

配合物 $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构和表征

刘宇奇, 杨睿, 冯月斌, 杨朋

(昆明理工大学 理学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 合成了标题配合物 $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 并对其进行了元素分析、红外光谱、紫外光谱等研究。X 射线单晶衍射研究表明该配合物属正交晶系, 空间群 Pbca 晶胞参数: $a = 8.8807(6)$ nm, $b = 18.5173(12)$ nm, $c = 22.1154(14)$ nm, $\beta = 90^\circ$, $V = 3636.84$ nm³, $Z = 8$ 密度 $D_c = 1.605$ mg/m³, 吸收校正 $\mu = 0.895$ mm⁻¹, $F(000) = 1816$ 测量温度为 $T = 298(2)$ K, 最终偏差因子分别为 $R_1 = 0.0467$ 和 $\omega R_2 = 0.1311$ 晶体结构表明, 每个 $\text{Mn}(\text{II})$ 原子与来自邻二氮菲的 2 个氮原子和 4 个溶剂水分子的氧原子配位, 形成畸变的八面体结构。该配合物通过分子间的弱相互作用形成了一个三维网状结构。

关键词: 晶体结构; 邻二氮菲; 分子间弱相互作用; 配位聚合物

中图分类号: O742.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2008)03-0107-05

Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Complex $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

LIU Yu-qí YANG Rui FENG Yue-bin YANG Peng

(Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract The complex $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is synthesized in this study. It is then analyzed through elemental analysis, IR and UV spectra. It is shown through the single crystal X-ray diffraction study that the complex is orthorhombic, with space group Pbca . The parameters are $a = 8.8807(6)$ nm, $b = 18.5173(12)$ nm, $c = 22.1154(14)$ nm, $\beta = 90^\circ$, $V = 3636.84$ nm³, $Z = 8$, $D_c = 1.605$ mg/m³, $\mu = 0.895$ mm⁻¹, $F(000) = 1816$, $T = 298(2)$ K, $R_1 = 0.0467$ and $\omega R_2 = 0.1311$. It is made clear by the crystal structure that each $\text{Mn}(\text{II})$ atom is coordinated with two nitrogen atoms from phenanthroline and four oxygen atoms from solvate water molecules to furnish a distorted octahedral geometry. The complex forms a three-dimensional polymer through intermolecular weak interactions.

Key words crystal structure; phenanthroline; intermolecular weak interactions; coordination polymer

0 引言

金属配位聚合物因其新奇的拓扑结构及在导电、磁性材料、主客体化学和催化等方面的潜在应用价值, 一直是最活跃、最具生命力的研究领域之一^[1]。同时, 金属配位聚合物的结构和分子间弱相互作用的方式也已成为晶体工程和超分子化学研究领域中的焦点^[2]。众所周知, 分子间弱相互作用包括氢键、 π - π 堆积作用、金属离子与金属离子间的弱相互作用、螯合的环与环之间的弱相互作用等等。一方面, 在邻

收稿日期: 2007-09-04 基金项目: 昆明理工大科学研启动基金资助项目 (项目编号: 校青 2006-18 校青 2007-079)。

第一作者简介: 刘宇奇 (1975-), 女, 硕士, 讲师。主要研究方向: 分析化学及配位化学。

E-mail liuyuqi7547@163.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

二氮菲及其类似的配体中,由于存在吡啶环之间的 $\pi-\pi$ 堆积作用,因而用其构建低维的配位聚合物时,能够为形成超分子的拓扑结构提供附着力^[3],另一方面,多吡啶类配体构筑的配合物可作为人工限制酶,广泛地应用于切割 DNA^[4-6]. 因此,这类有机配体也备受人们关注. 此外,锰元素在生命体系的 O_2^{n-} ($n=0\sim 2$) 的新陈代谢中起着很重要的作用^[7-9], 如锰的超氧化物歧化酶 (MnSOD)、含锰过氧化氢酶 (Mn Catalase)、含锰核糖核苷酸还原酶 (MnRR) 以及锰的光合成氧释放配合物 (OEC) 等,都与锰配合物有着非常密切的关系. 为此,我们利用邻二氮菲配体合成了标题化合物,并解析了其晶体结构,期望以它作为新的分子探针,为进一步探讨金属配合物与 DNA 键合的模式和切割机理作深入的研究.

1 试验部分

1.1 主要仪器和试剂

试剂: $MnSO_4 \cdot H_2O$ 和邻二氮菲均为分析纯试剂,用前未经进一步纯化.

仪器: Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪; Elementar Analysensysteme GmbH VarioEL 型元素分析仪 (德国); Thermo-Nicolet AVATAR FT-R 360 型 Fourier 变换红外光谱仪 (美国); UV-Vis/IR 2401 PC 型紫外可见分光光度计 (日本岛津).

1.2 配合物的合成

室温下将 $MnSO_4 \cdot H_2O$ (0.15 mmol) 溶于 10 mL 水中搅拌 10 min, 缓慢滴加配体邻二氮菲 (0.15 mmol) 的乙醇溶液 10 mL, 溶液为亮黄色清液,继续搅拌 0.5 h, 过滤. 采用溶剂自然挥发法将滤液在室温下静置两周,得到适合单晶衍射仪测试的亮黄色晶体,产率约为 60%. 元素分析 (%): 实验值为 C, 32.84; H, 4.58; N, 6.40. 理论值为 C, 32.84; H, 4.58; N, 6.40.

1.3 晶体的结构测试

配合物是 298 (2) K 下用 BRUKER SMART1000 X 射线单晶衍射仪采用 $Mo K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071073$ nm), 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式, 在 $2.20^\circ \leq \theta \leq 28.27^\circ$ 范围内收集衍射点, 经最小二乘法修正确定晶胞参数; 共收集独立衍射点 22 142 个, 其中 4 364 ($R_{int} = 0.1512$) 独立可观测衍射用于结构求解和修正, 确定晶体空间群为 Pbc_a 晶体结构用直接法解出 (SHELXS-97, SHELXL-97)^[10-11], 并进行全矩阵最小二乘法修正. 最后的一致性因子 $R_1 = 0.0467$, $\omega R_2 = 0.1311$ ($I > 2\sigma(I)$); $R_1 = 0.0603$, $\omega R_2 = 0.1446$ (所有数据), 差值 Fourier 合成的最大残余峰 $\Delta\rho_{max} = 620 e \cdot nm^{-3}$, 最小 $\Delta\rho_{min} = -627 e \cdot nm^{-3}$. 详细的晶体学参数和测定数据列于表 1 中.

表 1 配合物 $[Mn(phen)(H_2O)_4] \cdot SO_4 \cdot 2H_2O$ 的晶体学数据

Tab. 1 Crystal data and structure refinement for $[Mn(phen)(H_2O)_4] \cdot SO_4 \cdot 2H_2O$.

经验式	$C_{12}H_{20}N_2SMnO_{10}$
相对分子质量	439.30
晶系, 空间群	Orthorhombic Pbc _a
波长 / nm	0.071073
晶体尺寸 / mm	0.32 × 0.25 × 0.17
晶胞里的分子数	8
<i>a</i> / nm	8.8807(6)
<i>b</i> / nm	18.5173(12)
<i>c</i> / nm	22.1154(14)
<i>a</i> / (°)	90
<i>β</i> / (°)	90
<i>γ</i> / (°)	90
体积 / nm ³	3.6368(4)
吸收校正 / mm ⁻¹	0.895
密度 / (mg · m ⁻³)	1.605
θ 角范围 / (°)	2.20–28.27
衍射指标	$-11 \leq h \leq 11, -2 \leq k \leq 24, -29 \leq l \leq 26$
总衍射点 / 独立衍射点	22 142 / 4 364 ($R_{int} = 0.0303$)
F(000)	181.6
最终 <i>R</i> 值 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0467, \omega R_2 = 0.1311$
<i>R</i> 值 (所有数据)	$R_1 = 0.0603, \omega R_2 = 0.1446$
拟合度	1.004
差值合成的最大和最小残余峰	620 and -627 e / nm ³

2 结果与讨论

2.1 配合物分子的晶体结构描述

标题配合物的分子结构见图 1, 部分键长和键角见表 2.

表 2 配合物的部分键长和键角.

Tab. 2 Selected bond distances (nm) and angles ($^\circ$) for the complex

化学键	键长 / nm	化学键	键长 / nm
Mn(1) - O(1)	2.157(2)	S(1) - O(5)	1.482(2)
Mn(1) - O(2)	2.1901(19)	S(1) - O(6)	1.472(2)
Mn(1) - O(3)	2.2047(19)	S(1) - O(7)	1.475(2)
Mn(1) - O(4)	2.1632(19)	S(1) - O(8)	1.468(2)
Mn(1) - N(1)	2.256(2)	Mn(1) - N(2)	2.276(2)
化学键	键角 / ($^\circ$)	化学键	键角 / ($^\circ$)
O(1) - Mn(1) - O(4)	87.51(8)	O(3) - Mn(1) - N(2)	168.21(9)
O(1) - Mn(1) - O(2)	86.66(8)	O(4) - Mn(1) - N(1)	101.63(8)
O(1) - Mn(1) - O(3)	97.93(9)	O(4) - Mn(1) - N(2)	87.22(8)
O(2) - Mn(1) - O(3)	84.21(8)	N(1) - Mn(1) - N(2)	73.31(9)
O(4) - Mn(1) - O(3)	86.33(7)	O(6) - S(1) - O(5)	109.24(13)
O(4) - Mn(1) - O(2)	168.10(8)	O(6) - S(1) - O(7)	109.61(13)
O(1) - Mn(1) - N(1)	161.77(9)	O(7) - S(1) - O(5)	108.84(14)
O(1) - Mn(1) - N(2)	91.64(9)	O(8) - S(1) - O(5)	109.51(12)
O(2) - Mn(1) - N(1)	86.91(8)	O(8) - S(1) - O(6)	109.79(13)
O(2) - Mn(1) - N(2)	103.31(8)	O(8) - S(1) - O(7)	109.84(14)
O(3) - Mn(1) - N(1)	98.36(9)	C(8) - N(2) - Mn(1)	126.8(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms

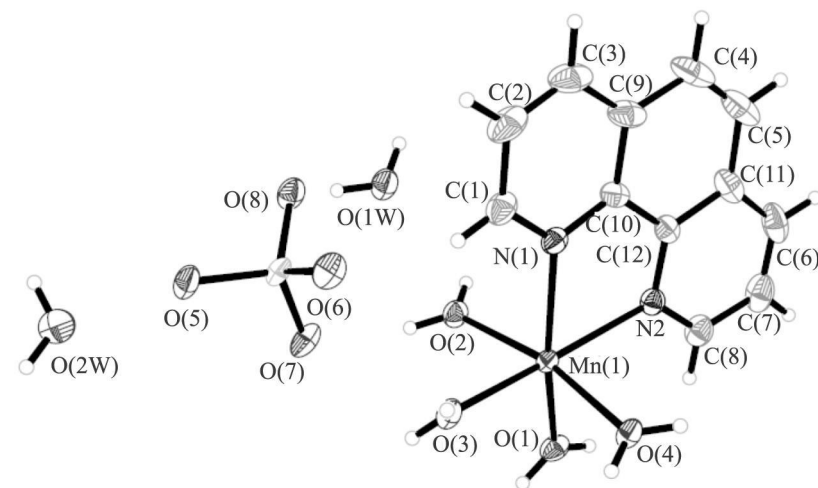


图1 标题配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the compound

X射线晶体结构分析表明, 配合物由 $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 离子, 1个 SO_4^{2-} 和 2个结晶水组成. Mn(II) 为常见的 6配位, 并且处于一个畸变的八面体的配位环境. 6个配位点分别被邻二氮菲的 2个 N原子 (N(1)和 N(2)) 以及 4个溶剂水分子的 O原子 (O(1), O(2), O(3)和 O(4)) 所占据. 2个 Mn-N键的键长分别是 2.276(2) 和 2.256(2) nm, 与配合物 $[\text{Mn}(\text{phen})_2\text{Cl}]$ (Mn-N键的键长分别是 2.287 和 2.275 nm) 的相似^[12]. 而 Mn-O键的键长在 2.157(2) ~ 2.2047(19) nm

范围之间, 相邻的 O-Mn-O的键角在 84.21(8) $^\circ$ ~ 97.93(9) $^\circ$ 范围之间. 并且, 来自于邻二氮菲的 2个配位 N原子, 2个配位的 O原子 (O(3)和 O(4)) 以及中心 Mn原子几乎就形成了一个平面, 这一点可以通过计算键角之和得以确定: 键角 O(1) - Mn(1) - N(2) 为 91.64(9) $^\circ$; O(1) - Mn(1) - O(3) 为 97.93

(9)°; O(3) - Mn(1) - N(1) 为 98.36(9)°; N(1) - Mn(1) - N(2) 为 73.31(9)°, 4 个键角之和为 361.3°.

该配合物最重要的特点在于分子间的弱相互作用在构建其超分子结构时,起着举足轻重的作用,见图 2 和表 3.

表 3 配合物的氢键键长和键角

Tab. 3 Hydrogen bond distances (0.1 nm) and bond angles (°) for the complex

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠DHA	Symmetry codes
O(1W) - H(1WB) - O(8)	0.850	2.320	2.844	120.18	
O(2W) - H(2WA) - O(6)	0.850	2.273	2.892	129.83	$x - 1/2, -y + 1/2, -z + 1$
O(3) - H(3C) - O(2)	0.850	2.220	2.995	151.67	$-x - 1, -y, -z + 1$
O(4) - H(4B) - O(8)	0.850	2.124	2.668	121.45	$-x - 1/2, y - 1/2, z$
O(4) - H(4C) - O(5)	0.850	2.004	2.771	149.69	$-x, -y, -z + 1$
O(4) - H(4C) - S(1)	0.850	2.081	3.621	162.69	$-x, -y, -z + 1$

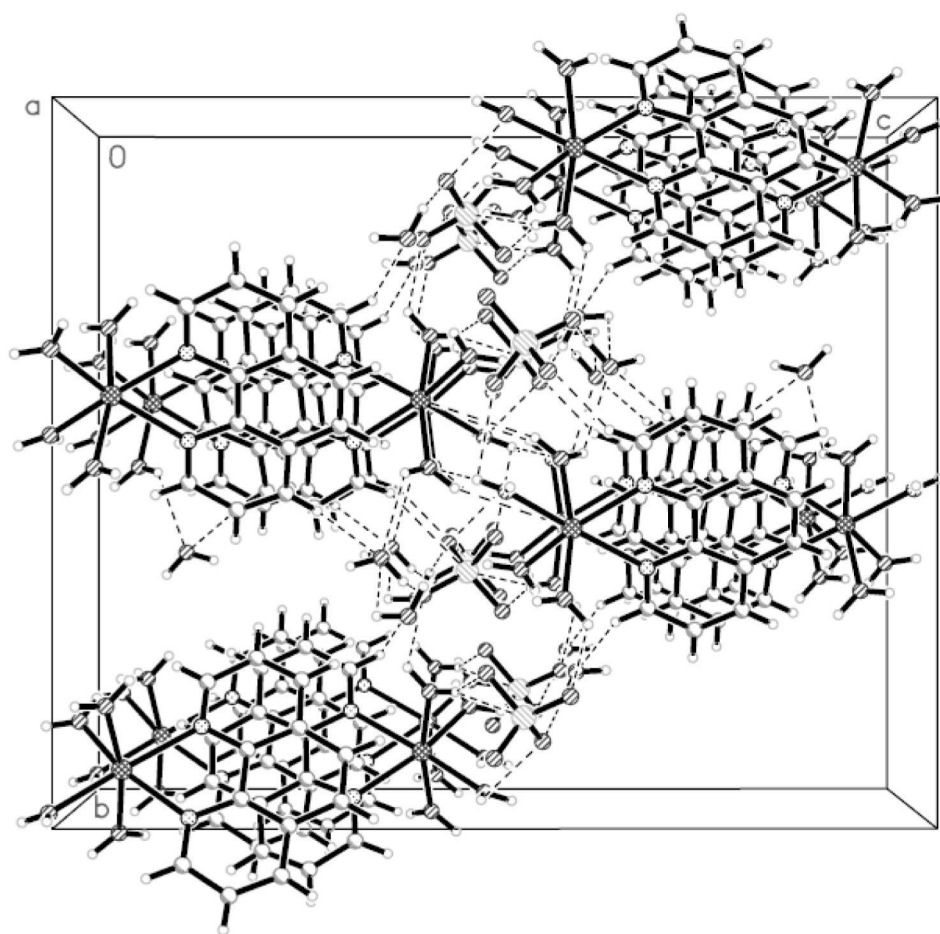


图 2 配合物的晶胞堆积图

Fig.2 Packing diagram of the compound

从图 2 可看出, $[Mn(phen)(H_2O)_4]^{2+}$ 离子, SO_4^{2-} 和 2 个游离的水分子通过分子间氢键紧密相连, 形成了超分子结构. 首先, 配合物中硫酸根上的 O(6) 和 O(8) 分别与 2 个游离的水分子上的 O(2W) - H(2WA) 和 O(1W) - H(1WB) 形成氢键, 键角分别为 129.83° 和 120.18. 其次, 硫酸根上的 2 个 O 原子 (O(5) 和 O(8)) 以及 S 原子均与 $[Mn(phen)(H_2O)_4]^{2+}$ 离子中的一个配位水分子上的 O(4) - H(4C) 和 O(4) - H(4B) 形成 3 条氢键见表 3 其中有一条氢键 (O(4) - H(4B) ... O(8)) 显示出较强的分子间作用力, (键长在 2.5 ~ 2.7 nm

之间^[13]). 再者, 1 个 $[Mn(phen)(H_2O)_4]^{2+}$ 离子中的 O 原子 (O(2)) 和另 1 个 $[Mn(phen)(H_2O)_4]^{2+}$ 离子中的水分子上的 O(4) - H(4B) 同样也形成了氢键. 此外, 配体邻二氮菲的吡啶环之间还存在 $\pi - \pi$ 堆积作用. 正是由于这些分子间作用力的存在, 使得该配合物形成了如图 2 所示的三维网状结构.

2.2 配合物的红外和紫外光谱

根据红外光谱图可知, 3114 cm^{-1} 附近的吸收峰为配合物中水的 O-H 伸缩振动峰; 1111 cm^{-1} 处强

而尖的单峰可指派为未与金属离子配位的 SO_4^{2-} 的 S-H 伸缩振动峰; 而 850 cm^{-1} 和 725 cm^{-1} 处的吸收峰, 则是参与金属离子配位的配体邻二氮菲的特征吸收峰^[14]。

由紫外光谱图可知, 配合物在 199 nm , 225 nm 和 266 nm 处出现了 3 个吸收峰, 前 2 个可指派为参与配位的邻二氮菲的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[15], 而后者 (266 nm) 为金属 \rightarrow 配体荷移跃迁。

3 结 语

综上所述, 论文报道了标题配合物的晶体结构, 对其配位方式以及空间结构作了详细的描述, 并运用元素分析、红外及紫外光谱手段对其进行了表征。

参考文献:

- [1] 李东升, 王尧宇, 刘萍, 等. 新型一维梯状双链配位聚合物 $\{[\text{Cu}(\text{malate})(2,2'\text{-bipy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ 的合成、晶体结构与表征 [J]. 化学学报, 2006, 63(6): 550-554.
- [2] Gao E J, Yu Y, Wang K H, et al. Synthesis and Crystal Structure of a Ternary Complex $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{pmal})] \cdot (8\text{H}_2\text{O})$ [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2006, 25(10): 1265-1269.
- [3] 杨燕, 曾明华, 蒙法艳, 等. 之字链聚合物 $[\text{Zn}(\text{o-bda})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot (n\text{H}_2\text{O})$ 的结构 [J]. 无机化学学报, 2007, 23(1): 137-140.
- [4] Liu J G, Zhang Q L, Shi Z F. Interaction of $[\text{Ru}(\text{dnp})_2(\text{dppz})]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{dnp})_2(\text{dppz})]^{2+}$ with DNA: Effects of the Ancillary Ligands on the DNA-Binding Behaviors [J]. Inorg Chem, 2001, 40(19): 5045-5050.
- [5] Zhen Q X, Zhang Q L, Liu J G. Synthesis, Characterization and DNA Binding of Ruthenium (II) Complexes Containing the Atap Ligand [J]. J Inorg Biochem, 2000, 78: 293-300.
- [6] Wu J Z, Ye B H, Wang L. Bis(2,2'-Bipyridine) Ruthenium (II) Complexes with Imidazo[4,5-f][1,10]-Phenanthroline or 2-Phenylimidazo[4,5-f][1,10]-Phenanthroline [J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1997, 7: 1395-1401.
- [7] Vincent L P, Michael J B, Andrew G. Interaction of Manganese with Dioxygen and its Reduced Derivatives [J]. Chem Rev, 1994, 94(3): 807-826.
- [8] Ruttiger W, Dimukes G C. Synthesis Water-Oxidation Catalysts for Artificial Photosynthetic Water Oxidation [J]. Chem Rev, 1997, 97(1): 1-24.
- [9] Wiegardt K. The Active Sites in Manganese-Containing Metalloproteins and Inorganic Model Complexes [J]. Angew Chem Int Engl, 1989, 28(9): 1153-1172.
- [10] Sheldrick G M. SHELXS-97 [CP/CD]. Program for X-ray Crystal Structure Determination, Göttingen, Germany University of Göttingen, 1990.
- [11] Sheldrick G. M. SHELXL-97 [CP/CD]. Program for X-ray Crystal Structure Refinement, Göttingen, Germany University of Göttingen, 1997.
- [12] McCann S, McCann M, T Casey R M, et al. Synthesis and X-Ray Crystal Structures of *cis*- $[\text{Mn}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2] \cdot (2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH})$ and *cis*- $[\text{Mn}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$; Catalysts for the Disproportionation of Hydrogen Peroxide [J]. Inorg. Chim. Acta, 1998, 279: 24-29.
- [13] Xue L, Che Y X, Zheng J M. Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of a Heterometallic Cu/Cd Complex with H₂dpic (Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid) [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2006, 25(10): 1250-1254.
- [14] Devereux M, O Shea D, Kellett A, et al. Synthesis, X-ray Crystal Structures and Biomimetic and Anticancer Activities of Novel Copper (II) Benzoate Complexes Incorporating 2-(4'-thiazolyl) Benzimidazole (Thiabenzazole), 2-(2-pyridyl) Benzimidazole and 1,10-Phenanthroline as Chelating nitrogen donor ligands [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2007, 101: 881-892.
- [15] Boghaei D W, Gharagzbu M. Special Characterization of novel Ternary Zinc (II) Complexes Containing 1,10-Phenanthroline and Schiff Bases Derived from Amino Acids and Salicylaldehyde-5-Sulfonates [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2007, 67: 944-949.