

## Co[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2Py 的合成及其晶体结构

徐正\* 林建华 俞运鹏 徐洁 游效曾

(南京大学配位化学研究所, 南京)

刘世雄 林焯昌

(福州大学结构化学研究室, 福州)

用光谱法研究了 Co[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 与吡啶的取代还原反应, 测定了反应的平衡常数  $K=0.66 \pm 0.05(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2}$ . 用 X 射线单晶衍射方法测定了 Co[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2Py 的晶体结构. 晶体空间群为  $P2_1/c$ , 晶胞参数  $a=8.117(7)$ ,  $b=17.813(4)$ ,  $c=9.901(3)\text{\AA}$ ;  $\beta=104.19(5)^\circ$ ;  $Z=2$ ; 晶体密度计算值  $D_c=1.406\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . 差热分析印证了标题化合物含二分子吡啶. 提出了可能的取代还原反应的机理.

二烷基二硫代磷酸酯具有优良的配位性能, 可以作为萃取剂用于钴镍, 钴锰分离<sup>[1,2]</sup>. 在萃取过程中, 中心钴离子极易氧化生成六配位的钴(III)配合物<sup>[3,4]</sup>, 使得反萃取过程难于进行, 妨碍了萃取剂的循环使用. 已发现加入一定量的吡啶类添加剂可以抑制 Co(II) 的氧化, 以利于反萃. 为了探讨吡啶类添加剂的作用, 我们合成了三-(O, O'-二乙基二硫代磷酸酯) 合钴(III), 研究了 Co(III) 配合物与吡啶的取代还原反应, 并测定了取代产物的分子结构.

### 实 验

**合成与光谱测定** P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 为 Merck-schuchardt 产品, 纯度 >98%. 无水乙醇, Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 吡啶, 丙酮, 氯仿均为 A.R. 级. 吡啶使用前经 NaOH 处理并蒸馏.

按文献[4]的方法合成了 Co[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O 晶体. 将此晶体溶于丙酮中, 得到棕黄色溶液. 加入过量的吡啶, 放置数日溶液逐渐变成紫红色. 室温下蒸发得紫红色、粉红色和无色三种透明晶体.

将 Co[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O 溶于 CHCl<sub>3</sub>, 浓度为  $1.51 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . 吸取上述溶液 1 mL 加入各个容量瓶中, 分别加入不同量的吡啶. [吡啶]/[CoL<sub>3</sub>] 摩尔比在 10—265 范围内变化. 溶液放置五昼夜, 使反应达到平衡. 在 Shimadzu UV-240 谱仪上于 736 nm 波长下测量吸光度, 并计算平衡常数.

用 LOT-1 型差热-热重微量分析仪测定了取代还原产物的热分解曲线.

**晶体结构测定** 选取大小为  $0.50 \times 0.58 \times 0.90 \text{ mm}^3$  的题目化合物的紫红色柱状单晶, 在 CAD4 四圆衍射仪上进行衍射实验. 用 Mo K $\alpha$  射线以  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式, 在  $1^\circ \leq \theta \leq 26^\circ$  内收集到 5418 个衍射点. 强度数据经  $L_p$  因子校正和经验吸收校正. 利用单斜晶系的对称性, 求出 2814 个独立衍射点的平均强度. 根据强度的系统消光规律, 晶体空间群唯一地确定为  $P2_1/c$ . 删除弱衍射点后用  $I \geq 3\sigma(I)$  的 1944 个独立衍射点的平均强度参加结构计算.

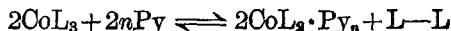
1987 年 4 月 7 日收到.

用重原子法解出晶体结构。结构计算在 PDP11/34 计算机上用 SDP 计算系统进行。对 16 个独立的非氢原子的坐标及各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正, 最终的  $R$  因子为 0.051。

## 结果与讨论

在不同时间测量三-( $O, O'$ -三乙基二硫代磷酸酯)合钴与吡啶反应体系的电子吸收光谱。反应开始时在 736 nm 处的吸收峰相应于  $\text{Co(III)}$  配合物的吸收, 随着反应的进行, 吸收峰逐渐降低, 直至最后消失。反应中 660 nm 处的吸收峰没有出现, 表明没有生成四面体配合物的  $\text{Co(II)}$  配合物, 吸收峰的变化速度, 反映了取代反应进行得比较缓慢, 当  $[\text{吡啶}]/[\text{CoL}_3]$  摩尔比  $\approx 10$  时, 反应从开始至 736 nm 处吸收峰消失历经 418 h。提高吡啶浓度反应明显加快, 当  $[\text{吡啶}]/[\text{CoL}_3] \approx 10^3$  时, 反应时间缩减至 15 h。

取代-还原反应的平衡常数  $\text{Co}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2]_3$  的  $\text{CHCl}_3$  溶液 ( $1.51 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 呈棕色, 随着加入吡啶量的增加, 溶液颜色逐渐变浅, 对同一个溶液随着放置时间的增长, 溶液颜色也逐渐变浅。在  $\lambda = 736 \text{ nm}$  处测量溶液的吸光度  $A$ 。体系中总的反应平衡式为:



钴从三价还原成了二价。反应的平衡常数为:

$$K = \frac{[\text{CoL}_2 \cdot \text{Py}_n]^2 [\text{L-L}]}{[\text{CoL}_3]^2 [\text{Py}]^{2n}}$$

$$\lg K = 2 \lg \frac{[\text{CoL}_2 \cdot \text{Py}_n]}{[\text{CoL}_3]} + \lg [\text{L-L}] - 2n \lg [\text{Py}]$$

因为

$$[\text{L-L}] = \frac{1}{2} [\text{CoL}_2 \cdot \text{Py}_n]$$

$$\lg K = 2 \lg \frac{[\text{CoL}_2 \cdot \text{Py}_n]}{[\text{CoL}_3]} + \lg \frac{[\text{CoL}_2 \cdot \text{Py}_n]}{2} - 2n \lg [\text{Py}]$$

在 900—400 nm 区间内吡啶和配体 L 没有明显的吸收, 可以认为二聚体 L—L 也没有明显吸收。则

$$A = \varepsilon_{\text{CoL}_3} \cdot [\text{CoL}_3] + \varepsilon_{\text{CoL}_2 \cdot \text{Py}_n} \cdot [\text{CoL}_2 \cdot \text{Py}_n]$$

$$= \frac{A_0}{c_0} [\text{CoL}_3] + \frac{A_\infty}{c_0} [\text{CoL}_2 \cdot \text{Py}_n]$$

考虑到

$$[\text{CoL}_3] + [\text{CoL}_2 \cdot \text{Py}_n] = c_0$$

可得:

$$[\text{CoL}_3] = c_0 \cdot \frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty}$$

$$[\text{CoL}_2 \cdot \text{Py}_n] = c_0 \cdot \frac{A_0 - A}{A_0 - A_\infty}$$

$$\lg \frac{A_0 - A}{A - A_\infty} + \frac{1}{2} \lg \frac{A_0 - A}{A_0 - A_\infty}$$

$$= n \lg [\text{Py}] - \frac{1}{2} \lg \frac{c_0}{2} + \frac{1}{2} \lg K$$

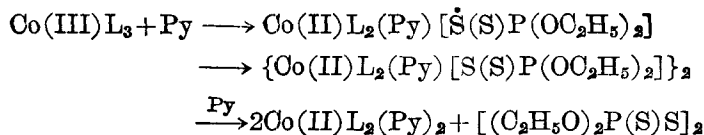
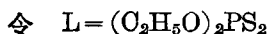
$c_0$  为配合物  $\text{CoL}_3$  的初始浓度,  $A_0$  为未加吡啶时的吸光度,  $A_\infty$  近似地取 1 mL  $1.51 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{CoL}_3$  加入 9 mL 纯吡啶所得溶液, 放置几天后测得的吸光度, 相当于全部生成  $\text{CoL}_2 \cdot \text{Py}_n$  时的吸光度,  $A$  为任意吡啶浓度时的吸光度。[Py] 为吡啶的浓度,  $K$  为平衡常数。以

$\left(\lg \frac{A_0-A}{A-A_\infty} + \frac{1}{2} \lg \frac{A_0-A}{A_0-A_\infty}\right)$  对  $\lg[\text{Py}]$  作图,并用最小二乘法进行线性拟合,结果示于图 1.

相关系数  $R=0.99$ , 由所得的直线方程中, 从斜率求得  $n=2$ , 从截距求得  $K=0.66 \pm 0.05 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2}$ , 实验结果表明在高的摩尔比  $[\text{Py}]/[\text{CoL}_3]$  下反应产物为  $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{Py}$ .

**差热-热重分析** 紫红色晶体  $\text{Co}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2]_2 \cdot 2\text{Py}$  的差热-热重曲线, 在  $110^\circ\text{C}$  出现一个吸热峰,  $197^\circ\text{C}$  时出现一个小的放热峰, 两次共失重 26.5%, 相当于失去两个吡啶分子, 在  $225^\circ\text{C}$  出现一个大的放热峰, 相应于  $\text{Co}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2]_2$  的大量分解. 热分解的实验结果表明一分子标题化合物中含有两个吡啶分子.

**反应机理的推测** 测量了合成所得的紫红色和粉红色晶体在  $\text{CHCl}_3$  溶液中的可见紫外光谱. 紫红色晶体在 620 和 565 nm 处出现两个吸收峰, 粉红色晶体在 600, 510 和 470 nm 处出现三个吸收峰, 表明这两种配合物在结构上是有差异的. 粉红色晶体可能是一吡啶取代物. 合成所得的无色晶体其质谱分析结果为  $m/z$ : 370 ( $\text{M}^+$ , 98%), 338 ( $[\text{M}-\text{S}]^+$ , 7), 256 ( $[\text{M}-2\text{C}_2\text{H}_5-2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ , 82), 185 ( $[\text{M}-(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2]^+$ , 6), 128 ( $[\text{M}-(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ , 100). 由此可以推断它是二硫代磷酸酯的二聚体, 二聚现象在文献[5]中已经观察到. 根据上述结果可以假设如下的反应机理:



粉红色晶体的进一步鉴定正在进行.

**单晶结构分析** 紫红色晶体分子  $\text{Co}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2]_2 \cdot 2\text{Py}$  的立体构型绘于图 2. 晶胞中

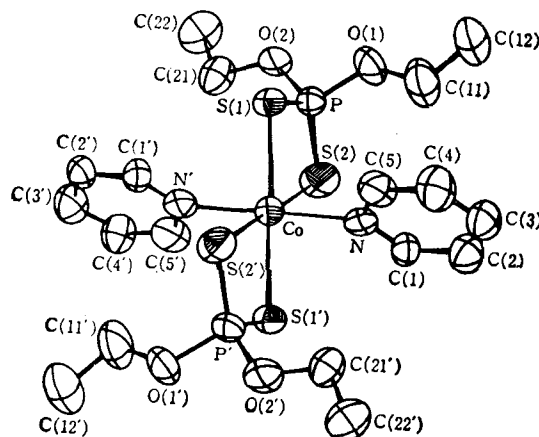


图 2  $\text{Co}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2]_2 \cdot 2\text{Py}$  分子结构

独立的非氢原子的坐标和热参数列于表 1, 主要的键长和键角值分别列于表 2 和表 3. 晶体属单斜晶系, 晶胞参数为:  $a=8.117(7)$ ,  $b=17.183(4)$ ,  $c=9.901(3) \text{ \AA}$ ;  $\beta=104.19(5)^\circ$ ;  $V=1387.8 \text{ \AA}^3$ ;  $D_c=1.406 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $Z=2$ ;  $F(000)=610\text{e}$ . 在这个分子中,  $\text{Co(II)}$  原子位于对称中心. 两个二硫代磷酸乙酯的四个硫原子位于以钴原子为中心的正方形的顶点, 正方形的上下方再由两个吡啶的氮原子补充完成  $\text{Co(II)}$  的八面体反式配位构型.  $\text{Co}-\text{S}$  键的键长为 2.506 和  $2.524 \text{ \AA}$ , 这比  $\text{Co}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2]_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  分子中的相应值  $2.319(4) \text{ \AA}$  要长约  $0.2 \text{ \AA}$  [4].  $\text{Co}-\text{N}$  键的键长为  $2.164 \text{ \AA}$ . 同一  $(\text{RO})_2\text{PS}_2$  的两个 S 原子和 Co 原子之间的整合角为  $80.74^\circ$ .

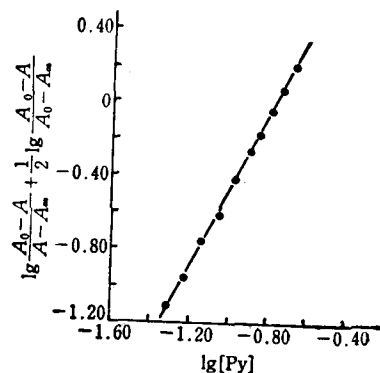


图 1  $\text{CoL}_3$  与吡啶取代反应的  $\left(\lg \frac{A_0-A}{A-A_\infty} + \frac{1}{2} \lg \frac{A_0-A}{A_0-A_\infty}\right)$   $-\lg[\text{Py}]$  图

表1 原子坐标和热参数

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>eq</sub>
Co	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	3.02(2)
S(1)	-0.2534(1)	0.06641(7)	0.0450(1)	4.18(3)
S(2)	-0.0892(2)	0.07376(8)	-0.2238(1)	4.46(3)
P	-0.2719(1)	0.11082(7)	-0.1410(1)	4.00(3)
O(1)	-0.2825(4)	0.2001(2)	-0.1376(4)	5.83(9)
O(2)	-0.4564(4)	0.1011(2)	-0.2418(4)	5.23(8)
N	0.1628(4)	0.0919(2)	0.0936(4)	3.45(8)
C(11)	-0.1435(9)	0.2426(3)	-0.0523(9)	8.3(2)
C(12)	-0.1879(10)	0.3230(4)	-0.0745(7)	8.1(2)
C(21)	-0.5199(6)	0.0284(3)	-0.2913(6)	5.4(1)
C(22)	0.3068(8)	0.0378(4)	-0.3862(7)	6.9(2)
C(1)	0.2739(6)	0.1226(3)	0.0296(6)	4.4(1)
C(2)	0.3733(7)	0.1843(3)	0.0845(7)	5.8(1)
C(3)	0.3500(7)	0.2168(3)	0.2075(7)	6.5(2)
C(4)	0.2378(8)	0.1838(4)	0.2737(7)	6.6(2)
C(5)	0.1465(6)	0.1214(3)	0.2158(6)	4.9(1)

表2 键长(Å)

Co—S(1)	2.506(1)	P—O(2)	1.592(2)	N—C(5)	1.355(5)
Co—S(2)	2.524(1)	O(1)—C(11)	1.447(5)	C(1)—C(2)	1.394(5)
Co—N	2.164(3)	O(2)—C(21)	1.436(5)	C(2)—C(3)	1.402(7)
S(1)—P	1.976(1)	C(11)—C(12)	1.481(6)	C(3)—C(4)	1.378(7)
S(2)—P	1.975(1)	C(21)—C(22)	1.497(6)	C(4)—C(5)	1.380(6)
P—O(1)	1.593(3)	N—C(1)	1.338(4)		

表3 键角(°)

S(1)—Co—S(2)	80.74(3)	P—O(2)—C(21)	121.1(2)
S(1)—Co—N	90.49(7)	O(1)—C(11)—C(12)	107.1(4)
S(2)—Co—N	89.75(7)	O(2)—C(21)—C(22)	108.4(4)
Co—S(1)—P	84.34(4)	Co—N—C(1)	121.2(2)
Co—S(2)—P	83.86(4)	Co—N—C(5)	119.5(2)
S(1)—P—S(2)	111.06(5)	C(1)—N—C(5)	119.3(3)
S(1)—P—O(1)	111.8(1)	N—C(1)—C(2)	122.0(4)
S(1)—P—O(2)	112.7(1)	C(1)—C(2)—C(3)	118.4(4)
S(2)—P—O(1)	113.1(1)	C(2)—C(3)—C(4)	118.9(4)
S(2)—P—O(2)	113.0(1)	C(3)—C(4)—C(5)	119.8(5)
O(1)—P—O(2)	94.3(1)	N—C(5)—C(4)	121.5(4)
P—O(1)—C(11)	119.8(3)		

在 (RO)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub> 配位基中, 磷原子位于 CoS<sub>4</sub> 平面上. 两个硫原子和两个氧原子位于以磷原子为中心的四面体的顶点. PO<sub>2</sub> 平面与 CoS<sub>4</sub>P<sub>2</sub> 平面的二面角为 90.4°. 有关的键长和键角与文献报道的相当一致. 吡啶环平面与 CoS<sub>4</sub>P<sub>2</sub> 平面的二面角为 86.1°.

中国科学院福建物质结构研究所吴锦金同志协助收集衍射数据, 特此致谢.  
本工作为国家自然科学基金重大项目资助课题.

## 参 考 文 献

- [1] Sabot, J. L.; Bauer, D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1978**, *40*, 1129.
- [2] Доленко, Г. Н.; Холькин, А. И.; Чернобров, А. С.; Гальцова, Э. А.; Гиядин, Л. М.; Кузнецова, Л. М.; Калиш, Н. К., *Изв. Сиб. отд. АН. СССР. сер. хим. н.*, **1979**, *1*, 32.
- [3] 黄锦汪, 夏敬谋, 余汉城, 计亮年, *高等学校化学学报*, **1986**, *7*, 191.
- [4] 徐 正, 俞运鹏, 林建华, 徐 洁, 游效曾, 林埤昌, 刘世雄, “第25届国际配位化学会议论文摘要集”, *42*, 南京, **1987**, 第810页.
- [5] Yordanov, N. D.; Alexiev, V.; Macicek, J.; Glowiak, T.; Russell, D. R., *Transation Met. Chem.*, **1983**, *8*, 257.

Synthesis and Molecular Structure of  $\text{Co}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2]_2 \cdot 2\text{Py}$ 

Xu Zheng\* Lin Jian-Hua Yu Yun-Peng Xu Jie You Xiao-Zeng

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing)

Liu Shi-Xiong Lin Chi-Chang

(Institute of Structural Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou)

## Abstract

The stability constant of the title complex was obtained by spectrophotometric method with value  $K = 0.66 \pm 0.05 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ . The rate of the title reaction is very slow. Three crystals with different colours, namely violet, pink and colourless, were separated. Difference in structure of the violet and pink crystals were indicated by spectrophotometry and TG-DT analysis. The colourless crystal is a dimer  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2]_2$ . Mechanism of reductive reaction was suggested. The structure of the violet crystal was determined by X-ray diffraction analysis. The crystal belongs to monoclinic system.  $a = 8.117(7)$ ,  $b = 17.813(4)$ ,  $c = 9.901(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.19(5)^\circ$ ,  $V = 1387.8 \text{ \AA}^3$ ,  $D_c = 1.406 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 610$ , Space group  $P2_{1/2}$ . The crystal structure was resolved by heavy atomic method with final  $R = 0.051$ .