

二(邻香草醛缩丙醇胺)异硫氰酸根合锰(Ⅲ) 的合成与晶体结构

张存根* 吴益华

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200030)

徐端钧[✓] 徐元植

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

0614.711

本文报道了一个新配合物—二(邻香草醛缩丙醇胺根)异硫氰酸根合锰(Ⅲ)的合成及其晶体结构。配合物属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$, 晶胞参数为: $a=8.565(1)$, $b=21.814(2)$, $c=12.787(2)$ Å, $\beta=92.80(1)^\circ$ 。锰为六配位,在两个邻香草醛缩丙醇胺 Schiff 碱配体中,一个为三齿配体,另一个为双齿配体。NCS⁻离子以 N 在轴向上与锰发生配位,由于 Jahn-Teller 效应,其键长为 2.193 Å。另外晶胞中存在着罕见的 $H\cdots S-C\equiv N$ 氢键。

关键词:

锰
氢键

配合物

Jahn-Teller 效应

Schiff 碱

异硫氰酸盐

席夫碱

晶体

1970 年以来随着锰超氧化物歧化酶的发现^[1],科学家们开始认识到锰元素参与生物体内的氧化还原反应显得特别重要。同时锰在第二类光合系统(PS-Ⅱ)中的放氧活性中心(Oxygen-Evolving Centre,简称 OEC)所起的作用进一步证明了锰的重要的生物意义^[2]。再如氧化态为Ⅱ的锰对于保持某些生物大分子的空间结构如 ATP 也起着重要作用^[3,4]。由于锰的这些生物特性,使得锰的配位化学的研究变得热门起来。1980 年左右,人们又发现了某些细菌的过氧化物酶^[5,6]的活性与锰密切相关,此后又发现了锰核苷酸还原酶^[7,8],这都使得对锰的配合物的研究变得越来越热门。

锰的配位化学由于其生物功能而愈来愈引起人们的广泛兴趣。在某些生物酶中,锰的配位环境多为咪唑的氮和羧基及水分子的氧原子^[9,10]。由于 Schiff 碱以氮原子和氧原子配位,与生物环境接近,在模型配合物研究方面,以多齿 Schiff 碱为配体的锰的配合物,特别是以水杨醛及其衍生物的配合物的研究较多^[11~13]。

1 实验部分

1.1 $[Mn(Hvanpa)_2(NCS)]$ 的合成

收稿日期:1997-12-01。 收修改稿日期:1998-03-13。

国家自然科学基金资助。

* 通讯联系人。

第一作者:张存根,男,34岁,博士,副教授,研究方向:锰配合物化学。

将 1.52 g, 10 mmol 的邻香草醛与 0.75 g, 10 mmol 的丙醇胺混合于 30 ml 乙醇中, 加热回流 30 min, 冷却后加入 3.6 g, 10 mmol 的高氯酸锰, 继续搅拌 30 分钟, 加入 1 ml 三乙基胺, 继续搅拌 2 小时, 得到绿色的溶液, 向该溶液中加入 1.6 g, 20 mmol 硫氰酸铵的水溶液 3 ml, 搅拌 1 小时后, 过滤, 将溶液放置过夜, 得柱状单晶, 产率约 80%。

元素分析(%)实验值: C 52.7, H 5.45, N 7.44; 理论值: C 52.1, H 5.28, N 7.93。

红外光谱(cm^{-1}): 3500(s), 3400(m), 3250(s), 3000(w), 2920(m), 2860(w), 2840(2), 2080(s), 1618(s), 1600(s), 1545(m), 1465(s), 1450(s), 1440(s), 1390(m), 1360(w), 1330(w), 1300(s), 1250(s), 1225(s), 1195(m), 1160(m), 1105(w), 1080(s), 1060(s), 1045(s), 1025(w), 970(m), 950(w), 910(m), 860(s), 815(w), 780(m), 740(s), 650(m), 635(m), 580(w), 530(w), 470(m), 460(w)

1.2 X-射线结构分析

晶体学初步数据的测定是在 Enraf-Nonius CAD-4 四圆衍射仪上进行。使用石墨单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线用 ω - 2θ 扫描收集强度数据。共收集到 4872 个衍射点 ($2\theta < 52^\circ$), 其中 4446 个为独立的衍射点, 可观测的衍射点为 3073 个 [$I > 3\sigma(I)$], 它们被用来进行结构修正, 并经 L_p 校正和经验吸收校正。结构的解析采用 Patterson 法并进行 Fourier 合成, 晶体学数据见表 1。

表 1 配合物 $[\text{Mn}(\text{Hvanpa})_2(\text{NCS})]$ 的晶体学数据

Table 1 Crystal Structure Parameters for $[\text{Mn}(\text{Hvanpa})_2(\text{NCS})]$

formula	$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_6\text{SMn}$
molecular weight	529.5
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1/c$
$a(\text{\AA})$	8.565(1)
$b(\text{\AA})$	21.814(2)
$c(\text{\AA})$	12.787(2)
$\beta(^{\circ})$	92.80(1)
$V(\text{\AA}^3)$	2386.4(8)
Z	4
$D_{\text{calc.}}(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.474
$F(000)$	1112
$\mu(\text{cm}^{-1})$	6.57
temperature	293
No. observations ($I > 3\sigma(I)$)	3073
No. variables	307
R	0.037
R_w	0.039
goodness of fit indicator	1.362
max. shift in final cycle (Δ/σ)	0.03
largest peak in final difference map ($\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.343

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

对于配合物在 2920 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} 处的吸收归属为亚甲基的 $\nu_{\text{C-H}}$ 振动吸收。 1618 cm^{-1} 为

双键 $C=N$ 的振动吸收。在 3500 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} , 3250 cm^{-1} 处的吸收峰为醇类的羟基振动吸收峰, 这些峰为中等强度, 有时可能很强, 而且较为尖锐, 往往暗示配体中的羟基有没有脱氢, 这也可以用来判断有没有形成双核的配合物。在 2080 cm^{-1} 处为 $NC(S)$ 的振动吸收, 表明为氮原子配位, 这一吸收峰常被用来判断 NCS^- 是氮原子配位还是硫原子配位。

2.2 晶体结构

在配合物分子中, 中心锰原子是一个六配位的结构, 每个锰核与两个 Schiff 碱配体和一个 NCS^- 配体发生配位。两个 Schiff 碱的作用, 一个为双齿配位, 另一个配体与锰发生三齿配位。赤道平面上的四个配位原子来自两个 Hsalpa- 中的酚氧原子和亚胺基中的氮原子。轴向上的两个配位原子分别为 NCS^- 的氮和一个 Schiff 碱中的醇式羟基氧原子, 结构如图所示。平面上的 $Mn-O$ 平均键长为 $1.87\text{ \AA}$, $Mn-N$ 平均键长为 $2.04\text{ \AA}$ 。在轴向上, 由于高自旋的 d^4 电子构型的锰发生 Jahn-Teller 畸变, 使其键长明显拉长, $Mn-N3(NCS)$ 为 $2.194\text{ \AA}$, $Mn-O3(-OH)$ 为 $2.324\text{ \AA}$, 键角 $Mn-N3-C23=170.3^\circ$, $H\cdots S-C23=99.9(3)^\circ$ 。在 NCS^- 中, $N-C$ 的键长为 $1.151\text{ \AA}$, $C-S$ 的键长为 $1.638\text{ \AA}$, NCS^- 的键角为 179.1° 。这表明配合物的 NCS 基团中, NC 之间为三键, 而 CS 之间为单键。

在晶胞中, S 原子与相邻分子中配位的羟基氢形成氢键。氢键的存在主要是因为一方面 S 原子有较大的负电荷, 另一方面醇羟基配位后, 由于部分电荷转移给了中心金属离子, 从而使得羟基氢带有较大的 δ^+ 电荷, 这就使得 H 和 S 原子之间存在的相互作用变得较大。 S 原子形成氢键的报道在晶体学中是较为少见的。在晶体中, 分子之间通过这种氢键作用形成一条长键, 见图 2, 相邻两条链是反平行的。我们的结构分析的结果验证了 Okawa 等人^[14]提出的推测: “可能是一个 Havanpa- 为双齿配体而另一个为三齿配体”。

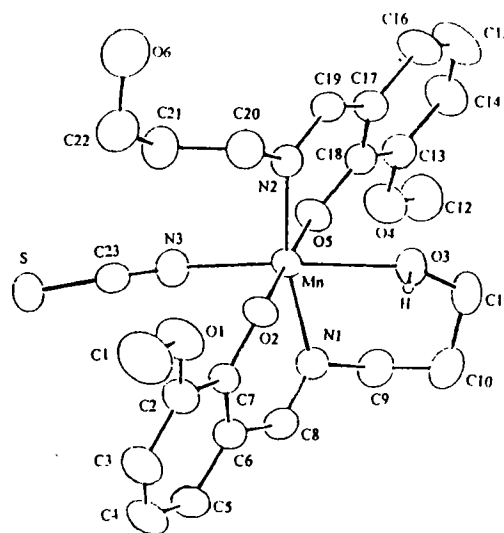


图 1 配合物的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure for complex $[Mn(Hvanpa)_2(NCS)]$

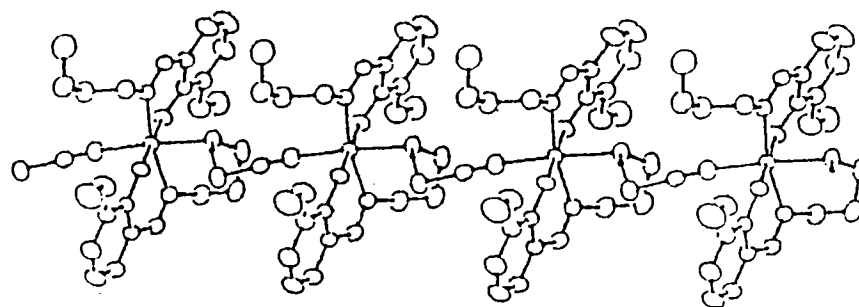


图 2 配合物的氢键链状结构图

Fig. 2 One dimensional H-bonding structure for complex $[Mn(Hvanpa)_2(NCS)]$

表 2 配合物的键长

Table 2 Bond Distances in Angstroms (Å)

atoms	distances	atoms	distances
Mn-N1	2.033(3)	C2-C3	1.376(5)
Mn-N2	2.050(2)	C2-C7	1.413(4)
Mn-N3	2.194(3)	C3-C4	1.400(5)
Mn-O2	1.865(2)	C4-C5	1.353(5)
Mn-O3	2.324(2)	C5-C6	1.416(4)
Mn-O5	1.883(2)	C6-C7	1.402(4)
N1-C8	1.278(4)	C6-C8	1.440(4)
N1-C9	1.481(4)	C9-C10	1.534(5)
N2-C19	1.280(4)	C10-C11	1.516(5)
N2-C20	1.488(4)	C13-C14	1.372(5)
N3-C23	1.151(4)	C13-C18	1.414(4)
O2-C7	1.325(3)	C14-C15	1.397(6)
O3-C11	1.442(4)	C15-C16	1.369(5)
O5-C18	1.328(4)	C16-C17	1.401(5)
O1-C1	1.423(4)	C17-C18	1.401(4)
O1-C2	1.371(4)	C17-C19	1.447(4)
O4-C12	1.424(4)	C20-C21	1.516(5)
O4-C13	1.361(4)	C21-C22	1.505(4)
O6-C22	1.418(4)	Ha-O3	1.062(3)
S-C23	1.638(3)	Ha...S	2.134(1)

表 3 配合物的键角

Table 3 Bond Angles for Complex $[\text{Mn}(\text{Hvanpa})_2(\text{NCS})]$ in Degrees (°)

atoms	angles	atoms	angles
N1-Mn-N2	165.5(1)	C3-C2-C7	120.8(3)
N1-Mn-N3	93.5(1)	C2-C3-C4	120.2(3)
N1-Mn-O2	88.57(9)	C3-C4-C5	120.0(3)
N1-Mn-O3	80.94(9)	C4-C5-C6	120.6(3)
N1-Mn-O5	91.6(1)	C5-C6-C7	118.9(3)
N2-Mn-N3	100.9(1)	C7-C6-C8	120.0(3)
N2-Mn-O2	90.12(9)	N2-C20-C21	112.4(3)
N2-Mn-O3	84.63(9)	O2-C7-C2	118.3(3)
N2-Mn-O5	89.49(9)	O2-C7-C6	123.9(3)
N3-Mn-O2	91.1(1)	C2-C7-C6	117.7(3)
N3-Mn-O3	174.3(1)	N1-C8-C6	126.3(3)
N3-Mn-O5	89.8(1)	N1-C9-C10	109.4(3)
O2-Mn-O3	90.18(9)	C9-C10-C11	113.9(3)
O2-Mn-O5	179.0(1)	O3-C11-C10	112.3(3)
O3-Mn-O5	88.87(9)	C20-C21-C22	111.5(3)
C8-N1-C9	117.9(3)	O6-C22-C21	113.2(3)
C19-N2-C20	117.6(3)	C14-C15-C16	124.8(3)
C1-O1-C2	117.0(3)	C15-C16-C17	115.1(3)
C12-O4-C13	117.4(3)	N3-C23-S	179.1(3)
O1-C2-C3	124.5(3)	O3-Ha...S	171.4(1)
O1-C2-C7	114.7(3)		

表 4 配合物中非 H 原子的坐标和热参数

Table 4 Positional Parameters and their Estimated Standard Deviations

atom	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Mn	0.21280(6)	0.52263(2)	0.26154(4)	2.324(8)
N1	0.2171(3)	0.5378(1)	0.1048(2)	2.81(6)
N2	0.2670(3)	0.5130(1)	0.4148(2)	2.62(6)
N3	-0.0323(4)	0.4930(2)	0.2528(3)	3.60(7)
O2	0.2802(3)	0.4427(1)	0.2384(2)	2.68(4)
O3	0.4681(3)	0.5579(1)	0.2539(2)	3.39(5)
O5	0.1483(3)	0.6037(1)	0.2856(2)	2.99(5)
O1	0.2984(4)	0.3242(1)	0.2675(2)	4.35(6)
O4	0.1288(4)	0.7208(1)	0.2399(2)	4.37(6)
O6	0.1768(4)	0.3652(2)	0.6403(2)	5.59(8)
S	-0.3254(1)	0.43785(5)	0.22663(8)	3.71(2)
C1	0.3300(7)	0.2605(2)	0.2798(4)	5.8(1)
C2	0.2414(4)	0.3433(2)	0.1709(3)	3.20(8)
C3	0.1926(5)	0.3046(2)	0.0908(3)	4.25(9)
C4	0.1374(5)	0.3286(2)	-0.0057(3)	4.41(9)
C5	0.1332(5)	0.3899(2)	-0.0217(3)	3.57(8)
C6	0.1806(4)	0.4304(2)	0.0604(3)	2.79(7)
C7	0.2324(4)	0.4076(2)	0.1585(3)	2.54(7)
C8	0.1939(4)	0.4949(2)	0.0378(3)	2.99(7)
C9	0.2683(5)	0.5982(2)	0.0663(3)	3.72(8)
C10	0.4472(5)	0.6024(2)	0.0772(3)	4.22(9)
C11	0.5112(5)	0.6088(2)	0.1894(3)	4.06(9)
C12	0.1152(6)	0.7842(2)	0.2145(4)	5.3(1)
C13	0.2094(4)	0.7059(2)	0.3308(3)	3.31(8)
C14	0.2795(6)	0.7473(2)	0.3987(4)	4.7(1)
C15	0.3582(7)	0.7274(2)	0.4908(4)	5.8(1)
C16	0.3670(6)	0.6663(2)	0.5144(3)	4.5(1)
C17	0.2981(4)	0.6231(2)	0.4453(3)	3.01(7)
C18	0.2198(4)	0.6424(2)	0.3523(3)	2.76(7)
C19	0.3047(4)	0.5593(2)	0.4759(3)	2.84(7)
C20	0.2811(4)	0.4511(2)	0.4672(3)	3.42(8)
C21	0.1240(5)	0.4201(2)	0.4761(3)	3.91(9)
C22	0.1402(5)	0.3594(2)	0.5315(3)	4.36(9)
C23	-0.1529(4)	0.4699(2)	0.2425(3)	2.69(7)

参 考 文 献

- [1] Keele, Jr. B. B.; McCord, J. M.; Fridovich, I. J. *Biol. Chem.*, 1970, 245, 6176.
- [2] Debus, R. J. *Biochem. Biophys. Acta*, 1992, 269, 1102.
- [3] Leyh, T. S.; Goodhart, P. J.; Nguyen, A. C.; Kenyon, G. L.; Reed, G. H. *Biochemistry*, 1985, 24, 308.
- [4] Moore, J. M.; Reed, G. H. *Biochemistry*, 1985, 24, 5328.
- [5] Kono, Y.; Fridovich, I. J. *Biol. Chem.* 1983, 258, 6015.

- [6] Algood, G. S.; Perry, J. J. *J. Bacteriol.* **1986**, *168*, 563.
 [7] Willing, A.; Follmann, H.; Auling, G. *Eur. J. Biochem.* **1988**, *170*, 603.
 [8] Willing, A.; Follmann, H.; Auling, G. *Eur. J. Biochem.* **1988**, *175*, 167.
 [9] Kono, Y.; Fridovich, I. *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 6015.
 [10] Gohdes, J. W.; Armstrong, W. H. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 368.
 [11] Yu, S. B.; Wang, C. P.; Day, E. P.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4067.
 [12] Matsumoto, N.; Takemoto, N.; Ohyosi, A.; Okawa, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, *61*, 2984.
 [13] Matsumoto, N.; Zhuang, J. Z.; Okawa, H.; Kida, S. *Inorg. Chem. Acta*, **1989**, *160*, 153.
 [14] Torihara, N.; Mikuriya, M.; Okawa, H.; Kida, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, *53*, 1610.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF BIS[N-(3-HYDROXYPROPYL)-3-METHOXYL-SALICYLDIMINO]-ISOTHIOCYANATO-MANGANESE (Ⅲ)

Zhang Cungen Wu Yihua

(College of Chemistry and Chemical Technology, Jiao Tong University, Shanghai 200030)

Xu Duanjun Xu Yuanzhi

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

In this paper a new coordination compound, bis[N-(3-hydroxypropyl)-3-methoxy-salicyldimino]-thiocyanato-manganese (Ⅲ), was synthesized and its crystal structure was determined. The crystal data are as follows: crystal system, monoclinic; space group, $P2_1/c$; $a = 8.565(1)$, $b = 21.814(2)$, $c = 12.787(2)$ Å, $\beta = 92.80(1)^\circ$. Manganese is six-coordinated, and the coordination sphere is octahedral. Between the two Schiff base ligands, N-(3-hydroxypropyl)-3-methoxy-salicyldimine, one acts as bidentate ligand, and the other acts as tridentate ligand. NCS⁻ ion coordinates to the central metal ion via the N atom in the axial direction. The bond length of Mn-N(NCS) is 2.194 Å, due to the Jahn-Teller distortion. There are H...S—C≡N bonds among the molecules in the crystal.

Keywords: manganese complex Jahn-Teller distortion Schiff base
isothiocyanate hydrogen bond