

二苄基锡水杨醛缩邻氨基苯酚 Schiff 碱配合物的合成、结构及荧光性质研究

张复兴* 王剑秋 庠代治 冯泳兰 陈志敏 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: 二苄基二氯化锡和水杨醛缩邻氨基苯酚 Schiff 碱按物质的量比 1:1 反应, 合成了二苄基锡水杨醛缩邻氨基苯酚 Schiff 碱配合物。经 X-射线衍射方法测定了其晶体结构, 属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$, 晶体学参数 $a=1.110\ 03(3)\ \text{nm}$, $b=1.719\ 87(5)\ \text{nm}$, $c=1.176\ 09(3)\ \text{nm}$, $\beta=100.564\ 0(10)^\circ$, $V=2.207\ 23(10)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.541\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=11.81\ \text{cm}^{-1}$, $F(000)=1\ 023$, $R_1=0.026\ 8$, $wR_2=0.061\ 9$, 中心锡原子为五配位的畸变三角双锥构型。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。研究了配合物的荧光性质。

关键词: 有机锡; 晶体结构; 量子化学; 荧光性质

中图分类号: O612.43*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)07-1442-05

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.206

Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescence Properties of Dibenzyl Tin Complex with Salicylidene-2-aminophenol

ZHANG Fu-Xing* WANG Jian-Qiu KUANG Dai-Zhi FENG Yong-Lan

CHEN Zhi-Ming 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: Dibenzyl tin complex with salicylidene-2-aminophenol was synthesised by the reaction of dibenzyl tin dichloride with salicylidene-2-aminophenol Schiff Bases. The crystal structures have been determined by X-ray diffraction. It belongs to monoclinic system, space group $P2_1/n$ with $a=1.110\ 03(3)\ \text{nm}$, $b=1.719\ 87(5)\ \text{nm}$, $c=1.176\ 09(3)\ \text{nm}$, $\beta=100.564\ 0(10)^\circ$, $V=2.207\ 23(10)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.541\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=11.81\ \text{cm}^{-1}$, $F(000)=1\ 023$, $R_1=0.026\ 8$, $wR_2=0.061\ 9$. The tin atom is rendered five-coordination in a distorted trigonal bipyramidal structure. 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 photoluminescent property of complexes was investigated. CCDC: 934721.

Key words: organotin; crystal structure; quantum chemistry; fluorescence properties

有机锡化合物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

收稿日期: 2012-08-24。收修改稿日期: 2013-02-03。

湖南省高校创新平台开放基金项目(No.12K124)、湖南省自然科学基金项目(No.11JJ3021)、湖南省重点学科基金和湖南省高校重点实验室开放基金(No.11K01)资助项目。

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

子相连的烃基的结构和配体的类型^[6-10]。功能化的配体能极大的改变锡原子的配位方式,显著地影响有机锡化合物的生物活性,从而调节其毒性与生物活性之间的平衡。Schiff 碱是一类具有重要意义的生物活性配体,利用各种氨基化合物与不同的羰基化合物反应,可以得到结构多变、性能迥异的 Schiff 配体。它可以作为螯合剂、生物活性剂、分析试剂和催化剂等,在科学研究和化工生产中有着广泛的应用。20 世纪 70 年代 Hodnett 等就报道了某些含有 C=N 双键的 Schiff 碱化合物具有一定的抗肿瘤活性,并且当它与金属离子生成配合物后抗肿瘤效果会更为明显^[11-12]。将有机锡与 Schiff 碱配体作用形成有机锡 Schiff 碱配合物具有以下两方面的特点:一是由于 Schiff 碱配体有多个配位点,可以以不同的方式与锡原子配位从而产生形式多样,结构不同的配合物;二是两者各自具有特殊的生物活性,形成配合物后能使其生物活性得到显著的增强。自上世纪 90 年开始,人们对有机锡 Schiff 碱配合物的合成、结构、性能及应用的研究就引起了重视,并取得一些研究成果^[13-16]。本文合成了二苄基锡水杨醛缩邻氨基苯酚 Schiff 碱配合物,通过元素分析、红外光谱进行了表征,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。并研究了配合物的荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

日本岛津 IRPrestige-21 红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1} , KBr), PE-2400(II) 元素分析仪, Bruker SMART APEX II 单晶衍射仪, X4 数字显微熔点, F-7000 型荧光光谱仪, 所用试剂均为分析纯。

1.2 实验过程

1.2.1 水杨醛缩邻氨基苯酚 Schiff 碱配体的合成

在 100 mL 的圆底烧瓶中加入 60 mL 乙醇, 2.18 g 邻氨基苯酚和 2.44 g 水杨醛, 在电磁搅拌加热器上加热搅拌回流 3 h, 有大量红色沉淀产生。过滤, 沉淀用无水乙醇洗涤 2 次, 抽干, 即得水杨醛缩邻氨基苯酚 Schiff 碱, 干燥备用。

1.2.2 二苄基锡水杨醛缩邻氨基苯酚 Schiff 碱配合物的合成

在 50 mL 干燥的两口烧瓶上, 装上带有氯化钙干燥管的回流冷凝管, 并将其安装在一电磁搅拌加

热器上。从烧瓶侧口加入 40 mL 无水乙醇, 2 mL 乙醚, 搅拌 1 min 后加入 0.05 g 切成小片的金属钠, 塞上烧瓶侧口, 让钠与乙醇反应。待全部金属钠作用完后, 在搅拌下从烧瓶侧口加入 0.426 g (2 mmol) 水杨醛缩邻氨基苯酚 Schiff 碱, 加热搅拌回流 10 min, 再加入 0.743 g (2 mmol) 二苄基二氯化锡, 在电磁搅拌下加热回流反应 5 h。趁热过滤除去不溶性固体, 滤液旋转蒸发除去部分溶剂, 放置析出棕色固体, 用 30 mL 体积比为 2:1 乙醇苯混合溶剂将固体物质溶解, 放置慢慢结晶得棕色透明晶体 0.726 g, 产率 70.97%。熔点: 127~128 $^{\circ}\text{C}$ 。红外光谱(cm^{-1}) 主要吸收峰: 3 053.45(m), 3 018.73(m), 2 948.26 (w), 1 607.47 (s), 1 537.33(m), 1 465.00(m), 1 437.99(m), 601.82(w), 529.48.0(w), 463.24(w)。元素分析($\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NOSn}$), 计算值 (%): C, 63.32; H, 4.49; N, 2.42。实测值 (%): C, 61.94; H, 4.62; N, 2.51。

1.3 晶体结构测定

选取一颗大小为 0.48 mm×0.27 mm×0.23 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 $2.60^{\circ}\leq\theta\leq27.52^{\circ}$ 范围内共收集 14 504 个衍射点, 其中独立衍射点 5 055 个 ($R_{\text{int}}=0.016\ 8$), 可观察衍射点 4 337 个 ($I>2\sigma(I)$)。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出, 部分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。晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$, 晶体学参数 $a=1.110\ 03\ (3)\ \text{nm}$, $b=1.719\ 87(5)\ \text{nm}$, $c=1.176\ 09(3)\ \text{nm}$, $\beta=100.564\ 0(10)^{\circ}$, $V=2.207\ 23(10)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.541\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=11.81\ \text{cm}^{-1}$, $F(000)=1\ 023$, $R_1=0.026\ 8$, $wR_2=0.061\ 9$, $\Delta\rho_{\text{max}}=610\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}}=-575\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

CCDC: 934721。

2 结果与讨论

2.1 晶体和分子结构

配合物分子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。

从图 1 和结构参数可知, 中心锡原子与 2 个苄基的亚甲基碳原子、配体中的 2 个酚氧原子和 1 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

Sn(1)-O(1)	0.210 50(18)	Sn(1)-C(21)	0.213 8(2)	Sn(1)-N(1)	0.220 0(2)
Sn(1)-O(2)	0.210 57(18)	Sn(1)-C(1)	0.213 8(2)		
O(1)-Sn(1)-O(2)	157.50(7)	O(2)-Sn(1)-C(1)	93.55(9)	O(2)-Sn(1)-N(1)	83.65(7)
O(1)-Sn(1)-C(21)	93.88(9)	C(21)-Sn(1)-C(1)	137.19(10)	C(21)-Sn(1)-N(1)	119.14(8)
O(2)-Sn(1)-C(21)	87.10(9)	O(1)-Sn(1)-N(1)	76.24(7)	C(1)-Sn(1)-N(1)	103.42(9)
O(1)-Sn(1)-C(1)	100.77(10)				

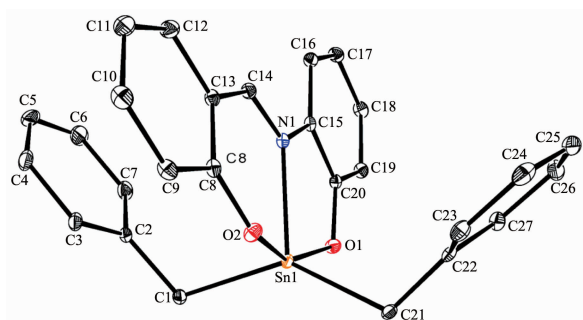


图 1 配合物的不对称单元

Fig.1 Unit of crystal structure of complex

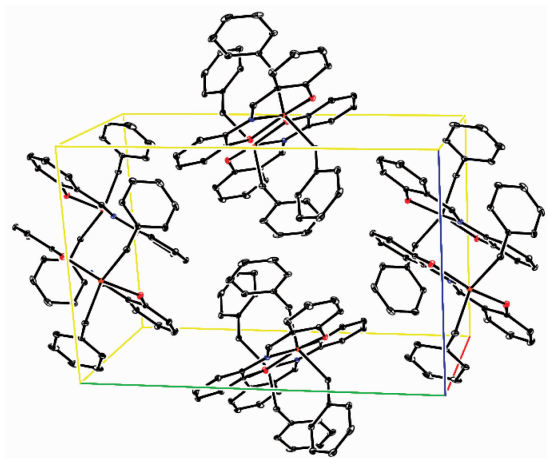


图 2 晶胞堆积图

Fig.2 Packing of complex in a cell

氮原子相连构成了三角双锥构型。2个亚甲基碳原子 C(1)、C(21)和氮原子占据了三角双锥赤道平面上的 3 个位置,2 个氧原子则占据了该平面两侧的轴向位置。处于赤道位置的 3 个原子之间的夹角分别为: C(21)-Sn(1)-C(1) $137.19(10)^{\circ}$ 、C(21)-Sn(1)-N(1) $119.14(8)^{\circ}$ 、C(1)-Sn(1)-N(1) $103.42(9)^{\circ}$ 。其夹角之和为 359.75° ,与 360° 很接近,说明处于赤道位置的 4 个原子能较好地共平面。处于轴向位置的 2 个 O 原子与处于赤道位置的 3 个原子的键角分别为: O(2)-Sn(1)-C(1) $93.55(9)^{\circ}$ 、O(2)-Sn(1)-N(1) $83.65(7)^{\circ}$ 、O(1)-Sn(1)-C(21) $93.88(9)^{\circ}$ 、O(2)-Sn(1)-C(21) $87.10(9)^{\circ}$ 、O(1)-

-Sn(1)-N(1) $76.24(7)^{\circ}$ 、O(1)-Sn(1)-C(1) $100.77(10)^{\circ}$ 。均与 90° 有一定的偏差。处于轴向位置的原子的键角为 O(1)-Sn(1)-O(2) $157.50(7)^{\circ}$ 。与 180° 相差较大。由此说明,配合物中心锡原子为畸变程度较大的三角双锥构型。

2.2 配合物的分子轨道能量和前沿分子轨道组成

2.2.1 配合物的能量和前沿分子轨道组成

根据晶体结构的原子坐标,运用 Gaussian 98W 程序和 HF/lanl2dz 基组水平,计算得到分子的总能量为 $-1\,242.569\,87\text{ a.u.}$,最高占据轨道能量为 $-0.279\,89\text{ a.u.}$,最低空轨道能量为 $0.043\,91\text{ a.u.}$ 。可见总能量和最高占有轨道能量均较低,最高占据轨道与最低未占轨道的能量间隙 $\Delta E=0.332\,38\text{ a.u.}$,表明分子结构稳定。从氧化还原转移的角度分析, HOMO 能级较低,难以给出电子而被氧化。

为探索配合物的电子结构与成键特征,对配合物分子轨道进行分析,用参与组合的各类原子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。把化合物原子分为八部分:(a) 锡原子 Sn;(b) 氧原子 O;(c) 氮原子 N;(d) 苊基苯环碳原子 C(I);(e) 苊基亚甲基碳原子 C(II);(f) 配体苯环碳原子 C(III);(g) 配体次甲基碳原子 C(IV);(h) 氢原子 H。前沿占有轨道和未占有轨道各取 5 个,计算结果如表 2 和图 3 所示。

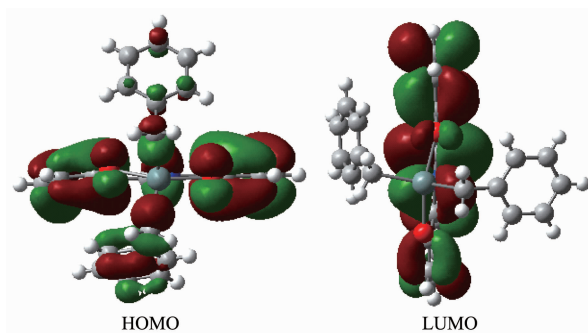


图 3 配合物的前沿分子轨道示意图

Fig.3 Schematic diagram of frontier MO for complex

表 2 分子轨道组成

Table 2 Calculated some frontier molecular orbitals composition (%) of complex

MO	ε / Hartree	Sn	O	N	C(I)	C(II)	C(III)	C(IV)	H
102	-0.324 84	4.061 6	4.123 6	4.075 8	57.7135	2.9698	25.6519	0.3466	1.057 04
103	-0.321 55	0.014 0	0.083 3	0.027 9	99.367 9	0.125 1	0.291 0	0.021 7	0.069 24
104	-0.307 60	1.635 0	16.805 8	0.953 0	21.907 4	2.572 0	54.487 8	0.607 0	1.032 00
105	-0.304 10	3.958 6	3.352 0	0.834 2	58.632 8	11.609 9	19.284 8	0.815 4	1.512 19
106HO	-0.279 89	1.422 5	16.567 0	6.103 3	9.274 3	7.407 1	57.025 9	1.366 4	0.833 45
107LU	0.043 91	0.649 29	2.282 5	14.202 8	3.269 58	1.230 9	45.991 1	29.805 6	2.568 19
108	0.109 23	36.638 2	0.765 3	1.297 7	28.707 1	14.282 2	12.630 0	2.518 0	3.161 59
109	0.128 94	0.898 4	0.588 1	0.132 2	10.069 1	0.436 8	79.181 8	4.661 6	4.031 96
110	0.131 71	1.714 72	0.864 5	0.917 7	79.988 7	0.947 2	12.591 0	0.2926	2.683 55
111	0.143 92	7.587 54	2.022 1	0.884 0	39.528 5	1.385 1	44.460 9	0.496 8	3.634 9

表 2 和图 3 显示分子的成键特征:① 前沿占有分子轨道中,除氢以外的配体原子对分子轨道的贡献之和达到了 81.07%。其中苯环碳原子最大,为 57.03%,其次是配体氧原子和氮原子,分别为 16.57%和 10.51%,这说明配体是一个较完整的共轭体系,苯环、O 原子和和 C=N 键共轭良好。配体的整体贡献大也说明了配体与中心锡原子结合较牢固,配合物稳定。② 前沿占有分子轨道中,苄基苯环碳对分子轨道也有较大的贡献,为 9.27%,并且在深层次轨道中均有较大的贡献;也就是说无论是配体苯环碳还是苄基苯环碳都有较大的贡献,这就体现了苯环具有较好的共轭离域性和稳定性。③ 比较 HOMO 与 LUMO 的各类原子轨道成份,可以看出,当电子从 HOMO 激发到 LUMO 轨道时,主要是其它原子上的电子向 C=N 键转移,C=N 键对轨道的贡献由 7.47%增加到 44.01%,说明分子在激发态时 N 与 Sn 仍能很好地配位。

2.2.2 电子结构研究

由 Mulliken 布居分析得到结构单元的原子电荷如表 3 所示,显示出电荷布居的一些规律和特征:① 中心锡原子失去较多电子而荷 1.581 648 的正电,所有氢原子均荷正电,碳原子中除与氧原子、氮原子相连的配体中的苯环碳和苄基中与亚甲基相连的苯环碳荷正电外,其它碳原子均荷负电。② 与锡原子成键的原子由于从锡原子处获得电子而带较多的负电,分别为:O(1) -0.835 829、O(2) -0.832 069、N(1) -0.723 665、C(1) -0.920 452、C(21) -0.879 468,表明锡原子通过 Sn-C 键、Sn-O 键和 Sn-N 键将电荷转移到 C、O 和 N 上;也表明这些键具有较强的极性,因此,Sn-C 和 Sn-O 键的稳定性有一定的限度,较易发生分子碎裂。③ 苯环上碳原子的电荷布居虽差异较大,但仍遵守电荷分布的基本规律。

2.3 配合物的荧光光谱

在室温下,用甲醇分别配置浓度约为 1×10^{-4} mol·L⁻¹ 的配体和配合物的溶液,测试了荧光强度,

表 3 配合物的部分原子电荷

Table 3 Atomic charge populations of compound

Sn(1)	1.902 644	C(8)	0.157 688	C(19)	-0.363 759	H(3)	0.296 869	H(14)	0.264 163
O(1)	-0.835 829	C(9)	0.389191	C(20)	0.284 066	H(4)	0.261 113	H(15)	0.258 866
O(2)	-0.832 069	C(10)	-0.415 764	C(21)	-0.879 468	H(5)	0.263 571	H(16)	0.287 491
N(1)	-0.723 665	C(11)	-0.171 127	C(22)	0.320 64	H(6)	0.259 140	H(18)	0.241 715
C(1)	-0.920 452	C(12)	-0.339 502	C(23)	-0.387 756	H(7)	0.290 219	H(19)	0.244 586
C(2)	0.333 722	C(13)	-0.313 621	C(24)	-0.260 002	H(8)	0.292 834	H(20)	0.282 814
C(3)	-0.409 643	C(14)	-0.000 24	C(25)	-0.282 757	H(9)	0.256 213	H(21)	0.252725
C(4)	-0.239 725	C(15)	0.336 866	C(26)	-0.256 856	H(10)	0.268 244	H(22)	0.259 473
C(5)	-0.298 236	C(16)	-0.304 473	C(27)	-0.383 474	H(11)	0.256 406	H(23)	0.252 894
C(6)	-0.264 622	C(17)	-0.311 792	H(1)	0.258 905	H(12)	0.244 578	H(24))	0.287 744
C(7)	-0.391 492	C(18)	-0.211 796	H(2)	0.246 997	H(13)	0.245 745		

如图 4 所示。样品测试使用日本日立 F-7000 型荧光光谱仪。荧光测试表明:配体水杨醛缩邻氨基酚 Schiff 碱在 $\lambda_{em}=600\text{ nm}$ ($\lambda_{ex}=279\text{ nm}$), 配合物在 $\lambda_{em}=540\text{ nm}$ ($\lambda_{ex}=437\text{ nm}$) 均有荧光峰;配合物和配体的荧光峰相比有较大的蓝移, 荧光强度相应减弱, 且峰型相似。分析可能的原因是: Schiff 碱配体在未与有机锡配位前, 本身具有两个苯环且与 $-\text{CH}=\text{N}-$ 双键相连形成了较大的离域共轭体系, 而当希夫碱配体与有机锡配位形成配合物时, 致使配体发生一定程度的扭曲, 因此离域共轭体系遭到破坏而减小, 就在一定程度上减弱了离域共轭效应, 因此导致发生蓝移, 以及荧光强度减弱。结果也表明, 有机锡对水杨醛缩邻氨基酚 Schiff 碱有一定的荧光淬灭作用。

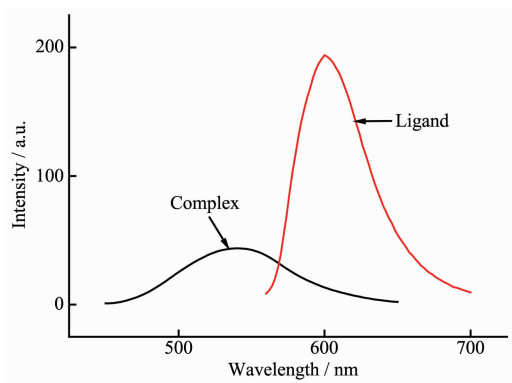


图 4 配合物及配体的荧光光谱图

Fig.4 Fluorescence spectra of the title complex and ligand

参考文献:

- [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 Universities (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] Hodnett M E, Mooney P D. *J. Med. Chem.*, **1970**, **13**(4):786
- [12] Hodnett M E, Dunn W J. *J. Med. Chem.*, **1972**, **15**(2):339
- [13] LI Zhong-Fang(李忠芳), WANG Su-Wenb(王素文), WANG Jieb(王捷), et al. *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **2003**, **22**(6):750-754
- [14] LIU Hong-Wen(刘宏文), LU Wen-Guan(卢文贯), TAO Jia-Xun(陶家洵), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(12):1351-1355
- [15] LIU Bao-Dian(刘宝殿), XU Yong-Xiang(徐永祥), BAO Ming (包明), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1994**, **15**(9):1322-1326
- [16] LI Wu-Ju(李五聚), SHI Zan(史赞), LI Shi-Yin(李时银), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2000**, **16**(3):510-514