

不对称 Salen 配体的 Ni(II)/Cu(II)/Mn(III)配合物的合成及其晶体结构

张奇龙^{*1,2} 王家忠^{3,4} 杨小生¹ 朱必学⁴

(¹ 贵州医科大学, 药用植物功效与利用国家重点实验室, 贵阳 550014)

(² 贵州医科大学基础医学院, 贵阳 550025)

(³ 贵州中烟工业有限责任公司, 贵阳 550009)

(⁴ 贵州省大环化学及超分子化学重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 将 (1*R*, 2*R*)-环己二胺与 2-羟基-1-萘甲醛和 3,5-二叔丁基水杨醛反应, 得到非对称 Salen 配体 H₂L, 然后将配体 H₂L 与 Ni(OAc)₂·4H₂O、Cu(OAc)₂·H₂O、Mn(OAc)₂·4H₂O 进行配位反应, 得到 3 个单核配合物 [Ni(L)]·CH₂Cl₂ (**1**), [Cu(L)] (**2**), [Mn(L)(Cl)]·CH₂Cl₂ (**3**), 分别采用 ¹H NMR、FT-IR 和元素分析对化合物进行了表征, 并通过 X 射线单晶衍射技术测定了配体和 3 个配合物的晶体结构。配体 H₂L 属于正交晶系, *P*₂₁₂₁ 空间群。配合物 **1** 属于单斜晶系, *P*₂₁/*c* 空间群, 而配合物 **2** 和配合物 **1** 的结构相似。配合物 **3** 属于三斜晶系, *P* $\bar{1}$ 空间群。

关键词: 不对称 Salen 配体; 配合物; 合成; 晶体结构

中图分类号: O614.81⁺3; O614.121; O614.71⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)01-0132-07

DOI: 10.11862/CJIC.2020.030

Synthesis and Crystal Structure of Ni(II)/Cu(II)/Mn(III) Complexes with Asymmetric Salen Ligand

ZHANG Qi-Long^{*1,2} WANG Jia-Zhong^{3,4} YANG Xiao-Sheng¹ ZHU Bi-Xue⁴

(¹State Key Laboratory of Functions and Applications of Medicinal Plants, Guizhou Medical University, Guiyang 550014, China)

(²School of Basic Medical Sciences, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China)

(³China Tobacco Guizhou Industrial Co., Ltd., Guiyang 550009, China)

(⁴Key laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Reaction of (1*R*, 2*R*)-diaminocyclohexane with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and 3,5-di-tert-butyl salicylaldehyde gave an asymmetric salen ligand H₂L. Then H₂L conducted the coordination reaction with Ni(OAc)₂·4H₂O, Cu(OAc)₂·H₂O and Mn(OAc)₂·4H₂O, and three mononuclear complex of [Ni(L)]·CH₂Cl₂ (**1**), [Cu(L)] (**2**) and [Mn(L)(Cl)]·CH₂Cl₂ (**3**) were obtained. The compounds were characterized by ¹H NMR, FT-IR and elemental analysis respectively and the crystal structure of ligand and three complexes were measured through X-ray single crystal diffraction technology. The ligand H₂L belongs to the orthorhombic system, *P*₂₁₂₁ space group. Complex **1** belongs to the monoclinic system, *P*₂₁/*c* space group, and the structures of complex **2** and **1** are similar. Complex **3** belongs to the triclinic system, *P* $\bar{1}$ space group. CCDC: 1939801, H₂L; 1939803, **1**; 1939802, **2**; 1939804, **3**.

Keywords: asymmetric salen ligand; complex; synthesis; crystal structure

收稿日期: 2019-07-11。收修改稿日期: 2019-10-17。

贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2019]2792 号)和贵州省科技计划项目(黔科合平台人才[2018]5779-14)资助。

*通信联系人。E-mail: gzuqlzhang@126.com

Salen 配体是由二胺类分子与二醛或者二酮类分子通过缩合反应得到的含有 2 个 C=N 双键的四齿席夫碱配体^[1-2]。Salen 配体及其金属配合物因其容易制备、结构上的易修饰性、多变的配位几何构型、高度不对称的配位环境、独特的电子态等特点而备受化学家们的关注^[3-6]。具有不对称结构的 salen 配体及其金属配合物类似于生命体系的真实情况,使得该类化合物被广泛用于生命体系中金属蛋白的模拟研究^[7-8]。具有不对称结构的 salen 金属配合物在不对称催化^[9-10]、非线性光学材料^[11-12]、磁性^[13]等领域也有着重要的应用与研究价值。合成不对称结构的 salen 化合物相对困难,在合成过程中稍微不注意控制条件,就会生成对称的 salen 化合物。合成不对称结构的 salen 化合物,首先需要形成较为稳定的“半体”(half unit),即二胺化合物中仅一个胺基与醛或酮进行缩合反应,另一个胺基没有反应,然后再将“半体”与另一种醛或酮进行缩合反应得到不对称结构的 salen 化合物^[14]。但大多数“半体”是不稳定的,实验中很难分离得到纯组分,从而限制了具有不对称结构的 salen 及其配合物的合成与研究。在这里,我们合成得到不对称结构的 salen 配体 H₂L,然后将配体 H₂L 与 Ni(OAc)₂·4H₂O、Cu(OAc)₂·H₂O、Mn(OAc)₂·4H₂O 进行配位反应,得到 3 个单核配合物[Ni(L)]·CH₂Cl₂ (1),[Cu(L)] (2),[Mn(L)(Cl)]·CH₂Cl₂ (3),研究了它们的晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂和测试仪器

(1*R*,2*R*)-环己二胺、2-羟基-1-萘甲醛、3,5-二叔丁基水杨醛、Ni(OAc)₂·4H₂O、Cu(OAc)₂·H₂O、Mn(OAc)₂·4H₂O 及其它所用试剂均为分析纯。表征所用仪器有 JEOL ECX 500 MHz 核磁共振仪、Bio-Rad 型傅立叶红外光谱仪(4 000~400 cm⁻¹)、Vario EL III 型元素分析仪,晶体结构测定采用 Bruker Smart Apex 单晶衍射仪。

1.2 配体及其配合物的合成

配体的合成:在 N₂ 保护下,向 250 mL 的三颈瓶中依次加入(1*R*,2*R*)-环己二胺 1.14 g (0.01 mol) 和 60 mL 无水乙醇,再将 2-羟基-1-萘甲醛 1.72 g(0.01 mol)的无水乙醇溶液(50 mL)缓慢滴加到(1*R*,2*R*)-环己二胺溶液中,在 30 min 内滴加完毕,继续搅拌,恒温 45 °C 反应 20 min。再将含 2.34 g(0.01 mol) 3,5-二叔丁基水杨醛的甲醇溶液(60 mL)加入上述反应

液中,室温下继续反应 1 h。反应达到平衡后,有固体析出,滤除固体,将滤液降温至 0 °C 以下,并静置过夜,得黄色固体。经过柱层析(二氯甲烷/乙酸乙酯,4:1, V/V)分离,减压蒸干,固体经真空干燥,得化合物 H₂L 1.87 g。产率:38.7%。¹H NMR(CDCl₃):δ 14.44 (s, 1H, NaPh-OH), 13.62(s, 1H, Ph-OH), 8.67(s, 1H, -CH=N-), 8.26(s, 1H, -CH=N-), 7.65~6.83(m, 10H, Ar-H), 3.52 (m, 2H, Chiral-H), 3.22(m, 1H, Chiral-H), 2.20~1.40(m, 8H, CH₂), 1.46(m, 9H, -CH₃), 1.11(m, 9H, -CH₃)。元素分析按 C₃₂H₄₀N₂O₂ 计算值 (%):C 79.30, H 8.32, N 5.78; 实验值(%):C 79.25, H 8.26, N 5.80。

配合物 1 的合成:称取 0.968 g(2 mmol) H₂L 溶于 20 mL 二氯甲烷中,缓慢滴加 Ni(OAc)₂·4H₂O 0.498 g(2 mmol)的甲醇溶液,反应 1 h 有棕色沉淀生成,过滤、用乙醇、水依次分别洗 3 次,真空干燥,得 0.76 g 配合物 1, 产率:70.0%。FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3 441(s), 2 945(s), 2 862(m), 1 613(s), 1 536(m), 1 438(m), 1 402(w), 1 339(m), 1 251(w), 1 170(m), 922(w), 830(m), 741(m), 574(w), 431(w)。元素分析按 C₃₃H₄₀Cl₂N₂NiO₂ 计算值(%):C 63.29, H 6.44, N 4.47; 实验值(%):C 63.25, H 6.40, N 4.50。

配合物 2 的合成:按上述配合物 1 的合成方法, H₂L 与 Cu(OAc)₂·H₂O 反应合成得到 0.73 g 棕色配合物,产率:67.1%。FT-IR(KBr, cm⁻¹): 3 440(m), 2 946 (s), 2 861(m), 1 616(s), 1 535(s), 1 438(m), 1 433(s), 1 390(m), 1 344(s), 1 248(m), 1 164(s), 1 036(w), 966 (w), 832(m), 786(w), 741(s), 554(m), 464(w)。元素分析按 C₃₂H₃₈CuN₂O₂ 计算值(%):C 70.37, H 7.01, N 5.13; 实验值(%):C 70.35, H 7.05, N 5.10。

配合物 3 的合成:称取 0.968 g(2 mmol) H₂L 溶于 20 mL 无水乙醇中,加入溶有 1.47 g (3 mmol) Mn(OAc)₂·4H₂O 的乙醇溶液,回流反应 5 h,降至室温,加入 0.186 g(3.0 mmol) LiCl,空气鼓泡,室温搅拌 3 h,反应完毕,过滤即得产品,依次用乙醇,蒸馏水洗涤数次,干燥得棕红色固体 0.677 g, 产率:63.0%。FT-IR(KBr, cm⁻¹): 3 433(s), 2 923(s), 2 855(s), 1 617(s), 1 540 (m), 1 458 (m), 1 339 (m), 1 309 (m), 1 248(m), 1 171(w), 1 029(w), 972(w), 921(w), 837(m), 747(s), 568(s)。元素分析按 C₃₃H₄₀Cl₃MnN₂O₂ 计算值 (%):C 60.24, H 6.13, N 4.26; 实验值(%):C 60.20, H 6.10, N 4.23。

1.3 晶体结构测定和粉末衍射测定

将配体及其配合物溶解于三氯甲烷和乙醇的混

合溶液中,缓慢挥发后得到配体及其配合物的晶体,选取大小合适的配合物晶体,用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪,采用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),以 φ - ω 扫描方式在一定的 θ 范围($1.50^\circ\sim 24.99^\circ$, H_2L ; $1.83^\circ\sim 25.00^\circ$, **1**; $1.39^\circ\sim 25.00^\circ$, **2**; $1.06^\circ\sim 25.00^\circ$, **3**)内收集单晶衍射数据,衍射强度数

据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及其各向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 程序完成^[15],有关晶体学数据详见表 1。

CCDC: 1939801, H_2L ; 1939803, **1**; 1939802, **2**; 1939804, **3**。

表 1 配合物及其配合物的晶体学及结构修正数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for the ligand and complexes

	H_2L	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{NiO}_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{CuN}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{Cl}_3\text{MnN}_2\text{O}_2$
Formula weight	484.66	626.28	546.18	657.96
Temperature / K	293(2)	293(2)	293(2)	273(2)
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a / nm	0.998 0(4)	1.151 8(2)	1.479 69(10)	1.131 10(6)
b / nm	1.111 4(5)	2.067 7(3)	0.960 81(6)	1.537 02(8)
c / nm	2.708 1(11)	1.469 3(2)	1.984 65(12)	2.050 66(11)
$\alpha / (^\circ)$				73.677(2)
$\beta / (^\circ)$		116.466(10)	97.616(2)	75.657(2)
$\gamma / (^\circ)$				78.795(2)
V / nm^3	3.004(2)	3.132 5(9)	2.796 7(3)	3.284 8(3)
Z	4	4	4	4
$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.072	1.328	1.297	1.330
μ / mm^{-1}	0.066	0.822	0.812	0.677
$F(000)$	1 048	1 320	1 156	1 376
Crystal size / mm	0.19×0.18×0.16	0.18×0.17×0.16	0.18×0.16×0.14	0.19×0.17×0.15
Reflection	20 056	33 231	23 710	35 480
Unique	5 274	5 506	4 910	11 466
Observed reflection	3 918	4 311	4 397	9 066
Number of parameters	364	403	376	848
GOF	1.071	1.157	1.274	1.218
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	$R_1=0.046\ 3$, $wR_2=0.124\ 4$	$R_1=0.099\ 3$, $wR_2=0.203\ 0$	$R_1=0.061\ 8$, $wR_2=0.153\ 0$	$R_1=0.117\ 8$, $wR_2=0.255\ 9$
R indices (all data)	$R_1=0.067\ 8$, $wR_2=0.134\ 8$	$R_1=0.119\ 0$, $wR_2=0.211\ 4$	$R_1=0.067\ 6$, $wR_2=0.155\ 3$	$R_1=0.136\ 7$, $wR_2=0.263\ 5$
$(\Delta\rho)_{\text{max}} (\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	211, -188	675, -618	605, -701	1 258, -1 097

2 结果与讨论

2.1 配体及其配合物的紫外可见光谱

从图 1 中可以看出,非对称 Salen 配体 H_2L 的 λ_{max} 分别出现在 262、331 nm 和 424 nm 三处。在 262 nm 处的吸收归属为芳环的 π - π^* 跃迁产生,331 nm 处的吸收应该归属于 C=N 双键的 π - π^* 跃迁所致,424 nm 谱带为 n - π^* 跃迁吸收峰。配合物 **1** 的 λ_{max} 分别出现在 268、350 nm 和 425 nm 三处。在 268 nm 处的吸收归属为芳环的 π - π^* 跃迁产生,350

nm 处的吸收应该归属于 C=N 双键的 π - π^* 跃迁所致,425 nm 谱带为 n - π^* 跃迁吸收峰。配合物 **2** 的 λ_{max} 分别出现在 242、266 nm 和 380 nm 三处。在 242 nm 处的吸收归属为芳环的 π - π^* 跃迁产生,266 nm 处的吸收应该归属于 C=N 双键的 π - π^* 跃迁所致,380 nm 谱带为 n - π^* 跃迁吸收峰。配合物 **3** 的 λ_{max} 分别出现在 243、329 nm 和 444 nm 三处。在 243 nm 处的吸收归属为芳环的 π - π^* 跃迁产生,329 nm 处的吸收应该归属于 C=N 双键的 π - π^* 跃迁所致,444 nm 谱带为 n - π^* 跃迁吸收峰。

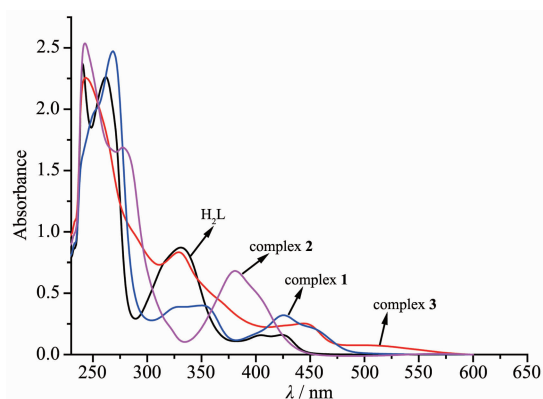
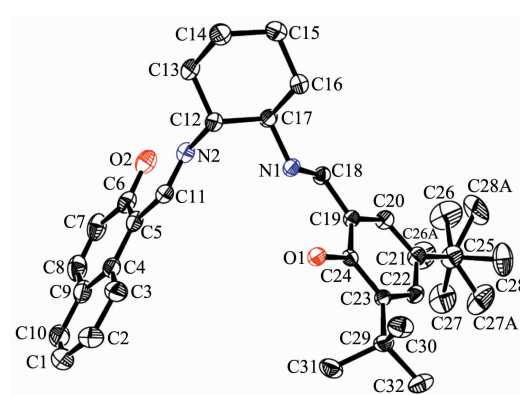


图 1 配体及其配合物 1~3 的 UV-Vis 光谱

Fig.1 UV-Vis spectra of the ligand and complexes 1~3



Probability of ellipsoid is 30%

图 2 配体 H_2L 的分子结构Fig.2 Molecular structure of ligand H_2L

2.2 配体及其配合物的晶体结构

2.2.1 配体 H_2L 的晶体结构

配体 H_2L 属于正交晶系, $P2_12_12_1$ 空间群, 配体 H_2L 的分子结构如图 2 所示。配体分子结构显示环己二胺上的 2 个胺基分别与 2-羟基萘醛和 3,5-叔丁基水杨醛的醛基进行缩合反应生成不对称 salen 配体。2-羟基萘醛芳环所在平面和 3,5-叔丁基水杨醛芳环所在的平面近似垂直, 其二面角为 89.85° , 2 个醛羟基的朝向相反, 并且 2 个羟基都和亚胺氮原子形成 $O-H\cdots N$ 分子内氢键(氢键参数见表 2), 分子间存在 $C2-H2\cdots Cg(2)$ 、 $C10-H10\cdots Cg(4)$ 、 $C15-H15B\cdots Cg(1)$ 、 $C32-H32A\cdots Cg(4)$ 等 4 个 $C-H\cdots\pi$ 相互作用(氢键参数见表 2)。

2.2.2 配合物 1 的晶体结构

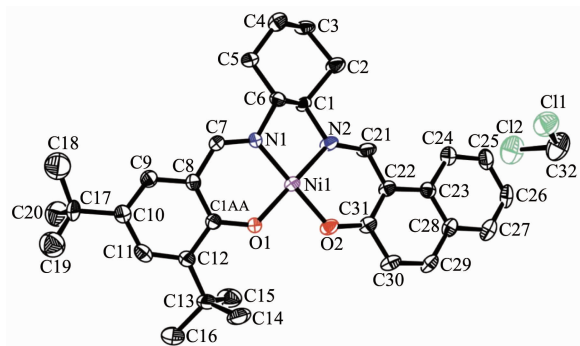
配合物 1 的分子结构如图 3 所示, 主要键长、键角列在表 3 中。配合物 1 属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。不对称单元中包含 1 个配合物 1 分子和 1 个二氯甲烷分子, 中心 Ni(II) 离子具有近似四方平面的配位构型, 分别与苯环的羟基氧原子、萘环的羟基氧原子、2 个亚胺氮原子配位, 形成 1 个五元环结构和 2 个六元环结构。Ni1-O1、Ni1-O2、Ni1-N1、Ni1-N2 的键长分别为 0.182 9(5)、0.183 0(5)、0.183 6(6) 和 0.183 3(6) nm, Ni(II) 周围的键角在 $85.1(2)^\circ\sim 177.1(3)^\circ$ 范围, 苯环与萘环的二面角为 158.81° 。配合物 1 分子中的六元环己烷无序。配合物 1 分子间通过 C2-

表 2 化合物 H_2L 及配合物 1~2 的氢键参数Table 2 Structural parameters of hydrogen bonds for compound H_2L and complexes 1~2

D-H $\cdots$ A	$d(D-H)$ / nm	$d(H\cdots A)$ / nm	$d(D\cdots A)$ / nm	$\angle DHA$ / ($^\circ$)
H_2L				
O1-H1 $\cdots$ N1	0.082 01	0.188 98	0.262 2(3)	148.08
O2-H2 $\cdots$ N2	0.082 01	0.182 52	0.256 0(3)	148.33
C30-H30A $\cdots$ O1	0.082 01	0.245 06	0.308 2(4)	123.12
C31-H31A $\cdots$ O1	0.082 01	0.233 34	0.298 8(4)	124.89
C2-H2 $\cdots$ Cg2 ⁱ	0.093 1	0.316 55	0.395 5(5)	143.94
C10-H10 $\cdots$ Cg4 ⁱ	0.093 1	0.290 32	0.382 6(5)	172.18
C15-H15B $\cdots$ Cg1 ⁱⁱ	0.097 0	0.275 10	0.371 3(5)	171.19
C32-H32A $\cdots$ Cg4 ⁱⁱⁱ	0.096 0	0.282 44	0.376 3(4)	165.69
1				
C1-H1 $\cdots$ Cg1 ^{iv}	0.098 0	0.252 0	0.349 7	174.88
C6-H6 $\cdots$ Cg2 ^v	0.098 0	0.268 1	0.352 8	144.96
2				
C28-H28 $\cdots$ O2 ^{vi}	0.093	0.247	0.338 41(2)	169

Symmetry codes: ⁱ $1/2+x, -1/2-y, 1-z$; ⁱⁱ $-1/2+x, 1/2-y, 1-z$; ⁱⁱⁱ $-x, -1/2+y, 1/2-z$; ^{iv} x, y, z ; ^v $-x, 1/2+y, 1/2-z$; ^{vi} $-x, 1/2+y, -1/2-z$.

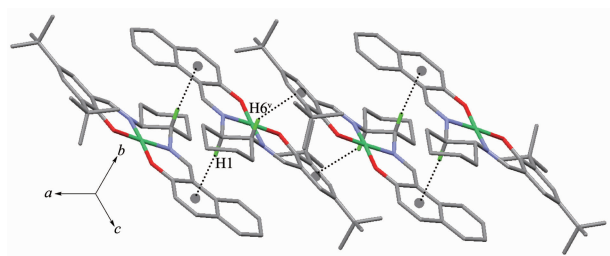
H2...Cg(1)、C6-H6...Cg(2)等 C-H... π 相互作用(氢键参数见表 2)扩展成一维结构(图 4)。



Probability of ellipsoid is 30%

图 3 配合物 1 的分子结构

Fig.3 Molecular structure of complex 1



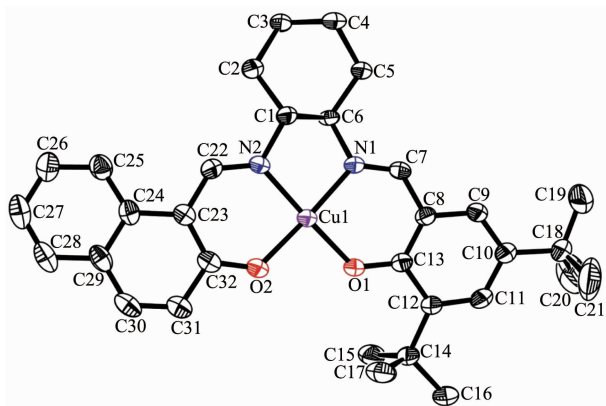
Probability level: 20%; Symmetry codes: $^v -x, 1/2+y, 1/2-z$

图 4 配合物 1 通过 C-H... π 相互作用扩展形成的一维结构

Fig.4 One-dimensional structure of complex 1 formed through C-H... π weak interactions

2.2.3 配合物 2 的晶体结构

配合物 2 的分子结构如图 5 所示,主要键长、键角列在表 3 中。配合物 2 和配合物 1 的结构相似,配合物 2 中苯环与萘环的二面角为 171.57° ,比配合物 1 大。配合物 2 分子中的六元环己烷也无序。分子之

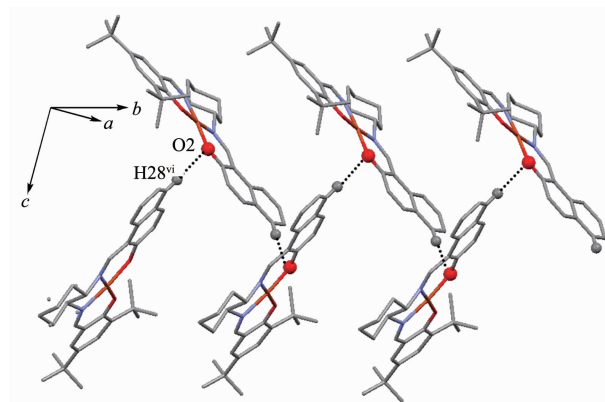


Probability of ellipsoid is 30%

图 5 配合物 2 的分子结构

Fig.5 Molecular structure of complex 2

间存在非典型 C28-H28...O2 分子间氢键(氢键参数见表 2,如图 6 所示)。



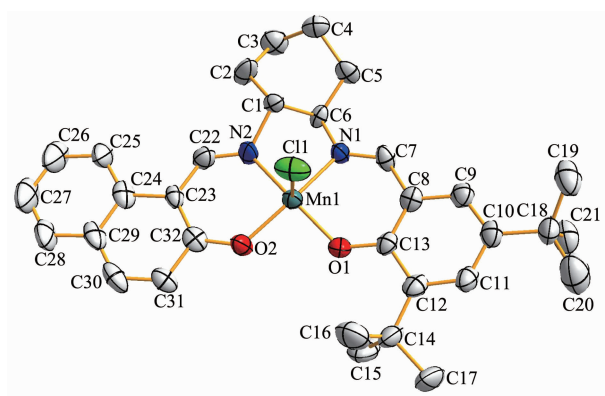
Probability level: 20%; Symmetry codes: $^vi -x, 1/2+y, -1/2-z$

图 6 配合物 2 通过 C28-H28...O2 相互作用扩展形成的一维结构

Fig.6 One-dimensional structure of complex 2 formed through C28-H28...O2 weak interactions

2.2.4 配合物 3 的晶体结构

配合物 3 的分子结构如图 7 所示,主要键长、键角列在表 3 中。配合物 3 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,不对称单元中包含 2 个配合物 3 分子和 2 个二氯甲烷分子,中心 Mn(III)离子具有近似四方锥形的配位构型,分别与苯环的羟基氧原子、萘环的羟基氧原子、2 个亚胺氮原子以及氯原子进行配位,形成一个五元环结构和 2 个六元环结构。Mn1-Cl1、Mn1-O1、Mn1-O2、Mn1-N1、Mn1-N2 的键长分别为 0.239 8(3)、0.187 3(6)、0.187 2(5)、0.197 5(7)、0.195 4(6) nm, Mn2-Cl2、Mn2-O3、Mn2-O9、Mn2-N3、Mn2-N4 的键长分别为 0.236 4(3)、0.186 3(6)、0.188 0(6)、0.197 7(7)、0.198 3(8) nm。Mn(III)周围的键角在 $81.8(3)^\circ \sim 163.2(3)^\circ$



Probability of ellipsoid is 30%

图 7 配合物 3 的分子结构

Fig.7 Molecular structure of complex 3

表 3 配合物 1~3 的部分键长和键角

Table 3 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for complexes 1~3

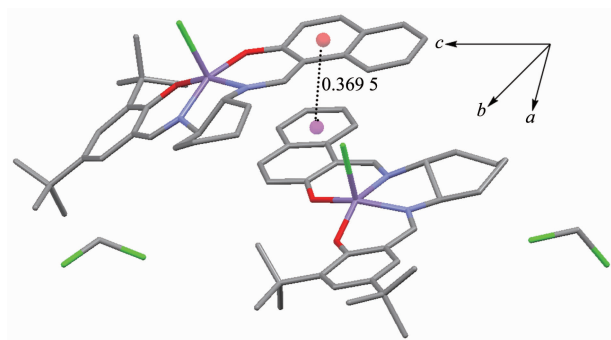
1					
Ni1-O1	0.182 9(5)	Ni1-O2	0.183 0(5)	Ni1-N1	0.183 6(6)
Ni1-N2	0.183 3(6)				
O1-Ni1-O2	85.1(2)	O1-Ni1-N1	94.6(2)	O1-Ni1-N2	177.1(3)
O2-Ni1-N1	177.0(3)	O2-Ni1-N2	94.4(2)	N2-Ni1-N1	86.1(3)
2					
Cu1-O1	0.188 9(3)	Cu1-O2	0.190 6(3)	Cu1-N1	0.192 9(4)
Cu1-N2	0.192 8(4)				
O1-Cu1-O2	90.96(14)	O1-Cu1N1	93.29(15)	O1-Cu1-N2	175.72(17)
O2-Cu1-N1	173.80(17)	O2-Cu1-N2	91.88(15)	N2-Cu1-N1	84.14(16)
3					
Mn1-Cl1	0.239 8(3)	Mn1-O1	0.187 3(6)	Mn1-O2	0.187 2(5)
Mn1-N1	0.197 5(7)	Mn1-N2	0.195 4(6)	Mn2-Cl2	0.236 4(3)
Mn2-O3	0.186 3(6)	Mn2-O9	0.188 0(6)	Mn2-N3	0.197 7(7)
Mn2-N4	0.198 3(8)				
O1-Mn1-Cl1	103.9(2)	O1-Mn1-N1	90.5(3)	O1-Mn1-N2	159.9(3)
O2-Mn1-Cl1	100.7(2)	O2-Mn1-O1	91.4(2)	O2-Mn1-N1	161.0(3)
O2-Mn1-N2	90.1(2)	N1-Mn1-Cl1	97.2(2)	N2-Mn1-Cl1	95.4(2)
N2-Mn1-N1	81.8(3)	O3-Mn2-Cl2	104.1(2)	O3-Mn2-O9	92.4(3)
O3-Mn2-N3	89.4(3)	O3-Mn2-N4	155.1(4)	O9-Mn2-Cl2	100.3(2)
O9-Mn2-N3	163.2(3)	O9-Mn2-N4	89.7(3)	N3-Mn2-Cl2	95.4(2)
N3-Mn2-N4	81.8(3)	N4-Mn2-Cl2	100.0(3)		

范围内。氯原子位于四方锥形的顶部。尽管不对称单元中 2 个 Mn(III) 离子的配位构型都是近似四方锥形,但是结构有点差异。Mn1 到{N₂O₂}构成的平面(锥底)的距离为 0.031 5 nm, Mn2 到{N₂O₂}构成的平面(锥底)的距离为 0.033 5 nm, 包含 Mn1 的配合物分子中苯环与萘环的二面角为 150.88°, 包含 Mn2 的

配合物分子中苯环与萘环的二面角为 172.53°, 即包含 Mn1 的配合物分子更加扭曲。与配合物 1、2 相似的是, 配合物 3 分子中的六元环己烷也无序, 另外配合物 3 中有一个叔丁基也无序。不对称单元中包含的 2 个配合物 3 分子间存在 $\pi \cdots \pi$ 相互作用(图 8)。

参考文献:

- [1] LI Yun-Tong(李运彤), DONG Jing-Wen(董婧雯), LU Yao(芦瑶), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**, **34**(6):1192-1198
- [2] Mahapatra P, Ghosh S, Giri S, et al. *Inorg. Chem.*, **2017**, **56**: 5105-5121
- [3] XU Da-Qian(徐大乾), SUN Qiang-Sheng(孙强盛), XIA Chun-Gu(夏春谷), et al. *SCIENTIA SINICA Chimica*(中国科学: 化学), **2018**, **48**(12):1619-1626
- [4] ZOU Xiao-Chuan(邹晓川), SHI Kai-Yun(石开云), WANG Cun(王存), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **32**(9):1585-1595

图 8 配合物 3 分子之间的 $\pi \cdots \pi$ 弱相互作用Fig.8 $\pi \cdots \pi$ weak interaction between complex 3 molecules

- [5] WANG Yi-Fan(王一帆), FAN Yi-Mei(范益梅), JIAN Jun(蹇君), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2017**,**75**(7):715-722
- [6] ZHANG Hui(章慧), ZENG Li-Li(曾丽丽), WANG Yue-Kui(王越奎), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2015**, **31**(12):2229-2250
- [7] Brewer R A G, Kokot E, Mockler G M, et al. *Inorg. Chem.*, **1985**,**24**:127-134
- [8] Elder R C, Jr Blubaugh E A, Heinmann W R, et al. *Inorg. Chem.*, **1983**,**22**:2777-2779
- [9] Forni G A, Druta F V, Tessore F, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:884-895
- [10] Kanis D R, Ratner M A, Marks T J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**,**114**:10338-10357
- [11] Apurba B, Drew M G B, Ghosh A. *Polyhedron*, **2010**,**29**: 1029-1034
- [12] Gradinaru A, Forni A, Druta V, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**:884-895
- [13] Lakma A, Hossain S M, Leusen J V, et al. *Dalton Trans.*, **2019**,**48**:7766-7777
- [14] WANG Jia-Zhong(王加忠), GU Jing-Chi(谷静池), ZHANG Xue-Cheng(张学成), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(2):321-325
- [15] Sheldrick G M. *SHELX-97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.