

双(3-乙氧基水杨醛)缩间苯二甲酰肼四丁(苯) 基二锡的合成、结构和荧光性质

冯泳兰 王莹 蒋伍玖 庾江喜 张复兴 邝代治*

(衡阳师范学院化学与材料科学学院, 功能金属有机化合物湖南省重点实验室,
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: 在乙醇溶液中以3-乙氧基水杨醛和间苯二甲酰肼反应, 制备双(3-乙氧基水杨醛)缩间苯二甲酰肼(H_4L)配体。用 H_4L 分别与二丁基氧化锡和三苯基氢氧化锡甲醇溶剂热反应, 合成了双(3-乙氧基水杨醛)缩间苯二甲酰肼四丁(苯)基二锡配合物: Bu_4Sn_2L (**T1**)和 Ph_4Sn_2L (**T2**)。用元素分析、红外光谱、紫外可见光谱、核磁共振谱以及单晶X射线衍射表征了 H_4L 和配合物的结构。 H_4L 的分子式为 $C_{26}H_{26}N_4O_6$, 晶体属单斜晶系 $C2/c$ 空间群, 2个甲酰肼缩(3-乙氧基)水杨醛呈顺式对称构型。**T1**的分子式为 $C_{42}H_{38}N_4O_6Sn_2$, 晶体属正交晶系 $Pbcn$ 空间群, H_4L 的2个甲酰肼缩(3-乙氧基)水杨醛链向内翻转 180° , 配位原子与锡配位构成畸形三角双锥构型, 分子结构关于 $C2\cdots C4$ 轴对称。**T2**的分子式为 $C_{50}H_{42}N_4O_6Sn_2$, 晶体属三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群, 配体的一个甲酰肼缩(3-乙氧基)水杨醛保持原构型, 另一个甲酰肼缩(3-乙氧基)水杨醛向内翻转 180° , 形成2个不同构型取向的配位链, 分别与二苯基锡配位形成反式双核不对称畸形三角双锥构型的配合物。 H_4L 、**T1**、**T2**的氯仿溶液($50\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的荧光光谱表明: H_4L 在520 nm有弱荧光, **T1**和**T2**在518 nm具有比配体强14~15倍的荧光发射峰。

关键词: 双(3-乙氧基水杨醛)缩间苯二甲酰肼; 有机锡配合物; 溶剂热合成; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.43*2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)01-0103-08

DOI: 10.11862/CJIC.2022.026

Synthesis, Structure and Fluorescence Properties of Bis(3-ethoxysalicylaldehyde) 1,3-Benzylidiacyl Hydrazone Tetrabutyl(phenyl)ditin

FENG Yong-Lan WANG Ying JIANG Wu-Jiu YU Jiang-Xi ZHANG Fu-Xing KUANG Dai-Zhi*

(Key Laboratory of Functional Metal-Organic Compounds of Hunan Province, Key Laboratory of Functional
Organometallic Materials, University of Hunan Province, College of Chemistry and Material Science,
Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008, China)

Abstract: The bis(3-ethoxysalicylaldehyde) 1,3-benzylidiacyl hydrazone (H_4L) ligand was prepared by the reaction of 3-ethoxysalicylaldehyde with benzene-1,3-dicarbohydrazide in ethanol solution. Bis(3-ethoxysalicylaldehyde) 1,3-benzylidiacyl hydrazone tetrabutyl(phenyl)ditin, Bu_4Sn_2L (**T1**) and Ph_4Sn_2L (**T2**), were synthesized by solvothermal reaction of H_4L with dibutyltin oxide and triphenyltin hydroxide in methanol, respectively. The structures of ligand and complexes were characterized by elemental analysis, IR, UV-Vis spectroscopy, NMR, and single-crystal X-ray diffraction. The molecular formula of H_4L is $C_{26}H_{26}N_4O_6$. The crystal of H_4L belongs to the monoclinic system and space group $C2/c$. Two formylhydrazide (3-ethoxy)salicylaldehydes are *cis*-symmetric configuration. The molecular formula of **T1** is $C_{42}H_{38}N_4O_6Sn_2$. The crystal of **T1** belongs to the orthorhombic system and space group $Pbcn$. The two formylhydrazide (3-ethoxy)salicylaldehyde chains of H_4L turn inward 180° , and a distorted trigonal bipyramid is formed by the coordination of coordinating atoms with tin. The molecular structure is axis-symmetric about $C2\cdots C4$.

收稿日期: 2021-07-15。收修改稿日期: 2021-10-21。

功能金属有机化合物湖南省重点实验室资助。

*通信联系人。E-mail: hnkcq@qq.com

The molecular formula of **T2** is $C_{50}H_{42}N_4O_6Sn_2$. The crystal of **T2** belongs to the triclinic system, space group $P\bar{1}$. One formylhydrazide (3-ethoxy)salicylaldehyde of H_4L keeps the original configuration, and the other formylhydrazide (3-ethoxy)salicylaldehyde turns inward 180° . Two coordination chains with different configuration orientations were formed, which coordinated with diphenyltin to form a binuclear *trans*-asymmetric distorted trigonal bipyramid complexes. The fluorescence properties of trichloromethane solutions of H_4L , **T1**, **T2** ($50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) were tested. The results showed that H_4L had weak fluorescence at 520 nm, and **T1** and **T2** had 14-15 times stronger fluorescence emission peaks than the ligand at 518 nm. CCDC: 2092625, H_4L ; 2092626, **T1**; 2092627, **T2**.

Keywords: bis(3-ethoxysalicylaldehyde) 1,3-benzylidiacyl hydrazone; organotin complex; solvothermal synthesis; crystal structure; fluorescence properties

酰肼与有机醛、酮化合物发生亲核加成、消除脱水反应,产生一种含有3个活性基团($-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{NH}-$ 和 $-\text{CONH}-$)的酰肼化合物 $\text{R}^1-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{N}=\text{CH}(\text{R})-\text{R}^2$ 。这些活性基团既有各自的化学反应,还有相互协同作用性能。 $-\text{NH}-$ 的孤对电子与邻近羰基和双键亚胺基发生 $p-\pi$ 共轭和双键产生顺反异构,使酰肼化合物与金属有多种配位方式,为调控多样化结构、实现特定功能性质的配合物提供广阔空间^[1-4]。如果在醛、酮部分还有能与中心金属配位的原子或者基团,如含氧(硫)基团和含氮杂环等,与中心金属配位的时候,除了酰肼分子的酰胺基氧、亚胺基氮参与配位外,额外引入的原子或基团也可以通过螯合或者桥联的方式与中心金属配位,增强酰肼的配位能力,形成更稳定、更新颖的配合物。由此,人们联想到含双(多)酰肼 $\text{X}(\text{NH}-\text{N}=\text{C}-\text{Ar}(\text{OH}))_2$ (X可以是 $\text{C}=\text{O}/\text{S}$ 、芳多羰基等桥基或原子)结构的酰肼化合物^[5-7],其不仅具有更多的活性基团,还有比单酰肼更多的配位方式,更容易发生酰肼链的酮式和烯醇式转化及酰胺氮脱质子^[8],可与金属配位组装出多种结构和性能的配合物^[9-14],这引起了人们的兴趣。我们利用3-乙氧基水杨醛与间苯二甲酰肼缩合,制备一种双(3-乙氧基水杨醛)缩间苯二甲酰肼(H_4L)配体,将其分别与二丁基氧化锡和三苯基氢氧化锡反应,合成了有机锡配合物 $\text{Bu}_4\text{Sn}_2\text{L}$ (**T1**)和 $\text{Ph}_4\text{Sn}_2\text{L}$ (**T2**),表征了它们的结构并初步研究了 H_4L 和配合物荧光性质。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

IR用Bruker TENSOR II傅里叶红外光谱仪(德国Bruker公司, $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, KBr压片)测定。紫外可见光谱用UV-2500PC紫外可见分光光度计(日

本岛津公司)测定。 ^1H 、 ^{13}C 和 ^{119}Sn 核磁共振谱用Bruker Avance 500核磁共振仪(瑞士Bruker公司, TMS作内标, CDCl_3 为溶剂)测定。单晶衍射数据用Bruker SMART APEX II CCD X射线单晶衍射仪(德国Bruker公司)收集。元素分析用PE-2400 II元素分析仪(美国PE公司)进行。熔点用X-4双目体视显微熔点仪(北京泰克仪器有限公司)测定。荧光光谱用F-7000荧光光谱仪(日本日立公司)测定。

间苯二甲酰肼(CP)购自上海韶远试剂有限公司。二丁基氧化锡(CP)购自南通艾德旺化工有限公司。3-乙氧基水杨醛(CP)购自东京化成工业株式会社。三苯基氢氧化锡(CP)购自上海思域化工科技有限公司。

1.2 配体(H_4L)的制备

将16.62 g(0.1 mol)3-乙氧基水杨醛、9.22 g(0.05 mol)间苯二甲酰肼和30 mL乙醇加入反应瓶中,得橙黄色溶液,搅拌回流,有块状固体产生,加入70 mL DMF-乙醇(5:9, V/V)溶液,固体溶解,继续反应36 h,自然冷却。静置1 d后,有大量细小晶体析出。将溶液倒入少量冷水中搅拌,减压过滤,自然干燥,得黄色晶体和粉末20.396 g,产率81.2%。m.p. 246°C 。元素分析($\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6$)实测值(计算值, %): C, 63.68(63.66); H, 5.37(5.34); N, 11.29(11.42)。FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3 529s($\nu_{\text{O}-\text{H}}$), 3 284m($\nu_{\text{N}-\text{H}}$), 3 063m, 2 984m, 2 929m, 2 882m($\nu_{\text{Ar}-\text{H}}$, $\nu_{\text{C}-\text{H}}$), 1 658vs, 1 609vs($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1 562m, 1 465m(phenyl $\nu_{\text{C}=\text{C}}$)。 ^1H NMR (500 MHz, DCCl_3): δ 13.73(s, 2H), 11.09(s, 2H), 9.93(s, 2H), 7.47~7.05(m, 10H), 4.14(q, 4H), 1.57(s, 6H)。 ^{13}C NMR(126 MHz, DCCl_3): δ 167.02, 160.46($\text{C}=\text{O}$), 149.28, 147.19(phenyl $\text{C}-\text{O}$), 139.95, 137.86($\text{C}=\text{N}$), 119.66~100.35(phenyl), 68.66(oxethyl $-\text{CH}_2-$), 15.48(ethyl $-\text{CH}_3$)。

1.3 配合物的合成

将 0.491 g(1 mmol) H_4L 、0.498 g(2 mmol) 二丁基氧化锡和 8 mL 甲醇加入反应釜中,升温至 120 $^{\circ}C$,恒温 8 h 后,以 2 $^{\circ}C \cdot h^{-1}$ 的速率降温至 20 $^{\circ}C$ 。放置 2 d 后,得黄色溶液和黄色块状晶体,甲醇重结晶得 0.512 g 配合物 **T1**,产率 53.8%。m.p. 144 $^{\circ}C$ 。元素分析($C_{42}H_{58}N_4O_6Sn_2$)实测值(计算值,%):C, 52.99(52.97); H, 6.23(6.14); N, 5.65(5.88)。FT-IR(KBr, cm^{-1}): 3 062m, 2 952m, 2 916m, 2 868m, 2 851m(ν_{Ar-H} , ν_{C-H}), 1 610s, 1 594s($\nu_{C=O}$, $\nu_{C=N}$), 1 551m, 1 520m, 1 460m(phenyl $\nu_{C=C}$), 524w(ν_{Sn-O}), 491w(ν_{Sn-N}), 482w(ν_{Sn-C})。 1H NMR(500 MHz, $CDCl_3$): δ 8.78(s, 1H), 8.75(s, 1H), 8.16~6.64(m, 10H), 4.10(q, 4H), 1.67~0.85(m, 42H)。 ^{13}C NMR(126 MHz, $CDCl_3$): δ 169.13, 161.54(O—C=N), 158.46, 150.42(—CH=N), 133.66~116.13(phenyl), 65.09(oxethyl —CH₂—), 26.85, 26.48, 22.55, 14.99, 13.63(butyl, oxethyl —CH₃)。 ^{119}Sn NMR(187 MHz, $CDCl_3$): δ -186.94。

用 0.702 g(2 mmol) 二丁基锡二乙酸酯替代上述步骤中的二丁基氧化锡,制得黄色晶体 0.832 g,产率 87.4%。m.p. 148 $^{\circ}C$ 。产物经谱学数据和单晶 X 射线衍射确证与配合物 **T1** 相同。

取 0.245 g(0.5 mmol) H_4L ,并用 0.367 g(1 mmol) 三苯基氢氧化锡代替 **T1** 制备步骤中的二丁基氧化锡,其余步骤与 **T1** 相同,得 0.462 g 黄色块状晶体配合物 **T2**,产率 89.5%。m.p. 297 $^{\circ}C$ 。元素分析($C_{50}H_{42}N_4O_6Sn_2$)实测值(计算值,%):C, 58.24(58.17);

H, 4.22(4.10); N, 5.31(5.43)。FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3 068m, 3 053m, 2 976m, 2 930m, 2 898m, 2 873m(ν_{Ar-H} , ν_{C-H}), 1 603s, 1 562s($\nu_{C=O}$, $\nu_{C=N}$), 1 509m, 1 476m(phenyl $\nu_{C=C}$), 552w(ν_{Sn-O}), 486w(ν_{Sn-N}), 447w(ν_{Sn-C})。 1H NMR(500 MHz, $CDCl_3$): δ 9.23(s, 1H), 9.07(s, 1H), 8.98~6.68(m, 30H), 4.22(m, 4H), 1.52(s, 6H)。 ^{13}C NMR(126 MHz, $CDCl_3$): δ 168.71, 161.94(O—C=N), 158.47, 150.96(—CH=N), 139.02~116.92(phenyl), 65.34(oxethyl —CH₂—), 15.24(oxethyl —CH₃)。 ^{119}Sn NMR(187 MHz, $CDCl_3$): δ -327.85。

1.4 晶体结构的测定

分别选取尺寸为 0.15 mm×0.12 mm×0.10 mm (H_4L)、0.12 mm×0.12 mm×0.10 mm (**T1**) 和 0.14 mm×0.12 mm×0.12 mm (**T2**) 的晶体,在 Bruker SMART APEX II 型 CCD 衍射仪上,采用经石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ nm$),以 φ - ω 扫描方式,在一定的 θ 范围(2.376° ~ 25.804° , H_4L ; 2.216° ~ 25.099° , **T1**; 2.286° ~ 27.459° , **T2**)内收集衍射数据,全部数据经 L_p 因子和多重扫描吸收校正,使用 Olex2 软件^[15]和 SHELXS^[16]程序解出晶体结构,用 SHELXL 程序对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法精修至收敛。由理论加氢法给出氢原子。**T1** 的部分丁基碳、**T2** 的部分苯环和乙氧基碳位置无序经裂分处理。有关晶体学数据见表 1。 H_4L 、**T1** 和 **T2** 的部分键长键角数据见表 2。

CCDC: 2092625, H_4L ; 2092626, **T1**; 2092627, **T2**。

表 1 H_4L 、**T1** 和 **T2** 的晶体学及结构精修数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for H_4L , **T1** and **T2**

Parameter	H_4L	T1	T2
Empirical formula	$C_{26}H_{26}N_4O_6$	$C_{42}H_{58}N_4O_6Sn_2$	$C_{50}H_{42}N_4O_6Sn_2$
Formula weight	490.51	952.35	1 032.25
Temperature / K	296.15	296.15	296.15
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Triclinic
Space group	$C2/c$	$Pbcn$	$P\bar{1}$
a / nm	1.714 6(12)	1.928 41(19)	1.215 61(12)
b / nm	1.365 5(9)	1.249 20(12)	1.279 27(13)
c / nm	1.218 6(8)	1.908 33(19)	1.590 77(16)
$\alpha / (^{\circ})$			94.055 0(10)
$\beta / (^{\circ})$	90.466(8)		96.369 0(10)
$\gamma / (^{\circ})$			112.034 0(10)
V / nm^3	2.853(3)	4.597 1(8)	2.262 0(4)
Z	4	4	2
$D_c / (Mg \cdot m^{-3})$	1.142	1.376	1.516

续表 1

μ / mm^{-1}	0.083	1.132	1.158
$F(000)$	1 032.0	1 952.0	1 036.0
θ range / (°)	2.376-25.804	2.216-27.572	2.286-27.459
Limiting indices (h, k, l)	-20-20, -16-16, -14-14	-25-25, -16-16, -24-24	-15-15, -16-16, -20-20
Reflection collected	13 980	52 431	28 225
Unique reflection (R_{int})	2 673 (0.069 7)	5 315 (0.029 8)	1 0251 (0.022 7)
Completeness to θ / %	98.3	99.6	99.6
Data, restraint, parameter	2 673, 0, 166	5 315, 458, 277	10 251, 183, 712
Goodness-of-fit on F^2	97.1	1.109	1.032
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.066\ 5$, $wR_2=0.173\ 2$	$R_1=0.055\ 8$, $wR_2=0.141\ 8$	$R_1=0.034\ 1$, $wR_2=0.082\ 2$
R indices (all data)	$R_1=0.141\ 5$, $wR_2=0.219\ 5$	$R_1=0.083\ 5$, $wR_2=0.173\ 3$	$R_1=0.046\ 1$, $wR_2=0.090\ 7$
Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	170, -210	1 160, -730	780, -540

表 2 H₄L、T1 和 T2 的部分键长和键角Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for H₄L, T1, and T2

H ₄ L					
O1—C5	0.121 9(3)	N1—N2	0.137 5(3)	N2—C6	0.127 9(4)
O2—C8	0.136 7(4)	N1—C5	0.134 3(4)		
C1—C5—N1—N2	179.2(2)	C5—N1—N2—C6	178.5(3)	N1—N2—C6—C7	177.3(3)
T1					
Sn1—O1	0.215 8(4)	Sn1—C19	0.209 8(12)	N1—C5	0.130 3(6)
Sn1—O2	0.209 2(4)	O1—C5	0.128 6(6)	N2—C6	0.130 2(6)
Sn1—N2	0.216 9(4)	O2—C8	0.131 6(6)		
Sn1—C15	0.213 3(8)	N1—N2	0.139 4(6)		
O1—Sn1—N2	73.00(14)	O2—Sn1—C19	97.1(4)	C19—Sn1—N2	114.1(4)
O2—Sn1—O1	156.35(14)	C15—Sn1—O1	93.9(3)	C19—Sn1—C15	132.2(5)
O2—Sn1—N2	83.36(15)	C15—Sn1—N2	112.9(3)		
O2—Sn1—C15	96.0(3)	C19—Sn1—O1	92.0(4)		
T2					
Sn1—O1	0.212 1(2)	Sn1—C33a	0.212 5(4)	Sn2—C39a	0.217 0(6)
Sn1—O3	0.206 2(2)	Sn2—O2	0.212 4(2)	Sn2—C45	0.210 8(3)
Sn1—N2	0.216 7(3)	Sn2—O4	0.206 5(2)	N1—N2	0.139 2(4)
Sn1—C27a	0.208 7(5)	Sn2—N4	0.215 6(2)		
O1—Sn1—N2	73.23(9)	C27a—Sn1—N2	117.2(3)	O4—Sn2—C45	95.17(11)
O1—Sn1—C33a	98.8(3)	C27a—Sn1—C33a	132.0(3)	O4—Sn2—C39a	101.5(3)
O3—Sn1—O1	155.84(10)	C33a—Sn1—N2	110.45(19)	N4—Sn2—C39a	115.5(3)
O3—Sn1—N2	83.57(10)	O2—Sn2—N4	73.36(9)	C45—Sn2—O2	93.48(10)
O3—Sn1—C27a	94.8(2)	O2—Sn2—C39a	91.7(3)	C45—Sn2—N4	121.02(10)
O3—Sn1—C33a	95.5(3)	O4—Sn2—O2	157.29(10)	C45—Sn2—C39a	122.2(3)
C27a—Sn1—O1	90.0(2)	O4—Sn2—N4	84.20(10)		

2 结果与讨论

2.1 配体及其配合物的晶体结构

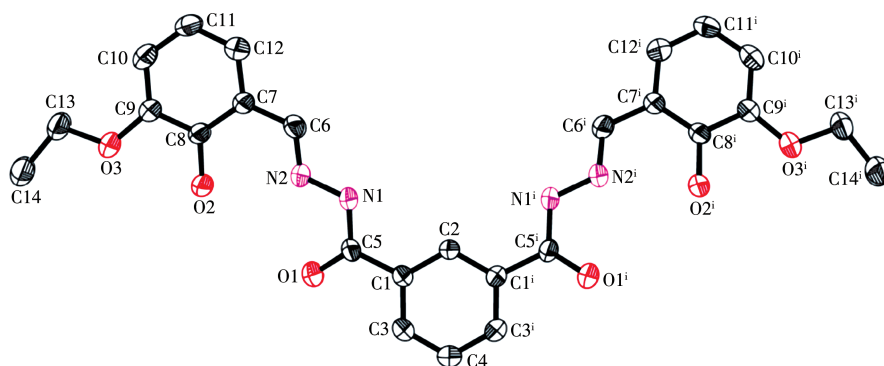
2.1.1 配体 H_4L 的晶体结构

H_4L 晶体属于单斜晶系 $C2/c$ 空间群。分子结构图(图1)显示,2个苯甲酰肼缩(3-乙氧基)水杨醛的酰基氧和羟基氧处于同方向。 $N1$ 上的 $H1$ 与 $C2$ 上的 $H2A$ 形成分子内双氢键^[21-24] $N1-H1\cdots H2A-C2$ ($H1\cdots H2A$ 0.206 3 nm); $O2-H2$ 与 $N2$ 通过形成氢键 ($H2\cdots N2$ 0.185 6 nm) 组成六元环。通过邻近分子之间形成的氢键 $C11-H11\cdots O2^i$ 、 $C13-H13B\cdots O1^i$ (Symmetry code: $^i 3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$), 晶体堆积成二维超分子结构。酰胺的羰基未形成烯醇式, $C5-O1$ 与 $C8-O2$ 关于 $N1-N2-C6$ 链成顺式结构, $C1\sim C7$ 和 $C1^i\sim C7^i$ 两条酰胺链呈反式稍扭曲, 如 $C1\sim C7$ 链,

链上6个原子依次构成的3个扭转角分别为 2.7° 、 1.5° 和 0.8° , 链与苯环几乎共平面, 水杨醛的苯环与中心苯环形成 7.81° 的平面角, 但整个分子几何结构关于 $C2\cdots C4$ 轴对称。

2.1.2 配合物 **T1** 的晶体结构

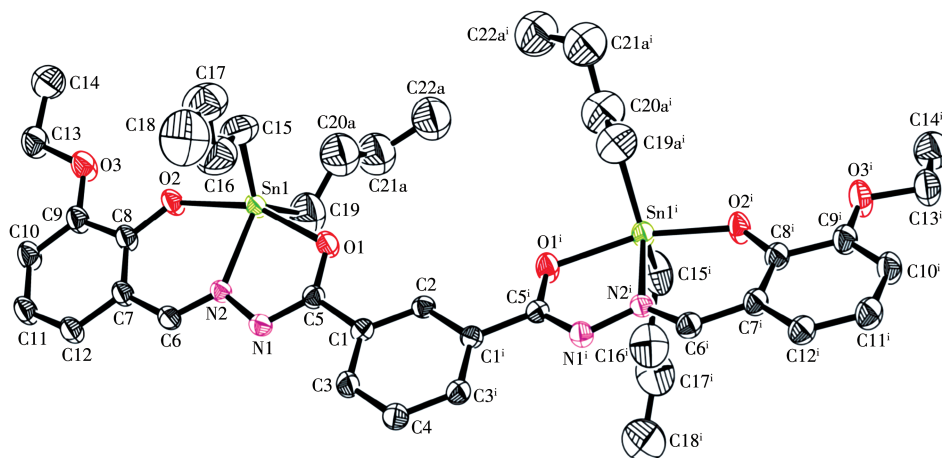
T1 的晶体(图2)为正交晶系 $Pbcn$ 空间群, 单元结构中包含1个配体 L^+ 和2个二丁基锡(IV)。配体的酰胺基团发生羰基烯醇化并与亚胺形成共振, 配基链经 $C1\sim C5$ 和 $C1^i\sim C5^i$ (Symmetry code: $^i 1-x, y, 1/2-z$) 键翻转 180° 变为向内取向并与锡配位形成1个六元环和1个五元环, 其最小二乘平面的均方偏差分别为 0.001 4、0.000 4 nm, 2个螯合环几乎共平面。中心锡与配体的氧、氮及丁基碳原子组成变形三角双锥构型。整个分子几何结构仍是关于 $C2\cdots C4$ 轴对称, $C1\sim C5$ 和 $C1^i\sim C5^i$ 两条酰胺链上6个原子依次



All hydrogen atoms are omitted for clarity; Probability of ellipsoid: 30%; Symmetry code: $^i 1-x, +y, 1/2-z$

图1 配体 H_4L 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of ligand H_4L



Some disordered atoms and all hydrogen atoms have been omitted for clarity; Probability of ellipsoid: 30%; Symmetry code: $^i 1-x, +y, 1/2-z$

图2 配合物 **T1** 的分子结构

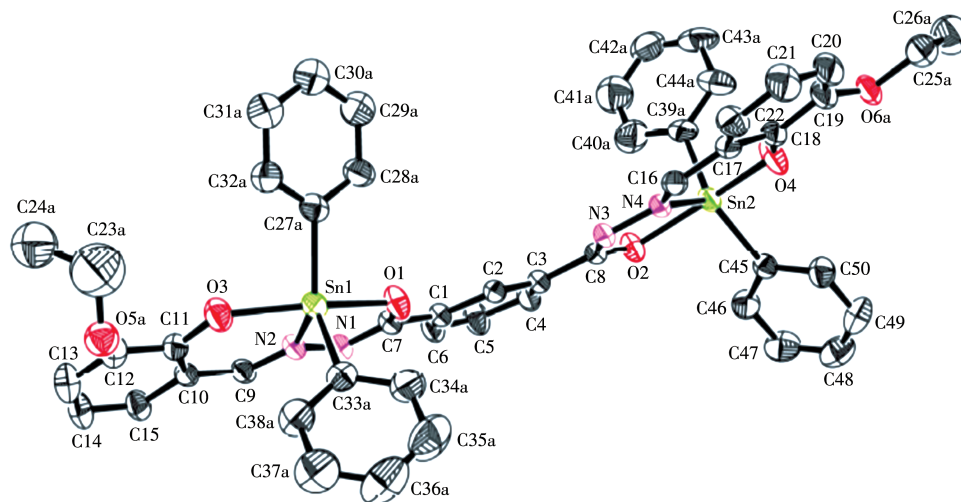
Fig.2 Molecular structure of complex **T1**

构成的3个扭转角分别为 $\angle\text{C1C5N1N2}=178.5(4)^\circ$, $\angle\text{C5N1N2C6}=177.4(5)^\circ$, $\angle\text{N1N2C6C7}=179.2(5)^\circ$ 。由于五、六元环的刚性作用和二丁基的空间效应,使水杨醛的苯环与中心苯环形成的平面角(13.6°)比配体大。

2.1.3 配合物 **T2** 的晶体结构

T2 的晶体(图3)为三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群,1个配体 L^{4-} 与2个二苯基锡(IV)配位构成双核配合物。苯基取代了 **T1** 的丁基后, **T2** 的主要键长、键角与相应配体的键参数发生类似 **T1** 的变化。可能由于苯基的空间效应的影响,反应过程中三苯基氢氧化锡脱了1个苯基,配体与2个二苯基锡的结构也不同。C3—C8键保持配体构型, C1—C7键由配体向外的构型翻转 180° 变为向内构型,2个酰胺键以反式分别与二苯基锡配位,配位原子与中心锡形成反式双

核不对称变形三角双锥的配合物。配位原子与 Sn1、Sn2 配位分别形成1个六元环和1个五元环,其最小二乘平面的均方偏差分别为 $0.006\ 3$ 、 $0.001\ 9$ nm 和 $0.001\ 7$ 、 $0.004\ 5$ nm,说明锡原子的螯合环共面性良好,但比配合物 **T1** 差。此外, **T2** 含配体的3个苯环、2个锡原子上的4个苯环,苯环相互不对称。这7个苯环(无序分裂只统计a环原子)分别用 Cy1 (C1~C6)、Cy2(C10~C15)、Cy3(C17~C22)、Cy4(C27a~C32a)、Cy5(C33a~C38a)、Cy6(C39a~C44a)和 Cy7(C45~C50)表示,它们之间构成21个平面角,其中 Cy1 与 Cy2、Cy3 的平面角分别为 17.66° 和 12.88° ,说明由于受苯基影响,配体苯环共面比 **T1**、 H_4L 差,2个锡原子上的苯环平面角为 Cy4-Cy5 51.08° 和 Cy6-Cy7 63.20° ,两苯环分别伸向锡原子外。



Some disordered atoms and all hydrogen atoms have been omitted for clarity; Probability of ellipsoid: 30%

图3 配合物 **T2** 的分子结构

Fig.3 Molecular structure of complex **T2**

2.2 谱学性质

2.2.1 红外光谱

配体 H_4L 在 $3\ 518\ \text{cm}^{-1}$ 处出现移向低频的酚羟基 O—H 伸缩振动峰,表明自由配体分子内存在 $\text{O2—H2}\cdots\text{N2}$ 氢键;在 $3\ 284\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现氨基的 N—H、苯环和乙基的 C—H 伸缩振动峰;羰基强特征峰在 $1\ 658\ \text{cm}^{-1}$;亚胺基出现在 $1\ 609\ \text{cm}^{-1}$;苯环的骨架 $\text{C}=\text{C}$ 在 $1\ 562$ 、 $1\ 465\ \text{cm}^{-1}$ 有取代苯环的多峰。当 H_4L 分别与二丁基锡、二苯基锡生成配合物 **T1**、**T2** 后,这些特征吸收峰发生变化:酚羟基 O—H 特征峰消失;羰基与邻近氨基发生酮式向烯醇式($\text{—C(O)—NH}\longrightarrow\text{—C(OH)=N—}$)转化脱质子,并与锡配

位使 $\text{C}=\text{O}$ 和 N—H 特征峰也消失;亚胺基与锡配位 ($\text{C}=\text{N}\rightarrow\text{Sn}$),使 $\text{C}=\text{N}$ 特征峰弱化红移,并在配合物的红外光谱低波数区出现 $\text{O(N)}\rightarrow\text{Sn}$ 和 C—Sn 的弱峰^[12,17-18]。

2.2.2 紫外可见光谱

H_4L 、**T1** 和 **T2** 的氯仿溶液 ($50\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的紫外可见光谱(图4插图)显示,配体 H_4L 在 $302\ \text{nm}$ 有最大吸收波长,配合物 **T1** 和 **T2** 几乎有相同的吸收曲线,分别有2个最大吸收峰: 342 、 $426\ \text{nm}$ (**T1**), 344 、 $422\ \text{nm}$ (**T2**)。 300 和 $350\ \text{nm}$ 吸收归属于共振苯环、 $\text{C}=\text{N}$ 的 $\pi\text{--}\pi^*$ 和 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁^[19],配合物比配体 H_4L 的紫外吸收峰明显增强,且配合物的最大吸收峰发生红

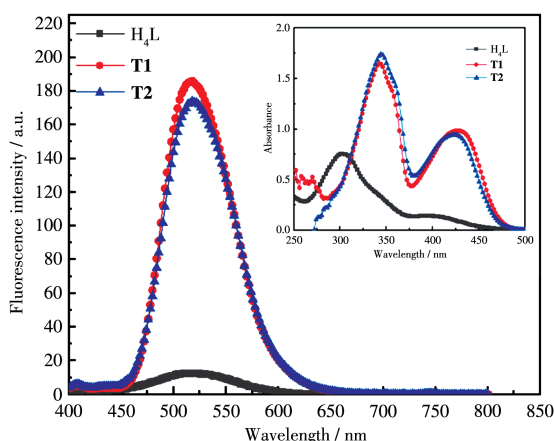


图4 H_4L 、**T1**和**T2**的 $CHCl_3$ 溶液的紫外可见光谱(插图)和荧光光谱

Fig.4 UV-Vis (Inset) and fluorescence spectra of H_4L , **T1** and **T2** in $CHCl_3$

移,可能配体羰基烯醇化和氨基脱氢形成大共轭体系与锡原子配位,使得紫外光谱增强和吸收峰红移。

2.2.3 核磁共振谱

在 1H NMR谱的低场, H_4L 分别出现酚羟基($ArO-H$, $\delta=13.73$)、氨基($N-H$, $\delta=11.09$)和碳氮双键($CH=N$, $\delta=9.93$)上的氢谱特征信号;在 $\delta=7.47\sim 7.05$ 范围为苯环氢质子的多重峰信号; $\delta=4.14$ 处的峰归属乙氧基的亚甲基氢;在 $\delta=1.57$ 处多峰归属于甲基氢质子信号。在 ^{13}C NMR谱的低场,分别出现羰基碳($C=O$, $\delta=167.02$)和Schiff碱碳($CH=N$, $\delta=160.46$)、连氧的苯环碳($\delta=149.94$ 、 149.28 、 147.19),以及多条苯环碳($\delta=144.35\sim 100.35$)的特征谱线,在高场还分别有亚甲基碳($\delta=68.66$)和甲基碳($\delta=15.48$)的谱线。

当 H_4L 与二丁基锡、二苯基锡配位后,在配合物**T1**、**T2**的 1H NMR谱中,酚羟基氢、氨基氢质子信号消失^[11];Schiff碱双键($HC=N$)的氢和苯环氢分别向高场和低场移动。这可能是配体脱氢和酰胺的羰基与邻近氨基发生酮式向烯醇式($-C(O)-NH- \rightarrow -C(OH)=N-$)转化形成共轭结构并发生电荷平均化的结果。但此羰基碳原子仍为 sp^2 杂化结构,与氧形成的双键转化为与氮形成双键,并仍受氧、氮原子的影响,在低场 $\delta=160\sim 170$ 范围还有 ^{13}C NMR谱特征谱线;另外 $\delta=116\sim 140$ 范围有多条苯环碳以及配体乙氧基的亚甲基碳和甲基碳的特征线。配合物还在 ^{119}Sn NMR谱高场出现Sn的谱线^[20]。这些谱学特征表征和佐证了配合物的结构。

2.3 配体及其配合物的荧光性质

在荧光光谱仪上,对浓度为 $50\ \mu mol\cdot L^{-1}$ 的配体(H_4L)及配合物(**T1**、**T2**)的氯仿溶液进行3D扫描,确定测试溶液所用的激发波长分别为340 nm (H_4L)、365 nm (**T1**)和370 nm (**T2**),然后分别以激发波长在400~800 nm范围测试 H_4L 、**T1**和**T2**的氯仿溶液的荧光光谱。结果发现, H_4L 在520 nm具有很弱的荧光性质,**T1**和**T2**在518 nm处出现一个较强的荧光发射峰(图4)。几乎没有荧光性质的 H_4L 与丁(苯)基锡结合,产生双(3-乙氧基水杨醛)缩间苯二甲酰脲四丁(苯)基二锡配合物后,可能由于配位作用产生更大的平面共轭刚性结构,使配合物**T1**和**T2**比 H_4L 的荧光强度分别增加15倍和14倍^[11],成为一种具有强荧光性质的物质。

3 结 论

通过3-乙氧基水杨醛和间苯二甲酰肼的缩合反应,制备双(3-乙氧基水杨醛)缩间苯二甲酰脲配体 H_4L 。 H_4L 与二丁基氧化锡、三苯基氢氧化锡的甲醇溶剂热反应,成功地合成了配体构型翻转的配合物:双(3-乙氧基水杨醛)缩间苯二甲酰脲四丁基二锡(**T1**)和双(3-乙氧基水杨醛)缩间苯二甲酰脲四苯基二锡(**T2**)。初步测试浓度为 $50\ \mu mol\cdot L^{-1}$ 的 H_4L 、**T1**和**T2**的氯仿溶液的荧光性质表明, H_4L 溶液在520 nm有弱荧光,**T1**和**T2**溶液在518 nm具有较强的荧光发射峰。

参考文献:

- [1]Gupta P, Panda T, Allu S, Borah S, Baishya A, Gunnam A, Nangia A, Naumov P, Nath N K. Crystalline Acylhydrazone Photoswitches with Multiple Mechanical Responses. *Cryst. Growth Des.*, **2019**,**19**(5):3039-3044
- [2]Mazur L, Jarzemska K N, Kamiński R, Woźniak K, Pindelska E, Pisklak M Z. Substituent and Solvent Effects on Intermolecular Interactions in Crystals of *N*-Acylhydrazone Derivatives: Single-Crystal X-ray, Solid-State NMR, and Computational Studies. *Cryst. Growth Des.*, **2014**,**14**(5):2263-2281
- [3]Chakraborty S, Bhattacharjee C R, Mondal P, Prasad S K, Rao D S S. Synthesis and Aggregation Behaviour of Luminescent Mesomorphic Zinc(II) Complexes with 'Salen' Type Asymmetric Schiff Base Ligands. *Dalton Trans.*, **2015**,**44**(16):7477-7488
- [4]Hu J H, Li J B, Sun Y, Pei P X, Qi J. A Turn-on Fluorescent Chemosensor Based on Acylhydrazone for Sensing of Mg^{2+} with a Low Detection Limit. *RSC Adv.*, **2017**,**7**(47):29697-29701

- [5] Roztocki K, Szufla M, Hodorowicz M, Senkovska I, Kaskel S, Matoga D. Introducing a Longer versus Shorter Acylhydrazone Linker to a Metal-Organic Framework: Parallel Mechanochemical Approach, Non-isorecticular Structures, and Diverse Properties. *Cryst. Growth Des.*, **2019**,**19**(12):7160-7169
- [6] Pandian T S, Cho S J, Kang J. Dihydrogen Phosphate as a Hydrogen-Bonding Donor Element: Anion Receptors Based on Acylhydrazone. *J. Org. Chem.*, **2013**,**78**(23):12121-12127
- [7] Feng Y L, Zhang F X, Kuang D Z. Syntheses, Structures and Herbicidal Activity of Bis(5-*R*-2-hydroxybenzylidene) Thiocarbonylhydrazide Monobutyltin Complexes [R: H(T1), Me(T2)]. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2019**,**38**(5):719-726
- [8] Terrence J C, Brian G F, Zheng G H, Kimberly L K, Eckard M, Clifford E F R, Wright L J. High Valent Transition Metal Chemistry—Synthesis and Characterization of an Intermediate-Spin Iron(IV) Complex of a Strong π -Acid Ligand. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**,**114**(22): 8724-8725
- [9] He C, Wu X, Kong J C, Tao L T, Zhang X L, Duan C Y. A Hexanuclear Gadolinium-Organic Octahedron as a Sensitive MRI Contrast Agent for Selectively Imaging Glucosamine in Aqueous Media. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**:9290-9292
- [10] 冯泳兰, 邝代治, 张复兴, 庾江喜, 蒋伍玖, 朱小明. 具有聚集荧光增强性质的双(4-二乙氨基水杨醛)缩偶氮二甲酰肼二丁基锡的合成和晶体结构. *无机化学学报*, **2019**,**35**(2):307-313
FENG Y L, KUANG D Z, ZHANG F X, YU J X, JIANG W J, ZHU X M. Synthesis and Crystal Structure of Bis(4-(diethylamino)salicylaldehyde) Azodicarbonhydrazide Dibutyltin Complex with Aggregation Induced Emission Properties. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2019**,**35**(2): 307-313
- [11] 冯泳兰, 杨春林, 张复兴, 邝代治. 双(取代水杨醛)缩卡巴腓及其苄基锡配合物的合成、表征、荧光性质和除草活性. *无机化学学报*, **2019**,**35**(10):1737-1745
FENG Y L, YANG C L, ZHANG F X, KUANG D Z. Synthesis, Characterization, Fluorescence Properties and Herbicidal Activity of Bis (Substituted Salicylaldehyde) Carbonylhydrazide and Its Benzyltin Complexes. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2019**,**35**(10):1737-1745
- [12] Feng Y L, Zhang F X, Kuang D Z, Yang C L. Two Novel Dibutyltin Complexes with Trimers and Hexanuclear Based on the Bis(5-Cl/Me-salicylaldehyde) Carbonylhydrazide: Syntheses, Structures, Fluorescent Properties and Herbicidal Activity. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2020**,**39**(4):682-692
- [13] Yang L Y, Wu X, He C, Li Z Y, Duan C Y. Metal-Organic Polyhedra for Selective Sensing of Ribonucleosides Through the Cooperation of Hydrogen-Bonding Interactions. *Dalton Trans.*, **2010**,**39**:7727-7732
- [14] Liu Y, Lin Z H, He C, Zhao L, Duan C Y. A Symmetry-Controlled and Face-Driven Approach for the Assembly of Cerium-Based Molecular Polyhedral. *Dalton Trans.*, **2010**,**39**:11122-11125
- [15] Dolomanov O V, Bourhis L J, Gildea R J, Howard J A K, Puschmann H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, **2009**,**42**:339-341
- [16] Sheldrick, G M. SHELXT—Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2015**,**A71**:3-8
- [17] Nath M, Saini P K. Chemistry and Applications of Organotin(IV) Complexes of Schiff Bases. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**:7077-7121
- [18] Yan F F, Ma C L, Li Q L, Zhang S L, Ru J, Cheng S, Zhang R F. Syntheses, Structures and Anti-Tumor Activity of Four Organotin(IV) Dicarboxylates Based on (1,3,4-Thiadiazole-2,5-diylthio) Diacetic Acid. *New J. Chem.*, **2018**,**42**:11601-11609
- [19] 洪山海. 光谱解析法在有机化学中的应用. 北京:科学出版社, **1980**:368-385
HONG S H. *Application of Spectral Analysis in Organic Chemistry*. Beijing: Science Press, **1980**:368-385
- [20] Jiang W J, Mo T Z, Zhang F X, Kuang D Z, Tan Y X. Syntheses, Crystal Structures and *In Vitro* Anticancer Activities of Dibenzyltin Compounds Based on the *N*-(2-Phenylacetic acid)-aroyl Hydrazone. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2020**,**39**(4):673-681
- [21] Fakhraee S, Souri M. Double Hydrogen Bond Interaction in 7-Azaindole Complexes with Protic Solvents. *J. Mol. Graph. Model.*, **2016**,**70**: 45-53
- [22] Dai J, Yamamoto M, Sowa T K, Maekawa M, Suenaga Y, Munakata M. Double Hydrogen Bond- and π - π -Stacking-Assembled Two-Dimensional Copper(I) Complex of 2-Hydroxyquinoxaline. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**(12):2688-2690
- [23] Wang Z P, Xiang F F, Lu Y, Wei S, Li C, Liu X Q, Liu L C, Wang L. Double Hydrogen Bond Mediating Self-Assembly Structure of Cyanides on Metal Surface. *Physica B*, **2016**,**499**:70-75
- [24] Feng L, Bai F Q, Wu Y, Zhang H X. Does the Molecular Structure of CaH_2 Affect the Dihydrogen Bonding in $\text{CaH}_2 \cdots \text{HY}$ ($\text{Y}=\text{CH}_3$, C_2H_3 , C_2H , CN, and NC) Complexes? A Quantum Chemistry Study Using MP2 and B3LYP Methods. *Sci. China Chem.*, **2012**,**55**(2):262-269