

配位聚合物 $[\text{NaMn}(\text{pic})_3]_n$ 的水热合成和晶体结构

徐 敏* 吕英杰 王东耀 董 文

(广州大学化学化工学院, 广州 510006)

关键词: 锰配位聚合物; 吡啶羧酸; 晶体结构; 水热合成

中图分类号: O614.7⁺11; O614.112

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)05-0827-04

Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Coordination Polymer $[\text{NaMn}(\text{pic})_3]_n$

XU Min* LÜ Ying-Jie WANG Dong-Yao DONG Wen

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006)

Abstract: A Coordination polymer $[\text{NaMn}(\text{pic})_3]_n$ (**1**) (picH=picolinic acid) has been synthesized by hydrothermal synthesis and structurally characterized by single crystal structure determination. **1** crystallizes in the orthorhombic space group *Pbca*, $a=1.251\,9(4)$ nm, $b=1.715\,8(8)$ nm, $c=1.754\,7(7)$ nm, $V=3.769(6)$ nm³, $M_r=444.24$, $D_c=1.566$, $F(000)=1\,800$, $R_1=0.024\,8$ and $wR_2=0.075\,1$ for $I>2\sigma(I)$. According to the crystal structure, each Mn(II) ion of **1** is six-coordinated with three oxygen and three nitrogen atoms from three pic anions to form a distorted dodecahedron. Each Na⁺ ion of **1** is penta-coordinated with two oxygen atoms from a pic anion and three oxygen atoms from three pic anions of different unit to form a distorted tetragonal pyramid. The three-dimensional coordination polymer **1** is connected through Na⁺ ion. CCDC: 683029.

Key words: manganese coordination polymer; picolinic acid; crystal structure; hydrothermal synthesis

0 引 言

配位聚合物由于其在催化、磁性以及光学性能等方面潜在的应用前景而成为近年来的研究热点^[1-5]。吡啶羧酸(picH)作为一种含有 N、O 的双齿配体,由于其较强的配位能力和多变的配位方式而成为重要的配体之一。迄今为止,已有许多关于锰与吡啶羧酸配合物的研究报道,包括单核、多核以及聚合物^[6-9]。但目前已报道的锰配位聚合物多是由吡啶羧酸本身或氧、氯等作为桥连基而形成的,如 $[\text{Mn}(\text{pic})_2]_n$, $[\text{MnCl}(\text{pic})]_n$ ^[6]。在本文中报道了以 Na⁺作为桥连而形成的三维锰配位聚合物 $[\text{NaMn}(\text{pic})_3]_n$ 的合成及结构。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

所有购买的化学试剂均没有进行进一步处理直接使用。 $\text{N}(n\text{-Bu})_4\text{MnO}_4$ 按文献制备^[10]。Elementar VarioELCHNS-O 元素分析仪, Bruker EQUINOX55-A590/3F 红外光谱仪(4 000~400 cm⁻¹), Bruker Smart Apex II 单晶衍射仪。水热合成反应釜(外部为不锈钢,内衬为聚四氟乙烯)。

1.2 配位聚合物 $[\text{NaMn}(\text{pic})_3]_n$ (**1**)的合成

将 $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.025 g, 0.1 mmol)、吡啶羧酸(picH) (0.100 g, 0.8 mmol)、 $\text{N}(n\text{-Bu})_4\text{MnO}_4$ (0.057 g, 0.21 mmol)、 NaClO_4 (0.011 g, 0.0817 mmol) 和 16 mL

收稿日期: 2007-09-24。收修改稿日期: 2008-03-06。

国家自然科学基金资助项目(No.206710214)。

*通讯联系人。E-mail: xuminxumin@tom.com

第一作者: 徐 敏, 女, 50 岁, 副教授; 研究方向: 功能配合物。

乙醇、1.2 mL 吡啶加入水热合成反应釜中。烘箱温度在 3 d 内从 160 °C 逐步降至室温时取出。得到适于 X 单晶衍射的淡黄色正方形晶体。 $C_{18}H_{12}MnN_3NaO_6$ 计算结果 (%): C 48.67, H 2.72, N 9.46。分析结果 (%): C 48.68, H 2.94, N 9.54。IR(cm^{-1}): 3 064.01 (m), 1 617.11 (m), 1 590.21 (m), 1 475.61 (m), 1 381.23 (m), 1 292.12 (m), 1 046.80 (m), 1 012.14 (m), 848.40 (m), 759.36 (m), 703.08 (m)。

1.3 配合物 $Mn^{IV}_2O_2(pic)_4$ (**2**) 的合成

将 picH (0.246 g, 2.0 mmol) 和 HCOOH (0.041 g, 0.9 mmol) 溶于 20 mL MeOH, 加入 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.396 g, 2.0 mmol) 搅拌 20 min, 再逐滴加入 $N(n-Bu)_4MnO_4$ 的 MeOH 溶液, 溶液颜色从浅黄色转变为黑色, 过滤得黑色滤液。静置 1 d 后, 得到青黑色长方形晶体。 $C_{24}H_{16}Mn_2N_4O_{10}$ 的计算结果 (%): C 44.97, H 2.59, N 8.23。分析结果 (%): C 45.72, H 2.74, N 8.99。IR

(cm^{-1}): 3 064.01 (w), 1 617.11 (s), 1 590.21 (s), 1 563.40 (m), 1 475.61 (w), 1 381.23 (s), 1 279 (s), 1 144 (m), 1 051 (m), 852 (m), 769 (m), 686 (s)。

1.4 晶体结构分析

选择 0.160 mm $\times$ 0.120 mm $\times$ 0.066 mm 尺寸的单晶, 使用 Bruker Smart Apex II 单晶衍射仪 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\ 073$ nm), 在 296(2) K 条件下以 φ - ω 扫描方式在 $2.32^\circ \leq \theta \leq 27.43^\circ$ 范围共收集 54 448 个衍射点, 其中 4 340 个 ($R_{int}=0.022\ 9$) 独立衍射点, 3 741 个 ($I>2\sigma(I)$) 可观察衍射点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。晶体结构由直接法解出。结构精修中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用全矩阵最小二乘法进行修正。全部计算使用 SHELXTL 程序完成。有关晶体学数据见表 1。

CCDC: 683029。

表 1 配位聚合物 **1** 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the title coordination polymer

Empirical formula	$C_{18}H_{12}MnN_3NaO_6$	V / nm^3	3.769(6)
Formula weight	444.24	Z	8
Color / habit	Yellow / block	$D_c / (g \cdot cm^{-3})$	1.566
θ range for data collection / ($^\circ$)	$2.32 \leq \theta \leq 27.43$	$F(000)$	1 800
Crystal system	Orthorhombic	$\mu(Mo\ K\alpha) / mm^{-1}$	0.765
Space group	$Pbca$	Reflections collected	54 448
a / nm	1.251 9(4)	Independent reflections (R_{int})	4 340 (0.022 9)
b / nm	1.715 8(8)	$R_1, wR_2 (I>2\sigma(I))$	0.024 8, 0.075 1
c / nm	1.754 7(7)		

2 结果与讨论

2.1 合成

标题化合物 **1** 是 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$:picH 物质的量之比约为 1:1, 在 $NaClO_4$ 和 $N(n-Bu)_4MnO_4$ 存在下采用水热合成法获得。从最终的结果看出锰的价态仍然为 II, $N(n-Bu)_4MnO_4$ 的存在似乎未起到氧化剂的作用。但没有其的参与也未能得到相同的晶体。在室温常压条件进行的相同反应, 获得了已知的单核配合物 $Mn(pic)_3$, 其中锰的价态被氧化为 III。这说明, 在此条件下完全可以将锰氧化为 III, 由此推断 $N(n-Bu)_4MnO_4$ 参与了反应, 只是相应的高价锰化合物在水热条件下不稳定而转化为锰(II)。

配合物 **2** 的合成是通过 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 与 picH 在 HCOOH (0.041 g, 0.9 mmol) 存在下用 $N(n-Bu)_4MnO_4$ 氧化而获得。晶体结构和红外表征均说明

HCOOH 没有参与配位。

2.2 晶体结构描述

标题化合物 **1** 的原子标记见图 1, 主要原子的键长和键角列于表 2。晶体的基本构件单元为 $[NaMn(pic)_3]$, 单元中的 Mn(1) 与 3 个 pic 阴离子中的 3 个氧和 3 个氮原子配位形成变形的八面体。如图 1 所示, 与 Mn(1) 配位的分别来自 2 个 pic 阴离子中的 2 个氧原子 O(3), O(5) 以及 O(5) 同一个 pic 阴离子中的 1 个氮原子 N(3) 和另 1 个 pic 阴离子中的氮原子 N(1) 形成 1 个四边形。Mn-N 的键长从 0.266~0.267 nm, Mn-O 的键长从 0.215~0.216 nm。而变形八面体的轴向位置被分别来自 2 个 pic 阴离子中的 1 个氮 N(2) 和 1 个氧原子 O(1) 占据, Mn-N(2) 的键长为 0.227 nm, 而 Mn-O(1) 的键长为 0.212 nm。含有 Mn(1) 变形八面体的最小键角是 *cis* O(5)-Mn(1)-N(3) 74.12(4)°, 最大的键角是 *trans* O(1)-Mn(1)-N(2)

170.78(4)°。

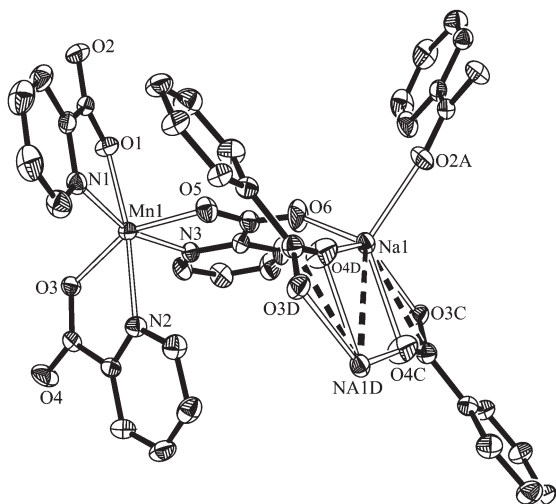


图1 配位聚合物的结构

Fig.1 Structure scheme of coordination polymer $[\text{NaMn}(\text{pic})_3]_n$

配合物中 Na^+ 与来自 1 个吡啶羧酸根的 2 个氧 O(3C), O(4C) 和分别来自另 3 个吡啶羧酸根所提供的 3 个氧 O(2A), O(4D), O(6) 形成畸变的四方锥, 并将 4 个构件单元连接成三维的聚合大分子。这与文献报道的配位聚合物 $[\text{Na}_2\text{Mn}_4(\text{sal})_4(\text{pyca})_4(\text{MeOH})_2]_n$ ^[11] 和 $[\text{NaMn}(\text{sal})_2(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ ^[12] 的情况有所不同。在这 2 个配合物中, Na^+ 的配位环境均为八面体。前者与水杨酸中的氧结合, 而后者则除与水杨酸中氧结合外, 还与 1 个水分子氧结合。这可能与本实验是

在水热合成条件下进行, 且吡啶羧酸中只含有羧基氧而没有酚氧, 使其缺少氧的配位, 此外乙醇溶剂分子的体积又较大有关。Na-O 的核间距离从 $\text{Na}(1)\text{-O}(6)=0.219$ 到 $\text{Na1-O3C}=0.255$ nm。含有 Na(1) 畸变的四方锥的最小键角是 *cis* O(4C)-Na(1)-O(3C) 52.33(3)°, 这是同一吡啶羧酸的羧基的 2 个氧原子同 Na(1) 所形成的角度。最大的键角是 *trans* O(4D)-Na(1)-O(3C) 134.31(4)°, 是 Na(1) 与来自不同构建单元中吡啶羧酸羧基的 2 个氧所形成的角度。

图 2 显示了配位聚合物 $[\text{NaMn}(\text{pic})_3]_n$ 沿 *a* 方向的结构堆积图, 可以看出此配位聚合物是具有一定孔径的三维网状结构。

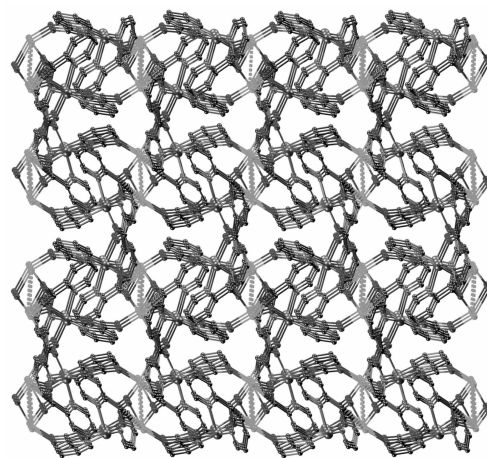


图2 配位聚合物 1 的堆积图(沿 *a* 轴方向)

Fig.2 Packing diagram of 1 along *a* axis

表 2 $[\text{NaMn}(\text{pic})_3]_n$ 中选定原子的键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) in $[\text{NaMn}(\text{pic})_3]_n$

Mn1-O1	0.211 9(1)	Mn1-O5	0.214 7(10)	Mn1-O3	0.216 4(1)
Mn1-N1	0.226 6(1)	Mn1-N3	0.226 6(9)	Mn1-N2	0.226 9(10)
O2A-Na1	0.223 2(5)	O6-Na1	0.219 4(8)	O4C-Na1	0.228 3(7)
Na1-O4D	0.242 9(3)	Na1-O3C	0.255 0(1)	Na1-Na1D	0.354 3(9)
O(1)-Mn(1)-O(5)	100.16(4)	O(1)-Mn(1)-O(3)	100.19(4)	O(5)-Mn(1)-O(3)	155.25(4)
O(1)-Mn(1)-N(1)	74.96(4)	O(5)-Mn(1)-N(1)	92.67(4)	O(3)-Mn(1)-N(1)	106.12(4)
O(1)-Mn(1)-N(3)	96.21(4)	O(5)-Mn(1)-N(3)	74.12(4)	O(3)-Mn(1)-N(3)	89.80(4)
N(1)-Mn(1)-N(3)	162.80(4)	O(1)-Mn(1)-N(2)	170.78(4)	O(5)-Mn(1)-N(2)	87.19(4)
O(3)-Mn(1)-N(2)	74.18(4)	N(1)-Mn(1)-N(2)	99.33(4)	N(3)-Mn(1)-N(2)	91.12(4)
Na(1D)-O(4D)-Na(1)	97.47(4)	O(6)-Na(1)-O(2A)	100.94(5)	O(6)-Na(1)-O(4D)	104.81(5)
O(2A)-Na(1)-O(4C)	111.25(5)	O(6)-Na(1)-O(4C)	129.99(6)	O(2A)-Na(1)-O(4D)	122.71(5)
O(4C)-Na(1)-O(4D)	82.53(4)	O(6)-Na(1)-O(3C)	100.30(5)	O(2A)-Na(1)-O(3C)	100.43(4)
O(4D)-Na(1)-O(3C)	134.31(4)	O(4C)-Na(1)-O(3C)	52.33(3)		

2.3 IR 光谱

配位聚合物 1 的红外光谱在 1 617 cm^{-1} (s),

1 381 cm^{-1} (s)的振动分别为 CO_2^- 的反对称和对称伸缩振动。3 064 cm^{-1} (w)应为 Ar-H 伸缩振动;1 590.21

$\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 和 $1475\text{ cm}^{-1}(\text{w})$ 为芳环的骨架振动。在 $3200\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ 没有发现属于氢键的宽、强的振动峰,说明所得到的化合物不存在氢键作用,进一步说明没有游离乙醇分子存在。

参考文献:

- [1] Christou G. *Polyhedron*, **2005**,**24**:2065~2075
- [2] Seo J S, Whang D, Lee H, et al. *Nature*, **2000**,**404**:982~986
- [3] Zaworotko M J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**,**39**:3052~3054
- [4] Yilmaz V T, Senel E, Kazak C. *Polyhedron*, **2007**,**26**:3199~3204
- [5] Zhang J Y, Liu C M, Zhang D Q. *Inorg. Chem. Comm.*, **2007**,**10**:897~901
- [6] Huang D G, Wang W G, Zhang X F, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**:1454~1464
- [7] Eppley H J, Aubin S M J, Streib W E, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**(1):109~115
- [8] Ghoshal D, Ghosh A K, Ribas J. *Crystal Growth & Design*, **2005**,**5**(3):941~947
- [9] Libby E, Webb R J, Streib W E, et al. *Inorg. Chem.*, **1989**,**28**:4037~4040
- [10] Vincent J B, Chang H R, Folting K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**,**109**:5703~5711
- [11] Tan X S, Ma Z S, Shi N C, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**:2735~2738
- [12] SHI Wei(施 伟), XU Ying-Kai(徐英凯), WANG Hong-Mei(王红梅), et al. *Chem. J. Chinese. Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**,**24**(3):516~518