

研究简报

配合物 $\{Mn(phen)_2(H_2O)[C_8H_{11}O_2(COO)]\} \cdot (ClO_4) \cdot H_2O$ 的水热合成、晶体结构及热重分析

李昶红^{*,1} 李 薇² 杨颖群² 李东平²

(¹ 湖南工学院化学化工系, 衡阳 421002)

(² 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

关键词: 锰(II)配合物; 水热合成; 晶体结构; 热重分析

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)09-1671-04

Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of Complex $\{Mn(phen)_2(H_2O)[C_8H_{11}O_2(COO)]\} \cdot (ClO_4) \cdot H_2O$

LI Chang-Hong^{*,1} LI Wei² YANG Ying-Qun² LI Dong-Ping²

(¹Department of Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang, Hunan 421002)

(²Department of Chemistry and materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

Abstract: Complex $\{Mn(phen)_2(H_2O)[C_8H_{11}O_2(COO)]\} \cdot (ClO_4) \cdot H_2O$ with bicycle [2.2.1]hept-2-en-5,6-dicarboxylic acid $[C_7H_8(COOH)_2]$, perchlorate manganese and 1,10-phenanthroline (phen) has been synthesized by means of hydrothermal way and characterized. It crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$, with $a=1.022\ 08(12)$ nm, $b=1.241\ 49(14)$ nm, $c=1.354\ 29(15)$ nm, $\alpha=112.724(9)^\circ$, $\beta=91.173(6)^\circ$, $\gamma=101.250(3)^\circ$, $V=1.545\ 9(3)$ nm³, $D_c=1.553$ g·cm⁻³, $Z=2$, $F(000)=744$. Final $R_1=0.042\ 2$, $wR_2=0.101\ 5$. GooF=1.080, The crystal structure shows that the cadmium ion is coordinated with one oxygen atoms from one $C_7H_{10}(COOH)_2$ molecule, four nitrogen atoms from the two 1,10-phenanthroline, one oxygen atom from one water molecule, respectively, forming a distorted octahedral coordination geometry. The result of TG analysis shows that the title complex was stable under 200.0 °C. CCDC: 653822.

Key words: manganese(II) complex; hydrothermal synthesis; crystal structure; thermal stability analysis

含锰的过渡金属配合物以其独特的分子结构,在功能材料方面显示出潜在的应用价值^[1,2]。此外,锰在许多生物体系中扮演着重要活性反应中心的角色。例如在光合作用光系统中水氧化中心(WOC)的锰簇合物、含锰过氧化氢酶(Mn Catalase)、含锰超氧化物歧化酶(Mn SOD)等活性部位都存在含锰配合物^[3,4]。近年来,我们也合成了一些新的双核或一

维链状锰配合物,但我们使用较多的配体主要是刚性芳香羧酸配体,而对于柔性环状饱和羧酸配体体系我们研究不多,且文献报道也很少^[5-8]。为了获得有关柔性环状饱和羧酸配体构建金属有机配合物结构和功能方面的信息,我们用双环[2.2.1]-2-庚烯-5,6-二甲酸作为原料与过渡金属锰离子反应,合成了一个新配合物 $\{Mn(phen)_2(H_2O)[C_8H_{11}O_2(COO)]\} \cdot$

收稿日期:2007-05-08。收修改稿日期:2007-07-10。

湖南省教育厅基金资助(No.06C195),衡阳师范学院青年骨干基金项目(2006),湖南工学院一般项目(No.HGY0731)。

*通讯联系人。E-mail:lichanghong4444@126.com

第一作者:李昶红,男,34岁,硕士研究生;研究方向:有机合成及配位化学。

(ClO₄)·H₂O。本文报道它的合成、晶体结构及其热重分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:邻菲啰啉为分析纯;双环[2.2.1]-2-庚烯-5,6-二甲酸和氢氧化钠为化学纯;高氯酸锰(自制)。

仪器:日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm⁻¹)Bruker SMART 1000 CMN 单晶衍射仪;PE-2400(II)型元素分析仪;北京产 XT4 双目显微熔点测定仪;PRT-2 型热重分析仪(北京光学仪器厂)。

1.2 配合物的合成

将 1 mmol 双环[2.2.1]-2-庚烯-5,6-二甲酸和 1.5 mmol 高氯酸锰加入到适量的甲醇水混合溶剂中,水浴加热回流 2 h。冷至室温,将其全部转移到 25 mL 水热釜内,同时向水热釜中加入 2 mmol 邻菲啰啉,用稀氢氧化钠溶液调节混合溶液至 pH=6.0~7.0。搅拌后,于 340 °C 恒温反应 48 h,然后以 10 °C·h⁻¹ 降至室温。开釜后析出适合于 X 射线单晶结构分析的黄色晶体。元素分析按 C₃₃H₂₈ClMnN₄O_{9.50}, 计算值 (%):C 54.75,H 3.90,N 7.74; 实测值 (%):C

54.82,H 3.90,N 7.75。m.p.为 178.0~179.5 °C。IR 主要吸收峰(cm⁻¹)为:3 431(w),2 359(s),1 749(vs),1 652(s),1 591(s),1 541(vs),1 423(vs),1 417(s),1 118(vs),1 090(vs),1 034(m),851(s),729(s),668(m),584(w),492(w)。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.32 mm × 0.30 mm × 0.24 mm 的单晶,使用 Bruker SMART 1000 CMN 单晶衍射仪进行衍射实验,在 113 (2) K 下用 Mo Kα 射线(λ=0.071 070 nm),以 ω 扫描方式在 1.64°≤θ≤27.88°范围内共收集 14 548 个衍射点,其中 7 142 个独立衍射点(R_{int}=0.029 1),5 690 个可观察衍射点[I>2σ(I)]用于结构分析和结构修正。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序^[9]由直接法解出,结构精修采用 SHELXL-97 程序^[9],对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。最终偏离因子 R₁=0.042 2,wR₂=0.101 5;w=1/[S²(F_o²) + (0.055 9P)² + 0.214 3P],其中 P=(F_o² + 2F_c²)/3;(Δ/σ)_{max}=0.000;S=1.080;(Δρ)_{max}=527 e·nm⁻³和(Δρ)_{min}=-593 e·nm⁻³。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:653822。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	C ₃₃ H ₂₈ ClMnN ₄ O _{9.50}	γ / (°)	101.250(3)
Formula weight	722.98	V / nm ³	1.5459(3)
Color	Yellow	D / (g·cm ⁻³)	1.553
Size / mm	0.32 × 0.30 × 0.24	Z	2
θ range for data collection / (°)	1.64 to 27.88	F(000)	744
Crystal system	Triclinic	μ (Mo Kα) / mm ⁻¹	0.58
Space group	P $\bar{1}$	Reflections collected	14 548
a / nm	1.022 08(12)	Independent reflections	7 142 (R _{int} =0.029 1)
b / nm	1.241 49(14)	Final GooF	1.08
c / nm	1.354 29(15)	R ₁ , wR ₂ [I>2σ(I)]	0.042 2, 0.101 5
α / (°)	112.724(9)	R ₁ , wR ₂ (all data)	0.054 7, 0.111 3
β / (°)	91.173(6)	Largest difference peak and hole / (e·nm ⁻³)	527, -593

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

IR 光谱表明:在 3 431 cm⁻¹ 附近有吸收峰,它是 H₂O 中 OH 的特征吸收峰;在 1 749 cm⁻¹ 和 1 541 cm⁻¹ 处出现了配体羧基的反对称和对称伸缩振动吸收峰,Δν[ν_{as}(COO⁻)-ν_s(COO⁻)]为 208 cm⁻¹ 大于 200 cm⁻¹,说明配体中的羧基以单齿形式与锰(II)配位。配

合物中邻菲啰啉的特征吸收峰也发生了移动,分别从 1 421、853 和 739 cm⁻¹ 附近移动到了 1 423、851 和 729 cm⁻¹,说明邻菲啰啉的氮原子与 Mn(II)也发生了配位^[10]。以上分析与晶体测试结果是一致的。

2.2 配合物的晶体结构

配合物分子结构见图 1,主要键长和键角列于表 2,配合物的氢键列于表 3。

从晶体结构图 1 可知,整个分子由 1 个中心锰

表 2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) of the complex

Mn(1)-O(1)	0.210 74(15)	Mn(1)-O(5)	0.216 31(15)	Mn(1)-N(2)	0.261 4(18)
Mn(1)-N(4)	0.226 69(17)	Mn(1)-N(1)	0.230 83(17)	Mn(1)-N(3)	0.231 25(17)
Cl(1)-O(9)	0.143 0(2)	Cl(1)-O(7)	0.143 74(18)	Cl(1)-O(6)	0.144 18(17)
Cl(1)-O(8)	0.145 1(2)	O(1)-C(25)	0.128 1(3)	O(2)-C(25)	0.125 6(3)
O(3)-C(33)	0.122 3(3)	O(4)-C(33)	0.134 0(3)	O(4)-C(31)	0.148 2(3)
O(1)-Mn(1)-O(5)	84.72(6)	O(1)-Mn(1)-N(2)	104.73(6)	O(5)-Mn(1)-N(2)	94.11(7)
O(1)-Mn(1)-N(4)	93.96(6)	O(5)-Mn(1)-N(4)	107.36(6)	N(2)-Mn(1)-N(4)	152.78(6)
O(1)-Mn(1)-N(1)	88.42(6)	O(5)-Mn(1)-N(1)	163.69(6)	N(2)-Mn(1)-N(1)	73.33(6)
N(4)-Mn(1)-N(1)	87.84(6)	O(1)-Mn(1)-N(3)	165.58(6)	O(5)-Mn(1)-N(3)	92.87(6)
N(2)-Mn(1)-N(3)	89.61(6)	N(4)-Mn(1)-N(3)	73.15(6)	N(1)-Mn(1)-N(3)	97.32(6)

表 3 配合物的氢键键长与键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles

D-H $\cdots$ A	Symmetry nide	D-H / nm	H-A / nm	D $\cdots$ A / nm	$\angle$ DHA / ($^{\circ}$)
O(5)-H(5A) $\cdots$ O(2)	x, y, z	0.008 5(2)	0.018 8(2)	0.026 64(3)	156(2)
O(5)-H(5B) $\cdots$ O(3)	$1-x, 1-y, -z$	0.008 5(2)	0.019 5(2)	0.027 67(3)	174(2)
O(10)-H(10A) $\cdots$ O(9)	x, y, z	0.008 4(6)	0.024 0(7)	0.032 24(6)	168(8)
O(10)-H(10B) $\cdots$ O(3)	$1-x, 1-y, -z$	0.008 4(7)	0.020 8(7)	0.029 16(5)	174(8)

离子、2 个配位的邻菲啰啉分子、1 个配位的双环[2.2.1]庚烷-2,3-二甲酸根、1 个配位水分子和 1 个未配位的水分子所组成。2 个邻菲啰啉分子中的 4 个 N 原子、双环[2.2.1]庚烷-2,3-二甲酸根的 1 个 O 原子、水分子中的 1 个 O 原子与 Mn(II) 配位, 形成 1 个六配位的变形八面体结构。其中 N(1)、N(2)、O(5)、N(4) 处于赤道位置, O(1) 和 N(3) 处于轴向位置。赤道位置的键角分别为: O(5)-Mn(1)-N(2) 94.11(6) $^{\circ}$ 、N(2)-Mn(1)-N(1) 73.33(6) $^{\circ}$ 、N(1)-Mn(1)-N(4) 87.84(6) $^{\circ}$ 和 O(5)-Mn(1)-N(4) 107.36(6) $^{\circ}$, 总键角为 362.54 $^{\circ}$, 接近 360 $^{\circ}$, 表明: O(5)、N(1)、N(2)、N(4) 和 Mn(1) 几乎在同一个平面上。其平面方面为: $6.531\ 4x + 7.170\ 6y +$

$3.373\ 5z = 5.435\ 7$, O(5)、N(1)、N(2)、N(4) 和 Mn(1) 到平面的距离分别为: 0.021 49、0.029 14、-0.028 63、-0.022 00、0.009 58 nm。轴向位置的 N(3) 与赤道位置原子之间的键角如下: N(3)-Mn(1)-O(5) 92.87(6) $^{\circ}$ 、N(3)-Mn(1)-N(1) 97.32(6) $^{\circ}$ 、N(3)-Mn(1)-N(2) 89.61(6) $^{\circ}$ 和 N(3)-Mn(1)-N(4) 73.15(6) $^{\circ}$, 前 3 个键角接近 90 $^{\circ}$, 而后 1 个键角偏离 90 $^{\circ}$, 说明 N(3) 不在赤道平面的中心轴向位置, 此外两对处于对角位置的键角分别为: N(1)-Mn(1)-O(5) 163.69(6) $^{\circ}$ 和 N(2)-Mn(1)-N(4) 152.78(6) $^{\circ}$, 二者数据都偏离 180 $^{\circ}$, 说明 Mn 不在由 O(5)、N(2)、N(1) 和 N(4) 所形成的平面的中心位置。从表 3 中可以看出 Mn-N 之间的键长也有一定的差别, 其键长分别为: Mn(1)-N(1) 0.230 84(17) nm、Mn(1)-N(2) 0.226 14(18) nm、Mn(1)-N(4) 0.226 69(17) nm 和 Mn(1)-N(3) 0.231 25(17) nm, 前三者比较接近, 而后者较长, 可能是由于 N(3) 处于轴向位置的原故。此外配位羧酸的 C-O 之间键长分别为 C(25)-O(1) 0.128 1(3) nm 和 C(25)-O(2) 0.125 6(3) nm 有明显差别 ($\Delta = 0.002\ 5$ nm), 表明配位羧酸脱去羧基氢后以单齿形式与锰离子配位^[11]。以上这些数据表明配合物中心 Mn(II) 离子处于六配位的变形八面体环境中。

从晶胞图 2、表 3 可知, 配合物中存在强氢键作用, 参与氢键的原子有: 双环[2.2.1]庚烷-2,3-

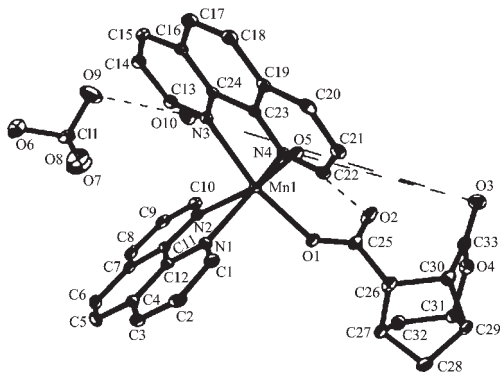


图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

二甲酸根的羧基氧原子、水分子中的氧原子和质子。双环[2.2.1]庚烷-2,3-二甲酸根的羧基氧原子与配位水分子和游离水分子通过氢键连接起来: $O(5)-H(5A) \cdots O(2)$ 0.266 4(3) nm, $156(2)^\circ$ 、 $O(5)-H(5B) \cdots O(3)$ 0.276 7(3) nm, $174(2)^\circ$ 、 $O(10)-H(10B) \cdots O(3)$ 0.291 6(5) nm, $174(8)^\circ$; 游离水分子与高氯酸根之间存在氢键作用: $O(10)-H(10A) \cdots O(9)$ 0.322 4(6) nm, $168(8)^\circ$ 。氢键作用有利于配合物的稳定。

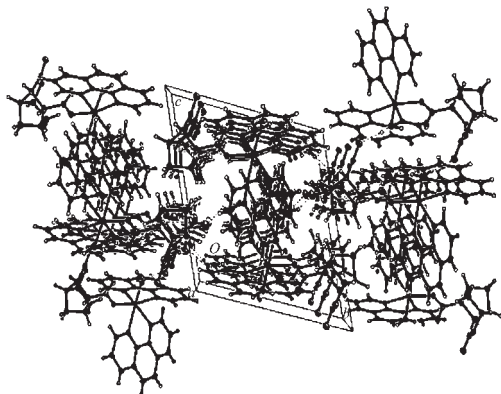
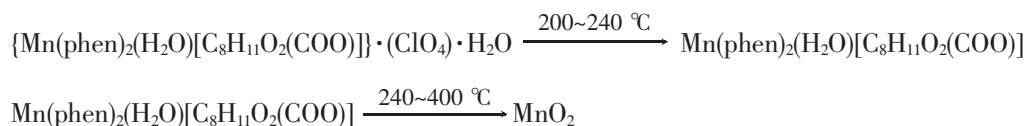


图 2 标题配合物在晶胞中的堆积图

Fig.2 Packing of the title complex in a cell

2.3 配合物的热稳定性分析

图 3 为标题配合物的热稳定性分析(TG-DTA),



参考文献:

- [1] Reineke T M, Eddaoudi M, Moler D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:4843~4844
- [2] Chui S S U, Lo S M F, Charmant J P H, et al. *Science*, **1999**, **283**:1148~1150
- [3] SHI Wei(施伟), XU Ying-Kai(徐英凯), WANG Hong-Mei(王红梅), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2003**, **24**(3):516~518
- [4] LI Jun(李君), ZHANF Feng-Xing(张逢星), SHI Qi-Zhen(史启祯). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(6):663~665
- [5] Wang H H, Zhu N J, Fu H, et al. *Sci. Sin., Ser. B (Engl. Ed.)*, **1988**, **31**:20~23
- [6] Shova S G, Novitskii G V, Timko G A, et al. *Koord. Khim.*

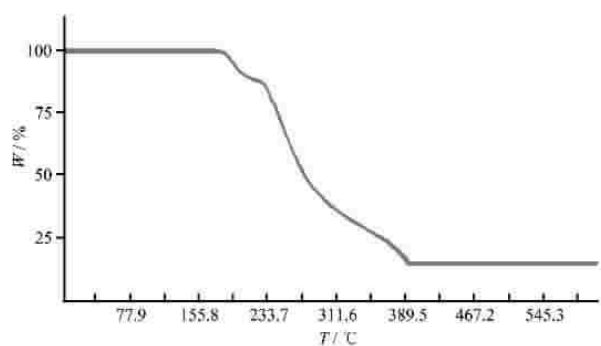


图 3 标题配合物的热分析曲线

Fig.3 Thermal analysis curves of the title complex

研究表明:标题化合物在空气气氛中,在室温至 500 °C 范围内的失重分 2 个阶段进行。200~240 °C 为第一阶段,失重率约 16.20%,对应所失去的产物可能是一个高氯酸根离子和一个水分子(理论值为 16.25%),与晶体结构结果相符;240~400 °C 为第二阶段,失重率累积约 71.60%,对应所失去的产物可能是双环 [2.2.1]-2-庚烯-5,6-二甲酸和二个邻菲啰啉(累积理论值为 71.73%),由于在空气气氛中,最终产物为二氧化锰,最后的残余物残留率约 12.20%(理论值为 12.02%)。根据以上推断,该配合物的热分解过程可分为以下几个阶段:

(*Russ.*) (*Coord. Chem.*), **1992**, **18**:319~323

- [7] Cooper G J T, Long D L, Cronin L. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, **8**:737~740
- [8] Haendler H M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1994**, **50**:1419~1423
- [9] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for Solution and Refinement of Crystal Structures*. University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [10] Nakamota K, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd edn.(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱,第三版). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.
- [11] LI Wei(李薇), LI Chang-Hong(李昶红), GUO Dun-Cai(郭栋才), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2006**, **25**(4):387~391