

研究简报

一维链状锰配位聚合物 $[\text{Mn}(\text{4,4' -bipy})(\text{2,4,6-TMBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{4,4' -bipy})_n$ 的合成、晶体结构及电化学性质

李 薇^{*1} 李昶红² 杨颖群¹ 匡云飞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; 水热合成; 晶体结构; 电化学性质

中图分类号: O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)09-1510-04

Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of a One Dimensional Chain Manganese(II) Coordination Polymer $[\text{Mn}(\text{4,4' -bipy})(\text{2,4,6-TMBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{4,4' -bipy})_n$

LI Wei^{*1} LI Chang-Hong² YANG Ying-Qun¹ KUANG Yun-Fei¹

(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 dimensional chain manganese(II) coordination polymer has been synthesized with 2,4,6-trimethylbenzoic acid, 4,4'-bipyridine and manganese perchlorate anhydrous, and characterized by IR and elementary analysis. Its crystal belongs to orthorhombic space group *Ccca* with $a=1.302\ 84(15)\ \text{nm}$, $b=2.601\ 1(3)\ \text{nm}$, $c=2.332\ 2(3)\ \text{nm}$; $V=7.903\ 5\ (15)\ \text{nm}^3$, $D_c=1.227\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=8$, $F(000)=3\ 064$, $R_1=0.068\ 4$, $wR_2=0.210\ 9$. The crystal structure shows that the manganese ion is coordinated with two nitrogen atoms of one 4,4'-bipyridine molecule and four oxygen atoms from two 2,4,6-trimethylbenzoic acid molecules and two water molecules respectively, forming a distorted octahedral coordination geometry. The cyclic voltametric behavior of the complex shows that the electron transfer in electrode reaction is quasi-reversible. CCDC: 694096.

Key words: manganese(II); hydrothermal synthesis; crystal structure; electrochemical property

配位聚合物由于其具有明确有序的一维或多维微观结构以及优异独特的宏观特性,在催化、光学材料、信息存储等领域具有广泛潜在的应用前景^[1-3]。4,4'-联吡啶是一种线状双基刚性配体,无支链,空间位阻少,有较好的桥联作用,它与金属离子在自组装过程中能形成各种一维,二维,及三维空

间结构的配位聚合物^[4-7]。为了研究锰配合物的多功能性,近年来,我们采用一种能用作染料、杀虫剂、医药和光敏引发剂,还可用于医药、香料的合成,AC发泡剂的生产,照相制版等作用有机合成中间体 2,4,6-三甲基苯甲酸为配体与 4,4'-联吡啶以及高氯酸锰反应,合成一维链状配位聚 $[\text{Mn}(\text{4,4' -bipy})$

收稿日期:2007-07-26。收修改稿日期:2008-06-13。

湖南省重点建设学科资助项目,湖南省教育厅基金资助(No.06C195),衡阳师范学院青年骨干项目(2006),湖南工学院一般项目(No.HGY0731)。

*通讯联系人。E-mail:li_weihnxy@yahoo.com.cn

第一作者:李 薇,女,34岁,副教授;研究方向:有机合成及功能材料。

$(2,4,6\text{-TMBA})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (4,4'\text{-bipy})_n$,并对配合物进行了光谱和电化学性质测定。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:4,4'-联吡啶为分析纯;2,4,6-三甲基苯甲酸,氢氧化钠均为化学纯;高氯酸锰(自制)^[12]。

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,北京产 XT4 双目显微熔点测定仪,天津市兰力科化学电子技术有限公司 LK98 微机电化学分析系统。

1.2 配合物的合成

先将 1 mmol $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 、2 mmol 2,4,6-三甲基苯甲酸和 2 mmol 4,4'-联吡啶分别配成热的乙醇水溶液,然后混合在一起,搅拌,并用稀 NaOH 调节溶液至 pH=6~7,在温度为 50~60 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中反应 3~4 h,经冷却、过滤后所得淡黄色滤液,于室温下自然挥发,十几天后析出适合于 X 射线单晶结构分析的淡黄色晶体。元素分析按($\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{MnN}_4\text{O}_6$)的计算值(%):C 59.92, H 6.60, N 4.37;实测值(%):C 59.84, H 6.59, N 4.36。m.p.为 220.0~222.0 $^{\circ}\text{C}$ 。IR 主要吸收峰

为:IR 主要吸收峰(cm^{-1})为:3 414(w),2 918(s),1 697(vs),1 614(vs),1 601(s),1 541(vs),1 489(vs),1 435(vs),1 396(vs),1 275(vs),1 221(m),1 173(m),1 096(m),1 065(m),1 003 (m),853 (m),808 (vs),764 (m),623 (m),606 (w),476(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.22 mm $\times$ 0.20 mm $\times$ 0.10 mm 的单晶,用 Bruker SMART CCD 单晶衍射仪进行数据收集,在 293 (2) K 下用 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\,073$ nm),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $1.57^{\circ}\leq\theta\leq 26.40^{\circ}$ 范围内共收集 21 848 个衍射点,其中 4 073 个独立衍射点 ($R_{\text{int}}=0.047\,16$),2 372 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^[8]由直接法解出。结构精修采用 SHELXL-97 程序^[9],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 $R_1=0.068\,4$ 和 $wR_2=0.210\,9$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.099\,0P)^2+2.000\,0P]$,其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.002$, $S=1.386$, $(\Delta\rho)_{\text{max}}=706\,\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-681\,\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。有关晶体学数据见表 1。

CCDC:694096。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{MnN}_4\text{O}_6$	$D / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.227
Formula weight	729.72	Z	8
Color	Yellow purple	$F(000)$	3 064
Size / mm	$0.22 \times 0.20 \times 0.10$	$\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.38
θ range for data collection / $^{\circ}$	1.57 to 26.40	Reflections collected	21 848
Crystal system	Orthorhombic	Independent reflections (R_{int})	4 073 (0.047 16)
Space group	$Ccca$	Final GooF	1.381
a / nm	1.302 84(15)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.068 4, 0.210 9
b / nm	2.601 1(3)	R_1, wR_2 (all data)	0.114 9, 0.235 6
c / nm	2.3322(3)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	706, -681
V / nm^3	7.903 5(15)		

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

IR 光谱表明,配合物在 3 414 cm^{-1} 附近有一强而宽的吸收峰,它是水中 OH 的特征吸收峰。在 1 697 和 1 489 cm^{-1} 有吸收峰,可归属于配位羧基的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的伸缩振动与自由配体 2,4,6-三甲基苯甲酸的吸收峰 $\nu_{\text{as}}=1\,686\,\text{cm}^{-1}$ 、 $\nu_{\text{s}}=1\,436\,\text{cm}^{-1}$

比较已明显红移;配合物的峰间距 $\Delta\nu=208\,\text{cm}^{-1}$ ($\Delta\nu=\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$) 大于 200 cm^{-1} ,表明配合物为单齿配位^[9]。在 1 541,1 435,808 和 606 cm^{-1} 处出现了吸收峰,与自由配体 4,4'-联吡啶的特征峰(1 592, 1 407,807 和 609 cm^{-1})相比发生了移动,说明 4,4'-联吡啶发生了配位,这与晶体测试结果是一致的。

2.2 配合物的晶体结构

配合物分子结构见图 1,配合物的一维链状图见

图 2, 主要键长和键角列于表 2, 主要氢键列于表 3。

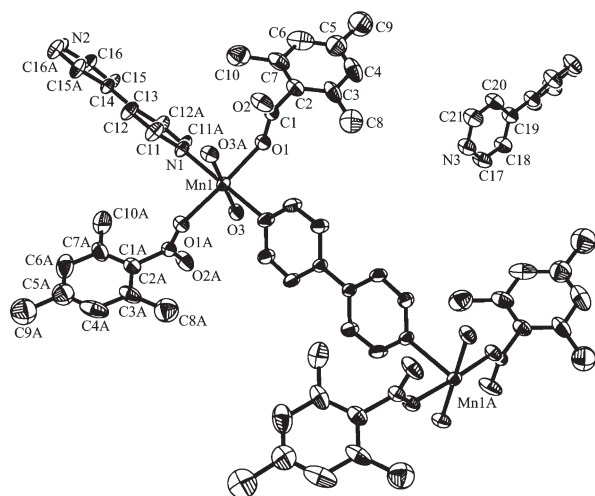


图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

从晶体结构图 1 可知, 整个分子由中心锰离子、4,4'-联吡啶分子、2,4,6-三甲基苯甲酸和水分子构成了一个以锰为中心, 以 4,4'-联吡啶为桥联, 以 2,4,6-三甲基苯甲酸和水分子为端基配体的一维链状配位聚合物。每个 Mn(II) 原子与 4,4'-联吡啶分子中的 2 个 N 原子、2 个 2,4,6-三甲基苯甲酸根中的 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。其中 O(1)、O(1A)、O(3)、O(3A) 处于赤道位置, N(1) 和 N(2) 处于轴向位置。O(1)-Mn(1)-O(3)、O(1A)-Mn(1)-O(3)、O(1)-Mn(1)-O(3A) 和 O(1A)-Mn(1)-O(3A) 键角分别为 $93.77(11)^\circ$ 、 $86.22(11)^\circ$ 、 $86.22(11)^\circ$ 和 $93.77(11)^\circ$, 总键角 359.98° (接近 360°), 表明 O(1)、O(1A)、O(3)、O(3A)、Mn(1) 几乎在同一个平面上。其平面方程为: $8.554x - 13.691y - 12.599z = -5.9562$, 它们到平面的距

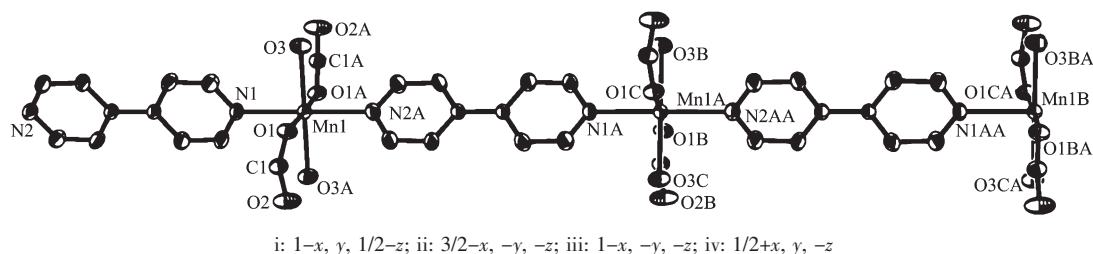


图 2 标题配合物的一维链状图

Fig.2 One-dimensional chain structure of the title complex (some carbon atoms of the 2,4,6-TMBA omitted for clarity)

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) of the complex

Mn(1)-O(1A)	0.212 3(3)	Mn(1)-O(1)	0.212 3(3)	Mn(1)-O(3)	0.218 7(3)
Mn(1)-O(3A)	0.218 7(3)	Mn(1)-N(1)	0.228 6(4)	Mn(1)-N(2A)	0.228 7(4)
O(1)-C(1)	0.125 3(5)	O(2)-C(1)	0.124 3(5)		
O(1A)-Mn(1)-O(1)	176.65(12)	O(1A)-Mn(1)-O(3)	86.22(11)	O(1)-Mn(1)-O(3)	93.77(11)
O(1A)-Mn(1)-O(3A)	93.77(11)	O(1)-Mn(1)-O(3A)	86.22(11)	O(3)-Mn(1)-O(3A)	179.75(17)
O(1A)-Mn(1)-N(1)	88.33(6)	O(1)-Mn(1)-N(1)	88.33(6)	O(3)-Mn(1)-N(1)	89.88(7)
O(3A)-Mn(1)-N(1)	89.88(7)	O(1A)-Mn(1)-N(2A)	91.68(6)	O(1)-Mn(1)-N(2A)	91.67(6)
O(3)-Mn(1)-N(2A)	90.12(7)	O(3A)-Mn(1)-N(2A)	90.12(7)	N(1)-Mn(1)-N(2A)	180.00

表 3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles

D-H...A	D-H / nm	H-A / nm	D...A / nm	$\angle$ DHA / ($^\circ$)
O(3)-H(3A)...N(3) ⁱ	0.085	0.193	0.276 3(5)	168(4)
O(3)-H(3B)...O(2) ⁱⁱ	0.085	0.185 0(19)	0.266 6(4)	159(4)
C(12)-H(12)...O(2) ⁱⁱⁱ	0.093	0.250	0.342 2(5)	170
C(15)-H(15)...O(2) ^{iv}	0.093	0.246	0.337 0(5)	167
C(21)-H(21)...O(1) ⁱ	0.093	0.234	0.323 5(6)	161

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ $1-x, y, 1/2-z$; ⁱⁱ $3/2-x, -y, -z$; ⁱⁱⁱ $1-x, -y, -z$; ^{iv} $1/2+x, y, -z$.

离分别为 0.141 41, -0.436 54, -0.405 50, -0.178 64, 0.167 39 nm。轴向位置的 N(1)与处于赤道位置的 O(1)、O(1A)、O(3)和 O(3A)的键角 O(1A)-Mn(1)-N(1)、O(1)-Mn(1)-N(1)、O(3A)-Mn(1)-N(1)和 O(3)-Mn(1)-N(1)分别为 88.33(6)°、88.33(6)°、89.88(7)°和 89.88(7)°;它们均接近于 90°,且前二者与后二者均相等,说明 Mn(1)几乎处于平面的中心对称轴上。又 N(1)-Mn(1)-N(2A)等于 180°,说明 N(1), Mn(1), N(2A)在一条直线上,同时也说明 N(1), N(2A)几乎处于平面的中心对称轴上。此外 O(1A)-Mn(1)-O(1)和 O(3A)-Mn(1)-O(3)的键角分别为 176.65(12)°和 179.75(17)°,均接近于 180.0°,说明 [O(1A)-Ni(1)-O(1), O(3A)-Ni(1)-O(3)] 原子不完全在一条直线上,从以上可以说明各配位原子与锰(III)之间形成了一个以锰为中心近似对称的变形八面体。此外,与锰原子配位的氧原子之间也有一定的差别 Mn(1)-O(1)=0.212 3(3) nm, Mn(1)-O(3)=0.218 7(3) nm,前者键长短于后者的键长,说明羧酸分子中氧的配位能力强于水分子中氧的配位能力。配位羧基中的 O(1)-C(1)键长 0.125 3(5) nm 与 O(2)-C(1)键长 0.124 3(5) nm 有一定的差异(相差 0.001 0 nm,大于 0.000 3 nm),表明配体 2,4,6-三甲基苯甲酸脱去羧基氢后以单齿形式与锰配位^[10];整个分子以 4,4'-联吡啶分子的 2 个端基 N 原子为桥联构成了一维链状结构。折叠结构中 Mn-Mn 之间的距离为 1.166 1 nm,略长于同类结构 $[\text{Mn}(4\text{-CPOA})(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的距离 Mn-Mn=0.977 1 nm^[11],这是由于其起桥梁作用是 4,4'-联吡啶,而非羧基氧原子的缘故。

配合物中存在着氢键(见表 3),配位水分子中的氧原子与 4,4'-联吡啶分子的 2 个端基 N 原子以及 2,4,6-三甲基苯甲酸根中的未配位的氧原子通过氢键 O(3)-H(3A)⋯N(3)和 O(3)-H(3B)⋯O(2)连接起来,其键长分别为 0.276 3(5)和 0.266 6(4) nm,键角分别为 168°和 159°。相邻芳环与芳环之间的最小距离为 0.375 5 nm 小于 0.380 0 nm,说明芳环之间存在弱 π - π 堆积。

2.3 配合物的循环伏安(CV)

图 3 为标题配合物的循环伏安图。采用三电极体系,玻碳电极为工作电极、铂电极为辅助电极、SCE 为参比电极,以甲醇和水为溶剂,配合物的浓度为 $6.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,于 pH=4.74 的 NaAc-HAc 缓冲溶液中进行测定,从 0.600~-0.800 V 进行扫描,扫描速度为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从循环图形来看,仅有一对氧化还原峰对应于电对 Mn(III)/Mn(II)的电子转移,阴极峰和阳极峰的电位分别是 $E_{\text{pc}}=-0.398 \text{ V}$ 和 $E_{\text{pa}}=$

0.044 V, $E_{1/2}=-0.221 \text{ V}$,从 $\Delta E=0.442 \text{ V}$ 和 $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}=30.73$ 可判别电解中电子转移是准可逆。 $E_{1/2}=-0.221 \text{ V}$ 小于零,说明标题配合物的氧化还原更加困难,配合物稳定性大。

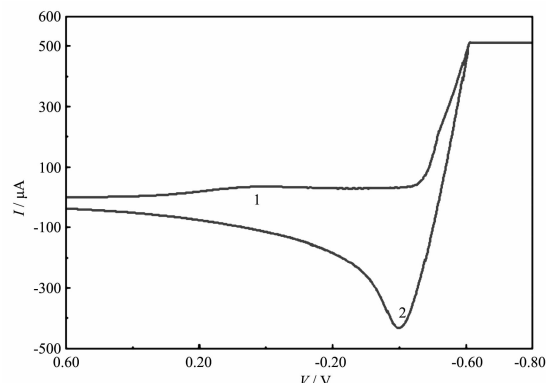


图 3 标题配合物的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms of the title complex

参考文献:

- [1] Sumitra M, Sanjay K M, Sumit B, et al. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**:3981~3984
- [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). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2001**, **22**(6):887~891
- [4] LI Chun-Hui(李春辉), SI Shu-Feng(司书峰), WANG Ru-Ji(王如骥), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(5):536~539
- [5] Montserrat Monfort, Immaculada Resino, Joan Ribas, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**(12):2572~2576
- [6] Maspoeh D, Ruiz-Molina D, Wurst K, et al. *Chem. Commun*, **2004**:1164~1167
- [7] Liu S X, Li D H, Xie L H, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**(20): 8036~8040
- [8] Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [9] 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**.
- [10] 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
- [11] GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华), GU Chang-Sheng(谷长生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(9):1345~1349