S, Furukawa S, Chang H C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**:3817~3819
- [4] Macgillivray L R, Groeneman R H, Atwood J L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**(11):2676~2677
- [5] Ghoshal D, Maji T K, Mostafa G, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2003**, **3**:9~11
- [6] Wang X L, Qin C, Wang E B. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, **6**:439~443
- [7] Batten S R, Robson R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**:1460~1494
- [8] Holliday B J, Mirkin C A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**:2022~2043
- [9] Jiao Y, Pan Z R, Fang Z J, et al. *Acta Cryst. E*, **2007**, **63**:m761~m763
- [10] Srogl J, Liu W S, Marshall D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**:9449~9450
- [11] *SHELXTL Version 5.1 Reference Manual*, Siemens Analytical X-ray Systems, Inc., Madison, WI, USA, **1996**.
- [12] Zhang G Q, Yang G Q, Ma J S. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, **6**:375~381