

配合物 $[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HtsgluO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成及性质研究

何 蓉 宋会花* 魏 珍

(河北师范大学化学与材料科学学院, 石家庄 050016)

关键词: 锰配合物; 对甲苯磺酰谷氨酸; 4,4'-联吡啶; 晶体结构

中图分类号: O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)09-1715-04

Synthesis and Properties of Complex $[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HtsgluO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

HE Rong SONG Hui-Hua* WEI Zhen

(College of Chemistry and Material Sciences, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

Abstract: The complex $[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HtsgluO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{tsglu}=(+)\text{-}N\text{-Tosyl-L-glutamic acid}$, 4,4'-bipy=4,4'-bipyridine) was synthesized and characterized by X-ray diffraction. The crystal structure belongs to a triclinic system, space group $P\bar{1}$ with unit cell parameters: $a=0.714\,71\,(17)\,\text{nm}$, $b=1.372\,3\,(3)\,\text{nm}$, $c=1.427\,0\,(3)\,\text{nm}$, $\alpha=66.252(3)^\circ$, $\beta=86.692(4)^\circ$, $\gamma=83.607(3)^\circ$, $V=1.272\,9(5)\,\text{nm}^3$, $Z=1$, $D_c=1.404\,\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=563$, $\text{GOF}=1.044$, $R_1=0.054\,2$, $wR_2=0.145\,1\,[I>2\sigma(I)]$. The complex is constructed from two subunits, $[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ and HtsgluO^- , which is further connected by $\pi\text{-}\pi$ stacking and hydrogen bonds interactions to form 2D supramolecular network. CCDC: 760112.

Key words: manganese(II) complex; (+)-*N*-tosyl-*L*-glutamic acid; 4,4'-bipyridine; crystal structure

金属-有机框架材料(MOFs)是一类具有高度结晶性的配位聚合物,具有很好的稳定性、大的空穴体积和尺寸均一可调的孔洞。近年来,由于其在储氢、分离以及固相催化方面的潜在应用而引起人们的广泛兴趣^[1-4]。MOFs的合成条件温和,可以通过选择合适金属离子和有机配体使之更符合特定性能的要求,即金属离子和有机配体的选择是关键。一方面金属锰配合物因其在生物功能和分子磁体、荧光材料等方面的潜在应用价值已引起人们的广泛关注^[5-8]。另一方面氨基酸形成的手性衍生物对甲苯磺酰谷氨酸,具有2个羧基、1个氨基和磺酰基基团的多种配位模式,通过反应可形成结构多样的配合

物。但是有关对甲苯磺酰谷氨酸的晶体结构报道仅有几例,分别为 $[\text{M}(\text{tsgluO})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ ($\text{M}=\text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}$), $[\text{Cd}(\text{bipy})(\text{tsgluO})]_n$, $[\text{Mn}(\text{bipy})(\text{tsgluO})]_n$, $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{tsgluO})]_n$ ^[9-11]。因此,我们用对甲苯磺酰谷氨酸(H_2tsgluO)为主配体,在有机含氮桥联配体4,4'-联吡啶(4,4'-bipy)的辅助下与锰盐反应,得到单核锰配合物 $[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HtsgluO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**)。测试、研究了此配合物的荧光性能和热稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

所用试剂均为分析纯品,使用前未进一步纯

收稿日期:2010-03-29。收修改稿日期:2010-05-25。

国家自然科学基金(No.20601007)、河北省教育厅自然科学基金(No.ZH2006002)、河北省自然科学基金(No.B20081000143)、河北师范大学博士后基金(No.103261)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: songhuihua@mail.hebtu.edu.cn

第一作者:何 蓉,女,25岁,硕士研究生;研究方向:配位化学。

化。配合物的元素分析用 Vario El III 元素分析仪测定; 红外光谱用 FTIR-8900 红外光谱仪 (KBr 压片法) 测定, 热分析采用 TGA-7 型热重分析仪; 荧光用 Hitachi F-4600 荧光分光光度计; 晶体结构在 Bruker Smart Apex CCD X 射线单晶衍射仪上测定。

1.2 配合物合成

$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.024 5 g, 0.1 mmol), H_2tsgluO (0.022 6 g, 0.075 mmol), 4,4'-bipy (0.007 8 g, 0.05 mmol) 以及 15.0 mL 水的混合物装入 23 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜, 120 °C 反应 7 d, 冷却至室温, 经过滤及去离子水洗涤后于室温下晾干, 得到无色块状晶体 0.041 1 g, 产率为 38.2%。IR (KBr, cm^{-1}): 3 430b, 3 280w, 1 598s, 1 536w, 1 488w, 1 410s, 1 312 s, 1 220m, 1 155s, 1 097m, 1 066m, 1 042w, 997m, 808 s, 706w, 663m, 625m, 564m, 547m。元素分析按 $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{MnN}_6\text{O}_{18}\text{S}_2$ 计算, 理论值(%): C 49.03, H 4.30, N

7.80; 实验值(%): C 49.15, H 4.64, N 7.62。

1.3 晶体结构测定

所选晶体尺寸为 0.44 mm×0.31 mm×0.28 mm, 测试温度为 293(2) K。将晶体置于 Bruker Smart Apex CCD X 射线单晶衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$), 以 ω - φ 方式扫描, 在 $1.56^\circ \leq \theta \leq 25.50^\circ$ 范围内收集到 6 731 个衍射点, 其中 4 658 个 ($R_{\text{int}}=0.023\ 2$) 为独立衍射数据, 可观察衍射点 3 812 个 [$I > 2\sigma(I)$]。数据还原用 SAINT 程序进行, 并用 SADABS 程序进行吸收校正^[12]。配合物的结构是用直接法解出。对非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法精修。几何加氢。所有计算在 PC 机上用 SHELXTL-97 程序包完成^[13]。其它相关晶体学数据列于表 1。

CCDC: 760112。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the compound

Empirical formula	$\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{MnN}_6\text{O}_{18}\text{S}_2$	Z	1
Formula weight	1076.01	$D_c / (\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.404
Temperature / K	298(2)	μ / mm^{-1}	0.419
Wavelength / nm	0.071 073	$F(000)$	563
Crystal system	Triclinic	Crystal size / mm	0.44×0.31×0.28
Space group	$P\bar{1}$	θ range / (°)	1.56–25.50
a / nm	0.714 71(17)	Reflections collected / unique (R_{int})	6 731 / 4 658 (0.023 2)
b / nm	1.372 3(3)	Completeness to $\theta=25.50^\circ$ / %	98.10
c / nm	1.427 0(3)	Data / restraints / parameters	4658 / 0 / 323
α / (°)	66.252(3)	Goodness-of-fit on F^2	1.044
β / (°)	86.692(4)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	0.054 2, 0.145 1
γ / (°)	83.607(3)	R indices (all data)	0.064 3, 0.154 0
V / nm^3	1.272 9(5)	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	755 and -323

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

配合物 1 的部分键长和键角列于表 2。晶体结构测定表明, 配合物 1 的基本结构单元包括包括 1 个 $[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 阳离子、2 个未配位的 HtsgluO^- 阴离子和 2 个 H_2O 分子 (如图 1 所示)。 $[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 阳离子中的每个 Mn(II) 原子与 4,4'-联吡啶分子中的 2 个 N 原子 ($\text{N1}, \text{N1}^\#$), 4 个水分子的 4 个氧原子 ($\text{O7}, \text{O7}^\#, \text{O8}, \text{O8}^\#$) ($^\# x, -y+2, -z+2$) 配位, 形成了具有 N_2O_4 配位的正八面体结构。其中 $\text{O7}, \text{O7}^\#, \text{O8}, \text{O8}^\#$ 处于赤道位置, N1 和 $\text{N1}^\#$ 处

于轴向位置。 $\text{O8-Mn1-O7}^\#$ 键角为 $92.65(8)^\circ$, O8-Mn1-O7 键角为 $87.35(8)^\circ$, $\text{O7}, \text{O7}^\#, \text{O8}, \text{O8}^\#, \text{Mn1}$ 在同一个平面上。且 O8 到平面的距离为 $0.216\ 16(19)\ \text{nm}$, O7 到平面的距离为 $0.217\ 26(19)\ \text{nm}$ 。轴向位置的 N1 与处于赤道位置的 $\text{O7}, \text{O7}^\#, \text{O8}$ 和 $\text{O8}^\#$ 的键角分别为: O7-Mn1-N1 为 $88.90(8)^\circ$, $\text{O7}^\#-\text{Mn1-N1}$ 为 $91.10(8)^\circ$, O8-Mn1-N1 为 $89.75(8)^\circ$, $\text{O8}^\#-\text{Mn1-N1}$ 为 $90.25(8)^\circ$, 它们均接近于 90° 。从以上分析说明锰(II) 离子可以看成是处于六配位的八面体环境中。

另外, 如图 2 所示: $[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 阳离子、 HtsgluO^- 阴离子与晶格水分子之间存在着范德华力和广泛的氢键。相邻的 $[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$

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 compound

Mn(1)-O(8)	0.21616(19)	Mn(1)-O(7)	0.21726(19)	Mn(1)-N(1)	0.2307(2)
O(8)-Mn(1)-O(7)	87.35(8)	O(8)-Mn(1)-O(7)#1	92.65(8)	O(8)-Mn(1)-N(1)#1	90.25(8)
O(7)-Mn(1)-N(1)#1	91.10(8)	O(8)-Mn(1)-N(1)	89.75(8)	O(7)-Mn(1)-N(1)	88.90(8)

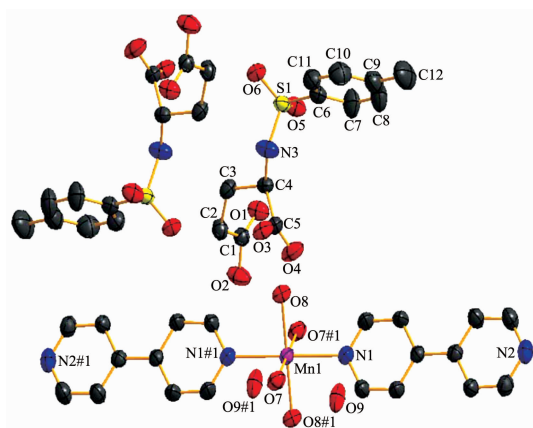
Symmetry codes: #1: $-x, -y+2, -z+2$.Symmetry codes: #1: $-x, -y+2, -z+2$

图 1 标题配合物的单元结构

Fig.1 Unit structure of the title compound

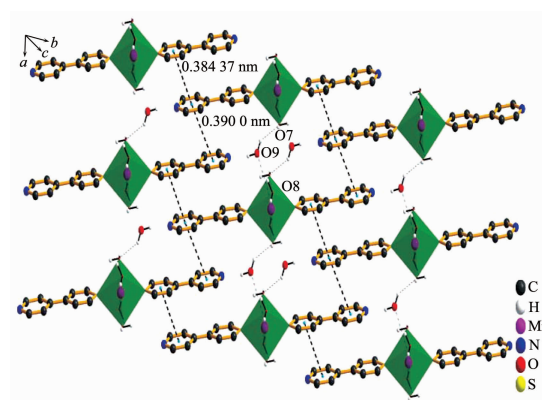


图 2 标题配合物的二维层状结构

Fig.2 Two-dimensional layer structure of the title compound

阳离子之间的存在着 π - π 堆积作用: 0.384 37 和 0.390 0 nm(4,4'-联吡啶质心之间距离); 此外, $[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 阳离子和与晶格水之间存在着氢键作用力: $\text{O}9\text{-H}9\text{B}\cdots\text{O}7^{\#2}$; $\text{O}9\text{-H}9\text{A}\cdots\text{N}2$; $\text{O}8\text{-H}8\text{A}\cdots\text{O}9^{\#3}$ (#2: $-x+1, -y+1, -z+2$; #3: $x, y+1, z$)。这样, $[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 阳离子之间通过弱的 π -

π 堆积和氢键相互作用力组合成了二维层状超分子结构。而 HtsgluO^- 阴离子通过与 $[\text{Mn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 阳离子之间的氢键作用与层状结构连接起来, 并位于各层状结构之间: $\text{O}8\text{-H}8\text{B}\cdots\text{O}3^{\#3}$, $\text{O}7\text{-H}7\text{B}\cdots\text{O}4^{\#4}$ (#3: $x, y+1, z$; #4: $-x, -y+1, -z+2$)。相关氢键数据列于表 3。

表 3 主要氢键键长与键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles

D-H $\cdots$ A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$
$\text{O}(9)\text{-H}(9\text{B})\cdots\text{O}(7)^{\#2}$	0.084	0.225	0.297 6(3)	144.9
$\text{O}(9)\text{-H}(9\text{A})\cdots\text{N}(2)$	0.085	0.190	0.273 9(3)	170.9
$\text{O}(8)\text{-H}(8\text{B})\cdots\text{O}(3)^{\#3}$	0.085	0.181	0.266 3(3)	172.5
$\text{O}(8)\text{-H}(8\text{A})\cdots\text{O}(9)^{\#3}$	0.084	0.194	0.276 4(3)	165.2
$\text{O}(7)\text{-H}(7\text{A})\cdots\text{N}(1)^{\#1}$	0.084	0.256	0.319 9(3)	133.7
$\text{O}(7)\text{-H}(7\text{B})\cdots\text{O}(4)^{\#4}$	0.086	0.174	0.259 7(3)	172.7
$\text{O}(2)\text{-H}(2)\cdots\text{O}(3)^{\#5}$	0.082	0.179	0.259 8(3)	166.7
$\text{N}(3)\text{-H}(3)\cdots\text{O}(1)^{\#6}$	0.087	0.209	0.296 3(3)	173.1

Symmetry codes: #1: $-x, -y+2, -z+2$; #2: $-x+1, -y+1, -z+2$; #3: $x, y+1, z$; #4: $-x, -y+1, -z+2$; #5: $x-1, y, z$; #6: $x+1, y, z$.

2.2 配合物 1 的红外及热重分析

红外光谱测试采用 KBr 压片法, 在 4000~400 cm^{-1} 范围扫描。研究表明: 对甲苯磺酰谷氨酸在 1717 cm^{-1} 附近出现的 $\nu_{\text{C=O}}$ 特征吸收峰消失, 而羧基

的反对称及对称伸缩振动峰分别出现在 1536 和 1488 cm^{-1} , 结合晶体结构分析, 这可能是由于配体与金属离子周围的配位环境之间形成氢键作用的缘故。配合物中在 3430 和 3280 cm^{-1} 分别归属于

$\nu_{\text{O-H}}, \nu_{\text{N-H}}$ 伸缩振动吸收峰。配合物在 1312 和 1155 cm^{-1} 左右的峰, 分别对应未配位的 $-\text{SO}_2-$ 基团的不对称和对称伸缩振动。此外, 形成配合物后, 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 1598、1410、808、625 cm^{-1} , 这种变化可认为是 4,4'-联吡啶的氮原子与锰配位引起的。以上分析与测定的晶体结构是一致的。

在 25~850 $^{\circ}\text{C}$ 范围内测定了配合物 **1** 的热重-微分热重曲线(TG-DTG)(氮气保护, 升温速度 15 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。化合物 **1** 在 25~130 $^{\circ}\text{C}$ 范围基本上是稳定的, 在 130~850 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, 配合物进行了一系列复杂连续的热分解过程, 总的失重率约为 76.71%。最后残留物残余量为 22.86%, 此值远大于推测残留物 MnO_2 的计算值 8.08%。一方面这可能是由于发生积碳现象而含有其他的固体残留物, 另一方面到 850 $^{\circ}\text{C}$ 仍未达到热分解平台, 可能表明在最大测量范围内还有未分解完的有机配体。

2.3 配合物 **1** 的荧光性质

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在无水甲醇溶液中的荧光光谱, 其结果见图 3。从图 3 可以看出: 标题配合物在 $\lambda_{\text{em}}=315.6$ 和 329 nm 处($\lambda_{\text{ex}}=301$ nm), 配体 4,4'-联吡啶在 $\lambda_{\text{em}}=317.8$ 和 329.8 nm 范围内 ($\lambda_{\text{ex}}=300$ nm), 对甲苯磺酰谷氨酸 H_2tsgluO 在 $\lambda_{\text{em}}=315.2$ nm 处($\lambda_{\text{ex}}=282$ nm)有较强的荧光峰。配合物的荧光峰与配体 4,4'-联吡啶的荧光光谱峰形相似, 而峰的位置发生了位移, 说明 4,4'-联吡啶与 Mn(II) 发生了配位, 并且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^[14]; 标题配合物在 329 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 配位后配合物分子趋于刚性化, 使其具有较高的荧光效率^[15]。

3 结 论

以 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_2tsgluO 及 4,4'-bipy 为原料, 在中温水热反应条件下, 合成了标题配合物 $[\text{Mn}(\text{4,4'-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HtsgluO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。对其进行了元素分析、红外光谱等表征, 并测定了其单晶结构, 结果表明该配合物具有通过 $\pi-\pi$ 堆积和氢键作用形成二维层状超分子结构。该配合物在 315.6 和 329 nm 处有发射峰, 表明该配合物具有荧光性质。

参考文献:

- [1] Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N M, et al. *Nature*, **2003**, **423**:705-714
- [2] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. *Science*, **2002**, **295**:469-472
- [3] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:2334-2375
- [4] Biradha K, Seward C, Zaworotko M J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**:492-495
- [5] Li W, Li Z W, Li L C, et al. *J. Solid State Chem.*, **2007**, **180**:2973-2977
- [6] Fu R B, Hu S M, Wu X T. *Dalton Trans.*, **2009**, **44**:9843-9848
- [7] Lu Y G, Cheng W, Hou H W, et al. *J. Mol. Struct.*, **2008**, **875**(1/2/3):183-188
- [8] Hong X L, Bai J F, Song Y, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, **18**:3659-3666
- [9] Borsari M., Cascarano G, Giacobazzo C. *Polyhedron*, **1999**, **18**:1983-1989
- [10] Chen M S, Liang F P, Hu R X, et al. *Acta Cryst.*, **2004**, **C60**:m269-m271
- [11] CHEN Man-Sheng(陈满生), LIANG Fu-Pei(梁福沛), HU Rui-xiang(胡瑞祥), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**:689-692
- [12] Sheldrick G M. *SADABS, A Program for Empirical Absorption Correction of Area detector Data*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [13] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for X-Ray Crystal Structure Solution, and SHELXL-97, Program for X-ray Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [14] LI Li(李 丽), CHEN Ya-Shao(陈亚苟), ZHAO Li-Fang(赵丽芳). *Chem. J. of Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006**, **27**(2):199-203
- [15] 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

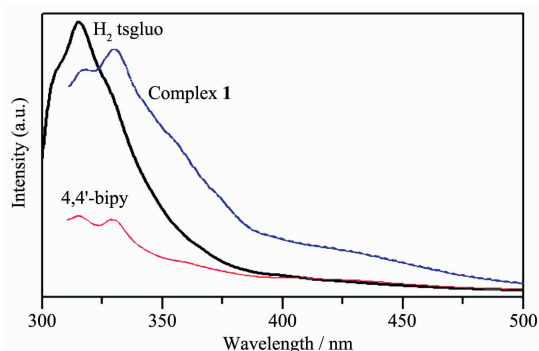


图 3 室温下标题配合物和配体在 MeOH 溶液中的荧光光谱

Fig.3 Emission spectra of the title compound and ligands in MeOH at ambient temperature