

氰基羧酸二茂铁配体及其有机锡配合物的合成与光电性质

潘瑞龙 王 慧 邹 艳 张 俊 李胜利* 吴杰颖* 田玉鹏
(安徽大学化学化工学院, 功能无机材料化学安徽省重点实验室, 合肥 230039)

摘要: 设计合成了一种 D- π -A 型(Donor- π -Acceptor)氰基羧酸二茂铁配体, 它与有机锡化合物二丁基氧化锡(n -Bu₂SnO)反应, 得到了一种新型二茂铁有机锡羧酸酯配合物。通过 ¹H NMR、¹¹⁹Sn NMR、IR、FT-IR、UV-Vis 和元素分析等对配体及其配合物进行了全面的表征, 利用 X-射线单晶衍射测定了配合物的晶体结构, 运用 CV 和 Z-scan 测试方法系统地研究了它们的电化学和双光子吸收性质。结果表明: 与配体相比较, 配合物更难被氧化, 且具有更大的双光子吸收截面。

关键词: 氰基羧酸二茂铁; 有机锡配合物; 晶体结构; 光电性质; 双光子吸收截面

中图分类号: O614.43*2; O614.81*1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)02-0251-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.020

Synthesis, Optical and Electrical Properties of the Ferrocene-cyano-carboxylic Acid Ligand and Its Organotin Complex

PAN Rui-Long WANG Hui ZOU Yan ZHANG Jun LI Sheng-Li* WU Jie-Ying* TIAN Yu-Peng
(College of Chemistry & Chemical Engineering, Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry of Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract: A (D- π -A) ligand, ferrocene-cyano-carboxylic acid, was synthesized, and it was assembled with organotins, dibutyltin oxide (n -Bu₂SnO), to obtain a novel ferrocene organotin coordination compound. They have been characterized by ¹H NMR, ¹¹⁹Sn NMR, IR, FT-IR, UV-Vis and elemental analysis. The crystal structure of complex has been determined by X-ray single crystal diffraction. Their electrochemical and two-photon absorption properties were systematically studied using cyclic voltammetry and Z-scan determination method. The results indicated that the complex is more difficult to be oxidized and possess a larger two-photon absorption cross section than its ligand. CCDC: 921958.

Key words: ferrocene-cyano-carboxylic acid; organotin complex; crystal structure; optical and electrical properties; two-photon absorption cross section

0 引 言

有机锡化学是金属有机化学的一个重要分支。20 世纪 50 年代以来, 有机锡化学日益发展, 有机锡羧酸酯成为一类重要的化合物, 1972 年首次发现 Ph₃SnOOCCH₃ 具有抑制小鼠肿瘤生长作用^[1], 1980

年首次报道了有机锡配合物 R₂SnX₂L₂ 的抗癌活性, 引起化学家们的重视, 使有机锡化学进入快速发展阶段^[2]。近年来, 在有机锡类配合物的设计、合成、结构、性质以及应用方面都有较为深入的研究^[3-5]。近期, 我们课题组将有机锡羧酸酯与 D- π -A 构型的羧酸分子相结合, 得到了新型的水溶性有机锡配合

收稿日期: 2013-03-25。收修改稿日期: 2013-09-07。

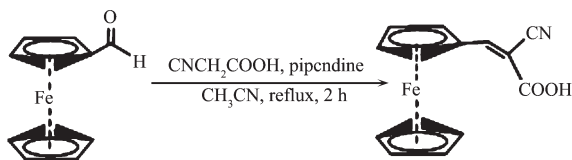
国家自然科学基金(No.21271004、No.21201005)、安徽省教育厅自然科学基金(No.KJ2012A025)、安徽省自然科学基金(No.1208085MB22、1308085MB24、1308085QB33)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lsl1968@ahu.edu.cn, jyw1957@163.com

物,初步研究了配合物在生物活性等方面的应用^[6-9]。但目前为止,对有机锡配合物光电性质的研究鲜见报道。通过更换羧酸类型,改变烷基结构,设计光电功能配体,可以得到结构新颖,光电性质优良的有机锡配合物。

众所周知,二茂铁及其衍生物因具有芳香性、氧化还原性、稳定性及低毒性等优异性质使其在光电功能材料^[10]、催化合成^[11]、生物医药^[12]等众多领域有着广泛而重要的应用。随着各种新型二茂铁衍生物的出现,极大地扩展了金属有机化学的研究范围^[13]。

本文在前期工作基础上,设计合成了一种氰基羧酸二茂铁配体(L, Scheme 1),在二茂铁富电子基团上,引入强吸电子的羧基和氰基,形成明显推拉电子效应的 D- π -A 构型,使得羧基上的氢原子更容易脱去,增强了与金属离子的配位能力。配体 L 通过与有机锡化合物反应,得到了一种有机锡配合物,对它们的电化学性质、双光子吸收性质进行了系统研究。结果表明:以氰基羧酸二茂铁为配体的有机锡配合物具有较好的光电活性。



Scheme 1 Synthetic route of L

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二正丁基氧化锡(n -Bu₂SnO)(98%)等试剂来源于中国医药集团 Alfa 公司;其他试剂均按标准方法进行处理。

Nicoler NEXU 870 FT-IR 型光谱仪;Bruker 400 Ultrashield 核磁共振仪;Micromass GCT-MS 质谱仪(EI 源);Perkin Elmer 240B 型自动元素分析仪;Bruker Smart CCD X-射线单晶衍射仪;METTLER TOLEDO/FP62 型显微熔点仪;UV-265 光谱仪;CHI 630C 电化学工作站;相干公司钛宝石飞秒可调谐激光器(Chameleon Vision II, 频率 80 MHz, 脉冲 140 fs)。

1.2 合成

1.2.1 氰基羧酸二茂铁(L)的合成

称取二茂铁甲醛(0.107 g, 0.5 mmol)和氰基乙酸(0.085 g, 1.0 mmol)于圆底烧瓶中,用乙腈(20 mL)将其溶解,哌啶作为催化剂,回流 2 h,然后旋出大部

分溶剂,剩余物用柱层析分离提纯($V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=5:1$),得到黑色的固体,产率为 52%。m.p.>300 °C。Anal. Calcd.(%) for C₁₄H₁₁NO₂Fe:C 59.61, H 3.98, N 5.20; Found(%):C 59.58, H 3.91, N 5.18(%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ =8.29(s, 1H, -COOH), 7.26(s, 1H, -CH=C), 5.09(s, 2H, Cp), 4.83(s, 2H, Cp), 4.31(s, 5H, Cp)。IR(KBr, cm⁻¹): 3 400(s), 3 106(w), 2 219(m), 1 671(s), 1 575(s), 1 428(s), 1 383(m), 1 328(s), 1 277(s), 1 255(s), 1 197(s), 1 107(m), 1 050(m), 925(m), 886(m), 832(m), 809(w), 649(m)。FT-IR(石蜡油, cm⁻¹): 525(m), 501(m), 484(m)。EI-MS: m/z 282。

1.2.2 配合物(Z)的合成

称取二正丁基氧化锡(n -Bu₂SnO)(0.249 g, 1.0 mmol)和 L(0.281 g, 1.0 mmol)于 50 mL 圆底烧瓶中,加入苯(25 mL),回流 6 h 后减压蒸馏,除去苯得橙红色固体,加入氯仿(2 mL)溶解,用甲醇分散,抽滤干燥后得深红色固体,产率:70%。m.p.>300 °C。Anal. Calcd.(%) for C₈₈H₁₁₂N₄O₁₀Sn₄Fe₄:C 50.67, H 5.73, N 2.69; Found(%):C 50.61, H 5.67, N 2.63。 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ =8.22(s, 1H, -CH=C-), 5.06(s, 2H, Cp), 4.70(s, 2H, Cp), 4.27(s, 5H, -Cp), 1.80~1.74(m, 8H, -CH₂-), 1.44~1.42(m, 4H, -CH₂-), 0.95(t, 6H, -CH₃)。IR(KBr, cm⁻¹): 3 096(w), 2 953(s), 2 927(s), 2 863(s), 2 216(m), 1 636(s), 1 604(s), 1 456(m), 1 386(s), 1 348(m), 1 309(s), 1 255(s), 1 200(m), 1 104(m), 1 053(m), 938(w), 829(m), 685(m), 633(s)。FT-IR(石蜡油, cm⁻¹): 528(m), 499(m), 475(m), 428(m)。 ¹¹⁹Sn NMR (四甲基锡, CDCl₃): δ =-216.310, -205.997。

1.3 晶体结构的测定

取大小为 0.30 mm×0.20 mm×0.10 mm 的配合物单晶,使用 Bruker Smart CCD X-射线单晶衍射仪,用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm),在 298(2) K 下,以 $\omega/2\theta$ 扫描方式,在 $1.30^\circ\leq\theta\leq25.00^\circ$ 范围内收集 64108 个强衍射数据。其中独立衍射点 15 924 个($R_{\text{int}}=0.057\ 9$),可观察衍射点($I>2\sigma(I)$)1 0251 个。全部衍射数据经 Lp 因子校正,未做吸收校正,晶体结构用直接法(SHELXTL-97)解出,氢原子的位置通过理论加氢获得,非氢原子的坐标和热参数经全矩阵最小二乘法精修($I>2\sigma(I)$)。最终一致性因子为 $R_1=0.046\ 7$, $wR_2=0.111\ 6$ 。最终差值 Fourier 图上的最大和最小残余峰分别为 1 327 和 -943 e⁻nm⁻³。

CCDC: 921958。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

由红外数据可以看出, 配体 L 强而宽的 $\nu(\text{OH})$ 吸收峰在配合物中消失, 表明羟基质子被有机锡取代形成了配合物。配体 L 和配合物 Z 都有二茂铁单取代的各种特征吸收峰, 这表明配体与有机锡化合物形成配合物后, 金属锡与茂环之间并无直接作用。配合物 Z 在远红外区 428 cm^{-1} 处出现了新的中等强度尖锐的 $\nu(\text{Sn-O})$ 吸收峰, 在 685 cm^{-1} 处的中等强度尖锐的吸收峰为 $\nu(\text{Sn-O-Sn})$ 的振动吸收^[14]。

2.2 ^{119}Sn NMR

图 1 是配合物 Z 的 ^{119}Sn NMR 谱图, 从图中可以看出 Z 在 -216.310 和 -205.997 两处存在吸收峰^[15]。这表明: Z 中的 Sn 有两种配位环境。

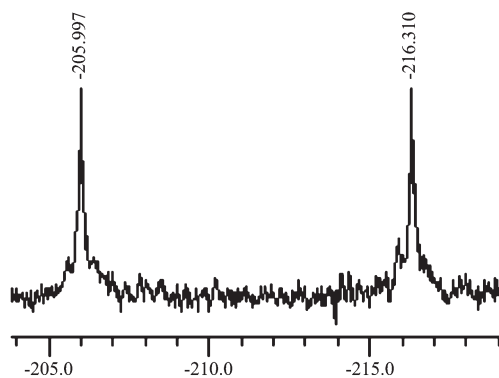


图 1 配合物 Z 的 ^{119}Sn NMR

Fig.1 ^{119}Sn NMR spectra of Z

2.3 晶体结构

该有机锡配合物的晶体结构属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$, 晶胞参数 $a=2.017\ 7(5)\text{ nm}$, $b=2.010\ 1(5)\text{ nm}$, $c=2.240\ 7(5)\text{ nm}$, $\beta=95.100(5)^\circ$, $V=9.052(4)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $F(000)=4\ 208$, $D=1.529\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=1.763\text{ mm}^{-1}$ 。配合物的主要键长和键角列于表 1, 配合物的分子结构见图 2。

由分子结构图和结构参数可知, 配合物为由

Sn_2O_2 构成的四元环形成的 1 个中心内环和 2 个外环组成的梯形结构。4 个羧基酸二茂铁配体分成 2 组, 一组是羧基作为不对称双齿桥连配体与 2 个锡原子成键, 如 $\text{Sn}(2)\text{-O}(3)$ 的键长是 $0.228\ 2(5)\text{ nm}$, $\text{Sn}(1)\text{-O}(4)$ 的键长是 $0.226\ 7(5)\text{ nm}$; 另一组是羧基以

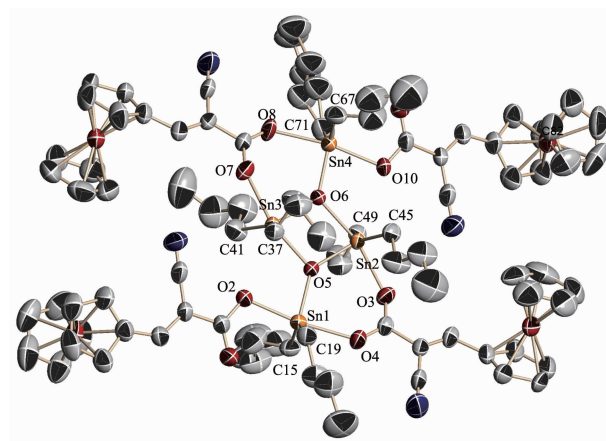


图 2 配合物 Z 的分子结构图

Fig.2 Molecular structure of Z

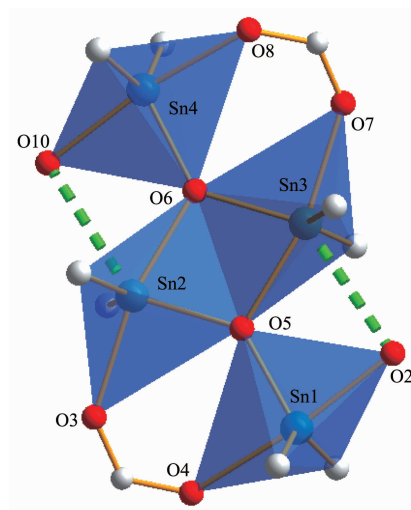


图 3 Sn 的配位环境示意图

Fig.3 Schematic diagram of the Sn coordination environment

表 1 配合物的部分键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for complex

O(3)-Sn(2)	0.228 2(5)	O(4)-Sn(1)	0.226 7(5)	O(2)-Sn(1)	0.217 7(5)
O(6)-Sn(3)	0.205 0(4)	O(6)-Sn(2)	0.217 9(4)	O(6)-Sn(4)	0.202 4(4)
O(5)-Sn(2)	0.204 8(4)	O(5)-Sn(3)	0.218 5(4)	O(5)-Sn(1)	0.202 9(4)
Sn(4)-O(6)-Sn(3)	133.8(2)	Sn(4)-O(6)-Sn(2)	122.22(19)	Sn(3)-O(6)-Sn(2)	103.78(18)
Sn(1)-O(5)-Sn(2)	135.6(2)	Sn(1)-O(5)-Sn(3)	120.4(2)	Sn(2)-O(5)-Sn(3)	103.67(18)
O(6)-Sn(4)-O(8)	91.09(18)	C(67)-Sn(4)-O(8)	87.6(3)	C(71)-Sn(4)-O(8)	84.2(3)

单齿配位模式与外环锡原子成键,如 Sn(1)-O(2)的键长是 0.217 7(5) nm,从 Sn(3)-O(2)之间的距离为 0.286 1 nm (介于两种原子的共价半径之和与范德华半径之和之间)可推断,Sn(3)和 O(2)存在着弱的键合作用。此外,四元环上的 O(5)和 O(6)作为 μ_3 桥连配体分别与 3 个 Sn 原子形成配位键。显然,4 个 Sn 原子存在两种配位环境,外环上的 Sn(1)和 Sn(4)为 5 配位,对应 ^{119}Sn NMR 谱中-205.997 的吸收峰,内环上的 Sn(2)和 Sn(3)虽是五配位,但分别与 O(10)和 O(2)存在着弱的配位作用,对应 ^{119}Sn NMR 谱中-216.310 的吸收峰^[16]。

2.4 紫外-可见光谱与理论计算

图 4 是配体与配合物在 DMF 中的吸收谱图($c=1.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。由图可见,配体和配合物的紫外吸收主要分布于 310 和 385 nm 两个吸收带,均可归属于二茂铁的特征吸收带。配体 L 在低能带的吸收峰归属于二茂铁的 $\pi-\pi^*$ 跃迁,而高能带的吸收峰可推测为金属到配体轨道的电荷转移跃迁 (MLCT)^[17]。配合物 Z 在低能带的摩尔吸收系数大于 10^4 ,可推测为整个分子内的 $\pi-\pi^*$ 跃迁,而低能带的摩尔吸收系数小于 10^4 ,可推测为整个分子内的电荷转移跃迁。

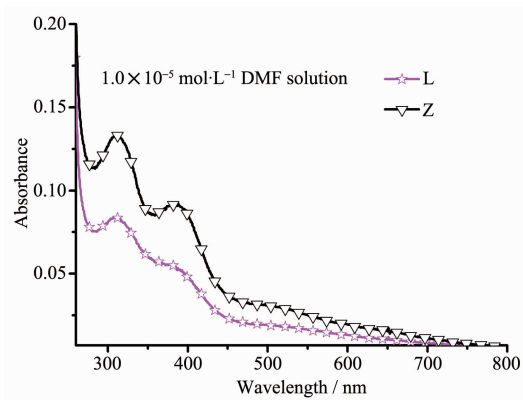


图 4 配体 L 和配合物 Z 的紫外吸收光谱

Fig.4 UV absorption spectra of L and Z

运用含时密度泛函函数(TD-DFT/B3LYP)和 6-31G(d)基组优化分子基态和激发态的构型。从理论上计算配体 L 和配合物 Z 在 DMF 中紫外吸收光谱所对应的波长、激发能及振子强度,明确了电子的跃迁方式(见表 2)。图 5 是配体 L 和配合物 Z 的前线分子轨道图。

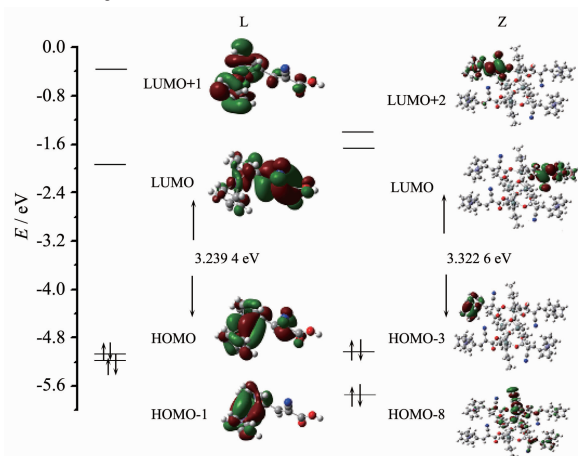


图 5 配体 L 和配合物 Z 的前线分子轨道图

Fig.5 Frontier molecular orbital diagrams for L and Z

理论计算的结果表明:(1) 配体 L 的紫外吸收理论计算最大吸收峰在 383 nm, 是 HOMO 到 LUMO 的能量转移,可将其归属于整个分子内的电荷转移跃迁。理论计算在 313 nm 左右的吸收峰,是 HOMO-1 到 LUMO+1 的跃迁,归属于二茂铁的 $\pi-\pi^*$ 跃迁;(2) 配合物 Z 的低能吸收峰的波长在 375 nm,是 HOMO-3 到 LUMO+2 的跃迁,可归属于二茂铁基团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。在 306 nm 处的吸收峰是 HOMO-8 到 LUMO 的能量转移,可归属于丁基与二茂铁之间的电荷转移跃迁。配体 L 和配合物 Z 的理论计算结果和紫外吸收光谱结果相符合。

2.5 电化学性质

测试采用的是循环伏安法(CV)得到样品溶液的电化学性质。配体和配合物均配成 $1\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DMF 溶液。测试的电压范围为 0.2~1.0 V。工作电

表 2 化合物 L 在 DMF 溶剂中的线性吸收、激发能、振子强度和跃迁方式

Table 2 Calculated linear absorption properties, excitation energy, oscillator strengths and major contribution for L and Z in DMF

Cmpd	$\Delta E_{\text{I}}^{\text{a}}$ / eV	$\lambda_{\text{max}}^{\text{b}}$ / nm	Oscillator strengths	Nature of the transition
L	3.239 4	383	0.014 9	67(HOMO)→68(LUMO)(0.38)
	3.961 0	313	0.000 4	66(HOMO-1)→69(LUMO+1)(0.28)
Z	3.322 6	375	0.011 4	411(HOMO-3)→417(LUMO+2)(0.31)
	4.044 1	306	0.029 1	406(HOMO-8)→415(LUMO)(0.63)

^a Energy gap of the single-photon absorption band; ^b Peak position of the maximum absorption band.

极、参比电极、对电极分别为 EG&G 铂碳电极($\varphi=2$ mm)、Ag/AgCl、铂丝。其中加入了 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高氯酸四丁基铵(TBAP)作为支持电解质。测得的配体及配合物的 CV 曲线如图 6 所示:

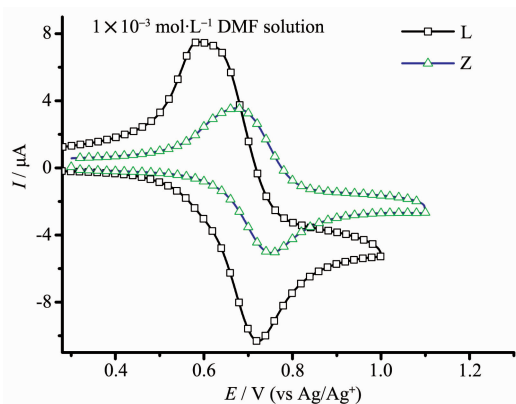
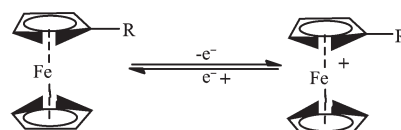


图 6 配体及有机锡配合物的 CV 曲线图

Fig.6 Cyclic-voltammetric response of L and Z

从图 6 可以看出: 羧基酸二茂铁配体和有机锡配合物均显示出可逆的单电子氧化还原过程, 这对氧化还原峰归因于配体中的二茂铁基团。可能的

电子转移机制如下:



与羧基酸二茂铁相比较, 配合物较配体的氧化还原电位和半波电位($E_{1/2}$)发生了正移。这说明了配合物 Z 比配体 L 更难被氧化。另外, 有机锡配合物只出现了一对氧化还原峰, 这说明在配合物中二茂铁基团的环境是相似的, 并且它们之间几乎没有相互作用^[18]。

2.6 双光子吸收性质

仪器的测试条件为脉宽约 140 fs, 频率为 80 MHz; 狭缝宽度为 5.0 nm。

将配体 L 及配合物 Z 配制成浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DMF 溶液。

2.6.1 开孔 Z-扫描测试结果分析

用开孔 Z-扫描的方法测其双光子吸收性质。图 7 是配体和配合物的双光子吸收曲线:

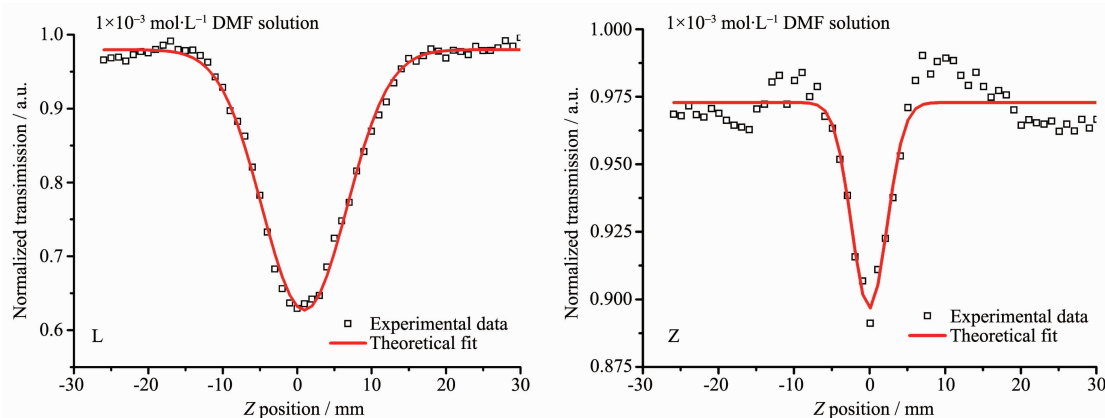


图 7 配体 L 和配合物 Z 的双光子吸收曲线

Fig.7 Nonlinear curve of L and Z

从图 7 中可以看出, 归一化后的透过率在入射激光焦点 $Z=0$ 处有一个明显的谷, 说明配体及配合物均有双光子吸收。在 680~860 nm 波段区间上, 发现配体 L 有明显的非线性吸收, 其中在 780 nm 处出现最佳非线性吸收。而对于配合物 Z, 在 700 nm 左右出现非线性吸收。

对于时间分布符合高斯分布的激光脉冲, 通过时间积分可得归一化的样品透过率。开孔处的 $T(z)$ - z 曲线可以简化描述为^[19]:

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (1)$$

$q_0(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2)$, β 为溶液的双光子吸收系数, I_0 是 $z=0$ 即焦点处光功率密度, $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha_0 L}) / \alpha_0$ 是有效样品厚度, α_0 是样品在工作激光下的线性吸收系数, L 是样品池厚度, z 是样品所处的位置, $z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$ 是高斯光束衍射常数, ω_0 为入射光束腰的半径, λ 为入射光波长。用上式(1)对测得的归一化 Z-扫描透过率曲线进行拟和, 可以容易地获得材料的双光子吸收系数 β , 为简化计算, 一般只取式中级数的前 5 项即可达到足够的计算精度。双光子吸收截面 σ 可以依据下面公式计算得到:

$$\sigma = h\gamma\beta / (N_A d \times 10^{-3}) \quad (2)$$

表 3 配体 L 及配合物 Z 的双光子吸收系数 β 及双光子吸收截面 σ
Table 3 Two-photon absorption ratio β and cross section σ of L and Z

Cmpd	Best nonlinear absorption wavelength / nm	β / (cm $\cdot$ W $^{-1}$)	σ / GM ^a
L	780	0.139 27	589.814
Z	700	0.056 47	2 662.438

^a 1 GM=1 $\times$ 10 $^{-50}$ cm 4 $\cdot$ s per photon.

其中 h 是普朗克常数, γ 是入射光频率, N_A 是阿伏伽德罗常数, d 是样品浓度。

通过以上的分析和计算可以得到双光子吸收系数 β 及双光子吸收截面 σ , 计算结果列在表 3 中。显然, 配合物的双光子吸收截面远大于配体。

3 结 论

本文合成了一种新型氰基羧酸二茂铁配体, 并解析了其有机锡配合物的晶体结构。电化学研究表明, 目标化合物具有良好的氧化还原可逆性, 有可能实现氧化还原开关效应, 有望在电致变色、光电记忆等材料领域实现应用。采用开孔 Z-扫描技术对目标化合物进行了双光子吸收性质研究, 发现配合物的双光子吸收截面大于配体, 是一类具有潜在应用价值的双光子吸收材料。

参考文献:

- [1] Brown M N. *Tin-based Antitumour Drugs*. Berlin: Springer-verlag, **1990**.
- [2] Basu T S, Dhar S, Pyke S M, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2001**, **633**:7-17
- [3] Petr S, Zdenka P, Jaroslav H, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**, **696**:1809-1816
- [4] Fard Z H, Halvagar M R, Dehnen S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:2848-2849
- [5] Roner M R, Shahi K R, Barot G, et al. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2009**, **19**:410-414
- [6] Sun M L, Ruan B F, Tian Y P, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**, **696**:3180-3185
- [7] Ruan B F, Tian Y P, Wu J Y, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, **365**:302-308
- [8] Li D M, Tian Y P, Wu J Y, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**:2664-2672
- [9] Liang Y K, Ruan B F, Tian Y P. *Russian J. Coord. Chem.*, **2012**, **38**:396-401
- [10] Paris S M, Petersen J L, Hey-Hawkins E, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:5561-5567
- [11] Acosta-Ramírez A, Muñoz-Hernández M, Jones W D, et al. *Organometallic*, **2007**, **26**:5766-5769
- [12] Van Staveren D R, Metzler-Nolte N. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**:5931-5986
- [13] S Santi, L Orian, A Donoli, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**:5331-5334
- [14] Du D F, Jiang Z J, Liu C L, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**, **696**:2549-2558
- [15] Danish M, Alt H G, Badshah A, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1995**, **486**:51-56
- [16] Ribot F, Sanchez C, Meddour A, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1998**, **552**:177-186
- [17] LIU Yuan-Hong(刘元红), YU Zheng-Yan(喻正炎), HUO Ning-Quan(霍宁权), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **1996**, **17**(6):901-905
- [18] Alagesan K, Ray P C, Das P K, et al. *Current Science*, **1996**, **70**:198
- [19] Shiek-Bahae M, Said A A, Wei T H, et al. *IEEE J. Quantum Electron*, **1990**, **26**:760-769