



二维配位聚合物[Mn(2,4-DAA)₂(4,4'-bipy)]_n 的合成、晶体结构及荧光性质研究

杨颖群^{*1} 李昶红² 李 薇¹ 张少华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; 合成; 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)09-1531-04

Synthesis, Crystal Structure, Luminescence Property of 2D Coordination Polymer [Mn(2,4-DAA)₂(4,4'-bipy)]_n

YANG Ying-Qun^{*1} LI Chang-Hong² LI Wei¹ ZHANG Shao-Hua¹

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

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

Abstract: A complex [Mn (2,4-DAA)₂ (4,4'-bipy)]_n with 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and 4,4'-bipy has been synthesized and characterized. It crystallizes in the monoclinic space group *C2/c* with *a*=2.307 8(6) nm, *b*=1.164 3(3) nm, *c*=0.970 9(3) nm, *β*=96.249(5)°, *V*=2.593 2(12) nm³, *D_c*=1.668 g·cm⁻³, *Z*=4, *F*(000)=1 316, Final GooF=1.032, *R*₁=0.046 1, *wR*₂=0.110 2. The crystal structure shows that the complex forms a 2D layer structure by bi-dentate bridging 2,4-dichlorophenoxy acetic acid groups and 4,4'-bipy molecules. The manganese(II) ion is coordinated with four oxygen atoms from four 2,4-dichlorophenoxy acetic acid molecules and two nitrogen atoms of two 4,4'-bipy molecules, respectively, giving a distorted octahedral coordination geometry. The luminescence property of the complex was also studied. CCDC: 674225.

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

近年来, 人们对锰配合物的研究引起极大兴趣, 这主要归因于锰的配合物有其生物功能。生物体内的过氧化氢酶、过氧歧化酶和放氧复合物, 这 3 种酶的作用都涉及锰(II)离子, 锰离子参与了生物体内的氧化还原反应, 是绿色植物的第二类光合系统的活性中心^[1]。此外, 为了合成分子磁体, 开展多核锰间磁交换作用的研究也受到了人们的关注^[2,3]。我们合成了一些锰(II)配合物^[4,5], 并对其性质进行了分析, 但其配体主要是刚性芳香羧酸, 对于柔性芳香

羧酸配体体系我们研究不多。苯氧乙酸及其衍生物是一类柔性芳香羧酸, 可用作传统的杀菌剂、植物生长调节剂及农业除草剂^[6], 作为配体可用于构筑配合物^[7-11]。为了得到功能锰配合物和获得柔性芳香羧酸配体构建金属有机配合物结构和功能方面的信息, 我们用 2,4-二氯苯氧乙酸作为原料与过渡金属锰(II)离子反应, 合成了一个新的二维聚合物[Mn (2,4-DAA)₂(4,4'-bipy)]_n, 本文报道了其合成、晶体结构和光谱性质。

收稿日期: 2008-02-18。收修改稿日期: 2008-04-16。

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。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:2,4-二氯苯氧乙酸、4,4'-联吡啶为分析纯,氢氧化钠为化学纯,高氯酸锰(自制)。

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

1.2 配合物的合成

将 2.50 mmol 2,4-二氯苯氧乙酸和 1.0 mmol 高氯酸锰加入到适量的乙醇水混合溶剂中,水浴加热回流 4 h。冷至室温后将其全部转移到 25 mL 水热釜内;同时向水热釜中加入 1.0 mmol 4,4'-联吡啶,用稀氢氧化钠溶液调节混合溶液至 $\text{pH}=5.0\sim6.0$ 。搅拌后,于 180 $^{\circ}\text{C}$ 恒温反应 12 h,然后以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 降至室温。开釜后得到淡黄色晶体产品,同时通过筛选产品可得到适合于 X 射线单晶结构分析的晶体。元素分析按 $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{MnN}_2\text{O}_6$, 计算值(%):C 47.96, H 2.79, N 4.30, 实测值(%):C 47.91, H 2.78, N 4.29。IR

主要吸收峰(cm^{-1})为:1 660(vs), 1 610(s), 1 602(vs), 1 489(s), 1 475(m), 1 423(vs), 1 400(m), 1 070(s), 806(s), 719(w), 627(m), 588(w), 525(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.20 mm $\times$ 0.18 mm $\times$ 0.14 mm 的单晶,用 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪进行衍射实验,在 294(2) K 下用 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm),以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式在 $1.78^{\circ}\leq\theta\leq26.34^{\circ}$ 范围内共收集 7 156 个衍射点,其中 2 634 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.047\ 5$),1 592 个可观察衍射点[$I>2\sigma(I)$]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。晶体结构采用 SHELXS-97 程序^[12]由直接法解出。结构精修采用 SHELXL-97 程序^[12],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 $R_1=0.046\ 1$, $wR_2=0.110\ 2$; $w=1/[S^2(F_o^2)+(0.073\ 2P)^2]$, 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.010$; $S=1.032$; $(\Delta\rho)_{\text{max}}=929\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-474\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:674225。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{MnN}_2\text{O}_6$	$D / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.668
Formula weight	651.16	Z	4
Size / mm	0.20 $\times$ 0.18 $\times$ 0.14	$F(000)$	1316
θ range for data collection / $^{\circ}$	1.78~26.34	$\mu (\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	0.968
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	7 156
Space group	$C2/c$	Independent reflections	2634 ($R_{\text{int}}=0.047\ 5$)
a / nm	2.307 8(6)	Final GooF	1.032
b / nm	1.164 3(3)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.046 1, 0.110 2
c / nm	0.970 9(3)	R_1, wR_2 (all data)	0.097 8, 0.140 3
β / $^{\circ}$	96.249(5)	Largest difference peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	929, -474
V / nm^3	2.593 2(12)		

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

配合物主要键长和键角列于表 2, 配合物的单元结构见图 1, 二维结构见图 2。

标题配合物是以 $[\text{Mn}(2,4\text{-DAA})_2(4,4'\text{-bipy})]$ 为重单元的二维无限结构配位聚合物(图 1)。Mn(II)离子之间由 2,4-二氯苯氧乙酸根桥联,在晶体中可以看到多个互相平行的由 Mn(II)离子组成的双链,相

邻的双链之间也由 4,4'-联吡啶连接,形成了无限延伸的二维层状结构(图 2)。相邻金属离子 Mn(1)…Mn(1A)的距离为 0.489 9 nm。与中心 Mn(II)离子配位的 6 个原子分别来自 4 个 2,4-二氯苯氧乙酸根的 4 个氧原子和 2 个 4,4'-联吡啶分子的 2 个氮原子,形成了六配位变形八面体结构。其中 O(1)、O(2B)、O(1A)和 O(2C)处于赤道位置, N(1)和 N(2A)处于轴向位置。O(1)-Mn(1)-O(2B)和 O(1A)-Mn(1)-O(2C)键角相等为 $95.14(11)^{\circ}$, O(2B)-Mn(1)-O(1A)和 O(2C)-

表2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of the complex

Mn(1)-O(2B) ^{#1}	0.212 6(3)	Mn(1)-O(1A) ^{#3}	0.216 5(3)	Mn(1A) ^{#1} -O(2)	0.212 6(3)
Mn(1)-O(2C) ^{#2}	0.212 6(3)	Mn(1)-N(1)	0.231 4(4)	O(1)-C(1)	0.122 7(4)
Mn(1)-O(1)	0.216 5(3)	Mn(1)-N(2A) ^{#4}	0.228 2(4)	O(2)-C(1)	0.123 5(4)
O(2B) ^{#1} -Mn(1)-O(2C) ^{#2}	169.89(15)	O(2B) ^{#1} -Mn(1)-N(2A) ^{#4}	84.94(7)	O(1)-Mn(1)-N(1)	89.65(7)
O(2B) ^{#1} -Mn(1)-O(1)	95.14(11)	O(2C) ^{#2} -Mn(1)-N(2A) ^{#4}	84.94(7)	O(1A) ^{#3} -Mn(1)-N(1)	89.66(7)
O(2C) ^{#2} -Mn(1)-O(1)	84.92(10)	O(1)-Mn(1)-N(2A) ^{#4}	90.35(7)	N(2A) ^{#4} -Mn(1)-N(1)	180.00(1)
O(2B) ^{#1} -Mn(1)-O(1A) ^{#3}	84.92(10)	O(1A) ^{#3} -Mn(1)-N(2A) ^{#4}	90.34(7)	O(1)-C(1)-O(2)	126.9(4)
O(2C) ^{#2} -Mn(1)-O(1A) ^{#3}	95.14(11)	O(2B) ^{#1} -Mn(1)-N(1)	95.06(7)	O(1)-C(1)-C(2)	117.2(3)
O(1)-Mn(1)-O(1A) ^{#3}	179.31(14)	O(2C) ^{#2} -Mn(1)-N(1)	95.06(7)	O(2)-C(1)-C(2)	115.8(3)

Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: ^{#1} -x+1, -y+2, -z; ^{#2} x, -y+2, z+1/2; ^{#3} -x+1, y, -z+1/2; ^{#4} x, y-1, z.

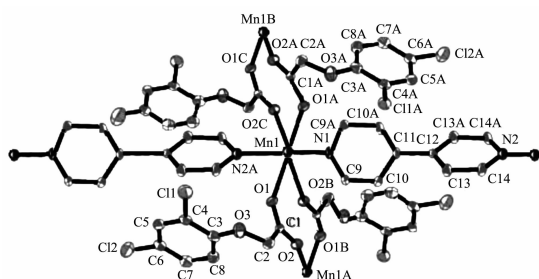


图1 标题配合物的单元结构

Fig.1 Unit structure of the title complex

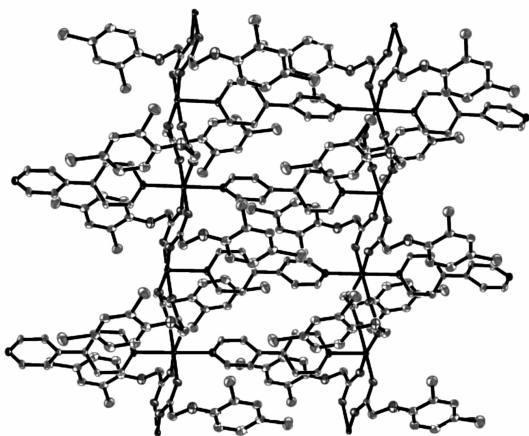


图2 标题配合物的二维层状结构

Fig.2 Two dimensional layer structure of the title complex

Mn(1)-O(1)键角相等为 84.92(10)°, 它们之和为 360.12°, 表明 O(1)、O(2B)、O(1A)、O(2C)和 Mn(1)几乎在同一个平面上, 其平面方程为: 0.000x+11.643y+0.000z=11.2272。O(1)、O(2B)、O(1A)和 O(2C)到该平面的距离分别为: 0.010 02、-0.010 02、0.010 01、-0.010 01 nm, Mn(1)和 N(1)到该平面的距离分别为: 0.008 71、0.240 12 nm。处于轴向位置的 N(1)与处于赤道位置的原子之间的键角: N(1)-Mn(1)-O(1)和 N(1)-Mn(1)-O(1A)几乎相等, 分别为 89.65(7)°和

89.66(7)°, N(1)-Mn(1)-O(2B)和 N(1)-Mn(1)-O(2C)相等为 95.06(7)°; 轴向位置的 N(2A)与赤道位置的 O(1)、O(2B)、O(1A)和 O(2C)之间的键角: N(2A)-Mn(1)-O(1)和 N(2A)-Mn(1)-O(1A)几乎相等, 分别为 90.35(7)°和 90.34(7)°, N(2A)-Mn(1)-O(2B)和 N(2A)-Mn(1)-O(2C)相等为 84.94(7)°。3 对处于对角位置的原子键角值: N(1)-Mn(1)-N(2A)为 180.00(1)°, 说明 N(1)、Mn(1)、N(2A)共线; O(1)-Mn(1)-O(1A)为 179.31(14)°, 接近 180.0°; O(2B)-Mn(1)-O(2C)为 169.89(15)°, 偏离 180.0°。Mn-O 键长有差异: Mn(1)-O(1)和 Mn(1)-O(1A)键长相等都为 0.216 5(3) nm, Mn(1)-O(2B)和 Mn(1)-O(2C)键长相等都为 0.212 6(3) nm。Mn(1)-N(1)和 Mn(1)-N(2A)的键长分别为 0.231 4(4)和 0.228 2(4) nm, 其平均值为 0.229 8(4) nm, 与配合物[Mn(TTA)₂(4,4'-bipy)]_n^[13](其 Mn-N=0.227 8(3) nm)和 [Mn(4,4-bipy)(H₂O)₄](4,4-bipy)₂(H₂O)₃(2-NBS-Ala)₄_n^[14](其 Mn-N=0.220 77(13) nm)相比, 标题配合物的锰氮键长略长。以上分析说明: 标题配合物中 Mn(II)处于六配位的变形八面体环境中。此外, 配合物中配体 2,4-二氯苯氧乙酸根的羧基全部以双齿桥联形式与锰(II)配位, O(1)-C(1)=0.122 7(4) nm, O(2)-C(1)=0.123 5(4) nm, 其差值 Δ=0.000 8(4) nm; 标题配合物的桥联角 O(1)-C(1)-O(2)为 126.9(4)°, 比配合物 [Mn(phen)(2,4,6-TMBA)₂(H₂O)]_n^[14]的桥联角 O(1)-C(1)-O(2) 123.8(3)°略大。聚合物中存在弱氢键作用: C(9)-H(9)⋯O(2)键长为 0.322 6(5) nm, 键角为 160°; C(14)-H(14)⋯O(1)键长为 0.318 4(4) nm, 键角为 123°。

2.2 配合物的红外光谱和紫外光谱

IR 光谱表明: 在 1660 和 1489 cm⁻¹处出现了配体 2,4-二氯苯氧乙酸羧基的反对称和对称伸缩振动吸收峰, Δν[ν_{as}(COO⁻)-ν_s(COO⁻)]为 171 cm⁻¹大

于 100 cm^{-1} , 而小于 200 cm^{-1} , 说明配体的羧基以双齿桥联形式与锰(II)配位^[15]。配合物中 4,4'-联吡啶的特征吸收峰分别从 1592 、 1407 、 807 、 609 cm^{-1} 附近移动到了 1602 、 1423 、 806 、 627 cm^{-1} , 这种变化可认为是 4,4'-联吡啶的氮原子与锰(II)配位引起的。以上分析与测定的晶体结构是一致的。

在 $200\sim 400\text{ nm}$ 范围内, 于乙醇溶液中分别测定了配体和标题配合物的紫外吸收光谱。UV 光谱表明: 配体 4,4'-联吡啶在 238 nm 处有强吸收峰; 2,4-二氯苯氧乙酸在 227.00 和 286.00 nm 处有强吸收峰; 而标题配合物的强吸收峰位于 233 和 281 nm 。与两配体的吸收峰相比, 配合物的紫外吸收峰略有位移, 这说明配合物的强吸收峰应归属为配体的电子跃迁吸收^[16]。

2.3 配合物的荧光性能分析

为了研究标题配合物的荧光性质, 我们在室温下测定了标题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: 标题配合物在 $\lambda_{\text{em}}=343$ 、 409 和 478 nm 处($\lambda_{\text{ex}}=281\text{ nm}$), 配体 4,4'-联吡啶在 $\lambda_{\text{em}}=342$ 、 409 和 476 nm 范围内($\lambda_{\text{ex}}=238\text{ nm}$), 2,4-二氯苯氧乙酸在 $\lambda_{\text{em}}=392$ 和 457 nm 处($\lambda_{\text{ex}}=227.0\text{ nm}$), 均有荧光峰; 配合物与配体 4,4'-联吡啶的荧光光谱峰形相似, 且位置几乎相同, 说明配合物的荧光发射光谱主要来自配体 4,4'-联吡啶的电荷跃迁, 是一种金属离子微扰的配体发光现象; 标题配合物在 343 nm 处的峰比配体 4,4'-联吡啶在相应处的峰明显增强, 这是 Mn(II)配位后配合物分子趋于刚性化, 使其具有较高的荧光效率^[17]。另外, 从图 3 还可以看出, 配合物在 392 和 457 nm 处没有出现与 2,4-二氯苯氧乙酸的发射谱峰相似的荧光峰, 这可能是因为 2,4-二氯苯氧乙酸的荧光被锰离子淬灭了。

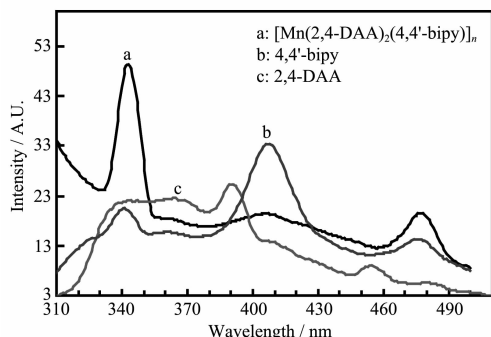


图3 室温下标题配合物和配体的固体荧光光谱

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

参考文献:

- [1] LIU Shi-Xiong(刘世雄), FENG Yun-Long(冯云龙). *Chinese J. Chemical Journal of Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1996**, **17**(4):509~514
- [2] 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
- [3] Zhong Z J, You X Z, Mak T C W. *Polyhedron*, **1994**, **13**: 2157~2161
- [4] Yang Y Q, Li C H, Li W, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2007**, **26**(9):1076~1080
- [5] Li W, Li C H, Yang Y Q, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2007**, **26**(9):1057~1060
- [6] Lin Y. *Handbook of Besticide Application*. Beijing: Agriculture Press, **1982**.
- [7] Gao S, Yue Y M, Ma D S, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2004**, **23**:825~828
- [8] Gulino F G, Lauceri R, Frish L, et al. *Chem. Eur. J.*, **2006**, **12**:2722~2725
- [9] McCann M, Cronin J F, Devereux M, et al. *Polyhedron*, **1995**, **14**:3617~3622
- [10] Smith G, O'Reilly E J, Kennard C H L. *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, **62**:241~245
- [11] Zhao J G, Gu C S, Huo L H, et al. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2005**, **61**:m76~m79
- [12] Sheldrick G M. *SHELX-97 Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [13] LI Ming-Xing(李明星), XU Zheng(徐正), YOU Xiao-Zeng(游效曾), et al. *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, **1994**, **58**:274~279
- [14] HUO Xian-Kuan(霍现宽), MA Lu-Fang(马录芳), WANG Li-Ya(王利亚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(3):401~406
- [15] 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**.
- [16] XIA Jiang-Bin(夏江滨), YANG Hong(杨红), LI Fu-You(李富友), et al. *Chinese J. Chemical Journal of Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006**, **27**(2): 204~207
- [17] CHENG Yi-Xiang(成义祥), WANG Yun-Chu(王昀初), TAO Zhong-Dong(陶中东), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2000**, **16**(3):523~526