

文章编号: 1000-5013(2007)02-0170-04

锰的吡啶-2-磺酸配合物的合成和晶体结构

肖子敬

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 合成锰的吡啶-2-磺酸配合物 $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NSO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$. 研究表明, 化合物属单斜晶系, 空间群为 $\text{C}2/c$, 其晶胞参数: $a = 1.371\ 75(7)\ \text{nm}$, $b = 0.720\ 44(4)\ \text{nm}$, $c = 1.611\ 41(9)\ \text{nm}$, $\beta = 106.855(1)^\circ$, $V = 1.524\ 1(1)\ \text{nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.775\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 1.183\ \text{mm}^{-1}$, $F(000) = 828$, $R = 0.022\ 7$, $wR = 0.060\ 3$ 共收集到 1 740 个独立衍射点, 其中 $I \geq 2\sigma(I)$ 的可观测点为 1 627 个. 在标题化合物中, Mn^{2+} 离子由 2 个吡啶-2-磺酸中的 2 个氮, 2 个氧, 以及 2 个水分子中的 2 个氧配位形成畸变的 N_2O_4 八面体配位构型. 配合物分子具有晶体学 2 次旋转轴对称性, 分子之间通过许多 $\text{O} \cdots \text{H}$ (配位水分子) $\cdots \text{O}$ (未配位磺酸根) 氢键联成二维结构网络.

关键词: $\text{Mn}(\text{II})$ 配合物; 吡啶-2-磺酸; 晶体结构; 氢键

中图分类号: O 641.4; O 626.32; O 627.7; O 743+.53

文献标识码: A

简单小分子配体和金属离子的配合物通过氢键, 可以构筑具有高级有序结构的分子聚集体. 这些分子聚集体在制备具有磁性、生物活性、光学性质和催化性能等新材料方面, 有着潜在的应用前景^[1-6]. 锰是人体内一种必需的微量元素, 它是多种酶的活化剂和辅剂, 也可作为蛋白质合成的辅酶, 以及磁共振显影造影剂的有效成分. 因此, 锰的模型配合物的研究愈来愈引起人们的广泛兴趣^[7-8]. 吡啶-2-磺酸及其衍生物可用来研究配体对 Goagg^{II} 氧化和铬酸氧化的影响, 而且其配合物还可能具有发光性质^[9]. 近年来, 已有吡啶-2-磺酸及其衍生物的过渡金属配合物的晶体结构^[9-12] 的报道. 然而, 迄今为止, 过渡金属为锰离子的, 只有 Lobana 等^[10] 于 2004 年报道的 3-甲基吡啶磺酸(3-mpSO₃H) 与锰(II) 形成的配合物 $[\text{Mn}(\text{3-mpSO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$. 本文报道具有 2D 氢键网络超分子结构的锰配合物 $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NSO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ 的合成和晶体结构.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

甲醇、乙醇、丙二醇、冰醋酸、过氧乙酸、氢溴酸、溴水、亚硝酸钠、乙醚、硫化钠和高氯酸均为分析纯; 磷酸、碳酸锰、2-氨基吡啶、氢氧化钾和氢氧化钠等均为化学纯. 元素分析在美国 Perkin Elmer 公司的 2400 型元素分析仪上进行.

1.2 配体和配合物的合成

(1) 配体吡啶-2-磺酸的合成. 先由 2-氨基吡啶合成 2-溴吡啶^[13], 再由 2-溴吡啶合成 2-巯基吡啶^[14], 最后, 2-巯基吡啶经过氧乙酸氧化制得产物^[12]. (2) 高氯酸锰的制备. 将碳酸锰溶于略高于计算量的高氯酸中^[15], 然后进行过滤. 把所得的滤液水浴加热, 小心减压浓缩, 即可得六水合物的高氯酸锰结晶. (3) 配合物的合成. 将 75.6 mg 的 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 31.8 mg 的吡啶-2-磺酸一起溶于 20 mL 甲醇中. 搅拌约 1 h 后, 加入 5 mL 二氯甲烷. 室温下继续搅拌约 5.5 h, 得无色溶液, 过滤. 滤液室温下放置约 60 d, 得到无色柱状标题化合物晶体, 产率为 43%. 经元素分析得知, 标题化合物的 C, H, N 的质量分数分别为 29.56%, 2.89% 和 6.82%; 若以 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{MnN}_2\text{O}_8\text{S}_2$ 计, 则其 C, H, N 的质量分数分

收稿日期: 2006-09-12

作者简介: 肖子敬(1962-), 男, 副研究员, 主要从事配合物结构化学的研究. E-mail: xzj@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(E0110010, E0640006)

别为 29.49%, 2.97% 和 6.88%.

1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.75 mm × 0.50 mm × 0.31 mm 的标题化合物晶体, 在带有石墨单色器的 Rigaku 18KWR-AXIS RAPID Weissenberg IP 衍射仪上进行衍射实验. 用 Mo K α 射线(λ = 0.710 73 nm) 和 ω 扫描方式, 在 $5.28^{\circ} \leq 2\theta \leq 54.96^{\circ}$ 的范围内, 收集到化合物的 1 740 个独立衍射点(R_{int} = 0.021 2), 其中 1 627 个 $I \geq 2\sigma(I)$ 的可观测点用于结构修正. 衍射数据用 TEXSAN 程序进行还原处理, 衍射强度经 L_p 因子和 Ψ 吸收校正; 晶体结构分析工作在 Pentium III PC 计算机上用 SHELXL97 程序进行, 晶体结构由直接法和差值 Fourier 合成法解出. 对所有非氢原子的坐标和各向异性温度因子进行最小二乘修正, 所有氢原子的位置由理论计算或差值 Fourier 分析得到. 标题化合物的最终偏差因子 R = 0.022 7, wR = 0.060 3, $W = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0293P)^2 + 1.33P]^{-1}$, $P = [(F_o^2 + 2F_c^2)/3]$, $S = 1.051$, $(\Delta \sigma)_{\text{max}} = 0.000$; 差值 Fourier 图上的最大残余峰为 286(− 280) e · nm $^{-3}$.

2 结果与讨论

标题化合物的非氢原子坐标和热参数, 如表 1 所示. 表中, $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$. 主要键长(l) 和键角(φ), 如表 2 所示. 表中, 对称操作平移码为 $A, -x, y, -z + 1/2$ 氢键表如表 3 所示, 表中对

表 1 标题化合物的原子坐标及热参数

Tab. 1 Atomic coordinates and U_{eq} for the title compound

原子	$x/\times 10^4$	$y/\times 10^4$	$z/\times 10^4$	$U_{\text{eq}}/\text{nm}^2$	原子	$x/\times 10^4$	$y/\times 10^4$	$z/\times 10^4$	$U_{\text{eq}}/\text{nm}^2$
Mn(1)	0	2 111(1)	2 500	26(1)	S(1)	1 678(1)	− 898(1)	3 419(1)	28(1)
N(1)	595(1)	1 635(2)	3 955(1)	28(1)	C(1)	1 367(1)	450(2)	4 235(1)	25(1)
O(1)	1 215(1)	79(2)	2 610(1)	42(1)	C(2)	1 876(1)	158(2)	5 101(1)	36(1)
O(2)	1 226(1)	− 2 690(2)	3 463(1)	49(1)	C(3)	1 539(1)	1 109(3)	5 709(1)	43(1)
O(3)	2 775(1)	− 955(2)	3 646(1)	49(1)	C(4)	722(1)	2 290(2)	5 438(1)	40(1)
O(4)	990(1)	4 314(2)	2 383(1)	48(1)	C(5)	277(1)	2 536(2)	4 561(1)	37(1)

表 2 标题化合物的主要键长和键角

Tab. 2 Selected bond lengths and bond angles for the title compound

键	l/nm	键	l/nm	键	l/nm
Mn(1)− O(4)	0.213 2(1)	Mn(1)− N(1)	0.227 4(1)	Mn(1)− O(1)	0.218 7(1)
C(1)− N(1)	0.133 3(2)	C(1)− C(2)	0.138 3(2)	C(1)− S(1)	0.178 3(1)
C(2)− C(3)	0.138 1(2)	C(3)− C(4)	0.137 4(3)	C(4)− C(5)	0.137 9(2)
C(5)− N(1)	0.134 6(2)	S(1)− O(2)	0.144 3(1)	S(1)− O(3)	0.144 3(1)
S(1)− O(1)	0.145 5(1)				
键角	$\varphi/^{\circ}$	键角	$\varphi/^{\circ}$	键角	$\varphi/^{\circ}$
O(4)− Mn(1)− O(4A)	83.78(7)	C(5)− N(1)− Mn(1)	125.50(1)	C(2)− C(1)− S(1)	120.10(1)
O(4)− Mn(1)− N(1)	98.98(5)	O(2)− S(1)− O(1)	113.25(8)	C(4)− C(3)− C(2)	119.50(2)
O(4)− Mn(1)− O(1A)	168.86(5)	O(2)− S(1)− C(1)	104.67(7)	N(1)− C(5)− C(4)	122.80(2)
O(4)− Mn(1)− O(1)	90.90(5)	O(1)− S(1)− C(1)	105.17(6)	C(1)− N(1)− Mn(1)	117.23(9)
O(1A)− Mn(1)− O(1)	95.93(7)	O(4)− Mn(1)− N(1A)	93.93(5)	O(2)− S(1)− O(3)	113.18(9)
N(1)− C(1)− S(1)	115.80(1)	N(1A)− Mn(1)− N(1)	162.64(6)	O(3)− S(1)− O(1)	113.12(8)
C(1)− C(2)− C(3)	117.70(2)	N(1)− Mn(1)− O(1A)	91.13(4)	O(3)− S(1)− C(1)	106.47(7)
C(3)− C(4)− C(5)	118.90(2)	N(1)− Mn(1)− O(1)	77.19(4)	S(1)− O(1)− Mn(1)	121.37(6)
C(1)− N(1)− C(5)	117.10(1)	N(1)− C(1)− C(2)	123.90(1)		

表 3 标题化合物的氢键表

Tab. 3 Hydrogen bond geometry for the title compound

D− H ...A	$l_{\text{D-H}}/\text{nm}$	$l_{\text{H...A}}/\text{nm}$	$l_{\text{D...A}}/\text{nm}$	$\varphi_{\text{D-H...A}}/^{\circ}$
O4− H(4B) ... O(2a)	0.088 6	0.186 2	0.273 2(2)	166.9
O4− H(4C) ... O(3b)	0.092 3	0.179 0	0.270 1(2)	168.5

称操作平移码(a) 为 $x, y + 1, z$; (b) 为 $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$.

标题化合物($\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NSO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$)的分子构型, 如图 1 所示. $\text{Mn}(\text{I})$ 原子位于 $2[010]$ 上, 即 $0, y, 1/4$. 整个配合物分子具有 C_2 对称性. 2 个吡啶-2 磺酸各提供 1 个氮($\text{N}(\text{I}), \text{N}(\text{1A})$) 和 1 个氧($\text{O}(\text{I}), \text{O}(\text{1A})$) 与 $\text{Mn}(\text{II})$ 形成 2 个五元螯环, 2 个水分子的 $\text{O}(\text{O}(\text{4}), \text{O}(\text{4A}))$ 也与 $\text{Mn}(\text{II})$ 形成配位键. 因此, 在标题化合物中, 6 个配位原子与中心离子 $\text{Mn}(\text{II})$ 形成了畸变的 N_2O_4 八面体配位构型. $\text{Mn}(\text{I})$ 与吡啶-2 磺酸中的 $\text{N}(\text{I}), \text{C}(\text{I}), \text{S}(\text{I}), \text{O}(\text{I})$ 所形成的五元螯合环基本共面, 其最小二乘平面的平均偏差为 $0.007\,98\text{ nm}$. 从表 2 可知, 在标题化合物中, $\text{Mn}-\text{N}$ (吡啶) 键键长为 $0.227\,4(1)\text{ nm}$, 这与配合物 $[\text{Mn}_2(\text{BPBPMP})\text{OAC}_2]\text{BF}_4^{[16]}$ 中对应键的键长($0.227\,4(2) \sim 0.228\,9(2)\text{ nm}$) 相吻合, 但比配合物 $[\text{Mn}(\text{3mpSO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]^{[10]}$ 中对应键的键长($0.224\,2(2)\text{ nm}$) 长. $\text{Mn}-\text{O}(\text{I})$ (磺酸基的氧) 键键长为 $0.218\,7(1)\text{ nm}$, 与配合物 $[\text{Mn}(\text{3mpSO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]^{[10]}$ 中 $\text{Mn}-\text{O}$ (磺酸基的氧) 键键长($0.218\,7(2)\text{ nm}$) 相一致. $\text{Mn}-\text{O}(\text{4})$ (水分子氧) 键的键长为 $0.213\,2(1)\text{ nm}$, 比配合物 $[\text{Mn}(\text{3mpSO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]^{[10]}$ 中相对应键的键长($0.216\,4(2)\text{ nm}$) 短, 而与配合物 $[\text{Mn}(\text{chedam})(\text{bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[17]}$ 中对应键的键长($0.213\,5(1)\text{ nm}$) 相一致.

标题化合物的密堆积图, 如图 2 所示. 由表 3 和图 2 可知, 在标题化合物中存在分子间氢键, 这些分

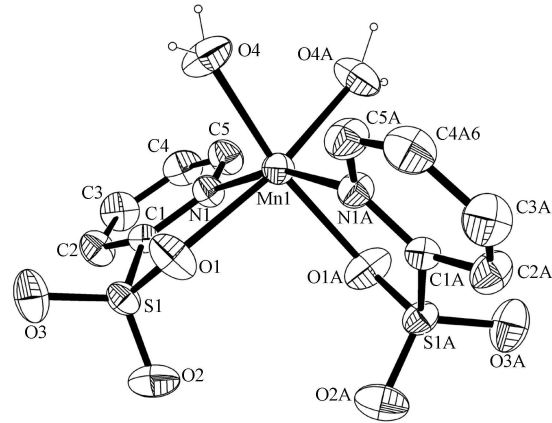


图 1 标题化合物的分子结构图

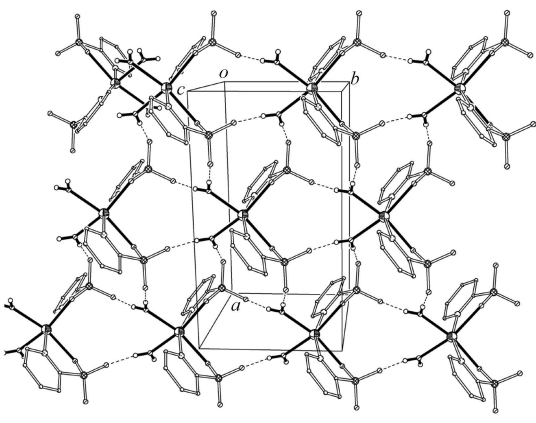


图 2 标题化合物的密堆积图

子间氢键将邻近的配合物分子连结成平行(001)平面的二维氢键网络. 说明, 每个 $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NSO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 分子中的一个配位水分子的 $\text{O}(\text{4})-\text{H}(\text{4B})$ 与一个邻近配合物分子的 $\text{O}(\text{2a}, \text{磺酸根})$ 形成氢键, 同时 $\text{O}(\text{4})-\text{H}(\text{4C})$ 又与另一个邻近配合物分子的 $\text{O}(\text{3b}, \text{磺酸根})$ 形成氢键. 这样每个 $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NSO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 分子中都存在 $\text{O}-\text{H}$ (配位水分子) $\cdots \text{O}$ (未配位磺酸根) 氢键. 同样地, 每个标题配合物分子的另一个配位水分子的 $\text{O}(\text{4A})$ 也存在 $\text{O}-\text{H}$ (配位水分子) $\cdots \text{O}$ (未配位磺酸根) 氢键. 由于上述氢键的存在, 标题配合物分子之间连结成平行于(001)平面的二维氢键网络.

3 结束语

本文成功地研究出了合成锰配合物 $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NSO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ 的方法. 经晶体结构测定表明, 该锰配合物具有 2D 氢键网络超分子结构, 是一种具有高级有序结构的分子聚集体. 配合物的成功合成对于制备具有磁性、生物活性、光学性质和催化性能等新材料方面, 具有一定的科学意义.

参考文献:

[1] SANJIB D, PARIMAL K B. Self assembly of a luminescent zinc(II) complex: a supramolecular host guest fluorescence signaling system for selective nitrobenzene inclusion[J]. Inorg Chem, 2006, 45(14): 5257-5259.
[2] 郭亚梅, 杜 森, 李建荣, 等. 新型有序结构分子聚集体的构筑[J]. 无机化学学报, 2002, 18(1): 27-30.
[3] SUN Chang-yan, JIN Lir-pei. Supramolecular architecture constructed by *p*-carboxycinnamic acid and d block metal ions[J]. Polyhedron, 2006, 25(6): 1327-1332.
[4] SIJBESMA R P, MEIJER E W. Quadruple hydrogen bonded systems[J]. Chem Commun, 2003, (1): 5-16.
[5] ZAMAN M B, SMITH M D, CIURTIN D M, et al. New $\text{Cd}(\text{II})$ -, $\text{Co}(\text{II})$ -, and $\text{Cu}(\text{II})$ -containing coordination

- polymers synthesized by using the rigid ligand 1,2-Bis(3-pyridyl)-ethyne (3,3'-DPA) [J]. *Inorg Chem*, 2002, 41 (19): 4 895-4 903.
- [6] YANG Weir bin, LU Can zhang, LIN Xiang, et al. An interesting network of an asymmetric binuclear molybdenum complex formed via O-H...O and C-H...O_{C=O} hydrogen bonds and stacking interactions [J]. *Inorg Chem Commun*, 2001, 4(6): 285-289.
- [7] THUNUS L, LEJEUNE R. Overview of transition metal and lanthanide complexes as diagnostic tools [J]. *Coord Chem Rev*, 1999, 184(1): 125-155.
- [8] LAUFFER R B. Paramagnetic metal complexes as water proton relaxation agents for NMR imaging: theory and design [J]. *Chem Rev*, 1987, 87(5): 901-927.
- [9] KIMURA K, KIMURA T, KINOSHITA I, et al. Aerobic oxidation of a disulfide to its sulfonate leading to supramolecular pyridine-2-sulfonate Cu(II) and Zn(II) complexes [J]. *Chem Commun*, 1999, (6): 497-498.
- [10] LOBANA T S, KINOSHITA I, KIMURA K, et al. Pyridine-2-sulfonates as versatile ligands for the synthesis of novel coordinative and hydrogen bonded supramolecules [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2004(1), 356-367.
- [11] MURATA M, KOJIMA M, HIOKI A, et al. A complete series of stepwise oxidation of [Co(2-pyridinethiolato)(en)₂]²⁺: characterization of the 2-pyridinesulfenato N, O complexes [J]. *Coord Chem Rev*, 1998, 174: 109-131.
- [12] 肖子敬, 刘世雄. 2D 氢键网络镉配合物 Cd(pyridine-2-sulfonato)₂(H₂O)₂ 和锌配合物 Cd(pyridine-2-sulfonato)₂(H₂O)₂ 的合成和晶体结构 [J]. *结构化学*, 2004, 23(7): 798-802.
- [13] 霍宁 E C. 有机合成 [III] [J]. 南京大学有机化学教研室, 译. 北京: 科学出版社, 1981: 83-84.
- [14] 张帆, 樊祺泉, 安镜如. 新有机试剂的合成 [M]. 北京: 海洋出版社, 1984: 328-329.
- [15] 日本化学会. 无机化合物合成手册 [J]. 2th ed. 安家驹, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1986: 450-451.
- [16] KARSTEN P, NEVES A, BORTOLUZZI A J, et al. Synthesis, structure and catalase-like activity of a new dinuclear mixed valence Mn^{II}-Mn^{III} complex containing an unsymmetric N₅O₂ donor ligand [J]. *Inorg Chem Commun*, 2002, 5(6): 434-438.
- [17] DEVEREUX M, MCCANN M, LEON V, et al. Synthesis and catalytic activity of manganese(II) complexes of heterocyclic carboxylic acids: X-ray crystal structures of [Mn(pyr)₂]_n • [Mn(dipic)(bipy)₂] • 4.5H₂O and [Mn(chedam)(bipy)] • H₂O (pyr = 2-pyrazinecarboxylic acid; dipic = pyridine-2,6-dicarboxylic acid; chedam = chelidamic acid (4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid); bipy = 2,2'-bipyridine) [J]. *Polyhedron*, 2002, 21(11): 1 063-1 071.

Synthesis and Crystal Structure of Complex

Diaqua-bis(Pyridine-2-Sulfonato-N, O) Manganese(II)

XIAO Zijing

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Diaqua-bis(pyridine-2-sulfonato-N, O) Manganese(II) ([Mn(C₅H₄NSO₃)₂ • (H₂O)₂], *M_r* = 407.28) has been prepared and structurally characterized. The crystal is of monoclinic, space group C2/c with *a* = 1.371 75(7) nm, *b* = 0.720 44(4) nm, *c* = 1.611 41(9) nm, β = 106.855(1)°, *V* = 1.524 1(1) nm³, *Z* = 4, *D_c* = 1.775 g • cm⁻³, *F*(000) = 828, μ = 1.183 mm⁻¹, *R* = 0.022 7 and *wR* = 0.060 3. The Mn atom in the title compound is six-coordinated by two O atoms and two N atoms of two pyridine-2-sulfonate ligands, and two water O atoms, forming a distorted octahedral coordination geometry. The molecule in the title compound has a crystallographic C₂ symmetry. The neighboring molecules in the complex are connected by hydrogen bonds of O-H (coordinated water molecule) ...O(uncoordinated sulfonate), obtaining a two-dimensional supramolecular architecture.

Keywords: manganese complex; pyridine-2-sulfonate; crystal structure; hydrogen bond

(责任编辑: 黄仲一)