

二维配位聚合物 $[\text{Mn}(\text{FA})_2(4,4'\text{-bipy})]_n$ 的合成、 晶体结构及量子化学研究

陈满生 邓奕芳 邝代治* 张春华 冯泳兰 彭运林
(衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

关键词: 锰配位聚合物; 水热合成; 晶体结构; 量子化学计算

中图分类号: O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)09-1715-04

Synthesis, Crystal Structure and Quantum Chemistry of a 2D Coordination Polymer $[\text{Mn}(\text{FA})_2(4,4'\text{-bipy})]_n$

CHEN Man-Sheng DENG Yi-Fang KUANG Dai-Zhi*
ZHANG Chun-Hua FENG Yong-Lan PENG Yun-Lin

(Department of Chemistry and Materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

Abstract: A novel manganese coordination polymer $[\text{Mn}(\text{FA})_2(4,4'\text{-bipy})]_n$ (HFA=2-furancarboxylic acid, 4,4'-bipy=4,4'-bipyridine) has been synthesized by hydrothermal methods. The crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. The crystal is of monoclinic, space group $C2/c$ with $a=1.698\ 4(3)$ nm, $b=1.168\ 6(2)$ nm, $c=1.009\ 5(17)$ nm, $\beta=109.455(11)^\circ$, $V=1.889\ 2(6)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.523$ g·cm⁻³, $M_r=433.27$, $F(000)=884$, $\mu=0.740$ mm⁻¹, $R_1=0.028\ 2$ and $wR_2=0.071\ 0$. In the crystal, the manganese atom is six-coordinated by two nitrogen atoms from 4,4'-bipyridine and four oxygen atoms from furancarboxylic acid molecules, completing an octahedral geometry. The 4,4'-bipyridine molecules are connected to the infinite chain $[\text{Mn}(\text{FA})_2]_n$ to form a two-dimensional layer. The quantum chemistry calculation on the title complex has been performed by means of G98W package and taking Lanl2dz basis set. CCDC: 296763.

Key words: manganese coordination polymer; hydrothermal synthesis; crystal structure; quantum chemistry calculation

配位聚合物通常是通过某种有机配体与金属的配位几何选择以及无限网络的拓扑结构控制而形成的具有无限结构的化合物^[1],其结构新颖并具有不寻常的光电效应、非线性光学性能、磁性、超导及催化等诸多具有诱人应用前景的独特性能。因此,近二十多年来倍受化学家和材料学家的重视^[2-5]。对于配位聚合物的形成,配体的选择最重要。4,4'-联吡啶及其衍生物是一种较好的刚性配体,相关的配位聚

合物已有较多报道。4,4'-联吡啶与 Mn 形成的配位聚合物有较多文献^[7-11]报道,同时由羧酸和 4,4'-联吡啶形成的锰配位聚合物也有不少报道^[12-16],而对于呋喃甲酸和 4,4'-联吡啶共同构建的锰配位聚合物未见文献报道,因此,我们利用 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、呋喃甲酸、NaOH 及 4,4'-bipy 在水热条件下合成了一个新颖二维配位聚合物 $[\text{Mn}(\text{FA})_2(4,4'\text{-bipy})]_n$ (1)。本文报道该聚合物的合成、结构及其理论计算。

收稿日期:2006-04-25。收修改稿日期:2006-07-13。

湖南省基础研究(No.03JZY3036)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hnkdz@yahoo.com.cn

第一作者:陈满生,男,33岁,讲师;研究方向:配位化学。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用的试剂均为分析纯,未经进一步纯化。配合物的C,H,N元素含量用PE-2400型元素分析仪测得,配合物的红外吸收光谱在400~4000 cm^{-1} 范围内采用KBr压片法在Shimadzu FTIR-8700红外光谱仪上测定,衍射数据在Bruke Smart-1000CCD型X射线单晶衍射仪上收集。

1.2 配合物1的合成

将 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.181 g, 0.5 mmol), 吡喃甲酸 (0.112 g, 1.0 mmol), NaOH (0.04 g, 1.0 mmol) 和 4,4'-bipy (0.078 g, 0.5 mmol) 加入到 15 mL 水中,然后将此混合物混合均匀移入装有聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中,密闭置于 160 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中 6 d。取出后缓慢冷却至室温,底部有浅黄色粒状晶体 $[\text{Mn}(\text{FA})_2(4,4'\text{-bipy})]_n$ (1) 生成。用少量水,乙醇洗后在空气中干燥。称重 0.127 g (产率 68%)。IR(KBr) ν : 3126(m), 3064(m), 1603(s), 1583(s), 1533(s), 1473(m), 1393(s), 1363(s), 1223(m), 1190(m), 1076(w), 1013(m), 823(m), 791(s), 623(s), 511(m) cm^{-1} 。Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{MnN}_2\text{O}_6$: C 55.39, H 3.23, N 6.46; found: C 55.45, H 3.27, N 6.53。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.20 mm $\times$ 0.16 mm $\times$ 0.14 mm 的单晶,在 293(2) K 温度下,在 Bruke Smart 1000CCD 单晶衍射仪上收集衍射数据。采用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.071070$ nm),以 ω/θ 扫描方式,在 $2.16^{\circ}<\theta<26.47^{\circ}$ 范围内收集到 5254 个衍射点,其中 1940 个($R_{\text{int}}=0.0271$)为独立衍射数据, $I>2\sigma(I)$ 的可观察点为 1584 个,化合物1的晶体属单斜晶系, $C2/c$ 空间群, $a=1.6984(3)$ nm, $b=1.1686(2)$

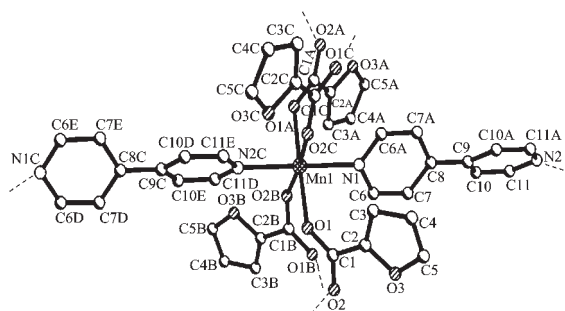
nm, $c=1.0095(17)$ nm, $\beta=109.455(11)^{\circ}$, $V=1.8892(6)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.523$ g $\cdot\text{cm}^{-3}$, $M_r=433.27$, $F(000)=884$, $\mu=0.740$ mm⁻¹。晶体结构用直接法(SHELXS-97)解出^[17],用全矩阵最小二乘法对所有非氢原子坐标及其各向异性热参数进行热参数修正。所有氢原子坐标均由理论计算得到,并用各向同性修正。最终偏离因子 $R_1=0.0282$ 和 $wR_2=0.0710$, $w=1/[s^2(F_o^2)+(0.0388P^2)+0.7963P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.061$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.002$, $(\Delta/\rho)_{\text{max}}=208$ e $\cdot\text{nm}^{-3}$, $(\Delta/\rho)_{\text{min}}=-309$ e $\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC:296763。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

配合物的分子结构见图1,部分键长和键角列于表1中。该化合物中Mn(1)原子和2个4,4'-bipy的N原子[N(1)和N(2C)]和4个吡喃甲酸的羧基O原子[O(1),(1A),O(2B),O(2C)]配位,形成的一个稍变形的 MnN_2O_4 八面体结构[其中N(1)-Mn(1)-N(2C),O(1)-Mn(1)-O(1A)和O(2B)-Mn(1)-O(2C)的键角分别179.998(1) $^{\circ}$,178.38(6) $^{\circ}$ 和174.10(6) $^{\circ}$]。在该化合物结



All hydrogen atoms are omitted for clarity

图1 配合物1的分子结构图

Fig.1 Perspective view of the molecular structure of the complex 1

表1 配合物1的部分键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for the complex 1

Mn(1)-O(1)	0.217 35(12)	Mn(1)-O(2) ^{#2}	0.218 44(12)	Mn(1)-N(1)	0.227 35(19)
Mn(1)-O(1) ^{#1}	0.217 37(12)	Mn(1)-O(2) ^{#3}	0.218 44(12)	Mn(1)-N(2) ^{#4}	0.231 68(19)
O(1)-Mn(1)-O(1) ^{#1}	178.38(6)	O(2) ^{#2} -Mn(1)-O(2) ^{#3}	174.10(6)	O(1)-Mn(1)-N(2) ^{#4}	90.81(3)
O(1)-Mn(1)-O(2) ^{#2}	89.78(5)	O(1)-Mn(1)-N(1)	89.19(3)	O(1) ^{#1} -Mn(1)-N(2) ^{#4}	90.81(3)
O(1) ^{#1} -Mn(1)-O(2) ^{#2}	90.31(5)	O(1) ^{#1} -Mn(1)-N(1)	89.19(3)	O(2) ^{#2} -Mn(1)-N(2) ^{#4}	87.05(3)
O(1)-Mn(1)-O(2) ^{#3}	90.31(5)	O(2) ^{#2} -Mn(1)-N(1)	92.95(3)	O(2) ^{#3} -Mn(1)-N(2) ^{#4}	87.05(3)
O(1) ^{#1} -Mn(1)-O(2) ^{#3}	89.77(5)	O(2) ^{#3} -Mn(1)-N(1)	92.95(3)	N(1)-Mn(1)-N(2) ^{#4}	179.998(1)

Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: ^{#1} -x, y, -z+1/2; ^{#2} x, -y, z+1/2; ^{#3} -x, -y, -z; ^{#4} x, y-1, z; ^{#5} x, y+1, z.

构中,每个呋喃甲酸根通过其2个羧基氧原子桥联2个Mn²⁺,而每个Mn²⁺与4个呋喃甲酸根的4个O原子配位,形成1个[Mn(FA)₄]组装单元,该单元中每个呋喃甲酸根中另1个O原子再与邻近的单元中Mn原子相连,形成一维双链状结构。同时,每个4,4'-bipy配体也分别与2个Mn²⁺桥联,形成一维线性Mn-bipy-Mn-bipy链。链链之间通过4,4'-bipy桥联,形成二维平面结构。4,4'-bipy桥联的2个Mn之间的距离为1.168 6 nm,比文献^[13]报道的相应值1.173 2 nm稍小,而不同于文献^[18]报道的锌配合物结构。

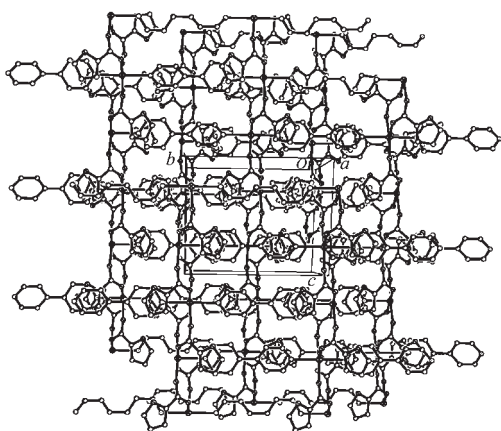


图2 配合物1的晶胞堆积图

Fig.2 Packing diagram of the complex 1 in unit cell (All hydrogen atoms are omitted for clarity)

在此配合物中,Mn(1)-N(bipy)平均键长为0.229 52(19) nm,介于[Mn(Hbta)(Hbpy)(H₂O)₂]_n的Mn-N(bipy)键长[0.227 6(3) nm]^[15]和[Mn(C₄O₄)(C₁₀H₈N₂)(H₂O)₂]_n·3nH₂O的Mn-N(bipy)的键长[0.230 5(2) nm]^[16]之间。Mn(1)-O平均键长为0.217 9(12) nm,比[Mn(C₄O₄)(C₁₀H₈N₂)(H₂O)₂]_n·3nH₂O中的Mn-O键长[0.216 4(2) nm]^[16]要长些。4,4'-bipy配体的2个吡啶环不是共平面的(它们的二面角为141.6°)。呋喃甲

酸根和4,4'-bipy中的其它键长和键角与文献报道的相似^[12,14,15]。

2.2 能量和前沿轨道组成研究

根据晶体结构中各原子的坐标位置,考虑该晶体中分子通过氧和氮配位成二维聚合物且结构对称,为节省机时,联吡啶改为吡啶,取一个配合物单元运用于G98W^[19],在HF/LanL2dz基组水平上进行单点计算,计算涉及45个原子,306个原子基函,817个初始高斯函数,其中107个为占据轨道。全部计算在P4计算机上完成。

计算得到配合物体系的总能量为-1 427.417 036 5 a.u.,前沿占据轨道HOMO的能量为-0.332 20 a.u.,LUMO的能量为0.047 66 a.u.,两前沿轨道间的能量间隙为0.379 86 a.u.。体系总能量和轨道的能量表明,该配合物的基态的稳定性较好。同时由原子的净电荷分布可知(见表2):中心离子的正电荷降低,而配位原子的负电荷的绝对值也降低,这是符合Pauling的电中性原理的^[20],这也从理论上证明了配合物中配位键的存在。

为了探索标题配合物的电子结构与成键特征,对配合物分子轨道进行系统分析,用参与组合的各类原子或分子片的轨道系数的平方和来表示该部分在分子轨道中的贡献,并经归一化。把配合物的原子分为8部分:(1)锰原子Mn;(2)羧基氧原子O1;(3)呋喃环氧原子O2;(4)氮原子N;(5)羧基碳原子C1;(6)呋喃碳原子C2;(7)吡啶碳原子C3;(8)氢原子H。前沿占据轨道和未占据轨道各取5个,计算结果如表3和图3所示。显示配合物的成键特征:最高占据轨道中以配位原子与中心Mn原子占有成分为主,并在较深轨道贡献较大,表明锰离子与配位原子的作用较强。这些较大占有轨道成分的配位原子在反应中易于给出电子,成为反应的活性部位,锰在占据轨道中的成分较大,而对未占据轨道的贡献也大,

表2 原子净电荷

Table 2 Atomic net charge

Mn(1)	1.006 185	O(1)	0.009 300	O(3)	0.000 277	N(1)	-0.041 769
C(6A)	0.032 443	C(7A)	-0.017 604	C(8)	0.011 142	C(7)	-0.017 248
C(6)	0.029 284	C(9C)	-0.011 817	C(10D)	0.011 919	C(11E)	-0.011 867
C(11D)	-0.011 905	C(10E)	0.011 453	C(2)	-0.174 145	C(3)	0.177 309
C(4)	-0.088 810	C(5)	0.096 561	O(1A)	0.002 695	O(3A)	0.000 791
C(1A)	-0.038 760	C(2A)	0.085 998	C(3A)	-0.087 835	C(4A)	0.055 480
C(5A)	-0.059 939	O(2A)	0.034 583	C(1)	0.078 329	O(2)	-0.077 925
N(2C)	0.007 228						

表 3 分子轨道组成(%)

Table 3 Calculated composition (%) of some frontier molecular orbitals of the complex 1

MO	<i>E</i> / a.u.	Mn	O (carboxyl O)	O (furan O)	N	C (carboxyl C)	C (furan C)	C (pyridine C)	H
103	-0.387 88	0.146 79	6.384 48	2.111 50	0.009 67	0.425 84	4.185 92	86.656 77	0.058 07
104	-0.370 98	0.409 73	91.925 99	0.055 21	0.078 34	2.272 15	4.948 92	0.225 99	0.064 23
105	-0.363 30	0.821 67	39.171 45	0.128 83	0.489 58	2.649 70	55.302 97	1.387 08	0.045 79
106	-0.336 32	0.040 78	10.077 90	0.050 64	0.455 60	0.676 34	88.267 06	0.390 94	0.018 29
107H*	-0.332 20	0.367 89	54.825 72	0.337 83	0.485 52	5.391 22	37.170 96	1.321 18	0.093 02
108L*	0.047 66	56.386 68	1.130 46	0.064 47	3.613 16	5.621 41	15.125 65	15.899 42	2.158 12
109	0.051 33	55.965 48	1.120 77	0.150 87	3.524 22	6.598 65	14.481 64	16.089 01	2.067 74
110	0.059 43	3.427 31	0.503 15	0.198 71	22.442 64	0.186 59	3.115 42	69.564 25	0.560 43
111	0.062 18	4.468 23	0.126 18	0.015 70	24.384 91	0.515 86	1.263 16	69.094 50	0.125 53
112	0.078 86	36.833 40	4.045 30	3.256 61	0.273 66	6.104 38	20.624 41	28.324 79	0.536 56

* H: HOMO; L: LUMO.

表明它作为高价离子可接受电子,表现出较强的氧化性,与配合物的电子态是相符的。

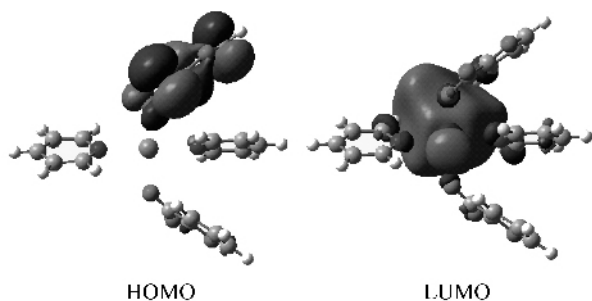


图 3 配合物 1 的前沿分子轨道示意图

Fig.3 Schematic diagram of frontier MO for the complex

3 结 论

该配位化合物结构是由 Mn^{2+} 和 4,4'-bipy 及呋喃甲酸根共桥联而成的一种新颖 2D 层状结构。量子化学理论计算充分证实了配合物中配位键的存在。

参考文献:

- [1] Batten S R. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2001**,**5**:107~114
- [2] Kaliyappan T, Kannan P. *Prog. Polym. Sci.*, **2000**,**25**:343~346
- [3] Lu J, Yu C, Niu T Y, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**,**37**(18):4637~4640
- [4] Kondo M, Yoshitomi T, Matsuzaka H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**,**36**(16):1725~1727
- [5] Carlucci L, Ciani G, Proserpio D M, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**:1801~1804
- [6] Lehn J M, Atwood J L, Davis J E D, et al. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol.1 ~11, Oxford: Pergamon Press, **1996**.
- [7] Li M X, Xie G Y, Gu Y D, et al. *Polyhedron*, **1995**,**14**(9):1235~1239
- [8] Shen H Y, Liao D Z, Jiang Z H, et al. *Chem. Lett.*, **1998**:469~472
- [9] Liu C M, Yu Z, Xiong R G, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, **2**(1):31~34
- [10] Tong M L, Lee H K, Chen X M, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**:3657~3659
- [11] Chippindale A M, Cowley A R, Peacock K J. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **2000**,**56**:651~652
- [12] Wang S Y, Tsai H L, Folting K, et al. *Chem. Commun.*, **1994**, **5**:671~673
- [13] Shi Z, Zhang L R, Gao S, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**(9):1990~1993
- [14] WANG Rui-Hu(王瑞虎), CHEN Li-Hua(陈丽华), HONG Mao-Chun(洪茂椿), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2003**,**22**(1):50~54
- [15] Ruiz-Perez C, Lorenzo-Luis P, Hernandez-Molina M, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**:3873~3879
- [16] Näther C, Greve J, Jeß I. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**(11):4536~4542
- [17] Sheldrick G M. *SHELX97. Program for Crystal Structure Analysis*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [18] ZHANG Deng-Qin(张灯青), ZHANG Wen-Hua(张文华), CHEN Jin-Xiang(陈金香). *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2005**,**63**(22):2089~2092
- [19] Aeleen F, Michael J F. *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian, Inc., Carnegie Office Park, Bldg. 6 Pittsburgh, PA15106, USA
- [20] TANG Zong-Xun(唐宗薰). *Intermediate Inorganic Chemistry (中级无机化学)*. Beijing: High Education Press, **2003**.405