

轴上 SCN^- 配位的含吡啶基十四元六氮大环配体 Co(II) 配合物的合成及性能的研究

王耕霖 廖代正* 张智勇** 姜宗慧

(南开大学化学系, 天津)

以 2, 6-二乙酰吡啶和胍模板缩合制得新的轴上 SCN^- 配位十四元六氮大环配体(L)的 Co(II) 配合物 $[\text{CoL}(\text{SCN})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。经红外光谱、电子光谱、电导、热分析和元素分析等推定为六配位的畸变八面体构型。配合物的磁矩测定值(3.86 BM)比理论值(5.20 BM)偏低, 本文讨论了偏低的原因以及轴配位场强度与中心离子 Co(II) 高低自旋态的关系。还从电子光谱数据用配位场方法评价出 D_q , B , β 等数值和谱带的位置, 理论值与实验值相当吻合。

金属四氮大环配合物的合成及性能的研究对于探讨生理过程, 生物人工模拟, 以及寻找特种材料等具有一定的意义。本文报道通过 $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 模板效应使 2, 6-二乙酰吡啶与胍缩合形成新的大环配合物 $[\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6)(\text{SCN})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。元素分析、红外光谱、电子光谱、电导和热分析推定了该配合物的组成和构型。测试了稳定性和溶解度, 并着重对该配合物的电子光谱和磁性作了较详细的讨论, 测出其磁矩为 3.86 BM, 计算出 D_q 值为 821cm^{-1} , B 值为 695cm^{-1} , 同时对配合物结构与性能的关系进行了探讨。

实 验

仪器和测试方法 元素分析使用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪, 金属分析采用 EDTA 容量法。红外光谱使用 IR-408 型($400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$)和 NICLET FTIR170 SX 型($10 \sim 25000\text{cm}^{-1}$)红外分光仪, 样品分别经 KBr 压片或制成石蜡糊测定。电子光谱用 UV-190 型双光道分光仪和 Cary-14 型分光仪, 室温在 DMF 溶液中测定。电导用 DDS-11A 型电导率仪测定, 热分析使用 4-1 型示差精密热天平及岛津 TG20B 热分析仪, 磁化率采用 Gouy 法, 以 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_8$ 为基准物, 25°C 测量, 反磁部分用 Pascal's 常数校正, 有效磁矩用公式 $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi_M \cdot T)^{1/2}$ 计算。

$[\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6)(\text{SCN})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的合成^[1~3] 氮气保护下将自制 2, 6-二乙酰吡啶(2mmol)的乙醇(15 mL)溶液与三水合硫氰酸钴(1 mmol)的乙醇(15 mL)溶液混合, 回流搅拌下滴加 15 mL 含有 2 mmol 水合胍的乙醇溶液, 加毕回流 24 h, 冷却后过滤, 热无水乙醇洗四次, 无水乙醚洗两次, 常温下真空干燥, 得黑色粉末状产物。 $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N}_8\text{S}_2\text{Co}$ (计算值: C, 41.17; H, 4.84; N, 19.20; Co, 10.10。实测值: C, 41.22; H, 5.02; N, 18.42; Co, 10.42。 ν_{max} : 35710

1984 年 3 月 10 日收到。中国科学院科学基金资助的课题。

* 通讯联系人。

** 现在长沙铁道学院。

($\log \epsilon 4.2$), 17182(2.1), 16447(2.2), 15038(1.2), 7407(1.1), 6896(1.1) cm^{-1} . ν_{\max} : 3500 (H_2O), 2100($-\text{SCN}$), 1640, 1570, 1460(>C=N-), 431(>C=N-), 308, 224 cm^{-1} .

结果与讨论

一、组成及空间构型的推定 配合物的红外光谱中 1700 和 3200 cm^{-1} 均已消失, 出现了 C=N 的伸展振动吸收峰(1640 cm^{-1})^[1], 这说明在 Co(II) 的模板作用下二乙酰吡啶的羰基和肼的伯胺已缩合形成 C=N 键, 除出现高频吡啶振动(1570, 1460 cm^{-1})外, 吡啶环在低频区的弯曲振动(418 cm^{-1})在形成配合物后已蓝移到 431 cm^{-1} ^[1, 2], 同时在 224 cm^{-1} 处出现吡啶环上氮原子与金属离子配位的伸缩振动^[3]. 308 cm^{-1} 处的吸收可能是 SON^- 与金属离子配位的伸缩振动*. 这些都说明已形成大环配合物^[1, 2].

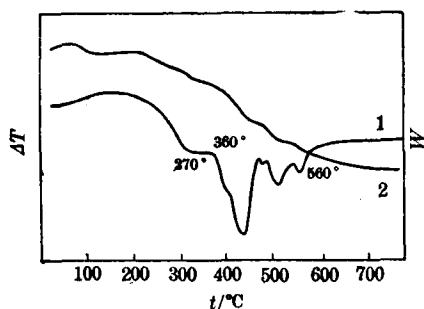
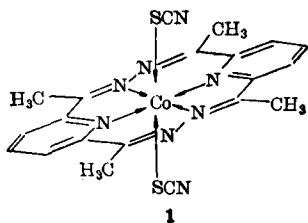


图1 配合物的热重与差热分析图
1—DTA; 2—TG

配合物 DMF 溶液的摩尔电导为 41.4 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, 属非电解质类型^[4], 故推定两个硫氰酸根离子处于内界的配位位置, 即处在与大环配体平面垂直的轴上, 产物的差热和热重曲线也表明在 78~270°C 失水, 360°C 开始分解, 560°C 分解完全(图1). 配合物的理论失水重为 15.4%, 由热重曲线推出为 15.1%, 基本吻合.

由以上分析可初步确定配合物组成为畸变八面体的 $[\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6)(\text{SCN})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\mathbf{1})$.



二、溶解性和稳定性 配合物易溶于二甲基甲酰胺、二甲基亚砷, 微溶于三氯甲烷、乙腈、丙酮, 但在乙醇、乙醚和苯中不溶. 固体样品在室温下可长期保存于干燥器中.

三、电子吸收光谱 从配合物 DMF 溶液的电子吸收光谱可见, 在紫外区有一强吸收带 ($\nu_{\max}=35710 \text{ cm}^{-1}$, $\log \epsilon 4.2$), 可指派为大环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[1]; 可见区和近红外区的弱吸收带 ($\log \epsilon < 3$) 是中心离子的 d-d 跃迁. 如将配合物近似视为正八面体构型 (O_h 点群), 则通常可观察到 ${}^4\text{T}_{2g} \xleftarrow{\nu_1} {}^4\text{T}_{1g}$, ${}^4\text{A}_{2g} \xleftarrow{\nu_2} {}^4\text{T}_{1g}$, ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \xleftarrow{\nu_3} {}^4\text{T}_{1g}$ 三条 d-d 跃迁吸收带. 实际上本配合物是畸变八面体, 对称性下降, 故谱项进一步分裂, 谱带数要多于三条. 图2是对称性下降后能级分裂的示意图^[5, 6].

为便于推算配位场参数, 将配合物近似看做正八面体, 据此, 按重心原理^[7]可得到正八面体环境时应观察到的三条带:

$$\nu_1 = (2\nu'_2 + \nu'_1)/3 = 7237 \text{ cm}^{-1} ({}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g})$$

* 我们合成了一系列 SCN^- 配位的含氮配合物, 308 cm^{-1} 附近均有类似吸收峰, 而无 SCN^- 配位的含氮配合物均不出现此峰.

$$\nu_2 = \nu'_3 = 15038 \text{ cm}^{-1} ({}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g})$$

$$\nu_3 = (2\nu'_4 + \nu'_5)/3 = 16692 \text{ cm}^{-1} ({}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g})$$

即由二条观察带(ν_1, ν_3)及跃迁能公式^[5]可求出 D_q , Racah 参数 B 值和 ν_2 的理论计算值.

$$D_q = [(2\nu_1 - \nu_3) + (\nu_3^2 + \nu_1\nu_3 - \nu_1^2)^{1/2}]/20$$

$$B = (\nu_3 - 2\nu_1 + 10D_q)/15$$

$$\nu_2 = \nu_1 + 10D_q$$

计算结果: $D_q = 821 \text{ cm}^{-1}$, $B = 695 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 15147 \text{ cm}^{-1}$ (实验值为 15038 cm^{-1}). 由此可见: (1) ν_2 的计算值与观察值相当拟合,说明本文对谱带的指派是适合的; (2)计算的 D_q 值小于高低自旋临界值 (1500 cm^{-1})^[5],表明配合物确为高自旋,这与磁矩实测值的结果一致; (3)Racah 参数 B 值小于自由离子的 B 值,电子云扩充系数 $\beta = B_{\text{配合物}}/B_{\text{自由离子}} = 695/1115 = 0.62$,表明配合物有较强的共价键^[8],这与后文要讨论的磁矩偏低原因也是相适应的.

四、磁性 实验测得 $[\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6)(\text{SCN})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的有效磁矩 μ_{eff} 为 3.86 BM (25°C). 用配位场模型导出高自旋正八面体 $\text{Co}(\text{II})$ 配合物的有效磁矩为 5.17 BM ^[9],实验值比理论推算值偏低,主要原因是^[9,10]: (1)对称因素的影响,该配合物属畸变八面体,简化作正八面体处理会给计算结果带来误差; (2)电子的离域效应和共价因素的影响,配体是一个共轭的大环体系,电子的离域程度很大,从配合物中心离子的电子云扩充系数($\beta = 0.62$)也说明金属离子与配体之间的键合有较强的共价性. 而磁矩的理论值却是按配位场理论推算出来的,该理论模型未考虑共价因素和电子离域效应,故结果偏低.

配合物属高自旋,若将其与类似配合物的结果比较,发现随着轴配位原子的不同,磁矩变化有一定规律性(见表1),磁矩的这种有规律变化是由轴配体的配位场强弱决定的,从光谱化学次序, $\text{Cl}^- \approx \text{SCN}^- (\text{S配位}) < \text{H}_2\text{O} < \text{CH}_3\text{CN}$,可看出,随轴配体的配位场强度增加,配合物的磁矩逐渐降低,按均等配位场规则, MA_4B_2 型八面体配合物的平均场强参数可近似用下式表示:

$$D_q = [4D_q(\text{MA}_6) + 2D_q(\text{MB}_6)]/6$$

因此,随着轴配体光谱化学次序增大, $D_q(\text{MB}_6)$ 值增大,因而 D_q 值也增大,这就造成了配合物的配位场基组态发生变化,使配合物由高自旋逐渐转变为低自旋 ($t_{2g}^5 e_g^2 \rightarrow t_{2g}^6 e_g^1$).

表1 配合物的磁性

配 合 物	轴 配 体	$D_q (\text{cm}^{-1})$	$\mu_{\text{eff}} (\text{BM})$	磁 性
$[\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$	CH_3CN	—	—	低自旋 ^[11]
$[\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	H_2O	1517	2.88	高低自旋平衡态 ^[12]
$[\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6)(\text{SCN})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{SCN}^- (\text{S配位})$	821	3.86	高自旋
$[\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6)\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cl^-	800	4.18	高自旋 ^[12]

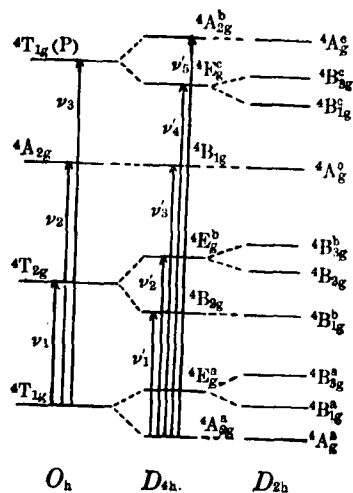


图2 配合物 $[\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6)(\text{SCN})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的配位场能级图

结 论

(1) 以 $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为模板盐可使 2, 6-二乙酰吡啶与胍缩合形成一种新的十四元共轭大环配合物, 元素分析、红外、电子光谱、热分析、电导和磁性等确定其组成为 $[\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6)(\text{SCN})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 构型为畸变八面体, 有效磁矩为 3.84BM.

(2) 用配位场理论模型, 指派了实测的电子光谱, 求出了配合物的场强参数 D_q 值, Racah 参数 B 值以及电子云扩充系数 β 值, 从而说明配合物具有较强的共价性.

(3) 通过对类似配合物有效磁矩的比较, 说明了轴上配体对中心离子配位场基组态的影响, 当轴上的强场配体 (CH_3CN) 逐次换成较弱的配体时, 配合物由低自旋逐渐过渡到高自旋.

参 考 文 献

- [1] Radecka-Paryzek, W., *Inorg. Chem. Acta*, **1979**, 34, 5.
- [2] 王耕霖, 姜宗慧, 廖代正, 张若桦, *中国科学(B)*, **1984**, 981.
- [3] Nakamoto, K., "*Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", 3rd Edn., John Wiley, New York, **1978**, p. 211.
- [4] Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 7, 81.
- [5] 上野景平, "キレート化学"(1)(構造篇 I), 南江堂东京, **1976**, p. 175.
- [6] 廖代正, 张智勇, 王耕霖, "全国第三次金属有机会议论文摘要集(二)", **1983**, B128.
- [7] Schläfer, H. L.; Gliemann, G., "*Basic Principles of Ligand Field Theory*", Wiley-Interscience, London, **1969**, p. 60.
- [8] Jørgensen, C. K., *Progr. Inorg. Chem.*, **1962**, 4, 101.
- [9] Boudreaux, E. A.; Mulay, L. N., "*Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*", John Wiley & Sons, **1979**, p. 211.
- [10] Swami, M. P.; Rastogi, D. K.; Jain, P. C.; Srivastava, A. K., *Isr. J. Chem.*, **1971**, 9, 653.
- [11] Goedken, V. L.; Park, Y.; Peng, S. M.; Norris, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7693.
- [12] 廖代正, 姜宗慧, 孙建业, 王耕霖, 高等学校化学学报, 待发表.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Co(II) COMPLEX WITH THIOCYANATE ON AXIAL SITES AND A 14 MEMBERED HEXAAZA MACROCYCLIC LIGAND CONTAINING PYRIDINE

WANG GENG-LIN LIAO DAI-ZHENG* ZHANG ZHI-YONG JIANG ZONG-HUI

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

A new cobalt (II) thiocyanate complex containing a 14-membered hexaaza macrocyclic ligand(L), $[\text{CoL}(\text{SCN})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, has been prepared by template condensation of 2, 6-diacetylpyridine with hydrazine. Based on IR, electronic spectra, electrical conductance, thermal and elemental analyses, this complex is proposed to have six coordinate and distorted octahedron configuration. The observed magnetic moment (3.86 BM) is lower than the expected value (5.20BM). The deviation and correlation of the axial ligand field strength with Co(II) spin state are discussed. The values of D_q , B , β , and the band positions have been evaluated from the electronic spectral data with the aid of ligand field method. Fairly good agreement has been obtained between the calculated and experimental values.