

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

冯泳兰 邝代治* 张复兴 庾江喜 蒋伍玖 朱小明

(衡阳师范学院化学与材料科学学院, 功能金属有机材料湖南省高校重点实验室,
功能金属有机化合物湖南省重点实验室, 衡阳 421008)

摘要: 在甲醇溶液中, 卡巴肼、(4-二乙氨基)水杨醛和二乙酸二丁基锡“一锅法”反应, 合成了一个新颖的基于双(4-二乙氨基水杨醛)缩偶氮二甲酰肼(L)的七配位有机锡配合物 $[\text{Sn}(\text{L})(n\text{-butyl})_2]_n$ (**T**)。经元素分析、IR、(^1H , ^{119}Sn , ^{13}C)NMR 和 X 射线衍射晶体结构表征, **T** 的晶体属单斜晶系 $C2/c$ 空间群, 中心锡周围由双(4-二乙氨基水杨醛)缩偶氮二甲酰肼的 O, N 配位原子占据赤道位置和 2 个丁基占据顶端位置形成畸变五角双锥构型。通过烯醇式氧原子的桥联配位作用, **T** 向一维带状无限扩展产生“竹筏状”超分子结构。配合物 **T** 在二甲基甲酰胺、四氢呋喃、乙醇、甲醇和甲苯有机溶剂及其有机溶剂-水混合物中具有强荧光发射峰, 当含水量的体积分数在 0~10%(V/V)时具有良好的聚集荧光增强效应, 含水量大于 10%(V/V)时发生荧光淬灭。

关键词: 双(4-二乙氨基水杨醛)缩偶氮二甲酰肼; 丁基锡配合物; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.43²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)02-0307-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.043

Synthesis and Crystal Structure of Bis(4-(diethylamino)salicylaldehyde) Azodicarbonhydrazide Dibutyltin Complex with Aggregation Induced Emission Properties

FENG Yong-Lan KUANG Dai-Zhi* ZHANG Fu-Xing YU Jiang-Xi JIANG Wu-Jiu ZHU Xiao-Ming

(Key Laboratory of Functional Metal-organic Compounds of Hunan Province, Key Laboratory of Functional

Organometallic Materials of Hengyang Normal University, College of Hunan Province,

College of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008, China)

Abstract: A novel seven-coordinated organotin complex $[\text{Sn}(\text{L})(n\text{-butyl})_2]_n$ (**T**) based on bis(4-(diethylamino)salicylaldehyde) azodicarbonhydrazide (L) has been prepared by a one-pot reaction of carbohydrazide, 4-(diethylamino)salicylaldehyde and dibutyltin diacetate in methanol environments. The complex has been structurally characterized by elemental analysis, IR, (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn) NMR spectra. The crystal of **T** belongs to monoclinic system and $C2/c$ space group. The coordination around tin is distorted pentagonal bipyramid configuration by O, N atoms of L in the equatorial positions and the two butyl at the apices. A supramolecular structure of one-dimensional bands with a bamboo-row-like framework is formed by the bridging coordination of enol oxygen atoms. The complex had strong fluorescence emission in organic solvents, dimethyl formamide, tetrahydrofuran, ethanol, methanol and toluene, and in mixed solvents of organic solvent and water. When the volume fraction of water content is between 0 and 10%(V/V), the aggregation induced enhancement effect (AIEE) was good, and fluorescence quenching occurred when the water content was more than 10%(V/V). CCDC:1868342.

Keywords: bis(4-(diethylamino)salicylaldehyde) azodicarbonhydrazide; butyltin complex; crystal structure; fluorescence property

收稿日期: 2018-11-01. 收修稿日期: 2018-11-29.

湖南省高校创新平台开放基金(No.16K011)和功能金属有机化合物湖南省高校科技创新团队支持计划资助项目。

*通信联系人。E-mail: hnkcg@qq.com; 会员登记号: S06N8374M1012.

0 引言

含偶氮基(-N=N-)的偶氮化合物由于具有顺、反几何异构的结构特征及稳定性的差异,表现出特殊的光学性质,在染色、光学元件和灵敏显色剂等领域具有广泛的应用^[1-5],引起了光学材料和分析化学工作者的兴趣。偶氮基的氮存在孤电子对,可与金属配位,产生结构多样的配合物^[6-7],对调控结构和开发新性质材料起着重要作用;许多偶氮化合物还具有较好的生物活性^[8-9],引起了合成化学、结构化学和药物化学工作者的关注。偶氮化合物主要通过重氮盐的偶联反应、氧化偶氮化合物和硝基化合物的还原反应,芳香胺的氧化反应或氢化偶氮化合物的氧化反应制备,还可通过氧化具有替在偶氮键的联二脲($\text{NH}_2\text{CONH-NHCONH}_2$)制得含 4 个可配位氮、氧原子的偶氮二甲酰胺($\text{NH}_2\text{CON=NCONH}_2$)等。偶氮二甲酰胺可用于组装偶氮二甲酰胺/金属-有机骨架复合材料^[10],但由于偶氮二甲酰胺中酰胺基的配位作用较弱,与金属较难配位,人们由酰胺联想到酰肼,利用酰肼的氨基与醛、酮缩合,衍生出具有强配位作用的亚胺 Schiff 碱为配体^[11-12],进而合成其金属配合物^[13]。

我们在甲醇溶液中,将卡巴肼、(4-二乙氨基)水杨醛和二乙酸二丁基锡混合加热,“一锅法”合成了新型双(4-二乙氨基水杨醛)缩偶氮二甲酰肼丁基锡配合物 $[\text{Sn}(\text{L})(n\text{-butyl})_2]_n$ (**T**),初步研究了该配合物在 DMF、THF、EtOH、MeOH 和甲苯及其有机溶剂-水混合溶剂体系中的荧光性质,结果表明,**T** 在上述溶剂中具有良好的聚集荧光增强性质。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Bruker Avance 500 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司, ^1H 、 ^{13}C 和 ^{119}Sn NMR 核磁共振谱测定用 TMS 作内标, ^{119}Sn NMR 谱还用 Me_4Sn 外标, CDCl_3 为溶剂);IR Prestige-21 傅立叶红外光谱仪(日本岛津公司,4 000~400 cm^{-1} ,KBr 压片);F-7000 荧光光谱仪(日本岛津公司);PE-2400(II)元素分析仪(美国 PE 公司);Bruker SMART APEX II CCD X 射线单晶衍射(德国 Bruker 公司);X-4 双目体视显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司)。

二乙酸二丁基锡(95%)、卡巴肼和 4-(二乙氨基)水杨醛(化学纯)购于萨恩化学技术(上海)有限公司。

其它试剂、溶剂均为化学纯。

1.2 配合物的合成

向反应瓶中加入 2 mmol (0.180 2 g) 卡巴肼、2 mmol(0.386 4 g)(4-二乙氨基)水杨醛、2 mmol(0.702 1 g)二乙酸二丁基锡和 15 mL 甲醇。搅拌反应物混合均匀后加热回流反应 24 h,冷却至室温,得黄色甲醇溶液,静置 4 d 析出棕黄色晶体。减压旋转蒸发甲醇溶液除去大部分溶剂,过滤,用少量甲醇重结晶,又得部分棕黄色晶体,合并得产品 0.62 g,产率 64.7%。m.p. 124 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR(CDCl_3 , 500 MHz): δ 8.34 (s, 2H, Ar-H), 6.92~6.94 (m, 2H, Ar-H), 6.13~6.15 (m, 2H, Ar-H), 5.95 (s, 2H, N=C-H), 3.38~3.40 (m, 8H, N-CH₂-), 1.19~2.03 (m, 48H, 甲基和丁基的亚甲基氢); ^{13}C NMR(CDCl_3 , 500 MHz): δ 170.61 (C=O), 168.67 (C=N), 159.27, 153.60, 136.16, 106.69, 103.29, 100.58 (Ar-C), 77.28~76.77 (CDCl_3), 44.53 (N-CH₂-), 26.92, 26.49, 21.63 (-CH₂-), 13.61 (-CH₃), 12.84 (-CH₃); ^{119}Sn (CDCl_3 , 500 MHz): δ -191.78。IR (KBr, cm^{-1}): 2 959, 2 922, 2 870, 855 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 1 597 (s, $\nu_{\text{C=O}}$), 1 524 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 592 (s, $\nu_{\text{Sn-O}}$), 530 (s, $\nu_{\text{Sn-N}}$), 482 (s, $\nu_{\text{Sn-C}}$); 元素分析按 $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_4\text{Sn}_2$ 计算值(%): C, 50.13; H, 6.73; N, 11.69。实测值(%): C, 50.27; H, 6.75; N, 11.53。

1.3 配合物晶体结构的测定

选取尺寸 0.23 mm×0.21 mm×0.20 mm 的晶体,在 Bruker SMART APEX II CCD 衍射仪上,采用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),于 296(2) K,以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式收集衍射数据。全部数据经 L_p 因子和多重扫描吸收校正后,由直接法解出晶体结构,全部非氢原子坐标在差值 Fourier 合成中陆续确定,由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坐标及其各向同性和各向异性热参数采用全矩阵最小二乘法修正;全部结构分析计算工作采用 SHELXTL-97 程序完成^[14]。

CCDC: 1868342。

2 结果与讨论

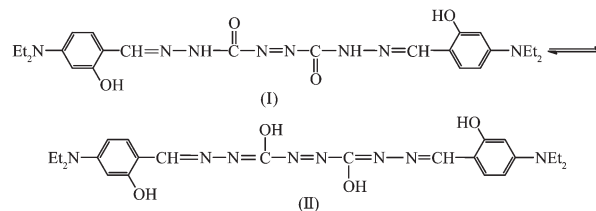
2.1 配合物的晶体结构

卡巴肼具有 2 个能与醛缩合的氨基,可形成单取代的醛缩卡巴肼,也可形成 1,5-双取代的醛缩卡巴肼 Schiff 碱。在我们的实验条件下,用卡巴肼与 4-二乙氨基水杨醛按物质的量之比 1:1 反应,得到一个由 2 个卡巴肼之间脱去 1 个肼分子产生偶氮键相连,并与 2 个 4-二乙氨基水杨醛缩合,含有 10

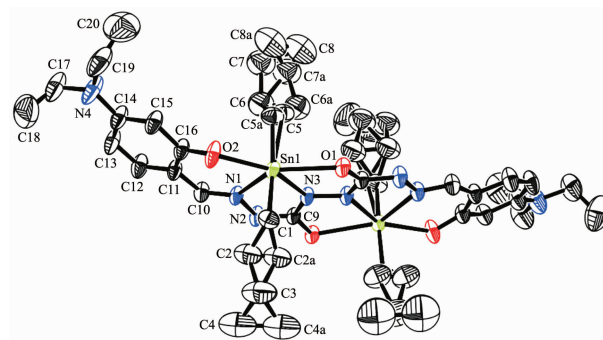
个可配位 N、O 原子的新配体。这种偶氮二甲酰肼缩双水杨醛, 往往发生酮式(I)与烯醇式(II)相互转化 (Scheme 1)^[15-16], 烯醇氧与二乙酸二丁基锡的乙酸根交换配位, 形成“一锅法”合成, 获得未见文献报道的标题配合物。

晶体分子结构分析表明, 配体的偶氮键(-N=N-)以反式构型分别连接甲酰肼缩 (4-二乙氨基水杨醛), 配合物由配体的烯醇式(II)与 2 个二丁基锡配位组成一个以-N=N-为中心对称的独立结构单元。由于偶氮原子分别与 2 个 Sn 原子配位而削弱了 N=N 键, 键长(0.141 8(7) nm)明显比未配位的键(0.127 8(3) nm)增长^[17]。每个锡原子分别与烯醇式 O(1)、酚羟基 O(2)、Schiff 碱的亚氮 N(1)和偶氮 N(3), 以及邻近分子的烯醇式氧原子配位。5 个氮、氧原子与 Sn(1)原子配位稠合成曲面的结构。以偶氮键为中心的 2 组二面角 $\angle \text{Sn}(1)\text{-N}(3)\text{-N}(3^{\text{ii}})\text{-Sn}(1^{\text{ii}})$ 和 $\angle \text{C}(9)\text{-N}(3)\text{-N}(3^{\text{ii}})\text{-C}(9^{\text{ii}})$ (Symmetry codes: $^{\text{ii}} -x+1, y, -z+1/2$) 分别为 176.92° 和 170.20° , 其中 $\mu_2\text{-O}(1)$ 桥联 2 个 Sn 原子, 由一个共价 O-Sn 键(0.249 3(3) nm)和一个配键 $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ (0.255 3(3) nm)组成 Sn_2O_2 棱形四元环, O(1)-O(1ⁱ)和 Sn(1)-Sn(1ⁱ)(Symmetry codes: $^{\text{i}} -x+1, -y+1, -z+1$)之间的空间距离分别为 0.268 4 和 0.427 3 nm。亚氮 N(1)和酚羟基 O(2)与 Sn 组成六元环, 中间的=N=N=C(O⁻)-N=N-C(O⁻)=与 Sn 形成 2 个五元环, 2 个二乙氨基苯处于曲面的两边, 从独立单元的 *c* 轴方向看

去, 类似一“竹筏”形, Sn(1)上的 2 个丁基竖立于船的上、下方, 如同“船夫及倒影”。独立单元的 O-Sn 键、N-Sn 和 C-Sn 键长及配基原子与锡原子之间的键角各不相等(表 2), 因此, 配合物中心锡与配基原子形成畸变程度较大的五角双锥构型^[18]。



Scheme 1 Keto-enol interconversion of 1,8-disubstituted azodicarbonhydrazide



Ellipsoid probability: 35%; “a” represents the corresponding disordered atoms in crystals

图 1 配合物 T 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the complex T

表 1 配合物 T 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of complex T

Empirical formula	C ₄₀ H ₆₄ N ₈ O ₄ Sn ₂	Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.152
Formula weight	958.41	<i>F</i> (000)	1 968
Temperature / K	296(2)	θ range / (°)	1.54~25.03
Crystal system	Monoclinic	Limiting indices (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-32~32, -15~15, -15~15
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	Reflection collected	20 683
<i>a</i> / nm	2.747 5(4)	Unique reflection (<i>R</i> _{int})	3 976 (0.029 0)
<i>b</i> / nm	1.288 5(2)	Completeness to θ / %	99.7
<i>c</i> / nm	1.323 5(2)	Data, restraint, parameter	3 976, 97, 264
β / (°)	105.498(2)	Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.037
Volume / nm ³	4.515 2(13)	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.039 5, <i>wR</i> ₂ =0.099 9
<i>Z</i>	8	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	<i>R</i> ₁ =0.050 3, <i>wR</i> ₂ =0.110 0
<i>D</i> _c / (Mg·m ⁻³)	1.410	Largest diff. peak and hole / (e ⁻ ·nm ⁻³)	1 554, -471

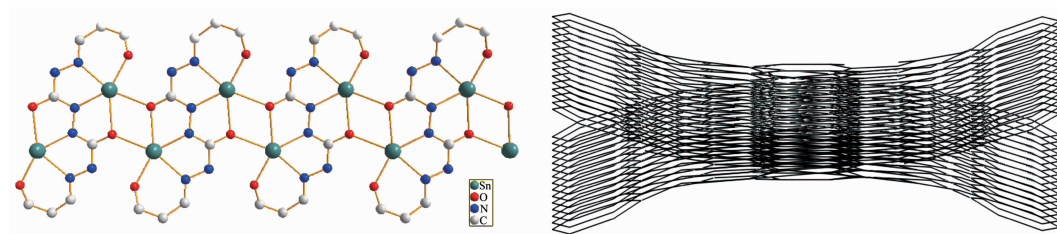
表 2 配合物 T 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complex T

Sn(1)-O(1)	0.249 3(3)	Sn(1)-C(1)	0.210 3(5)	C(9)-N(2)	0.135 9(6)
O(1)-Sn(1 ⁱ)	0.255 3(3)	Sn(1)-C(5)	0.217(2)	N(3)-C(9)	0.130 2(6)

续表 2

Sn(1)-O(2)	0.221 9(3)	N(1)-C(10)	0.128 6(6)	N(3)-N(3 ⁱⁱ)	0.141 8(7)
Sn(1)-N(1)	0.236 2(4)	N(1)-N(2)	0.140 2(5)	O(1)-C(9 ⁱⁱ)	0.128 4(5)
Sn(1)-N(3)	0.221 0(3)	O(1)-O(1 ⁱ)	0.268 4	Sn(1)-Sn(1 ⁱ)	0.427 3
O(2)-Sn(1)-O(1)	147.52(11)	N(3)-Sn(1)-O(2)	144.93(13)	C(1)-Sn(1)-C(5)	163.5(6)
N(1)-Sn(1)-O(1)	135.36(10)	C(1)-Sn(1)-O(2)	88.6(2)	O(1 ⁱⁱ)-C(9)-N(3)	125.1(4)
N(3)-Sn(1)-O(1)	67.54(11)	C(5)-Sn(1)-O(2)	91.4(5)	N(3)-C(9)-N(2)	116.4(4)
C(1)-Sn(1)-O(1)	88.00(18)	N(3)-Sn(1)-N(1)	67.88(12)	C(9)-N(3)-N(3 ⁱⁱ)	113.8(4)
C(5)-Sn(1)-O(1)	83.2(4)	C(1)-Sn(1)-N(1)	94.39(18)	Sn(1)-O(1)-Sn(1 ⁱ)	115.73(11)
O(2)-Sn(1)-N(1)	77.10(12)	C(5)-Sn(1)-N(1)	101.7(5)	O(1)-Sn(1)-O(1 ⁱ)	64.27(11)

Symmetry codes: ⁱ -x+1, -y+1, -z+1; ⁱⁱ -x+1, y, -z+1/2

Ethyl, butyl, benzene ring and hydrogen atoms are omitted for clarity

图 2 配合物 **T** 的带状 (左) 和竹筏状 (右) 结构Fig.2 One dimensional band-like (left) and bamboo raft-like (right) structure of the complex **T**

值得指出的是,通过烯醇式氧原子的桥联配位作用(图 2(左)),独立单元向一维带状无限扩展,产生“竹筏状”超分子结构,形成竹筏船及其倒影形状,如图 2(右)所示。

2.2 谱学特征

配合物 **T** 具有多种红外光谱特征峰。在 2 959、2 922、2 870 和 2 855 cm^{-1} 出现较强的氮连乙基的甲基、亚甲基和丁基的 $\nu_{\text{C-H}}$ 伸缩振动峰,并在 1 466 和 1 389 cm^{-1} 分别出现甲基 $\nu_{\text{as,C-H}}$ 和甲基、亚甲基的 $\nu_{\text{as,C-H}}$ 特征峰。苯环上的 $\nu_{\text{C-H}}$ 较弱,被甲基、亚甲基的 $\nu_{\text{C-H}}$ 所掩盖。羰基 $\nu_{\text{C=O}}$ 、希夫碱 $\nu_{\text{C=N}}$ 和偶氮 $\nu_{\text{N=N}}$ 键特征峰由于与锡原子配位作用分别移于 1 597、1 524 和 1 424 cm^{-1} 。在 482 cm^{-1} ($\nu_{\text{Sn-C}}$)^[19]、592 cm^{-1} ($\nu_{\text{Sn-O}}$) 和 530 cm^{-1} ($\nu_{\text{Sn-N}}$)^[20-21] 的弱特征峰均表征和进一步证实了配合物的结构。

受苯环上 3 个不同取代基的影响,3 个苯环 H 在 ^1H NMR 谱出现化学位移在 8.34、6.92~6.94 和 6.13~6.15 的 3 组峰;与锡配位的希夫碱(N=CH-)的 H 质子的化学位移在 5.95,与锡原子相连的亚甲基质子受锡原子的影响化学位移出现在 3.38 和 3.40,其它甲基、亚甲基的质子化学位移在 1.19~2.03,为多重峰。 ^{13}C NMR 更具有特征,羰基(C=O)和希夫碱

(N=C) 的碳谱线受到氧、氮的作用分别出现在 170.61 和 168.67; 苯环碳也由于受基团的影响在 100.58~159.27 之间分裂出 6 条谱线及甲基、亚甲基的多个谱线。

2.3 配合物-有机溶剂-水体系的荧光性质

从结构和键参数可看出,双 (4-二乙氨基水杨醛)缩偶氮二甲酰肼配体含有多个生色基的共轭链,当它与二丁基锡配位形成配合物后产生刚性平面的大共轭体系,可能成为发光分子,因此,我们对配合物在有机溶剂(OS)和 OS- H_2O 混合溶液进行荧光性能研究。

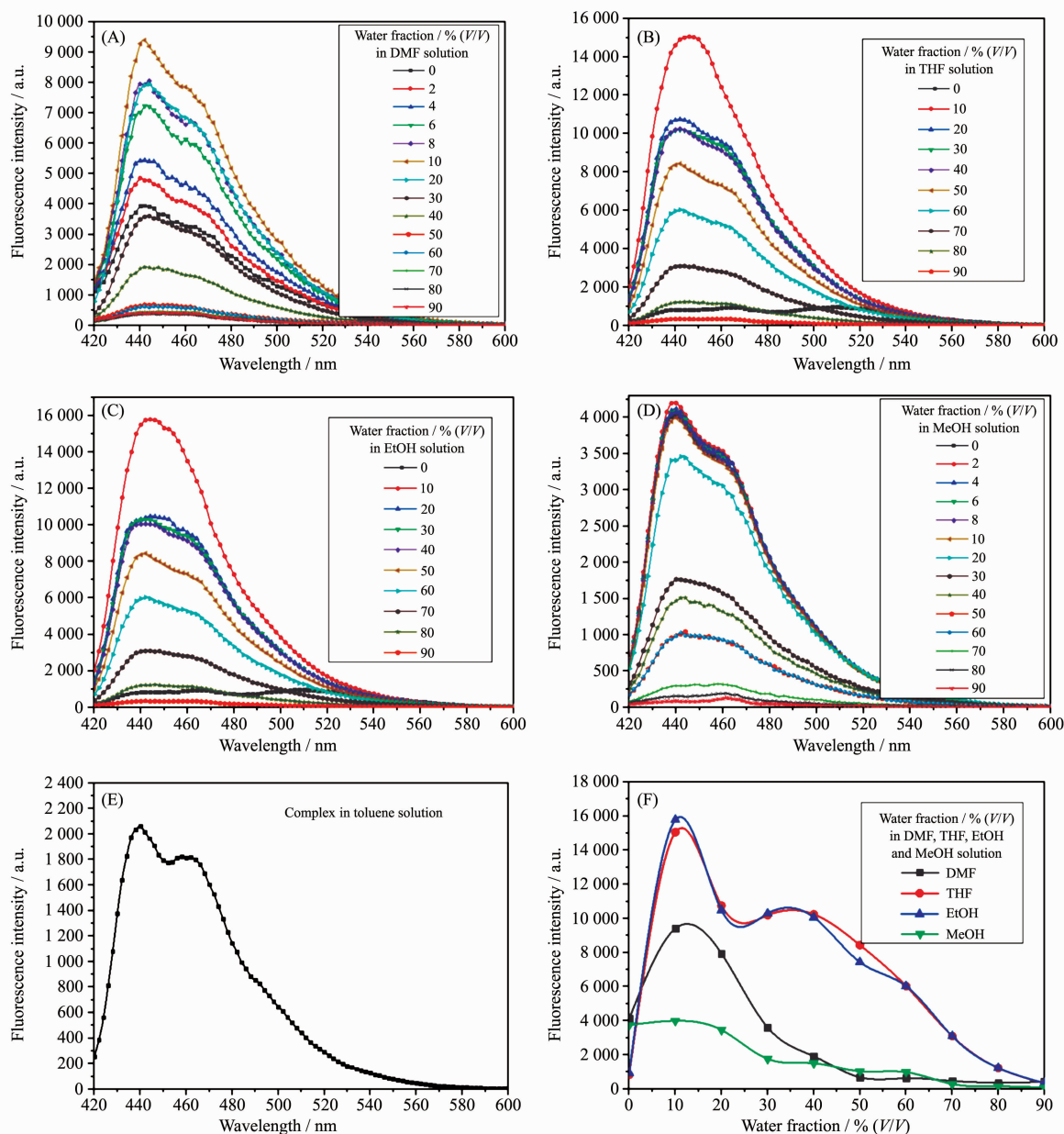
配制配合物 **T** 分别在有机溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、乙醇(EtOH)、甲醇(MeOH) 和甲苯及 OS- H_2O 中浓度为 1.04 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液。室温下,先测试 DMF、THF、EtOH 与水的体积比为 8:2 时和 MeOH、甲苯中 **T**-OS- H_2O 溶液体系中的紫外-可见吸收光谱,发现它们的最大吸收峰分别位于 366 nm(DMF- H_2O)、270 nm(THF- H_2O)、400 nm(EtOH- H_2O)、270 nm(MeOH) 和 400 nm(甲苯)处。再分别以此波长为激发波长(λ_{ex})在荧光光谱仪上对不同含水体积分数的 **T**-OS- H_2O 体系扫描,测得 **T**-OS- H_2O 的荧光光谱,探索 **T**-OS- H_2O 体系中水的含

量对荧光强度的影响,结果见图3和表3。实验发现:

(1) 配合物 **T** 在这5种有机溶剂中均有良好的荧光性质。随着体系中水含量变化,体系的发射峰波长(λ_{em})和激发波长不同,5种 **T**-OS-H₂O 体系均在400 nm 以上出现发射峰,其发射波长与相应的激发波长比较,波长位移 $\Delta\lambda$ 均在40 nm 以上:78 nm (DMF-H₂O),172 nm (THF-H₂O),44 nm (EtOH-H₂O),

170 nm(MeOH),40 nm(甲苯)。

(2) 当含水的体积分数在0~10%范围内,除配合物 **T** 在甲苯中与水形成不稳定体系外,其它的 **T**-DMF-H₂O (A)、**T**-THF-H₂O (B)、**T**-EtOH-H₂O (C) 和 **T**-MeOH-H₂O(D)四个体系,均随着水含量的增加,体系的最大荧光强度呈不同程度的增加(图3F,表3)。当体系中含水量达10%(V/V) 时荧光强度最大 $I_{10\%}$, $I_{10\%}$



Concentration of complex: $1.04 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; λ_{ex} : 366 nm (DMF), 270 nm (THF), 400 nm (EtOH), 270 nm (MeOH) and 400 nm (toluene)

图3 配合物 **T** 在不同含水量的DMF-水(A)、THF-水(B)、EtOH-水(C)、MeOH-水(D)和

甲苯(E)溶剂中的荧光光谱及各体系的最大荧光强度随含水体积分数的变化图(F)

Fig.3 Fluorescence spectra of complex **T** in DMF-water (A), THF-water (B), EtOH-water (C), MeOH-water (D) and toluene (E) solvents with different water volume fraction, and variation in the maximum fluorescence intensity of each system with water volume fraction (F)

表 3 配合物 **T** 在 DMF-水和 MeOH-水的体系中最大荧光强度随含水体积分数 0~20% 的变化Table 3 Maximum fluorescence intensity of **T** in DMF-H₂O and MeOH-H₂O system varies with the volume fraction of water content from 0 to 20%

Water fraction / % (V/V)	0	2	4	6	8	10	20
T -DMF-H ₂ O	4 118.0	4 776.9	5 439.2	7 222.2	8 063.2	9 393.7	7 943.0
T -MeOH-H ₂ O	3 752.0	4 198.0	4 117.0	4 086.5	4 070.9	3 995.9	3 459.0

与水含量为零时的荧光强度 I_0 比, 即 $I_{10\%}/I_0$ 值, 分别为 2.28 (DMF), 16.64 (THF), 18.04 (EtOH) 和 1.07 (MeOH), 表明体系在含水量 0~10% 浓度范围具有聚集荧光增强(AIEE)的性质^[23], 其中 **T**-EtOH-H₂O 和 **T**-THF-H₂O 的 AIEE 性质更明显。配合物 **T** 在 EtOH、THF、DMF 和 MeOH 溶液虽具有发光性能, 且这些有机溶剂与水有着较好的溶解性, 但 EtOH、THF、DMF 和 MeOH 的极性与水不同, 当在 EtOH、THF、DMF 和 MeOH 溶液中增加水的体积分数时, 根据相似相溶原理, **T** 分子可能开始聚集, 在溶液中形成小的簇, 荧光发光强度明显增加^[23]。当水的体积分数大于 10% 后, 随着水含量增加荧光强度缓慢下降, 最终发生荧光淬灭, 这可能是由于 **T** 在一定含水量的溶液中不稳定导致失去聚集荧光增强效应。

2.4 理论计算

为了理解发光现象, 我们根据晶体结构的各原子坐标, 考虑到配合物的对称性, 取其中一个独立单元, 用 Gaussian 03W 程序的 DFT/b3lyp/lanl2dz 基组^[24], 计算分析配合物的分子轨道^[25]。用参与组合分子轨道的各类原子轨道系数的平方和并经归一化处理, 表示该部分原子上的电子云分布。把配合物原子分为 Sn(1)、O(1)、O(2)、N(1-3)、N(4)、C(9)、C(10)、

C(11-16)、C(1-8, 17-20) 和 H 等 10 组, 理论计算配合物分子基态和激发态的电子云分布。结果显示, 在最低未占分子轨道(LUMO), 轨道成分主要集中于 N(1)~N(3)原子上(41.77%), 其中 N(2)和 N(3)上分别分布 25.33%和 11.27%, 另外 N(4)上分布了 5.35%; 其次是希夫碱的 C(10)(6.44%)和苯环 C(11)~C(16)碳(16.64%); 锡原子、羰基碳 C(9)和 H 原子分布较少并且它们在 HOMO、LUMO 分布变化不大。而在最高占据分子轨道(HOMO), 轨道成份主要集中于 O(1)(47.09%)及 N(1)~N(3)原子上(30.36%), 其中 N(2)分布 6.78%、N(3)分布 18.08%, N(1)在 HOMO(5.50%)、LUMO(5.17%)分布变化不大; 其次是苯环 C(11)~C(16)碳(8.28%); O(2)(0.69%)和 C(10)(2.18%)变少, 其它原子分布更少。这些轨道成分, 预示电子云主要集中在分布于偶氮二甲酰肼缩苯甲醛配位链 Ar-CH=N-N=C(OH)-N=N-C(OH)=N-N=CH-Ar 上, 通过二乙胺基的 N 原子与苯环共轭参与形成大共轭离域 π 体系^[17]。这个含有多个发色基的配体, 与锡配位组成平面刚性结构, 形成强荧光物质分子。当激发态的 LUMO 电子向 HOMO 转移时, 主要由 N(2)和苯环 C(11)~C(16)碳及其相连的 N(4)、C(10)原子的电子云向 O(1)转移而发光^[26]。

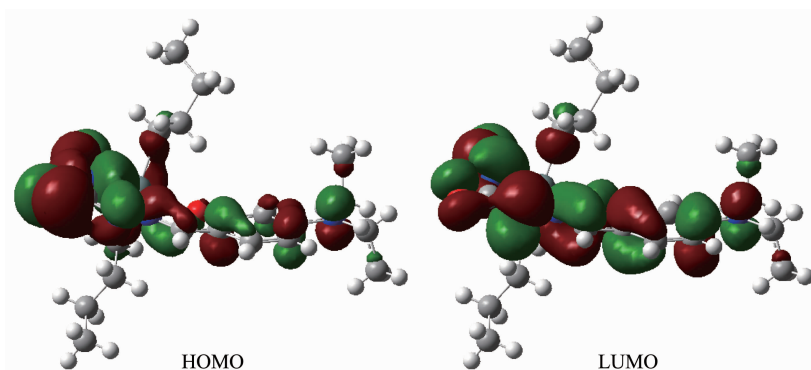


图 4 DFT/b3lyp/lanl2dz 计算配合物的前沿(HOMO, LUMO)分子轨道

Fig.4 Frontier molecular orbitals (HOMO, LUMO) of the complex calculated by the DFT/b3lyp/lanl2dz method

3 结 论

在甲醇溶液中, 以卡巴肼、(4-二乙氨基)水杨醛

和二乙酸二丁基锡为反应物, “一锅法”合成了五角双锥构型的新型双(4-二乙氨基水杨醛)缩偶氮二甲酰肼二丁基锡配合物, 配合物在二甲基甲酰胺、四

氢呋喃、乙醇、甲醇和甲苯等溶剂及其 0~10% 含水量的溶液(甲苯除外)中具有强荧光发射峰和良好的聚集荧光增强性质,含水量大于 10% 发生荧光淬灭。可作为有机发光材料进一步研究。

参考文献:

- [1] Hihara T, Okada Y, Morita Z. *Dyes Pigm.*, **2007**,**73**(2):141-161
- [2] Hoshino M, Uchida E, Norikane Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**(25):9158-9164
- [3] Smaniotto A, Mezalira D Z, Zapp E, et al. *Microchem. J.*, **2017**,**133**:510-517
- [4] Cesare N D, Lakowicz J R. *Org. Lett.*, **2001**,**3**(24):3891-3893
- [5] Kofie W, Amengor C D, Orman E. *Int. Res. J. Pure Appl. Chem.*, **2016**,**10**(4):1-12
- [6] Kim S Y, Yoon T U, Kang J H, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**(32):27521-27530
- [7] Yang Y, Hughes R P, Aprahamian I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(37):15221-15224
- [8] Shridhar A H, Keshavayya J, Hoskeri J H. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, **2012**,**4**(2):386-390
- [9] Aljamali N M. *Biochem. Anal. Biochem.*, **2015**,**4**(2):1-4
- [10] WU Gui-An (吴桂安). *Thesis for the Master of Beijing University of Chemical Technology*(北京化工大学硕士论文). **2010**.
- [11] Anitha C, Sumathi S, Tharmaraj P, et al. *Int. J. Inorg. Chem.*, **2011**:1-8
- [12] WU Shou-Quna(巫受群), LI Xiao-Qin(李小琴), MENG Jiao(孟娇), et al. *Chin. J. Org. Chem.*(有机化学), **2018**,**38**:1447-1453
- [13] Masoud M S, Soayed A A, Aliae A E, et al. *J. Coord. Chem.*, **2003**,**56**(8):725-742
- [14] Sheldrick G M. *SHELXTL, Ver.5.03*, Siemens Analytical X-ray Division, Madison, Wisconsin, USA, **1994**.
- [15] YANG Chun-Lin (杨春林), FENG Yong-Lan (冯泳兰), ZHANG Fu-Xing(张复兴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(8):1397-1402
- [16] FANG Xiao-Niu(方小牛), DAI Mei-Zhen(戴美珍), LI Xiao-Hong(李晓红), et al. *Chemical Research and Application*(化学研究与应用), **2009**,**21**(5):680-684
- [17] Li T, Liu L J, Yin Z M. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2017**,**36**(1):47-52
- [18] Yin H D, Li J, Hong M, et al. *J. Mol. Struct.*, **2011**,**985**:261-269
- [19] Chandrasekhar V, Thirumoorathi R, Metre R K, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**,**696**:600-606
- [20] Ruan B, Tian Y, Zhou H, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, **365**:302-308
- [21] Xiao X, Du D, Tian M, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2012**, **715**:54-63
- [22] Tang W X, Xiang Y, Tong A J. *J. Org. Chem.*, **2009**,**74**:2163-2166
- [23] WU Qun-Yan(吴群燕), PENG Qian(彭谦), ZHANG Tian(张天), et al. *Sci. Sin.: Chim.*(中国科学:化学), **2013**,**43**(9):1078-1089
- [24] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian03, Revision B.03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [25] PAN Ling-Xiang(潘凌翔), LUO Wen-Wen(罗文文), CHEN Ming(陈明), et al. *Chin. J. Org. Chem.*(有机化学), **2016**,**36**:1316-1324
- [26] CHEN Wen-Tong(陈文通). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(11):2455-2459