

混合配合物 $[\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的合成与晶体结构

沈昊宇 廖代正* 姜宗慧 阎世平 王耕霖

(南开大学化学系 天津 300071)

姚心侃 王宏根

(南开大学中心实验室 天津 300071)

摘要 报道了混合配合物 $[\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的合成、表征和晶体结构分析. 该晶体属单斜晶系, 具有 $C2/c$ 空间群, $a = 2.3321(5)$, $b = 3.0295(6)$, $c = 0.7492(1)\text{nm}$, $\beta = 97.85(3)^\circ$. $V = 5.244(3)\text{nm}^3$, $Z = 8$, $D_c = 1.516\text{g}/\text{cm}^3$, $F(000) = 1244$, $R = 0.066$, $R_w = 0.068$. 该化合物含 $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]^+$ 和 $[\text{Mn}(\text{phen})_2\text{Cl}]^+$ 阳离子, 它们以金属离子各50%的几率在晶胞中无序排列. 晶胞中分两层排布8个这样的阳离子单元; 水分子和 OH^- 离子分布其中.

关键词 合成, 混合配合物, 晶体结构

铜和锰在很多生物体系中(如光合系统II, 超氧化物歧化酶^[1~3]等)起着重要的作用. 在Cu-Zn超氧化物歧化酶中, Cu的配位环境是一个畸变的四方锥^[3]. 目前, Cu, Mn配合物的合成不仅是生物无机化学也是分子铁磁体等功能配合物的研究热点之一^[4,5]. 本文报道了双金属配合物 $[\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的合成和晶体结构, 2种金属离子均处于平面四方锥的配位环境中.

1 实验

1.1 试剂与仪器

$\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 邻菲咯啉(phen), 无水乙醇均为国产分析纯试剂.

Perkin-Elmer 240 C, H, N 元素分析仪, 岛津 408 红外光谱仪(溴化钾压片), 岛津 UV-2101PC 紫外可见扫描光谱仪, R3M/E 四圆衍射仪.

1.2 化合物的合成

$\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5mmol, 85.24mg), $\text{MnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5mmol, 98.96mg)和邻菲咯啉(phen, 1mmol, 198.22mg)各以5mL无水乙醇溶解, 室温下搅拌约5min, 有绿色沉淀生成. 滤除沉淀后, 滤液室温放置, 数日后得到绿色晶体. $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{ClCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ (计算值: C, 54.79; H, 4.41; N, 10.65; Cu, 6.04; Mn, 5.22. 实测值: C, 54.66; H, 4.21; N, 10.84; Cu, 5.96; Mn,

* 男, 59岁, 教授, 博士生导师

收稿日期: 1998-01-19, 修回日期: 1998-04-14, 国家自然科学基金(59772020, 29631040)和天津自然科学基金(983604611)资助项目

5.32).

1.3 化合物的晶体结构分析

晶体 $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{ClCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{N}_4\text{O}_4$, $M_r = 526.17$, 单斜晶系, $a = 2.3321(5)$, $b = 3.0295(6)$, $c = 0.7492(1)\text{nm}$, $\beta = 97.85(3)^\circ$. $V = 5.244(3)\text{nm}^3$, $D_m = 1.425\text{g/cm}^3$, $D_c = 1.333\text{g/cm}^3$, $Z = 8$, $F(000) = 2168$. 采用 Mo $K\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.071073\text{nm}$), $\mu = 0.7945\text{mm}^{-1}$, $(299 \pm 1)\text{K}$ 下, 在 $7.77^\circ \leq \theta \leq 11.56^\circ$ 范围内收集 25 个衍射点, 经最小二乘法修正确定晶胞参数. 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式, 在 $0^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ 范围内共收集独立衍射 3246 个, 其中 1743 [$I > 3\sigma(I)$] 独立可观测衍射用于结构求和修正, 全部衍射数据经 L_p 因子和经验吸收校正, 由反射的系统消光规律确定晶体空间群为 $C2/c$. 晶体结构由直接法解出, 并进行全矩阵最小二乘法修正. 加权修正中, 取极小值函数为 $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$, $w = 1/[\sigma(F_0)^2 + (0.02F_0)^2 + 1]$. 最后的一致性因子 $R = 0.066$, $R_w = 0.068$, $S = 3.123$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.13$, 差 Fourier 合成的最大残余峰 $\Delta\rho_{\max} = 0.68 \text{ e} \times 10^3/\text{nm}^3$, 最小 $\Delta\rho_{\min} = -0.74 \text{ e} \times 10^3/\text{nm}^3$.

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

该晶体结构的主要特征表现在晶胞中存在 $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]^+$ 和 $[\text{Mn}(\text{phen})_2\text{Cl}]^+$ 2 种阳离子单元, 它们的几率各为 50%. 以 $\text{Mm} = 0.5 \text{ Cu} + 0.5 \text{ Mn}$ 表示金属离子的这种分布. Mm 与 2 个 phen 的 4 个氮和 1 个 Cl 离子配位, 处于五配位的四方锥的环境中. $\text{Mm}-\text{Cl}(1)$ 的距离为 $0.2333(2) \text{ nm}$, $\text{Mm}-\text{N}(1)$ 的距离为 $0.1998(5) \text{ nm}$, $\text{Mm}-\text{N}(2)$ 的距离为 $0.2123(5) \text{ nm}$, $\text{Mm}-\text{N}(3)$ 的距离为 $0.2010(6) \text{ nm}$, $\text{Mm}-\text{N}(4)$ 的距离为 $0.2124(5) \text{ nm}$. 晶胞中含 8 个 $[\text{Mm}(\text{phen})_2\text{Cl}]^+$, 分 2 层排布, 水分子和 OH^- 离子分布其中. 晶体的非氢原子坐标和主要键长, 键角分别列于表 1, 表 2 和表 3 中. 图 1 为配合物 $[\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构图, 图 2 为该配合物的晶胞图.

表 1 非氢原子坐标及温度因子

	x	y	z	$B_{eq}(10^{-2}\text{nm}^2)$
Mm	0.72492(5)	0.62009(4)	0.1612(2)	4.25(2)
Cl(1)	0.7079(1)	0.64775(9)	0.4398(4)	6.05(7)
C(1)	0.6821(4)	0.6871(3)	-0.077(1)	4.4(2)
C(2)	0.7414(4)	0.6876(3)	-0.097(1)	4.5(2)
N(1)	0.6616(3)	0.6565(3)	0.028(1)	5.5(2)
N(2)	0.7737(3)	0.6553(2)	-0.011(1)	4.3(2)
C(11)	0.6068(5)	0.6560(4)	0.050(2)	7.0(3)
C(12)	0.5657(5)	0.6867(4)	-0.028(2)	7.4(3)
C(13)	0.5861(6)	0.7197(4)	-0.136(2)	7.5(4)
C(14)	0.6450(5)	0.7202(3)	-0.161(2)	5.5(3)
C(15)	0.6692(5)	0.7536(3)	-0.268(2)	5.9(3)
C(16)	0.7243(5)	0.7532(4)	-0.288(1)	5.9(3)
C(17)	0.7631(4)	0.7192(3)	-0.201(1)	4.3(2)
C(18)	0.8213(6)	0.7171(4)	-0.219(2)	6.5(3)
C(19)	0.8555(5)	0.6840(4)	-0.134(2)	6.4(3)

(续表 1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq} (10 ⁻² nm ²)
C(20)	0.8293(5)	0.6520(4)	-0.024(2)	6.1(3)
C(3)	0.7838(4)	0.5400(4)	0.260(1)	4.9(2)
C(4)	0.7287(4)	0.5253(3)	0.162(2)	5.1(2)
N(3)	0.7923(4)	0.5840(3)	0.277(1)	5.3(2)
N(4)	0.6905(3)	0.5562(2)	0.098(1)	4.5(2)
C(21)	0.8393(5)	0.5993(4)	0.371(2)	5.8(3)
C(22)	0.8818(5)	0.5706(5)	0.446(2)	7.1(3)
C(23)	0.8755(5)	0.5261(4)	0.430(2)	6.2(3)
C(24)	0.8239(4)	0.5097(3)	0.336(1)	4.6(2)
C(25)	0.8156(5)	0.4642(4)	0.317(2)	6.4(3)
C(26)	0.7656(5)	0.4497(4)	0.227(2)	7.4(3)
C(27)	0.7168(5)	0.4797(3)	0.138(1)	5.4(2)
C(28)	0.6649(5)	0.4662(3)	0.050(2)	5.9(3)
C(29)	0.6245(5)	0.4973(4)	-0.020(2)	6.8(3)
C(30)	0.6409(5)	0.5441(4)	0.008(2)	5.9(3)
O(11)	0.5487(7)	0.0783(5)	0.464(2)	6.7(4)*
O(12)	0.500	0.434(1)	0.750	13(1)*
O(13)	0.500	0.1277(8)	0.750	7.7(6)*
O(14)	0.4230(8)	0.3292(6)	0.531(2)	8.0(4)*
O(15)	0.500	0.000	0.250	10.1(7)*
O(16)	0.4508(8)	0.2519(6)	0.628(3)	9.2(5)*
O(21)	0.455(1)	0.180(1)	0.464(4)	15.2(9)*
O(22)	0.5226(9)	0.1669(7)	0.179(3)	10.6(6)*
O(23)	0.500	0.445(1)	0.250	15(1)*
O(24)	0.4605(8)	0.2173(6)	0.566(3)	8.8(5)*

标 * 的原子采用各向同性进行精修.

各向异性精修原子采用各向同性等效取代的参数进行精修,表达式如下:

$$B_{eq} = (4/3)[a^2\beta(1,1) + b^2\beta(2,2) + c^2\beta(3,3) + ab(\cos\gamma)\beta(1,2) + ac(\cos\beta)\beta(1,3) + bc(\cos\alpha)\beta(2,3)].$$

$$Mm = 0.5 Cu + 0.5 Mn.$$

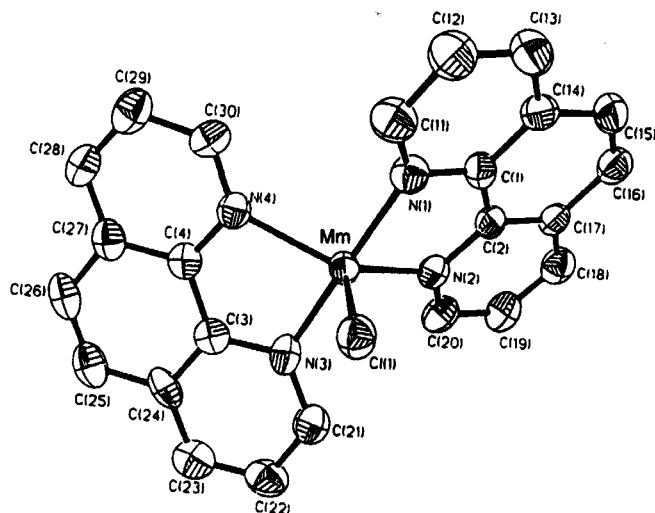


图 1 混合配合物 $[Cu_{0.5}Mn_{0.5}(phen)_2Cl]OH \cdot 3H_2O$ 的分子结构图

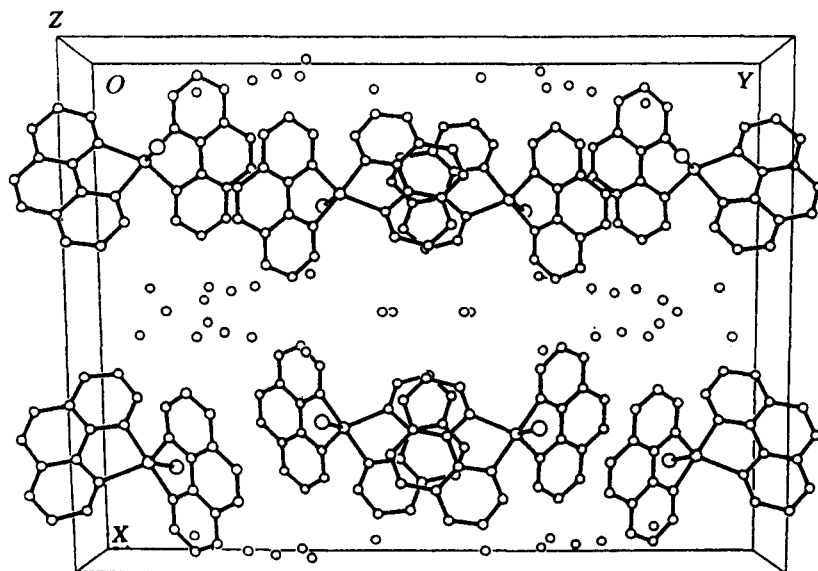
表 2 主要键长(nm)

Mm—Cl(1)	0.2333(2)
Mm—N(1)	0.1998(5)
Mm—N(2)	0.2123(5)
Mm—N(3)	0.2010(6)
Mm—N(4)	0.2124(5)

$$\text{Mm} = 0.5 \text{ Cu} + 0.5 \text{ Mn.}$$

表 3 主要键角(°)

Cl(1)—Mm—N(1)	92.6(2)
Cl(1)—Mm—N(2)	122.4(1)
Cl(1)—Mm—N(3)	91.6(2)
Cl(1)—Mm—N(4)	115.0(1)
N(1)—Mm—N(2)	80.7(2)
N(1)—Mm—N(3)	175.0(2)
N(1)—Mm—N(4)	99.2(2)
N(2)—Mm—N(3)	94.8(2)
N(2)—Mm—N(4)	122.6(2)
N(3)—Mm—N(4)	81.4(3)

图 2 混合配合物 $[\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的晶胞图

2.2 化合物的红外与电子光谱

化合物的红外光谱有一组特征振动峰,即 1580, 1515, 1425, 1350, 1140, 1110, 865, 725cm^{-1} ,这是邻菲咯啉与金属铜和锰配位的特征吸收,它们与邻菲咯啉本身的红外吸收峰相比发生了位移。

化合物的室温 ESR 谱为集中于 $g = 2.02$ 的宽峰,这可能是五配位 Cu^{II} 和 Mn^{II} ESR 吸收峰重叠的结果。

化合物的电子光谱在 $\lambda = 193, 212, 264, 751 \text{ nm}$ 出现 4 个吸收峰,前三者可分别指认为邻菲咯啉的 $\pi-\pi$ 跃迁(193, 212nm)和金属 \rightarrow 配体荷移光谱(264nm)。如果将化合物中 Cu^{II} 的配位环境近似为 C_{4v} 点群,则后者(751nm)可指派为 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的 d-d 跃迁,该吸收峰可初步归属为 ${}^2\text{E}_2 \leftarrow {}^2\text{B}_1$ 的跃迁^[6]。文献[7]已报道,五配位 d^5 组态的离子,其 d-d 跃迁部分被上述荷移带所掩盖,部分为自旋禁阻带,强度太弱,且处在近红区,故在谱图上未观察到 $\text{Mn}(\text{II})$ 的 d-d 跃迁。

References

- 1 k. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 1153.
- 2 V. L. Pecoraro, M. J. Baldwin, A. Gelasco, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 807.
- 3 J. A. Tainer, E. D. Getzof, J. S. Richardson, D. C. Richardson, *Nature*, **1983**, *306*, 284.
- 4 M. Morehouse, *Inorg. Chim. Acta.*, **1996**, *243*, 327.
- 5 X. G. Zhao, W. H. Richardson, J.-L. Chen, J. Li, L. Noodleman, H.-L. Tsai, D. N. Hendrichson, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 1198.
- 6 W. K. Musker, M. S. Hussain, *Inorg. Chem.*, **1969**, *8*, 528.
- 7 A. B. P. Lever, "Inorganic electronic Spectroscopy" 2nd ed., Elsevier, New York, **1984**, p. 453.

Synthesis and Crystal Structure of Mixed Complex [Cu_{0.5}Mn_{0.5}(phen)₂Cl]OH·3H₂O

SHEN Hao-Yu LIAO Dai-Zheng* JIANG Zong-Hui

YAN Shi-Ping WANG Geng-Lin

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

YAO Xin-Kan WANG Hong-Gen

(Central Laboratory, Nankai University, Tianjin, 300071)

Abstract Copper(II) and manganese(II) ions are very important in many biological systems, such as photosynthesis system II and superoxide dismutase. The synthesis of Cu(II) and Mn(II) complexes is a hot-spot not only in bioinorganic chemistry but also in molecular magnetism research. Herein, we report a new mixed complex [Cu_{0.5}Mn_{0.5}(phen)₂Cl]OH·3H₂O. It is synthesized and characterized by elemental analysis, IR and UV-Vis spectroscopy. The structure of the single crystal is determined by X-ray diffraction. It belongs to the monoclinic system, space group C2/c, with $a = 2.3321(5)$, $b = 3.0295(6)$, $c = 0.7492(1)$ nm, $\beta = 97.85(3)^\circ$. $V = 5.244(3)$ nm³, $Z = 8$, $D_m = 1.425$ g/cm³, $D_c = 1.333$ g/cm³, $F(000) = 2168$, $R = 0.066$, $R_w = 0.068$. Both metal ions lie in tetragonal pyramidal environment.

Keywords synthesis, mixed complex, crystal structure

(Ed. WANG Zhi-Bei)