

研究简报

配合物[Mn(phendione)(PDC)(H₂O)₂] $\cdot$ 2H₂O 的合成与晶体结构

葛红光* 孙妩娟 郭小华 赵蔡斌 许 琼

(陕西理工学院化学与环境科学学院, 汉中 723000)

关键词: 1,10-菲咯啉-5,6-二酮; 吡啶-2,6-二甲酸; 锰配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)12-2111-04

Synthesis and Crystal Structure of the Complex [Mn(phendione)(PDC)(H₂O)₂] $\cdot$ 2H₂O

GE Hong-Guang* SUN Wu-Juan GUO Xiao-Hua ZHAO Cai-Bin XU Qiong

(School of Chemical & Environmental Sciences, Shaanxi University of Technology, Hanzhong, Shaanxi 723000)

Abstract: The title compound [Mn(phendione)(PDC)(H₂O)₂] $\cdot$ 2H₂O (H₂PDC=pyridine-2,6-dicarboxylic acid) has been prepared in aqueous solution and characterized by single X-ray diffraction structure determination, elemental analysis, IR spectroscopy, and thermal analyses. The compound crystallizes in Monoclinic system, space group *C*2/c, *a*=1.017 51(11) nm, *b*=1.483 25(11) nm, *c*=1.461 21(13) nm, β =109.86(10) $^\circ$, *V*=2.074 1(3) nm³, *Z*=4, *F*(000)=1 028, μ =0.701 mm⁻¹, *D*_c=1.609 g $\cdot$ cm⁻³, *R*₁=0.028 9, *wR*₂=0.078 8 [*I*>2 σ (*I*)]. Crystal structure reveals that complex consists of one-dimensional chain framework bridged by hydrogen bonds that formed by uncoordinated water and oxygen atom of carboxyl group in PDC²⁻. Furthermore, the complexes form a three-dimensional supermolecular structure through hydrogen bonds. CCDC: 648570.

Key words: phendione; H₂PDC; manganese complex; crystal structure

在金属配合物的结构及其功能研究中,利用分子间非共价键的弱相互作用(静电作用、氢键、范德华力或 π - π 堆积等)构建超分子晶体体系引起人们极大的研究兴趣^[1,2]。分子间氢键的相互作用,可使配合物单分子之间相互连结,从而得到一维、二维或三维网络结构的超分子化合物。吡啶-2,6-二甲酸是形成配合物的一类重要配体,具有 N、O 多个配位点与过渡金属离子进行配位,同时也是氢键的给予体和接受体,为形成氢键提供了良好的条件,有利于形成超分子化合物。该类超分子化合物因其在电场诱导下存在分子内配体间电子转移效应和电荷转移跃迁而显示出特征的光、电、磁学功能^[3-7]。而且也是合成其他配体的金属配合物及光电子材料的原料,因此是配位化学及其相关领域重要的研究对

象之一^[8,9]。

我们利用吡啶-2,6-二甲酸和 1,10-菲咯啉-5,6-二酮作为混合配体与过渡金属离子 (Mn²⁺) 反应,得到通过氢键连接的新颖的超分子配合物 [Mn(phendione)(PDC)(H₂O)₂] $\cdot$ 2H₂O (H₂PDC=吡啶-2,6-二甲酸, phendione=1,10-菲咯啉-5,6-二酮),报道了该配合物的合成及晶体结构,对配合物分子之间的弱相互作用氢键进行了讨论。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

吡啶-2,6-二甲酸, 1,10-菲咯啉, MnCl₂ $\cdot$ 4H₂O, 溴化钠, 无水硫酸钠, 三氯甲烷, 甲醇, 乙醇, 浓硫酸, 浓硝酸, 和氢氧化钠均为市售分析纯试剂, 使用前

收稿日期: 2007-06-18。收修改稿日期: 2007-10-11。

陕西省自然科学基金资助项目(No.2006B30), 陕西理工学院基金资助项目(No.SLGQD0401)。

*通讯联系人。E-mail: gehg@snut.edu.cn

第一作者: 葛红光, 男, 43 岁, 教授, 博士; 研究方向: 配位化学。

未经纯化处理。

Vario EL III CHNOS 元素分析仪 (德国); EQUINOX55 型红外光谱仪 (德国布鲁克公司), KBr 压片法; Bruker Smart-1000 CCD 型单晶测试仪 (德国); WRS-1B 型熔点仪; WFX-IF2B 型原子吸收仪; 德国耐驰公司 STA449C 综合热分析仪。

1.2 配体 1,10-菲咯啉-5,6-二酮的合成

配体 1,10-菲咯啉-5,6-二酮按文献方法合成^[10]。合成的配体的熔点用 WRS-1B 型熔点仪测定, m.p. 258.1~258.3 °C(文献值 258 °C^[10])。IR, σ/cm^{-1} : 3 061.93, 1 684.27, 1 574.09, 1 459.95, 1 413.71, 1 314.27, 1 291.63, 1 204.87, 1 115.26, 1 009.63, 924.76, 812.69, 738.07。

1.3 配合物的合成

称取 0.0295 g (0.126 mmol) 1,10-菲咯啉-5,6-二酮和 0.0450 g (0.252 mmol) 吡啶-2,6-二甲酸溶于 25 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 水溶液中 (3:2 V/V), 室温下搅拌 30 min, 搅拌下逐滴加入 5 mL $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.0251 g (0.126 mmol) 的水溶液。于 50 °C 下搅拌回流 2 h。经冷却、过滤, 过滤后用少量 2 次蒸馏水洗涤数次。洗涤液与滤液合并得淡黄色澄清透明溶液, 室温静置 6 d 后长出适合 X 射线衍射分析的黄色单晶。Anal. Calcd for $\text{MnC}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_{10}$ (%): C 45.41, H 3.38, N 8.35; Found(%): C 45.43, H 3.41, N 8.37。

1.4 晶体结构的测定

选取晶体尺寸为 0.16 mm $\times$ 0.12 mm $\times$ 0.10 mm 的单晶使用 Bruker Smart-1000 CCD 型单晶衍射仪, 在 293(2) K 用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073$ nm) 以 ω/φ 扫描方式收集到衍射点 5 144 个, 其中独立衍射点 1 843 个($R_{\text{int}}=0.0184$)。晶体结构由直接法和差值 Fourier 合成解出。最终差值 Fourier 图上的最高和最低残余峰分别为 357 $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 和 -201 $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。非氢原子坐标和各向异性温度因子经全矩阵最小二乘法修正, 最终偏差因子 $R_1=$

0.028 9, $wR_2=0.078$ 8, GOF=1.044。所有计算用 SHELXTL 晶体结构分析程序包完成^[11]。该配合物的晶体属单斜晶系, $C2/c$ 空间群, $a=1.017\,51(11)$ nm, $b=1.483\,25(11)$ nm, $c=1.461\,21(13)$ nm, $\beta=109.86(10)^\circ$, $V=2.074\,1(3)$ nm³, $Z=4$, $F(000)=1\,028$, $\mu=0.701$ mm⁻¹, $D_c=1.609$ g $\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

CCDC: 648570。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

用 KBr 压片, 在 4 000~500 cm^{-1} 范围内测定配体 phendione、 H_2PDC 和配合物的红外光谱。和配体的红外谱图比较发现, 配合物在 1 571.04、1 438.99 和 1 386.87 cm^{-1} 处出现 3 个强吸收峰, 可分别归属于配体(H_2PDC)羧基的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的伸缩振动, 说明配合物中配体 (H_2PDC) 羧基参与了配位^[12]。配合物在 1 703.09 cm^{-1} 处出现 1 个强吸收峰, 与自由配体 H_2PDC 和 phendione 的羰基伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{C=O}}$ (1 699.62、1 684.27 cm^{-1}) 相比, 变化不大, 说明 2 个配体的羰基均未参与配位。自由配体 H_2PDC 在 3 069.15 cm^{-1} 处出现的强而宽的羟基伸缩振动峰在配合物中消失, 取而代之的是 2 个尖锐的中等强度吸收峰(3 499.62 和 3 381.47 cm^{-1}), 更进一步说明了配体(H_2PDC)的羟基脱质子后参与了配位, 在 3 499.62 和 3 381.47 cm^{-1} 处出现的吸收峰可归属于配合物中的配位水和结晶水的羟基伸缩振动。3 086.1 cm^{-1} 附近的弱的吸收是杂环中 C-H 键的伸缩振动。以上分析与晶体测试结果是一致的。

2.2 晶体结构

配合物的部分键长和键角数据列于表 1, 氢键参数列于表 2, 配合物的配位结构如图 1 所示。

由晶体结构图 1 可见, 1 个中心锰离子与 3 个

表 1 配合物的部分键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) of complex

Mn(1)-O(1)#1	0.221 0(14)	Mn(1)-N(2)#1	0.237 7(15)	Mn(1)-N(1)	0.228 9(2)
Mn(1)-O(1)	0.221 0(14)	Mn(1)-O(4)#1	0.222 1(16)		
Mn(1)-N(2)	0.237 7(15)	Mn(1)-O(4)	0.222 1(16)		
O(4)#1-Mn(1)-O(4)	175.53(8)	N(1)-Mn(1)-N(2)	145.40(4)	O(4)#1-Mn(1)-N(2)	92.88(6)
O(4)#1-Mn(1)-N(1)	92.23(4)	O(1)#1-Mn(1)-N(2)	144.15(5)	O(4)-Mn(1)-N(2)	83.43(6)
O(4)-Mn(1)-N(1)	92.23(4)	O(1)-Mn(1)-N(2)	77.64(5)	N(1)-Mn(1)-N(2)	145.40(4)
O(4)#1-Mn(1)-O(1)#1	96.58(6)	O(4)#1-Mn(1)-N(2)#1	83.43(6)	O(1)#1-Mn(1)-N(2)	144.15(5)

续表 1

O(4)-Mn(1)-O(1)#1	85.04(6)	O(4)-Mn(1)-N(2)#1	92.88(5)	O(1)-Mn(1)-N(2)	77.64(5)
N(1)-Mn(1)-O(1)#1	68.75(3)	N(1)-Mn(1)-N(2)#1	145.40(4)	O(4)#1-Mn(1)-N(2)#1	83.43(6)
O(4)#1-Mn(1)-O(1)	85.04(6)	O(1)#1-Mn(1)-N(2)#1	77.64(5)	O(4)-Mn(1)-N(2)#1	92.88(5)
O(4)-Mn(1)-O(1)	96.58(6)	O(1)-Mn(1)-N(2)#1	144.15(5)	N(1)-Mn(1)-N(2)#1	145.40(4)
N(1)-Mn(1)-O(1)	68.75(3)	N(2)-Mn(1)-N(2)#1	69.20(7)	O(1)#1-Mn(1)-N(2)#1	77.64(5)
O(1)#1-Mn(1)-O(1)	137.51(7)	O(4)-Mn(1)-O(1)	96.58(6)	O(1)-Mn(1)-N(2)#1	144.15(5)
O(4)#1-Mn(1)-N(2)	92.88(6)	N(1)-Mn(1)-O(1)	68.75(3)	N(2)-Mn(1)-N(2)#1	69.20(7)
O(4)-Mn(1)-N(2)	83.43(6)	O(1)#1-Mn(1)-O(1)	137.51(7)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+2, y, -z+3/2$.

表 2 配合物的氢键键长和键角

Table 2 Hydrogen bonds lengths and angles of complex

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
O(4)-H(4A)...O(3)#2	0.079(3)	0.215(3)	0.293 6(2)	175(3)
O(4)-H(4B)...O(5)#3	0.084(3)	0.185(3)	0.268 7(2)	175(3)
O(5)-H(5B)...O(2)#4	0.087(3)	0.193(3)	0.279 5(2)	171(3)
O(5)-H(5A)...O(2)	0.081(3)	0.203(3)	0.279 3(2)	156(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #2: $x+1/2, y+1/2, z$; #3: $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$; #4: $-x+1, -y+2, -z+1$.

N 原子和 4 个 O 原子配位, 其中 2 个 N 原子来自 1,10-菲咯啉-5,6-二酮, 1 个 N 原子来自吡啶-2,6-二甲酸; 4 个 O 原子中 2 个由吡啶-2,6-二甲酸的羧基上的羟基脱去氢后提供, 羧基上的羰基氧原子未参与配位, 另外 2 个 O 原子分别由 2 个处于反式的配位水分子提供, 1,10-菲咯啉-5,6-二酮中的羰基氧原子也未参与配位。

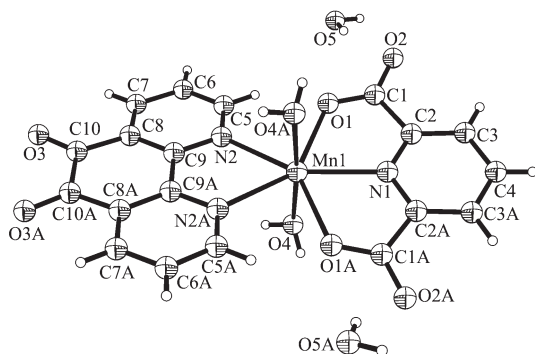


图 1 配合物的配位结构图

Fig.1 Coordination structure of complex

其中 O(1)、N(1)、O(1A)、N(2A)和 N(2)处于赤道位置, O(4)和 O(4A)处于该赤道平面轴向位置。O(1)-Mn(1)-N(1)、N(1)-Mn(1)-O(1A)、O(1A)-Mn(1)-N(2A)、N(2A)-Mn(1)-N(2)、N(2)-Mn(1)-O(1) 键角分别为 68.75(3)°、68.75(3)°、77.64(5)°、69.20(7)°、77.64(5)°, 总键角 361.98°(接近 360°), 表明 O(1)、N(1)、O(1A)、N(2A)和 N(2)几乎在同一平面上。

处于轴向位置的 O(4)与处于赤道位置的 N(1)、N(2A)、O(1A)、N(2)和 O(1)的键角分别为: O(4)-Mn(1)-N(1) 92.23(4)°、O(4)-Mn(1)-N(2A) 92.88(5)°、O(4)-Mn(1)-O(1A) 85.04(6)°、O(4)-Mn(1)-N(2) 83.43(6)°、O(4)-Mn(1)-O(1) 96.58(6)°, 前 2 个接近 90°, 而后 3 个偏离 90°。处于轴向位置的 O(4)和 O(4A)间的键角数据为: O(4)-Mn(1)-O(4A) 175.53(8)°, 略小于 180°, 以上分析说明与中心离子(Mn²⁺)配位的 7 个原子形成变形的五角双锥构型。

吡啶-2,6-二甲酸中的 N 原子和 1,10-菲咯啉-5,6-二酮中的 N 原子与锰离子的配位能力也有一定的差别, Mn(1)-N(1)键长为 0.228 9(2) nm, Mn(1)-N(2)和 Mn(1)-N(2A)键长相同, 均为 0.237 7(15) nm。键长数据表明, 吡啶-2,6-二甲酸中的 N 原子与锰离子的配位能力强于 1,10-菲咯啉-5,6-二酮中的 N 原子, 可能是由于 1,10-菲咯啉-5,6-二酮分子的共轭效应使得其 N 原子的电子云密度较吡啶-2,6-二甲酸中的 N 原子低之故。Mn(1)-O(1)和 Mn(1)-O(1A)键长相同, 均为 0.221 0(14) nm; Mn(1)-O(4)和 Mn(1)-O(4A)键长相同, 均为 0.222 1(16) nm。两者键长非常接近, 说明锰离子与水中 O 原子的配位能力和吡啶-2,6-二甲酸中羧基脱去氢后的 O 原子相当。

标题配合物[Mn(phendione)(PDC)(H₂O)₂]·2H₂O 中含有 2 个配位水分子和 2 个非配位水分子, 因此配合物中有丰富的氢键, 配合物的氢键结构如图 2

所示。

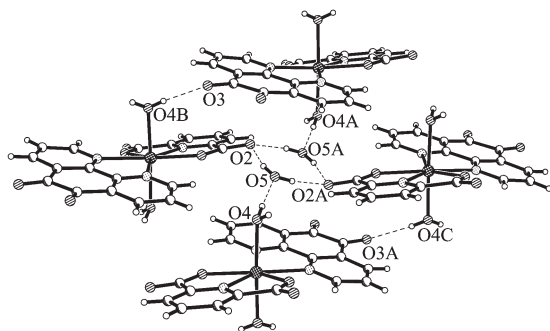


图 2 配合物的氢键结构

Fig.2 Hydrogen bonds structure of complex

首先 2 个非配位水分子与吡啶-2,6-二甲酸羧基上未配位的羰基氧原子形成的氢键将相邻的 2 个配合物分子连在一起, 两类分子间氢键 O5-O2 0.279 5(2) nm、O5A-O2A 0.279 5(2) nm 和 O5-O2A 0.279 3(2) nm、O5A-O2 0.279 3(2)nm 构成菱形, 无限延展呈一维链状结构。相邻层的配位水分子与该菱形的氢键环形成氢键 O4-O5 0.268 7(2) nm 和 O4A-O5A 0.268 7(2) nm, 与菱形氢键环处于同层的配合物分子中的配位水又与相邻层的 1,10-菲咯啉-5,6-二酮中的羰基氧原子进一步形成分子间氢键 O4B-O3 0.293 6(2) nm 和 O4C-O3A 0.293 6(2) nm, 最终在氢键的作用下构成三维超分子结构。

2.3 配合物的热分析

在 50~1 000 °C 的温度范围内, 以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率对标题配合物的热稳定性进行了研究。配合物的热分析结果表明: 配合物在 120~210 °C 有 2 次明显的失重过程, 第一次失重的温度区间为 120~173 °C, 失重率为 7.15%, 与失去两分子水(7.17%)的计算值相符, 可认为是失去两分子结晶水; 第二次失重的温度区间为 182~210 °C, 失重率为 7.16%, 与失去两分子水(7.17%)的计算值相符, 可认为是失去两分子配位水; 在温度区间 240~420 °C 有一次显著的失重过程, 失重率为 26.45%, 表明在此阶段吡啶-2,6-二甲酸已受热分解, 生成了新的化合物。由于分解产物为混合物, 所以无法对其进行定量计算; 在

温度区间 420~960 °C 热分解过程较复杂, 共有 3 次失重过程, 其中在温度区间 510~960 °C 有一个比较缓慢的分解过程, 本次分解过程的总失重率为 41.82%, 表明在此阶段 1,10-菲咯啉-5,6-二酮的分子骨架发生了热分解。960 °C 以后热分解趋于稳定, 残余物为黑色粉末, 最终残余率为 17.42%, 与按最终分解产物为二氧化锰的理论残余率 17.31% 比较吻合。热分析结果显示, 由于该配合物中存在丰富的分子间氢键, 使得两次失水过程的温度较高。

参考文献:

- [1] WEI You-Huan(韦友欢), TAN An-Zhi(谭安治), CHEN Zi-Lu(陈自卢), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, *22*(2):273~280
- [2] Chen Y F, Gong Y Q, Zhang H S. *Chinese Journal of Chemistry*, **2002**, *20*:570~575
- [3] Wu Q, Maskus M, Pariente F, et al. *Anal. Chem.*, **1996**, *68*:3688~3696
- [4] LEI Ya-Bin, SHI Chun-Nian, Fred C A. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*:3044~3049
- [5] Sebastiano C, Scolastica S, Swamy B, et al. *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*:692~701
- [6] Swamy B, Andrew S T, David J M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*:10364~10369
- [7] Sandeep G, Biprajit S, Srikanta P, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*:3210~3214
- [8] PENG Zheng-He (彭正合), PAN Qing-Cai(潘庆才), REN Xiao-Ming(任小明), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1997**, *13*(3):351~354
- [9] Goss C A, Abruna H D. *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*:4263~4267
- [10] ZHANG Zhi-Bin(张智斌), YAN Wen-Peng(闫文鹏), FAN Mei-Gong(樊美公). *Yingyong Huaxue (Chinese J. Appl. Chem.)*, **2005**, *22*(1):103~104
- [11] Sheldrick G M. *SHELXTL, Version 6.10*. Bruker Axs Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1999**.
- [12] TAN An-Zhi(谭安治), WEI You-Huan(韦友欢), CHEN Zi-Lu(陈自卢), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, *22*(3):394~398