

二环己基锡喹啉甲酸酯配合物的合成、晶体结构及性质研究

张复兴* 王剑秋 邝代治 冯泳兰 许志锋 庾江喜

(衡阳师范学院化学与材料科学系, 功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室, 衡阳 421008)

摘要: 在微波辐射作用下三环己基氢氧化锡和喹啉甲酸按物质的量比 1:1 反应, 合成了标题化合物晶体。经 X-射线衍射方法测定了其晶体结构, 属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$ 。晶体中每一个结构基元包含了 2 个锡原子为六配位的畸变八面体构型单锡核配合物分子、1 个锡原子为五配位的畸变三角双锥构型双锡核配合物分子和 2 个水分子。对其结构进行量子化学从头计算, 探讨了配合物的稳定性、分子轨道能量以及部分前沿分子轨道的组成特征。研究了配合物的热稳定性、电化学性能和荧光性质。

关键词: 二环己基锡喹啉甲酸酯; 晶体结构; 合成; 量子化学

中图分类号: O614.43² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)03-0537-07

DOI:10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.100

Synthesis, Crystal Structure and Properties of Novel Dicyclohexyltin Quinoline-2-Carboxylate

ZHANG Fu-Xing* WANG Jian-Qiu KUANG Dai-Zhi FENG Yong-Lan XU Zhi-Feng YU Jiang-Xi

(Department of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University;

Key Laboratory of Functional Organometallic Materials of Hengyang Normal University,

College of Hunan Province; Hengyang, Hunan 421008, China)

Abstract: Dicyclohexyltin quinoline-2-carboxylate $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Sn}(\mu\text{-OH})_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)_2] \cdot 2[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Sn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was synthesised by the reaction of tricyclohexyltin hydroxide with quinolinecarboxylic acid. The crystal structures have been determined by X-ray diffraction. It belongs to triclinic system, space group $P\bar{1}$. In the unit cell, there are two different kinds of composition and structure of the dicyclohexyltin quinoline-2-carboxylate complex molecules. some of the tin atoms are five-coordination distorted trigonal bipyramidal structure, others are six coordinated distorted octahedron. The study on the title complex has been performed with quantum chemistry calculation. The stabilities, the orbital energies and composition characteristics of some frontier molecular orbitals of the complex have been investigated. The thermal stability, electrochemical properties and, photoluminescent property of complexes have been investigated. CCDC: 865659.

Key words: dicyclohexyltin quinoline-2-carboxylate; crystal structure; synthesis; quantum chemistry

有机锡羧酸酯由于具有结构的多变性、丰富的反应性、较强的生物活性和催化活性, 多年来一直引起人们的兴趣^[1-5]。然而, 由于有机锡化合物的高毒性, 又使它们的应用受到了一定的限制。相关研究表

明, 有机锡化合物的生物活性与中心锡原子的构型有关, 而中心锡原子的构型决定于直接与锡原子相连的烃基的结构和配体的类型^[6-10]。功能化的羧酸配体能极大的改变锡原子的配位方式, 显著地影响有

收稿日期: 2012-05-14。收修改稿日期: 2012-10-08。

湖南省高校创新平台开放基金项目(12K124)、湖南省教育厅重点项目(10K010)、湖南省自然科学基金项目(11JJ3021)、湖南省重点学科基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zfx8056@yahoo.com.cn; 会员登记号: S060018907M。

机锡羧酸酯的生物活性,从而调节其毒性与生物活性之间的平衡。当以杂环羧酸为配体时,由于杂原子强的配位能力,很容易与锡原子配位形成高配位有机锡化合物^[11-12]。但杂原子和羧基的相对位置不同,会显著地影响有机锡羧酸酯的组成和中心锡原子的构型,特别是当羧基在杂原子的邻位时,很容易产生脱烷基现象^[13-15],从而产生结构迥异、性能独特的有机锡羧酸酯配合物。近年来我们合成了一系列有机锡杂环羧酸酯化合物,并研究了它们的结构和性能^[16-18]。为了更进一步揭示有机锡杂环羧酸酯结构与性能的关系,本文合成了异结构分子二环己基锡喹啉甲酸酯配合物晶体,通过元素分析、红外光谱和核磁共振氢谱进行了表征,用X-射线单晶衍射测定了晶体结构,对其结构进行量子化学从头计算,探讨了配合物分子的稳定性、分子轨道能量以及一些前沿分子轨道的组成特征。并研究了晶体的热稳定性、电学性能和荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MAS-II微波合成仪,日本岛津FTIR-8700红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1} , KBr压片), PE-2400(II)元素分析仪, Bruker SMART APEX II CCD单晶衍射仪, X4数字显微熔点测定仪, BRUKER-400核磁共振仪, TGAQ50热分析仪。所用试剂均为分析纯。

1.2 实验过程

在50 mL圆底烧瓶中,加入0.770 g(2 mmol)二环己基氢氧化锡、0.418 g(2 mmol)2-喹啉甲酸和40 mL苯,将圆底烧瓶置于MAS-II微波合成仪中,设定微波功率400 W,温度100 $^{\circ}\text{C}$,回流分水反应4 h。旋转蒸发除去部分溶剂,放置析出白色固体,用适当的溶剂重结晶得无色晶体0.538 g,产率72.02%,熔点:193~195 $^{\circ}\text{C}$ 。元素分析($\text{C}_{108}\text{H}_{130}\text{N}_6\text{O}_{16}\text{Sn}_4$),计算值(%):C,57.86;H,5.80;N,3.75。实测值(%):C,57.12;H,5.69;N,3.67。红外光谱主要吸收峰:3 037.7(w), 2 918.1(s), 2 844.8(m), 1 635.5(s), 1 614.3(s), 1 591.2(m), 1 444.6(m), 1 344.2(m), 1 319.2(s), 775.3(s), 628.8(m), 597.9(m), 499.5(m) cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3 , 400 MHz), δ : 7.61~8.53(m, 36H, Quinoline-H), 1.03~2.24(m, 88H, Cy-H), 1.57(s, 4H, $2\text{H}_2\text{O}$)。

1.3 晶体结构测定

选取一颗大小为0.32 mm×0.24 mm×0.13 mm的晶体,在Bruker SMART APEX II CCD单晶衍射

仪上,采用经石墨单色化的Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),于296(2) K,以 φ - ω 扫描方式收集数据。在 $2.32^{\circ}\leq\theta\leq25.00^{\circ}$ 范围内共收集22 474个衍射点,其中独立衍射点8 902个($R_{\text{int}}=0.0217$),可观察衍射点7 627个($I>2\sigma(I)$)。全部数据经Lp因子和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出,全部非氢原子坐标在差值Fourier合成中陆续确定,理论加氢法给出氢原子在晶胞中的位置坐标。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,全部结构分析计算工作采用SHELX-97程序系统完成。

晶体属三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$,晶体学参数 $a=0.985\ 69(17)\ \text{nm}$, $b=1.690\ 55(9)\ \text{nm}$, $c=1.784\ 59(0)\ \text{nm}$, $\alpha=116.850(10)^{\circ}$, $\beta=107.467\ 0(10)^{\circ}$, $\gamma=95.022\ 0(10)^{\circ}$, $V=2.560\ 8\ (5)\ \text{nm}^3$, $Z=1$, $D_c=1.454\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=10.31\ \text{cm}^{-1}$, $F(000)=1\ 148$, $R_1=0.042\ 3$, $wR_2=0.120\ 6$, $\Delta\rho_{\text{max}}=1\ 653\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}}=-1\ 159\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。在晶体结构解析过程中,对晶体中无序的环己基通过设置自由变量精修进行了无序的处理,在此基础上对C27-C32, C43-C44, C45-C46, C46-C47, C47-C48, C53-C54, C53-C54a, C49-C54a的键长进行了限制性精修,使得这些键长均在C-C单键允许的键长范围。

CCDC: 865659。

2 结果与讨论

2.1 晶体和分子结构

晶体中配合物分子(a)和(b)的主要键长和键角列于表1,晶体结构和分子见图1,晶胞中分子堆积见图2。

由图1可见,晶体中每一个结构基元包含了2个(a)分子、1个(b)分子和2个水分子。(a)分子是中心锡原子为六配位畸变八面体构型的单锡核配合物“二环己基锡二(2-喹啉甲酸)酯”,(b)分子是锡原子为五配位畸变三角双锥构型的双锡核配合物“二(μ -羟基氧)双桥联二(二环己基锡2-喹啉甲酸酯)[$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Sn}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{C}_9\text{NH}_6\text{CO}_2)_2$]”。整个结构单元是以(b)分子的中心为对称中心的中心对称体系。

(a)分子二环己基锡二喹啉甲酸酯为非对称分子,分子中2-喹啉甲酸配体以1个羧基氧原子和喹啉环上的氮原子双齿形式与锡原子配位,中心锡原子为六配位的八面体构型。与锡原子配位的是2个羧基氧原子、2个喹啉环上的氮原子和2个环己基碳原子,其空间构型是2个羧基氧O(1)、O(3)和2个

表 1 配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^{\circ}$) of the title complex

(a)					
O(1)-Sn(1)	0.2099(3)	Sn(1)-C(27)	0.250(5)	Sn(1)-N(1)	0.2533(3)
Sn(1)-O(3)	0.2099(3)	Sn(1)-C(21)	0.2161(4)	Sn(1)-N(2)	0.2586 (3)
O(1)-Sn(1)-O(3)	79.72(12)	C(27)-Sn(1)-C(21)	154.4(2)	O(1)-Sn(1)-N(2)	149.14(12)
O(1)-Sn(1)-C(27)	101.06(18)	O(1)-Sn(1)-N(1)	69.79 (12)	O(3)-Sn(1)-N(2)	69.52(11)
O(3)-Sn(1)-C(27)	94.7(2)	O(3)-Sn(1)-N(1)	149.02 (12)	C(27)-Sn(1)-N(2)	84.32(18)
O(1)-Sn(1)-C(21)	100.20(15)	C(27)-Sn(1)-N(1)	86.1 (2)	C(21)-Sn(1)-N(2)	84.74(14)
O(3)-Sn(1)-C(21)	102.99(15)	C(21)-Sn(1)-N(1)	88.01 (14)	N(1)-Sn(1)-N(2)	141.07(11)
(b)					
Sn(2)-O(7)	0.2027 (4)	Sn(2)-C(43)	0.2124(9)	Sn(2)-O(7A)	0.2189(4)
Sn(2)-O(5)	0.2122(4)	Sn(2)-C(49)	0.266 (9)		
O(7)-Sn(2)-O(5)	80.16(15)	O(5)-Sn(2)-C(49)	95.2(3)	C(43)-Sn(2)-O(7A)	95.4(4)
O(7)-Sn(2)-C(43)	112.5(3)	C(43)-Sn(2)-C(49)	129.8(4)	C(49)-Sn(2)-O(7A)	94.2(2)
O(5)-Sn(2)-C(43)	99.6(3)	O(7)-Sn(2)-O(7A)	69.66(17)		
O(7)-Sn(2)-C(49)	117.0(4)	O(5)-Sn(2)-O(7A)	149.59(14)		

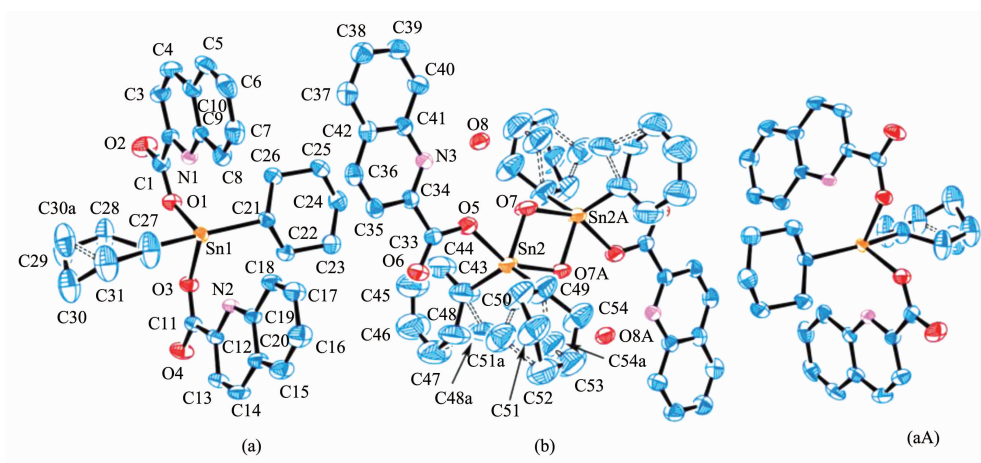
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $-x+1, -y+2, -z+1$ Symm. code: A: $-x+1, -y+2, -z+1$

图1 晶体结构基元椭球图

Fig.1 Unit of crystal structure of complex with thermal ellipsoids at 30% probability

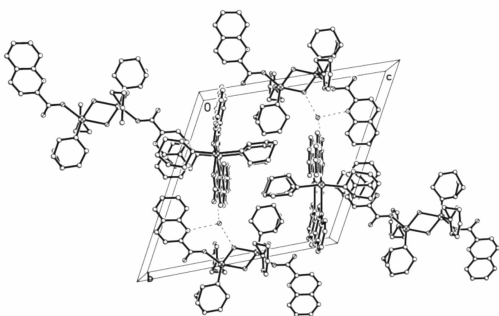


图 2 晶胞堆积图

Fig.2 Packing of complex in a cell

氮 N(1)、N(2)处于赤道平面的 4 个位置,2 个环己基碳 C(21)、C(27)则占据了赤道平面两侧的轴向位置。处于赤道位置的 4 个原子之间的夹角分别为:O(1)-Sn(1)-O(3)79.72(12) $^{\circ}$ 、O(1)-Sn(1)-N(1)69.79(12) $^{\circ}$ 、O(3)-Sn(1)-N(2)69.52(11) $^{\circ}$ 、N(1)-Sn(1)-N(2)141.07(11) $^{\circ}$ 。其夹角之和为 360.1 $^{\circ}$,与 360 $^{\circ}$ 很接近,说明处于赤道平面位置的 4 个原子有很好的共平面性。处于轴向位置的 2 个环己基碳原子与处于赤道位置的 4 个原子的键角数据分别为 O(1)-Sn(1)-C(27)101.06(17) $^{\circ}$ 、O(3)-Sn(1)-C(27)94.7(19) $^{\circ}$ 、C(27)-Sn(1)-N(2)84.32(18) $^{\circ}$ 、

O(1)-Sn(1)-C(21) 100.20(15)°、C(27)-Sn(1)-N(1) 86.1(2)°、C(21)-Sn(1)-N(2) 84.74(14)°、O(3)-Sn(1)-C(21) 102.99(15)°、C(21)-Sn(1)-N(1) 88.01(14)°、均与 90° 偏差很大。处于轴向位置的键角为 C(27)-Sn(1)-C(21) 154.4(2)° 与 180.0° 线性角相差很大。由此可知, (a) 分子中锡原子为畸变程度很大的八面体构型。

(b) 分子二(μ -羟基氧)双桥联二(二环己基锡 2-喹啉甲酸酯), 锡原子通过 2 个羟基氧双桥联构成四元环状中心对称的双锡核结构, 四元环的中心就是分子的对称中心, 中心锡原子为五配位的三角双锥构型。中心锡原子的配位环境是: 2 个环己基碳原子 C(43)、C(49) 和 1 个羟基氧原子 O(7) 占据了三角双锥赤道平面上的 3 个位置, 羧基氧原子 O(5) 和另 1 个羟基氧原子 O(7A) 则占据了该平面两侧的轴向位置。处于赤道位置的 3 个原子与 Sn 原子的键角分别为: O(7)-Sn(2)-C(43) 112.5(3)°、O(7)-Sn(2)-C(49) 117.0(3)°、C(43)-Sn(2)-C(49) 129.8(4)°, 其键角之和为 359.3°, 与 360° 只相差了 0.7°, 说明处于赤道位置的 3 个原子和锡原子基本上共平面。处于轴向位置的 2 个原子与处于赤道位置的 3 个原子的键角分别为: O(7)-Sn(2)-O(5) 80.16(15)°、O(5)-Sn(2)-C(49) 95.2(3)°、C(43)-Sn(2)-O(7A) 95.4(4)°、O(5)-Sn(2)-C(43) 99.6(3)°、O(7)-Sn(2)-O(7A) 69.66(17)°、C(49)-Sn(2)-O(7A) 94.2(2)°, 均偏离了 90°, 其中偏差最大达 20° 多。处于轴向位置的原子的键角为 O(5)-Sn(2)-O(7A) 149.59(14)°, 均与 180° 相差了 30° 多。由此说明, 结构中锡原子 Sn(2) 为畸变程度很大的三角双锥构型。

2.2 晶体的分子轨道能量和前沿分子轨道组成

2.2.1 前沿轨道能量

根据晶体结构特点, 对最简结构单元中两个分子分别进行量化计算, 对 a 结构取整个分子, b 结构考虑到分子的对称性, 为节省计算机时, 取其中半个分子进行计算, 根据各原子坐标位置, 用于 Gaussian03W 程序的 B3lyp/Lanl2dz 基组上, 在 P4 计算机上进行量子化学单点计算。

a 结构计算涉及 73 原子, 418 个原子基函, 1098 个初始高斯函数, 138 个 α 电子, 138 个 β 电子。结构的整体稳定性与体系总能量和前沿轨道的能量密切相关, 算得该结构的总能量 $E_T = -1652.918\ 432\ 24$ a.u., $E_{HOMO} = -0.237\ 69$ a.u., $E_{LUMO} = -0.092\ 62$ a.u., 可见总能量和占有轨道能量级均较低, 最高占有轨道与最低未占有轨道的能量间隙只有 0.14507 a.u., 表明结构稳定。从氧化还原或电荷转移的角度分析, 最高

占有轨道为绝对值较大的负值, $|E_{HOMO}|$ 越大说明从 HOMO 上电离电子越困难, 因此, a 结构较难失去电子, 其基态较稳定。

b 结构计算涉及 56 原子, 300 个原子基函, 778 个初始高斯函数, 98 个 α 电子, 98 个 β 电子。结构的整体稳定性与体系总能量和前沿轨道的能量密切相关, 算得该结构的总能量 $E_T = -1\ 138.862\ 594\ 09$ a.u., $E_{HOMO} = -0.229\ 75$ a.u., $E_{LUMO} = -0.070\ 28$ a.u., 可见总能量和占有轨道能量级均较低, 最高占有轨道与最低未占有轨道的能量间隙只有 0.159 47 a.u., 表明结构稳定。从氧化还原或电荷转移的角度分析, 最高占有轨道为绝对值较大的负值, $|E_{HOMO}|$ 越大说明从 HOMO 上电离电子越困难, 因此, b 结构较难失去电子, 其基态较稳定。

对比 a、b 两结构, 可以发现它们各自的总能量和前线轨道能级均较低, 且能量间隙差值是非常小的, 仅 0.014 4 a.u., 说明 a、b 2 个结构得失电子及电子激发的难易程度非常相近, 分子基态较稳定。

2.2.2 分子轨道组成

为探索化合物的成键特征, 对结构的分子轨道进行系统分析, 用参与组合的各类原子的轨道系数的平方和来表示该部分在分子轨道中的贡献, 并经归一化。

将 a 结构原子分为七部分: (1) 环己基碳原子 C(I); (2) 喹啉环碳原子 C(II); (3) 羧基碳原子 C(III); (4) 喹啉环 N 原子; (5) 羧基 O 原子; (6) Sn 原子; (7) H 原子; 前沿占有轨道和未占有轨道各取 5 个, 计算结果见表 2 和图 3。

在最高占有轨道组成中, 碳原子对 HOMO 的贡献 64.06% 最大(其中 58.20% 来自环己基上碳原子的贡献); 其次是氧原子, 对 HOMO 的贡献为 19.69%; 其他原子对 HOMO 的贡献则相对较少, 氮原子占 HOMO 成分 2.12%; 锡原子 9.24%; 氢原子 4.88%。在最低未占有轨道组成中, 各原子对 LUMO 的贡献发生较明显变化, 碳原子对 LUMO 的贡献达 75.60% (其中 73.28% 来自喹啉环上碳原子的贡献); 氮原子的贡献为 18.92%; 氧原子 5.10%; 锡原子 0.077%; 氢原子贡献为 0.28%。

比较 HOMO 与 LUMO 的轨道成份, 发现结构 a 从基态向激发态电子转移时, 主要是环己基碳原子向喹啉环碳原子轨道转移, 锡原子成为电荷转移的桥梁。

将 b 结构原子分为八部分: (1) 环己基碳原子 C

表 2 a 结构的分子轨道组成(%) (B3lyp/Lanl2dz)

Table 2 Calculated some frontier molecular orbitals composition (%) of the structure (a) at Lanl2dz level

MO	ε / a. u.	C(I)	C(II)	C(III)	N	O	Sn	H
134	-0.264 07	4.618 57	8.487 01	1.214 07	0.52417	83.864 76	0.196 56	1.081 69
135	-0.249 91	27.27 53	22.721 39	3.076 98	14.156 77	22.999 32	6.492 94	3.273 63
136	-0.247 06	6.026 19	17.158 33	1.863 16	2.5519	68.590 68	2.676 83	1.121 17
137	-0.240 34	7.924 37	21.205 6	3.020 99	4.663 06	59.318 65	2.921 24	0.945 15
138HOMO	-0.237 69	58.204 67	5.101 76	0.758 85	2.12192	19.694 08	9.235 7	4.876 43
139LUMO	-0.092 62	1.142 2	73.280 04	1.179 7	18.920 58	5.100 94	0.076 99	0.282 01
140	-0.091 52	1.420 7	74.523 01	0.867 61	18.797 64	3.961 99	0.207 29	0.212 64
141	-0.053 24	0.907 41	93.082 35	1.967 04	0.087 47	3.348 02	0.4888	0.111 07
142	-0.052 62	0.666 24	93.965 08	1.740 71	0.064 54	3.372 47	0.067 32	0.115 22
143	-0.020 93	5.956 76	80.895 2	0.6254 8	8.069 69	0.794 27	2.809 31	0.850 38

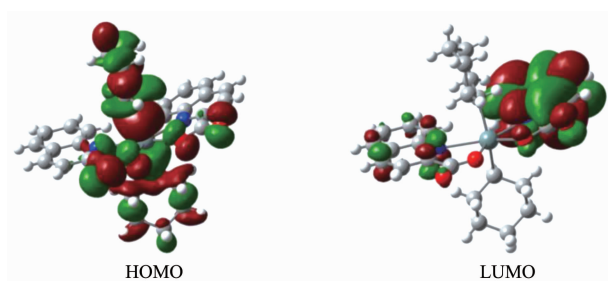


图 3 a 结构的前沿分子轨道示意图

Fig.3 Schematic diagram of frontier MO for the Structure (a)

(I);(2)喹啉环碳原子 C(II);(3)羧基碳原子 C(III);(4)喹啉环 N 原子;(5)羧基氧原子 O(I);(6)桥联氧原子 O (II);(7) Sn 原子;(8) H 原子; 前沿占有轨道和未占有轨道各取 5 个,计算结果见表 3 和图 4。

在最高占有轨道组成中,碳原子对 HOMO 的贡献 42.85%最大(其中 36.49%来自喹啉环上碳原子的

贡献);其次是氮原子,对 HOMO 的贡献为 30.72%,氧原子贡献为 24.89%(其中 23.86%来自羧基氧原子的贡献);其他原子对 HOMO 的贡献则相对较少,锡原子占 HOMO 成分 0.19%;氢原子 1.34%。

在最低未占有轨道组成中,各原子对 LUMO 的贡献发生较明显变化,碳原子对 LUMO 的贡献达

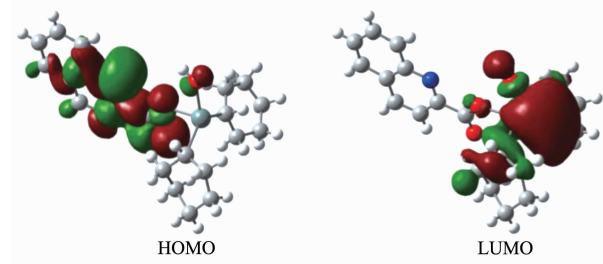


图 4 b 结构的前沿分子轨道示意图

Fig.4 Schematic diagram of frontier MO for the structure (b)

表 3 b 结构的分子轨道组成(%) (B3lyp/Lanl2dz)

Table 3 Calculated some frontier molecular orbitals composition (%) of the structure (b) at Lanl2dz level

MO	ε / a.u.	C(I)	C(II)	C(III)	N	O(I)	O(II)	Sn	H
94	-0.261 3	2.926 05	28.555 32	3.003 75	15.787 74	40.344 65	7.087 61	0.568 56	1.724 29
95	-0.254 25	0.246 56	89.553 09	0.423 68	2.087 33	7.341 09	0.082 66	0.025 09	0.224 41
96	-0.242 25	61.841 29	3.099 06	0.313 63	0.724 52	2.984 36	11.125 56	6.280 18	13.625 82
97	-0.236 42	2.886 57	83.685 64	0.087 52	10.875 29	1.280 67	0.239 2	0.242 13	0.682 63
98HOMO	-0.229 75	1.136 11	36.485 04	5.232 65	30.716 56	23.864 41	1.030 35	0.185 67	1.337 36
99LUMO	-0.070 28	35.324 52	5.263 37	4.814 94	0.028 88	1.250 36	5.044 3	44.533 97	3.740 84
100	-0.055 18	1.706 25	69.442 38	3.580 89	18.146 43	6.355 08	0.031 56	0.384 05	0.344 6
101	-0.024 25	1.544 66	89.492 16	3.936 69	0.116 58	4.282 89	0.044 78	0.357 56	0.2189 3
102	0.016 37	0.961 45	86.512 18	1.896 13	8.460 83	1.542 13	0.026 68	0.474 02	0.1228 5
103	0.035 72	62.042 57	1.779 04	0.600 91	0.130 6	0.495 82	5.612 52	21.856 32	7.4814 8

45.39%(35.32%来自环己基碳原子贡献);锡原子对 LUMO 的贡献 44.53%;氧原子 6.29%;氮原子 0.029%;氢原子 3.74%。

比较 HOMO 与 LUMO 的轨道成份,发现结构 b 从基态向激发态电子转移时,主要是喹啉环上碳原子、氮原子和羧基氧原子向环己基碳原子和锡原子轨道转移,锡原子既是电荷转移的桥梁又是电荷转移的受体。

2.3 晶体的热稳定性研究

晶体的热重分析曲线如图 5 所示,随着温度的上升,化合物出现了两段较为明显的失重过程:在 90~105 °C 范围内,化合物总重量损失了 1.89%,对应于两分子水的损失(计算值为 1.60%);在 240~420 °C 范围内,总重量损失了 70.87%。当温度高于 450 °C 时,没有失重现象的发生。假设最终残渣为 SnO₂(计算值为 26.88%),测得的残渣重量为 27.24%,与计算值吻合较好。

2.4 配合物的电化学性质能及荧光性能

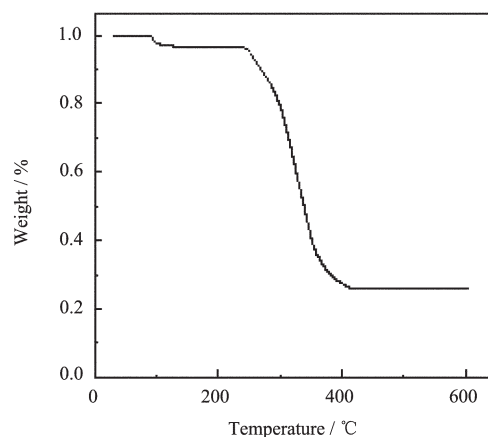


图 5 晶体的热重分析曲线

Fig.5 Thermogravimetric analysis curves of the complex

采用常规三电极体系:玻碳电极为工作电极,铂电极为辅助电极,SCE 为参比电极,以乙醇为溶剂,配合物的浓度为 $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,于室温下进行电化学性质测定。在 -0.5~0.8 V 范围内,以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 速度进行循环伏安扫描,所得结果如图 6。从图可看出,配合物无还原峰,仅有一微弱的氧化峰,其峰电位约为 0.45 V;由此说明配合物在电极上的电子转移是不可逆的。

配置浓度约为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的配合物甲醇溶液,在室温下,进行了荧光性能测试,结构表明配合物没有表现出明显荧光吸收性能。

参考文献:

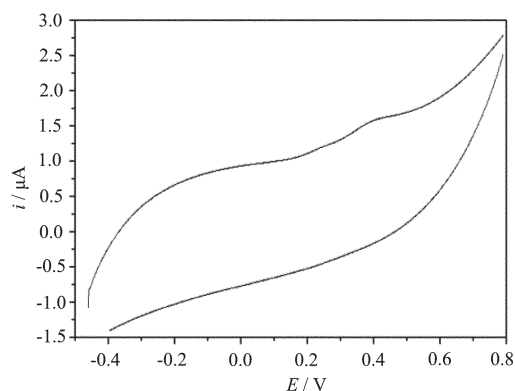


图 6 标题化合物的循环伏安图

Fig.6 Cyclic voltammogram of the title complex

- [1] Chandrasekhar V, Thirumoorthi R, Metre R K, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**,**696**:600-606
- [2] Effendy, Marchetti F, Marinelli A, et al. *J. Inorg. Chem. Acta*, **2011**,**366**:388-393
- [3] Hanif M, Hussain M, Ali S, et al. *Polyhedron*, **2010**,**29**:613-619
- [4] ZHANG Xiao-Yan(张晓燕), YANG Guang(杨光), ZHANG Jun(张俊), et al. *Chem. J. Chinese Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2010**,**31**(6):1162-1166
- [5] Siddiqi Z A, Shahid M, Kumar S, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2009**,**694**:3768-3774
- [6] Ruan B F, Tian Y U, Zhou H P, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**,**365**:302-308
- [7] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), WANG Yong(王勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(2):201-204
- [8] YAN Wen-Hua(闫文华), KANG Wan-Li(康万利), LI Jin-Huan(李金环). *Chinese J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2007**,**24**(6):660-664
- [9] Shujha S, Shah A, Rehman Z U, et al. *Eur. J. Med. Chem.*, **2010**,**45**:2902-2911
- [10] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), WANG Jian-Qiu(王剑秋), et al. *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2008**,**28**(8):1457-1461
- [11] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), WANG Jian-Qiu(王剑秋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(7):1321-1326
- [12] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), WANG Jian-Qiu(王剑秋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(1):7-12
- [13] CHEN Zhi-Min(陈志敏), ZHANG Fu-Xing(张复兴), WANG Jian-Qiu(王剑秋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(3):488-502

- [14]WANG Jian-Qiu (王剑秋), ZHANG Fu-Xing (张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(12):1489-1492
- [15]YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林), et al. *Chem. J. Chinsese Univ.(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**,**24**(6):958-963
- [16]YU Jiang-Xi(庾江喜), FENG Yong-Lan(冯泳兰), KUANG Dai-Zhi (邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(2):279-286
- [17]JIANG Wu-Jiu(蒋伍玖), YANG Nian-Fa(阳年发), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Struct. Chem.(Jiegou Huaxue)*, **2011**,**30**(9):1327-1311
- [18]FENG Yong-Lan (冯泳兰), YU Jiang-Xi(庾江喜), KUANG Dai-Zhi (邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(9):1793-1797