



一维链状锰配位聚合物 $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3)_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 的合成、晶体结构及荧光性质分析

杨颖群^{*1} 李昶红² 李 薇¹ 陈志敏¹ 王 颖¹

(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

(² 湖南工学院化学化工系, 衡阳 421002)

关键词: 锰(II)配合物; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)08-1365-04

Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Property of One-dimension Chain Coordination Polymer $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3)_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

YANG Ying-Qun^{*1} LI Chang-Hong² LI Wei¹ CHEN Zhi-Ming¹ WANG Ying¹

(¹Department of Chemistry and materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

(²Department of Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang, Hunan 421002)

Abstract: One novel complex $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3)_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ with *o*-2-oxopropanoicbenic acid and 4,4'-bipy. has been synthesized and characterized. It crystallizes in the tetragonal space group $P4_32_12$, with $a=1.626\ 0(3)$ nm, $b=1.626\ 0(3)$ nm, $c=2.103\ 5(4)$ nm, $V=5.561\ 4(18)$ nm³, $D_c=1.432\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=8$, $F(000)=2\ 488$. Final GooF=1.001, $R_1=0.054\ 7$, $wR_2=0.110\ 9$. The crystal structure shows that the manganese(II) ion is coordinated with two nitrogen atoms of two 4,4'-bipy molecules and two oxygen atoms from two *o*-2-oxopropanoicbenic acid molecules and two water molecules, respectively, giving a distorted octahedral coordination geometry. The complex molecule forms an one-dimensional chain structure by bridging 4,4'-bipy groups, where the distance between Mn(1) and Mn(2) is 1.144 3 nm. The luminescence property of the complex was also studied. CCDC: 674223.

Key words: manganese(II) complex; crystal structure; luminescence property

锰元素不仅在生物化学的酶催化过程中扮演重要的角色^[1-3],而且在合成分子磁体、开展多核间磁交换作用的研究方面也受到人们的关注^[4-6],锰配合物的研究已引起人们的极大兴趣。近年来,我们合成了一些锰配合物,并对其性能进行了初步测定和分析^[7,8]。我们合成的锰配合物,主要集中在芳香羧酸配体体系;为了较系统地研究这类配合物的功能和配体结构的关系,本文用取代芳香羧酸 2-(2-

氧代丙基)-苯甲酸作为配体,合成了一个新的锰配合物 $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3)_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$,同时报道了它的晶体结构,测定了它的荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:4,4'-联吡啶为分析纯,氢氧化钠为分析纯,高氯酸锰和 2-(2-氧代丙基)-苯甲酸(自制)。

收稿日期:2008-03-07。收修改稿日期:2008-04-06。

湖南省重点建设学科资助项目,衡阳师范学院青年骨干基金项目(No.2006)。

*通讯联系人。E-mail:yyingqun@126.com

第一作者:杨颖群,女,37岁,副教授;研究方向:功能配合物。

仪器:日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1});Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪;PE-2400(II)型元素分析仪;日本岛津 UV2501PC 紫外光谱仪;天津港东科技发展有限公司 WGY-10 型荧光发光光谱仪。

1.2 配合物的合成

将 1.0 mmol 高氯酸锰和 2.5 mmol 2-(2-氧代丙基)-苯甲酸加入到适量的乙醇水混合溶剂中,加热回流 1.5 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 1.0 mmol 4,4'-联吡啶,调节混合溶液至 $\text{pH}=5.0\sim 6.0$,搅拌后,于 150 $^{\circ}\text{C}$ 恒温反应 50 h。降至室温,开釜后得到浅黄色固体产品。将产品用无水乙醇作溶剂,室温下培养晶体,数周后析出适合于 X 射线单晶结构分析的浅黄色晶体。元素分析按 $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{MnN}_2\text{O}_8$ 的计算值(%):C 60.11, H 4.71, N 4.67;实测值(%):C 59.99, H 4.70, N 4.66。IR 主要吸收峰(cm^{-1})为:3 416(w), 1 666(s), 1 638(vs), 1 593(s), 1 522(s), 1 501(s), 1 448(s), 1 416(s), 1 391

(vs), 1 308(s), 1 252(m), 1 043(m), 835 (m), 818(s), 758(vs), 627(s), 505(w), 442(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.22 mm $\times$ 0.20 mm $\times$ 0.18 mm 的单晶,用 Bruker SMART 1000CCD 单晶衍射仪进行衍射实验,在 294(2) K 下用 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073$ nm),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $1.58^{\circ}\leq\theta\leq 26.38^{\circ}$ 范围内共收集 31 775 个衍射点,其中 5 684 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.135\,3$),2 982 个可观察衍射点 [$I>2\sigma(I)$]。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序由直接法解出,结构精修采用 SHELXL-97 程序,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 $R_1=0.054\,7$, $wR_2=0.110\,9$ ($w=1/[S^2(F_o^2)+(0.060\,2P)^2+0.000\,0P]$,其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$), $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.002$, $S=1.001$, $(\Delta\rho)_{\text{max}}=337\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-375\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:674223。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

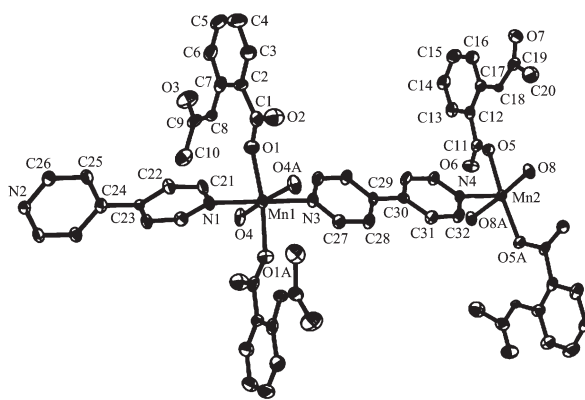
Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{MnN}_2\text{O}_8$	$D / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.432
Formula weight	599.48	Z	8
Size / mm	$0.22 \times 0.20 \times 0.18$	$F(000)$	2488
θ range for data collection / $^{\circ}$	1.58 to 26.38	$\mu (\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.53
Crystal system	Tetragonal	Reflections collected	31 775
Space group	$P4_32_12$	Independent reflections (R_{int})	5 684 (0.135 3)
a / nm	1.626 0(3)	Final GooF	1.001
b / nm	1.626 0(3)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.054 7, 0.110 9
c / nm	2.103 5(4)	R_1, wR_2 (all data)	0.140 3, 0.141 6
V / nm^3	5.561 4(18)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	337, -375

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物分子结构见图 1,晶胞见图 2,主要键长和键角列于表 2。

从晶体结构图 1 可知,整个分子是一个以锰(II)离子为中心、以 4,4'-联吡啶分子为桥联、以 2-(2-氧代丙基)-苯甲酸根和水分子为端基配体的一维链状配位聚合物。 $\text{Mn}(1)\text{-Mn}(2)$ 之间的距离为 1.1443 nm。每个 $\text{Mn}(\text{II})$ 原子与 4,4'-联吡啶分子中的 2 个 N 原子,2 个 2-(2-氧代丙基)-苯甲酸根中的 2 个氧原子及 2 个水分子的 2 个氧原子配位,形成六配位的变形八面体结构。其中 O(1)、O(4)、O(1A)和 O(4A)处于



A: $-y+1, -x+1, -z+1/2$

图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

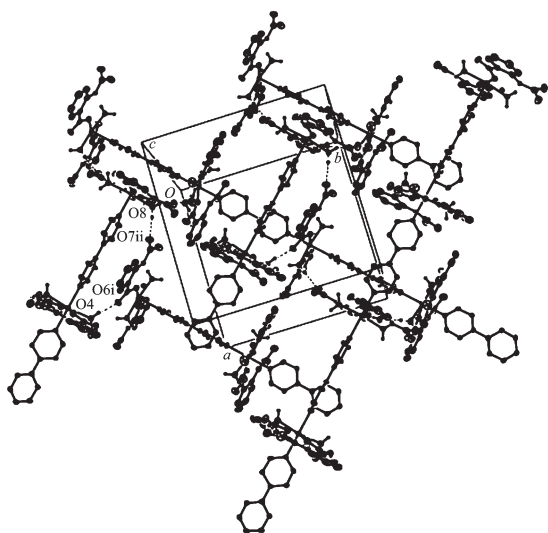


图 2 标题配合物的晶胞堆积图

Fig.2 Packing diagram of the title complex in a cell

赤道位置, N(1)和 N(3)处于轴向位置。O(1)-Mn(1)-O(4)和 O(1A)-Mn(1)-O(4A)键角相等, 均为 $93.82(14)^\circ$; O(4)-Mn(1)-O(1A)和 O(1)-Mn(1)-O(4A)键角相等, 均为 $86.83(14)^\circ$; 它们的键角总和为 $361(14)^\circ$ (接近 360°), 表明 O(1)、O(4)、O(1A)、O(4A)、Mn(1)几乎在同一个平面上。其平面方程为: $-11.4976x + 11.4976y = 3.8165$,

O(1)和 O(1A)到平面的距离相等, 均为 0.0165 nm , O(4)和 O(4A)到平面的距离相等, 均为 -0.0165 nm 。

轴向位置的 N(1)与处于赤道位置的 O(1)、O(4)、O(1A)和 O(4A)的键角分别为: O(1)-Mn(1)-N(1)和 O(1A)-Mn(1)-N(1)相等, 均为 $85.36(11)^\circ$; O(4A)-Mn(1)-N(1)和 O(4)-Mn(1)-N(1)相等, 均为 $94.05(9)^\circ$, 它们均接近于 90° 。N(1)-Mn(1)-N(3)为 180.0° , 说明 N(1), Mn(1), N(3)在一条直线上; 此外, O(1)-Mn(1)-O(1A)为 $170.7(2)^\circ$, O(4)-Mn(1)-O(4A)为 $171.90(18)^\circ$, 它们均偏离 180.0° 。Mn-O 键长有差别: Mn(1)-O(1)和 Mn(1)-O(1A)相等, 均为 $0.2124(4) \text{ nm}$; Mn(1)-O(4)和 Mn(1)-O(4A)相等, 均为 $0.2243(3) \text{ nm}$; 前二者键长较短, 说明羧基氧原子的配位能力强于水分子中氧原子的配位能力。从以上分析说明锰(II)离子处于六配位的变形八面体环境中。此外, O(1)-C(1)键长 $0.1265(6) \text{ nm}$ 与 O(2)-C(1)键长 $0.1250(6) \text{ nm}$ 差异较小(其差值 $\Delta = 0.0015 \text{ nm}$, 大于 0.0003 nm), 表明配体 2-(2-氧代丙基)-苯甲酸根脱去羧基氢后以单齿形式与锰离子配位^[9]。配合物中存在氢键作用: O(4)-H(4B)⋯O(6)的键长为 $0.2897(5) \text{ nm}$, 键角为 162° ; O(8)-H(8A)⋯O(7)的键长为 $0.2875(6) \text{ nm}$, 键角为 171° 。氢键作用有利于配合物的稳定。

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)	0.212 4(4)	Mn(1)-O(4)	0.224 3(3)	O(1)-C(1)	0.126 5(6)
Mn(1)-O(1A)	0.212 4(4)	Mn(1)-O(4A)	0.224 3(3)	O(2)-C(1)	0.125 0(6)
Mn(1)-N(3)	0.220 4(5)	Mn(1)-N(1)	0.224 6(5)	O(3)-C(9)	0.125 4(7)
O(1)-Mn(1)-O(1A)	170.7(2)	N(3)-Mn(1)-O(4A)	85.95(9)	O(1)-Mn(1)-N(1)	85.36(11)
O(1)-Mn(1)-N(3)	94.64(11)	O(1)-Mn(1)-O(4)	93.82(14)	O(1A)-Mn(1)-N(1)	85.36(11)
O(1A)-Mn(1)-N(3)	94.64(11)	O(1A)-Mn(1)-O(4)	86.83(14)	N(3)-Mn(1)-N(1)	180.0
O(1)-Mn(1)-O(4A)	86.83(14)	N(3)-Mn(1)-O(4)	85.95(9)	O(4A)-Mn(1)-N(1)	94.05(9)
O(1A)-Mn(1)-O(4A)	93.82(14)	O(4A)-Mn(1)-O(4)	171.90(18)	O(4)-Mn(1)-N(1)	94.05(9)

Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: A: $-y+1, -x+1, -z+1/2$.

2.2 配合物的红外光谱

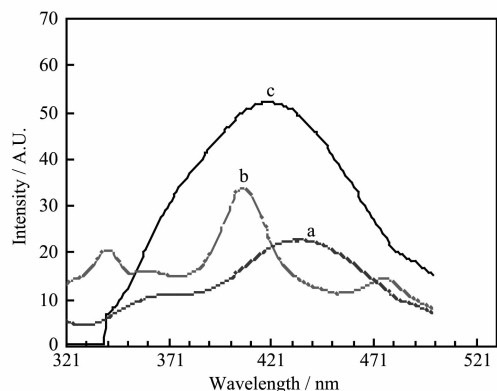
IR 光谱表明: 在 3416 cm^{-1} 附近有吸收峰, 它是 H_2O 中 OH 的特征吸收峰; 在 1638 和 1448 cm^{-1} 处出现了配体羧基的反对称和对称伸缩振动吸收峰; 配合物在 $1416, 818$ 和 627 cm^{-1} 处出现配体 4,4'-联吡啶的特征吸收峰^[10]。

2.3 配合物的荧光性能分析

在室温下测定了配合物和配体的固体荧光光谱, 其结果见图 3。从图 3 可以看出, 标题配合物

$[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3)_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 在 $\lambda_{\text{em}}=436 \text{ nm}$ 处 ($\lambda_{\text{ex}}=295 \text{ nm}$), 配体 2-(2-氧代丙基)-苯甲酸在 $\lambda_{\text{em}}=421 \text{ nm}$ 处 ($\lambda_{\text{ex}}=295 \text{ nm}$), 4,4'-联吡啶在 $\lambda_{\text{em}}=341, 407 \text{ nm}$ 处和 $474\sim 476 \text{ nm}$ 范围内 ($\lambda_{\text{ex}}=238 \text{ nm}$) 有较强的荧光峰; 配合物的荧光峰与配体 2-(2-氧代丙基)-苯甲酸的荧光峰相比, 峰形相似, 而峰的位置发生了红移, 这说明: 2-(2-氧代丙基)-苯甲酸与 Mn(II)发生了配位; 配合物的荧光发射光谱主要来自配体 2-(2-氧代丙基)-苯甲酸的电荷跃迁, 是一种金属离子微扰的

配体发光现象^[1]。另外,配合物在 341、407 nm 和 474 ~476 nm 范围内没有出现与 4,4'-联吡啶的发射谱峰相似的荧光峰,这可能是因为 4,4'-联吡啶的荧光被锰离子淬灭了。



a: $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3)_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$; b: 4,4'-bipy;
c: o-2-oxopropanic acid

图3 室温下配合物和配体的固体荧光发射光谱图

Fig.3 Emission spectra of the title complex and ligands in solid state at ambient temperature

参考文献:

- [1] Zhang L P, Zhu L G. *Cryst. Eng. Comm.*, **2006**,**8**:815~818
- [2] REN Yan-Wei(任颜卫), LI Jun(李 珺), WU Ai-Zhi(吴爱芝), et al. *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2005**,**63** (10):919~923
- [3] FENG Yun-Long(冯云龙), LIU Shi-Xiong(刘世雄). *Chinese J. Chemical Journal of Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2001**,**22**(6):887~891
- [4] Zhong Z J, You X Z, Mak T C W. *Polyhedron*, **1994**,**13**:2157~2161
- [5] ZHUANG Jin-Zhong(庄金钟), YOU Xiao-Ceng(游效曾). *Ziran Kexue Jinzhan*, **1996**,**6**(1):21~26
- [6] TAO Jian-Qing(陶建清), LIU Zhi-Guo(刘治国), ZHUANG Jin-Zhong(庄金钟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **1996**,**12**(4):408~412
- [7] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李 薇), et al. *Chinese J. Struct. Chem.(Jiegou Huaxue)*, **2007**,**26**(9):1076~1080
- [8] LI Wei(李 薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Struct. Chem.(Jiegou Huaxue)*, **2007**,**26**(9):1057~1060
- [9] GU Chang-Sheng(谷长生), GAO Shan(高山), ZHAO Jing-Gui(赵经贵), et al. *Chinese J. Struct. Chem.(Jiegou Huaxue)*, **2004**,**23**(9):1073~1076
- [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 Li(李 丽), CHEN Ya-Shao(陈亚芍), ZHAO Li-Fang(赵丽芳). *Chinese J. Chemical Journal of Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006**,**27**(2):199~203