

配合物 $[\text{Mn}_2(\alpha\text{-Furacrylic radical})_4(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构及热稳定性

杨颖群^{*1} 李昶红² 李 薇¹ 陈志敏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: α -呋喃丙烯酸; 锰(II)配合物; 晶体结构; 热稳定性

中图分类号: O614.7⁺¹¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-861(2009)01-0158-04

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of the Complex $[\text{Mn}_2(\alpha\text{-Furacrylic radical})_4(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

YANG Ying-Qun^{*1} LI Chang-Hong² LI Wei¹ CHEN Zhi-Min¹

(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 manganese(II) complex $[\text{Mn}_2(\alpha\text{-Furacrylic radical})_4(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ with α -furacrylic acid radical and 1,10-phenanthroline has been synthesized and characterized. Crystal data for this complex: monoclinic, space group $C2/c$, $a=1.082\ 34(16)$ nm, $b=2.445\ 8(4)$ nm, $c=1.857\ 4(3)$ nm, $\beta=104.353(2)^\circ$, $V=4.763\ 5(12)$ nm³, $D_c=1.471$ g·cm⁻³, $Z=4$, $F(000)=2\ 168$. Final $G_{\text{ooF}}=1.004$, $R_1=0.039\ 7$, $wR_2=0.108\ 7$. The crystal structure shows that two neighboring manganese(II) ions are linked together by two bridging α -furacrylic acid radicals and one bridging water molecule, forming a cage structure. The Mn(1)···Mn(1A) bond distance is 0.357 6 nm. Each manganese(II) ion is coordinated with two nitrogen atoms of one 1,10-phenanthroline molecule and four oxygen atoms from three α -furacrylic acid radicals and one water molecule, forming distorted octahedral coordination geometry. Thermal stability of the complex was also discussed. CCDC: 703674.

Key words: α -furacrylic acid; manganese(II) complex; crystal structure; thermal stability

羧酸因其具有多样的配位方式、能减缓抗衡离子效应的负电性以及羧基氧原子易参与形成氢键而被广泛应用于配合物的合成中^[1,2]。 α -呋喃丙烯酸是一种应用广泛的羧酸,有抑菌活性^[3],作为有机合成中间体,可用来制备庚酮二酸、庚二酸,是制备塑料、合成树脂的重要原料;在医药工业上用于合成防治血吸虫病药-呋喃丙胺; α -呋喃丙烯酸的衍生物

酯类是重要的香料,广泛用于食品、化妆品和香精中,而且是理想的紫外线吸收剂^[4,5]。 α -呋喃丙烯酸作为一种含杂环的柔性羧酸配体,可用来组装结构新颖的功能配合物,在这方面我们也做了一点工作^[6-8],在此基础上我们又以它为原料与锰(II)离子反应,合成了一个新的双核配合物 $[\text{Mn}_2(\alpha\text{-Furacrylic radical})_4(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$,测定了它的晶体结构,并

收稿日期:2008-06-23。收修改稿日期:2008-09-18。

湖南省重点建设学科资助项目,湖南省科技资助项目(No.2008FJ3023),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。

对其进行了热重分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: α -呋喃丙烯酸、邻菲咯啉、硫酸锰和氨水均为分析纯试剂。

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;PRT-2 型热重分析仪(北京光学仪器厂)。

1.2 配合物的合成

将 3.0 mmol α -呋喃丙烯酸、1.0 mmol 邻菲咯啉和 1.0 mmol 硫酸锰溶解在 95%乙醇中,用稀氨水调节溶液至 pH=6.5~7.0,搅拌后转移到 25 mL 水热釜内,于 145 °C 下恒温反应 24 h。然后,以 10 °C·h⁻¹ 降至室温,开釜后得适合于 X 射线单晶结构分析的黄色晶体。元素分析按 C₅₂H₄₀Mn₂N₄O₁₄, 计算值(%):C 59.21, H 3.79, N 5.31;实测值(%):C 59.15, H 3.78, N 5.30。IR 主要吸收峰(ν /cm⁻¹)为:3 422(w), 1 643(vs),

1 570(vs), 1 425(s), 1 396(vs), 1 375(s), 1 250(m), 1 016(m), 980(m), 847(s), 731(s), 667(w), 594(w), 551(w)。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 0.38 mm×0.17 mm×0.13 mm 的单晶,使用 Bruker SMART APEX 1000 CCD X 射线单晶衍射仪进行衍射实验。在 295(2) K 下用 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm),以 φ ~ ω 扫描方式在 2.61°≤ θ ≤25.49°范围内共收集 18 031 个衍射点,其中 4 437 个独立衍射点 (R_{int} =0.035 7),3 259 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 Lp 因子和经验吸收校正。晶体结构采用 SHELXS-97 程序^[9]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 $R_1=0.039\ 7$, $wR_2=0.108\ 7$; $w=1/[S^2(F_o^2)+(0.073\ 6P)^2+1.998\ 9P]$, 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$; $(\Delta/\sigma)_{max}=0.000$; $S=1.006$; $(\Delta\rho)_{max}=729\ e\cdot nm^{-3}$ 和 $(\Delta\rho)_{min}=-284\ e\cdot nm^{-3}$ 。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:703674。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the complex

Empirical formula	C ₅₂ H ₄₀ Mn ₂ N ₄ O ₁₄	$D / (g\cdot cm^{-3})$	1.471
Formula weight	1 054.76	Z	4
Size / mm	0.38×0.17×0.13	$F(000)$	2 168
θ range for data collection / (°)	2.61~25.49	$\mu(Mo\ K\alpha) / mm^{-1}$	0.604
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected	18 031
Space group	$C2/c$	Independent reflections (R_{int})	4 437 (0.035 7)
a / nm	1.082 34(16)	Final GooF	1.004
b / nm	2.445 8(4)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.039 7, 0.108 7
c / nm	1.857 4(3)	R_1, wR_2 (all data)	0.062 1, 0.125 1
$\beta / (^\circ)$	104.353(2)	Largest difference peak and hole / ($e\cdot nm^{-3}$)	729, -284
V / nm^3	4.763(12)		

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

IR 光谱表明:在 3 422 cm⁻¹ 附近有宽吸收峰,它是 H₂O 中 OH 的特征吸收峰;在 1 643 cm⁻¹ 和 1 570 cm⁻¹ 处出现了配体 α -呋喃丙烯酸根羧基的反对称伸缩振动吸收峰,1 396 cm⁻¹ 处的吸收峰是 α -呋喃丙烯酸根羧基的对称伸缩振动吸收峰,其差值 $\Delta\nu[\nu_{as}(\text{COO}^-)-\nu_s(\text{COO}^-)]$ 分别为 247 和 174 cm⁻¹,说明 α -呋喃丙烯酸根以单齿和双齿桥联两种形式与 Mn(II)配位^[10];配合物在 1 425、847 和 731 cm⁻¹ 处出

现了邻菲咯啉的特征吸收峰,说明邻菲咯啉的氮原子与 Mn(II)也发生了配位^[10]。以上分析与所测定的晶体结构是一致的。

2.2 配合物的晶体结构

配合物的主要键长和键角列于表 2,配合物的分子结构见图 1。

从晶体结构图 1 可知,该配合物分子的 2 个锰(II)离子由 2 个 α -呋喃丙烯酸根和 1 个水分子桥联,其端位各与 1 个邻菲咯啉分子和 1 个 α -呋喃丙烯酸根配位,形成了双核笼状结构;另外,分子中还有 1 个没有配位的水分子,且该水分子呈现无序状

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(2A) ^{#1}	0.213 3(2)	Mn(1)-O(7)	0.225 23(15)	O(2)-Mn(1A) ^{#1}	0.213 3(2)
Mn(1)-O(1)	0.215 32(19)	Mn(1)-N(1)	0.226 5(2)	O(7)-Mn(1A) ^{#1}	0.225 23(15)
Mn(1)-O(4)	0.216 07(18)	Mn(1)-N(2)	0.233 0(2)	O(1)-C(1)	0.125 9(3)
O(2A) ^{#1} -Mn(1)-O(1)	90.09(8)	O(4)-Mn(1)-O(7)	85.14(6)	O(2A) ^{#1} -Mn(1)-N(2)	88.05(9)
O(2A) ^{#1} -Mn(1)-O(4)	176.68(2)	O(2A) ^{#1} -Mn(1)-N(1)	95.08(8)	O(4)-Mn(1)-N(2)	89.35(9)
O(1)-Mn(1)-O(4)	92.97(8)	O(1)-Mn(1)-N(1)	93.41(8)	N(1)-Mn(1)-N(2)	72.32(8)
O(2A) ^{#1} -Mn(1)-O(7)	92.89(7)	O(4)-Mn(1)-N(1)	86.17(8)	Mn(1A) ^{#1} -O(7)-Mn(1)	105.11(10)
O(1)-Mn(1)-O(7)	100.78(7)	O(7)-Mn(1)-N(1)	163.71(7)	O(1)-C(1)-O(2)	125.4(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms ^{#1} $-x+2, y, -z+1/2$.

态。其中 Mn(1)-Mn(1A)^{#1} 之间距离为 0.3576 nm, 桥联角 O(1)-C(1)-O(2) 为 125.4(3) $^{\circ}$, Mn(1A)^{#1}-O(7)-Mn(1) 为 105.11(10) $^{\circ}$ 。每一个锰(II)离子与 1 个邻菲咯啉的 2 个 N 原子、3 个 α -呋喃丙烯酸根的 3 个氧原子及 1 个水分子中的氧原子配位, 形成六配位的变形八面体结构。其中 N(2)、O(4)、O(1) 和 O(2A)^{#1} 处于赤道位置, N(1) 和 O(7) 处于轴向位置。键角 N(2)-Mn(1)-O(4)、O(4)-Mn(1)-O(1)、O(2A)^{#1}-Mn(1)-O(1) 和 O(2A)^{#1}-Mn(1)-N(2) 分别为 89.35(9) $^{\circ}$ 、92.97(8) $^{\circ}$ 、90.09(8) $^{\circ}$ 和 88.05(9) $^{\circ}$, 总键角 360.45 $^{\circ}$, 表明 N(2)、O(4)、O(1)、O(2A)^{#1} 和 Mn(1) 几乎在同一个平面上, 其平面方程为: $-4.730 4x - 13.136 1y - 14.449 4z = -5.283 8$, N(2)、O(4)、O(1)、O(2A)^{#1} 和 Mn(1) 到平面的距离分别为: 0.015 54、-0.015 40、0.016 06、-0.016 20 和 -0.012 39 nm。N(1) 和 O(7) 到平面的距离分别为: 0.20936 nm 和 -0.236 74 nm。处于轴向位置的 N(1) 与处于赤道位置的 N(2)、O(4)、O(1) 和 O(2A)^{#1} 的配位键角分

别为: N(1)-Mn(1)-N(2) 72.32(8) $^{\circ}$ 、O(4)-Mn(1)-N(1) 86.17(8) $^{\circ}$ 、O(1)-Mn(1)-N(1) 93.41(8) $^{\circ}$ 和 O(2A)^{#1}-Mn(1)-N(1) 95.08(8) $^{\circ}$, 它们都偏离 90 $^{\circ}$ 。在配合物中 Mn-N 键长有差异: Mn(1)-N(1) 为 0.226 5(2) nm, Mn(1)-N(2) 为 0.233 0(2) nm, 其平均键长为 0.229 75(2) nm; Mn-O 键长也有差异: Mn(1)-O(1) 为 0.215 32(19) nm, Mn(1)-O(4) 为 0.216 07(18) nm, Mn(1)-O(2A)^{#1} 为 0.213 3(2) nm, Mn(1)-O(7) 为 0.225 23(15) nm, 前三者稍短, 说明在配位能力方面, α -呋喃丙烯酸的羧基氧原子大于水中 O(7) 原子。以上分析说明标题配合物中与 Mn(II) 配位的原子形成了六配位的变形八面体结构。此外, 配合物中存在氢键作用, 氢键 O(7)-H(7A) $\cdots$ O(5) 和 O(7)-H(7B) $\cdots$ O(5) 的键长都为 0.259 2(2) nm, 键角都为 145.4 $^{\circ}$ 。

2.3 配合物的热重分析

在空气气氛中, 升温速度为 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 测定了标题配合物的 TGA-DSC 曲线, 图 2 是标题配合物的 TGA-DSC 谱图。从图 2 可知, 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 附近有 1 个不太明显的吸热峰, 配合物失去了 1 分子未配位的结晶水; 在 220 $^{\circ}\text{C}$ 处出现了 1 个明显小的吸热峰, 对应的 TG 曲线质量损失值为 1.69%(理论损失 1.71%), 配合物失去了一分子配位水; 在 410 和 564

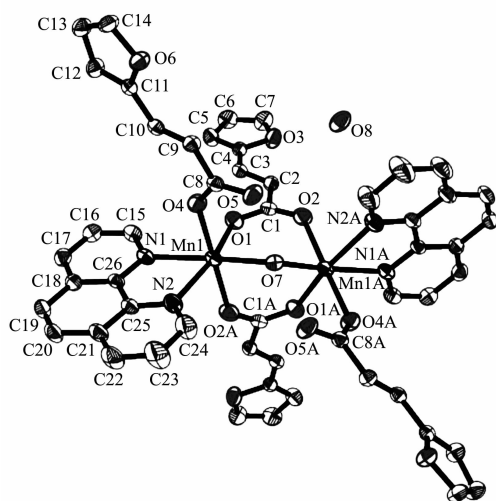


图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

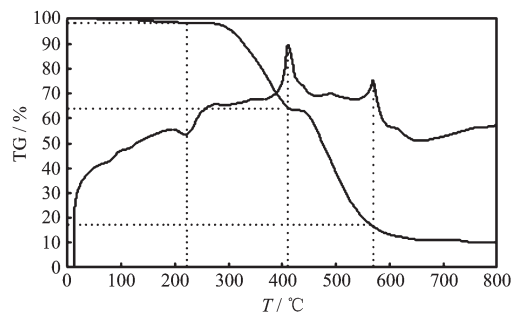


图 2 标题配合物的 TGA-DSC 曲线

Fig.2 TGA-DSC plot of the title complex

℃处出现了 2 个放热峰,对应的 TG 曲线质量损失值分别为 33.72%和 47.66%,这一阶段质量损失总值为 81.38%;标题配合物经过复杂的分解氧化最终转化为稳定的二氧化锰,实测残重值为 16.94%(理论残重值为 16.50%)。

参考文献:

- [1] Nakash M, Clyde-Waston Z, Feeder N, et al. *Chem. Eur. J.*, **2000**,**6**:2112~2116
- [2] Liu Y H, Lu Y L, Wu H C, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**,**41**: 2592~2597
- [3] YU Hui(于 辉), NING Zheng-Xiang(宁正祥). *Chinese J. Science and Technology of Food Industry (Shipin Gongye Keji)*, **2005**,**26**(10):145~147
- [4] LIN Min(林 敏), ZHOU Jin-Mei(周金梅), YANG Li-Feng(杨俐锋). *Chin. J. Xiamen University(Xiamen Daxue Xuebao)*, **2003**,**42**(2):205~207
- [5] LIE Xi-Du(聂西度), LI Xiao-Ru(李晓如). *Chin. J. Synthetic Chemistry(Hecheng Huaxue)*, **2004**,**12**(3):231~233
- [6] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李 薇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(7):1247~1250
- [7] YANG Ying-Qun(杨颖群), LI Chang-Hong(李昶红), LI Wei(李 薇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(10):1815~1818
- [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**(10):1228~1232
- [9] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany. **1997**.
- [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**.