



一维链状锰配位聚合物的合成、晶体结构及热稳定性研究

历 荣 陈鹏刚*

(黑龙江大学化学化工与材料学院分析测试综合实验室, 哈尔滨 150080)

关键词: 配位聚合物; 合成; 热稳定性; 晶体结构

中图分类号: O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)04-0657-04

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of 1D Chain Manganese Coordination Polymer

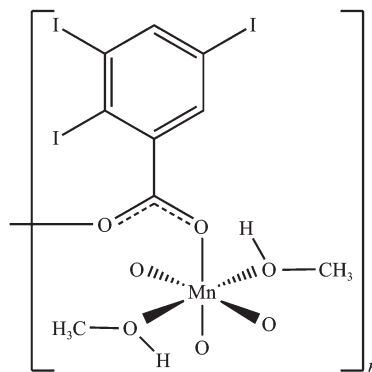
LI Rong CHEN Peng-Gang*

(General Laboratory of Analysis and Measurement, School of Chemistry and Materials Science,
Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: A manganese coordination polymer, $[\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_2\text{I}_3\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$ was synthesized and characterized by the element analysis, IR, TG and single crystal X-ray diffraction structure analysis. The title complex crystallizes in monoclinic system with space group $P2_1/c$, $a=0.461\ 66(9)$ nm, $b=1.716\ 6(3)$ nm, $c=1.647\ 5(3)$ nm, $\beta=91.84(3)^\circ$, and $V=1.305\ 2(4)$ nm³, $Z=2$, $R=0.026\ 2$, $wR=0.063\ 4$. Each manganese(II) ion exists in an octahedral geometry with four O atoms from three different triiodobenzoate groups and two O atoms from two methanol molecules. Two adjacent manganese(II) atoms are bridged by two triiodobenzoate groups in bis-monodentate mode, constructing a one-dimensional chain structure along a axis, with the adjacent Mn...Mn distance being $0.461\ 7(5)$ nm. Moreover, the weak interactions between the iodine atoms lead to a three-dimensional supramolecular network. CCDC: 666558.

Key words: coordination polymer; synthesis; thermal stability; crystal structure

近年来,对无机碘(I₂)及其相关化合物的溶液和晶态超分子结构的研究十分活跃^[1-4],但对碘基取代的芳香羧酸超分子化学研究,特别是其结构组装及性能的研究报道相对较少^[5]。芳香碘基是甲状腺素的重要功能基团^[6],通过共价键被固定于芳环上,兼备超分子组装要求的刚性和稳定性,并仍具备碘的结构环境适应性和结合模式多样性等特点。2,3,5-三碘苯甲酸是一种重要的生物生长抑制剂,目前,以其为配体的金属配合物的合成与结构研究报道仅见三例:双核 $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{C}_7\text{H}_2\text{I}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3)_2] \cdot 2(\text{ClO}_4)$ ^[7]、层状 $[\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_2\text{I}_3\text{O}_2)]_n$ ^[8]和双核 $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_2\text{I}_3\text{O}_2)_4$



$(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot [\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_2\text{I}_3\text{O}_2)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ^[9]。为了进

收稿日期:2007-11-12。收修改稿日期:2008-02-28。

黑龙江省自然科学基金(No.B200501)。

*通讯联系人。E-mail:jackdeng@yahoo.com

第一作者:历 荣,女,44岁,本科;研究方向:功能配合物。

一步探究芳香碘基引导组装超分子配合物的机制,本文以 2,3,5-三碘苯甲酸为配体,通过与醋酸锰反应,合成出一个新的 2,3,5-三碘苯甲酸双单齿桥联且由芳香碘基之间的弱作用组装而成的三维超分子配合物 $[\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_2\text{I}_3\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$,并对其进行了元素分析、红外、热重等表征及单晶结构测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析是采用意大利 CARLO ERBA 1106 型元素分析仪测定。红外光谱是在美国 PERKIN ELMER 公司的 Spectrum One(B)型傅立叶红外光谱仪上记录。晶体结构采用日本理学公司的 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪测定。热重曲线是在美国 PERKIN ELMER 公司的 TGA-7 热分析仪上进行,实验条件为 N_2 气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。所用试剂的纯度均为分析纯。

1.2 配合物的合成

向含有 20 mmol 2,3,5-三碘苯甲酸的甲醇溶液中加入 10 mmol 四水合醋酸锰的水溶液 ($V/V=1:1$),搅拌 15 min,过滤。滤液放置约 5 d 后,溶液中长出了无色柱状晶体。化学式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{I}_6\text{O}_6\text{Mn}$,元素分析结果[实验值(计算值)%]:C 17.27(17.21),H 1.05(1.08)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 $0.35\text{ mm}\times 0.28\text{ mm}\times 0.19\text{ mm}$ 的标题配合物单晶样品,采用 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪于室温下收集衍射数据,使用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$)。以 ω 扫描方式在 $3.43^\circ\leq\theta\leq 27.44^\circ$ 范围内共收集 19619 个衍射数据,其中独立衍射数据 2957 个 ($R_{\text{int}}=0.051\,1$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射数据 2654 个。数据经 L_p 因子和经验吸收校正。采用直接法,并经数轮差值 Fourier 合成,找到全部非氢原子。羟基上的氢原子由差值 Fourier 合成法得到,其它氢原子坐

标均采用几何加氢法得到。所有非氢原子的坐标及其各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。所有结构计算工作均用 SHELX-97^[10]程序完成。

配合物晶体属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数 $a=0.461\,66(9)\text{ nm}$, $b=1.716\,6(3)\text{ nm}$, $c=1.647\,5(3)\text{ nm}$, $\beta=91.84(3)^\circ$ 。 $V=1.305\,2(4)\text{ nm}^3$, $Z=2$, $M_r=1\,116.60$, $D_c=2.841\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=7.629\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=998$, $R=0.026\,2$, $wR=0.063\,4$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.038\,1P)^2]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $\text{GOF}=1.077$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.002$,最后的残峰为 $\Delta\rho_{\text{max}}=942\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $\Delta\rho_{\text{min}}=-859\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC:666558。

2 结果与讨论

2.1 FTIR光谱

采用 KBr 压片法测定了标题配合物的红外光谱($400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$)。配合物中 $1\,562$ 和 $1\,346\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可分别归属为羧基反对称和对称伸缩振动,且 $\Delta(\text{OCO}^-)$ 大于 200 cm^{-1} ,表明三碘苯甲酸的羧基与锰原子为单齿配位^[11]。 $1\,107\text{ cm}^{-1}$ 为 C-O 单键的伸缩振动峰, $1\,012\text{ cm}^{-1}$ 可归属为 $\nu(\text{C-I})$ 的振动^[12]。配合物在 $3\,220\text{ cm}^{-1}$ 处出现的强且宽的振动峰可指认为 $\nu(\text{O-H})$ 的振动,这表明该配合物中的甲醇分子以中性形式存在且形成了氢键。

2.2 晶体结构

配合物的主要键长和键角列于表 1,氢键数据列于表 2,其结构单元如图 1。配合物的分子结构单元由 1 个 Mn(II) 离子、2 个 2,3,5-三碘苯甲酸单阴离子和 2 个甲醇分子组成。其中, Mn(II) 离子位于二重轴上,且分别与 3 个三碘苯甲酸配体中的 4 个氧原子和 2 个甲醇分子中的 2 个氧原子配位,形成了拉长的八面体配位构型。 Mn-O(甲醇) 键长($0.220\,1(3)\text{ nm}$)介于 Mn-O(三碘苯甲酸) 键的键长($0.212\,6(2)\sim 0.221\,2(3)\text{ nm}$)范围内。每个三碘苯甲酸配体上的羧基以双单齿的配位模式桥联相邻的 2 个锰原子形成了 $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 八元环,且八元环之间以共用 1 个锰

表 1 配合物的主要键长和键角

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

$\text{Mn(1)-O(2)}^{\text{i}}$	0.2126(2)	Mn(1)-O(1)	0.2212(3)	Mn(1)-O(3)	0.2201(3)
$\text{O(2)}^{\text{i}}-\text{Mn(1)}-\text{O(2)}^{\text{ii}}$	180.000(1)	$\text{O(3)-Mn(1)-O(1)}^{\text{iii}}$	92.99(11)	$\text{O(2)}^{\text{i}}-\text{Mn(1)}-\text{O(3)}$	89.32(11)
$\text{O(2)}^{\text{i}}-\text{Mn(1)}-\text{O(1)}$	90.11(10)	$\text{O(2)}^{\text{i}}-\text{Mn(1)}-\text{O(3)}^{\text{iii}}$	90.68(11)	O(3)-Mn(1)-O(1)	87.01(11)
$\text{O(3)-Mn(1)-O(3)}^{\text{iii}}$	180.000(1)	$\text{O(1)}^{\text{iii}}-\text{Mn(1)}-\text{O(1)}$	180.000(1)	$\text{O(2)}^{\text{i}}-\text{Mn(1)}-\text{O(1)}^{\text{iii}}$	89.89(10)

Symmetry codes: ⁱ $-x, -y+1, -z+1$; ⁱⁱ $x+1, y, z$; ⁱⁱⁱ $-x+1, -y+1, -z+1$.

表2 配合物的氢键键长和键角

Table 2 Hydrogen bond lengths and angles for the complex

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
O(3)-H(3)...O(1) ⁱ	0.085(3)	0.199(3)	0.276(4)	152(5)

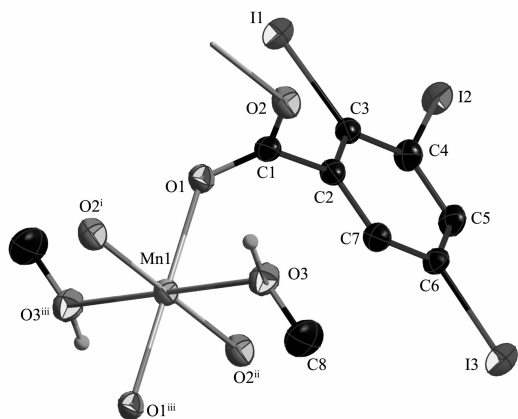
Symmetry code: ⁱ -*x*, -*y*+1, -*z*+1.Symmetry code: ⁱ -*x*, -*y*+1, -*z*+1; ⁱⁱ *x*+1, *y*, *z*; ⁱⁱⁱ -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1

图1 配合物的结构单元(椭球几率为50%)

Fig.1 Structural unit of the complex, with 50% probability displacement ellipsoids

原子的方式沿 *a* 方向形成了一维链状结构。链中相邻的锰原子之间的距离为 0.461 7(5) nm。此外,甲醇分子上的氢原子与三碘苯甲酸配体上的 O1 原子又形成了分子内氢键,其氢键键长和键角分别为 0.276 9(4) nm 和 152(5)°,这种氢键作用使得该配合物的链状结构更趋稳定。

值得注意的是,相邻的芳香碘基之间存在着弱相互作用(见图2),其碘-碘之间的距离分别为 0.366 7(4), 0.381 4(4), 0.396 2(4) 和 0.409 6(4) nm,均在相应的 Pauling-范德华距离 0.430 nm 以内^[9],这种弱的相互作用使得碘基之间形成了二维超分子层状结构,层间由图3所示的一维链连接,进一步形成了三维的超分子网状结构。

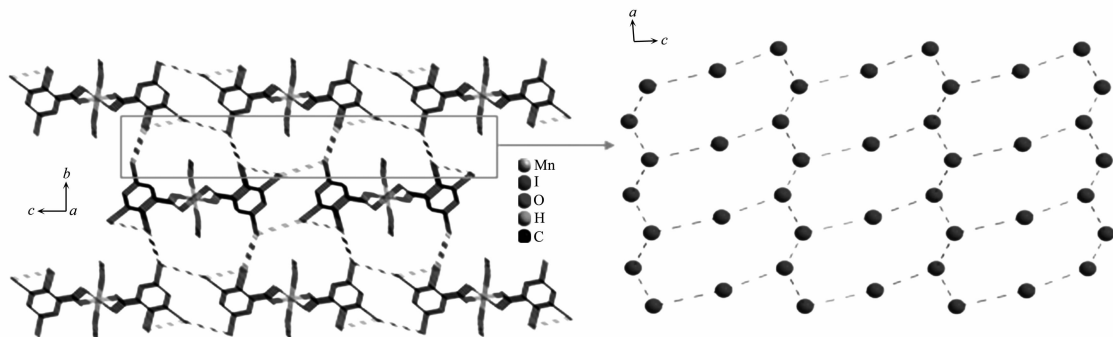
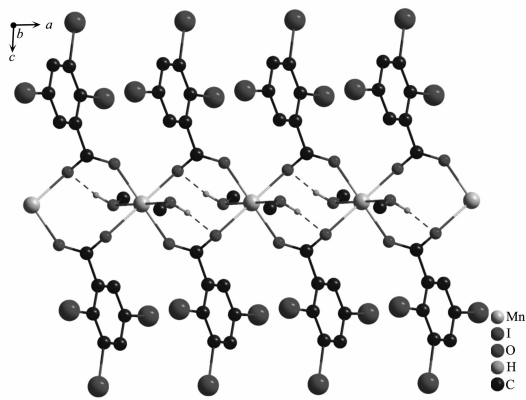


图2 配合物的三维堆积图

Fig.2 Packing diagram of the complex

2.3 热稳定性分析

配合物的热失重曲线如图4所示。配合物在



H atoms attached to C atoms were omitted

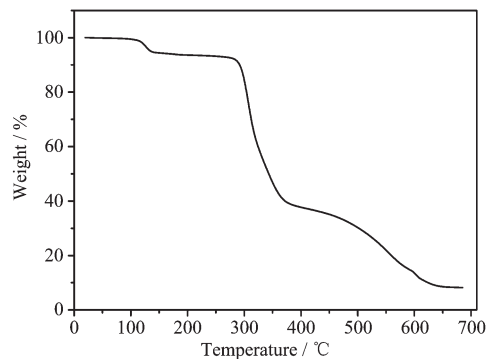
图3 配合物沿 *a* 轴的一维链状结构Fig.3 1D chain structure of the complex along *a* axis

图4 配合物的热失重曲线

Fig.4 TG curve of the complex

104~203 °C 区间配合物失重为 5.72%, 相当于配合物失去 2 个甲醇分子(理论值为 5.74%)。随着温度的升高, 配合物继续失去残余基团, 最后稳定在约 7.96%, 残余物为 MnO_2 (理论值 7.79%)。上述热分析结果表明该配合物在 104 °C 前是稳定存在的。

参考文献:

- [1] Blake A J, Devillanova F A, Gould R O, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, **27**:195~205
- [2] Deplano P, Ferraro J R, Mercuri M L, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, **188**:71~95
- [3] DuMont W W, Ruthe F. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, **189**:101~133
- [4] Horn C J, Blake A J, Champness N R, et al. *Chem. Commun.*, **2003**:312~313
- [5] ZHANG Feng(张 锋), ZHANG Yang-Yang(张阳阳), GAO Xu(高 旭), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2004**, **25**(8):1422~1424
- [6] ZHANG Feng(张 锋), LIU Qi-Tao(刘祁涛). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2000**, **16**(2):204~212
- [7] Dick S, Weiss A, Wangner U, et al. *Z. Naturforsch., Teil B*, **1997**, **52**:372~377
- [8] Ino I, Wu L P, Munakata M., et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**:2146~2151
- [9] Chen P G, Gao S, Ng S W. *Acta Cryst.*, **2007**, **E63**:m2617
- [10] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [11] SUN Wei-Yin(孙为银). *Coordination Chemistry(配位化学)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.50
- [12] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed. New York: Wiley, **1986**.