

一维链状席夫碱锰(II) 配合物的 合成及结构表征^①

杨先炯^② 张奇龙

(贵阳医学院化学教研室 贵阳市北京路 9 号 550004)

摘 要 以 1S, 2S-环己二胺和乙酰丙酮进行缩合得到 *N, N'*-双(乙酰丙酮)-1S, 2S-环己二胺的 Schiff 碱配体 **L**, 再将配体 **L** 与 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 进行配位反应, 得到了配合物 $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{L}]_n$ (**1**), 并用元素分析和 X 射线单晶衍射进行了表征。结果表明, 配合物 **1** 属于正交晶系, 空间群是 $\text{P}2_12_12_1$, 晶体参数: $a = 1.56630(15) \text{ nm}$, $b = 1.59373(16) \text{ nm}$, $c = 2.1963(2) \text{ nm}$, $V = 5.4827(9) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.164 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_1 = 0.0548$, $wR_2 = 0.1368$ 。在配合物 **1** 中, 每个 $\text{Mn}(\text{II})$ 的配位环境都是三角双锥。配合物中双齿配体通过其两臂乙酰丙酮亚胺单元的端基氧原子同 2 个金属离子配位桥联形成一维螺旋链结构。

关键词 乙酰丙酮; 1S, 2S-环己二胺; 配合物; 晶体结构

中图分类号: O656.4; O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011) 03-1377-05

1 引言

超分子金属配位聚合物不仅具有多样化的结构, 而且在光、电、磁、非线性光学、吸附、分子识别以及催化等多方面有特殊的性能^[1-4]。乙酰丙酮与胺缩合得到席夫碱化合物中亚胺氮原子和烯醇化的氧原子具有较强的亲核能力, 易与过渡金属离子配位形成单中心或多中心的配合物^[5, 6]。由手性环己二胺与 β -二酮缩合得到二元 Schiff 碱配体因手性环己二胺的刚性结构使得其两臂上乙酰丙酮亚胺单元的氧供体原子在与过渡金属离子配位时具有不同的螺旋式取向^[7], 在不同金属离子的模板作用下, 易形成具有螺旋链的空间拓扑结构, 这些结构在新型建筑模块构建、材料化学等研究与应用方面具有重要的价值。朱必学^[8]等采用 1R, 2R-环己二胺和 1S, 2S-环己二胺分别和乙酰丙酮反应得到席夫碱配体 **L**¹ 和 **L**², 然后和 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 进行配位得到了 5 个 $\text{Zn}(\text{II})$ 的配合物, 其中用 **L**¹ 和 **L**² 同时和 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子配位得到了 78 元的大环结构。本文以乙酰丙酮和 1S, 2S-环己二胺进行缩合得到手性 Schiff 碱配体 **L**, 再将其与 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 进行配位反应, 得到了 $\text{Mn}(\text{II})$ 配合物。

2 实验部分

2.1 试剂

乙酰丙酮(99%, 美国 Sigma-Aldrich 公司), 1S, 2S-环己二胺(99%, 美国 Sigma-Aldrich 公司); 其他所用试剂均为分析纯。

2.2 测试仪器

Vario EL III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司); Bruker Smart Apex 衍射仪(德国 Bruker 公

① 贵阳医学院 2009 科研资助项目(09YKZ006)

② 联系人, 手机: (0) 13595174501; E-mail: 1428181718@qq.com

作者简介: 杨先炯(1979—), 女, 贵州省习水县人, 讲师, 硕士, 主要从事配位化合物的合成工作。

收稿日期: 2010-12-01; 接受日期: 2011-01-08

司)。

2.3 配合物合成

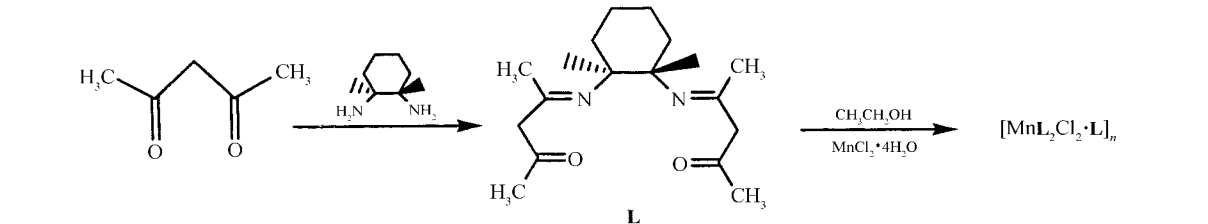
2.3.1 配体 L 的合成

配体 L 按文献[9]类似的方法制备。向(1S, 2S)-环己二胺(0.228g, 2.00mmol)的无水乙醇溶液(30mL)中缓慢滴加(0.5g, 5.00mmol)乙酰丙酮的乙醇溶液(10mL), 搅拌, 加热回流 8h, 冷却, 旋蒸除去溶剂, 用无水乙醇重结晶, 得黄色固体 L, 真空干燥, 得产物 0.36g, 产率 65%。 $C_{16}H_{26}O_2N_2$ 元素分析(%) 理论值: C, 69.03; H, 9.41; N, 10.06, 实际值: C, 69.08; H, 9.45; N, 10.02。

2.3.2 配合物 $[MnL_2Cl_2 \cdot L]_n$ (1) 合成

在 50mL 的圆底烧瓶中, 向含配体 L(83.4mg, 0.3mmol)的乙醇(20mL)溶液中慢慢滴加 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (20.0mg, 0.1mmol)的乙醇(20mL)溶液, 搅拌 4h, 滤液室温静置 5 天后得 1 的无色晶体。过滤, 真空干燥, 得产物 50mg, 产率: 50%。 $C_{48}H_{78}Cl_2MnN_6O_6$ 元素分析(%) 理论值: C, 59.99; H, 8.18; N, 8.74, 实际值: C, 59.95; H, 8.15; N, 8.78。

合成路线:



2.4 晶体结构测定

选取大小合适的配合物晶体, 用 Bruker Smart Apex 衍射仪收集数据。采用经石墨单色器单色化的 $Mo K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073nm$), 以 $\varphi\omega$ 扫描方式在一定 θ 范围内, 收集配合物衍射数据。强度进行了经验吸收校正、LP 校正。晶体结构由直接法解得。对全部非氢原子坐标及其各项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^[10](有关晶体学数据详见表 1)。

表 1 配合物 1 的晶体学及结构修正数据

配合物	1
分子式	$C_{48}H_{78}Cl_2MnN_6O_6$
分子量	961.00
测试温度(K)	293(2)
晶系	正交
空间群	$P2_12_12_1$
a (nm)	1.56630(15)
b (nm)	1.59373(16)
c (nm)	2.1963(2)
晶胞体积(nm^3)	5.4827(9)
晶胞分子数	4
密度($g \cdot cm^{-3}$)	1.164
角度范围($^\circ$)	$0.99^\circ \leq \theta \leq 26.00^\circ$
线性吸收系数(mm^{-1})	0.386
单胞中电子的数目 $F(000)$	2060
晶体尺寸(mm)	$0.23 \times 0.21 \times 0.18$
总衍射点数	54439
独立衍射点数	10710
强度大于 2σ 的衍射数	7287
精修方法	全矩阵最小二乘法
参数数目	568
对于可观测衍射点的 S	1.049
最后 $R[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0548, wR_2 = 0.1368$
R 值(所有数据)	$R_1 = 0.0897, wR_2 = 0.1522$
最终重量因子比	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/[4(F_o^2 + F_c^2) + 0.6857P]$
最大峰值($e \cdot nm^{-3}$)	325
最小峰值($e \cdot nm^{-3}$)	-173

3 结果与讨论

配合物 **1** 的不对称重复单元结构如图 1, 包含一个双齿配体, 一个单齿配体, 一个自由配体, 两个氯原子和一个金属 Mn(II) 离子。主要键长和键角列表 2 中。配合物 **1** 的中心 Mn(II) 离子分别与两个氯配体, 来自于相邻的三个 **L** 配体的乙酰丙酮亚胺单元的端基氧供体进行配位, 五配位的 Mn(II) 离子具有三角双锥构型, Mn1—O1 、 Mn1—O2 、 Mn1—O3 的键长分别为 0. 2150(2)、0. 2149(2) nm 和 0. 2144(2) nm, Mn1—Cl1 和 Mn1—Cl2 键长分别为 0. 24013(13) nm 和 0. 24160(12) nm, O2—Mn1—O1 的键角为 $172.70(11)^\circ$ 。在乙酰丙酮亚胺单元内氢原子从具有烯醇式结构的氧原子上向亚胺氮原子上转移, 氧原子一端带上一单位负电荷, 亚胺氮原子则带上一单位正电荷, 形成分子内 $\text{N}^+ \cdots \text{H} \cdots \text{O}^-$ 离子型氢键^[9] (参数见表 3)。在配合物 **1** 中, 每个双齿配体通过其两臂乙酰丙酮亚胺单元的端基氧原子同两个金属离子配位桥联形成一维螺旋链状结构(如图 2), 一维链中相邻两个 Mn(II) 离子之间的距离为 0. 9551 nm, 一维螺旋链状结构沿 (100) 晶面形成一维管状结构, 只有一个氧原子参与配位的单齿配体分别位于两臂(如图 3); 一维螺旋链之间的弱相互作用向空间扩展成三维结构。

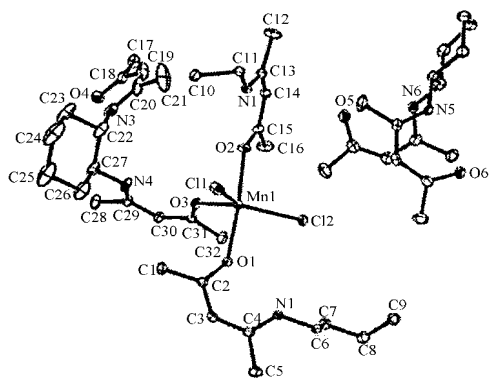


图 1 配位聚合物 **1** 的不对称单元椭球图
(椭球几率为 10%)

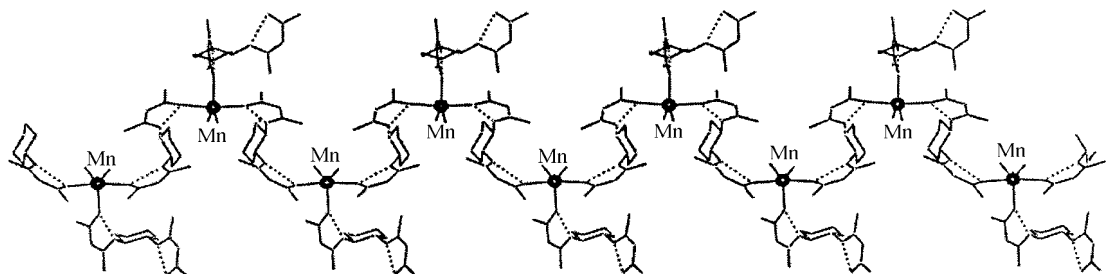


图 2 配合物 **1** 一维螺旋链的部分结构(虚线代表 $\text{N}^+ \cdots \text{H} \cdots \text{O}^-$ 氢键)

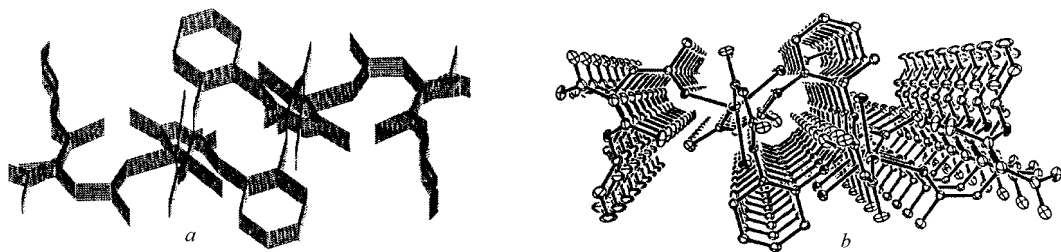


图 3 配合物形成一维管状结构
a——沿链顶端; *b*——沿(100)晶面

张奇龙等^[9]采用 1R, 2R-环己二胺和乙酰丙酮反应得到席夫碱配体, 然后与 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 进行配位反应, 得到了配合物 $[\text{MnLCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$, 配合物中 Mn(II) 离子分别与两个氯配体, 一个乙醇羟基氧原子, 来自于相邻的两个 **L** 配体的乙酰丙酮亚胺单元的端基氧供体进行配位, 得到一维螺旋链状聚合物。本文用 1S, 2S-环己二胺和乙酰丙酮反应得到席夫碱配体 **L**, 然后与 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 进行配位反应, 得到了配合物 $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{L}]_n$, 其配合物中 Mn(II) 离子分别与两个氯配体, 来自于相邻的 3 个 **L** 配体的乙酰丙酮亚胺单元的端基氧供体进行配位, 得到一维螺旋链状聚

合物,所不同的是本文合成的配合物中 $Mn(II)$ 离子同时和 3 个配体配位,还有一个自由配体没有参与配位,更有趣的是有个配体只用一个端基氧供体进行配位,表现为单齿配体,单齿配体中不参与配位的氧原子的 $C=O$ 键的键长为 0.1225(7) nm;参与配位的氧原子的 $C=O$ 键的键长分别为 0.1272(5)、0.1273(5)、0.1274(5) nm,从键长可知,未参与配位的氧原子似乎更趋于酮式结构。

表 2 配合物 1 的部分键长和键角

化学键	键长(nm)	化学键	键长(nm)
Mn1—O3	0.2144(2)	Mn1—Cl2	0.24160(12)
Mn1—O2	0.2149(2)	Mn1—Cl1	0.24013(13)
Mn1—O1	0.2150(2)		
键角	序数(°)	键角	序数(°)
O3—Mn1—O2	85.49(12)	O3—Mn1—O1	87.21(11)
O2—Mn1—O1	172.70(11)	O3—Mn1—Cl1	14.51(9)
O2—Mn1—Cl1	87.45(8)	O1—Mn1—Cl1	95.39(9)
O3—Mn1—Cl2	121.79(8)	O2—Mn1—Cl2	96.23(9)
O1—Mn1—Cl2	87.81(8)	Cl1—Mn1—Cl2	123.70(5)

表 3 配合物 1 的氢键参数

配合物	氢键 D—H···A	键长 d(D—H) (nm)	键长 d(H···A) (nm)	键长 d(D···A) (nm)	键角(∠DHA) (°)
1	N1—H1···O1	0.08600	0.20047	0.2675(4)	134.06
	N2—H2···O2 ⁱ	0.08601	0.19671	0.2650(4)	135.44
	N3—H3···O4	0.08597	0.20247	0.2688(8)	133.32
	N4—H4···O3	0.08602	0.19703	0.2653(4)	135.44
	N5—H5···O6	0.08599	0.20526	0.2712(4)	132.91
	N6—H6···O5	0.08599	0.20391	0.2707(6)	131.55

对称码: (i) $x-1/2, -y+1/2, -z$ 。

4 结论

本文以乙酰丙酮和 1S, 2S-环己二胺进行缩合得到手性 Schiff 碱配体 L, 再将其与 $MnCl \cdot 4H_2O$ 的进行配位反应,得到了 $Mn(II)$ 配合物,配合物形成一维左手螺旋链状结构。

参考文献

[1] Moulton B, Zaworotko M J. From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids[J]. *Chem. Rev.*, 2001, **101**(6): 1629—1658.

[2] Britt D, Lee C, Uribe-Romo F J *et al.* Ring-Opening Reactions Within Porous Metal-Organic Frameworks[J]. *Inorg. Chem.*, 2010, **49**(14): 6387—6389.

[3] Tranchemontagne D J, Mendoza-Cortes J L, Yaghi O M *et al.* Secondary Building Units, Nets and Bonding in the Chemistry of Metal-Organic Frameworks[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**: 1257—1283.

[4] Oh M, Carpen G B, Sweid A. Supramolecular Metalorganometallic Coordination Networks Based on Quinonoid π -Complexes[J]. *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**(1): 1—11.

[5] 张奇龙, 戴美碧, 朱必学. 镍(II) 和铜(II) Schiff 碱配合物的合成及其晶体结构[J]. *无机化学学报*, 2007, **23**(12): 2018—2022.

[6] Patra S, Mondal B, Sarkar B *et al.* First Example of μ_3 -Sulfido Bridged Mixed-Valent Triruthenium Complex Triangle $Ru^{III}Ru^II(O, O\text{-}Acetylacetonate)_3(\mu\text{-}O, O, Y\text{-}C\text{-}Acetylacetonate)_3(\mu_3\text{-}S)$ (1) Incorporating Simultaneous O, O - and $Y\text{-}C$ -Bonded Bridging Acetylacetonate Units. Synthesis, Crystal Structure, and Spectral and Redox Properties[J]. *Inorg. Chem.*, 2003, **42**(4): 1322—1327.

[7] Amendola V, Luigi F L, Mangano C *et al.* M and P Double Helical Complexes of Copper(I) with Bis- Imino Bis-Quinoline Enantiomerically Pure Chiral Ligands[J]. *Inorg. Chem.*, 2000, **39**(25): 5803—5806.

[8] Zhu B X, Zhang Q L, Zhang Y Q *et al.* Four Zinc(II) Helical Coordination Polymers and 78-Membered Six-Node Zinc Metallacycle Assembled from Diastereopure N, N' -Bis(Acetylacetonate) Cyclohexanediamine[J]. *Inorg. Chem.*, 2008, **47**(21): 10053—10061.

[9] 张奇龙, 戴美碧, 朱必学等. 一维链状钴(II) 和锰(II) 配合物的合成及结构表征[J]. *无机化学学报*, 2008, **24**(11): 1864—1868.

[10] Sheldrick G M. *SHELXL-97: Program for Crystal Structure Refinement*[M]. Germany: University of Goettingen, 1997.

Synthesis and Structural Characterization of Schiff Base Mn(II) Complexes with One-Dimensional Chain Structure

YANG Xian-Jiong ZHANG Qi-Long

(Department of Chemistry, Guiyang Medical College, Guiyang 550004, P. R. China)

Abstract The Schiff base ligand **L** [*N,N'*-bis(acetylacetonate)-1*S*, 2*S*-diaminocyclohexane] was synthesized from condensation reaction of 1*S*, 2*S*-diaminocyclohexane with acetylacetonate. $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ reacted with **L** to give the complexes $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{L}]_n$ (**1**), which characterized by elemental analysis and X-ray single crystal diffraction. The results of structural analysis indicated that the complexes crystallized in the orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, with the crystal cell parameters: $a = 1.56630(15) \text{ nm}$, $b = 1.59373(16) \text{ nm}$, $c = 2.1963(2) \text{ nm}$, $V = 5.4827(9) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.164 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_1 = 0.0548$, $wR_2 = 0.1368$. The coordination environment of Mn(II) was a trigonal bipyramid. In the complexes, each bidentate ligand linked two metal ions using two terminal oxygen atom from acetylacetonate-imine units belonging to two **L** ligands to generate a helical one-dimensional(1D) chain structure.

Key words Acetylacetonate; 1*S*, 2*S*-Diaminocyclohexane; Complex; Crystal Structure

欢迎您投稿 “高效、保质、宽容”的中文核心期刊 《光谱实验室》

这是您的发明、发现获得“优先权”的可靠保障!

发表周期多数(50% - 75%)为 5—9 个月,

少数(20% - 45%)为 1—5 个月,极少数(0 - 7%)为 15—30 天

及时发表科技论文,是尽早实现其社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为在世界上取得“优先权”的可靠保障,因为发明、发现的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此,本刊把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

确保论文质量是论文早日发表的条件。作者发表论文总是要反映自己在工作有所发明、有所发现和有所创造的成绩,而不是去暴露自身的“缺欠”和“毛病”,换言之,作者发表论文总是要为自己“争光”,而不是让自己“蒙羞”。因此,作者投稿之前,除了自己要反复检查外,一定要多请您周围的同事、专家挑“毛病”,把“毛病”消灭在投稿之前,再投本刊才能发表得快。如果本刊挑出毛病,再请作者修改,反复“折腾”,不仅消耗双方精力,而且必然延长发表时间。保证质量的基本要求就是论文要做到“齐、清、定”。“齐”即文字、表格、图片等齐全,并符合本刊《投稿须知》的各项要求;“清”即文字、图片打印清楚,不得有模糊不清的图片(包括上面的文字和数字);若有彩色图片及彩色曲线,请转化为清晰的黑白图片和黑色曲线,并清除图片和曲线上的背景,便于排版和复制;“定”即做到稿件内容(文字、表格、图片等)完整,无需再作增删修改。

来稿请用 Word 排版,用电子邮件发到本部电子信箱(E-mail: gpsys@263.net)。

本刊收到作者来稿后,都会在 3 日(遇公休日顺延)内发出“收稿通知”。因此,作者发送稿件后 7 日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的正确的姓名和详细地址、办公室电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而产生的不良后果由作者自己负责。

本刊发表论文的宗旨是交流学术,提倡“高效、保质、宽容”的精神,欢迎被误判为“没有发表价值”的佳作再投本刊,而不是为了应付“评职称”、“拿文凭”。

《光谱实验室》编辑部