

## 8-羟基喹啉铁(III)配合物 $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_3$ 的合成、表征及晶体结构

王 瑛 韩巧凤 建方方 扬绪杰

(南京理工大学材料化学研究室 南京 210094)

**摘 要** 本文合成了标题化合物  $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_3$ , 得到黑色片状晶体。晶体属单斜晶系, 空间群为  $\text{C}2/c$ , 晶胞参数  $a=2.3822(10)\text{nm}$ ,  $b=1.6083(9)\text{nm}$ ,  $c=1.5681(9)\text{nm}$ ,  $\beta=123.571^\circ$ , 中心铁原子与来自三个 8-羟基喹啉分子的三个 N、O 形成八面体几何构型, 三个  $\text{Fe}-\text{O}$  键的键长范围在  $0.1933(2)\sim 0.1946(2)\text{nm}$ , 三个  $\text{Fe}-\text{N}$  键的键长范围在  $0.2204(2)\sim 0.2402(2)\text{nm}$ 。

**关键词** 晶体结构 单斜 八面体 铁配合物

## The Crystal Structure and Spectroscopic Studies of iron(III) tris(2-methyl-8-quinolinolato-N,O) Complex $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_3]$

WANG Ying, HAN Qiaofeng, JIAN Fangfang, YANG Xujie

(Material Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

**Abstract** The title compound has been prepared. The crystal structure of iron(III) tris(2-methyl-8-quinolinolato-N,O),  $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_3$  was determined by X-ray diffractometry. It crystallizes in the monoclinic system, space group  $\text{C}2/c$ , with lattice parameters  $a = 2.3822(10)\text{nm}$ ,  $b = 1.6083(9)\text{nm}$ ,  $c = 1.5681(9)\text{nm}$ ,  $\beta = 123.571(1)^\circ$ . In the structure, central Fe atom coordination geometry is octahedron with the three N atoms and three O atoms from three 2-methyl 1-8-quinolinolato ligands. The three  $\text{Fe}-\text{O}$  bond distances are in the range of  $0.1933(2)\sim 0.1946(2)\text{nm}$ , while the three  $\text{Fe}-\text{N}$  bond distances range from  $0.2204(2)$  to  $0.2402(2)\text{nm}$ .

**Key words** Crystal structure, Monoclinic, Octahedron, Iron complex

8-羟基喹啉及其衍生物(如 8-羟基喹啉)广泛用作金属萃取剂及荧光分析试剂, 同时也常用作制备高强度和高稳定性的二价非线性光学物质。8-羟基喹啉铝作为一种光发射物质被引入有机电致发光器件作为电致发光的发射层, 分析化学表明它的衍生物——8-羟基喹啉的金属配合物也显示出荧光<sup>[1]</sup>, 8-羟基喹啉镱(III)配合物表现出强的蓝绿色荧光, 它也具备发射物质和电子传递物质的性质<sup>[2]</sup>。由于 8-羟基喹啉的金属配合物的分子结构有独特的不对称性和平面构型特点。为此, 合成了一系列 8-羟基喹啉金属配合物, 并解出与 Frank<sup>[3]</sup>等获得的 8-羟基喹啉铁(III)配合物  $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_2\text{O}]_2\text{CHCl}_3$  结构完全不同的  $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_3$  的晶体结构, 本文讨论了  $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_3$  的晶体结构、红外光谱、紫外光谱及热稳定性。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及药品

Perkin Elmer 240C 元素分析仪; Bruker-22 红外付立叶光谱仪(KBr 压片); UV-1100 紫外-可见分光光度计(乙醇空白); SMART 1K CCD 衍射仪; Shimadzu TGA-50 热分析仪( $\text{N}_2$  保护,  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ )。8-羟基喹啉为上海化学试剂厂产品, 分析纯。乙酸铁、乙醇为化学纯。

王瑛 女, 36 岁, 工程师, 硕士, 主要从事配位化学的研究。

江苏省自然科学基金资助项目(BK 99072) 2001-02-28 收稿, 2001-04-02 修回

## 1.2 8-羟基喹哪啶铁的制备

在 80ml 的乙醇中加入适量的 8-羟基喹哪啶(1.00g, 6.260mmol), 加热, 边搅拌边加入  $\text{Fe}(\text{Ac})_3$ (0.482g, 2.017mmol), 回流 20min, 得棕黑色溶液, 过滤。滤液在室温下缓慢蒸发, 四周后得黑色片状结晶, 元素分析结果为:  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{FeN}_3\text{O}_3$ , 实测值(计算值)/%: C 67.46(67.94), H 4.71(4.33), N 7.65(7.92)。

## 1.3 晶体结构测定

选取大小为  $0.48 \times 0.40 \times 0.08\text{mm}$  黑色片状单晶室温下置于 SMART 1K CCD 衍射仪上, 采用石墨单色化的  $\text{MoK}\alpha$  射线( $\lambda=0.071073\text{nm}$ ), 在  $3.26^\circ \leq 2\theta \leq 58.94^\circ$  范围内共收集衍射数据 17438 其中独立衍射点 6297, 全部衍射数据经 Lp 因子和经验吸收校正, 收集的数据使用软件 SAINT<sup>[4]</sup>来进行还原, 吸收系数通过 SADABS<sup>[5]</sup>软件来校正。晶体结构使用 SHELXTL<sup>[6]</sup>软件采用直接法解出, 并进行全矩阵最小二乘法修正, 所有的非氢原子进行各向异性修正, 氢原子则通过理论计算加入。最终偏差因子  $R_f=0.0569$ ,  $wR_2=0.1384$ , 其中  $w=1/[\sigma^2(\text{F}_o^2)+(0.0779\text{P})^2]$ ,  $P=(\text{F}_o^2+2\text{F}_c^2)/3$ 。原子散射因子和反常散射系数取自晶体学国际表。化合物的晶体结构属单斜晶系, 空间群为  $C2/c$ , 晶胞数据:  $a=2.3822(10)\text{nm}$ ,  $b=1.6083(9)\text{nm}$ ,  $c=1.5681(9)\text{nm}$ ,  $V=5.0063(3)\text{nm}^3$ ,  $Z=8$ ,  $a \perp b=90^\circ$ ,  $b=123.571(1)^\circ$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构描述

8-羟基喹哪啶铁(III)的部分非氢原子坐标及热参数列于表 1, 键长键角列于表 2 和表 3。分子结构示于图 1。在  $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_3$  的分子结构中, 三分子的喹哪啶分别通过它们的 N 和 O 原子与中心 Fe 原子配位, 形成三个五元螯合环, 由于五元螯合环强制构型, 导致三价的 Fe 原子呈现略微扭曲的八面体构型, Fe 原子位于 O(1)、O(2)、O(3)、N(3)所形成的平面上, N(1)、N(2)分别在该平面的上下方。配合物中的 Fe-O 键长为 0.1933(4)、0.1940(9)、0.1946(3)nm, 比  $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_2\text{O}]_2\text{CHCl}_3$ <sup>[4]</sup>中的 Fe-O 键长[0.1920(12)、0.1910(14)nm]长, 配合物中 Fe-N 键长为 0.2204(2)、0.2221(2)、0.2402(2)nm, 与文献<sup>[4]</sup>的 Fe-N 键长[0.2180(13)、0.2188(14)nm]基本一致。

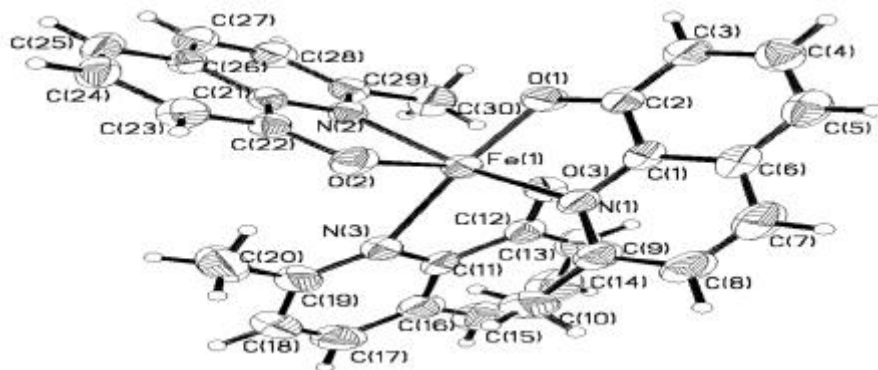


图 1 第  $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_3$  的分子结构图

每个 8-羟基喹哪啶配体环上的 12 个原子分别与中心 Fe 原子共平面, 且 O(1)、O(2)、Fe 与另一个 8-羟基喹哪啶配体环形成一个由 15 个原子组成的平面 A, 最大偏差为 0.0067(2)nm。

三个配体所形成的平面相互之间几乎是垂直的, 它的二面角分别为  $86.60(6)^\circ$ 、 $82.61(6)^\circ$  和  $87.39(6)^\circ$ 。三个五员环中的 O-Fe-N 的角度分别为  $[80.02(8)^\circ$ 、 $79.80(8)^\circ$ 、 $75.33(8)^\circ]$ , 而  $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_2\text{O}_2\text{CHCl}_3^{[4]}$  的 O-Fe-N 的角度为  $78.7(5)^\circ$ , 介于其中, 大于平面 A 的  $75.33(8)^\circ$ 。主要的螯合角 Fe-O(3)-C(12) 为  $123.12(8)^\circ$ , 它也是最大的螯合角, Fe-N(3)-C(11) 的螯合角为  $106.84(7)^\circ$  是最小的螯合角, 它们均在平面 A 上。另外两个配体上的螯合角与  $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_2\text{O}_2\text{CHCl}_3^{[4]}]$  的螯合角基本一致。由于三个 8-羟基喹哪啶配体在空间的状态不同及甲基的位阻效应, 故 Fe-N(3) 的键长要比 Fe-N(1)、Fe-N(2) 的键长明显长一些。

表 1 部分非氢原子坐标( $\times 10^4$ ) 及热参数( $\times 10^5 \text{ nm}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Fe(1)	1990(1)	492(1)	2818(1)	33(1)	C(1)	1781(1)	1608(2)	4009(2)	33(1)
O(1)	1335(1)	1385(1)	2340(1)	41(1)	C(2)	1305(1)	1805(2)	3043(2)	34(1)
O(2)	1491(1)	-384(1)	2976(1)	38(1)	C(11)	3408(1)	8(2)	3363(2)	38(1)
O(3)	2668(1)	1165(1)	2832(2)	41(1)	C(12)	3255(2)	869(2)	3077(2)	39(1)
N(1)	2236(1)	991(1)	4308(2)	36(1)	C(21)	956(1)	-589(2)	1186(2)	30(1)
N(2)	1389(1)	7(1)	1241(2)	31(1)	C(22)	1027(1)	-787(2)	2132(2)	33(1)
N(3)	2912(1)	-443(1)	3342(2)	37(1)					

表 2 主要的键长(nm)

键的类型	键长/nm	键的类型	键长/nm
Fe(1)-O(3)	0.1933(4)	Fe(1)-N(1)	0.2221(2)
Fe(1)-O(2)	0.1946(3)	Fe(1)-N(2)	0.2204(2)
Fe(1)-O(1)	0.1940(9)	Fe(1)-N(3)	0.2402(2)

表 3 主要键角( $^\circ$ )

键的类型	键角/ $^\circ$	键的类型	键角/ $^\circ$	键的类型	键角/ $^\circ$
O(3)-Fe(1)-O(1)	94.54(9)	N(2)-Fe(1)-N(3)	93.81(8)	C(2)-O(1)-Fe(1)	117.22(7)
O(3)-Fe(1)-O(2)	165.68(9)	N(1)-Fe(1)-N(3)	101.95(8)	C(22)-O(2)-Fe(1)	117.13(7)
O(1)-Fe(1)-O(2)	99.60(9)	N(2)-Fe(1)-N(1)	159.66(8)	C(12)-O(3)-Fe(1)	123.12(8)
O(3)-Fe(1)-N(2)	103.41(8)	O(3)-Fe(1)-N(3)	75.33(8)	C(9)-N(1)-Fe(1)	134.0(2)
O(1)-Fe(1)-N(2)	86.77(8)	O(1)-Fe(1)-N(3)	169.71(9)	C(29)-N(2)-Fe(1)	132.56(8)
O(2)-Fe(1)-N(2)	79.80(8)	O(2)-Fe(1)-N(3)	90.60(8)	C(19)-N(3)-Fe(1)	135.4(2)
O(3)-Fe(1)-N(1)	93.05(8)	O(2)-Fe(1)-N(1)	87.20(8)	O(1)-Fe(1)-N(2)	80.02(8)

对称变换: X, Y, Z

## 2.2 配合物 IR 谱和 UV 谱

$\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_3$  及其自由配体 8-羟基喹哪啶的 IR 谱显示, 8-羟基喹哪啶中—OH 基团的特征吸收峰( $3100\text{cm}^{-1}$ ) 在  $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_3$  的 IR 谱中没有, 可见  $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_3$  中无—OH 基团。 $745\text{cm}^{-1}$  是配合物中 8-羟基喹哪啶配体环骨价振动,  $1374$ 、 $1428$ 、 $1457$ 、 $1505$ 、 $1565\text{cm}^{-1}$  的吸收归属于配合物中 8-羟基喹哪啶配体环的伸缩振动, 这些吸收谱带与 8-羟基喹哪啶自由配体相比有不同程度上的位移(环的骨架振动为  $747\text{cm}^{-1}$ , 环的伸缩振动为  $1383$ 、 $1430$ 、 $1471$ 、 $1507$ 、 $1571\text{cm}^{-1}$ ), 另外, 8-羟基喹哪啶与金属螯合的特征吸收峰是  $515\text{cm}^{-1}$ , 单独的 8-羟基喹哪啶配体则无此吸收峰。 $471\text{cm}^{-1}$  归属于  $\nu(\text{Fe}-\text{O})$ ,  $415\text{cm}^{-1}$  归属于  $\nu(\text{Fe}-\text{N})$ 。

$\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_3$  的 UV 谱表明  $396.5\text{nm}$  处的宽谱带归属于配体-Fe(III)电子转移跃迁, 喹哪啶

自由配体无此峰, 206.5, 245.5nm 处的尖峰归属于 8-羟基喹哪啶分子内的 $\sigma$ - $\sigma^*$ 跃迁。

### 2.3 配合物的 TG 谱

$\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_3$  的热分解过程比较缓慢, 从 188.56℃开始缓慢失重, 482.97℃至 624.00℃较快失重, 624.00℃后 TG 线趋于平坦, 到 800℃结束。失重率 86.884%。

### 参考文献

- [1] Hamada Y, Sano T, Fujita M et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1993, 32, 514-515.
- [2] Hamada Y, Kanno H, Sano T et al. Appl. Phys. Lett., 1998, 72(16), 1939-1941.
- [3] Frank E, Mabbs, Victor N et al. J.Chem.Soc.,Dalton., 1973, 2016-2022.
- [4] Sheldrick G M. SAINT v4 Software Reference Manual, Siemens Analytical X-ray Systems, Inc., Madison, Wisconsin, USA 1996.
- [5] Sheldrick G M. SADABS. Program for Empirical Absorption correction of Area Detector Data, University of Gottingen, Germany 1996.
- [6] Sheldrick G M. SHELXTL, v5 Reference Manual, Siemens Analytical X-ray Systems, Inc., Madison, Wisconsin, USA 1996.