



对甲苯磺酰谷氨酸桥联的一维双链锰配合物的合成、表征与晶体结构

陈满生^{1,2} 梁福沛^{*1} 胡瑞祥¹ 马运声¹ 宋丽华¹

(¹ 广西师范大学化学化工学院, 桂林 541004)

(² 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

关键词: 对甲苯磺酰谷氨酸; 锰配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0689-04

Synthesis, Characterization and Crystal Structure of a 1D Double-chain Manganese Complex Bridged by *N-p*-tolysulfonyl-*L*-glutamic Acid

CHEN Man-Sheng^{1,2} LIANG Fu-Pei^{*1} HU Rui-Xiang¹ MA Yun-Sheng¹ SONG Li-Hua¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004)

(² Department of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal College, Hengyang 421008)

Abstract: A one-dimensional double-chain coordination polymer [Mn(phen)(tsgluo)] was synthesized in a mixed solution and its crystal structure was determined by X-ray diffraction method. It crystallizes in orthorhombic system with space group $P2_12_12_1$. The crystal data are: $a=0.530\ 78(17)$ nm, $b=1.723\ 9(5)$ nm, $c=2.456\ 9(8)$ nm, $Z=4$, $\mu=0.729$ mm⁻¹, $D_c=1.579$ g·cm⁻³, $V=2.248\ 1(12)$ nm³, $R_1=0.033\ 1$, $\omega R_2=0.078\ 9$. In the title complex, each Mn(II) ion presents a octahedral geometry with the coordination of two nitrogen atoms from 1,10-phenanthroline and four oxygen atoms from three different tsgluo²⁻ ligands. The γ -carboxyl coordinates to Mn(II) in the mode of bidentate chelate, while the α -carboxyl coordinates in a bidentate bridging mode. CCDC: 253910.

Key words: *N-p*-tolysulfonyl-*L*-glutamic acid; manganese complex; crystal structure

近年来,设计与合成金属锰羧酸配合物引起了化学研究者广泛的兴趣,主要原因是它们不仅可以用来研究化合物中金属离子间的磁相互作用,且可望开发一类新型分子磁性材料^[1-4]。另外,多聚锰配合物还可以用作光合作用放氧中心复合物的模型物^[5-7]。由于多元羧酸根可以多种方式与金属离子配位,所以常被用作桥联配体来合成具有上述特点的含锰聚合物。另一方面,氮保护氨基酸作为一种氨基酸的衍生物,已经作了大量的研究,但是有关氮保护谷氨酸配合物的晶体结构报道仅有几例,分别为[Zn

(tsgluo)(H₂O)₂]·H₂O^[8], [Cd₂(tsgluo)₂(H₂O)₆]^[8], [Cd(bipy)(tsgluo)]_n^[8], [Mn(bipy)(tsglus)]_n^[9]。本文在混合溶剂中用对甲苯磺酰谷氨酸合成了一维双链结构的配合物 [Mn(phen)(tsgluo)]_n (phen=邻菲咯啉, tsgluo=对甲苯磺酰谷氨酸二价阴离子)。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

对甲苯磺酰谷氨酸、氢氧化钠、硫酸锰、邻菲咯啉、无水乙醇均为分析纯试剂。

收稿日期: 2004-07-05。收修改稿日期: 2004-12-23。

广西自然科学基金资助项目(No.0229004)。

*通讯联系人。E-mail: fliangoffice@yahoo.com

第一作者: 陈满生, 男, 31岁, 讲师; 研究方向: 配位化学。

晶体结构用 Bruker SMART 1000 CCD 衍射仪测定。IR 谱使用美国 Nicolet 360 FTIR 型傅立叶变换红外光谱仪测定 (KBr 压片)。元素分析在德国 ELEMENTAR 公司 Vario-EL 元素分析仪上测定。热分析采用美国 PERKIN-ELMER 公司的 Pyris Diamond 热分析仪测定。

1.2 配合物[Mn(phen)(tsgluo)]_n的合成

将 0.301 g (1 mmol) 对甲苯磺酰谷氨酸和 0.080 g (2 mmol) 氢氧化钠的混合物溶于 10 mL 水中, 然后加入 0.175 g (1 mmol) MnSO₄·H₂O, 在 70 °C 下搅拌反应 0.5 h 后滴加含 0.198 g (1 mmol) phen 的 10 mL 乙醇溶液。反应 6 h 后, 过滤。滤液在室温下静置 15 d, 得黄色块状单晶。产率 72% (以元素 Mn 计)。元素分析结果(% , 括号内为计算值): C 53.88(53.89), H

3.94(3.93), N 7.86(7.85), S 5.98(6.01)。

1.3 配合物的晶体结构测定

选取尺寸为 0.46 mm × 0.31 mm × 0.24 mm 的晶体置于 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪上进行衍射实验。在 293(2) K 下用 Mo K α 射线(λ = 0.071 073 nm), 以 ω -2 θ 扫描方式在 1.66° ≤ θ ≤ 27.09° 范围内收集到衍射点 14 120 个, 其中独立衍射点为 4 917 个 [$R(\text{int})$ = 0.024 8, $I > 2\sigma(I)$]。数据还原用 SAINT 程序进行, 并用 SADABS 程序进行吸收校正。配合物的结构是用直接法解出。对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精修。几何加氢。所有计算在 PC 机上用 SHELXTL-97 程序包完成。其它相关晶体学数据列于表 1。

CCDC: 253910。

表 1 配合物的晶体学数据和结构参数

Table 1 Crystal data and structure parameters for the title complex

Empirical formula	C ₂₄ H ₂₁ MnN ₃ O ₆ S	Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.729
Formula weight	534.44	$F(000)$	1 100
Temperature / K	293(2)	Crystal size / mm	0.46 × 0.31 × 0.24
Crystal system	Orthorhombic	$\theta / (^\circ)$	1.66 to 27.09
Space group	$P2_12_12_1$	Limiting indices	$-6 \leq h \leq 6, -22 \leq k \leq 14, -30 \leq l \leq 31$
a / nm	0.530 78(17)	Reflections collected / unique	14 120 / 4 917 [$R(\text{int})$ = 0.024 8]
b / nm	1.723 9(5)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
c / nm	2.456 9(8)	Data / restraints / parameters	4 917 / 0 / 316
V / nm^3	2.248 1(12)	Goodness of fit on F^2	1.065
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.579	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.033$ 1, $\omega R_2 = 0.078$ 9
Z	4	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	374 and -430

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

配合物中没有出现 -COOH 基团的四个特征吸收峰: $\nu_{\text{C=O}}$ 1 701.6 cm⁻¹ (vs)、 $\nu_{\text{C=O}}$ 1 719.5 cm⁻¹ (vs)、 $\nu_{\text{C-OH}}$ 1 424.8 cm⁻¹ (m) 和 $\delta_{\text{O-H}}$ 1 334.4 cm⁻¹ (m); 而在 1 565.94 cm⁻¹ (vs)、1 546.96 cm⁻¹ (vs)、1 443.12 cm⁻¹ (m) 处出现强吸收峰, 归属于 -COO⁻ 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动。这表明配体是通过 COO⁻ 阴离子形式与金属离子配位。配体和配合物在 3 237 cm⁻¹、1 318 cm⁻¹ 和 1 167 cm⁻¹ 处都有尖锐强吸收峰, 分别对应 -NH 基团的伸缩振动、-SO₂- 基团的不对称和对称伸缩振动。从配体到配合物中 -NH 基团的伸缩振动波数的变动较小来看, 三元配合物中配体上的氨基氮应该没有参与配位。配合物在 1 595 cm⁻¹、816.76 cm⁻¹、769.31 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 phen 环骨架 C=C 伸

缩振动和 C-H 面外弯曲振动。

2.2 晶体结构

标题配合物[Mn(phen)(tsgluo)]_n 的分子结构图、链状结构图、晶胞堆积图分别示于图 1、图 2、图 3。部分键长和主要键角列于表 2。

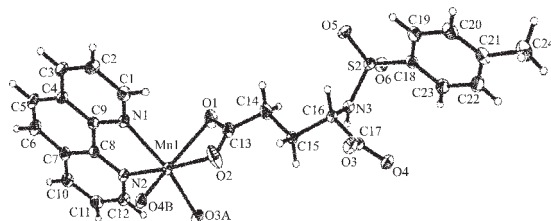


图 1 配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the complex (symmetry codes:

A: $x-1/2, -y+1/2, -z$; B: $x+1/2, -y+1/2, -z$)

由图 1 可见, 标题配合物分子中每个 Mn(II) 离子都具有 N₂O₄ 配位的变形八面体结构, 其中两个氮

表 2 配合物主要键长和键角

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

Mn(1)-O(3)#1	0.212 96(17)	Mn(1)-N(2)	0.230 3(2)	Mn(1)-O(2)	0.217 4(2)
Mn(1)-O(4)#2	0.216 01(17)	Mn(1)-O(1)	0.231 6(2)	Mn(1)-N(1)	0.225 4(2)
O(3)#1-Mn(1)-O(4)#2	98.43(7)	O(2)-Mn(1)-N(2)	173.85(8)	C(12)-N(2)-Mn(1)	127.56(16)
O(3)#1-Mn(1)-O(2)	90.37(9)	N(1)-Mn(1)-N(2)	72.54(7)	C(8)-N(2)-Mn(1)	114.94(16)
O(4)#2-Mn(1)-O(2)	84.82(7)	O(3)#1-Mn(1)-O(1)	99.30(8)	C(13)-O(1)-Mn(1)	88.12(16)
O(3)#1-Mn(1)-N(1)	162.91(7)	O(2)-Mn(1)-O(1)	57.10(7)	C(13)-O(2)-Mn(1)	94.73(16)
O(4)#2-Mn(1)-N(1)	84.81(7)	N(1)-Mn(1)-O(1)	89.11(8)	C(9)-N(1)-Mn(1)	116.65(15)
O(2)-Mn(1)-N(1)	106.66(9)	N(2)-Mn(1)-O(1)	116.76(7)	C(1)-N(1)-Mn(1)	124.31(16)
O(3)#1-Mn(1)-N(2)	90.38(7)	O(4)#2-Mn(1)-N(2)	101.11(7)		

Symmetry codes: #1: $x-1/2, -y+1/2, -z$; #2: $x+1/2, -y+1/2, -z$.

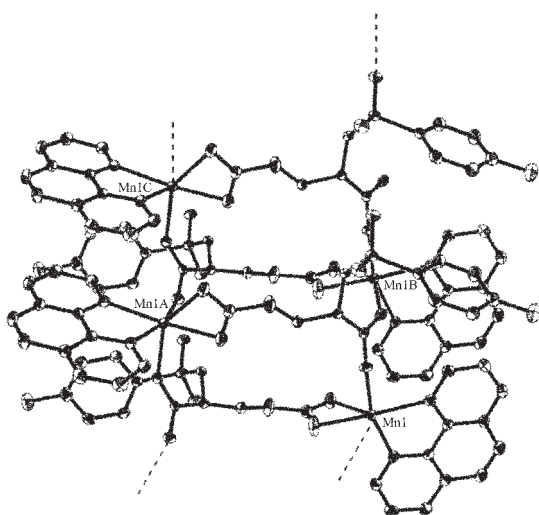


图 2 配合物的链状结构

Fig.2 One-dimensional double chain of the complex

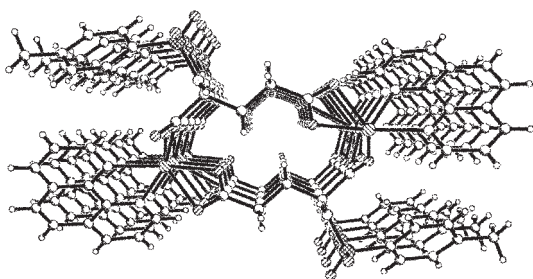


图 3 配合物堆积图

Fig.3 Packing drawing of the complex

原子来自邻菲咯啉配体,两个氧原子来自一个对甲苯磺酰谷氨酸根以双齿螯合作用的 γ -羧基,另外两个氧分别来自另两个对甲苯磺酰谷氨酸根以双齿桥联作用的 α -羧基。由表 2 可知,Mn-O 的键长变化范围是 0.216 01~0.231 6 nm,其中 Mn1-O1 的键长最

长,这是由于四员环的张力作用引起的。Mn-N 的距离是 0.225 4 和 0.230 3 nm,这与文献^[10]报道的结果是一致的。配合物的中心锰离子由于 γ -羧基和邻菲咯啉氮的螯合作用而形成了变形的八面体结构。这个变形八面体结构的赤道平面原子分别是 N1、N2、O2、O3A。

由图 2 可见,每一个对甲苯磺酰谷氨酸的羧基都有两种配位方式,即 γ -羧基为双齿螯合作用而 α -羧基为双齿桥联作用。相邻两个锰离子间通过配体 α -羧基氧的桥联作用而沿 a 轴方向形成一条无限长链,链中锰原子之间的距离是 0.530 8 nm。另一条长链以相同方式构成。这两条链之间通过对甲苯磺酰谷氨酸根桥联作用而形成一维双链结构。羧基的这种配位方式与已报道的镉及锰三元配位聚合物^[8,9]是相同的,但不同于锌配位聚合物(只有一种单齿配位方式)^[8]。

2.3 配合物的热分析

配合物的 TG-DTG 分析在氮气氛中进行,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。结果表明,该配合物的分解有两个主要失重峰。第一个失重峰在 100~330 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围,失重为 17.1%,对应于配合物失去配体中的甲苯片段,计算失重为 17.0%。第二个失重峰在 330~430 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围,尤其是在 334.9 $^{\circ}\text{C}$ 处失重速率每分钟高达 14.0%。在 345 $^{\circ}\text{C}$ 以上,试样继续缓慢失重,至 430 $^{\circ}\text{C}$ 分解结束。此步对应于配合物配体继续分解。失重率为 59.2%。最后残留物残留量为 23.1%,此值远大于推测残留物 MnO_2 的计算值 16.3%,这可能是由于发生积碳现象而含有其它的固体残留物。配合物在较低温度分解完全,表明其热稳定性并不很高。

参考文献:

- [1] Romero I, Collomb M, Deronzier A, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**:69~72
- [2] Malatari D A, Hitou P, Hatzidimitriou A G, et al. *Inorg. Chem.*, **1995**,**34**:2493~2494
- [3] Wieghardt K. *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.*, **1989**,**28**:1153~1172
- [4] Tangoulis V, Psomas G, Dendrinou Samara C. *Inorg. Chem.*, **1996**,**35**:7655~7660
- [5] Sain S, Maji T K, Mostafa G, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, **351**:12~20
- [6] Tan X S, Sun J, Xiang D F, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, **255**:157~161
- [7] Tan X S, Xiang D F, Tang W X, et al. *Polyhedron*, **1997**,**16**: 1411~1415
- [8] Bonamartini Corradi A, Lusvardi G, Menabue L, et al. *Polyhedron*, **1999**,**18**:1975~1982
- [9] Liang F P, Chen M S, Hu R X, et al. *Acta Cryst.*, **2004**,**C60**: m269~m271
- [10] Zheng Y Q, Liu W H, Lin J L. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, **628**:824~828