

⑬ 308-3/2

2,3-吡嗪二甲酸钴(Ⅱ)配合物的合成与结构

胡晓东 徐正*

(南京大学配位化学研究所, 南京 210093)

邹建忠[†]

(东南大学化学化工系, 南京 210096)

0614.812

在不同的反应介质条件下,用2,3-吡嗪二甲酸($C_4N_2H_2(COOH)_2$,简称Pzdc)与 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 或 $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 反应,得到了三个新的不同组成的2,3-吡嗪二甲酸钴(Ⅱ)配合物,并进行了表征。通过X射线晶体结构分析,获得了 $Co(Pz(COO)COOH)_2 \cdot 2H_2O$ 的晶体学数据,表明 $Co(Ⅱ)$ 处于由Pzdc中的2个N、2个O及2个配位水中的2个O组成的八面体结构中。同时,我们对 $CoPz(COO)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $CoPz(COO)COOH(ClO_4) \cdot 4H_2O$ 进行了变温磁化率测试,结果表明这两个化合物都存在弱的反铁磁相互作用。

磁性配合物

关键词:

Pzdc

钴(Ⅱ)配合物

晶体结构

磁化率

吡嗪二甲酸

磁性配合物的合成与研究是目前配位化学中一个非常活跃的领域^[1]。桥联配体是影响多核配合物磁相互作用的一个十分重要的因素。吡嗪是一个非常好的桥联配体,金属离子可以通过和它的轨道重叠而达到相互间的电子偶合,因而它是一个潜在的磁交换作用的媒介^[2]。羧酸配体也可以作为桥联基团为金属提供磁交换作用的途径^[3]。然而,对于同时包含这两类基团的吡嗪二甲酸类配合物的研究^[4]却相对很少。本文报道了3个不同组成的2,3-吡嗪二甲酸钴(Ⅱ)配合物的合成,红外光谱、晶体结构及磁化率。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析采用美国Perkin-Elmer公司的240C型自动元素分析仪,红外光谱采用Nicolet-170SX FT-IR光谱仪,X-射线结构分析采用Enraf-Nonius CAD 4四圆衍射仪,磁化率采用CF-1 ESM磁天平(1.5-300K)。所有试剂均为分析纯,Pzdc合成见文献^[5]。

1.2 配合物的合成

1.2.1 $Co(Pz(COO)COOH)_2 \cdot 2H_2O$ (1)

将168 mg(1 mmol)Pzdc溶于10 ml水中,搅拌下加入溶有291 mg(1 mmol) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 的10 ml水溶液,加热至沸后自然冷却,溶液静置自然挥发,第二天析出红色块状晶体,

收稿日期:1997-06-23. 收修改稿日期:1997-09-19.

国家自然科学基金资助项目.

* 通讯联系人.

† 第一作者:胡晓东,男,25岁,研究生,研究方向:过渡金属多核配合物的合成和性质研究.

过滤,用少量水洗后真空干燥,元素分析结果见表 1。

1.2.2 $\text{CoPz}(\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I)

将 168 mg (1 mmol) Pzdc 溶于 10 ml 水中,搅拌下加入 70 mg (0.5 mmol) 无水 K_2CO_3 ,继续搅拌 5 min,再加入溶有 291 g (1 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 10 ml 水溶液,加热至沸,自然冷却后过滤,滤液自然挥发至原体积一半时,放入密闭体系中用甲醇蒸气扩散数天,溶液中析出红色微晶,过滤,用少量甲醇洗涤后真空干燥,元素分析结果见表 1。

1.2.3 $\text{CoPz}(\text{COO})\text{COOH}(\text{ClO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II)

在 168 mg (1 mmol) Pzdc 的 10 ml 水溶液与 2 ml 70% 的 HClO_4 水溶液混合,搅拌下加入溶有 366 mg (1 mmol) $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 10 ml 水溶液,加热至沸后冷却,溶液自然挥发数天后出现红色块状晶体,过滤,用少量水洗后真空干燥,元素分析结果见表 1。

表 1 配合物元素分析结果

Table 1 Elemental Analysis Data of Complexes I ~ II

| complex | C | | N | | H | |
|--|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| | found | calcd. | found | calcd. | found | calcd. |
| $\text{Co}(\text{Pz}(\text{COO})\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 33.52 | 33.28 | 12.98 | 13.18 | 1.50 | 1.41 |
| $\text{CoPz}(\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 23.98 | 24.24 | 8.90 | 8.90 | 3.55 | 3.37 |
| $\text{CoPz}(\text{COO})\text{COOH}(\text{ClO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 18.41 | 18.11 | 7.03 | 7.04 | 2.62 | 2.77 |

1.3 配合物(I)的结构测定

选取大小为 $0.25 \times 0.2 \times 0.15$ (mm) 的红色块状晶体,296 K 时置于 Enraf Nonius CAD4 四圆衍射仪上,采用经石墨单色化的 $\text{Mo-K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$),以 ω - 2θ 扫描方法,在 $\theta < 27^\circ$ 范围内收集 1807 个衍射点,其中独立衍射点 1715 个,可观察衍射点 1210 个 ($I > 3\sigma(I)$) 用于结构计算,这些衍射点计算前均经过经验吸收校正,晶体结构由直接法解出,氢原子全部从差 Fourier 图找到,其坐标亦参加结构校正,配合物(I)晶体学数据见表 2。

表 2 配合物(I)晶体学数据

Table 2 Crystal Data of Complex (I)

| | | | |
|-----------------|--|--------------------------------------|--------|
| formula | $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Co}$ | $V(\text{Å}^3)$ | 728(1) |
| formula weight | 429.17 | Z | 2 |
| crystal system | monoclinic | $D_x(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ | 1.96 |
| space group | $P2_1/a$ | $\mu(\text{cm}^{-1})$ | 12.43 |
| $a(\text{Å})$ | 7.382(7) | $F(000)$ | 434 |
| $b(\text{Å})$ | 9.673(2) | $2\theta(\text{max})(^\circ)$ | 53.9 |
| $c(\text{Å})$ | 10.133(6) | R | 0.041 |
| $\beta(^\circ)$ | 93.24(6) | R_w | 0.050 |

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

样品经真空干燥后, KBr 压片,在 Nicolet-170SX FT-IR 光谱仪上测定,其部分红外吸收频率见表 3。

表 3 配合物的主要 IR 吸收频率

Table 3 Significant IR Absorption Frequencies (cm^{-1}) of the Complexes

| complexes | ν_{OH} | $\nu_{\text{C-H}}$ | $\nu_{\text{C=O}} + \nu_{\text{C=C}} + \nu_{\text{C=N}}$ | $\nu_{\text{ClO}_4^-}$ |
|---|-------------------|--------------------|--|------------------------|
| $\text{Co}[\text{Pz}(\text{COO})\text{COOH}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 3566 3441 3328 | 3075 | 1678 1659 1614 1575 1501 1435 1348 | |
| $\text{CoPz}(\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 3501 3338 | 3079 | 1631 1602 1447 1385 | |
| $\text{CoPz}(\text{COO})\text{COOHClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 3467 3432 | 3077 | 1634 1603 1579 1487 1443 1420 1374 | 1113 1096 1084 |

从表中数可以看出,配合物(I, II, III)均在 $3600 \sim 3300 (\text{cm}^{-1})$ 处有羟基的振动吸收,它包括 Pzdc 分子内氢键的振动吸收和配位水的振动吸收, 3070 cm^{-1} 左右为吡嗪环骨架 C-H 振动吸收,吡嗪环骨架振动吸收则在 $1700 \sim 1300 (\text{cm}^{-1})$ 范围内。配合物 III 中 1100 cm^{-1} 附近三个尖峰(1113、1096、1084)则是配位 ClO_4^- 的振动吸收,它表明 ClO_4^- 以单齿配位形式存在。

2.2 晶体结构

配合物(I)的原子坐标及热能参数见表 4,部分键长及键角见表 5,晶体结构见图 1,晶胞堆积见图 2。

表 4 原子坐标和热参数

Table 4 Atomic Coordinates and Thermal Parameters $B (\text{eq}) (\text{\AA}^2)$

| atom | x | y | z | B(eq) |
|------|-----------|------------|-----------|---------|
| Co | 0 | 0 | 1.0000 | 1.72(3) |
| O(1) | 0.1361(2) | -0.1724(3) | 0.9172(2) | 2.1(1) |
| O(2) | 0.3425(3) | -0.2105(3) | 0.8289(2) | 2.5(1) |
| O(3) | 0.5500(3) | -0.0463(4) | 0.7735(3) | 3.3(1) |
| O(4) | 0.6429(3) | 0.2109(4) | 0.8125(3) | 2.9(1) |
| O(5) | 0.0838(3) | -0.0592(4) | 0.1932(3) | 2.4(1) |
| N(1) | 0.1782(3) | 0.1569(4) | 0.9667(3) | 1.8(1) |
| N(2) | 0.4183(3) | 0.3417(4) | 0.9121(3) | 2.4(1) |
| C(1) | 0.1896(4) | 0.3238(5) | 0.9969(3) | 2.2(1) |
| C(2) | 0.3110(4) | 0.4180(5) | 0.9684(4) | 2.5(1) |
| C(3) | 0.4081(3) | 0.1729(5) | 0.8818(3) | 1.8(1) |
| C(4) | 0.2865(3) | 0.0750(5) | 0.9096(3) | 1.6(1) |
| C(5) | 0.2531(3) | -0.1162(5) | 0.8831(3) | 1.8(1) |
| C(6) | 0.5437(3) | 0.1086(5) | 0.8180(3) | 2.2(1) |

表 5 部分键长及键角

Table 5 Selected Bond Distances and Angles

| | | | |
|---------------------------------|----------|----------------|----------|
| bond distances (\AA) | | O(2)-C(5) | 1.258(4) |
| Co-O(1) | 2.051(3) | O(3)-C(6) | 1.274(5) |
| Co-N(1) | 2.102(3) | O(4)-C(6) | 1.220(4) |
| Co-O(5) | 2.117(3) | O(1)-C(5) | 1.246(4) |
| bond angles ($^\circ$) | | | |
| O(1)-Co-O(1a) | 180.00 | C(4)-N(1)-Co | 115.2(2) |
| O(1)-Co-N(1) | 77.5(1) | O(1)-C(5)-O(2) | 122.8(3) |
| O(1)-Co-O(5) | 91.8(1) | O(3)-C(6)-O(4) | 122.2(3) |
| N(1)-Co-N(1a) | 180(5) | C(5)-O(1)-Cop | 118.0(2) |
| N(1)-Co-N(5) | 90.8(1) | C(1)-N(1)-Co | 124.9(2) |
| O(5)-Co-O(5a) | 180.00 | | |

从晶体结构图上可以看出,配合物 $\text{Co}[\text{Pz}(\text{COO})\text{COOH}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是由两个 2,3-吡嗪二甲酸为配体的单核配合物, $\text{Co}(\text{I})$ 分别与两个 Pzdc 配体上的羧酸氧和氮以及两个水分子中的氧形成八面体结构,该分子存在穿过 $\text{Co}(\text{I})$ 的 C_2 对称轴。配体的羧酸与其 $\text{Co}(\text{I})$ 的距离 ($\text{Co}-\text{O}(1)$) 为 2.051 \AA 。 $\text{C}(5)-\text{O}(1)$ 的距离为 $1.246(4) \text{ \AA}$, $\text{C}(5)-\text{O}(2)$ 的距离为 $1.258(4) \text{ \AA}$, 这两个距离很相近,说明羧酸的三个原子 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 之间存在某种程度的共轭使 $\text{C}-\text{O}$ 键长发生了平均化。在 Pzdc 的两个羧酸氧 $\text{O}(2)$ 、 $\text{O}(3)$ 之间存在着氢原子 $\text{H}(1)$, $\text{O}(2)-\text{H}(1)$ 的距离为 $1.21(4) \text{ \AA}$, $\text{O}(3)-\text{H}(1)$ 的距离为 $1.22(4) \text{ \AA}$, 这说明 Pzdc 中两羧酸之间存在着很强的分子内氢键,另外分子内配位水与羧酸之间亦存在着氢键相互作用。

2.3 磁化率

配合物 Ⅰ 和 Ⅱ 摩尔磁化率温度曲线 ($\chi_m - T$) 与 $\chi_m T - T$ 曲线分别见图 3 和图 4。

由图可知,配合物 Ⅰ 有效磁矩 μ_{eff} ($\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8\chi_m T}$) 随温度下降而逐渐变小,表现为反铁磁相互作用。配合物 Ⅱ 有效磁矩最初随温度下降而逐渐变小,当 $T=35 \text{ K}$ 时,却突然增大直到 $T=25 \text{ K}$ 时为止,然后又突然下降,由此可以认为,该配合物在 $T > 35 \text{ K}$ 时,表现为弱反铁磁相互作用。

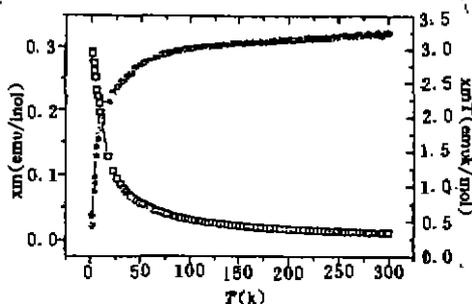


图 3 配合物(Ⅰ)的变温磁化率曲线
Fig. 3 Temperature dependences of χ_m and $\chi_m T$ for complex I

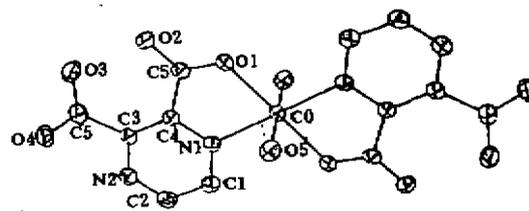


图 1 配合物(Ⅰ)的晶体结构
Fig. 1 Crystal structure of complex I

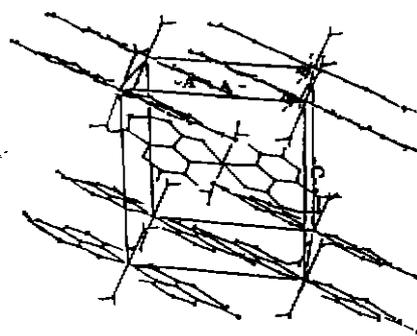


图 2 配合物(Ⅰ)的晶胞堆积图
Fig. 2 Composition of the crystal cell for complex I

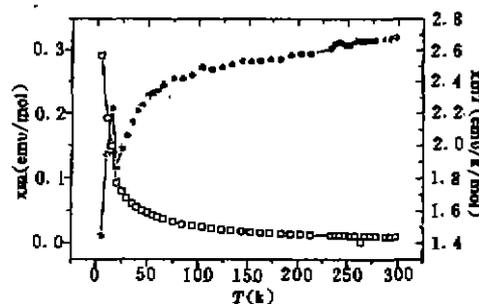


图 4 配合物(Ⅱ)的变温磁化率曲线
Fig. 4 Temperature dependence of χ_m and $\chi_m T$ for complex II

2.4 讨论

上述结果表明,在 Pzdc 与 Co^{2+} 离子的反应中,介质的 pH 值对生成的配合物的结构影响很大。Pzdc 是一个二元弱酸,在水溶液中,一级电离相对比较容易发生,一级电离形成的产物 $[\text{Pz}(\text{COO})\text{COOH}]^-$ 相邻的两个羧基间容易形成内氢键,因此二级电离比较困难。所以当 Pzdc

与 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在水溶液中反应时,常常形成 Pzdc 与 Co^{2+} 之比为 1:1 的单核配合物,这已被配合物 I 的晶体结构所证实。当在碱性介质中反应时,Pzdc 上两个羧基都发生了电离,因而生成了没有内氢键的配合物(配合物 II)。由磁化率数据计算得配合物 II 的 $\theta = -9.59 \text{ K}$,根据居里-外斯定律,表明该配合物存在弱的反铁磁相互作用,因而可能为一维链状结构。当 Pzdc 在 HClO_4 水溶液中反应时,红外和元素分析结果证实 Pzdc 和 ClO_4^- 均参与了配位,同时 Pzdc 的羧基间存在内氢键。从磁化率数据判断($\theta = -9.46 \text{ K}$,弱反铁磁相互作用),该配合物(III)可能为一维链状结构。最终结果正在进一步研究之中。

参 考 文 献

- [1]Kahn, O. *Molecular Magnetism*, VCH; Weinheim, Germany, 1993.
Milher, J. S.; Epstein, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, 33, 339.
- [2]Baumann, J. A.; Salmon, D. J.; Wilson, S. T.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.*, 1979, 18, 2472.
Darriet, T.; Haddad, M. S.; Duesler, E. N.; Nerdrickson, D. N. *Inorg. Chem.*, 1979, 18, 2679.
- [3]Doeders, R. J. *Prog. Inorg. Chem.*, 1976, 21, 209.
- [4]Burriel, R.; O'Connor C. J.; Carlin, R. L. *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 3706.
- [5]*Org. Synth. (Collective Vol. 5)*. P.1824.
- [6]Prryan, R. F.; Greene, P. T.; Newlands, M. J.; Field, D. S. *J. Chem. Soc., A*, 1970, 3068.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF 2,3-PYRAZINEDICAROXYLATE
COBALT(I) COMPLEX

Hu Xiaodong Xu Zheng

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing 210093)

Zou Jianzhong

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096)

Three new 2,3-pyrazinedicarboxylate cobalt(I) complexes with different compositions have been synthesized by the reaction of 2,3-pyrazinedicarboxylic acid (Pzdc) with cobalt(II) nitrate or cobalt(II) perchlorate under different pH media and characterized. By X-ray diffraction method, we have determined the crystal structure of $\text{Co}[\text{Pz}(\text{COO})\text{COOH}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. It shows that the cobalt atoms located in the octahedral coordination which is composed of two nitrogen atoms and two oxygen atoms from Pzdc and two oxygen atoms from water molecules. Meantime, we measured the magnetic property of $\text{CoPz}(\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoPz}(\text{COO})\text{COOH}(\text{ClO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. There are weak antiferromagnetic interaction in both the two complexes.

Keywords: Pzdc cobalt(I) complex crystal structure magnetic susceptibility