

研究简报

## 9-羟基-芴-9-羧酸双核铜配合物 $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3)(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2$ 的合成、晶体结构及热稳定性研究

邓兆鹏 高山\* 霍丽华 赵辉

(黑龙江大学化学化工与材料学院功能材料室, 哈尔滨 150080)

关键词: 双核铜配合物; 晶体结构; 热稳定性

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0567-04

### Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of Binuclear Copper Complex: $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3)(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2$ with 9-hydroxy-fluorene-9-carboxylic Acid

DENG Zhao-Peng GAO Shan\* HUO Li-Hua ZHAO Hui

(Laboratory of Functional Materials, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

**Abstract:** A novel binuclear copper complex of  $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3)(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2$  was synthesized and characterized by elemental analysis, IR, thermal analysis and X-ray single crystal diffraction. The title complex crystallizes in monoclinic system, space group  $P2_1/c$  with  $a=1.381\ 7(3)$  nm,  $b=1.184\ 3(2)$  nm,  $c=1.332\ 5(3)$  nm,  $\beta=104.77(3)^\circ$ . Each copper(II) atom is five-coordinated by three oxygen atoms from two different 9-hydroxy-fluorene-9-carboxylate ligands, one quinoline nitrogen atom and one ethanol oxygen atom, forming a distorted square-pyramidal coordination geometry. Two copper(II) atoms are linked by two 9-hydroxy-fluorene-9-carboxylate ligands into a dimer structure with the Cu...Cu separation being  $0.298\ 39(8)$  nm. The dinuclear motifs are further linked into a two-dimensional supramolecular layer via hydrogen bonds interactions. CCDC: 272850.

**Key words:** binuclear copper(II) complex; crystal structure; thermal stability

在自然界中,  $\alpha$ -羟基羧酸广泛的存在于动植物体内, 在羧酸循环、碳水化合物代谢和氨基酸的合成中起到重要的作用。Tapscott 等详细总结了有关羟基羧酸及其金属配合物的合成化学<sup>[1]</sup>。芴的 9 位上 2 个氢原子被羟基和羧基取代可生成 9-羟基-芴-9-羧酸(简称芴酸), 它是  $\alpha$ -羟基乙酸的衍生物, 是一种具有生理活性的植物生长整形素, 它能够延缓植株生长, 影响植株根的向地性和茎的向光性<sup>[2]</sup>。由于芴酸含有羟基和羧基两种不同的氧配位原子, 使其又可

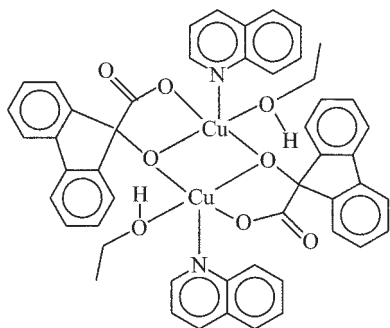
以作为一种潜在的构筑配合物的组织基元。目前有关芴酸与金属离子的合成与结构化学研究相对较少, 仅见铜、镉的单核<sup>[3-5]</sup>、铜的双核<sup>[6,7]</sup>和二维层状配合物<sup>[8]</sup>, 以及镉<sup>[9]</sup>和镉<sup>[10]</sup>的链状配合物的结构研究报道。本文通过 9-羟基-芴-9-羧酸, 硝酸铜和喹啉在乙醇溶剂中合成出了一个新的双核铜配合物  $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3)(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_2$ , 并对其进行了元素分析、红外、热稳定性以及单晶结构表征。

收稿日期: 2005-09-26。收修改稿日期: 2005-12-08。

国家自然科学基金(No.20101003), 黑龙江省自然科学基金(No.B200501)和省高校骨干教师基金(No.1054G036)资助。

\*通讯联系人。E-mail: shangao67@yahoo.com

第一作者: 邓兆鹏, 男, 22 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能无机聚合物材料的分子设计。



## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

元素分析是在意大利 CARLO ERBA 1106 元素分析仪上进行;红外光谱是在德国 BRUKER 公司的 EQUINOX 55 型红外光谱仪上测定;晶体结构是在日本理学公司的 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪上测定;热分析是在美国 PERKIN ELMER 公司的 TG/DTA 6300 热分析仪上进行,测试条件为  $N_2$  气氛,升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

9-羟基-茛-9-羧酸是依据文献<sup>[11]</sup>制备,其它所使用的试剂均为分析纯。

### 1.2 配合物的合成

称取 5 mmol 9-羟基-茛-9-羧酸溶于 20 mL 无水乙醇中,并用 KOH 调节 pH 值在 6~7 之间,进行过滤。在滤液中加入等物质的量的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的乙醇溶液,在室温下搅拌 1.5 h 后有浅绿色沉淀生成。过滤并用乙醇洗涤,经干燥得到绿色粉末状固体。称取 0.2 g 该绿色粉末,加热溶于 20 mL 无水乙醇溶液中,然后在体系中滴加 1 mL 喹啉。搅拌后过滤得到的溶液在室温下缓慢蒸发,7 d 后得到绿色单晶。化学式为  $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cu}_2$ ,元素分析结果(括号内为计算值,%):C 64.75(64.78);H 4.54(4.57);N 3.05(3.03)。

### 1.3 晶体结构测定

选取大小为  $0.38\text{ mm}\times 0.27\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}$  的单晶样品,采用 RIGAKU RAXIS-RAPID 型单晶 X 射线衍射仪,使用经石墨单色器单色化的  $\text{Mo K}\alpha$  射线( $\lambda=0.071\,073\text{ nm}$ ),于室温下收集衍射数据。以  $\omega$  扫描方式在  $3.00^\circ\leq\theta\leq 27.46^\circ$  范围内共收集 20 011 个衍射数据,其中独立衍射数据 4 818 个( $R_{\text{int}}=0.022\,0$ ), $I>2\sigma(I)$  的可观测衍射数据 4 132 个,数据经  $L_p$  因子和经验吸收校正。采用直接法,并经数轮差值 Fourier 合成,找到全部非氢原子。羟基上的

氢原子由差值 Fourier 合成法得到,其它氢原子坐标采用几何加氢法得到。所有非氢原子的坐标及其各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。所有结构计算工作均用 SHELX-97 程序<sup>[12]</sup>完成。

配合物晶体属单斜晶系, $P2_1/c$  空间群,晶胞参数  $a=1.381\,7(3)\text{ nm}$ , $b=1.184\,3(2)\text{ nm}$ , $c=1.332\,5(3)\text{ nm}$ , $\beta=104.77(3)^\circ$ 。并有  $V=2.108\,4(8)\text{ nm}^3$ , $Z=2$ , $M_r=925.96$ , $D_c=1.459\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , $\mu=1.068\text{ mm}^{-1}$ , $F(000)=956$ 。偏离因子  $R=0.033\,2$ , $wR=0.085\,7$ , $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.048\,4P)^2+0.726\,5P]$ , $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。GOF=1.061,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.001$ 。最后的残峰为  $\Delta\rho_{\text{max}}=507\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$  和  $\Delta\rho_{\text{min}}=-436\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC:272850。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 光谱

采用 KBr 压片法测定了配合物的 FTIR 光谱( $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ )。游离的茛酸在形成配合物后,其  $1\,728\text{ cm}^{-1}$  处的  $\nu(\text{C}=\text{O})$  伸缩振动峰消失。配合物在  $1\,627$  和  $1\,324\text{ cm}^{-1}$  处的红外吸收峰可分别指认为  $\nu_{\text{asym}}(\text{OCO}^-)$  和  $\nu_{\text{sym}}(\text{OCO}^-)$  振动,且  $\Delta(\text{OCO}^-)$  大于  $200\text{ cm}^{-1}$ ,表明茛酸的羧基与铜原子为单齿配位<sup>[13]</sup>。 $3\,346\text{ cm}^{-1}$  处出现了宽且强的 O-H 振动峰,这表明在配合物中存在着羟基。

### 2.2 晶体结构

标题配合物的部分键长和键角列于表 1,其分子结构见图 1。从图 1 中可以看出,该配合物的结构基元是由铜原子、茛酸、喹啉和乙醇分子组成,其中,茛酸为负二价的三齿螯合配体。2 个不同茛酸配体中离子化的羟基  $\text{O}3$ , $\text{O}3^i$  原子作为氧桥,同时与 2 个铜原子键合形成了双核结构, $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  之间的距离为  $0.298\,39(2)\text{ nm}$ , $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$  之间的键角为  $102.55(6)^\circ$ 。而在已报道的双核<sup>[6,7]</sup>和二维层状<sup>[8]</sup>铜配合物中,则是未离子化的羟基氧为桥联原子,茛酸为  $-1$  价阴离子。标题配合物中 2 个铜原子的配位环境相同,都具有 5 配位扭曲的四角锥构型。其中,茛酸配体的羧基  $\text{O}1$ 、离子化的羟基  $\text{O}3$  和  $\text{O}3^i$ (Symmetry code: $^i-x+1,-y+1,-z+1$ )原子,以及喹啉的  $\text{N}1$  原子构成了四角锥的锥底平面,其平均偏差为  $0.002(2)\text{ nm}$ ,铜原子到该平面的距离为  $0.015(3)\text{ nm}$ ;乙醇分子的  $\text{O}4$  原子占据四角锥的顶点, $\text{Cu}1-\text{O}1$  的键长 [ $0.256\,1(3)\text{ nm}$ ] 是  $\text{Cu}-\text{O}$  和  $\text{Cu}-\text{N}$  键长中最长的。茛酸配体中的羧基氧  $\text{O}1$  原子和离子化的羟基氧  $\text{O}3$  原子与铜原子整合

表 1 主要键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°)

|                              |              |                 |              |                                 |            |
|------------------------------|--------------|-----------------|--------------|---------------------------------|------------|
| Cu(1)-O(3)                   | 0.190 41(12) | Cu(1)-N(1)      | 0.198 76(15) | O(2)-C(1)                       | 0.122 7(2) |
| Cu(1)-O(3) <sup>i</sup>      | 0.192 07(12) | Cu(1)-O(4)      | 0.256 11(12) | O(3)-C(2)                       | 0.140 9(2) |
| Cu(1)-O(1)                   | 0.192 80(13) | O(1)-C(1)       | 0.127 9(2)   | O(4)···O(2) <sup>ii</sup>       | 0.2854(2)  |
| O(3)-Cu(1)-O(3) <sup>i</sup> | 77.45(6)     | O(3)-Cu(1)-N(1) | 99.18(6)     | O(4)-Cu(1)-N(1)                 | 93.01(5)   |
| O(3)-Cu(1)-O(1)              | 83.01(5)     | O(1)-Cu(1)-N(1) | 98.95(6)     | O(4)-Cu(1)-O(3) <sup>i</sup>    | 97.86(6)   |
| O(3)-Cu(1)-O(1)              | 159.46(5)    | O(4)-Cu(1)-O(1) | 90.71(5)     | O(4)-H(26)···O(2) <sup>ii</sup> | 161(3)     |
| O(3)-Cu(1)-N(1)              | 169.51(6)    | O(4)-Cu(1)-O(3) | 97.26(6)     |                                 |            |

Symmetry codes: <sup>i</sup> -x+1, -y+1, -z+1; <sup>ii</sup> x, -y+3/2, z-1/2.

配位,且形成了一个平面性较好的五元环,其平面偏差为 0.003(3) nm,该平面与芴环平面几乎垂直,二面角为 88.8(6)°。

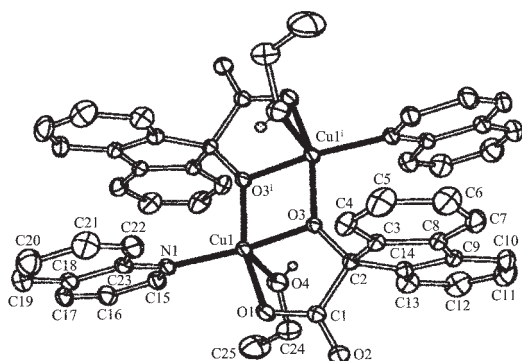
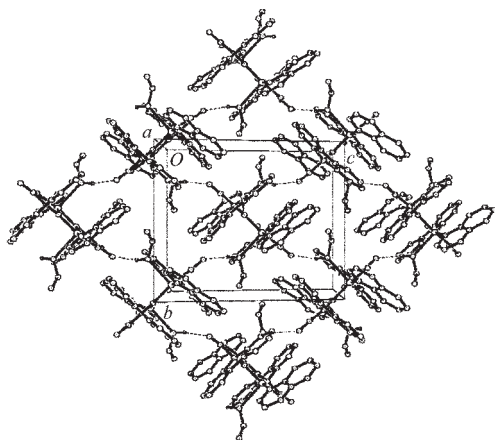
Symmetry code: <sup>i</sup> -x+1, -y+1, -z+1

图 1 配合物的分子结构(热椭球几率为 30%)

Fig.1 Molecular structure of the complex with 30% probability ellipsoid

由图 2 和表 1 可见,乙醇分子中羟基上的 H26 原子与相邻二聚分子配体中未配位的羧基 O2 原



The hydrogen bonds are shown as dashed lines

图 2 配合物沿 a 轴方向的晶胞堆积图

Fig.2 Packing diagram of the complex along a axis in unit cell

子形成了分子间氢键 (O4-H26···O2<sup>ii</sup>, Symmetry code: <sup>ii</sup> x, -y+3/2, z-1/2), 其氢键键长和键角分别为 0.2854(2) nm 和 161(3)°。氢键作用的结果使该配合物晶体在 bc 平面内形成了二维超分子层状结构。

### 2.3 热稳定性分析

配合物 TG 曲线如图 3 所示。在 84~175 °C 之间,有机配体几乎经一步失重全部完成,质量损失为 84.75%(理论值 84.55%)。最终残余物为 Cu<sub>2</sub>O(残余质量 14.85%,理论值 15.45%)。上述热分析结果表明该配合物在 84 °C 之前能稳定存在,同时配合物在较低的温度 175 °C 即失重完全,这暗示了其可能成为制备纳米铜的氧化物材料的较好前驱体。

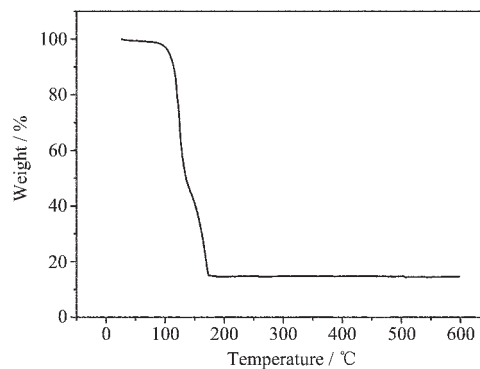


图 3 配合物的热失重曲线

Fig.3 TG curve of the complex

### 参考文献:

- [1] Tapscott R E, Belford R L, Paul I C. *Coord. Chem. Rev.*, **1969**,**4**:323~359
- [2] Schneider G. *Annu. Rev. Plant Physiol.*, **1970**,**21**:499~507
- [3] Zheng Y, Xu D M, Liu S X. *Inorg Chim. Acta*, **1999**,**294**:163~169
- [4] FENG Yun-Long(冯云龙), LIU Shi-Xiong(刘世雄). *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struc. Chem.)*, **2002**,**41**(2):142~145

- [5] Gao S, Huo L H, Lu Z Z, et al. *Acta Cryst.*, **2004**, **E60**:m1793~m1795
- [6] Liu S X, Yu Y P. *Acta Cryst.*, **1992**, **C48**:652~654
- [7] Liu S X. *Acta Cryst.*, **1992**, **C48**:22~24
- [8] Yu Y P, Zhu D L, Liu S X. *Acta Cryst.*, **1996**, **C52**:628~630
- [9] Gao S, Huo L H, Zhao H, et al. *Acta Cryst.*, **2005**, **E61**:m129~m131
- [10] GAO Shan(高山), HUO Li-Hua(霍丽华), ZHAO Hui(赵辉), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **6**(6):862~864
- [11] WEN Hai(文海), NAI Deng(耐登), ZHAO Wei-Dong(赵卫东), et al. *Neimenggu Shida Xuebao(Ziran Kexueban Hanwenban)(J. Inner Mongolia Normal University, Nature Science)*, **1996**, **2**:43~45
- [12] Sheldrick G M. *SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, **1997**.
- [13] SUN Wei-Yin(孙为银). *Coordination Chemistry(配位化学)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.50