

咪唑-4,5-二羧酸锰的 2D 配位聚合物 $[\text{Mn}(\text{HIDC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的合成与晶体结构

张现发 高山 霍丽华* 赵辉 赵经贵

(黑龙江大学化学化工与材料学院功能材料室, 哈尔滨 150080)

关键词: 锰配位聚合物; 合成; 晶体结构

中图分类号: O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0139-03

Synthesis and Crystal Structure of 2D Coordination Polymer $[\text{Mn}(\text{HIDC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ Constructed by 1H-imidazole-4,5-dicarboxylate Ligand

ZHANG Xian-Fa GAO Shan HUO Li-Hua* ZHAO Hui ZHAO Jing-Gui

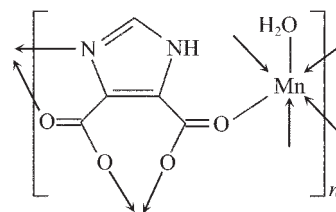
(Laboratory of Functional Materials, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: A novel coordination polymer of $[\text{Mn}(\text{HIDC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (HIDC^{2-} =1H-imidazole-4,5-dicarboxylate dianion) has been synthesized and characterized by elemental analysis, IR spectra and X-ray single crystal diffraction. The title complex crystallizes in orthorhombic with space group $Pbca$, $a=0.723\ 00(14)$ nm, $b=1.361\ 8(3)$ nm, $c=1.425\ 0(3)$ nm. $V=1.403\ 0(5)$ nm³, $Z=8$, $R=0.021\ 3$ and $wR=0.059\ 2$. Each manganese(II) atom is six-coordinated by four oxygen atoms and one nitrogen atoms from three different HIDC^{2-} groups and one water molecule, forming a distorted octahedral coordination configuration. The manganese(II) atoms are bridged by the pentadentate HIDC^{2-} groups, constructing a two-dimensional layer structure along ac plane. CCDC: 268454.

Key words: manganese coordination polymer; synthesis; crystal structure

由含氮杂环的有机羧酸分子建筑块与金属离子构筑的配位聚合物不仅具有多样的拓扑结构类型,而且在光学、磁学、吸附分离、催化等领域中显示出潜在的应用价值^[1,2]。咪唑-4,5-二羧酸(H_2IDC)具有 N/O 两种配位原子和广泛的生物学特性,且随着酸度的变化以不同的酸根离子存在 (H_2IDC^- , HIDC^{2-} , IDC^{3-}),从而形成多样的配位模式,可以作为一种较好的有机羧酸桥配体与金属离子构筑配位聚合物。迄今为止,已有咪唑-4,5-二羧酸与钴、钠构筑的四方型配合物^[3],与镉的单核和一维配合物^[4,5],与锰形

成的单核^[6,7]、双核^[8,9]、一维链状^[10]配合物结构的报道,其中的咪唑-4,5-二羧酸以双齿螯合、四齿桥联配位模式参与成键。最近,我们报导了咪唑-4,5-二羧酸与锰形成的二维层状配位聚合物的晶体结



收稿日期:2005-05-15。收修改稿日期:2005-09-16。

国家自然科学基金资助项目(No.20101003)和黑龙江省高校骨干教师资助项目(No.1054G036)。

*通讯联系人。E-mail: lhhuo68@yahoo.com

第一作者:张现发,男,23岁,硕士;研究方向:功能无机聚合物材料的分子设计。

构^[1]。本文通过咪唑-4,5-二羧酸与氯化锰的水热反应合成出了一个新的层状锰配位聚合物 $[\text{Mn}(\text{HIDC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (HIDC^{2-} =咪唑-4,5-二羧酸根), 并对其进行了元素分析、红外和 X-射线单晶结构表征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析是在意大利 CARLO ERBA 1106 元素分析仪上测定; 红外光谱是在德国 BRUKER 公司的 EQUINOX 55 型红外光谱仪上测定; 晶体结构是在日本理学公司的 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪上测定。实验中所使用的药品均为市售分析纯试剂。

1.2 配合物的合成

将 20 mmol 的咪唑-4,5-二羧酸溶于热水中, 然后再将 20 mmol 的氯化锰和 30 mmol 的 NaOH 加入到上述溶液体系中, 室温搅拌 30 min。装入 50 mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内, 于 150 °C 放置 96 h, 取出自然冷却至室温, 得浅黄色柱状晶体。化学式为 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5\text{Mn}$, 元素分析结果[实验值(计算值)%]: C 26.39(26.44), H 1.75(1.78), N 12.39(12.34)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.28 mm × 0.23 mm × 0.12 mm 浅黄色柱状的单晶样品, 采用 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪于 295 K 温度下收集衍射数据, 使用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073$ nm)。以 ω 扫描方式在 $2.99^\circ \leq \theta \leq 27.45^\circ$ 范围内共收集 12 606 个衍射数据, 其中独立衍射数据 1 607 个($R_{\text{int}} = 0.0156$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测数据是 1 493 个。数据经 L_p 因子和经验吸收校正。采用直接法并经数轮差值 Fourier 合成, 找到全部非氢原子。 H_2O 上的氢原子由差值 Fourier 合成法得到, 其他氢原子坐标采用几何加氢法得到。所有非氢原子的坐标及其各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。所有结构计算工作均用 SHELX-97 程序^[12]完成。

配合物晶体属正交晶系, $Pbca$ 空间群, 晶胞参数 $a = 0.72300(14)$ nm, $b = 1.3618(3)$ nm, $c = 1.4250(3)$ nm。 $V = 1.4030(5)$ nm³, $Z = 8$, $M_r = 227.04$, $D_c = 2.150$ g · cm⁻³, $\mu = 1.871$ mm⁻¹, $F(000) = 904$, $R = 0.0213$, $wR = 0.0592$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0353P)^2 + 1.0721P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $\text{GOF} = 1.016$ 。最后的残峰为 $\Delta\rho_{\text{max}} = 400$ e · nm⁻³ 和 $\Delta\rho_{\text{min}} = -239$ e · nm⁻³。

CCDC: 268454。

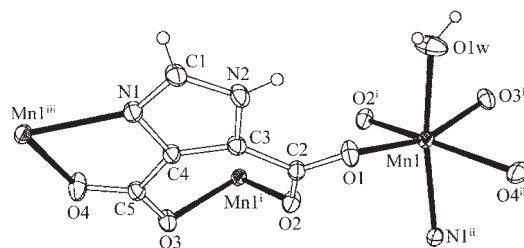
2 结果与讨论

2.1 FTIR 光谱

化合物的 FTIR 光谱是采用 KBr 压片法测定(400~4 000 cm⁻¹)。标题配合物在 1 608 和 1 385 cm⁻¹ 处的吸收峰可归属为羧基的反对称振动和对称伸缩振动, 3 406 cm⁻¹ 附近出现强且宽的吸收峰可指认为 $\nu(\text{N-H}, \text{O-H})$ 的振动, 说明配合物中存在未脱氢的咪唑基和水分子。

2.2 晶体结构

配合物的主要键长和键角数据列于表 1, 其分子结构如图 1。配合物的结构基元是由 $\text{Mn}(\text{II})$ 离子、 HIDC^{2-} 阴离子和 H_2O 分子组成, 其中咪唑-4,5-二羧酸根是以五齿的形式参与配位。3 个不同 HIDC^{2-} 配体中的 4 个羧基氧 O1^i 、 O2^i 、 O3^i 、 O4^i (Symmetry codes: $^i: -x+1, -y+1, -z+1$; $^ii: x+3/2, -y+1, z-1/2$) 原子、一个咪唑 N1^i 原子和一个水分子中的氧 O1w 原子与锰原子键合, 其中 O1^i 、 O2^i 、 O3^i 和 O4^i 原子处在赤道平面, $\text{Mn}(\text{II})$ 离子偏离赤道面 0.003 nm。而配位水分子的 O1w 原子和咪唑分子中的 N1^i 原子则处在轴向位置, 由于 O1w-Mn1-N1^i 键角为 $167.77(6)^\circ$, 所以锰原子具有扭曲的八面体配位构型。 Mn-O 键长在 0.217 34(11)~0.225 68(12) nm 范围内, Mn-O1w 键长[0.214 60(12) nm]比 Mn-N 键长[0.222 22(13) nm]略短。咪唑-4,5-二羧酸根基本是共平面的, 其平均偏差为 0.007 nm, 2 个羧基 (O1-C2-O2)、(O3-C5-O4) 与咪唑环的二面角分别为 12.02° 和 8.59° 。



(Symmetry codes: $^i: -x+1, -y+1, -z+1$; $^ii: -x+3/2, -y+1, z-1/2$; $^iii: -x+3/2, -y+1, z+1/2$)

图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

在标题配合物中, 咪唑-4,5-二羧酸配体是以五齿的形式参与配位, 且表现出 3 种不同的配位模式(见图 1): 羧基氧 O1 原子与 Mn1 原子配位; 羧基氧 O2 、 O3 原子与 Mn1^i 原子配位, 且形成类似信封结构的七元环, $\text{Mn1} \cdots \text{Mn1}^i$ 之间的距离为 0.4642 nm; 咪唑环中氮 N1 原子和羧基氧 O4 原子与 Mn1^{iii} (Sym-

表 1 主要的键长和键角

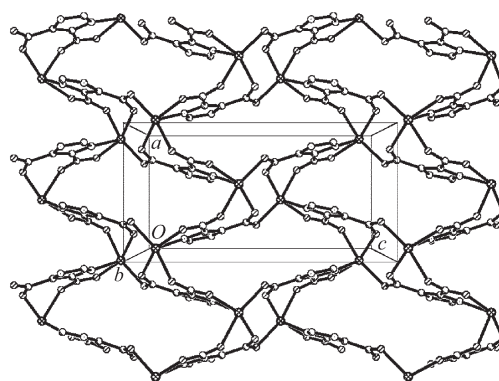
Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°)

Mn(1)-O(1w)	0.214 60(12)	Mn(1)-O(4) ⁱⁱ	0.219 51(12)	O(2)-C(2)	0.124 69(19)
Mn(1)-O(1)	0.217 50(12)	Mn(1)-N(1) ⁱⁱ	0.222 22(13)	O(4)-C(5)	0.124 83(18)
Mn(1)-O(2) ⁱ	0.217 34(11)	O(1)-C(2)	0.126 88(18)		
Mn(1)-O(3) ⁱ	0.225 68(12)	O(3)-C(5)	0.126 55(18)		
O(1W)-Mn(1)-O(2) ⁱ	97.43(5)	O(1)-Mn(1)-O(4) ⁱⁱ	107.08(5)	O(1W)-Mn(1)-O(3) ⁱ	82.73(4)
O(1W)-Mn(1)-O(1)	83.07(5)	O(1W)-Mn(1)-N(1) ⁱⁱ	167.77(6)	O(2) ⁱ -Mn(1)-O(3) ⁱ	78.32(4)
O(2) ⁱ -Mn(1)-O(1)	94.58(4)	O(2) ⁱ -Mn(1)-N(1) ⁱⁱ	94.80(5)	O(1)-Mn(1)-O(3) ⁱ	163.14(4)
O(1W)-Mn(1)-O(4) ⁱⁱ	94.62(5)	O(1)-Mn(1)-N(1) ⁱⁱ	96.27(5)	O(4) ⁱⁱ -Mn(1)-O(3) ⁱ	83.11(5)
O(2) ⁱ -Mn(1)-O(4) ⁱⁱ	156.33(5)	O(4) ⁱⁱ -Mn(1)-N(1) ⁱⁱ	73.84(4)	N(1) ⁱⁱ -Mn(1)-O(3) ⁱ	99.52(5)

Symmetry codes: ⁱ: -x+1, -y+1, -z+1; ⁱⁱ: -x+3/2, -y+1, z-1/2.

metry code: ⁱⁱⁱ: -x+3/2, -y+1, z+1/2)原子螯合配位,且形成一个五元螯合环,Mn1ⁱ…Mn1ⁱⁱⁱ和 Mn1ⁱ…Mn1ⁱⁱⁱ之间的距离分别为 0.853 3 nm、0.592 1 nm。有趣的是其中的一个羧基(O1-C2-O2)桥连两个相邻的锰原子形成具有椅式构型的八元环结构,虽然在已报道的层状锰配位聚合物^[11]中咪唑-4,5-二羧酸配体也是以五齿的形式参与配位,但其层状结构中却没有这种八元环结构。标题配合物中的这些八元环进一步通过四个不同的咪唑-4,5-二羧酸配体沿 *ac* 平面连接起来,形成了沿 *b* 轴方向具有大环孔道的二维层状结构(见图 2)。此外,从配合物的氢键键长和键角(表 2)可以看出,配位水的 O1w 原子和咪唑的 N2 原子分别与相邻配体中的羧基 O1、O3 原子形成分子间氢键,这些分子间氢键的存在增加了标题配合物

的晶体稳定性。



(The water molecules were omitted)

图 2 配合物的层状结构

Fig.2 Layer structure of the complex

表 2 氢键的键长和键角

Table 2 Hydrogen bond lengths (nm) and bond angles (°)

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	∠(DHA)
O(1W)-H(3)…O(1) ^{iv}	0.084(3)	0.194(3)	0.276 3(3)	165(2)
O(1W)-H(4)…O(3) ^v	0.083(3)	0.212(3)	0.292 0(3)	162(2)
N(2)-H(2)…O(3) ^v	0.086	0.199	0.281 20(17)	158.4

Symmetry codes: ^{iv}: x-1/2, -y+3/2, -z+1; ^v: -x+3/2, y+1/2, z.

参考文献:

- [1] Liang Y C, Cao R, Hong M C, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**,**5**:366~370
- [2] Qin Z Q, Jennings M, Puddephatt R J. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**(20):5174~518
- [3] Wang C F, Gao E Q, He Z, et al. *Chem. Commun.*, **2004**:720~721
- [4] Ma C B, Chen F, Chen C N, et al. *Acta Cryst.*, **2003**,**C59**:m516~m518
- [5] Gao S, Liu J W, Huo L H, et al. *Acta Cryst.*, **2004**,**E60**:m1728~m1730
- [6] Ma C B, Chen C N, Liu Q T, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**:3316~3325
- [7] Huang D G, Zhang X F, Zhu H P, et al. *Acta Cryst.*, **2001**, **E57**:m44~m443
- [8] Rajendiran T M, Kirk M L, Setyawati I, et al. *Chem. Commun.*, **2003**:824~825
- [9] Caudle M T, Kampf J W, Kirk M L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**,**119**:9297~9298
- [10] Zhang X F, Huang D, Chen F, et al. *Inorg Chem Comm.*, **2004**,**7**:662~665
- [11] Gao S, Huo L H, Zhao H, et al. *Acta Cryst.*, **2004**,**E60**:m1728~m1730
- [12] Sheldrick G M. *SHELXL97 and SHELXS97, Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.