

一个二维锰(II)化合物的合成、晶体结构、热稳定性及光学性质研究

闫 丽^{*1} 刘 伟² 任 利³ 韩 盼¹ 田文超¹ 王毅慧¹

(¹ 环境友好材料制备与应用教育部重点实验室, 吉林师范大学, 四平 136000)

(² 吉林师范大学计算机学院, 四平 136000)

(³ 通化钢铁一中, 通化 134001)

摘要: 采用水热合成方法合成了六配位 Mn(II) 化合物 $[\text{MnCl}_2(\text{BIDP})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (BIDP=2-对溴苯基-1*H*-咪唑并[4,5-*f*][1,10]邻菲咯啉), 通过元素分析、热失重分析、红外光谱、X-射线粉末衍射等测试手段对化合物 **1** 进行了表征, 并用 X 射线单晶衍射测得 Mn(II) 化合物的晶体结构。化合物 **1** 属于正交晶系, *Pbcn* 群。晶胞参数 $a=1.482\ 0\ \text{nm}$, $b=0.896\ 1\ \text{nm}$, $c=2.810\ 5\ \text{nm}$, $V=3.720\ 8\ \text{nm}^3$, X 射线晶体学研究表明标题化合物为零维的结构, 在化合物 **1** 中存在 4 个游离的水分子, 其中存在的氢键作用和 π - π 堆积使得化合物的结构由零维扩展为二维层状结构。热失重分析曲线清晰的表明了各个阶段的分解过程, 同时我们初步研究了标题化合物和配体的固体发光性, 结果表明这种化合物具有良好的光致发光的性能, 有望在光学材料方面得到应用。

关键词: Mn(II) 化合物; 氢键; 热稳定性; X-射线粉末衍射谱图; 荧光性质

中图分类号: O614.71+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)06-1255-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.196

One 2D Mn(II) Compound: Syntheses, Structure Characterization, Thermal Stability and Photoluminescent Studies

YAN Li^{*1} LIU Wei² REN Li³ HAN Pan¹ TIAN Wen-Chao¹ WANG Yi-Hui¹

(¹Key Laboratory of Preparation and Applications of Environmental Friendly Materials,
Ministry of Education, Jilin Normal University, Siping, Jilin 136000, China)

(²College of Computer Science, Jilin Normal University, Siping, Jilin 136000, China)

(³Tonghua Gangtie's NO.1 middle school, Tonghua, Jilin 134001, China)

Abstract: A compound $[\text{MnCl}_2(\text{BIDP})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (BIDP=2-(4-bromophenyl)-1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline) has been synthesized by hydrothermal reactions and characterized by elemental analysis, thermogravimetric (TG) analysis, infrared spectrum (IR), XRD spectra (X-ray powder diffraction), and single-crystal X-ray diffraction. Compound **1** crystallizes in orthorhombic, space group *pbcn*, and $a=1.482\ 0\ \text{nm}$, $b=0.896\ 1\ \text{nm}$, $c=2.810\ 5\ \text{nm}$, $V=3.720\ 8\ \text{nm}^3$. Single-crystal X-ray diffraction reveals that compound **1** is zero-dimensional (0D) architecture, and the existence of hydrogen bonds and π - π interactions lead to 2D novel layer frameworks. TG analysis shows clear courses of weight loss, which corresponds to the decomposition of different ligands. The luminescent properties for the ligand BIDP and compound **1** are also discussed, which should be acted as potential luminescent material. CCDC: 927171.

Key words: Mn(II) compound; hydrogen bond; thermal stability analysis; XRD spectra; fluorescence

收稿日期: 2013-08-17. 收修改稿日期: 2014-01-27.

国家自然科学基金(No.20971019)和吉林省科学技术厅科研基金(No.20130522071JH)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yanli820618@163.com

目前以晶体工程学为基础,设计合成有金属参与的超分子化合物引起了人们极大的兴趣^[1,2],超分子化合物因其具有多样的拓扑结构以及优异独特的宏观特性,在催化、光学材料、多孔材料以及信息存储等领域具有广泛潜在的应用前景^[3-7]。近些年来,水热合成方法被广泛地用来合成结构新颖的化合物,因为此种方法可以有效的解决配体的互溶问题和促进原料之间的反应顺利进行以此来获得质量、结构均较好的单晶。另外氢键和分子间的 π - π 堆积等作用力也会影响化合物分子的最终结构。通常情况下我们会选择合适的多齿配体来合成超分子化合物^[8-10]。1,10-邻菲洛啉及其衍生物是一种良好的刚性配体,空间位阻小,有较好的螯合作用。我们通过修饰邻菲洛啉设计合成了新的具有更大共轭体系的含氮配体 BIDP(Scheme 1)。利用此新型的含氮配体与 MnCl_2 反应,合成了一个新型的二维化合物 $[\text{MnCl}_2(\text{BIDP})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**),并对化合物 **1** 进行了光谱、热稳定性和光化学性质研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:1,10-邻菲洛啉-5,6-二酮,对溴苯甲醛,醋酸,醋酸铵,二氯化锰,氢氧化钠均为化学纯。

仪器:Perkin-Elmer PE 2400 CHN 元素分析仪;锰含量用重量法测定;Vertex 70 FTIR 型红外光谱仪;KBr 压片;Bruker SMART APEX 1000 CCD 单晶衍射仪;WRS-1A 数字熔点仪;PRT-2 型热重分析仪;WGY-10 型荧光发光光谱仪。

1.2 配体的合成

将对溴苯甲醛,1,10-邻菲洛啉-5,6-二酮(0.525 g, 2.5 mmol),醋酸铵(3.88 g, 50 mmol)和醋酸溶液混合回流 5 h 后冷却至室温^[11-12]。用氢氧化钠溶液调

pH 至中性得黄色的沉淀,将沉淀用水洗涤,重结晶并且烘干后得配体 (BIDP),产量为 0.66 g。熔点:320~322 °C。

1.3 化合物的合成

将配体 BIDP(0.112 g, 0.3 mmol), MnCl_2 (0.037 g, 0.3 mmol)混合均匀后溶解在 18 mL 的去离子水中,用标准的 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调 pH=7~8,搅拌,将其浊液全部转移到 25 mL 水热釜内,于 170 °C 恒温反应 72 h,以 $5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 速度降至室温,开釜后得到黄色固体。过滤,干燥,得到黄色晶体(产率为 89%)。元素分析实测值(%), $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{MnN}_8\text{O}_4$ 计算值):C,48.12 (48.05);H,3.18 (3.16);N,11.81(11.88);IR (KBr, 压片), ν/cm^{-1} :3 369(s), 1 509(s), 1 277(s), 836(s), 665(m), 531(m), 455(m)。

1.4 晶体结构测定

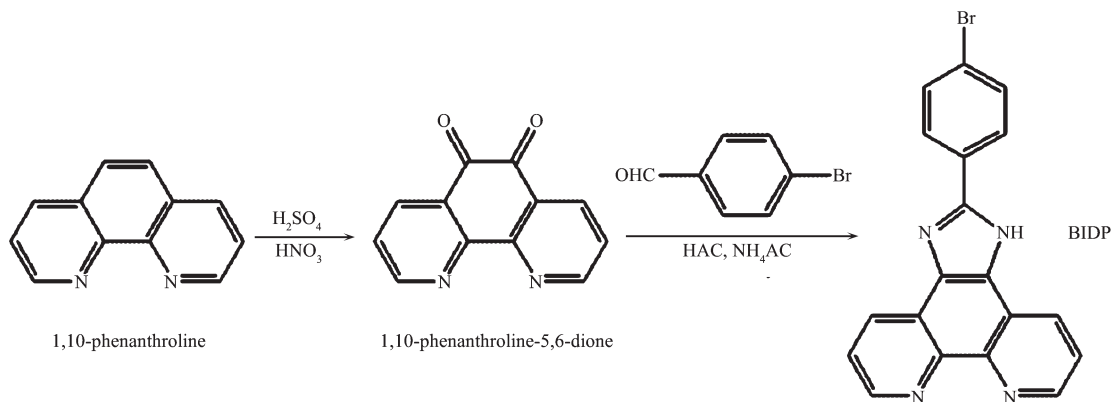
取化合物 **1** 尺寸为 $0.433 \text{ mm} \times 0.371 \text{ mm} \times 0.308 \text{ mm}$ 的单晶,在 Bruker SMART APEX 1000 CCD 单晶衍射仪上进行单晶衍射实验收集衍射数据。在 273 K 下,用经过石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.071 073 \text{ nm}$)作为入射辐射,采用 ω - φ 扫描方式,在 $2.00^\circ \leq \theta \leq 26.02^\circ$ 范围内共收集 24 270 个独立衍射强度数据,其中 3 654 个为可观测点($I > 2\sigma(I)$),晶体结构采用 SHELXS 97 程序^[13]由直接法解出,结构精修采用 SHELXL 97 程序^[14]。用最小二乘法对所有非氢原子坐标和各向异性热参数进行修正,碳上的氢原子由理论加氢所得,最终偏离因子 R_1, wR_2 分别为 0.057 7, 0.081 1,具体的晶体学数据见表 1。

CCDC:927171。

2 结果与讨论

2.1 化合物 **1** 的晶体结构分析

化合物 **1** 的晶胞结构示意图见图 1,由氢键构



Scheme 1 Synthesis route of BIDP

表 1 化合物 1 的晶体学数据

Table 1 Crystal data for complex 1

Empirical formula	C ₃₈ H ₃₀ Br ₂ Cl ₂ MnN ₈ O ₄	Absorption coefficient / mm ⁻¹	2.7
Formula weight	948.36	<i>F</i> (000)	1 900
Crystal system	Orthorhombic	Crystal size / mm ³	0.433×0.371×0.308
Space group	<i>Pbcn</i>	θ range / (°)	2.00~26.02
<i>a</i> / nm	1.482 01	Reflections collected	24 270
<i>b</i> / nm	0.896 16	Unique reflections (<i>R</i> _{int})	3 654 (0.065 7)
<i>c</i> / nm	2.801 58	Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.998
Volume / nm ³	3.720 8	Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ =0.034 3, <i>wR</i> ₂ =0.072 8
<i>Z</i>	4	<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.057 7, <i>wR</i> ₂ =0.081 1
<i>D</i> _c / (g·cm ⁻³)	1.693	Largest difference peak and hole / (e·nm ⁻³)	492 and -288

表 2 化合物 1 的重要键长键角数据表

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for complex 1

Mn(1)-N(1)	0.228 8(2)	Mn(1)-N(2)	0.227 5(2)	Mn(1)-Cl(1)	0.251 59(8)
N(2)-Mn(1)-N(1)	72.75(8)	N(2)-Mn(1)-Cl(1)	103.93(6)	N(1)-Mn(1)-Cl(1)	90.57(6)
N(2) ⁱ -Mn(1)-N(2)	156.62(12)	N(1) ⁱ -Mn(1)-N(1)	88.90(12)	N(2)-Mn(1)-Cl(1) ⁱ	92.06(6)
N(1)-Mn(1)-Cl(1) ⁱ	164.80(6)	N(2)-Mn(1)-N(1) ⁱ	90.42(8)	Cl(1) ⁱ -Mn(1)-Cl(1)	93.87(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ -*x*-1, *y*, -*z*+1/2.

表 3 化合物 1 的氢键数据表

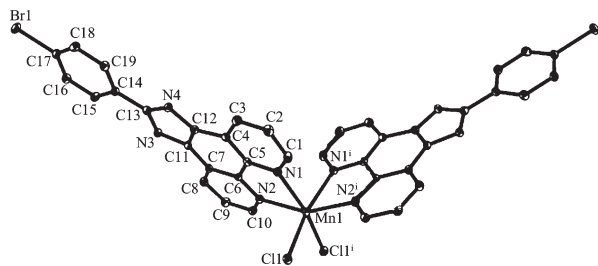
Table 3 Parameters of hydrogen bonds for complex 1

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠ D-H...A / (°)
C(8)-H(8A)...Cl(1) ⁱⁱ	0.093 0	0.270 0	0.359 3	161
N(3)-H(3A)...Cl(1) ⁱⁱ	0.086 0	0.239 0	0.321 2	160
O(1W)-H(1W)...O(2W) ⁱⁱⁱ	0.096 0	0.177 0	0.270 9	167
O(2W)-H(3W)...Cl(1) ^{iv}	0.090 0	0.235 0	0.324 3	171

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱⁱ -0.5-*x*, -0.5+*y*, *z*; ⁱⁱⁱ -1.5-*x*, -0.5+*y*, *z*; ^{iv} -*x*, -1+*y*, 0.5-*z*.

筑的二维层状示意图见图 2, 重要的键长键角数据见表 2, 氢键列表见表 3。

化合物(1)的晶体结构中, 包含 1 个 Mn(II)离子, 2 个 BIDP 配体, 2 个氯离子和 4 个独立水分子, 其



Lattice H₂O and hydrogen atoms were omitted; displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level; Symmetry code:

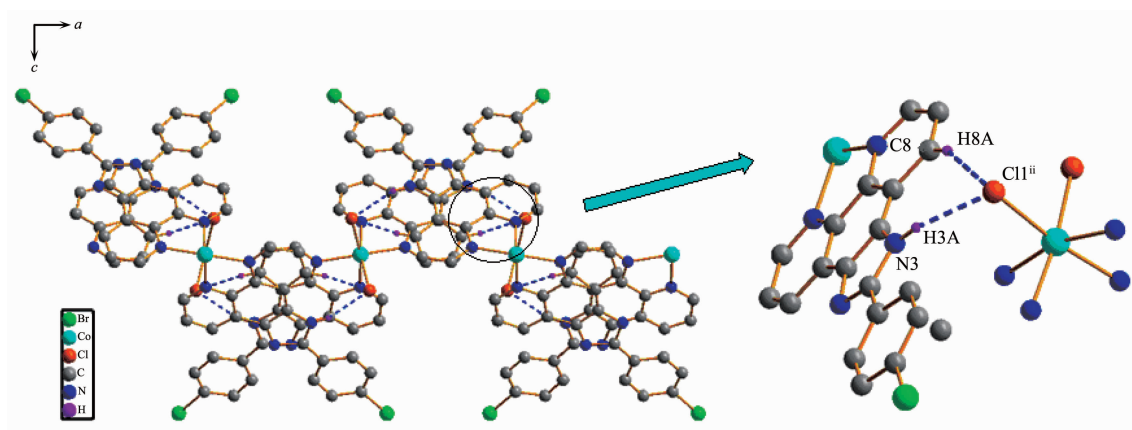
ⁱ -*x*-1, *y*, -*z*+1/2

图 1 化合物 1 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of compound 1

中氯离子占据金属锰的 2 个配位点。金属锰离子为六配位构型, 分别与来自 2 个 BIDP 配体的 4 个氮原子和 2 个氯离子相连形成了扭曲的八面体构型, 键角范围为 72.75(8)°~164.80(6)°。在化合物(1)的结构单元中, BIDP 配体的 2 个氮原子均以双齿螯合形式与 Mn(II)原子配位, 其中 Mn-Cl 的键长为 0.251 59 nm, Mn-N 的键长在 0.227 5~0.228 8 nm 之间, 这与已报道的文献数据接近^[15-18]。

氢键在合成超分子结构的化合物中起着非常重要的作用, 在化合物(1)中存在 4 种类型的氢键, 分别为: O-H...O, O-H...Cl, N-H...Cl, C-H...Cl, 其中 C-H...Clⁱⁱ 氢键(H(8A) ... Cl(1) 0.270 nm, C(8) ... Cl(1) 0.359 3 nm, ∠ C(8)-H(8A) ... Cl(1)=161°), N-H ... Clⁱ(H(3A) ... Cl(1) 0.239 0 nm, N(3) ... Cl(1) 0.321 2 nm, ∠ N(3)-H(3A) ... Cl(1)=160°) (Symmetry code:



Dotted lines represent H-bonds; Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: $^{ii} -0.5-x, -0.5+y, z$

图 2 化合物 **1** 由氢键构筑的二维结构示意图

Fig.2 Simplified 2D structure of compound **1**

$^{ii} -0.5-x, -0.5+y, z$), 这种氢键作用使得化合物 **1** 的结构由零维扩展为二维的层状结构(图 2)。此外,在化合物 **1** 中还存在 BIDP 配体芳环间的 π - π 堆积作用。环(1):C14→C15→C16→C17→C18→C19, 环(2):C1→C2→C3→C4→C5→N1, 环(3):C4→C5→C6→C7→C11→C12, 环(4):C11→C12→C13→N3→N4。环(1)至环(4)平面的质心坐标分别为: $-0.059\ 33, 0.365\ 43, 0.542\ 93; -0.014\ 03, 1.197\ 25, 0.659\ 22; -0.323\ 60, 0.726\ 32, 0.667\ 68; -0.267\ 04, 0.101\ 10, 0.623\ 18$ 。其中环(1)平面与环(2)平面的质心距离为 $0.360\ 70\ \text{nm}$, 环(3)平面和环(4)平面的质心距离为 $0.364\ 41\ \text{nm}$ 。环(1)与环(2)平面, 环(3)和环(4)平面的二面角分别为 0.93° 和 5.26° 。氢键作用和 π - π 堆积作用增强了化合物 **1** 的稳定性, 通过热失重曲线可以证明这点。

2.2 红外光谱

在化合物 **1** 中, O-H 伸缩振动出现在 $3\ 369\ \text{cm}^{-1}$, 配位的邻菲洛啉分子中的 C=C 和 C=N 伸缩振动峰出现在 $1\ 509$ 和 $836\ \text{cm}^{-1}$ 处, 在 $700\ \text{cm}^{-1}$ 以下的吸收峰应该属于 Mn-N 的特征峰, 红外光谱数据与化合物的晶体结构揭示的配位环境相一致。

2.3 X 射线粉末衍射光谱

化合物 **1** 的 X 射线粉末衍射拟合谱图和实验谱图如图 3 所示, 从图中可以看出 2 个谱图除了一些小的杂峰稍有区别外, 主要的峰型吻合性较好, 从而也说明了化合物 **1** 的晶体纯度较好^[19-20]。

2.4 热失重分析

为了检验标题化合物的热稳定性, 我们以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度在氮气氛围内测定了化合物的

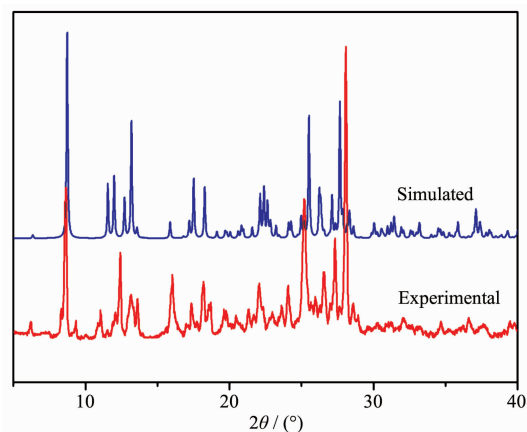


图 3 化合物 **1** 的 X 射线粉末衍射的拟合和实验谱图

Fig.3 Experimental and simulated X-ray powder diffraction patterns of compound **1**

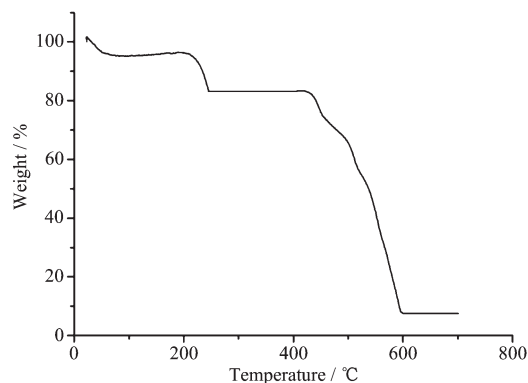


图 4 化合物 **1** 的热失重曲线图

Fig.4 TGA curve of compound **1**

稳定性。图 4 为标题化合物的热稳定性分析(TGA)曲线图。研究表明: 标题化合物在氮气气氛中, 在室温至 $700\ ^\circ\text{C}$ 范围内的失重分 2 个阶段进行。第一阶段, 失重率约为 16.53% , 对应失去的产物可能是 4

个水分子和 2 个氯离子 (理论值为 15.07%); 245~595 °C 为第二阶段, 失重率 77.21%, 对应所失去的产物可能是 1 个邻菲咯啉分子 (理论值为 79.12%), 与晶体结构相符。

2.5 紫外-可见吸收光谱

化合物 **1** 和配体 BIDP 在室温下测得的固态紫外-可见吸收光谱图见图 5, 从图中我们可以看到化合物 **1** 的最大吸收峰在 458 nm。配体 BIDP 的最大紫外-可见吸收峰出现在 317 nm。相对于自由配体 BIDP, 化合物 **1** 的吸收峰红移了 141 nm。其原因可能是当自由配体与金属配位后, 由于大的共轭体系的形成使得吸收峰发生了比较大的红移。

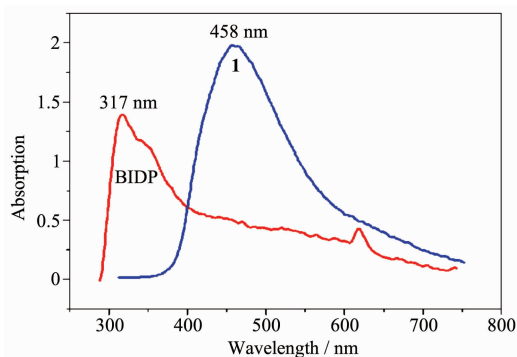


图 5 化合物 **1** 在室温下的紫外-可见吸收光谱

Fig.5 UV-Vis spectra of the ligand and compound **1** at room temperature

2.6 固体发光光谱

图 6 为化合物 **1** 和配体 BIDP 分别在 325 nm 作检测波长下测得的固体发射光谱, 在图上我们可以观察到化合物 **1** 和配体的最大发射波长分别是 624 和 578 nm, 相对于自由配体, 化合物的发光范围红移了 46 nm, 发光机理可以归属为配体-金属

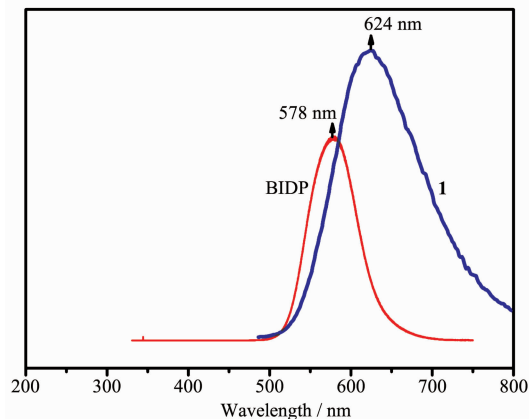


图 6 化合物 **1** 和配体在室温下的固体发光光谱图

Fig.6 Luminescent spectrum of ligand and compound **1** in solid state at room temperature

的跃迁(LMCT)^[21]。化合物 **1** 的强发光性能可能是由于含氮配体的刚性所致, 配体的刚性平面减少了分子的振动, 随着分子刚性的增强, 其荧光强度也相应地增强。化合物 **1** 热稳定性较好, 并且不溶于水和普通的有机溶剂, 具有良好的光致发光的性能, 可以作为潜在的发光材料。

3 结 论

在化合物 **1** 中存在 4 个游离的水分子, 其中存在的氢键作用和 π - π 堆积作用使得化合物的结构由零维扩展为二维层状结构。初步研究了化合物(**1**)的固体发光性, 结果表明此化合物具有良好的光致发光的性能, 有望在光学材料方面得到应用。

参考文献:

- [1] Batten S R, Robson R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*: 1460-1494
- [2] Wu C D, Hu A, Zhang L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*: 8940-8941
- [3] Blake A J, Champness N R, Easun T L, et al. *Nat. Chem.*, **2010**, *2*: 688-694
- [4] LI Wei(李薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**, *23*(12): 2023-2027
- [5] Yamada S. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *537*: 190-192
- [6] Suen M C, Keng T C, Wang J C. *Polyhedron*, **2002**, *21*: 2705-2710
- [7] Evans O R, Lin W. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*: 511-522
- [8] Ye J W, Wang J, Zhang J Y, et al. *CrystEngComm*, **2007**, *9*: 515-523
- [9] Cui R H, Xu Y H, Jiang Z H. *Inorg. Chem. Comm.*, **2009**, *12*: 934-936
- [10] DENG Yue-Yi(邓月义), LIU Fa-Qian(刘法谦), LIU Bao-Cheng(刘保成). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2000**, *16*(2): 1396-1401
- [11] HUANG Yan-Ju(黄艳菊), NI Liang(倪良), TONG Bo(仝博), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, *29*(6): 1289-1294
- [12] Steck E A, Day A R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1943**, *65*: 452-456
- [13] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, **1997**.
- [14] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, **1997**.
- [15] Biju A R, Rajasekharan M V. *J. Mol. Struct.*, **2008**, *875*: 456-461

- [16]Zhang S H, Feng C. *J. Mol. Struct.*, **2010**,**977**:65-78
- [17]LI Wei(李薇), LI Chang-Hong(李昶红), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**, **24**(9):1510-1513
- [18]LIU Chun-Bo(刘春波), ZHAO Han(赵晗), WANG Shan-Shan(王珊珊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**,**29**(7):1533-1538
- [19]Wang Z, Bai F Y, Xing Y H, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**,**636**:1570-1575
- [20]Akhbari K, Morsali A. *J. Coord. Chem.*, **2013**,**64**:3521-3530
- [21]Li M X, Wang H, Liang S W, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**:4626-4633