

双酚大环双核锰配合物的合成及其晶体结构

胡学雷,姚瑜,肖莉,孟美娜,潘志权

(武汉工程大学化工与制药工程学院,绿色化工过程教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:为了进一步考察模板法合成双酚大环过渡金属配合物的最佳反应条件和形成的双核配合物的结构特征,以1,3-丙二胺、2,6-二甲酰基对甲苯酚、二氯化锰为原料通过[2+2]模板缩合反应合成了一个新的双酚多氮亚胺大环双核锰配合物,通过红外光谱、电喷雾质谱对其性质进行了表征,用X射线晶体结构分析研究了其晶体结构.晶体结构分析研究表明配合物属单斜晶系,空间群为 $P2(1)/c$,晶胞参数为 $a=0.749\ 44(8)$ 纳米, $b=1.045\ 84(11)$ 纳米, $c=1.636\ 57(18)$ 纳米, $\beta=93.854(2)^\circ$, $Mr=583.27$, $V=1.279\ 8(2)$ 立方纳米, $Z=2$, $D_c=1.514$ 克/立方厘米, $F(000)=596$, $R=0.039\ 7$ 和 $wR=0.111\ 2$.目标配合物由一个失去两个酚基氢离子的大环配体、两个锰离子和两个氯离子组成,每个锰离子分别位于分室大环配体各一侧,呈五配位四方锥构型,其中在一侧的两个亚胺氮原子和两个酚基氧原子组成四方锥的底平面,而氯离子位于四方锥的顶点位置.晶体结构分析和电喷雾质谱均证明了双核实体的存在和目标双核配合物具有较高的稳定性.

关键词:大环双核锰配合物;合成;晶体结构;电喷雾质谱

中图分类号:O641

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.06.002

0 引言

大环金属配合物因其在材料科学、生物化学、催化、离子识别等领域有着广阔的应用前景而倍受关注^[1-2].双酚四亚胺基大环配体具有独特的由两个氧原子隔离形成所谓的双室配位结构,能通过模板缩合反应合成单核、双核和多核大环配合物^[3-5].双核锰配合物在磁性材料和生物酶模拟方面有独特的用途^[6],但有关酚基大环配体的双核锰配合物报道则相对较少^[7].为了寻求合成酚基大环双核配合物最佳的模板离子、最适合的大环配体、最佳反应条件和进一步研究大环双核配合物的性质和功能,本研究以1,3-丙二胺、2,6-二甲酰基对甲苯酚为原料,通过[2+2]缩合反应得到一种新型大环双核锰配合物(图1),用紫外-可见光谱、红外光谱和电喷雾质谱进行了表征.用X射线衍射分析方法研究了配合物的晶体结构,结果表明:大环配体近似处在一个平面并失去了两个酚羟基氢离子成为负二价大环阴离子,两个酚基氧原子将大环分隔成两个近似平面的二氮二氧四配位空穴,两个锰离子与大环配位并分别位于两个四配位空穴之中,另外两个处于反位的氯离子分别与两个锰离子配位而使锰离子形成五配位四方锥构型的配位结构.

方锥构型的配位结构.

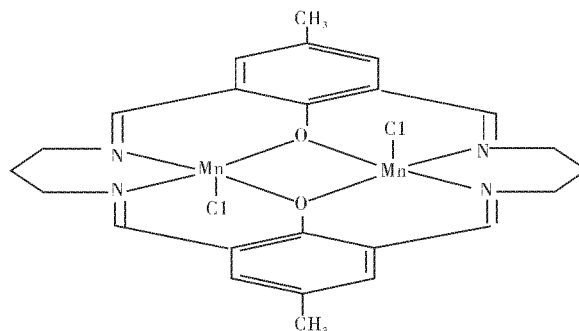


图1 配合物 $[Mn_2LCl_2]$ 的分子结构

Fig. 1 Chemical formula of the title complex $[Mn_2LCl_2]$

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有的化学试剂均为分析纯,使用前未作进一步处理.元素分析在Perkin-Elmer 240C元素分析仪上测定.红外光谱在Nicolet 170FT-IR分光光度计上测定(KBr压片),测试范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$.电子吸收光谱在UV-3100 PC紫外-可见分光光度计上测定.配合物阳离子的电喷雾质谱(ES-MS)在Finnigan LCQ质谱仪上测定,样品浓度约为 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

收稿日期:2013-04-17

基金项目:湖北省自然科学基金重点项目(2011CDA048)

作者简介:胡学雷(1967-),男,湖北黄冈人,教授,博士,硕士研究生导师.研究方向:配位化学和药物合成.

1.2 配合物的合成

在回流温度下,将 1,3-丙二胺(74 mg, 1 mmol)缓慢滴入 2,6-二甲酰基对甲苯酚(164 mg, 1 mmol)和 MnCl₂(126 mg,1 mmol)的 100 mL 甲醇溶液中,滴完后继续加热回流 3 h,冷却至室温,过滤,母液放置在空气中缓慢挥发得适合单晶衍射的紫色晶体,收率为 31%。紫外-可见光谱(EtOH, λ_{max}/nm (ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹)): 206 (33 000),242(32 000),357(7 600),366(7 800)nm. 红外光谱(KBr, cm⁻¹):1 623(s, C=N); 1 552 (s, C=C). 元素分析(C₂₄H₂₆N₄O₂Mn₂Cl₂),计算值: C, 49.42%; H, 4.49%; N, 9.61%。实测

值: C, 49.83%; H, 4.87%; N, 9.23%。

1.3 晶体结构测定

单晶衍射强度数据都是在 Bruker APEX 面探测器衍射仪上收集,在 298(2)K 下以石墨单色化的 Mo Ka 射线(λ = 0.071 073 nm)为衍射源,对数据进行吸收校正后,以可观测的独立衍射点进行结构计算.采用 SMART 和 SAINT 程序^[8]进行数据的还原和晶胞参数修正.用经验法进行吸收校正,结构用直接法求解,对所有非氢原子采用全矩阵最小二乘法对 F² 进行各向异性处理,碳氮上的氢原子通过理论加氢法确定(表 1)。

表 1 配合物[Mn₂LCl₂]的晶体数据及结构精修数据
Table 1 Crystal Data Structure Refinement for the[Mn₂LCl₂]

分子式	C ₂₄ H ₂₆ N ₄ O ₂ Mn ₂ Cl ₂
分子量	583.27
温度	293(2)
晶体形状/颜色	块状/褐色
晶体大小/mm	0.13 × 0.10 × 0.08
晶系	单斜
空间群	P2 (1) /c
晶胞参数/(nm,°)	α = 0.749 44(8), α = 90.00 b = 1.045 84(11), β = 93.854(2) c = 1.636 57(18), γ = 90.00
晶胞体积/nm ³ , Z 值	1.279 8(2),2
晶体密度/(g/cm ³)	1.514
线性吸收系数/mm ⁻¹	1.224
晶胞电子数	596
最小 θ 角,最大 θ 角/(°)	2.31,24.15
衍射指标 (h, k, l)	-9≤h≤9, -12≤k≤12, -20≤l≤12
总衍射点数目	7 181
独立衍射点数目	2 507
可观察点数目(I>2σ(I))	1 960
衍射点数/限制数/参数	2 507 / 12 / 155
可观测点的 R 值, wR 值	R = 0.039 7, wR = 0.111 2
全部衍射点的 R 值, wR 值	R = 0.052 8, wR = 0.119 6
精修最大位移值	< 0.001
可观测点的 S 值	1.048
最大电子密度峰值、洞值/(e/nm ³)	310, -344

2 结果与讨论

在 220~240 nm 和 360~410 nm 处的紫外吸

收峰分别归属为苯环和 C=N 基团的 π-π* 跃迁, 红外光谱 1 623 cm⁻¹的峰为 C=N 基团的特征伸缩振动,证明了酚醛上羰基与丙二胺上氨基发生

缩合反应形成大环的亚胺基团($C=N$)^[10-12];配合物 $[Mn_2LCl_2]$ 的阳离子电喷雾质谱见图 2。基峰位于 $m/z = 582.46$, 归属为一价碎片 $[Mn_2LCl(H_2O)_2]^+$, 它是由 +1 价的分子离子 $[Mn_2LCl]^+$ 结合两个水分子形成的, 证实了配合物中双核实体 $[Mn_2L]^{2+}$ 的存在。质荷比位于 $m/z = 778.45$ 、 $m/z = 612.29$ 、 $m/z = 575.56$ 、 $m/z = 560.55$ 和 $m/z = 540.40$ 的质谱峰分别是由一价碎片 $[Mn_2LCl(CH_3OH)_5(H_2O)_4]^+$ 、 $[Mn_2LCl(CH_3OH)_2]^+$ 、 $[Mn_2L(CH_3O^-)(CH_3OH)]^+$ 、 $[Mn_2L(OH^-)(CH_3OH)]^+$ 和 $[Mn_2L(CH_3O^-)]^+$ 产生, 它们是由双核实体 $[Mn_2L]^{2+}$ 结合不同数量的阴离子(Cl^- 、 OH^- 、 CH_3O^-)或溶剂分子(H_2O 、 CH_3OH)而形成了的一系列一价离子碎片峰(归属见表 2)。质谱图中并未发现单核实体和自由大环配体的碎片峰, 而所有观察到的质谱碎片峰均由双核实体 $[Mn_2L]^{2+}$ 再结合相应数量溶剂分子或阴离子形成, 表明在质谱条件下两个锰离子与大环配体结合具有很高的稳定性。

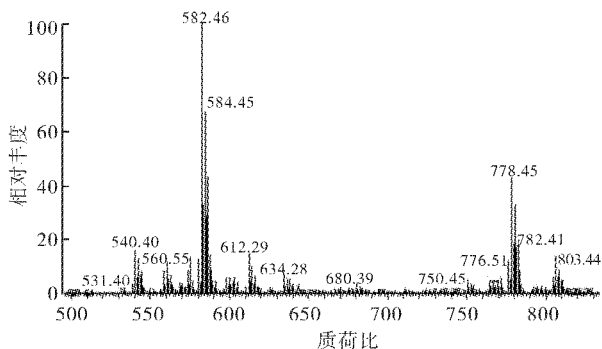


图 2 配合物 $[Mn_2LCl_2]$ 在甲醇溶液中的电喷雾质谱

Fig. 2 Positive-ion ES mass spectrum of complex $[Mn_2LCl_2]$ in methanol

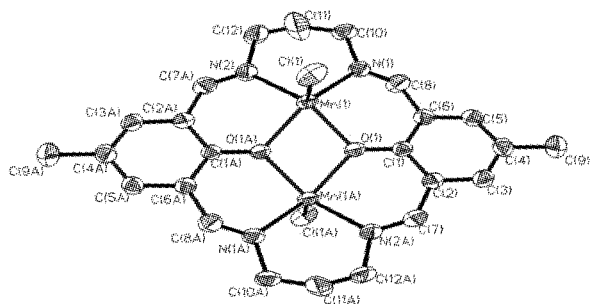
表 2 配合物 $[Mn_2LCl_2]$ 的电喷雾质谱数据

Table 2 The ES-MS spectroscopic data and assignments for the the complex $[Mn_2LCl_2]$

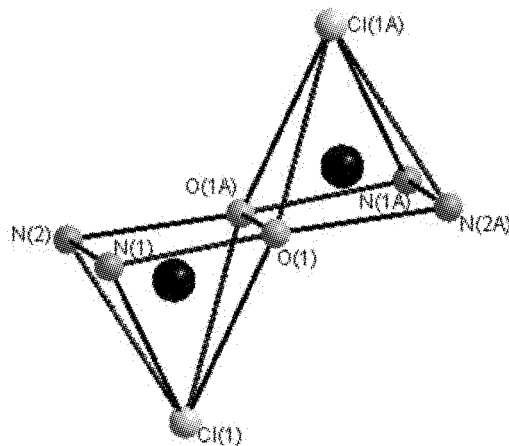
质荷比	相对丰度	归属
582.46	100	$[Mn_2LCl(H_2O)_2]^+$
778.45	42	$[Mn_2LCl(CH_3OH)_5(H_2O)_4]^+$
612.29	14	$[Mn_2LCl(CH_3OH)_2]^+$
575.56	16	$[Mn_2L(CH_3O^-)(CH_3OH)]^+$
560.55	12	$[Mn_2L(OH^-)(CH_3OH)]^+$
540.40	16	$[Mn_2L(CH_3O^-)]^+$

配合物 $[Mn_2LCl_2]$ 的晶体结构见图 3, 与中心离子有关的键长及键角数据列于表 3 中。 $[Mn_2LCl_2]$ 为中性配合物, 由两个二价锰离子、一个二价阴离子大环配体(大环失去两个酚基氢离

子形成)、两个氯离子组成。在配合物中两个苯环位于同一平面, 因此整个大环几乎是共平面的。大环上的四个氮原子共面, 与两个苯环所处的平面的夹角为 11° , 两个酚基氧原子也处在这个平面上并将这四个氮原子平面分隔成两个 N_2O_2 平面($N(1)-N(2)-O(1A)-O(1)$ 和 $N(1A)-N(2A)-O(1)-O(1A)$), 平均偏差均为 0.00121 nm 。这两个平面上的四个配位原子(N_2O_2)分别形成一个四齿配位空穴与两个锰离子配位并组成锰离子五配位四方锥构型的底平面, 另外两个氯离子分别从大环平面的两侧与两个锰离子配位并处于锥顶位置(图 3(b))。中心锰离子偏离底平面与底平面的距离均为 0.0689 nm 。锰离子偏离底平面的程度比同配体的双核铜类似物的距离稍大^[9], 这是因为锰离子(II) (0.089 nm)的离子半径比铜离子(II) (0.079 nm)的离子半径稍大。受离子半径的影响, 除了 $Mn\cdots Mn$ (0.3338 nm)的距离比类似物中 $Cu\cdots Cu$ (0.3158 nm)距离大, 而且 $Mn-O$ (平均键长为 0.2116 nm)和 $Mn-N$ (平均键长为 0.2182 nm)的键长均比类似物中 $Cu-O$ (0.1967 nm)和 $Cu-N$ (0.1961 nm)的键长要稍长一些。



(a) 配合物 $[Mn_2LCl_2]$ 的晶体结构



(b) 配合物 $[Mn_2LCl_2]$ 的配位多面体图

图 3 配合物 $[Mn_2LCl_2]$ 的晶体结构及配位多面体图
Fig. 3 The crystal structure and the structure of the coordination polyhedron of the complex $[Mn_2LCl_2]$

表 3 配合物 $[\text{Mn}_2\text{LCl}_2]$ 的主要键长(nm)和键角($^\circ$)
Table 3 Selected Bond Lengths (nm) and Bond Angles ($^\circ$)

键长/nm		键角/ $^\circ$		键角/ $^\circ$	
Mn(1)—O(1)	0.211 2(3)	O(1)—Mn(1)—O(1) ⁱ	75.84(12)	N(2)—Mn(1)—N(1)	92.21(14)
Mn(1)—O(1)	0.212 0(3) ^a	O(1)—Mn(1)—N(2)	140.71(16)	O(1)—Mn(1)—Cl(1)	112.40(9)
Mn(1)—N(2)	0.217 8(4)	O(1)—Mn(1)—N(2) ⁱ	83.62(13)	O(1)—Mn(1)—Cl(1) ^a	110.61(9)
Mn(1)—N(1)	0.218 6(4)	O(1)—Mn(1)—N(1)	84.74(12)	N(2)—Mn(1)—Cl(1)	106.07(14)
Mn(1)—Cl(1)	0.235 25(14)	O(1)—Mn(1)—N(1) ^a	142.59(14)	N(1)—Mn(1)—Cl(1)	106.28(12)

注:对称性变换码为 $i: 2-x, 1-y, 1-z$.

3 结 语

本研究以 1,3-丙二胺,2,6-二甲酰基对甲苯酚为原料,通过 $[2+2]$ 缩合一步反应有效地合成了一种新型大环双核锰配合物,反应条件温和,分离提纯简单.配合物的电喷雾质谱证明了双核碎片的存在,且在质谱条件下,配合物的双核实体在溶液中相当稳定.X-射线衍射分析方法研究结果表明:配合物的两个锰离子均存在于大环空穴之中并形成五配位四方锥构型的配位结构,与电喷雾研究结论一致.

致谢

感谢湖北省科技厅的资助.

参考文献:

- [1] 胡学雷,邱立,陈中,等.双酚大环配体硝酸铈三元配合物的合成、结构与荧光性质[J].化学学报,2008,66(12):1446-1450.
HU Xue-lei, QIU Li, CHEN Zhong, et al. Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Property of the Europium Nitrate with a Diphenol Macrocyclic Ligand[J]. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(12):1446-1450. (in chinese)
- [2] 王银平,吴起峰,夏雨佳,等. Ho(III)希夫碱大环配合物的合成、晶体结构及其对 DNA 的切割活性研究[J]. 高等学校化学学报,2010,31(12):2344-2348.
WANG Yin-ping, WU Qi-feng, XIA Yu-jia, et al. Synthesis, Crystal Structure and DNA Cleavage of a New Holmium (III) Nitrate with a Schiff-based Macrocyclic Ligand[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2010, 31(12): 2344-2348. (in chinese)
- [3] 王小波,姜治平,侯波涛,等.模板法合成大环单核铅及双核铜(II)配合物[J]. 武汉工程大学学报,2011,33(4):17-19.
WANG Xiao-bo, JIANG Zhi-ping, HOU Bo-tao, et al. Study on the Synthesis of a new dinuclear copper macrocyclic complex by template reaction involving lead ion as templating agent[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(4): 17-19. (in chinese)
- [4] ZHOU H, PENG Z H, PAN Z Q, et al. DFT theoretical, synthesis, X-ray diffraction and IR studies on new dinuclear copper macrocyclic complexes[J]. Journal of Molecular Structure, 2005, 743: 59-68.
- [5] DOWNARD A J, MCHEE V, TANDON S S. Binuclear manganese(II) and nickel(II) complexes with a potentially octadentate macrocyclic ligand (H_4L_1): synthesis and characterisation X-ray crystal structures of $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{L}_1)(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ and $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}_1)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. Inorganica Chimica Acta, 1990, 173: 181-190.
- [6] ZHOU H, PANG Z Q, CHEN L, et al. Syntheses and characterizations of macrocyclic heterodinuclear complexes $[\text{CuML}(\text{H}_2\text{O})_n](\text{ClO}_4)_2$ [J]. Wuhan Institute of Technology, 2006, 28(4): 7-12.
- [7] MIKURIYA M, NAKADERA K. Novel elimination reaction of a hydroxyethyl group in a manganese complex. Formation of a binuclear manganese(II) complex with a Robson-type macrocyclic ligand[J]. Inorganica Chimica Acta, 1992, 194: 129-131.
- [8] Bruker. SMART, SAINT, SADABS and SHELXTL (version 6. 10). Madison: Bruker AXS Inc, 2000.
- [9] HOSKINGS B F, MCLEOD N J, SCHAPP H A. The structure determination of a binuclear copper (II) complex of a Tetra-Schiff base macrocycle[J]. Australian Journal of Chemistry, 1976, 29: 515-521.
- [10] 胡学雷,邱立,高峰,等.异双核 Ag(I)Cu(I) 穴合物的合成[J]. 武汉工程大学学报,2007,29(2): 8-10.
HU Xue-lei, QIU Li, GAO Feng, et al. The Synthesis of a Ag(I)Cu(I) heterodinuclear cryptate [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2007, 29(2): 8-10. (in chinese)
- [11] 张阳玲,邱立,曾慧玲,等.不对称大环配体硝酸钪(III)三元配合物的合成与表征[J]. 武汉工程大学

- 学报,2008,30(4):39-41.
- ZHANG Yang-ling, QIU Li, ZENG Hui-ling, et al. The Synthesis and characterization of a new asymmetric gadolinium (III) nitrate with a macrocyclic ligand[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2008, 30(4): 39-41. (in chinese)
- [12] 胡学雷,刘焕,袁军,等. 含吡啶基的多氮亚胺穴醚稀土配合物的合成与表征[J]. 稀土,2006,27(1):90-95.
- HU Xue-lei, LIU Huan, YUAN Jun, et al. The Synthesis and Characterization of Lanthanide Cryptates with Pyridine-based Polyazacryptand by Direct Reaction[J]. Rare Earths, 2006,27(1):90-95. (in chinese)

Crystal structure and characterization of new binuclear manganese (II) complex based on polyaza imino macrocyclic ligand

HU Xue-lei, YAO Yu, XIAO Li, MENG Mei-na, PAN Zhi-quan

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: With the aim of finding the best conditions for the synthesis of binuclear macrocyclic complexes by the template reaction and better understanding their structures, the title compound, a new binuclear manganese (II) complex based on a polyaza imino macrocyclic ligand was prepared by [2+2] template condensation of 1,3-diaminopropane with 2,6-diformyl-4-methylphenol in the presence of manganese(II) chloride, and characterized by infrared spectra, and electrospray mass spectra. Its crystal and molecular structure was determined by X-ray diffraction methods. The crystal crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$ with $a = 0.749\ 44(8)\text{ nm}$, $b = 1.045\ 84(11)\text{ nm}$, $c = 1.636\ 57(18)\text{ nm}$, $\beta = 93.854(2)^\circ$, $M_r = 583.27$, $V = 1.279\ 8(2)\text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.514\text{ g/cm}^3$, $F(000) = 596$, $R = 0.039\ 7$ and $wR = 0.111\ 2$. The complex is composed of a di-hydrogen deposited polyaza imino macrocyclic ligand, two manganese (II) ions and two chlorides. Each manganese ion is located in one of the two compartments of the macrocyclic ligand and five-coordinated in a square pyramidal geometry in which two oxygen and two nitrogen atoms of macrocycle build the basal plane of the pyramid, and the chloride ion is located at the top of the pyramid. Study of X-ray diffraction methods and electrospray mass spectrometry confirms that the binuclear entity exists in the complex and the title complex is very stable.

Key words: macrocyclic binuclear manganese complex; synthesis; crystal structure; electrospray mass spectrometry

本文编辑:张 瑞