

锰的两种配位聚合物的合成和晶体结构

卓 馨^{*,1,2} 李一志²

(¹宿州学院光电化学实验室, 宿州 234000)

(²南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 用水热法合成 2 个新的三维配位聚合物: $[\text{Mn}_2(\text{Pyzca})_2\text{Cl}_2]_n$ (**1**) 和 $[\text{Mn}_2(\text{Pyzca})_2\text{Br}_2]_n$ (PyzcaH=2-Pyrazinecarboxylic acid) (**2**), 并对这 2 个聚合物进行了元素分析、红外光谱、X-射线单晶等表征。配合物 **1** 和 **2** 的晶体都属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。配合物 **1** 和 **2** 分别通过环和分子间氢键连接无限延伸形成三维网格状结构。

关键词: 锰配合物; 2-吡嗪甲酸; 晶体结构

中国分类号: O614.7^{†11}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1788-05

Synthesis and Crystal Structures for Two Kinds of Complexes of Manganese(II)

ZHUO Xin^{*,1,2} LI Yi-Zhi²

(¹Photoelectric Chemistry Laboratory, Suzhou College, Suzhou, Anhui 234000)

(²Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Two novel 3D coordination polymers $[\text{Mn}_2(\text{Pyzca})_2\text{Cl}_2]_n$ (**1**) and $[\text{Mn}_2(\text{Pyzca})_2\text{Br}_2]_n$ (**2**) were synthesized by the hydrothermal reaction. The structures were characterized by elemental analysis, IR and single crystal X-ray diffraction. Crystallographic data of the title coordination polymers **1** and **2**: **1**: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Mn}_2$, Triclinic, $P\bar{1}$, $a=0.6164(17)$ nm, $b=0.7686(2)$ nm, $c=1.3946(4)$ nm, $\alpha=78.476(5)^\circ$, $\beta=81.407(5)^\circ$, $\gamma=77.943(5)^\circ$, $Z=2$, $V=0.6291(3)$ nm³; **2**: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{Br}_2\text{Mn}_2$, Triclinic, $P\bar{1}$, $a=0.6236(17)$ nm, $b=0.7740(2)$ nm, $c=1.4117(4)$ nm, $\alpha=77.720(5)^\circ$, $\beta=81.673(5)^\circ$, $\gamma=79.000(5)^\circ$, $Z=2$, $V=0.6496(3)$ nm³. The coordination polymers have both a three-dimensional structure networks. CCDC: 604729, **1**; 604730, **2**.

Key words: Mn complex; 2-pyrazinecarboxylic acid; crystal structure

有机-无机杂化材料因其多种多样的物理性质及结构的多样性而引起化学工作者的浓厚兴趣, 成为一个热门的研究领域^[1-4]。这类聚合物具有许多特殊的性能, 在新功能材料如选择性催化、分子识别、超高纯度分离材料, 光电材料、新型半导体材料、磁性材料开发中显示了诱人的应用前景^[5,6]。这些材料的一维、二维乃至三维结构的文献很多^[7]。它可以与过渡金属间轨道重叠产生电子耦合, 因此, 可以作为潜在的磁交换递质^[8,9]。在吡嗪羧酸类配体中, 以 2-

Pyrazinecarboxylic acid 最为常见, 已有大量的文献报道了基于这个配体的金属配聚物的合成。Loye 等^[10]2000 年利用 CdI_2 和 Pyrazinecarboxylate 反应合成了一个二维聚合物 $[\text{CdI}_2(\text{Pyzca})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 和一个一维聚合物 $[\text{CdI}(\text{Pyzca})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 。Maggard 等^[11]报道了一个双核金属配位聚合物 $[\text{Cu}_2(\text{pzc})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{ReO}_4](\text{pzc}=2\text{-Pyrazinecarboxylate})$ 的合成。本文报道以 2-Pyrazinecarboxylic acid 为配体的 2 种金属配位聚合物 $[\text{Mn}_2(\text{Pyzca})_2\text{Cl}_2]_n$ (**1**) 和 $[\text{Mn}_2(\text{Pyzca})_2\text{Br}_2]_n$ (**2**) 的合成。

收稿日期: 2006-04-20。收修改稿日期: 2006-07-27。

安徽省教育厅自然科学研究计划项目(No.2004jql97)资助。

*通讯联系人。E-mail: szxyzx@163.com

第一作者: 卓馨, 女, 38 岁, 副教授; 研究方向: 分析化学、功能配位化学。

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这 2 个配位聚合物的晶体结构。

1 实验部分

1.1 试 剂

MnSO₄ (A.R.); MnCl₂·4H₂O (A.R.); KBr (A.R.); 2-Pyrazinecarboxylic acid (C.R.)。所有试剂没有经过进一步纯化直接用于合成。

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 单晶衍射仪(德国 Bruker 公司)。

1.3 配合物的合成

1.3.1 [Mn₂(Pyzca)₂Cl₂]_n (1) 的合成

将 2-Pyrazinecarboxylic acid 0.124 g(1.0 mmol)和 MnCl₂·4H₂O 0.198 g(1.0 mmol)溶解在 10 mL 水中, 再加入 0.039 mL Et₃N (0.53 mmol), 在 120 °C 水热反应 24 h 后, 慢慢冷却, 得到红黑色柱状晶体。产率: 67%。FTIR(KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 1 661(vs), 1 596(m), 1 357(s), 1 177(w), 1 059 (m), 1 048(m), 869(w), 793(w), 743 (w), 675 (w), 474 (m); 元素分析 (% , 按 C₁₀H₇N₄O₄Cl₂Mn₂ 计算, 括号内为计算值): C 28.15

(28.06), H 1.58(1.65), N 13.01(13.09)。

1.3.2 [Mn₂(Pyzca)₂Br₂]_n (2) 的合成

用 KBr 和 MnSO₄ 代替 MnCl₂, 其余条件一样, 得红黑色柱状晶体。FTIR(KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 1 655 (s), 1 595(m), 1 416(w), 1 357(s), 1 175(m), 1 060(m), 1 049(m), 867 (w), 792 (w), 742 (w), 677 (w), 474 (m); 元素分析 (% , 按 C₁₀H₇N₄O₄ Br₂Mn₂ 计算, 括号内为计算值): C 23.34(23.24), H 1.51(1.36), N 10.92(10.84)。

1.4 晶体结构测定

选取大小合适的红黑色柱状晶体, 采用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪, 使用经过石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$), 以 φ - ω 扫描方式, 在室温下, 在 $2.75^\circ<\theta<26.0^\circ$ 的范围内, 应用 Smart 程序, 对于配合物 1: 收集 3 404 个衍射数据, 其中独立衍射 2 409 个, $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射 1 839 个; 对于配合物 2: 在同样的条件下, 在 $2.73^\circ<\theta<26.0^\circ$ 的范围内, 收集 3 531 个衍射数据, 其中独立衍射 2 494 个, $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射 1 827 个。晶体结构由直接法解得。水上氢原子用理论加氢方法得到。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。所有计算用 SHELXTL-PC 程序包完成^[12]。有关晶体学数据详见表 1。

CCDC: 604729, 1; 604730, 2。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学及结构修正数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for 1 and 2

Complex	1	2
Empirical formula	C ₁₀ H ₆ N ₄ O ₄ Cl ₂ Mn ₂	C ₁₀ H ₆ N ₄ O ₄ Br ₂ Mn ₂
Formula weight	407.52	452.98
Temperature / K	293(2)	293(2)
$\lambda(\text{Mo } K\alpha) / \text{nm}$	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	0.616 4(17)	0.623 6(17)
b / nm	0.768 6(2)	0.774 0(2)
c / nm	1.394 6(4)	1.411 7(4)
$\alpha / (^\circ)$	78.476(5)	77.720(5)
$\beta / (^\circ)$	81.407(5)	81.673(5)
$\gamma / (^\circ)$	77.943(5)	79.000(5)
Volume / nm ³	0.629 1(3)	0.649 6(3)
Z	2	2
$D_{\text{calc}} / (\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	2.152	2.316
Absorption coefficient / mm ⁻¹	2.250	5.049
$F(000)$	402.00	440
Crystal size / mm	0.30 × 0.24 × 0.2	0.28 × 0.22 × 0.2

续表 1

Reflections collected	3 149	3 268
Independent reflections	2 173	2 250
Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	1 694	1 808
Refinement method	Full-matrix least squares on F^2	Full-matrix least squares on F^2
Number of parameters	202	202
Goodness-of-fit on F^2	1.03	0.98
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.049\ 2$, $wR_2=0.104\ 7$	$R_1=0.040\ 8$, $wR_2=0.086\ 4$
R indices (all data)	$R_1=0.066\ 7$, $wR_2=0.108\ 8$	$R_1=0.054\ 4$, $wR_2=0.089\ 2$
Final weighting scheme	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.050\ 0P)^2+1.220\ 0P]$ where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.050\ 0P)^2+0.550\ 0P]$ where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
Residual diffraction max / ($e \cdot nm^{-3}$)	406	420
Residual diffraction min / ($e \cdot nm^{-3}$)	-833	-520

2 结果与讨论

2.1 红外光谱表征

配合物中, $1\ 661\ cm^{-1}$ 、 $1\ 357\ cm^{-1}$ 处的 2 个吸收强度相等的强吸收峰是由于该配合物中 PyzcaH 上的羧基(C=O)与锰离子发生配位而引起的伸缩振动分裂所致, $1\ 596\ cm^{-1}$ 处的吸收峰可归属于该配合物中苯环的骨架振动, $1\ 177\ cm^{-1}$ 、 $1\ 059\ cm^{-1}$ 和 $1\ 048\ cm^{-1}$ 的吸收峰可指派给 Pyzca⁻上的 C-H 的面内弯曲振动峰, $867\ cm^{-1}$ 、 $792\ cm^{-1}$ 和 $742\ cm^{-1}$ 可指派为该配合物中 Pyzca⁻上 C-H 的面外变形振动峰, $675\ cm^{-1}$ 可能是 Mn-N 键的伸缩振动峰, $474\ cm^{-1}$ 的吸收峰是 Mn-O 键的伸缩振动峰, $474\ cm^{-1}$ 的吸收峰进一步说明了羧基 O 与锰离子之间形成了配位键。

2.2 配合物的晶体结构

配合物 **1** 和 **2** 的主要键长和键角在表 2 和表 3 中列出。

配合物 **1**、**2** 的分子结构相似(图 1, 2), 不同的是聚合物 **2** 中的溴原子代替了 **1** 中的氯原子。在这里我们仅对配合物 **1** 的结构进行分析。在配合物 **1** 中: 中心 Mn 原子有 3 种配位方式。Mn1 具有八面体构型, 分别跟 2 个 O 原子、2 个 N 原子和 2 个作为桥的 Cl 原子配位, 2 个 PyzcaH 配体通过其上的 N1 原子和 O1 原子与 Mn1 原子螯合, 与 Mn1 配位的 2 个 Cl 原子同时桥联 Mn2。桥联的锰-氯键(Mn1-Cl2)的键长为 $0.244\ 9(17)\ nm$ 比单配的锰-氯键(Mn2-Cl1)的键长 $0.230\ 7(18)\ nm$ 长很多。Mn2 原子为四面体配位, 分别与 2 个 N 原子和 2 个 Cl 原子配位, 其中 2 个 N 原子分别来自于 2 个 PyzcaH 配体, 1 个 Cl 原子通过氯桥与 Mn1 相连, 另 1 个 Cl 原子没有形成桥联。作为桥联的氯原子, 与 Mn1、Mn2 之间的键长分别为 $0.244\ 9(17)$ 和 $0.230\ 7(18)\ nm$, Mn1-Cl2 的键长略大于 Mn2-Cl2, 可能是配体 PyzcaH 上的 O 对桥联 Cl 的排斥作用所致。Mn3 则采用平面四边形配位

表 2 配合物 **1** 的部分键长和键角Table 2 Select bond lengths (nm) and bond angles (°) for complex **1**

Mn1-Cl2	0.244 88(17)	Mn2-Cl1	0.230 68(18)	Mn2-N2a	0.197 8(5)
Mn1-O1	0.193 6(4)	Mn2-Cl2	0.235 15(19)	Mn3-O3	0.191 4(4)
Mn1-N1	0.198 2(5)	Mn2-N3	0.201 0(5)	Mn3-N4	0.199 1(4)
Cl2-Mn1-O1	92.79(13)	O1-Mn1-N1d	97.1(2)	Cl1-Mn2-N2a	121.48(15)
Cl2-Mn1-N1	86.78(15)	N1-Mn1-N1d	180.00	Cl2-Mn2-N3	97.11(16)
Cl2-Mn1-Cl2d	180.00	Cl2d-Mn1-O1d	92.79(13)	Cl2-Mn2-N2a	91.76(16)
Cl2-Mn1-O1d	87.21(13)	Mn3-N4-C8	109.0(4)	N2a-Mn2-N3	128.1(2)
Cl2-Mn1-N1d	93.22(15)	Cl2d-Mn1-N1d	86.78(15)	O3-Mn3-N4	84.36(17)
O1-Mn1-N1	82.9(2)	Cl1-Mn2-Cl2	105.43(7)		
O1-Mn1-O1d	180.00	Cl1-Mn2-N3	105.06(16)		

Symmetry code: a: x , $-1+y$, z ; d: $1-x$, $1-y$, $2-z$.

表 3 配合物 2 的部分键长和键角

Table 3 Select bond lengths (nm) and bond angles (°) for complex 2

Br1-Mn2	0.245 80(18)	Mn1-N1	0.199 7(7)	Mn3-N4	0.198 8(8)
Br2-Mn1	0.244 44(12)	Mn2-N3	0.199 1(8)	Mn3-O4c	0.194 0(7)
Br2-Mn2	0.230 44(19)	Mn2-N2a	0.197 7(8)		
Mn1-O1	0.196 0(6)	Mn3-O4	0.194 0(7)		
Br2-Mn1-O1	92.30(17)	O1-Mn1-N1d	96.6(3)	Br1-Mn2-N2a	117.1(2)
Br2-Mn1-N1	87.5(2)	Br2d-Mn1-N1	92.5(2)	Br2-Mn2-N3	99.5(2)
Br2-Mn1-Br2d	180.00	N1-Mn-N1d	180.00	Br2-Mn2-N2a	94.0(2)
Br2-Mn1-O1d	87.70(17)	Br2d-Mn1-O1d	92.30(17)	N2a-Mn2-N3	130.1(3)
Br2-Mn1-N1d	92.6(2)	Br2d-Mn1-N1d	87.5(2)	O4-Mn3-N4	84.0(3)
O1-Mn1-N1	83.4(3)	O1d-Mn1-N1d	83.4(3)	O4-Mn3-O4c	180.00
Br2d-Mn1-O1	87.70(17)	Br1-Mn2-Br2	104.21(6)	O4c-Mn3-N4	96.0(3)
O1-Mn1-O1d	180.00	Br1-Mn2-N3	105.7(2)	N4-Mn3-N4c	180.00

Symmetry code: a: $x, -1+y, z$; c: $1-x, 2-y, -z$; d: $2-x, 1-y, 1-z$.

方式, 锰原子处在四边形的中心, 在 4 个配位原子中, 分别是 2 个 PyzcaH 配体中的 2 个 O 原子和 2 个 N 原子, PyzcaH 配体中与 Mn3 配位的 O 原子, 其键长为 0.191 4(4) nm, 比 Mn1-O1 键长(0.193 6(4) nm)短, 其中的 Mn-N 的键长比 Mn1-N1 长, 比 Mn2-N3 短。该聚合物中, 配体 PyzcaH 全部作为三齿配体和金属配位。由于氯桥的存在, 配合物存在 2 种类型的多核环(见图 3)。一种是八核环, 由 2 个 Mn1、4 个

Mn2 和 2 个 Mn3 构成; 另一种是四核环, 由 2 个 Mn1 和 2 个 Mn2 组成。从晶胞堆积图(图 4)可以看出, 配合物通过这些环和分子间氢键连接无限延伸形成三维网格状结构。

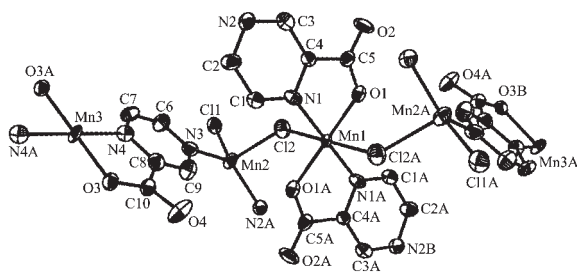
图 1 $[\text{Mn}_2(\text{Pyzca})_2\text{Cl}_2]_n$ (1) 的椭球图(椭球几率 30%)

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

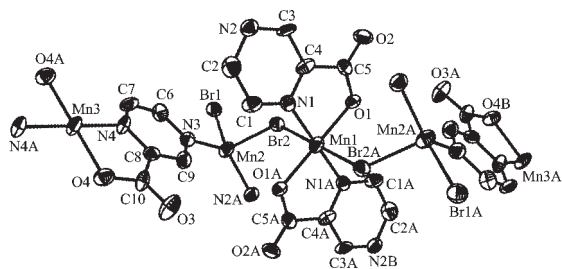
图 2 $[\text{Mn}_2(\text{Pyzca})_2\text{Br}_2]_n$ (2) 的椭球图(椭球几率 30%)

Fig.2 Molecular structure of the coordination polymer (probability of ellipsoid is 30%)

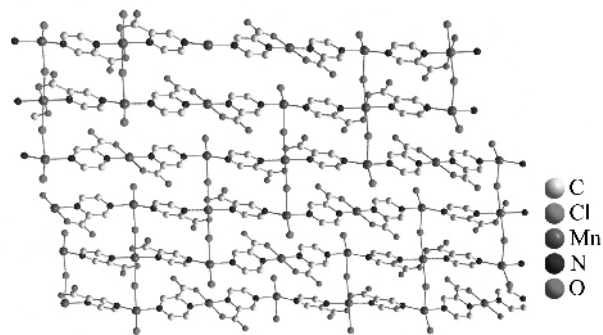
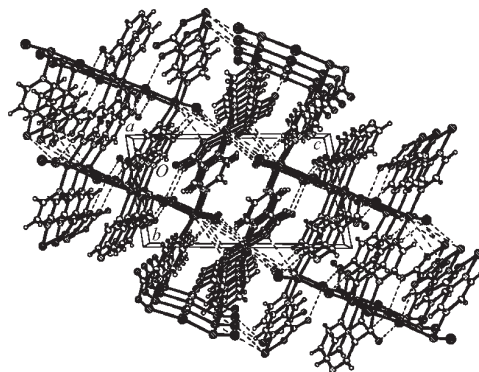
图 3 化合物 $[\text{Mn}_2(\text{Pyzca})_2\text{Cl}_2]_n$ (1) 的配位环境

Fig.3 Coordination environment of the coordination polymer

图 4 化合物 $[\text{Mn}_2(\text{Pyzca})_2\text{Cl}_2]_n$ (1) 晶胞堆积图Fig.4 Packing arrangement in the unit cell for $[\text{Mn}_2(\text{Pyzca})_2\text{Cl}_2]_n$ (1)

参考文献:

- [1] Seo J S, Whang D, Lee H, et al. *Nature*, **2000**,**404**:982~986
- [2] Ermer O. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**110**:3747~3754
- [3] Moulton B, Zaworotko M. *Chem. Rev.*, **2001**,**101**:1629~1658
- [4] Biradha K, Hongo Y, Fujita M. *Angew. Chem. Int. Ed, Engl.*, **2000**,**39**:3843~3845
- [5] Masaoka S, Furukawa S, Chang H C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**:3817~3819
- [6] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. *Science*, **2002**,**295**:469~472
- [7] Zheng L M, Wang X Q, Allan J J. *J. Solid State Chemistry*, **2000**,**152**:174~182
- [8] Haddad M S, Hendrickson D N, Cannady J P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**,**101**:898~906
- [9] Darriet J, Haddad M S, Duesler E N, et al. *Inorg. Chem.*, **1979**,**18**:2679~2682
- [10] Ciurtin D M, Smith M D, Loye H C. *Polyhedron*, **2003**,**22**:3043~3049
- [11] Luo J H, Alexander B, Wagner T R, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**:5537~5542
- [12] *SHELXTL Version 5.1 Reference Manual*, Siemens Analytical X-Ray Systems, Inc., Madison, WI, USA, **1996**.