

一维链状钴(II)和锰(II)配合物的合成及结构表征

张奇龙 戴美碧 朱兴城 朱必学*

(贵州省大环化学及超分子化学重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 本文以乙酰丙酮和 1*R*,2*R*-环己二胺进行缩合得到 *N,N'*-双(乙酰丙酮)-1*R*,2*R*-环己二胺的 Schiff 碱配体 L, 再分别同 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 进行配位反应, 得到了 2 个配合物 $[\text{CoLCl}_2]_n$ (**1**) 和 $[\text{MnLCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**), 并用元素分析, FTIR 和 X-射线单晶结构分析进行了表征。配合物 **1** 和 **2** 的晶体均属于正交晶系, 空间群分别是 *Fddd* 和 *P2₁2₁2₁*。在化合物 **1** 中, 每个 Co(II) 的配位环境均为扭曲四面体, 在化合物 **2** 中, 每个 Mn(II) 的配位环境都是三角双锥。2 个配合物中每个配体 L 通过其两臂乙酰丙酮亚胺单元的端基氧原子同 2 个金属离子配位桥联形成一维螺旋链结构。

关键词: 乙酰丙酮; 1*R*,2*R*-环己二胺; 配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.43²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1864-05

Synthesis and Crystal Structure of Co(II) and Mn(II) Complexes with One-dimensional Chain Structure

ZHANG Qi-Long DAI Mei-Bi ZHU Xin-Cheng ZHU Bi-Xue*

(Key Laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry of Guizhou Province, Guiyang 550025)

Abstract: The Schiff base ligand L [*N,N'*-bis(acetylacetonate)-1*R*,2*R*-diaminocyclohexane] was synthesized from condensation reaction of 1*R*,2*R*-diaminocyclohexane with acetylacetonate. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ react, respectively with L to give two complexes $[\text{CoLCl}_2]_n$ (**1**) and $[\text{MnLCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**), and they were characterized by elemental analysis, FTIR and X-ray diffraction single-crystal structure analyses. The results of structural analysis indicate that both complexes crystallize in the orthorhombic, space group *Fddd* and *P2₁2₁2₁* for **1** and **2**, respectively. The coordination environment of Co(II) is a distorted tetrahedron, and that of Mn(II) is a trigonal bipyramid. In the two complexes, each L ligand links two metal atoms using two terminal oxygen atom from acacH-imine units belonging to two L ligands to generate a helical one-dimensional (1D) chain structure. CCDC: 688744, **1**; 688743, **2**.

Key words: acetylacetonate; 1*R*,2*R*-diaminocyclohexane; complex; crystal structure

多齿有机配体及其过渡金属配位聚合物具有特殊的结构和性质, 在超分子化学领域的研究中倍受关注^[1,2]。乙酰丙酮与胺缩合得到席夫碱化合物中亚胺氮原子和烯醇化的氧原子具有较强的亲核能力, 易于与过渡金属离子配位形成单中心或多中心的配合物^[3-5]。由手性环己二胺与 β -二酮缩合得到的二元 Schiff 碱配体, 因手性环己二胺的刚性结构使得其两

臂上乙酰丙酮亚胺单元的氧供体原子在与过渡金属离子配位时具有不同的螺旋式取向^[6], 在不同金属离子的模板作用下, 易形成具有螺旋链的空间拓扑结构, 这些结构在新型建筑模块构建、材料化学等研究与应用方面具有重要的价值。Malachy McCann 等^[7]采用一锅煮的方法将外消旋己二胺、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和乙酰丙酮(摩尔比为 1:1:2.5)进行反应, 得到了 4 种

收稿日期: 2008-06-02。收修改稿日期: 2008-07-10。

教育部“春晖计划”项目, 贵州省国际合作重点资助项目(No.20066026)。

*通讯联系人。E-mail: sci.bxzh@gzu.edu.cn

第一作者: 张奇龙, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 催化动力学。

Co(II)的配合物,他们的研究表明不同的配位反应条件,如体系的酸度、溶剂的性质、配体的空间效应及金属离子的性质等对所形成的配合物结构具有重要影响。本文以乙酰丙酮和对映体纯的 $1R,2R$ -环己二胺进行缩合得到手性 Schiff 碱配体 **L**,再分别同 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的进行配位反应,得到了 Co(II)和 Mn(II)的配合物自组装结构。

1 实验部分

1.1 试剂

乙酰丙酮,1,2-环己二胺(99%,Sigma-Aldrich 公司),其他所用试剂均为分析纯。

1.2 测试仪器

JEOL ECX 500 MHz 核磁共振仪(TMS, DMSO-d_6);Bio-Rad 型傅立叶红外光谱仪 ($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$);Vario EL III 型元素分析仪(德国);晶体结构测定采用 Bruker Smart Apex X 射线单晶衍射仪。

1.3 配合物合成

1.3.1 配体 **L** 的合成

$1R,2R$ -环己二胺按文献与¹⁸类似的方法制备。向($1R,2R$)-环己二胺(0.114 g, 1.00 mmol)的乙醇(30 mL)溶液中缓慢滴加(0.2 g, 2.00 mmol)乙酰丙酮的乙醇溶液(10 mL),搅拌,加热回流 8 h。冷却后,旋蒸除去溶剂,用乙酸乙酯与正己烷($V/V=1:1$)混合液作淋洗剂进行硅胶柱层析分离,得黄色固体 **L**。真空干燥后,得产物 0.16 g,产率 58%。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ : 11.011(s, 2H, $\text{O}^- \cdots \text{H}-\text{N}^+$), 4.895(s, 2H, $-\text{C}=\text{CH}$), 3.219(s, 2H, Chiral-H), 1.803~1.986(m, 12H, $-\text{CH}_3$), 1.254~

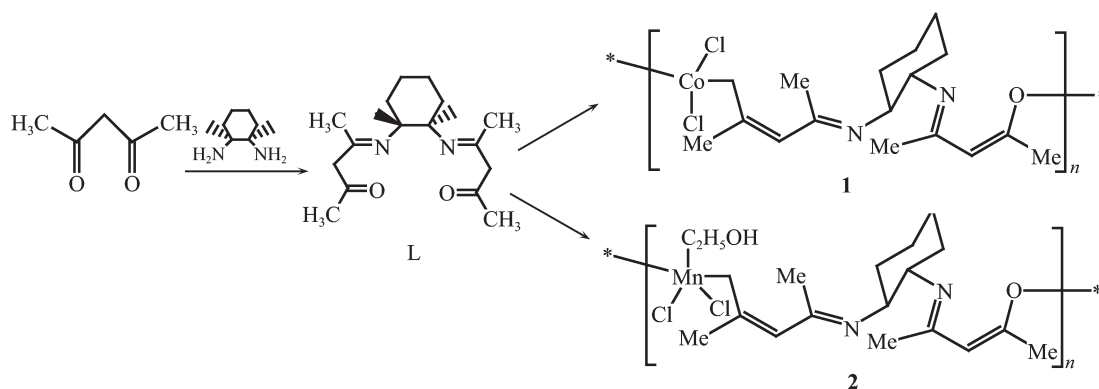
2.04(m, 8H, CH_2)。FTIR(KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 3 452(w), 2 940(s), 2 857(m), 1 612(s), 1 580(m), 1 512(s), 1 442(m), 1 357(m), 1 304(s), 1 124(m), 1 022(w), 994(w), 814(m), 744(m)。元素分析(% ,按 $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$ 计算,括号内为计算值):C 69.06(C 69.03), H 9.35(9.41), N 10.07(10.06)。

1.3.2 配合物 $[\text{CoLCl}_2]_n$ (**1**)和 $[\text{MnLCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**)合成

在 50 mL 的圆底烧瓶中,向含配体 **L**(27.8 mg, 0.1 mmol) 的乙醇 (20 mL) 溶液中慢慢滴加 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (24.0 mg, 0.1 mmol)的乙醇(15 mL)溶液,搅拌 4 h。滤液在室温下静置 5 d 后得 **1** 的绿色晶体。过滤后,真空干燥,得产物 33 mg,产率:65%。FTIR(KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 3 432(w), 3 108(w), 2 947(w), 2 924(w), 2 856(w), 1 606(m), 1 547(w), 1 490(w), 1 440(w), 1 338(s), 1 253(w), 1 210(w), 1 148(w), 1 114(w), 1 011(w), 951(w), 848(w), 792(w), 657(w), 463(w)。元素分析(% ,按 $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{O}_2$ 计算,括号内为计算值):C 47.0(47.08), H 6.35(6.42), N 6.92(6.86)。

配合物 **2** 按类似于配合物 **1** 的方法合成,得产物 30 mg,产率:63%。FTIR(KBr 固体压片, ν/cm^{-1}): 3 397(m), 3 213(w), 2 929(m), 2 858(w), 1 607(s), 1 577(s), 1 542(s), 1 440(w), 1 364(w), 1 327(m), 1 255(w), 1 209(w), 1 146(w), 1 118(w), 1 007(w), 948(w), 807(w), 753(w), 655(w), 438(w)。元素分析(% ,按 $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{MnN}_2\text{O}_4$ 计算,括号内为计算值):C 46.10(46.16), H 7.25(7.32), N 5.97(5.98)。

合成路线如下:



1.4 晶体结构测定

选取大小合适的配合物晶体,用 Bruker Smart Apex X 射线单晶衍射仪收集数据。采用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\,073 \text{ nm}$),以 φ - ω 扫描方式在一定 θ 范围内,收集配合物衍射数据。

强度进行了经验吸收校正、 L_p 校正。晶体结构由直接法解得。对全部非氢原子坐标极其各项异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。所有计算用 SHELX-97 程序包完成¹⁹。有关晶体学数据见表 1。

CCDC:688744, **1**; 688743, **2**。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学及结构修正数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for 1 and 2

Complex	1	2
Empirical formula	C ₁₆ H ₂₆ Cl ₂ CoN ₂ O ₂	C ₁₈ H ₃₄ Cl ₂ MnN ₂ O ₄
Formula weight	408.22	468.31
Temperature / K	293(2)	293(2)
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	<i>Fddd</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
<i>a</i> / nm	1.591 45(14)	0.812 45(6)
<i>b</i> / nm	1.736 38(14)	1.533 42(11)
<i>c</i> / nm	2.762 0(3)	1.893 1(14)
Volume / nm ³	7.632 3(12)	2.358 5(3)
<i>Z</i>	16	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.042 1	1.319
θ range / (°)	0.99 ≤ θ ≤ 26.00	0.99 ≤ θ ≤ 26.00
Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.189	0.81
<i>F</i> (000)	3 408	988
Crystal size / mm	0.21×0.23×0.19	0.23×0.17×0.16
Reflections collected	16 418	27 443
Independent reflections (<i>R_{int}</i>)	1 882 (0.060 7)	4 583 (0.057 9)
Observed reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1 513	4 019
Refinement method	Full-matrix least squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least squares on <i>F</i> ²
Number of parameters	107	248
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.072	1.069
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.033 4, <i>wR</i> ₂ =0.078 2	<i>R</i> ₁ =0.037 8, <i>wR</i> ₂ =0.088 9
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.046 8, <i>wR</i> ₂ =0.082 4	<i>R</i> ₁ =0.046 6, <i>wR</i> ₂ =0.093 1
Final weighting scheme	$\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.035\ 3P)^2+15.044\ 9P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$\omega=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.046\ 8P)^2+0.296\ 7P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
Residual diffraction max and min / (e·nm ⁻³)	405, -398	468, -234

2 结果与讨论

2.1 红外光谱表征

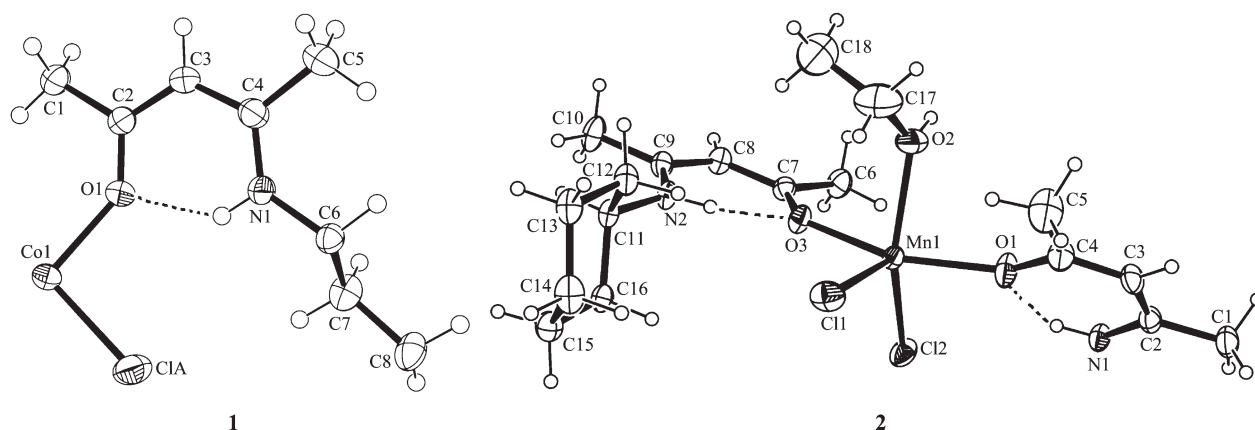
在钴配合物 **1** 和锰配合物 **2** 中, N-H 伸缩振动的 ν 分别在 3 432 和 3 397 cm⁻¹, C-H 伸缩振动的 ν 值分别在 2 947 和 2 858 cm⁻¹。C=N 键伸缩振动的 ν 值与文献报^[10]道类似, 分别在 1 606 和 1 607 cm⁻¹。C=N 键伸缩振动 ν 值分别在 1 547 和 1 577 cm⁻¹。Co-O 和 Mn-O 的 ν 值分别在 657 和 655 cm⁻¹, Co-Cl 和 Mn-Cl 的 ν 值分别在 463 和 438 cm⁻¹。N-H 伸缩振动的存在表明配合物分子内乙酰丙酮亚胺单元内氢原子从具有烯醇式结构的氧原子上转移到亚胺氮原子上, 这与晶体结构相吻合。在自由配体中 C=N 键伸缩振动 ν 值在 1 612 cm⁻¹, 形成配合物后因乙酰丙酮亚胺单元的共轭程度减弱, 该键力常数降低, 导致配合物中 C=N 键伸缩振动 ν 值均不同程

度地向低场方向移动。配合物与自由配体的红外光谱比较表明, 在配合物光谱中出现了 M-O 和 M-Cl (M=Co²⁺, Mn²⁺) 的特征振动峰。

2.2 配合物的晶体结构

2.2.1 不对称单元结构描述

配合物 **1** 和 **2** 的不对称单元结构如图 1 所示。主要键长和键角分别列在表 2 中。配合物 **1** 的中心 Co(II) 离子分别与 2 个氯配体和来自于相邻 2 个 L 配体的乙酰丙酮亚胺单元的端基氧供体进行配位, 形成具有稍微扭曲的四面体构型, Co1-O1 和 Co1-Cl1 键长分别为 0.196 5(16) 和 0.226 25(7) nm。在乙酰丙酮亚胺单元内氢原子从具有烯醇式结构的氧原子上向亚胺氮原子上转移^[11], 氧原子一端带上一单位负电荷, 亚胺氮原子则带上一单位正电荷形, 形成分子内 N⁺-H...O⁻ 离子型氢键(参见表 3)。配合物 **2** 的中心 Mn(II) 离子分别与 2 个氯配体, 1 个乙醇

图 1 配位聚合物 **1** 和 **2** 的不对称单元椭球图(椭球几率为 30%,虚线代表 $\text{N}^+\text{-H}\cdots\text{O}^-$ 氢键)Fig.1 Asymmetric units of **1** and **2** (Thermal ellipsoid at 30% probability level, dashed lines representation of the intramolecular ionic $\text{N}^+\text{-H}\cdots\text{O}^-$ hydrogen bonds)表 2 配合物 **1**、**2** 的部分键长和键角Table 2 Select bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for complexes **1** and **2**

1					
Co1-O1	0.196 5(16)	Co1-Cl1	0.226 25(7)	Co1-Cl2	0.226 28(9)
O1-Co1-O1 ⁱ	132.15(10)	Cl1-Co1-O1 ⁱ	105.85(5)		
2					
O1-Mn1	0.211(2)	O2-Mn1	0.219 7(3)	O3-Mn1	0.212 9(2)
Mn1-Cl1	0.240 99(10)	Mn1-Cl2	0.243 74(10)		
O1-Mn1-Cl1	107.86(8)	O2-Mn1-Cl2	146.59(8)	Cl1-Mn1-Cl2	112.23(4)
O1-Mn1-O3	157.10(10)				

Symmetry codes: ⁱ $x, y+3/4, z+3/4$.表 3 配合物 **1** 和 **2** 的氢键参数Table 3 Structural parameters of hydrogen bonds for complexes **1** and **2**

Complex	D-H $\cdots$ A	$d(\text{D-H})$ / nm	$d(\text{H}\cdots\text{A})$ / nm	$d(\text{D}\cdots\text{A})$ / nm	$\angle(\text{DHA})$ / ($^\circ$)
1	N1-H1 $\cdots$ O1	0.086	0.195 9	0.265 7(3)	137.44
2	N1-H1 $\cdots$ O1	0.086	0.195 7	0.265 0(11)	136.8
	N2-H $\cdots$ O3	0.086	0.192 6	0.261 5(3)	136.23
	O2-H $\cdots$ O1W	0.088	0.184 7	0.270 7	165.33
	O1W-H $\cdots$ Cl1 ⁱⁱ	0.076 3	0.236 0	0.312 2	175.83

Symmetry codes: ⁱⁱ $x-1, y, z$.

羟基氧原子,以及来自于相邻的 2 个 L 配体的乙酰丙酮亚胺单元的端基氧供体进行配位。 Co(II) 离子具有五配位的三角双锥配位构型, Mn-O 键长在 0.211 (2)~0.219 7(3) nm 范围。 Mn1-Cl1 和 Mn1-Cl2 键长分别为 0.240 99(10)和 0.243 74(10) nm, $\angle(\text{O1Mn1O3})=157.10(10)^\circ$ 。与配合物 **1** 类似,乙酰丙酮单元内形成分子内 $\text{N1-H}\cdots\text{O1}$ 和 $\text{N2-H}\cdots\text{O3}$ 离子型氢键(表 3)。

2.2.2 自组装结构

2 个配合物 **1** 和 **2** 中,每个配体 L 通过其两臂乙酰丙酮亚胺单元的端基氧原子同 2 个金属离子配位桥联形成一维螺旋链状结构(如图 2 和 3)。在一维链中相邻 2 个 Co(II) 离子和相邻 2 个 Mn(II) 离子之间的距离分别为 0.926 3 和 1.103 1 nm。在配合物 **1** 中,一维螺旋链之间的相互作用在空间堆积为一非交联的多孔的结构。配合物 **2** 的一维螺旋链经水分

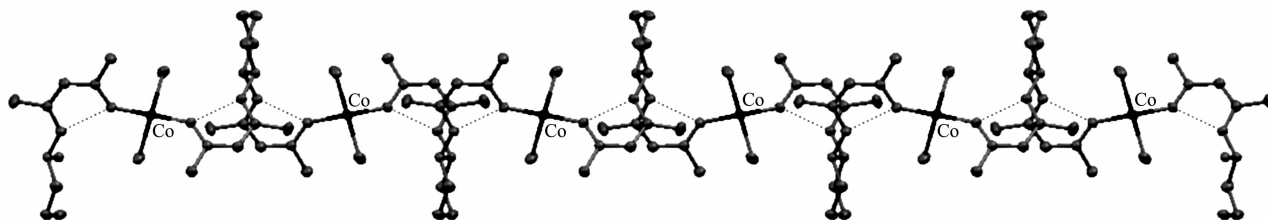


图 2 配合物 1 沿 a 方向一维螺旋链的部分结构(椭球几率为 50%,虚线代表 $N^+-H\cdots O^-$ 氢键)

Fig.2 A section of the 1D helical chain structure of the polymer 1 along a axis (Thermal ellipsoids at 50% probability level, dashed lines representation of the intramolecular $N^+-H\cdots O^-$ hydrogen bonds, hydrogen atoms have been omitted for clarity)

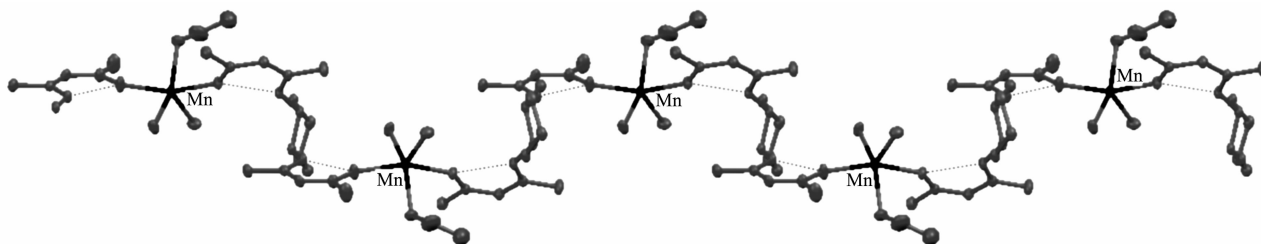


图 3 配合物 2 沿 b 方向一维螺旋链的部分结构(椭球几率为 30%,虚线代表 $N^+-H\cdots O^-$ 氢键)

Fig.3 A section of the 1D chain structure of the polymer 2 along the crystallographic b axis (Thermal ellipsoids at 30% probability level, dashed lines representation of the intramolecular $N^+-H\cdots O^-$ hydrogen bonds, hydrogen atoms have been omitted for clarity)

子的桥连氢键 $O2-H\cdots O1W$ 和 $O1W-H\cdots Cl1$ (参数见表 3) 作用,沿晶体 a 轴方向形成准 2D 结构,该 2D 结构沿晶体 b 轴方向平行扩展形成 3D 层状结构。

参考文献:

- [1] Eddaoudi M, Moler D B, Li H, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, **34**:319~330
- [2] Katsuki I, Matsumoto N, Kojima M. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**: 3350~3354
- [3] Xiu B R, Jackson C R, Derveer D V, et al. *Polyhedron*, **1997**, **16**:2991~3001
- [4] ZHANG Qi-Long(张奇龙), DAI Mei-Bi(戴美碧), ZHU Bi-Xue(朱必学). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(12):2018~2022
- [5] Patra S, Mondal B, Sarkar B, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**: 1322~1327
- [6] Amendola V, Luigi Fabbri L, Mangano C, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**:5803~5806
- [7] McCann M, Townsend S, Michael Devereux M, et al. *Polyhedron*, **2001**, **20**:2799~2806
- [8] ZHANG Yu-Ling(张玉玲), RUAN Wen-Juan(阮文娟), LI Ying(李瑛), et al. *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2003**, **61**(2):186~191
- [9] Sheldrick G M. *SHELX-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [10] Felicio R C, Cavalheiro E T G, Dockal E R. *Polyhedron*, **2001**, **20**:261~268
- [11] Ozkar S, Uiku D, Yildirim L T, et al. *Journal of Molecular Structure*, **2004**, **688**:207~211