

# Co(Ⅱ)(pmida)(pica)配合物的合成与结构表征

饶小金, 郭建斌, 吴文士

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 通过溶液法合成一个二维 Co(Ⅱ)配合物 Co(pmida)(pica) ( $H_2pmida=2$ -氨甲基-N,N'-二乙酸吡啶,  $Hpica=2$ -吡啶甲酸), 并采用 X 射线单晶衍射法、红外光谱和电子光谱对配合物进行表征. 结果表明: 在标题配合物中, 中心原子 Co(Ⅱ)呈扭曲的  $N_3O_3$  八面体配位构型; 晶体相邻分子间存在 C—H $\cdots\pi$  边对面作用和  $\pi$ — $\pi$  相互作用, 使得沿  $b$  轴方向看, 配合物形成两条平行的波浪形链条. 运用 Gaussian 03 程序, 以配合物的晶体结构数据为模型, 3-21G 标准基为基组, 采用 HF (Hartree-Fock)方法从头算, 对晶体进行量子化学计算, 所得结果与光谱分析相符.

**关键词:** 2-氨甲基-N,N'-二乙酸吡啶; 钴配合物; 晶体结构; 溶液法

**中图分类号:** O 641.4

**文献标志码:** A

以杂环化合物为配体的过渡金属配合物, 其配体具有多变的配位类型、丰富的拓扑结构、电子效应、发光及磁学性质, 在生物学、光学、电子、磁性功能材料中发挥重要作用<sup>[1-4]</sup>. 含柔性配体的金属配合物由于其结构新颖, 理化性质优异而受到广泛研究<sup>[5-6]</sup>. 合成的 2-氨甲基-N,N'-二乙酸吡啶具有如下 3 个优点: 1) 同时含有 O, N 易配位的杂原子; 2) 两个羧基中的四个氧原子能以多种模式进行配位; 3) 羧基歪斜取向配位有利于形成一个螺旋结构, 能满足特殊需求<sup>[7-8]</sup>. 2-吡啶甲酸易于与过渡金属形成配合物, 3d 过渡金属原子钴有磁性且是维生素 B12 的组成部分. 因此, 合成以 2-氨甲基-N,N'-二乙酸吡啶为主配体, 2-吡啶甲酸为第二配体, 过渡金属 Co(Ⅱ)作为中心原子的配合物 Co(pmida)(pica) 很有意义. 本文报道了 Co(pmida)(pica)的合成、晶体结构与表征.

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

Rigaku 18KW R-AXIS RAPID Weissenberg IP 衍射仪, Perkin Elmer Spectrum 2000 傅里叶变换红外光谱仪, EA 1112 CHNS 元素分析仪, 电子光谱仪. 2-氨甲基吡啶(AR 级), 2-甲基吡啶(AR 级), 二氯化钴(AR 级), 所有试剂均未进一步提纯.

### 1.2 2-吡啶甲酸的合成<sup>[9]</sup>

在装有温度计和回流冷凝管的三口烧瓶中加入 180 mL 蒸馏水及 3 mL 2-甲基吡啶, 加热搅拌, 至 70 ℃ 稳定后加入 2.5 g 的  $KMnO_4$ . 反应完全即紫色基本褪去后, 重复上述加  $KMnO_4$  步骤 4 次, 然后升温至 100 ℃, 温度稳定后再重复上述加  $KMnO_4$  步骤 5 次. 全部加料完成后, 继续加热搅拌反应 10 h 后趁热抽滤, 用 200 mL 沸水洗涤 4 次, 合并滤液得到 2-吡啶甲酸钾盐. 将此溶液倒入 1 L 的圆底烧瓶中, 液体减压蒸馏至大约 40 mL, 趁热倒于烧杯中, 稍冷后加稀盐酸调 pH 值至 3.02; 最后, 加入苯共沸蒸馏除去残留在产物中的水, 可以得到白色偏黄固体产物 2-吡啶甲酸( $Hpica$ ), 其产率为 49.0%.

**收稿日期:** 2013-05-02

**通信作者:** 吴文士(1958-), 男, 教授, 主要从事超分子非线性光学材料和配合物结构的研究. E-mail: wws@hqu.edu.cn.

**基金项目:** 福建省自然科学基金资助项目(2010J01288); 中央高校基本科研业务费资助项目, 华侨大学交叉学科培育建设基金资助项目(JB-JC1003); 福建省厦门市科技计划项目(3502Z20133025)

1.3 2-氨基甲基 N,N'-二乙酸吡啶的合成<sup>[1,10]</sup>

称取 3 g 的氯乙酸溶于 8 mL 水中, 3.6 g 的 KOH 溶于 9 mL 水中, 然后在冰浴搅拌下将氢氧化钾溶液慢慢滴入氯乙酸溶液中, 反应 5 min 后, 将 2 mL 的 2-氨基甲基吡啶溶液慢慢滴入上述碱溶液中, 滴完后放入暗处在室温下反应 48 h. 用 6 mol · L<sup>-1</sup> 的 HCl 将其调至中性, 减压蒸馏除去水后趁热倒于烧杯中, 冷却至 5 ℃后, 过滤, 除去其中的 KCl; 然后继续加入 HCl 调 pH 值至 2.5 左右时, 目标产物沉淀出来, 过滤, 继续将母液的 pH 值调到 2.5 左右, 过滤, 合并滤饼的物质. 最后用热水/甲醇混合溶液进行重结晶, 可以得到 2-氨基甲基 N,N'-二乙酸吡啶(H<sub>2</sub>pmda), 其产率为 78.6%.

1.4 配合物 Co(pmda)(pica)的合成

称取 14 mg (0.05 mmol)六水合二氯化钴(CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O), 6 mg(0.05 mmol)2-吡啶甲酸和 11 mg (0.05 mmol)H<sub>2</sub>pmda 分别溶于 10 mL 甲醇中, 分别过滤后, 将滤液混合, 加盖静置 20 d, 可得红色柱状结晶, 其产率为 41%. 元素分析按 C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Co(403.23)计算, 其计算值: C 为 47.66%, H 为 3.50%, N 为 10.42%; 实测值: C 为 47.43%, H 为 3.39%, N 为 10.55%.

1.5 晶体结构测定

选取尺寸大小为 0.250 mm×0.200 mm×0.180 mm 的单晶, 采用 Mo 靶 K<sub>α</sub> 射线(λ=0.071 073 nm), 于 293(2) K, 3.17°≤θ≤27.48°范围内收集到全部衍射点 11 560 个, 独立衍射点 3 585 个, 用 I>2σ(I)的 238 个可观察衍射点进行结构修正, 衍射强度经 L<sub>p</sub> 因子校正, 用直接法解出初始结构模型; 对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正, 化合物的氢原子坐标由差值 Fourier 合成法或理论加氢找出. 氢原子的坐标和各向同性温度因子参加最小二乘法修正, 最终收敛于末轮优化的最大参数位移(Δ/σ)<sub>max</sub>=0.000, 最大及最小残余峰 Δρ<sub>max</sub>, Δρ<sub>min</sub> 分别为 448, -414 e · nm<sup>-3</sup>, 权重 w=[σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)+(0.070 700P)<sup>2</sup>+0.638 000P]<sup>-1</sup>, P=(F<sub>o</sub><sup>2</sup>+2F<sub>c2</sub>)/3. 所有计算均采用 SHELXL-97 软件在 586/PC 计算机上进行.

表 1 为标题配合物的主要晶体学数据; 表 2, 3 分别是标题配合物的主要键长(l)和键角(φ)数据. 表 1 中: M<sub>r</sub> 为相对分子质量; T 为测试环境温度; D<sub>calc</sub> 晶体密度计算值; Z 为单位晶胞中所含分子个数; μ 为吸收系数; R, R<sub>w</sub> 分别为非权重和权重残差因子; R<sub>int</sub> 为等效衍射点的等效性; w 为权重; a, b, c 为晶胞的棱边长; V 为晶胞体积; μ 为吸收系数; GOF(goodness-of-fiton)为拟合优度值.

表 1 配合物 Co(pmda)(pica)的晶体学数据

Tab. 1 Crystallographic data and refinement parameters for Co(pmda)(pica)			
分子式	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> Co	Z	4
M <sub>r</sub>	403.23	F(000)	824
T/K	293(2)	D <sub>calc</sub> /g · cm <sup>-3</sup>	1.707
晶系	单斜	μ(mm <sup>-1</sup> )	1.136
空间群	P2 <sub>1</sub> /n	形状	棱柱体
a/nm	0.807 45(6)	颜色	红色
b/nm	1.752 50(1)	GOF	1.033
c/nm	1.117 40(9)	h <sub>max~min</sub>	-10~110
α/(°)	90	k <sub>max~min</sub>	-17~22
β/(°)	97.104(3)	l <sub>max~min</sub>	-14~14
γ/(°)	90	全部衍射点	11 560
V/nm <sup>3</sup>	1.569 0(2)	独立衍射点	3 585
		观测数据	3 585
		特征数	238
		R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0.045 2
		wR <sub>2</sub> [I>2(I)]	0.115 4
		R <sub>1</sub> (all data)	0.057 9
		wR <sub>2</sub> (all data)	0.125 0
		晶胞尺寸/mm×mm×mm	0.250×0.200×0.180
		(Δ/σ) <sub>max</sub>	0.000
		Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> /e · nm <sup>-3</sup>	448, -414
		w <sub>A</sub>	0.070 700
		w <sub>B</sub>	0.638 000
		R <sub>int</sub>	0.034 3

表 2 标题配合物的主要键长

Tab. 2 Selected bond lengths for the title complex			
键	l/nm	键	l/nm
Co(1)—O(3)	0.187 83(2)	Co(1)—O(1)	0.189 10(2)
Co(1)—N(1)	0.191 70(2)	Co(1)—N(2)	0.192 80(2)
O(1)—C(8)	0.130 20(3)	N(3)—C(15)	0.133 40(3)
N(1)—C(1)	0.134 70(3)	O(4)—C(10)	0.121 80(3)
N(2)—C(7)	0.150 20(3)	C(16)—O(5)	0.122 00(4)
Co(1)—O(6)	0.190 68(2)	Co(1)—N(3)	0.191 00(2)
O(6)—C(16)	0.129 40(4)	O(3)—C(10)	0.129 10(3)
N(3)—C(11)	0.135 00(3)	N(1)—C(5)	0.134 40(3)
N(2)—C(6)	0.149 30(3)	N(2)—C(9)	0.149 70(3)

表 3 标题配合物的主要键角  
Tab. 3 Selected angles for the title complex

键	$\varphi/(^{\circ})$	键	$\varphi/(^{\circ})$	键	$\varphi/(^{\circ})$
O(3)—Co(1)—O(1)	91.32(8)	O(3)—Co(1)—O(6)	178.54(8)	O(1)—Co(1)—O(6)	89.94(9)
O(3)—Co(1)—N(3)	94.30(9)	O(1)—Co(1)—N(3)	90.35(8)	O(6)—Co(1)—N(3)	84.95(9)
O(3)—Co(1)—N(1)	89.52(8)	O(1)—Co(1)—N(1)	172.86(8)	O(6)—Co(1)—N(1)	89.32(9)
N(3)—Co(1)—N(1)	96.66(9)	O(3)—Co(1)—N(2)	88.76(8)	O(1)—Co(1)—N(2)	86.56(8)
O(6)—Co(1)—N(2)	92.05(9)	N(3)—Co(1)—N(2)	175.70(8)	N(1)—Co(1)—N(2)	86.37(9)
C(16)—O(6)—Co(1)	114.73(2)	C(10)—O(3)—Co(1)	115.08(2)	C(8)—O(1)—Co(1)	112.81(2)
C(15)—N(3)—C(11)	120.4(2)	C(15)—N(3)—Co(1)	127.22(2)	C(11)—N(3)—Co(1)	112.17(2)
C(15)—N(3)—Co(1)	127.22(2)	C(11)—N(3)—Co(1)	112.17(2)	C(5)—N(1)—Co(1)	127.71(2)
C(1)—N(1)—Co(1)	112.23(2)	C(6)—N(2)—Co(1)	105.75(2)		

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

图 1 为标题配合物的三维分子结构图。在标题配合物中,钴原子的周围由 1 个配体  $\text{pmida}^{2-}$  中的 N(1)和 N(2),两个羧酸根中的 O(1),O(3),另一配体  $\text{pica}^{-}$  中的 N(3),羧酸根中的 O(6)配位,形成畸变的八面体构型。钴原子与  $\text{pmida}^{2-}$  中的氮原子配位键  $\text{Co(1)—N(1)}$ , $\text{Co(1)—N(2)}$  的键长分别为 0.191 70(2),0.192 80(2) nm,  $\text{Co(1)—O(1)}$ , $\text{Co(1)—O(3)}$  的键长分别为 0.189 00(2),0.187 83(2) nm,比配合物  $\{\text{Na}[\text{Co}_3(\text{pmida})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})\}\text{ClO}_4$  的  $\text{Co—N}$  键长(0.213 00(3),0.220 40(2) nm),  $\text{Co—O}$  键长(0.207 40(2),0.206 80(2) nm)<sup>[11]</sup> 短。原子 N(1),O(1)占据两个轴向位置,与金属原子 Co 配位的配位键  $\text{N(1)—Co(1)}$ 和  $\text{O(1)—Co(1)}$ 组成的极轴变短,使得八面体发生畸变。原子 N(2),N(3),O(3)和 O(6)与金属原子 Co 配位组成了共面性非常好的赤道平面(各原子与最小二乘平面距离的平均偏差为 0.003 57 nm)。钴原子与  $\text{pica}^{-}$  的吡啶氮原子配位键  $\text{Co(1)—N(3)}$  的键长(0.191 00(2) nm),  $\text{Co—O}$  的键  $\text{Co(1)—O(6)}$  键长(0.190 68(2) nm)比配合物  $\{[\text{Co}(\text{pmida})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  的  $\text{Co—N}$  键键长(0.215 81(12) nm), $\text{Co—O}$  键键长(0.208 68(11) nm)<sup>[11]</sup> 短。配合物中钴原子与 N O 的配位形成了 4 个五元螯合环。

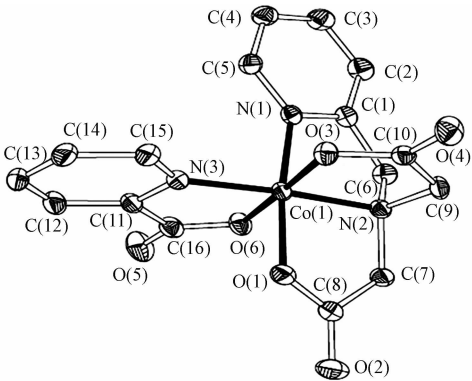


图 1 标题配合物的椭球图  
Fig. 1 ORTEP diagram of the title complex

如图 2 所示,分子中存在面对面的  $\pi-\pi$  相互作用和  $\text{C—H}\cdots\pi$  边对面作用,相邻两分子吡啶环间的面间距为 0.354 2 nm,  $\text{C—H}\cdots\pi$  键作用距离为 0.285 5 nm。正是由于晶体结构中  $\text{C—H}\cdots\pi$  边对面作用和  $\pi-\pi$  相互作用的存在,使得沿  $b$  轴方向,配合物构成了两条平行的波浪形链条,如图 3 所示。

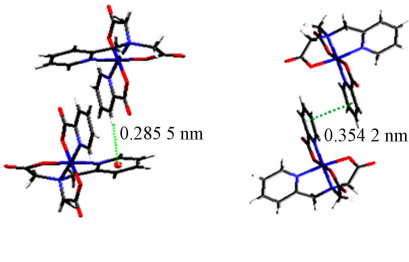


图 2 分子间  $\text{C—H}\cdots\pi$  和  $\pi-\pi$  作用  
Fig. 2 ( $\pi-\pi$ ) and ( $\text{C—H}\cdots\pi$ ) interactions between the molecules

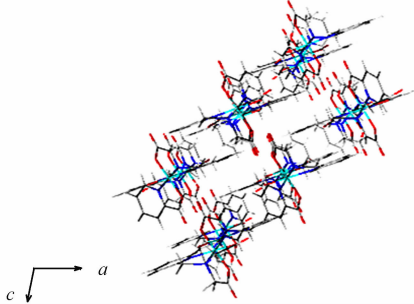


图 3 标题配合物沿  $b$  轴方向的堆积  
Fig. 3 Packing arrangement of the title complex along  $b$  axis

2.2 红外光谱分析

采用 KBr 压片,选择  $4\,000\sim400\text{ cm}^{-1}$  波段对样品进行测试,其红外光谱(FTIR)如图 4 所示。由

图 4 可知:配位剂中的 C=O 伸缩振动特征吸收峰出现在  $1\,771\text{ cm}^{-1}$  处. 与配合物对应的数值( $656\text{ cm}^{-1}$ )相比,明显向低波频方向移动了,说明羰基上的氧原子参与了与金属原子的配位后发生了红移.

2.3 紫外-可见光谱分析

将配体和配合物粉末在  $190\sim600\text{ nm}$  范围内以  $2\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  扫描,其紫外-可见光谱(UV-Vis)如图 5 所示. 由图 5 可知:配体  $\text{H}_2\text{pmida}$  及配位化合物在  $200\sim210\text{ nm}$  处之间有吸收峰,这可归属为吡啶芳环中烯键  $\pi$  电子  $\pi-\pi^*$  跃迁所产生的 E 带;在  $305\text{ nm}$  附近有一宽的吸收峰,可归属为芳环的  $\pi-\pi^*$  跃迁所产生的 B 带,且吡啶环上有发色基团取代,使得 B 带  $\lambda_{\text{max}}$  显著红移. 配位剂与配合物的出峰位置及形状基本相同,表明金属对配位剂紫外吸收峰的位置基本上不产生影响.

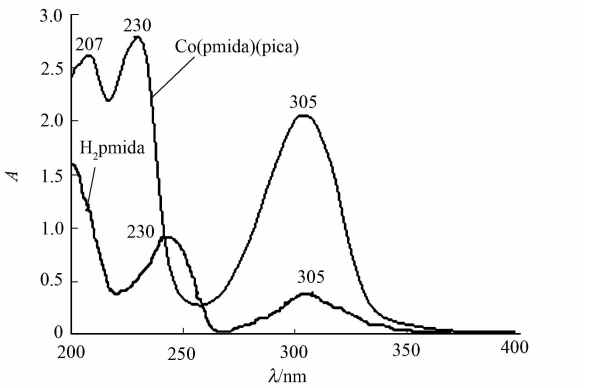
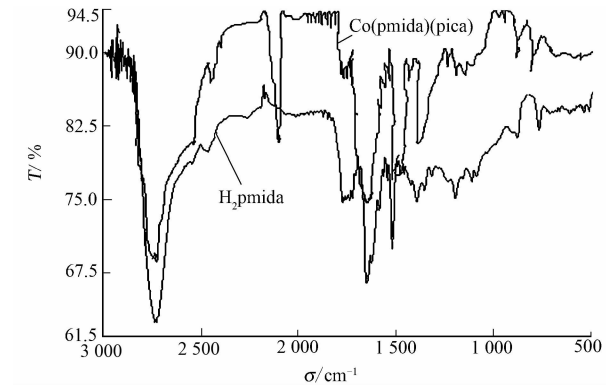


图 4  $\text{H}_2\text{pmida}$  和  $\text{Co}(\text{pmida})(\text{pica})$  的红外光谱图

Fig. 4 FTIR of  $\text{H}_2\text{pmida}$  and  $\text{Co}(\text{pmida})(\text{pica})$

图 5  $\text{H}_2\text{pmida}$  和  $\text{Co}(\text{pmida})(\text{pica})$  的紫外-可见谱图

Fig. 5 UV-Vis spectra of  $\text{H}_2\text{pmida}$  and  $\text{Co}(\text{pmida})(\text{pica})$

2.4 电子结构

采用 Gaussian 03 程序,以配合物和配体的晶体结构数据作为分子模型,3-21G 标准基为基组,运用 H-F (Hartree-Fock) 方法从头算,对标题配合物进行量子化学计算. 主要键的 Mulliken 重叠布居数( $n_{\text{Mulliken}}$ )和主要原子的净电荷数( $n$ ),分别如表 4,5 所示. 此外,配位剂  $\text{H}_2\text{pmida}$  和配合物  $\text{Co}(\text{pmida})(\text{pica})$  分子的偶极矩( $\mu$ )分别为  $22.6\times10^{-30}$ ,  $42.87\times10^{-30}\text{ C}\cdot\text{m}$ .

表 4 主要键的 Mulliken 重叠布居数

Tab. 4 Mulliken populations of the main bonds

键	$n_{\text{Mulliken}}$	键	$n_{\text{Mulliken}}$
Co(1)–N(1)	0.098	Co(1)–O(1)	0.203
Co(1)–N(2)	0.109	Co(1)–O(3)	0.196
Co(1)–N(3)	0.126	Co(1)–O(6)	0.204

由表 4 可见:配键中配合物的  $\text{Co}(1)-\text{O}(6)$  Mulliken 重叠布居数最大,其值为 0.204,键最强,而  $\text{Co}(1)-\text{O}(1)$  次之,其值为 0.203,且 Co 与 O 的配位键比 Co 与 N 的强,中心原子 Co 对吡啶环的影响较大. 这与电子光谱中配合物的吡啶芳环中烯键  $\pi$  电子  $\pi-\pi^*$  跃迁所产生的的 E 带相对于纯配体红移的结果是一致的( $194\text{ nm}$  红移至  $207\text{ nm}$ ),但中心原子与配体的配位很弱.

表 5 主要原子的净电荷数

Tab. 5 Net charges of the main atoms

原子	配位剂	配合物	原子	配位剂	配合物	原子	配位剂	配合物
Co(1)	—	1.234	Co(6)	—	−0.461	O(1)	−0.242	−0.463
Co(3)	−0.258	−0.454	N(1)	−0.237	−0.320	O(2)	−0.315	−0.345
Co(4)	−0.309	−0.334	N(2)	−0.235	−0.322			
Co(5)	—	−0.309	N(3)	—	−0.337			

由表 5 可见:配体中的羧基氧 O(1), O(3), O(6)脱氢后与 Co 键合,电子云密度增加近 1 倍;而  $\text{H}_2\text{pmida}$  中未参与配位的羧基氧 O(2)和 O(4)电子云密度增加不多,配位原子 N(1)和 N(2)电子云密度增加,这是由于共轭的效果. 从表 5 还可知:纯配体和配合物分子均有极性,但配合物的偶极矩大于配体的偶极矩,对称性较低.

3 结束语

以甲醇为溶剂,采用溶液法合成含 2-氨基-N,N'-二乙酸吡啶和 2-吡啶甲酸混合配体的  $\text{Co}(\text{Ⅱ})$

配合物  $\text{Co}(\text{pmda})(\text{pica})$ , 配合物中钴原子与配体中的 N, O 杂原子配位形成了 4 个五元螯合环. 中心金属原子 Co 呈畸变的八面体配位构型. 采用 Gaussian 03 程序, HF (Hartree-Fock) 方法对配体  $\text{H}_2\text{pmda}$  和配合物进行量子化学计算, 所得结果与光谱实验相符.

## 参考文献:

- [1] LI Yan, LIANG Fu-pei, JIANG Chun-fang, et al. 2D network coordination polymers of lanthanide with N-(2-pyridylmethyl) iminodiacetic acid; Hydrothermal syntheses, crystal structures and luminescent properties[J]. *Inorg Chim Acta*, 2008, 361(1): 219-225.
- [2] 刘静, 王敏, 张振伟, 等. (一)-2, 2'-(2, 5-噻吩二甲酰氨基)二丙氨酸和 4, 4'-联吡啶构筑的铜配位聚合物的水热合成、晶体结构及性质研究[J]. *无机化学*, 2012, 28(1): 50-54.
- [3] 张奇龙, 袁泽利, 张元黔, 等. 新型含 2, 5-二-(3, 5-二甲基吡唑-4-巯基)-1, 3, 4-噻二唑-M ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ) 配合物的合成、晶体结构及其抑菌活性研究[J]. *无机化学*, 2012, 70(3): 357-362.
- [4] RAO Xiao-jin, WU Wen-shi, LI Chuang-hui, et al. (E)-2-(4-chlorophenoxy)-N'-(pyridin-4-ylmethylidene) aceto-hydrazide[J]. *Acta Cryst E*, 2013, 69(1): o28 (doi:10. 1107/S1600536812045989).
- [5] 蒋勇, 邱晓, 李夏. 含氟二羧酸和含氮配体与过渡金属(II)配合物的合成、表征及晶体结构[J]. *化学学报*, 2012, 70(3): 303-310.
- [6] 陶兆林, 覃玲, 郑和根. 4, 4'-二(苯并咪唑-1-甲基)联苯及樟脑酸构筑的二维铜配合物的合成、晶体结构及荧光性质[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(10): 2109-2113.
- [7] 田婧, 董丽娜, 赵凯. 1, 2-环己二羧酸及芳香含氮配体的双核铜、锰配合物的合成和晶体结构[J]. *无机化学*, 2012, 28(1): 113-118.
- [8] 王鹏, 李莹, 杨文斌. pH 控制下 3, 5-二羧基苯氧乙酸- $\text{Cd}(\text{II})$  配合物的合成及晶体结构[J]. *无机化学*, 2012, 28(11): 2301-2305.
- [9] 吴文士, 刘世雄, 黄婷婷, 等. N-乙酰皮考林酰胺合镍配合物的合成和晶体结构[J]. *化学学报*, 2003, 61(7): 1014-1019.
- [10] CHOQUESILLO-LAZARTE D, COVELO B, GONZÁLEZ-PÉREZ J M, et al. Metal chelates of N-(2-pyridylmethyl) iminodiacetate (2-) ion (pmda). Part I. Two mixed-ligand copper(II) complexes of pm da with N, N-chelating bases. Synthesis, crystal structure and properties of  $\text{H}_2\text{pmda} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{pca})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (pca/ $\alpha$ -picolyamine) and  $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hpb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Hpb = 2-(2'-pyridyl) benzimidazole)[J]. *Polyhedron*, 2002, 21(14): 1485-1495.
- [11] CHEN Zi-lu, LI yan, JIANG Chun-fang, et al. Metal complexes with N-(2-pyridylmethyl)iminodiacetate; From discrete polynuclear compounds to 1D coordination polymers[J]. *Dalton Transactions*, 2009(27): 5290-5299 (doi:10. 1039/b902674f).

## Synthesis and Structural Characterization of $\text{Co}(\text{II})(\text{pmda})(\text{pica})$ Complex

RAO Xiao-jin, GUO Jian-bin, WU Wen-shi

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** A new metal coordination complex  $\text{Co}(\text{pmda})(\text{pica})$  ( $\text{H}_2\text{pmda} = \text{N}-(2\text{-pyridylmethyl})\text{iminodiacetic acid}$ ,  $\text{Hpica} = 2\text{-picolinic acid}$ ), has been synthesized by solution method and characterized by X-ray single crystal diffraction, FTIR and electron spectroscopy. The cobalt atom in the title complex is coordinated with two pyridine nitrogen atoms one amide nitrogen atom and three carbonyl oxygen atoms forming a distorted octahedral arrangement and four chelating five membered rings. There are two chain structures through the  $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$  and  $\pi-\pi$  interactions in the neighboring ligands. The ab-initio Gaussian 03 calculations with Hartree-Fock method showed that the results keep in line with electronic spectra.

**Keywords:** N-(2-Pyridylmethyl)iminodiacetic acid; cobalt complexes; crystal structure; solution method