

[研究简报]

8-羟基喹啉镍配合物 [Ni₂(HQ)₃Q₃]ClO₄ 的晶体结构

张明杰² 黄岩谊¹ 黄春辉¹ 徐光宪¹

(1. 北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871;

2. 天津大学化学系, 天津 300072)

关键词 8-羟基喹啉; 镍; 配位化合物; 晶体结构

中图分类号 O614

文献标识码 A

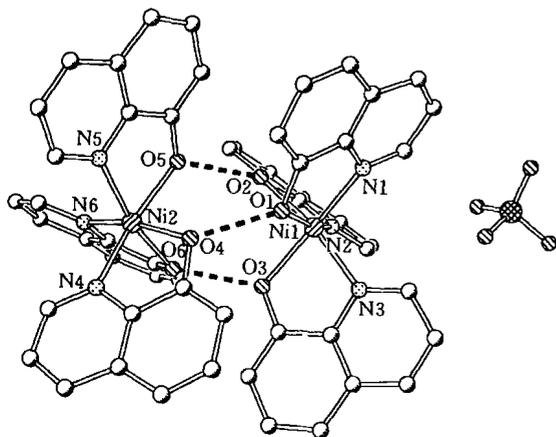
文章编号 0251-0790(2002)01-0022-02

8-羟基喹啉(HQ)是在化学分析中常用的试剂,它与铝离子形成的配合物(AlQ₃)也是目前有机电致发光领域最引人注目的明星分子.在化学工业中,8-羟基喹啉是有效的稀土及过渡金属的萃取剂,它同中心离子的配合强度随条件改变亦有很大变化.我们在钇和镍离子共同存在的条件下得到了标题化合物,并测得其单晶结构.

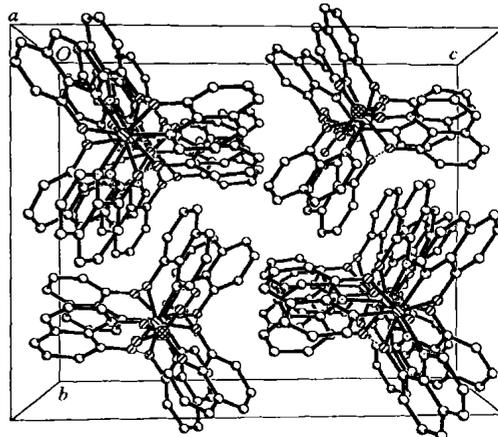
标题化合物参照文献[1]方法合成,反应物中有与Ni²⁺等量的Y³⁺存在.将母液挥发后得两种晶体,一种是浅蓝色柱状晶体,另一种是浅黄色微晶,经鉴定前者是[Ni₂(HQ)₃Q₃]ClO₄,该晶体的元素分析测定值(括号内为[Ni₂(HQ)₃Q₃]ClO₄的计算值,%):C 59.11(59.78),H 3.19(3.59),N 7.60(7.75),晶体适合于结构分析;而后者是含有Y的配合物,由于晶体尺寸太小而不适于进行结构分析.

在室温下,利用Bruker Axs CCD X射线单晶衍射仪对浅蓝色柱状晶体收集衍射信号.晶体衍射所用X射线源为Mo K α (λ =0.071 073 nm).共收集20 419个数据点,其中独立数据点有8 756个,取5 026个 $I \geq 2\sigma(I)$ 的可观测数据点参与结构修正,所用程序为SHELX-97,用直接法求解.在最小二乘法对原子坐标和热参数做全矩阵修正后,得到的偏差因子为 $R=0.043 7$, $R_w=0.104 3$.

晶体结构如图1所示,晶体属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群.晶胞参数 $a=1.613 8(1)$ nm, $b=1.590 0(1)$ nm, $c=1.939 9(1)$ nm, $\beta=94.663(2)^\circ$; $V=4.961 2(6)$ nm³, $Z=4$.

Fig. 1 The molecular structure of [Ni₂(HQ)₃Q₃]ClO₄

H atoms are omitted for clarity.

Fig. 2 A packing diagram for [Ni₂(HQ)₃Q₃]ClO₄ viewed along a direction

收稿日期: 2001-02-14.

联系人简介: 张明杰(1959年出生),男,博士,教授,从事有机配合物化学研究. E-mail: zhengmj@tju.edu.cn.

http://www.cnki.net

从图 1 可以看出, 与绝大多数 8-羟基喹啉的金属配合物结构相似, 配体与中心离子是采取畸变八面体的六配位方式. 由平面方程可知, 在配位后每个 8-羟基喹啉配体分子的平面性仍然维持得很好, 没有受配位的影响. 高氯酸根在外界以抗衡离子形式存在. 图 2 为沿 a 轴方向投影的分子晶胞堆积图.

在这个结构中最值得注意的是在每个不对称单位中的两个配合单元间存在很强的 O—H...O 氢键(在图 1 中用粗虚线表示). 经过分析计算结果发现, 3 个氢键均是不对称的, 其具体参数见表 1.

Table 1 Parameters for hydrogen bonds

O—H...O	d_{O-H}/nm	$D_{H...O}/nm$	d_{O-O}/nm	OHO/($^\circ$)
O4—H37...O10	0.112(5)	0.130(5)	0.2416(4)	174(4)
O5—H38...O2	0.119(5)	0.124(5)	0.2425(3)	175(4)
O6—H39...O3	0.108(5)	0.133(5)	0.2415(3)	178(5)

参 考 文 献

- 1 ZHANG Ming-Jie(张明杰), HUANG Chun-Hui(黄春辉), XU Guang-Xian(徐光宪). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1990, 11(12): 1313—1316

作者附记: 10 年前, 我们曾发表了文献[1], 在那篇文章里, 由于元素分析时误将两种晶体混合溶样, 得到错误的元素分析结果. 在结构分析时又在元素分析的误导下错误地将两个重原子之一的 Ni 设置成 Y, 得出了错误的结构分析数据, 在此特向读者表示深深的歉意. 本篇短文是对文献[1]的郑重更正, 我们将全部重新测定的原子坐标、键长键角及平面方程等数据均存于《高等学校化学学报》编辑部备查. 在此过程中曾得到厦门大学化学系胡盛志教授的指正和帮助, 新的结构分析得到了北京大学化学与分子工程学院王哲明老师的指导与帮助, 在此一并表示衷心的感谢.

Crystal Structure of Tri(8-quinolinol) Nickel Coordination Compound $[Ni_2(HQ)_3Q_3]ClO_4$

ZHANG Ming-Jie², HUANG Yan-Yi¹, HUANG Chun-Hui¹, XU Guang-Xian¹

(1. State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications,

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

2. Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract A tri(8-quinolinol) nickel coordination compound, $[Ni_2(HQ)_3Q_3]ClO_4$, was synthesized and its crystal structure was determined by X-ray diffraction. The crystal structure indicated a space group of $P2_1/c$ with $a = 1.6138(1)$ nm, $b = 1.5900(1)$ nm, $c = 1.9399(1)$ nm, $\beta = 94.663(2)^\circ$; $V = 4.9612(6)$ nm³ and $Z = 4$. Three strong hydrogen bonds were found in each unique unit between two tri(8-quinolinol) nickel fragments.

Keywords 8-Quinolinol; Nickel; Coordination compound; Crystal structure

(Ed.: M, G)