

⑬ 315-318

第3期
1997年9月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 13, No. 3
Sept., 19972-(N-十六烷基氨基甲酰基)-8-羟基喹啉金属配合物
的制备及红外光谱研究

欧阳健明*

(暨南大学化学系, 广州 510632)

邵子厚[✓] 蒋朝阳 唐雯霞

(南京大学配位化学所国家重点实验室, 南京 210093)

0614
0626-323

合成了新的十一个 2-(N-十六烷基氨基甲酰基)-8-羟基喹啉($C_{36}H_{53}N_2O_2$, 简称为 HL)的配合物 $[ML_2]$, ($M=Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pd(II), Mg(II)$ 和 $Ca(II)$), $[ML_2Cl(H_2O)_4]$ ($M=La(III), Ga(III)$) 和 $[CuLCl]$, 并经元素分析、摩尔电导、磁性和红外光谱所表征。红外光谱表明: 配合物是以三齿形式与金属离子配位。配合物中 C—O 键伸缩振动频率与中心金属离子的相对原子质量或中心离子的电离势呈双线性关系。

配合物

关键词:

8-羟基喹啉衍生物

两亲配合物

红外光谱

双线性关系

最近, Tang^[1]等发现 8-羟基喹啉铝(Alq_3)配合物可以用作电致发光器件的发光层, 以 Alq_3 为发光层的二极管可以在低驱动压下获得较高的量子效率、发光效率和亮度。但是, 具有两亲性质的 8-羟基喹啉衍生物的配合物研究很少。前文^[2-4]我们合成了一系列以 8-羟基喹啉为亲水头基的两亲配体, 并研究了它们在气/液界面的单分子成膜性能及其 Langmuir-Blodgett 膜性质。本文合成了新的十一个 2-(N-十六烷基氨基甲酰基)-8-羟基喹啉(HL)的配合物, 由于这类两亲配合物不但可能存在某些特殊的光、电、磁、热性质, 而且可以直接形成单分子层膜并组装成 LB 膜^[2,4], 因而, 对它们的研究有可能在分子电子器件上找到应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-(N-十六烷基氨基甲酰基)-8-羟基喹啉(HL)按前文^[3]方法合成, 使用前经甲醇重结晶。其他试剂均为分析纯。

Perkin-Elmer 公司 240C 型自动元素分析仪; Nicolet 公司 170SX 型红外光谱仪; 上海第二分析仪器厂 DDS-11A 型电导仪, 以 0.0100 mol/L KCl 为参比, 校正仪器后测定, 求得配合物的表观电导率 k , 由公式: $\Delta = 1000k/c$ (c 为配合物摩尔浓度) 计算出各配合物的表观摩尔电导 Δ ;

收稿日期: 1996-11-25, 收修改稿日期: 1997-04-23。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 欧阳健明, 男, 33 岁, 博士, 研究方向: 膜模拟化学及功能材料。

Cahn 2000 型磁强计测定磁化率,有效磁矩采用公式: $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi_m T)^{1/2}$ 计算。

1.2 配合物的制备

将 1.0 mmol 金属氯化物溶于 15 ml 甲醇-水(2:1)的混合物中,加入 0.2 g NaAc 固体作为缓冲剂,然后慢慢滴入 10 ml 溶有 3.0 mmol HL 的甲醇溶液,搅拌 0.5 h 后,回流约 2 h。静置,抽滤,用热甲醇-水溶液洗涤沉淀,真空干燥。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成和一般性质

表 1 汇总了十一种配合物的颜色、元素分析、摩尔电导和磁矩数据。其中,除 $\text{LaL}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_4$ 和 $\text{GaL}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_4$ 外,其余配合物的表观摩尔电导值(Λ)均很低,小于 $30 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,说明它们在 DMF 中皆不电离,是以中性分子的形式存在;而 $\text{LaL}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_4$ 和 $\text{GaL}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_4$ 的 Λ 值分别为 100.8 和 $86.7 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,表明这两种配合物为 1:1 的离子型化合物, Cl^- 在配位外界,

表 1 配合物的元素分析结果和一些物理性质

Table 1 Elemental Analysis and Some Physical Properties of Complexes

compd	color	elemental analysis(%) ^a				Λ^c ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$)	μ_{eff}^d (B. M.)
		C	H	N	M ^b		
HL	light	72.80	9.88	6.24			(5.92)
	grey	(72.62)	(9.77)	(6.51)			(5.92)
MnL_2	deep	70.98	8.64	6.05	5.94	7.25	5.80
	yellow	(71.15)	(8.89)	(6.40)	(6.27)		(5.92)
CoL_2	dark	70.30	8.95	6.60	6.81	7.25	4.88
	pink	(70.82)	(8.85)	(6.36)	(6.70)		(3.87)
NiL_2	yellowish	70.80	9.13	6.11	6.90	2.5	2.95
	brown	(70.84)	(8.81)	(6.36)	(6.62)		(2.83)
CuLCl	brown	60.81	8.00	5.54	11.87	18.9	0.99
	red	(61.16)	(8.50)	(5.48)	(12.44)		(1.73)
ZnL_2	orange	69.80	8.82	5.70	7.70	4.0	0
		(70.34)	(8.79)	(6.31)	(7.37)		
CdL_2	brown	66.70	8.00	6.20	11.79	10.7	0
		(66.81)	(8.35)	(6.00)	(11.99)		
PdL_2	yellow	60.20	7.50	5.66	18.82	18.2	0
		(60.64)	(7.58)	(5.44)	(20.11)		
$\text{LaL}_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	dull	58.16	8.20	5.32	13.40	100.8	0
	yellow	(58.39)	(8.10)	(5.24)	(12.99)		
$\text{GdL}_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	dull	57.18	8.30	5.50	14.60	86.7	7.91
	yellow	(57.41)	(7.97)	(5.15)	(14.45)		(7.94)
MgL_2	light	73.92	9.00	6.32	3.20	28	0
	grey	(73.69)	(9.28)	(6.61)	(2.86)		
CaL_2	light	73.01	9.03	6.43	4.32	3.6	0
	grey	(72.35)	(9.11)	(6.49)	(4.63)		

a: Calculated values are given in parentheses.

b: Complexes were dissolved with hot 1:1 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$, then titrated by EDTA^[5]

c: mole electrical conductivity ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

d: magnetic moment

即 Cl^- 没有参与配位。相反,在 CuLCl 配合物中,虽然也存在 Cl^- ,但其摩尔电导为 18.9,属于非电解质,即 Cl^- 参与了配位。

当 8-羟基喹啉和 2-甲基-8-羟基喹啉与一些高价金属离子如 Sc^{3+} 、 RE^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 等配位时,常生成 3:1 的配合物,但对于 HL 而言,由于在 8-羟基喹啉的 2-位导入了一个体积

很大的取代基 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NHC}_{16}\text{H}_{33}$),其立体位阻使得这些金属离子难以与三个 HL 分子同时配位。王积涛^[6]等发现,在 NaAc 存在下,8-羟基喹啉与稀土氯化物(RECl_3)配位时,形成了稀土 8-羟基喹啉醋酸盐 $[\text{REq}_2\text{Ac}]$ 混合配合物,然而,在 HL 与 RE^{3+} 配位时,由于 RE^{3+} 被包围在两个大体积的 HL 之中,使得 RE^{3+} 的剩余配位空间难以被溶液中体积较大的配体 Ac^- 来饱和,而只能被 HL 中的羰基($\text{C}=\text{O}$)所占据,这一现象已被红外光谱所证实。

配合物的磁矩表明,配合物均是高自旋化合物。

2.2 配合物的红外光谱

表 2 列举了配合物红外光谱的主要吸收峰及其可能的归属。配体中属于喹啉环的特征吸收 1600,1500,1300,1000,850 ($\delta_{\text{Ar-H}}$), 756 cm^{-1} ($\delta_{\text{Ar-H}}$) 和归属于配体 2-位取代长链烷基的特征吸收 2924 ($\nu_{\text{as,CH}}$), 2854 ($\nu_{\text{s,CH}}$), 722 cm^{-1} ^[2,3,7] 在配合物中变化不大,但配体的 OH 伸缩振动 (3306 cm^{-1}) 和变形振动吸收峰 (1220 cm^{-1})^[7] 在配合物中消失(在 La 和 Gd 的配合物中,由于水分子的干扰而无法分析),表明配体的 8-位羟基氢已被金属离子所取代。

表 2 配体及其配合物的红外吸收频率

Table 2 IR Absorption Frequencies of HL and Its Complexes (cm^{-1})

compound	ν (OH)	ν (CH)	ν (CH)	ν (C=O)	ν (C-O)	ν (CH ₂)	ν (M-O)
HL	3306	2925	2856	1650	1096	723	
MnL ₂		2926	2854	1623	1107	722	481
CoL ₂		2924	2852	1622	1114	723	482
NiL ₂		2931	2860	1623	1117	723	501
CuLCl		2924	2861	1631	1124	723	498
ZnL ₂		2924	2855	1632	1117	721	500
CdL ₂		2924	2854	1624	1116	720	472
PbL ₂		2924	2854	1631	1103	723	450
MgL ₂		2925	2852	1653	1124	722	490
Ca(HQ) ₂		2925	2852	1653	1123	722	470
LaL ₂ Cl · 4H ₂ O	3416	2927	2853	1622	1108	722	464 484
GdL ₂ Cl · 4H ₂ O	3460	2924	2854	1631	1110	721	465 490

除 Mg 和 Ca 的配合物外,在其余各配合物的 IR 谱中, $\nu_{\text{C=O}}$ 的吸收峰均比配体的 $\nu_{\text{C=O}}$ 出现 18~28 cm^{-1} 的红移,表明 HL 的 2-位酰胺的羰基($\text{C}=\text{O}$)参与配位^[9],形成了稳定的三齿螯合物。在 Mg 和 Ca 的配合物中, $\nu_{\text{C=O}}$ 不红移,说明 $\text{C}=\text{O}$ 没有参与配位,推测这两个金属离子是以 sp^3 杂化方式与配体 HL 成键。

在配合物 IR 谱的指纹区,约 500 cm^{-1} 处明显地出现了金属离子与氧原子配位的 M—O 伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{M-O}}$ ^[9,10]。对于二价金属离子, $\nu_{\text{M-O}}$ 的波数基本上随该金属离子的离子势 (Z/r) 减小(即离子半径增加)而增加。金属离子的半径大小依次为: $\text{Pb}(1.20) < \text{Ca}(0.99) < \text{Cd}(0.97) < \text{Mn}(0.80) < \text{Co}(0.74)$, $\text{Zn}(0.74) < \text{Ni}(0.72) < \text{Cu}(0.69) < \text{Mg}(0.65 \text{ \AA})$, 与 $\nu_{\text{M-O}}$ 的波数

序: 450, 470, 472, 481, 482, 500, 501, 498, 493 cm^{-1} 基本一致。

在所有配合物的 IR 谱中, 在约 1100-1130 cm^{-1} 左右有一较强的吸收峰, 归属于配合物中配体 8-位的 C—O 键伸缩振动吸收。而配体中的 $\nu_{\text{C-O}}$ 为 1096 cm^{-1} , 即配合物中 $\nu_{\text{C-O}}$ 向高波数移动。但对不同金属离子, $\nu_{\text{C-O}}$ 增加的程度不同。以 $\nu_{\text{C-O}}$ 的波数对相应金属离子的相对原子质量作图(图 1), 可以看出, 这些点分成两组, 分别落在斜率互不相同的两条直线上。Mg、Ca、Zn、Cd、Pb 和 La 的配合物所服从的直线关系与这些金属离子的碳酸盐^[11]相似, $\nu_{\text{C-O}}$ 随着这些金属离子的原子量增加而向低波数移动, 而 Mn、Co、Ni、Cu 的配合物所服从的直线斜率较大, $\nu_{\text{C-O}}$ 随其相对原子质量增加而迅速增加。这表明两组配合物 C—O 键性质不同, 最明显的差别是前一组金属离子(A 组)均为闭壳层金属离子, 而后一组(B 组)为开壳层过渡金属离子。根据 Pearson 软硬酸碱理论, 二价闭壳层金属离子均为硬酸, 二价开壳层金属离子为中间酸, 而配位 O 原子为硬碱, 喹啉 N 为中间碱, 当 A 组离子与 HL 配位时, 配合物中 M—O 键比 M—N 键强, M—O 之间主要是静电吸引力; 相反, 当 B 组离子与 HL 配位时, 配合物中 M—N 键比 M—O 键强, M—N 之间存在有很强的共价成份。

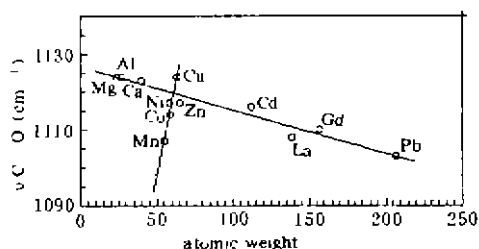


图 1 配合物 $\nu_{\text{C-O}}$ 频率与相应中心离子的相对原子质量关系图

Fig. 1 Dependence of $\nu_{\text{C-O}}$ frequency with the atomic weight of the metal in HL complexes

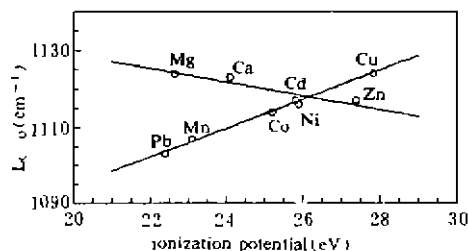


图 2 配合物 $\nu_{\text{C-O}}$ 频率与相应中心离子的电离势($M \rightarrow M^{2+} + 2e$)关系图

Fig. 2 Dependence of $\nu_{\text{C-O}}$ frequency with the ionization potential of the metal ($M \rightarrow M^{2+} + 2e$) in HL complexes

C. L. Van^[12] 在研究 8-羟基喹啉配合物 Mq_2 的稳定性时, 发现 Mq_2 的稳定常数的对数 ($\log K$) 与相应金属元素的电离势 (I) 成线性关系, 即: $\log K = n(I - m)$ (其中 n, m 为仅与配体有关的常数)。有意义的是, ML_2 的 $\nu_{\text{C-O}}$ 与相应金属离子的电离势 (I) 亦呈双线性关系(图 2)。与图 1 相比, 只有 Pb^{2+} 的情况例外, 由图 1 中 A 组进入了图 2 中 B 组。实际上, Pb^{2+} 虽为闭壳层金属离子 ($5d^{10}6s^2$), 但由于其半径相当大, 本身极化率大, 因而在与 N、O 原子配位时亦存在着相当的共价键成份, 故 Pb^{2+} 在图 1 和图 2 中的金属离子分组时分别进入两种不同的类型。

参 考 文 献

- [1] Tang, C. W.; Vanslyke S. A.; Chen, C. H. *J. Appl. Phys.*, **1989**, **65**, 3610.
- [2] Ou Yang Jianming; Tai Zihou; Tang Wenxia *J. Mater. Chem.*, **1998**, **8**, 963.
- [3] Ou Yang Jianming; Tai Zihou; Jiao Chaoyang; Tang Wenxia *Spectroscopy Letters*, **1998**, **29**(5), 763.
- [4] Ou Yang Jianming; Tai Zihou; Tang Wenxia *Thin Solid Films*, **1996**, **289**, 199.
- [5] 杭州大学化学系《分析化学手册(第二分册)》, 化学分析, 第一版, 北京: 化学工业出版社, **1982**, 616-623

页.

- [6] 王积涛、周晓欣, 无机化学学报, 1989, 5, 102.
- [7] Socrates G. *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley and Sons, New York, Chichester, 1980, p. 46-47, p. 91.
- [8] Drieseen, W. L.; Groeneveld W. L. *Rec. Trav. Chim.*, 1970, 89, 353.
- [9] 贾殿赠、忻新泉等, 化学学报, 1993, 51, 363.
- [10] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed.; John Wiley and Sons, New York, Chichester, 1986.
- [11] Hunt, J. M. et al *Anal. Chem.*, 1950, 22, 1478.
- [12] C. L. Van. Panthaheon; Van Eck *Rec. Trav. Chim.*, 1953, 72, 50.

SYNTHESIS PROPERTIES AND CHARACTERIZATION OF THE COMPLEXES OF 2-(N-HEXADECYLCARBAMOYL)-8-HYDROXYQUINOLINE

Ou Yang Jianming

(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

Tai Zihou Jiang Chaoyang Tang Wenxia

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Eleven new complexes of 2-(N-hexadecylcarbamoyl)-8-hydroxyquinoline (HL) were synthesized and characterized by elemental analyses, conductivity measurement and room temperature magnetic moment. Their infrared spectra were carefully studied. In the infrared spectra of the complexes, a strong peak at about 1100 cm^{-1} is assigned to the characteristic of the C—O vibration in C—O—M bond of the complexes. When the positions of these peaks are plotted against the atomic weight or the ionization potential of the corresponding metals, the points appear to fall into two groups. It is suggested that this may indicate a difference in M—O and M—N bonding for the two classes of complexes.

Keywords: 8-quinolinol derivative infrared spectra amphiphilic complex
bi-linear relationship