

配合物[Mn(NPA)₂(Phen)(H₂O)₂]的合成、晶体结构及热稳定性

黄春芳 陈华龙*

(井冈山大学化学化工学院, 江西省配位化学重点实验室, 吉安 343009)

摘要: 合成了一个 Mn(II)的配合物[Mn(NPA)₂(Phen)(H₂O)₂](NPA=*N*-苯基代邻氨基苯甲酸, Phen=邻菲咯啉), 经红外光谱、紫外光谱、元素分析、差热、X 射线单晶衍射等表征, 其晶体结构为单斜晶系, *C*2/*c* 空间群。标题配合物中的 Mn 原子与 2 个 *N*-苯基代邻氨基苯甲酸的 2 个氧原子、1 个 Phen 的 2 个 N 原子、2 个水分子的氧原子形成六配位八面体结构。

关键词: 锰(II)配合物; *N*-苯基代邻氨基苯甲酸; 晶体结构; 热稳定性

中图分类号: O614.7⁺¹¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)12-2035-04

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of [Mn(NPA)₂(Phen)(H₂O)₂]

HUANG Chun-Fang CHEN Hua-Long*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jinggangshan University,
Jiangxi Province Key Laboratory of Coordination Chemistry, Ji'an, Jiangxi 343009)

Abstract: A Manganese(II) complex [Mn(NPA)₂(Phen)(H₂O)₂] has been synthesized (NPA=*N*-phenylanthranilic acid, Phen=1,10-phenanthroline) and characterized by IR, UV, elemental analysis, thermal analysis and X-ray diffraction methods. It Crystallizes in Monoclinic system, space group *C*2/*c* with *a*=2.790 5(8) nm, *b*=1.019 0(4) nm, *c*=1.228 0(4) nm, β =101.803(11)°, *V*=3.417 7(19) nm³, *Z*=4, *D*_c=1.352 g·cm⁻³, *F*(000)=1 444, *R*₁=0.044 4, *wR*=0.124 2. The crystal structure shows that the Mn(II) ion is coordinated with two oxygen atoms from two *N*-phenylanthranilic acid, two Nitrogen atoms from one 1,10-phenanthroline, two oxygen atoms from two water respectively, forming a distorted octahedral coordination geometry. CCDC: 649394.

Key words: Mn(II) complex; *N*-phenylanthranilic acid; crystal structure; thermal stability

0 引 言

锰是生物体内一种重要的必须元素, 在绿色植物光系统、过氧化氢酶、过氧化氢酶等活性部位都存在锰配合物^[1,2]。同时, 锰配合物在催化、分子磁体、材料和生物化学等许多领域中表现出了潜在的应用价值, 一直是人们研究的热点^[3-7], 有机芳香羧酸锰的配合物也有较多的报道^[8-11]。本文利用 *N*-苯基代邻氨基苯甲酸、邻菲咯啉和硫酸锰设计合成了一个新颖的六配位配合物[Mn(NPA)₂(Phen)(H₂O)₂], 测定了该配合物的晶体结构及其热稳定性, 探讨了 *N*-

苯基代邻氨基苯甲酸的配位模式。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

红外光谱使用日本岛津 FTIR8700 红外光谱仪 (KBr 压片); 元素分析使用 PE2004 元素分析仪; 电化学测试采用天津市兰力科化学电子高科技有限公司 LK98 微机电化学分析系统; 紫外光谱采用日本岛津 UV2501PC 紫外光谱仪; 热性能分析采用北京科仪差热-热重仪, 晶体结构测定使用 Rigaku RAXIS-RAPID 单晶衍射仪。 *N*-苯基代邻氨基苯甲

收稿日期: 2007-07-16。收修改稿日期: 2007-10-23。

吉安市重点科技项目(No.吉市科计字[2006]20 号)。

*通讯联系人。E-mail: chenhl88@163.com

第一作者: 黄春芳, 女, 31 岁, 硕士, 讲师; 研究方向: 化学计量学与配位化学。

酸,硫酸锰皆为市售,分析纯。

1.2 配合物的合成

称取 1.0 mmol(0.213 2 g) *N*-苯基代邻氨基苯甲酸和 0.5 mmol(0.099 0 g)邻菲咯啉溶于 20 mL 乙醇中,在搅拌下缓慢加入 10 mL(乙醇:水=1:1)含硫酸锰 0.5 mmol(0.075 5 g)的乙醇溶液,调节 pH 值为 6~7,在 60 °C 下搅拌 2.0 h 后过滤。滤液室温放置 1 周后析出粉红色针状晶体。配合物 $C_{38}H_{32}MnN_4O_6$ 的元素分析计算值 (%):C 65.61,H 4.64,N 8.05 测定值 (%) C 65.62,H 4.68,N 8.06。红外光谱主要吸收峰:3 421.5,2360.7,2 343.4,1 618.2,1 589.2,1 577.7,1 508.2,1 498.6,1 388.7,1 286.4,844.8,750.3,696.3 cm^{-1} 。

1.3 晶体结构的测定

选一颗大小为 0.32 mm × 0.31 mm × 0.15 mm

的晶体在 Rigaku RAXIS-RAPID 单晶衍射仪上,采用经石墨单色器单色化的 $Mo K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ nm$),于 293(2) K,以 ω 扫描方式收集数据,在 $3.00^\circ \leq \theta \leq 27.45^\circ$ 范围内,共收集 16 366 个衍射点,其中独立衍射点为 3 899 个($R_{int}=0.017\ 6$),可观察点 3 155 个 [$I > 2\sigma(I)$]用于结构分析和精修。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用直接法并经多轮差值 Fourier 合成后得到全部非氢原子。理论加氢法获得所有氢原子位置。对所有非氢原子坐标及各向异性参数经全矩阵最小二乘法优化。最终结构偏离因子 $R_1=0.044\ 4$, $wR=0.124\ 2$ 。全部结构分析计算工作采用 SHELX-97 程序系统完成。晶体学数据详见表 1。

CCDC:649394。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data of the title complex

Empirical formula	$C_{38}H_{32}MnN_4O_6$	Absorption coefficient / mm^{-1}	0.439
Formula weight	695.62	$F(000)$	1 444
Temperature / K	293(2)	Crystal size/ mm	$0.32 \times 0.31 \times 0.15$
Crystal system	Monoclinic	$\theta / (^\circ)$	3.00 to 27.45
Space group	$C2/c$	Limiting indices	$-35 \leq h \leq 36, -13 \leq k \leq 13, -15 \leq l \leq 15$
a / nm	2.790 5(8)	Reflections collected / $uMnque$	16 366 / 3 899 ($R_{int}=0.040\ 5$)
b / nm	1.019 0(4)	Data / restraints / parameters	3 899 / 29 / 254
c / nm	1.228 0(4)	Goodness-of-fit on F^2	1.000
$D_c / (g \cdot cm^{-3})$	1.352	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.044\ 4, wR=0.124\ 2$
Z	4	Largest diff. peak and hole / ($e \cdot nm^{-3}$)	415 and -482

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱和紫外光谱

配合物在 3 421.5 cm^{-1} 附近有一强而宽的吸收峰,它是 H_2O 中 OH 的特征吸收峰。在 1 618.2 cm^{-1} 和 1 388.7 cm^{-1} 处出现的吸收峰,可归属于配位羧基的 ν_{as} 和 ν_s 伸缩振动,与游离的 *N*-苯基代邻氨基苯甲酸 $\nu_{as}=1\ 654.8\ cm^{-1}$, $\nu_s=1\ 408.7\ cm^{-1}$ 相比出现明显的红移^[13]。配合物的 $\Delta\nu_{as-s}$ 为 229.5 cm^{-1} 大于 200 cm^{-1} ,说明羧基以单齿与铜离子发生配位。在配合物中出现了 phen 的骨架振动峰 $\nu_{c=N}(1\ 450.4\ cm^{-1})$,苯环上的氢原子的面外弯曲振动由 $\nu_{sc-c}(848\ cm^{-1})$ 和 $\nu_{sc-H}(734\ cm^{-1})$ 移向低频率的 844.8 cm^{-1} 和 696.3 cm^{-1} 。这表明杂环配体 phen 与稀土离子之间形成了配位。这些与 X 射线衍射分析所得结果一致。

在 200~700 nm 范围内测定了配合物在乙醇水溶液中的 UV 光谱,配体邻菲咯啉在 230.5 nm 和

246.5 nm 处各有一吸收峰,NPA 在 222.0、288.5 和 343.5 nm 处分别有一吸收峰。在配合物中,phen 的吸收峰在可见紫外区消失,在 271.0 nm 处出现新峰,NPA 的吸收峰分别发生红移 (293.5 nm)、紫移 (338.5 nm),表明配体与铜离子成键^[14]。

2.2 晶体结构描述

图 1 是配合物 $[Mn(NPA)_2(Phen)(H_2O)_2]$ 的分子结构图,图 2 是配合物的晶胞堆积图。表 2 列出了配合物的主要键长和键角值,表 3 是分子中氢键的参数。

由分子结构图 1 可见,标题配合物中 Mn(II)与 2 个 *N*-苯基代邻氨基苯甲酸的 2 个氧原子 (O (1)和 O(1A))、1 个 Phen 的 2 个 N 原子(N(2)和 N(3)),以及 2 个水分子中的 2 个氧原子(O(3)和 O(3A))形成变形的六配位八面体结构。其中来自 Phen 的 N(2),N(3)和 2 个羧酸中的 O(1)、O(2)构成八面体的四边形平面,来自水分子中的 O(3),O(3A)构成八面体的顶点。

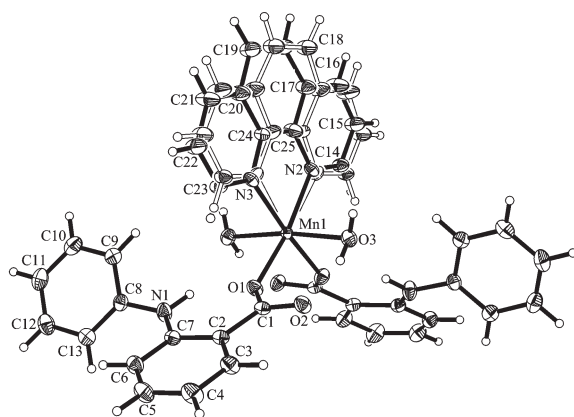
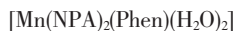
图 1 配合物[Mn(NPA)₂(Phen)(H₂O)₂]分子结构

Fig.1 Molecular structure of the complex



N(3)-Mn(1)-O(1), N(2)-Mn-O(1A), O(1)-Mn-O(1A), N(2)-Mn-N(3)的键角分别为: 92.38°, 96.30°, 94.03°, 77.27° 总键角为 359.98° (非常接近 360°), O(1)-N(3)-N(2)-O(1A)这 4 个原子形成的二面角为 0.45°, 表明八面体的四边形平面共面性非常好; 轴向的 O(3)-Mn-O(3A)键角为 172.94°, 说明八面体轴向发生了扭曲。从图 1 可见, 邻菲咯啉环存在比较大的热振动导致

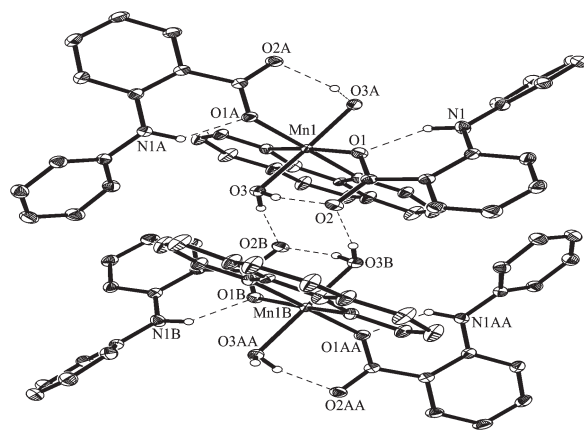
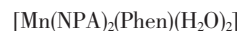
图 2 配合物[Mn(NPA)₂(Phen)(H₂O)₂]的氢键

Fig.2 Hydrogen bonds of the complex



phen 分子无序, 其占有率各为 50%。Mn-O(1), Mn-O(1A), Mn-O(3), Mn-O(3A)的键长分别为 0.205 52(16), 0.205 52(16), 0.211 11(18), 0.211 10(18) nm, 其平均键长为 0.208 3 nm 稍短于同类配合物的 Mn-O 平均键长 0.214 7 nm^[11]。此外, 配合物所有的 Mn-O 键中, 水分子中的氧原子配位能力弱于 N-苯基代邻氨基苯甲酸中的氧原子, 这与文献^[13]报道的情况一致, 但

表 2 配合物的主要键长与键角

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

Mn(1)-O(1)	0.205 52(16)	Mn(1)-O(1A)	0.205 52(16)	Mn(1)-O(3A)	0.211 10(18)
Mn(1)-O(3)	0.211 11(18)	Mn(1)-N(3A)	0.212 5(8)	Mn(1)-N(3)	0.212 5(8)
Mn(1)-N(2)	0.215 5(7)	Mn(1)-N(2A)	0.215 5(7)	O(1)-C(1)	0.127 2(3)
O(2)-C(1)	0.124 9(3)				
O(1)-Mn(1)-O(1A)	94.03(11)	O(1)-Mn(1)-O(3A)	84.33(7)	O(1A)-Mn(1)-O(3A)	90.85(7)
O(1)-Mn(1)-O(3)	90.85(7)	O(1A)-Mn(1)-O(3)	84.33(7)	O(3A)-Mn(1)-O(3)	172.94(10)
O(1)-Mn(1)-N(3A)	173.38(18)	O(1A)-Mn(1)-N(3A)	92.38(17)	O(3A)-Mn(1)-N(3A)	97.2(3)
O(3)-Mn(1)-N(3A)	88.2(3)	O(1)-Mn(1)-N(3)	92.38(17)	O(1A)-Mn(1)-N(3)	173.38(18)
O(3A)-Mn(1)-N(3)	88.2(3)	O(3)-Mn(1)-N(3)	97.2(3)	N(3A)-Mn(1)-N(3)	81.3(3)
O(1)-Mn(1)-N(2)	169.62(17)	O(1A)-Mn(1)-N(2)	96.30(18)	O(3A)-Mn(1)-N(2)	94.4(2)
O(3)-Mn(1)-N(2)	91.2(2)	N(3A)-Mn(1)-N(2)	4.8(3)	N(3)-Mn(1)-N(2)	77.27(10)
O(1)-Mn(1)-N(2A)	96.30(18)	O(1A)-Mn(1)-N(2A)	169.62(17)	O(3A)-Mn(1)-N(2A)	91.2(2)
O(3)-Mn(1)-N(2A)	94.4(2)	N(3A)-Mn(1)-N(2A)	77.27(10)	N(3)-Mn(1)-N(2A)	4.8(3)
N(2)-Mn(1)-N(2A)	73.4(3)				

表 3 氢键参数

Table 3 Hydrogen bonds

D-H...A	d(D-H) / nm	d(H-A) / nm	d(D...A) / nm	∠DHA / (°)
N(1)-H(1N)...O(1)	0.092(3)	0.187(3)	0.260 7(3)	136(2)
O(3)-H(3B)...O(2)	0.084 4(10)	0.188 4(12)	0.270 5(3)	164(3)
O(3)-H(3A)...O(2A)	0.083 8(10)	0.191 8(12)	0.274 6(3)	170(3)

文献中金属离子 Cu^{2+} 与配位水分子的键长 Cu-O 为 $0.240\,90\text{ nm}$, 比标题配合物中水分子配位更弱。从图 1 中可以看见, 为使配合物更稳定, NPA 的苯基伸展方向正好相反, 与文献^[13]中配位情况相比 NPA 所受到的位阻更小, 苯环取代基没有发生偏转, 这从 $\text{C}(7)\text{-N}(1)\text{-C}(8)$ 和 $\text{C}(7\text{A})\text{-N}(1\text{A})\text{-C}(8\text{A})$ 的键角都为 128.57° , 且二面角 $\text{C}(7)\text{-N}(1)\text{-C}(8)\text{-C}(13)$ 和 $\text{C}(7\text{A})\text{-N}(1\text{A})\text{-C}(8\text{A})\text{-C}(13\text{A})$ 都为 -50.85° 可以得知。同时由于标题配合物中 phen 环的张力作用使轴向的 $\text{O}(1)\text{-Mn-O}(3)$ 键角偏离了 180° 。配位羧基的 $\text{O}(1)\text{-C}(1)$ 键长 $0.127\,2\text{ nm}$, $\text{O}(2)\text{-C}(1)$ 键长 $0.124\,9\text{ nm}$ ($\Delta=0.002\,3\text{ nm}$) 也有差异, 表明配体脱去羧基 H 后以单齿方式与锰配位^[14]。 $\text{Mn-N}(2)$ 和 $\text{Mn-N}(3)$ 的键长分别为 $0.215\,5(7)\text{ nm}$, $0.212\,5(8)\text{ nm}$, 平均键长为 $0.214\,0\text{ nm}$ 大于 Mn-O 平均键长 $0.208\,31\text{ nm}$, 说明在标题配合物中 N 原子的配位能力弱于氧原子的配位能力。此外, 标题配合物中的 Mn-N 平均键长也要小于同类配合物的 Mn-N 平均键长 $0.222\,8\text{ nm}$ ^[14]。

由晶胞堆积图 2 可看出, 分子间存在分子间氢键和分子内氢键, 分子内氢键是 NPA 存在的 $\text{N}(1)\text{-H}(1\text{N})\cdots\text{O}(1)$ 氢键。NPA 酸根中未配位的氧原子与相邻的配合物中配位的水分子间形成 1 个八员的 $\text{O}(3)\text{-H}(3\text{A})\cdots\text{O}(2')\cdots\text{H}(3\text{B})'\text{-O}(3')\text{-H}(3\text{A}')\cdots\text{O}(2)\cdots\text{H}(3\text{B})\text{-O}(3)$ 氢键环, 通过此氢键环的作用, 配合物分子形成了一个交错的 Z 字型一维长链。由图 2 可知, 在此一维链中, 标题配合物相邻分子 phen 环的取向正好相反, 这有利于减少空间位阻使配合物更加稳定。

2.3 热性能分析

在静态气氛中, 升温 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下, 测定了标题配合物的差热-热重曲线, 见图 3。配合物分解从 $113\text{ }^\circ\text{C}$ 开始失重, 至 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 失重基本结束, 残余物为 12.87% 。从图 3 可知配合物的分解共分为 3 个阶段, 第 1 阶段从 $113\sim 196\text{ }^\circ\text{C}$, 此时配合物失去配位的两个水分子, 理论失重率 5.18% , 实际失重率 5.15% , 相应的 DTG 曲线出现了 1 个小吸热峰; 第 2 阶段从 $240\sim 351\text{ }^\circ\text{C}$, 配合物先失去一个邻菲咯啉分子, 接着配位的 NPA 分子失去 $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$ 的碎片, 理论失重率 39.15% , 实际失重率 39.13% ; 第 3 阶段从 $352\sim 520\text{ }^\circ\text{C}$, 配合物中残余的碎片和 NPA 分子剧烈燃烧, 在相应的 DTG 曲线上出现了一个很强的放热峰, 理论失重率 43.18% , 实际失重率为 42.85% , 此时剩余物残渣为 MnO 和少数其他固体残留物。

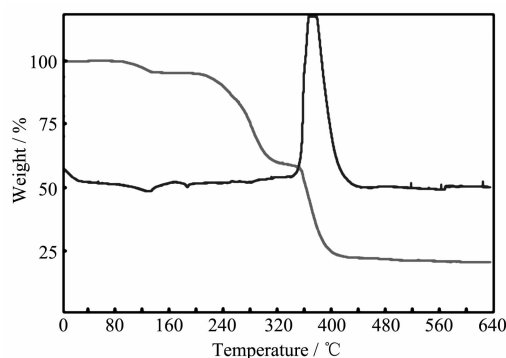


图 3 标题配合物的热重分析图

Fig.3 TG-DTG diagram of title complex

参考文献:

- [1] Sumitra M, Sanjay K M, Sumit B, et al. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**:3981~3985
- [2] Debus R. *J. Biochim Biophys Acta*, **1992**, **1102**:269~352
- [3] HE Le-Qin(何乐芹), ZHAO Ji-Quan(赵继全), ZHANG Ya-Ran(张雅然), et al. *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catalysis)*, **2006**, **27**(8):683~689
- [4] HUO Xian-Kuan(霍现宽), MA Lu-Fang(马录芳), WANG Li-Ya(王利亚), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2007**, **23**(3):401~406
- [5] Beghidja C, Rogez G, Kortus J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**(10):3140~3141
- [6] GU Jin-Zhong(顾金忠), JIANG Long(姜 隆), LIANG Ju-Hong(梁钊红), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **26**(8):1375~1379
- [7] LI Wei-Peng(李卫鹏), LIU Shi-Xiong(刘世雄). *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2004**, **23**(12):1432~1435
- [8] REN Yan-Wei(任颜卫), LI Jun(李 珺), WU Ai-Zhi(吴爱芝), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2005**, **63**(10):919~923
- [9] Cui H, Wang Z, Takahashi K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**(47):15074~15075
- [10] Harter A G, Chakov N E, Roberts B, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**(7):2122~2124
- [11] CHEN Man-Sheng(陈满生), HU Jiu-Rong(胡久荣), DENG Yi-Fang(邓奕芳), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2007**, **23**(1):145~148
- [12] NA Li-Yan(那立艳), NING Gui-Ling(宁桂玲), ZHANG Feng-Jie(张凤杰), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **2007**, **3**:406~409
- [13] LI Dong-Ping(李东平), CHEN Zhi-Min(陈志敏), KUANG Yun-Fei(匡云飞), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2007**, **23**(5):892~896
- [14] GAO Feng-Qin(高丰琴), WANG Bo(王 博), MA Hong-Zhu(马红竹), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(10):1460~1464