

超分子化合物 $[Mn(H_2O)_6](C_{13}H_{10}NO_4S)_2$ 的合成、晶体结构及热稳定性研究

欧阳森¹, 李娟婵¹, 蒋毅民², 张运良³, 韦联强¹, 廖蓓玲¹

(1. 河池学院 化学与生物工程学院, 广西 宜州 546300; 2. 广西师范大学 化学与药学院, 广西 桂林 541004;
3. 邵阳医学高等专科学校, 湖南 邵阳 422000)

摘要:在 CH_3CH_2OH/CH_3OH 溶剂中合成了标题配合物 $[Mn(H_2O)_6](C_{13}H_{10}NO_4S)_2$ $\{C_{13}H_{10}NO_4S = 4 - [(2 - \text{羟基} - \text{亚苄基}) - \text{氨基}] - \text{苯磺酸阴离子}\}$, 利用元素分析、红外光谱、X-射线单晶衍射和热分析等手段对配合物进行了表征。结果表明, 该化合物属单斜晶系, 空间群为 $P12_1/c_1$, 其晶胞参数: $a = 0.63348(2) \text{ nm}$, $b = 3.56408(8) \text{ nm}$, $c = 0.94425(3) \text{ nm}$, $\beta = 131.790(2)^\circ$, $V = 1.58953(8) \text{ nm}^3$, $Z = 2$ 。在标题配合物中, Mn^{2+} 离子与 6 个配位水的 6 个氧原子配位形成畸变的八面体构型。脱质子的席夫碱并未参与配位, 而是作为抗衡阴离子存在于配合物晶体结构中, 从而使整个配合物呈电中性。

关键词: 锰配合物; 晶体结构; TG-DTG

中图分类号: O61

文献标识码: A

文章编号: 1672-9102(2013)04-0101-05

水杨醛是人们研究最多也是最早的一类席夫碱前体, 水杨醛席夫碱及其配合物合成相对容易, 且此类化合物多具有较好的生物活性、荧光性质和磁学性质, 应用极为广泛, 因而长期以来受到了研究者的青睐^[1-6]。近年来, 随着研究的深入, 人们开始着手水杨醛缩芳胺型席夫碱的研究, 如台夕市等合成了对氨基苯磺酸缩水杨醛席夫碱^[7]并对其钙、锶等碱土金属配合物^[8-9]进行了一系列的研究。

锰是生命体中必需的一种微量元素, 在生命体中它主要以锰酶的形式出现, 锰酶在生命体中的重要性以及其良好的磁学性质引起了大家对锰配合物的极大兴趣^[10-13]。

本文在前人的研究基础上, 选用对氨基苯磺酸与水杨醛反应生成席夫碱, 进而与 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 在溶剂热条件下反应得到新的配合物并培养出单晶,

接着对所得晶体进行各种表征及结构测试。通过这些研究, 我们可望归纳出该配体的一些配位性能, 也期望能得到结构新颖、性质特殊、具有潜在应用前景的功能配合物。

1 实验

1.1 仪器和药品

85-1 型电磁恒温搅拌机, YP202N 电子天平, 美国 Nicolet 360 FT-IR 型傅立叶变换红外光谱仪 (KBr 压片), G2X-GF101-2-S 型电热鼓风干燥箱, SuperNova 型 X 射线单晶衍射仪。

水杨醛缩对氨基苯磺酸席夫碱按参考文献方法^[7]合成, NaOH (AR), $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (AR), 甲醇 (AR), 无水乙醇 (AR), 4,4'-联吡啶 (AR), 丙酮 (AR), 石油醚 (60-90)。

收稿日期: 2013-07-12

基金项目: 广西自然科学基金项目(2010GXNSFD013017); 桂林市科学研究与技术开发计划课题(20110330); 广西教育厅科研资助项目(200807MS090)

通信作者: 欧阳森(1978-), 男, 湖南邵阳人, 硕士, 实验师, 主要从事功能配合物研究. E-mail: 442976264@qq.com

表1 标题配合物的晶体学数据

Tab. 1 Crystal data and structure refinement of the title complex

参数	数据
分子式	[Mn(H ₂ O) ₆](C ₁₃ H ₁₀ NO ₄ S) ₂
经验式	C ₂₆ H ₃₂ MnN ₂ O ₁₄ S ₂
M r	715.62
晶系	monoclinic
空间群	<i>P</i> _{121/c1}
<i>a</i> / nm	0.633 48(2)
<i>b</i> / nm	3.564 08(8)
<i>c</i> / nm	0.944 25(3)
β /(°)	131.790(2)
<i>V</i> / nm ³	1.589 53(8)
<i>Z</i>	2
Calculated density/(mg·m ⁻³)	1.495
<i>F</i> (000)	742
晶体尺寸 / mm	0.20 × 0.08 × 0.05
θ 范围/(°)	2.95 ~ 26.37
限制指标	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -44 ≤ <i>k</i> ≤ 44, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
收集/ 独立衍射点数	16 249 / 3 238 [<i>R</i> _(int) = 0.025 4]
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.051 4, <i>wR</i> ₂ = 0.110 3
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.053 2, <i>wR</i> ₂ = 0.110 9
Max. and min. transmission	0.969 8 and 0.886 7
Completeness to $\theta = 26.37$	99.9 %
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.616
Largest diff. peak and hole (e. nm ⁻³)	255 and -404

1.2 配合物的合成及单晶培养

称取 0.151 5 g (约 0.5 mmol) 干燥的水杨醛缩对氨基苯磺酸席夫碱于烧杯中,加入 10 mL 无水乙醇进行溶解,再缓慢加入溶有 0.119 8 g (约 0.6 mmol) MnCl₂ · 4H₂O 的甲醇溶液 8 mL,用氢氧化钠溶液调混合液 pH = 7,常温下搅拌 10 min 后转移内衬为聚四氟乙烯的反应釜中,将釜至于置烘箱中 100 °C 恒温反应 72 h,自然冷却,过滤,所得滤液置空气中自然挥发,一周后,得到黄褐色片状晶体. 配合物 C₂₆H₃₂MnN₂O₁₄S₂ 元素分析(%),实测值:C, 43.66; H, 4.52; N, 3.92; S, 8.94;理论值:C, 43.64; H, 4.51; N, 3.91; S, 8.96.

1.3 配合物的晶体结构表征

选取大小为 0.20 mm × 0.08 mm × 0.05 mm 的配合物单晶,置于 SuperNova X - 射线单晶衍射仪上收集数据. 293(2) K 下,采用石墨单色器单色化 MoK α 射线(λ = 0.071 073 nm),以 ω 扫描方式用 Bruker SMART 程序收集到 16 249 个衍射点数据,其中独立衍射点 3 238 个(*R*_{int} = 0.025 4)和 3 089 个可观察衍射点 [*I* > 2 σ (*I*)]用于结构分析和结构修正. 直接法解出结构,所有计算用 SHELX - 97^[14] 程序包完成. 对全部非氢原子的各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法精修,理论加氢. 配合物 1 的晶体学数据列于表 1,主要键长和键角列于表 2,氢键键长及键角列于表 3.(表中数据见 CCDC:948041)

表2 标题配合物的主要键长和键角

Tab. 2 Select bond lengths(nm) and angles(°) of the title complex

Bond	Lengths/nm	Bond	Lengths/nm
Mn(1) - O(7)	0.213 9(2)	Mn(1) - O(5)	0.216 2(2)
Mn(1) - O(7) ^{#1}	0.213 9(2)	Mn(1) - O(6) ^{#1}	0.216 8(3)
Mn(1) - O(5) ^{#1}	0.216 2(2)	Mn(1) - O(6)	0.216 8(3)
Bond	Angles/(°)	Bond	Angles/(°)
O(7) - Mn(1) - O(7) ^{#1}	180.00(14)	O(5) ^{#1} - Mn(1) - O(6) ^{#1}	92.36(13)
O(7) - Mn(1) - O(5) ^{#1}	90.20(10)	O(5) - Mn(1) - O(6) ^{#1}	87.64(13)
O(7) ^{#1} - Mn(1) - O(5) ^{#1}	89.80(10)	O(7) - Mn(1) - O(6)	90.41(10)
O(7) - Mn(1) - O(5)	89.80(10)	O(7) ^{#1} - Mn(1) - O(6)	89.59(10)
O(7) ^{#1} - Mn(1) - O(5)	90.20(10)	O(5) ^{#1} - Mn(1) - O(6)	87.64(13)
O(5) ^{#1} - Mn(1) - O(5)	180.00(15)	O(5) - Mn(1) - O(6)	92.36(13)
O(7) - Mn(1) - O(6) ^{#1}	89.59(10)	O(6) ^{#1} - Mn(1) - O(6)	180.00
O(7) ^{#1} - Mn(1) - O(6) ^{#1}	90.41(10)		

注:对称操作码 #1 -x+1, -y, -z+1

2 结果与讨论

2.1 标题配合物的红外光谱

配合物在 1 649 cm⁻¹ 出现 C = N 的伸缩振动吸

收峰;在 1 043 cm⁻¹, 1 121 cm⁻¹, 1 192 cm⁻¹ 的吸收峰是磺酸基的特征吸收峰;1 278 cm⁻¹ 则为 SO₂ 不对称伸缩振动吸收峰,这些峰值与其配体相应的峰值相差均不大,从而证明席夫碱并未参与配位. 在

3 416 cm^{-1} 处出现一个强的吸收峰,为分子内酚羟基的伸缩振动,和配体相比,该峰变宽,说明配合物中酚羟基氧氢振动外,还有水分子.

2.2 标题配合物的晶体结构描述

从图 1 可以看出,在配合物的晶体结构中,每个 Mn(II) 离子分别与 6 个配位水分子中的 6 个氧原子形成六配位的几何构型,磺酸基的 O 原子并没有参与配位,锰离子的空间构型为畸变的八面体.其中 6 个配位水分子中的氧原子与 Mn(II) 所形成的 Mn-O 键长值在 0.213 9(2) ~ 0.216 8(3) nm 之间,比文献报道的锰配合物的 Mn-O 键长值略小^[15].

席夫碱未参与配位,究其原因:一方面是在此体系中磺酸基的配位能力比水差;另一方面是因为席夫碱中的 N 原子周围存在较大的空间位阻.苯磺酸作为抗横阴离子使得整个配合物分子呈中电性,从而形成稳定结构.而在报道^[8-9]的对氨基苯磺酸席夫碱的钙和锶的配合物,其中席夫碱的磺酸基氧原子均以单齿配位方式参与了配位,这可能是由于钙离子和锶离子均属于硬酸,磺酸基氧原子属硬碱,根据软硬酸碱理论,它们更容易结合在一起,形成的配合物相对稳定.

此外,配合物中存在丰富的分子内 [O(1) - H(1) ... N(1)] 和分子间氢键 [O(6) - H(6A) ... O(2)^{#2}, O(5) - H(5A) ... O(4), O(7) - H(7A) ... O

(3)^{#3}, O(5) - H(5B) ... O(2)^{#4}, O(7) - H(7B) ... O(4)^{#5}, O(6) - H(6B) ... O(3)^{#6}] (见图 2 和表 3). 氢键键长在 0.258 8(4) nm ~ 0.278 2(3) nm 之间,键角在 142.7° ~ 170.0° 之间.配合物通过氢键作用进一步形成了三维超分子结构,这些氢键作用进一步稳定了配合物的结构.

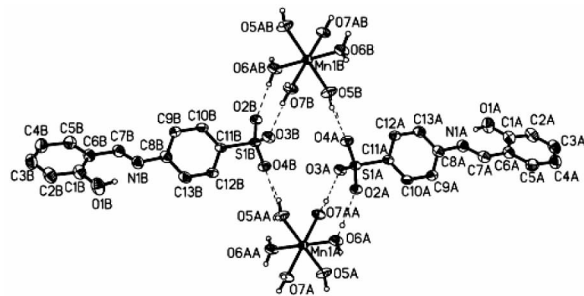


图 1 标题配合物的分子结构(椭球概率 30%)

Fig. 1 Molecular structure of the title complex (probability of ellipsoid is 30%)

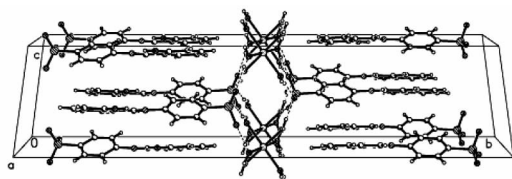


图 2 标题配合物的晶胞堆积图

Fig. 2 Packing diagram of the title complex

表 3 标题配合物的氢键键长及键角

Tab. 3 Hydrogen Bond lengths (nm) and angles (°) of the title complex

D - H ... A	D - H	H ... A	D ... A	D - H ... A
O(1) - H(1) ... N(1)	0.082	0.186	0.258 8(4)	147.2
O(6) - H(6A) ... O(2) ^{#2}	0.085 0(10)	0.192 1(11)	0.277 0(3)	176(4)
O(5) - H(5A) ... O(4)	0.084 4(10)	0.193 2(15)	0.276 0(3)	167(5)
O(7) - H(7A) ... O(3) ^{#3}	0.084 9(10)	0.189 9(11)	0.274 5(3)	174(4)
O(5) - H(5B) ... O(2) ^{#4}	0.085 0(10)	0.193 3(11)	0.278 2(3)	176(5)
O(7) - H(7B) ... O(4) ^{#5}	0.084 6(10)	0.190 8(11)	0.275 2(3)	177(4)
O(6) - H(6B) ... O(3) ^{#6}	0.084 4(10)	0.192 8(12)	0.276 0(3)	169(4)

注:对称操作码 #1 -x+1, -y, -z+1; #2 x, y, z-1; #3 -x+1, -y, -z+2; #4 x+1, y, z; #5 -x, -y, -z+1; #6 x-1, y, z-1

2.3 配合物的热重分析

在氮气气氛流速为 50 mL/min 下,升温速率为 10 °C/min,热重分析 TG-DTG 图表明(图 3),配合物从室温到 600 °C 的过程经历了 2 次失重.第一次失重发生在 40 °C ~ 141 °C 之间,失去了 6 个配位水分子(实验值为 16.94 %,理论值为 15.09 %);第二次失重出现在 141 °C ~ 538 °C 之间,在 538 °C 时配

体完全分解(实验值为 72.67 %,理论值为 77.14 %);最后残留物可能是 MnO₂(实验值为 11.39 %,理论值为 12.15 %).

3 结论

采用溶剂热法,由 MnCl₂ · 4H₂O 和对氨基苯磺酸缩杨醛席夫碱合成了新配合物 [Mn(H₂O)₆]

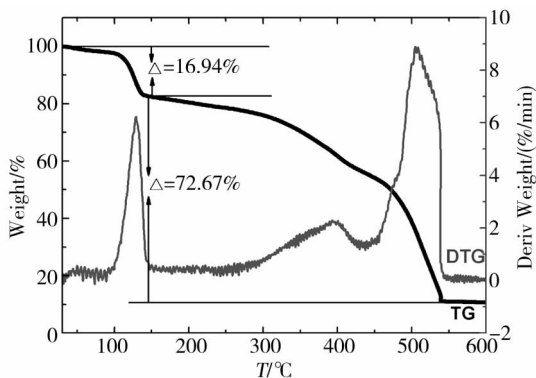


图3 配合物的TG-DTG曲线

Fig. 3 TG-DTG curves of the complex

($C_{13}H_{10}NO_4S$)₂, 利用各种表征手段对其结构进行了表征。结果表明, 该化合物属单斜晶系, 空间群为 $P12_1/c_1$ 。在标题配合物中, Mn^{2+} 离子与 6 个配位水的 6 个氧原子配位形成畸变的八面体构型。脱质子的席夫碱并未参与配位, 而是作为抗衡阴离子存在于配合物晶体结构中, 从而使整个配合物呈电中性。席夫碱未参与配位, 究其原因: 一方面是在此体系中磺酸基的配位能力比水差; 另一方面是因为席夫碱中的 N 原子周围存在较大的空间位阻。通过文献进一步研究发现, 磺酸基更倾向于和碱金属、碱土金属配位, 这可由软硬酸碱理论得到合理解释。

参考文献:

[1] Zhang S H, Jiang Y M, Liu Z, et al. Synthesis and structure of the anti-configuration complex $[Cu(TSSB)_2] \cdot 2[(H_3O)Cl] \cdot 4H_2O$ [J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2004, 23(8): 882-885.

[2] Monfared H H, Abbasi V, Rezaei A, et al. A heterogenized Vanadium oxo-aryolhydrazone catalyst for efficient and selective oxidation of hydrocarbons with Hydrogen peroxide [J]. Transition Metal Chemistry, 2012, 37(1): 85-92.

[3] Wang X L, Wu G D, Wei W, et al. Epoxidation of styrene with H_2O_2 catalyzed by Alanine-Salicylaldehyde Schiff base Chromium (III) complexes immobilized on mesoporous materials [J]. Catalysis Letters, 2010, 136(1): 96-105.

[4] Zhou R W, Li N, Ma C B, et al. Synthesis, structure and magnetic properties of a linear trinuclear Mn(II) complex with a multifunctional group ligand [J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2010, 29(11): 1626-1631.

[5] 赵伟, 李伟, 刘思全, 等. 2-氨基苯并咪唑水杨醛席夫碱(SABI)钐(III)配合物的合成、表征及抑菌活性的研究 [J]. 山东化工, 2013, 41(4): 15-17.

Zhao W, Li W, Liu S Q, et al. Research on preparation,

characterization and antimicrobial activity of Gadolinium (III) SABI complex [J]. Shandong Chemical Industry, 2013, 41(4): 15-17.

[6] 文志刚, 邹洪涛, 李晓凤. 水杨醛缩牛磺酸 Schiff 碱和还原 Schiff 碱的合成、晶体结构及其荧光性质 [J]. 合成化学, 2011, 19(2): 229-232.

Wen Z G, Zou H T, Li X F. Synthesis, crystal structure and fluorescence properties of Taurine condensation Salicylaldehyde Schiff base and reduced Schiff base [J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2011, 19(2): 229-232.

[7] Tai X S, Yin J, Feng Y M. 4-Amino-2-methylquinoline monohydrate [J]. Z. Kristallogr. - New Crystal Structures, 2007 (222): 398-400.

[8] 台夕市, 殷杰, 冯一民, 等. 水杨醛缩对氨基苯磺酸 Ca(II) 配合物的合成和晶体结构 [J]. 无机化学学报, 2007, 23(10): 1812-1814.

Tai X S, Yin J, Feng Y M, et al. Synthesis and crystal structure of Ca(II) complex with Salicylaldehyde-4-Aminobenzene Sulfonic acid [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(10): 1812-1814.

[9] 台夕市, 杜连彩, 冯一民, 等. 水杨醛缩对氨基苯磺酸 Sr(II) 配合物的合成和结构表征 [J]. 化学试剂, 2010, 32(1): 21-22.

Tai X S, Du L C, Feng Y M. Synthesis and characterization of Sr(II) complex with Salicylaldehyde-4-Aminobenzene Sulfonic acid [J]. Chemical Reagents, 2010, 32(1): 21-22.

[10] Smith S J, Hadler K S, Schenk G, et al. Metals in Biology: Applications of High-Resolution EPR to Metalloenzymes [M]. New York, USA: Springer, 2010, 273-341.

[11] Fujii K, Uemura M, Hayakawa C, et al. Environmental control of lignin peroxidase, manganese peroxidase, and laccase activities in forest floor layers in humid Asia [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2013(57): 109-115.

[12] 周荣位. 低核锰酶活性中心模拟化合物的合成、结构和性质研究 [D]. 福州: 中国科学院福建物质结构研究所, 2009.

Zhou R W. Synthesis, Structure and properties of simulative compound with low nuclear manganese enzyme active center [D]. Fuzhou: Fujian Material Structure Research Institute, Chinese Academy of Sciences, 2009.

[13] 李荣. 含锰酶模型化合物的合成表征及其催化机理探索 [D]. 上海: 华东理工大学, 2010.

Li R. Synthesis, characterization and catalytic mechanism of the model compounds to manganese enzymes [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2010.

[14] Sheldrick G M. SHELX-97 Program for the solution and the refinement of crystal structures [CP]. University of Gottingen, Germany, 1997.

[15] 杜秀红, 翠节虎, 赵俊伟, 等. 配位聚合物 $\{[Mn(H_2BCPBA)_2(H_2O)_4]\}_n$ 的合成和表征 [J]. 人工晶体学报, 2012, 41(6): 1789-1792.

Du X H, Cui J H, Zhao J W, et al. Synthesis and characterization of complex $\{[Mn(H_2BCPBA)_2(H_2O)_4]\}_n$ [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2012, 41(6): 1789-1792.

Synthesis and crystal structure and thermal stability property of a supramolecular compound $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{S})_2$

OUYANG Miao¹, LI Juan – chan¹, JIANG Yi – min², ZHANG Yun – liang³, WEI Lian – qiang¹, LIAO Bei – ling¹

(1. School of Chemistry and Biological Engineering, Hechi University, Yizhou 546300, China;

2. School of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Guangxi Normal University, Guilin 541004;

3. School of Medicine, Shao Yang Medical College, Shaoyang 422000, China)

Abstract: The complex $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{S})_2 \{ \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{S} = 4 - [(2 - \text{Hydroxy} - \text{benzylidene}) - \text{amino}] - \text{benzenesulfonic acid anion} \}$ was prepared in the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ solution, and the complex was characterized by elemental analysis, IR spectra, X – ray diffraction and TG – DTG analysis. The results show that the compound belongs to monoclinic system with space group $P12_1/c_1$ and cell parameters are as follows: $a = 0.63348(2)$ nm, $b = 3.56408(8)$ nm, $c = 0.94425(3)$ nm, $\beta = 131.790(2)^\circ$, $V = 1.58953(8)$ nm³, $Z = 2$. Mn(II) is coordinated by six O atoms from six coordination waters, forming a deformed octahedral geometry. The deprotonated Schiff base is not participated in coordination, but as counter anion in the crystal structure, which makes the whole complex electrically neutral.

Key words: manganese complex; crystal structure; TG – DTG