

Synthesis and Characterization of Mn²⁺ Complex with 1,3-Bis(4-Pyridyl)Propane Ligands

Shaonan Luo, Chuangqiang Zhang, Xiaomin Hao, Changsheng Gu*, Zhaoxia Zhang, Yong Li

School of Chemistry and Environment, Guangdong Ocean University, Zhanjiang Guangdong
Email: *gcsheng1968@126.com

Received: Oct. 26th, 2019; accepted: Nov. 8th, 2019; published: Nov. 15th, 2019

Abstract

New coordination complex [C₃₉H₄₄Cl₂MnN₆O₂]_n was synthesized by natural evaporation methods using 1,3-bis(4-pyridyl)propane and MnCl₂ as raw materials. And the complex was characterized by elemental analysis, FT-IR and X-ray single-crystal structure analysis. The results show that the complex is one-dimensional structure. Among others, there are O-H...N, C-H...Cl and π ... π intermolecular interaction contributing to 3D supramolecular structure.

Keywords

Complex, 1,3-Bis(4-Pyridyl)Propane, Manganese

1,3-双(4-吡啶基)丙烷与Mn²⁺的配合物的合成和表征

骆绍南, 张创强, 郝晓敏, 谷长生*, 张兆霞, 李泳

广东海洋大学化学与环境学院, 广东 湛江
Email: *gcsheng1968@126.com

收稿日期: 2019年10月26日; 录用日期: 2019年11月8日; 发布日期: 2019年11月15日

摘要

本文以1,3-双(4-吡啶基)丙烷和氯化锰为原料, 采用自然挥发法制备了新的配合物[C₃₉H₄₄Cl₂MnN₆O₂]_n, *通讯作者。

文章引用: 骆绍南, 张创强, 郝晓敏, 谷长生, 张兆霞, 李泳. 1,3-双(4-吡啶基)丙烷与 Mn²⁺的配合物的合成和表征[J]. 化学工程与技术, 2019, 9(6): 463-469. DOI: 10.12677/hjct.2019.96065

并对其进行了元素分析、红外光谱和X-射线单晶衍射的表征。结果表明,配合物为一维结构,其中,配合物中存在O-H...N、C-H...Cl和 π ... π 分子间作用,并以此形成了3D超分子结构。

关键词

配合物, 1,3-双(4-吡啶基)丙烷, 锰

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

吡啶是一种具有共轭结构的六元杂环化合物,其衍生物统称为吡啶碱。吡啶类化合物具有杀虫、杀菌、除草和植物生长调节等广泛的生物活性,其衍生物合成和生物活性研究一直是生物学、药学、农学等研究的热点。特别是除草方面的研究,相继开发了多个高效低毒的吡啶类化合物品种,如杜邦公司推出的玉嘧磺隆对莎叶杂草有较好的防除作用,适合我国玉米地使用。拜耳公司开发的吡氟酰草胺用于玉米、大豆和麦田防除一年生禾本科杂草和某些阔叶杂草。美国氰胺公司推出的灭草烟和普杀特,对大豆田的多年生禾本科杂草有极好的防除效果,其产品广泛用于我国大豆田的杂草防除[1] [2] [3] [4]。吡啶类化合物生理活性与其结构有关,含吡啶基的化合物与过渡金属制备的配合物具有多种立体结构,目前成为吡啶类化合物研究的热点[5] [6] [7]。为进一步探讨吡啶类配合物的结构与性能的关系,我们以氯化锰与1,3-双(4-吡啶基)丙烷为原料,合成了锰的配合物 $[C_{39}H_{44}Cl_2MnN_6O_2]_n$ 。用X-射线单晶衍射测定了该配合物的晶体结构。

2. 实验

2.1. 实验材料

原料和试剂: 1,3-双(4-吡啶基)丙烷、无水乙醇、氯化锰等试剂均为市售分析纯,实验前未作纯化处理。

主要仪器: Bruker Smart APEX II CCD 单晶 X-射线衍射仪, Perkin Elmer Spectrum 100 傅立叶变换红外光谱仪,元素分析是在意大利 Carlo Erba 1106 型元素分析仪上测定等。

2.2. 配合物的合成

精确称取 5 mmol 1,3-双(4-吡啶基)丙烷溶于 10 ml 水-无水乙醇混合液(水:乙醇 = 5:1)中,称取 5 mmol 氯化锰溶于 5 ml 水中,待完全溶解后,将氯化锰溶液加入混合配体溶液中,在室温下搅拌 30 min,过滤,形成滤液。将滤液置于室温避光处,数周后析出无色晶体,分子式为 $[C_{39}H_{44}Cl_2MnN_6O_2]_n$ 。元素分析结果[% , 实验值(计算值)]: C62.00 (62.07), N11.31 (11.14), H5.79 (5.88)。

2.3. X 射线衍射实验

配合物的晶体结构是在 Bruker SMART APEX CCD 型衍射仪上完成。在 293 K 温度下,采用经石墨单色器单色化的 MoK_{α} 射线($\lambda = 0.071073$ nm),扫描方式为 ω 扫描。设定衍射实验时所需电流电压为 40 毫安 50 千伏,根据晶体的类别、大小和衍射强度等设定衍射实验时所需时间。在适宜衍射角范围内收集衍

射数据。

2.4. 单晶结构分析

配合物晶体衍射数据的还原使用 TEXSAN 程序完成, 晶体结构分析工作是在 PC 机上用 SHELX 97 程序系统进行解析。所有配合物的衍射强度数据经 Lp 因子和经验吸收校正, 采用直接法或 Patterson 法, 并经数轮差值 Fourier 合成, 找到全部非氢原子。所有非氢原子的坐标及各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。

配合物晶体属正交晶系, *Ibca* 空间群, 晶胞参数 $a = 16.560(5) \text{ \AA}$, $b = 17.471(6) \text{ \AA}$, $c = 26.856(9) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 7770(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $D_c = 1.299 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.518 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3160$, $R = 0.0608$, $wR = 0.1706$, $GOF = 1.029$, $w = 1/\sqrt{\sigma^2(F_o^2) + (0.1070P)^2 + 9.7604P}$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $(\Delta/\sigma) = 0.000$, 最后的残峰为 $\Delta\rho_{\max} = 0.655 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ 和 $\Delta\rho_{\min} = -0.691 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ 。

Table 1. Major bond lengths (\AA) and bond angles ($^\circ$) for the complex

表 1. 配合物的主要键长(\AA)和键角($^\circ$)

Bond	Length (\AA)	Bond	Angle($^\circ$)
Mn(1)-N(1)#1	2.295(3)	N(1)#1-Mn(1)-N(1)	89.31(14)
Mn(1)-N(3)#1	2.298(3)	N(1)-Mn(1)-N(3)#1	177.29(10)
Mn(1)-Cl(1)#1	2.5367(11)	N(1)-Mn(1)-N(3)	89.12(10)
Mn(1)-N(1)	2.295(3)	N(1)#1-Mn(1)-Cl(1)#1	92.21(8)
Mn(1)-N(3)	2.298(3)	N(3)#1-Mn(1)-Cl(1)#1	88.63(8)
Mn(1)-Cl(1)	2.5367(11)	N(1)#1-Mn(1)-Cl(1)	89.23(8)
N(1)-C(2)	1.326(5)	N(3)#1-Mn(1)-Cl(1)	89.97(8)
N(1)-C(3)	1.334(5)	Cl(1)#1-Mn(1)-Cl(1)	177.97(5)
N(2)-C(11)	1.323(12)	N(1)#1-Mn(1)-N(3)#1	89.12(10)
N(2)-C(12)	1.340(11)	N(1)#1-Mn(1)-N(3)	177.29(10)
N(3)-C(16)	1.334(4)	N(3)#1-Mn(1)-N(3)	92.54(14)
N(3)-C(15)	1.339(4)	N(1)-Mn(1)-Cl(1)#1	89.23(8)
C(1)-C(2)	1.366(6)	N(3)-Mn(1)-Cl(1)#1	89.97(8)
C(1)-C(5)	1.382(6)	N(1)-Mn(1)-Cl(1)	92.21(8)
C(3)-C(4)	1.368(5)	N(3)-Mn(1)-Cl(1)	88.63(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $x, -y + 1, -z + 3/2$.

Table 2. Hydrogen bond lengths (\AA) and angles ($^\circ$) for the complex

表 2. 配合物的氢键键长(\AA)和键角($^\circ$)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
OW1-H2W1...N2	0.85	2.80	2.935	90.6
C(2)-H(2A)...Cl(1)#1	0.93	2.77	3.353(4)	121.7
C(14)-H(14A)...Cl(1)#3	0.93	2.75	3.670(4)	170.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $x+0, -y + 1, -z + 3/2$; #3 $-x + 1/2, -y + 3/2, -z + 3/2$.

3. 结果与讨论

3.1. IR 光谱

采用 KBr 压片法测定了配合物的红外光谱(400~4000 cm^{-1})。配合物在 3379 cm^{-1} 处出现了强且宽的 C-H 振动峰, 是 C-H 伸缩振动的特征峰。在 1617、1518 和 1427 cm^{-1} 处出现的这条谱带就是吡啶环的特征峰(见图 1) [8]。这些 IR 分析结果与其单晶结构测定的结果一致。

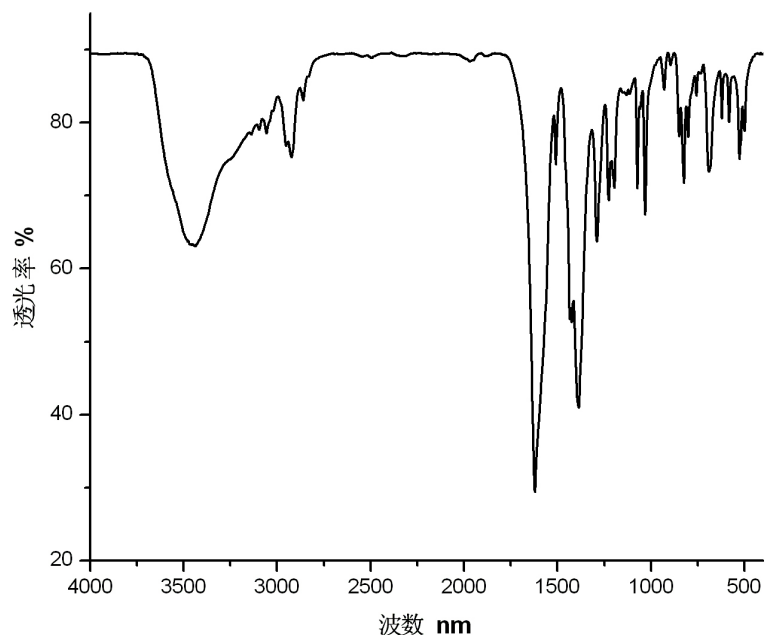


Figure 1. IR spectrum of complex 1

图 1. 配合物 1 的红外光谱图

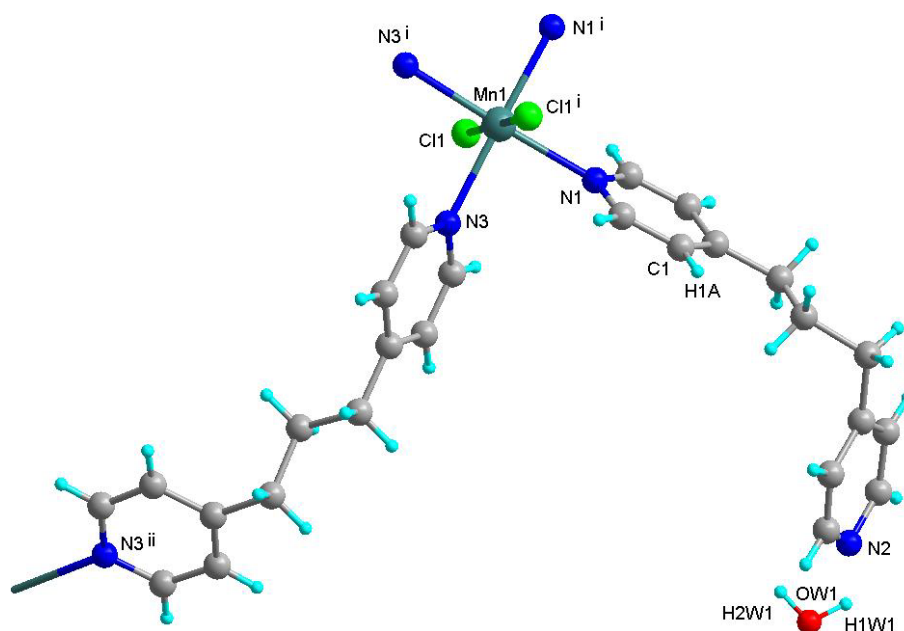


Figure 2. The structure of $[\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{MnN}_6\text{O}_2]_n$ complex

图 2. 配合物 $[\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{MnN}_6\text{O}_2]_n$ 的结构

3.2. 配合物的结构分析与讨论

配合物的主要键长和键角见表 1。该晶体的分子结构如图 2 中所示。配合物由一个锰原子、二个氯原子、二个 1,3-双(4-吡啶基)丙烷和一个游离水分子组成。Mn(1)和 C(20)原子处于特殊点(两个特殊点坐标: Mn(1), 3293(1)、5000、7500 和 C(20), 0、7500、6600(2))。锰原子被 4 个不同 1,3-双(4-吡啶基)丙烷中的氮原子和 2 个氯原子形成六配位八面体配位环境(见图 2)。Mn-Cl 键长为 2.5367(11) Å, 该键长属正常范围(见表 1)。C(5)-C(6)-C(7)-C(8)和 C(18)-C(19)-C(20)-C(19)#2 扭曲角分别为 176.8(11)和 -179.1(20)°, 1,3-双(4-吡啶基)丙烷显示很好的柔韧性。分子结构中存在分子内氢键, OW1-H2W1...N2, 键角 90.6°, 键长 2.80Å (见表 2)。

锰原子通过 1,3-双(4-吡啶基)丙烷形成一维链, Mn1 和 Mn2 之间距离 17.411 Å, Mn1 和 Mn3 之间距离 13.973 Å (见图 3)。

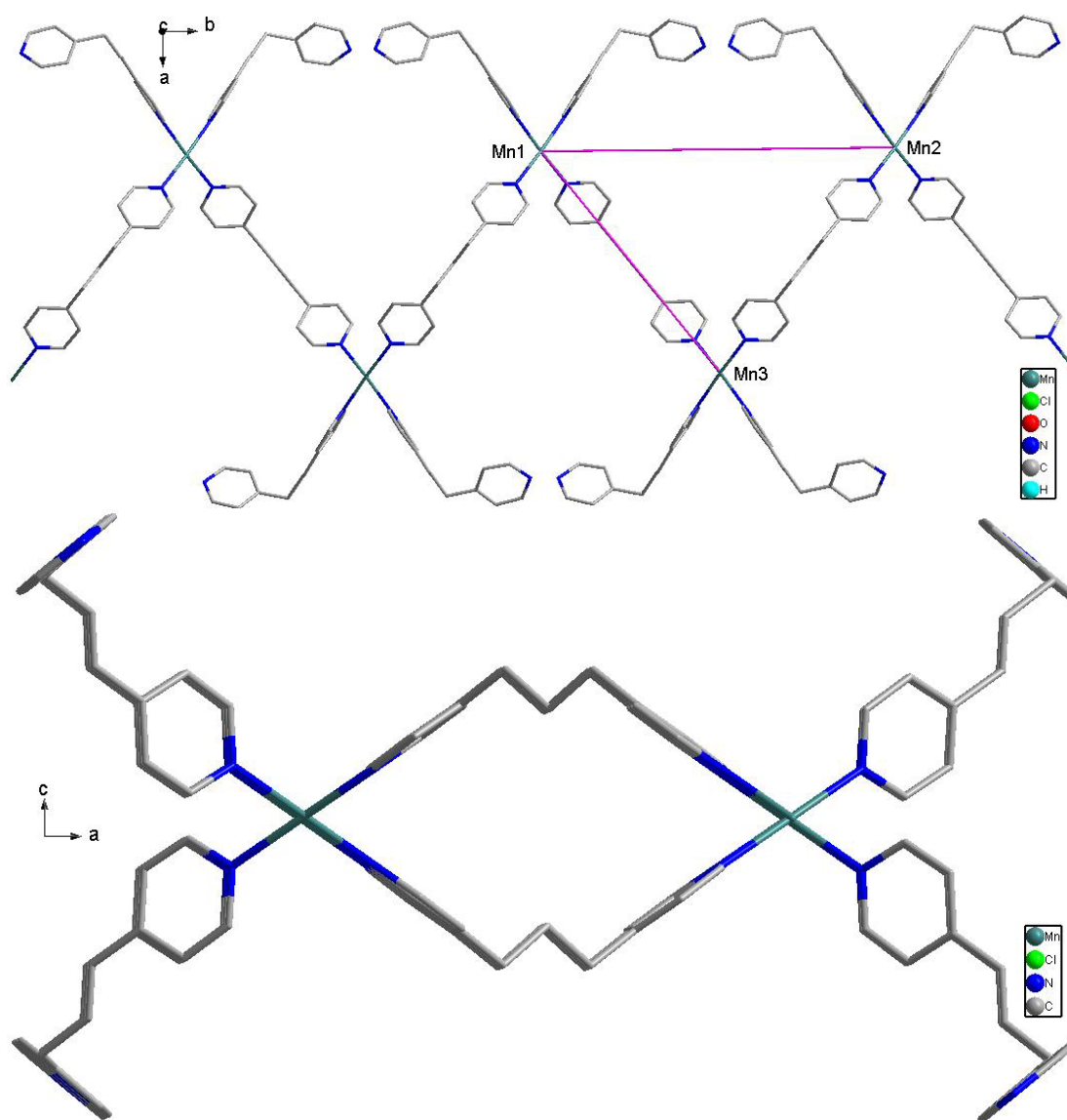


Figure 3. The Mn²⁺ constitutes a one dimensional structure of complex

图 3. 配合物的由锰构成一维层

由锰原子形成的一维链之间通过 C(2)-H(2A)···Cl(1)#1(#1: $x, -y + 1, -z + 3/2$)和 C(14)-H(14A)···Cl(1)#3(#3: $-x + 1/2, -y + 3/2, -z + 3/2$)分子间氢键形成二维层(见图 4)。

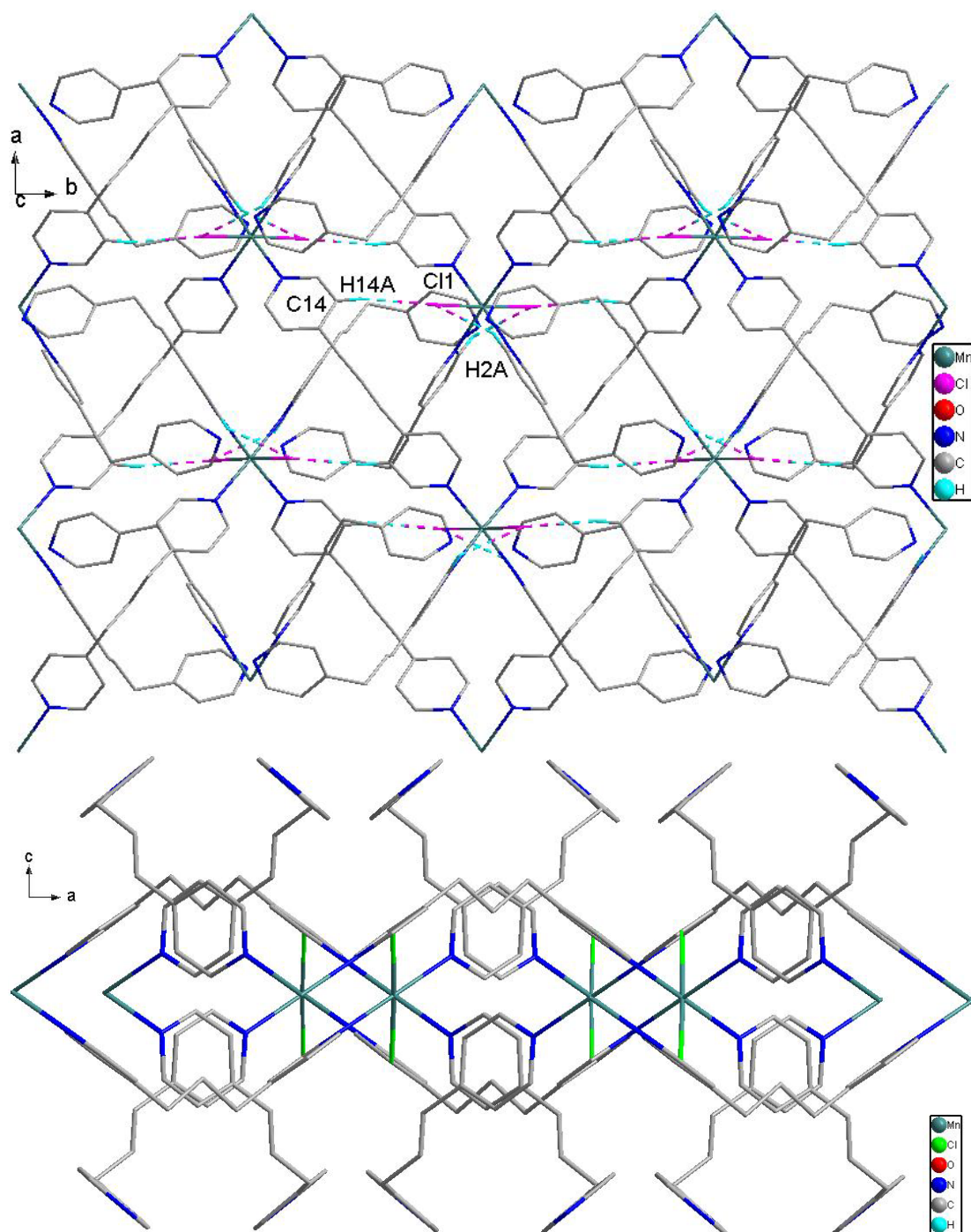


Figure 4. The Ag₂ constitutes a two dimensional structure layer of complex

图 4. 配合物的由 Ag₂ 构成二维层

二维层通过 $\pi \cdots \pi$ (π 和 π 之间距离为 3.542 Å, 质心: N2、C9、C10、C11、C12 和 C13)作用构成三维结构(见图 5)。

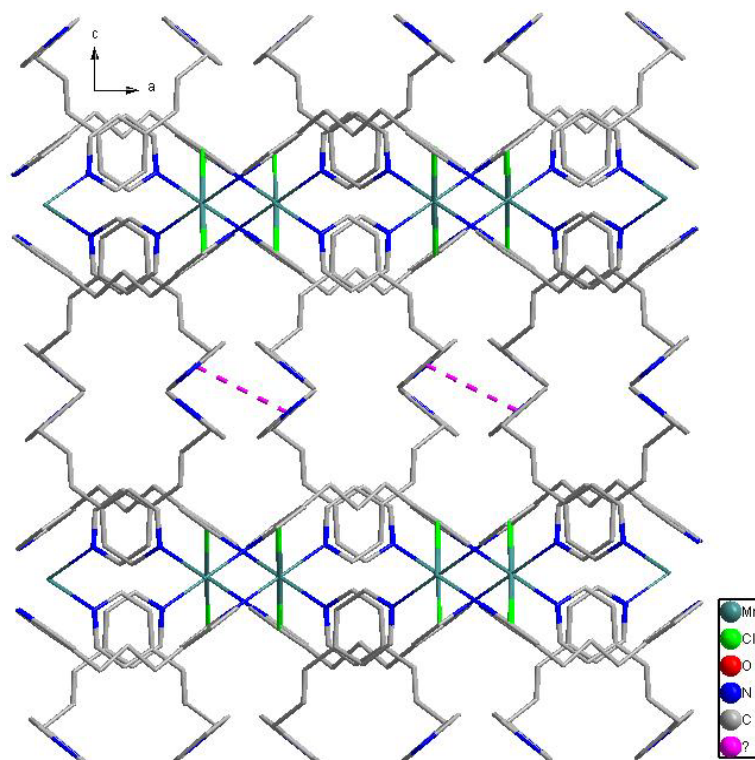


Figure 5. Three dimensional structure of complex
图 5. 配合物三维结构

4. 结论

通过自然挥发法以 1,3-双(4-吡啶基)丙烷和氯化锰为原料制备了配合物 $[C_{39}H_{44}Cl_2MnN_6O_2]_n$ 。配合物为一维结构,通过分子间氢键形成三维网状结构。

基金项目

广东海洋大学 2019 年大学生创新创业训练计划项目(No.CXXL2019293, CXXL2019297), 广东海洋大学创新强校工程科研项目(No.Q18304)。

参考文献

- [1] 徐兆瑜. 吡啶化合物的合成技术与应用进展[J]. 精细化工原料及中间体, 2009(2): 3-8.
- [2] 陆阳, 陶京朝, 张志荣. 高效杀虫剂吡虫啉的合成新工艺[J]. 化工中间体, 2008(10): 25-28.
- [3] 张敏恒. 咪唑啉酮类除草剂的结构 - 活性关系及合成进展[J]. 农药, 1991, 30(3): 36-39.
- [4] 周焕文, 于世钧, 徐杰, 等. 吡啶及其衍生物催化合成进展及应用前景[J]. 工业催化, 2001, 9(3): 26-32.
- [5] 郝晓敏, 谷长生, 纪丽丽, 等. Syntheses and Crystal Structures of Three Ag(I) Complexes with Chloro-Phenylacetic Acid and Nitrogen Heterocyclic Ligand [J]. 结构化学, 2015, 34(9): 1362-1370.
- [6] 谷长生, 郝晓敏, 侯焕瑶, 等. 三个含 2,4-二氯苯乙酸配体的 Mg(II)、Ca(II)和 Cd(II)配合物的合成及晶体结构(英文) [J].无机化学学报, 2017, 33(12): 2278-2286.
- [7] 郝晓敏, 谷长生, 韩丝银, 等. 含硫柔性二苯甲酸及氮杂环配体的 Zn(II)和 Mn(II)配合物的合成及晶体结构(英文) [J].无机化学学报, 2015, 31(2): 369-376.
- [8] 马倩雪, 张丽丹. 新型 $NiCl_2(bpp)_4$ ($bpp=1,3$ -联(4-吡啶基)丙烷)桥连镍配合物的水热合成[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2005, 32(6): 76-78.