

双(取代水杨醛)间苯二甲酰肼有机锡配合物的 一锅溶剂热法合成、结构和荧光性质

冯泳兰 张复兴 蒋伍玖 邝代治*

(功能金属有机化合物湖南省重点实验室, 金属有机新材料湖南省高校重点实验室,
湘江上游重金属污染监测与治理湖南省工程研究中心,
衡阳师范学院化学与材料科学学院, 衡阳 421008)

摘要: 以间苯二甲酰肼、取代水杨醛和有机锡前体化合物进行一锅溶剂热法反应, 合成了5个双(取代水杨醛)间苯二甲酰肼有机锡配合物 $m\text{-Ph}(\text{CONH}-\text{N}=\text{CH}(o\text{-O})\text{PhR}^1)(\text{SnR}^2)_2$: $\text{R}^1=\text{Naphth}$, $\text{R}^2=\text{Cy}$ (**1**); $\text{R}^1=3\text{-}t\text{-Bu}$, $\text{R}^2=n\text{-Bu}$ (**2**); $\text{R}^1=5\text{-F}$, $\text{R}^2=\text{Ph}$ (**3**); $\text{R}^1=4\text{-Cl}$, $\text{R}^2=\text{Ph}$ (**4**); $\text{R}^1=3\text{-}t\text{-Bu}$, $\text{R}^2=\text{Ph}$ (**5**)。经元素分析、红外光谱、(^1H 、 ^{13}C 和 ^{119}Sn)核磁共振谱表征, 并用X射线衍射方法确证了配合物**1~5**的晶体分子结构。配合物**1~4**为三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群, 配合物**5**为单斜晶系 $P2_1$ 空间群。中心锡与配位原子组成五配位畸形的三角双锥构型。将水杨醛酰肼链与有机锡配位形成远离中心苯环的构型称为“反式”, 将与中心苯环取向相同的构型称为“顺式”。通过C1—C2或C4—C8单键旋转, 中心苯环上的2个配位链发生构型翻转。配合物**1**形成“反-反”式构型, 配合物**2**形成“顺-顺”式构型, 配合物**3**、**4**和**5**形成“顺-反”式构型。荧光研究表明, 配合物具有发光性能, 特别是配合物**1**和**4**的有机溶液具有很强的荧光性能。

关键词: 双(取代水杨醛)间苯二甲酰肼有机锡; 一锅溶剂热合成; 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(2022)12-2443-09

DOI: 10.11862/CJIC.2022.218

One-Pot Solvothermal Synthesis, Structure, and Fluorescence Properties of Bis(substituted salicylaldehyde) *m*-Phthaloylhydrazone Organotin Complexes

FENG Yong-Lan ZHANG Fu-Xing JIANG Wu-Jiu KUANG Dai-Zhi*

(Key Laboratory of Functional Metal-Organic Compounds of Hunan Province, Key Laboratory of Organometallic
New Materials, College of Hunan Province, Hunan Provincial Engineering Research Center for Monitoring and
Treatment of Heavy Metals Pollution in the Upper Reaches of Xiangjiang River,
College of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008, China)

Abstract: Five bis(substituted salicylaldehyde) *m*-phthaloylhydrazone organotin complexes, $m\text{-Ph}(\text{CONH}-\text{N}=\text{CH}(o\text{-O})\text{PhR}^1)(\text{SnR}^2)_2$, were synthesized by one-pot solvothermal reaction of benzene-1,3-dicarbohydrazide, substituted salicylaldehydes and organotin precursors, respectively, where $\text{R}^1=\text{Naphth}$, $\text{R}^2=\text{Cy}$ (**1**); $\text{R}^1=3\text{-}t\text{-Bu}$, $\text{R}^2=n\text{-Bu}$ (**2**); $\text{R}^1=5\text{-F}$, $\text{R}^2=\text{Ph}$ (**3**); $\text{R}^1=4\text{-Cl}$, $\text{R}^2=\text{Ph}$ (**4**); $\text{R}^1=3\text{-}t\text{-Bu}$, $\text{R}^2=\text{Ph}$ (**5**). Their structures were characterized by elemental analysis, IR and ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn NMR, and the crystal structures of complexes **1~5** were confirmed by X-ray diffraction. Complexes **1~4** belong to the triclinic $P\bar{1}$ space group and complex **5** crystallizes in the monoclinic $P2_1$ space group. The central tin and the coordinated atom form a five-coordinated distorted triangular bipyramids configuration. By C1—C2 or C4—C8 single bond rotation, the configuration of the two coordination chains on the central benzene ring is reversed. Here, it is defined that the configuration of salicylaldehyde acylhydrazone chain coordinated with

收稿日期: 2022-06-25。收修改稿日期: 2022-08-08。

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

organotin to form far from the central benzene ring is called “*trans*”, and the configuration with the same orientation as the central benzene ring is called “*cis*”. Therefore, complex **1** forms a “*trans-trans*” configuration, complex **2** forms a “*cis-cis*” configuration, and complexes **3**, **4** and **5** form a “*cis-trans*” configuration. Fluorescence studies showed that the complexes had luminescence properties, especially the organic solutions of **1** and **4** had strong fluorescence properties. CCDC: 2131191, **1**; 2177217, **2**; 2131191, **3**; 2177218, **4**; 2177308, **5**.

Keywords: bis(substituted salicylaldehyde) *m*-phthaloylhydrazone organotin; one-pot solvothermal synthesis; crystal structure; fluorescence properties

酰肼化合物含甲亚胺基(CH=N)、氨基(>NH)和酰胺基(CONH)三种活性基团,既能发挥各个基团各自的化学反应性,又能发挥活性基团的协同作用。胺(氨)基存在孤对电子,表现出碱性,成为电子供体,但酰胺氮呈弱碱性甚至弱酸性,在强碱作用下发生氮上脱氢,把N—H键的共价电子留给氮原子,故酰胺氮也变成电子供体,与金属配位^[1];甲亚胺基(Schiff碱)双键可产生*Z*-/*E*-异构^[2],与金属配位时产生*Z*/*E*-型五、六元环配合物,一旦酰肼链的*Z*、*E*构型发生转变,不仅影响各个活性基团的作用,还影响配位构型、化学反应性能和物理性能。Gupta等就发现了2种光作用和机械力作用下产生的新性能的酰肼衍生物^[3]。酰肼链(—CONHN=C—)是一个基团组,氨基(>NH)的孤对电子与相邻的羰基和双键甲亚胺形成*p*- π 共轭,促进了酮式向烯醇式转化,更促进酰胺氮或烯醇氧脱质子,成为多原子的电子供体。酰肼C=N—N—C—O链与金属螯合成为稳定的五元杂环后,中间氮原子充当桥基原子与邻近金属配位,产生配位聚合物^[4]。此外,邻近基团的参与也影响空间结构、与金属配位的方式、稳定性和配合物的性质^[5-7]。含酰胺基的化(配)合物不仅具有良好的杀菌、抗癌等活性^[8],而且酰肼链富含电子且流动性好,通过酰肼链与芳环化合物形成更大共轭和刚性结构,酰肼链成为电子桥,电荷转移产生发光,或与金属配位发生光的改变,或在光照或加热时产生顺反异构,异构转化又具有光、热效应,成为发光材料。因此,近年来,酰肼配合物的合成、结构、光电性能、生物活性和催化作用研究引起了人们的兴趣^[8-10]。我们继续前期工作,由间苯二甲酰肼、取代水杨醛和有机锡前体化合物一锅法溶剂热反应,成功地合成了5个双酰肼有机锡配合物 *m*-Ph(CONH—N=CH(*o*-O)PhR¹)(SnR²)₂: R¹=Naphth, R²=Cy (**1**); R¹=3-*t*-Bu, R²=*n*-Bu (**2**); R¹=5-F, R²=Ph (**3**); R¹=4-Cl, R²=Ph (**4**); R¹=3-*t*-Bu, R²=Ph (**5**),初步测试了配合

物的荧光性能。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

5-氟水杨醛(95%)、3-叔丁基水杨醛(95%)、5-氟代水杨醛、间苯二甲酰肼(CP)购自上海韶远试剂有限公司。三苯基氢氧化锡(CP)购自上海思域化工科技有限公司。三环己基氢氧化锡(CP)购自湖北巨胜科技有限公司。2-羟基-1-萘甲醛(CP)和二乙酸二丁基锡(95%)购自萨恩化学技术(上海)有限公司。三苯基氯化锡(96%)购自山东西亚化学工业有限公司。其余所用试剂、溶剂均为化学纯。

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。元素分析用PE-2400 II元素分析仪(美国PE公司)进行。IR光谱用Bruker TENSOR II傅里叶红外光谱仪(德国Bruker公司,4 000~400 cm⁻¹,KBr压片)测定。¹H、¹³C和¹¹⁹Sn核磁共振谱用Bruker Avance 500核磁共振仪(瑞士Bruker公司,TMS作内标,CDCl₃为溶剂)测定。单晶衍射数据收集采用Bruker SMART APEX II CCD X射线单晶衍射仪(德国Bruker公司)。荧光光谱用F-7000荧光光谱仪(日本日立公司)测定。

1.2 配合物的合成

取0.194 g(1 mmol)间苯二甲酰肼、0.344 g(2 mmol) 2-羟基-1-萘甲醛、0.770 g(2 mmol)三环己基氢氧化锡和8 mL甲醇加入聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在120 °C下溶剂热反应12 h。以2 °C·h⁻¹降至室温,过滤,减压蒸发除去大部分溶剂,甲醇重结晶,得配合物**1**。用0.155 g(0.8 mmol)间苯二甲酰肼、0.284 g(1.6 mmol) 3-叔丁基水杨醛、0.572 g(1.6 mmol)二乙酸二丁基锡、6 mL甲醇和3 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)进行反应,得配合物**2**。用0.280 g(2 mmol) 5-氟水杨醛、0.734 g(2 mmol)三苯基氢氧化锡替代合成**1**所用的水杨醛和有机锡,得配合物**3**。用

0.313 g(2 mmol) 4-氯水杨醛替代合成**3**所用的5-氟水杨醛得配合物**4**。用0.135 g(0.7 mmol)间苯二甲酰肼、0.263 g(1.4 mmol) 3-叔丁基水杨醛、0.540 g(1.4 mmol)三苯基氯化锡和8.5 mL混合溶剂(0.5 mL水、6 mL甲醇和2 mL DMF), 100 °C溶剂热反应24 h, 得配合物**5**。

配合物**1**: 黄色晶体0.626 g, 产率58.6%。熔点258~260 °C(dec)。元素分析($C_{54}H_{62}N_4O_4Sn_2$)实测值(计算值, %): C, 60.81(60.70); H, 5.89(5.85); N, 5.22(5.24)。FT-IR(KBr, cm^{-1}): 2 917, 2 845(m, ν_{Ar-H} , ν_{C-H}), 1 617, 1 600, 1 579(s, $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=N}$), 540(w, ν_{Sn-O}), 457(w, ν_{Sn-N}), 417 (w, ν_{Sn-C})。 1H NMR(500 MHz, $CDCl_3$): δ 9.77(s, 2H), 8.85~6.98(m, 16H), 2.19~1.37(m, 44H)。 ^{13}C NMR(126 MHz, $CDCl_3$): δ 169.94, 168.42(C=O), 156.87(C=N), 136.40~107.06(naphthyl, phenyl), 39.81~26.59(cyclohexyl)。 ^{119}Sn NMR(187 MHz, $CDCl_3$): δ -253.24。

配合物**2**: 黄色晶体0.585 g, 产率74.9%, 熔点115~117 °C。元素分析($C_{46}H_{66}N_4O_4Sn_2$)实测值(计算值, %): C, 56.57(56.58); H, 6.78(6.81); N, 5.75(5.74)。FT-IR(KBr, cm^{-1}): 2 959, 2 919, 2 855(m, ν_{Ar-H} , ν_{C-H}), 1 604, 1 547(s, $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=N}$), 533(s, ν_{Sn-O}), 493(s, ν_{Sn-N}), 455(s, ν_{Sn-C})。 1H NMR(500 MHz, $CDCl_3$): δ 8.79, 8.76(s, 2H), 8.16~6.67(m, 10H), 2.95~1.40(m, 24H), 0.88(s, 30H)。 ^{13}C NMR(126 MHz, $CDCl_3$): δ 168.99, 166.67(C=O), 162.21(C=N), 140.96~116.29(phenyl), 35.04~22.18($-CH_2-$), 13.55(Me)。 ^{119}Sn NMR(187 MHz, $CDCl_3$): δ -187.53。

配合物**3**: 黄色晶体0.869 g, 产率88.7%。熔点272~273 °C。元素分析($C_{92}H_{64}F_4N_8O_8Sn_4$)实测值(计算值, %): C, 56.39(56.37); H, 3.50(3.29); N, 5.69(5.72)。FT-IR(KBr, cm^{-1}): 3 053, 3 017, 2 996(m, ν_{Ar-H} , ν_{C-H}), 1 606, 1 548(s, $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=N}$), 515(w, ν_{Sn-O}), 473(w, ν_{Sn-N}), 441(w, ν_{Sn-C})。 1H NMR(500 MHz, $CDCl_3$): δ 9.03(s, 2H), 8.69~6.85(m, 30H)。 ^{13}C NMR(126 MHz, $CDCl_3$): δ 169.07, 163.54, 160.52(C=O), 155.32, 153.44(C=N), 138.82~115.97(phenyl)。 ^{119}Sn NMR(187 MHz, $CDCl_3$): δ -328.59。

配合物**4**: 黄色晶体0.691 g, 产率68.2%, 熔点148~150 °C。元素分析($C_{46}H_{32}Cl_2N_4O_4Sn_2$)实测值(计算值, %): C, 54.60(54.54); H, 3.16(3.18); N, 5.50(5.53)。FT-IR(KBr, cm^{-1}): 3 160, 2 957, 2 924, 2 861, 2 855(m, ν_{Ar-H} , ν_{C-H}), 1 605, 1 589(s, $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=N}$), 530(s,

ν_{Sn-O}), 487(s, ν_{Sn-N}), 445(s, ν_{Sn-C})。 1H NMR(500 MHz, $CDCl_3$): δ 9.00(s, 2H), 8.57~6.18(m, 30H)。 ^{13}C NMR(126 MHz, $CDCl_3$): δ 169.16, 166.57(C=O), 160.05, 153.87(C=N), 140.02~100.98(phenyl)。 ^{119}Sn NMR(187 MHz, $CDCl_3$): δ -329.60。

配合物**5**: 黄色晶体0.494 g, 产率64.6%, 熔点180~185 °C。元素分析($C_{108}H_{108}N_8O_{12}Sn_4$)实测值(计算值, %): C, 59.38(59.37); H, 4.88(4.98); N, 5.12(5.13)。FT-IR(KBr, cm^{-1}): 3 054, 2 960, 2 868(m, ν_{Ar-H} , ν_{C-H}), 1 612, 1 600, 1 597, 1 593, 1 590(s, $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=N}$), 446(s, ν_{Sn-O}), 418(s, ν_{Sn-N}), 404(s, ν_{Sn-C})。 1H NMR(500 MHz, $CDCl_3$): δ 8.98, 8.92(s, 2H), 8.87~6.74 (m, 30H), 1.64~0.88(s, 18H)。 ^{13}C NMR(126 MHz, $CDCl_3$): δ 168.76, 166.95(C=O), 162.72(C=N), 141.29~117.29(phenyl), 35.28, 29.98(Me)。 ^{119}Sn NMR(187 MHz, $CDCl_3$): δ -325.10。

1.3 X射线数据收集和结构分析

选择尺寸合适的晶体安装在玻璃毛细管上, 使用Bruker SMART APEX II CCD衍射仪, 以石墨单色的Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm)辐射和 φ - ω 扫描技术在一定 θ 范围内收集晶体的强度数据。原始数据经集成到SHELX格式文件并用SAINT程序校正, 全部数据经Lp因子和多重扫描吸收校正后, 使用Olex2软件和SHELXS程序解出晶体分子结构, 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。配合物**1**的Sn1、**2**的Sn1和Sn2重原子附近存在Q峰,**2**的锡上丁基碳和**5**的Sn2上1个苯环碳原子位置无序, 均经裂分和约束限制精修, 获得合理的结构模型和原子位移参数。理论加氢并在结构精修中确定氢原子的位置和热参数。配合物的晶体学数据见表1。

CCDC: 2131191, **1**; 2177217, **2**; 2131191, **3**; 2177218, **4**; 2177308, **5**。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

水杨醛酰肼链C=N双键上的芳基和酰胺基有Z-、E-型2种排列^[2], 由于空间效应, 往往以E-型存在, 2个苯甲酰肼缩取代水杨醛酰肼链偏离中心苯环并且酰氧和羟基氧处于同方向^[11]。中心苯环与水杨醛苯环之间有多个可旋转单键, 但水杨醛酰肼的氮、氧原子与金属配位产生E-型配合物后, 抑制了N1—N2和C9—C10单键旋转, 只有酰肼链的C1—

表1 配合物1~5的晶体学及结构精修数据

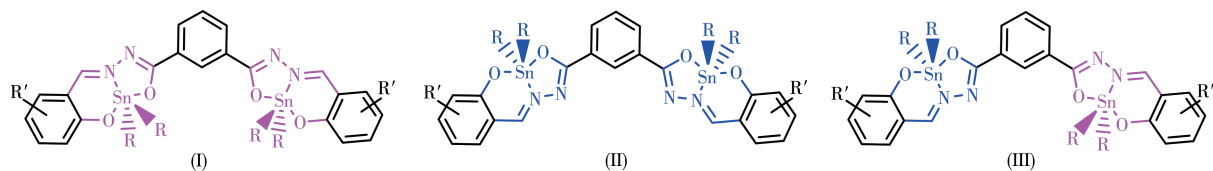
Table 1 Crystal data and structure refinement for complexes 1-5

Parameter	1	2	3	4	5
Empirical formula	C ₅₄ H ₆₂ N ₄ O ₄ Sn ₂	C ₄₆ H ₆₆ N ₄ O ₄ Sn ₂	C ₉₂ H ₆₄ F ₄ N ₈ O ₈ Sn ₄	C ₄₆ H ₃₂ Cl ₂ N ₄ O ₄ Sn ₂	C ₁₀₈ H ₁₀₈ N ₈ O ₁₂ Sn ₄
Formula weight	1 068.45	976.40	1 960.27	1 013.03	2 184.71
Temperature / K	296.15	296.15	296.15	296.15	296.15
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1$
<i>a</i> / nm	0.951 75(7)	0.845 2(3)	1.289 97(10)	0.918 59(8)	1.123 32(12)
<i>b</i> / nm	1.422 80(11)	1.711 6(7)	1.766 97(14)	1.461 01(13)	2.733 6(3)
<i>c</i> / nm	1.912 02(15)	1.746 0(7)	1.972 03(16)	1.664 17(15)	1.626 33(17)
α / (°)	78.334 0(10)	87.019(5)	103.088 0(10)	73.174 0(10)	
β / (°)	89.445 0(10)	77.312(5)	97.394 0(10)	80.401 0(10)	92.425 0(10)
γ / (°)	76.014 0(10)	76.126(5)	107.292 0(10)	88.974 0(10)	
<i>V</i> / nm ³	2.458 4(3)	2.392 3(16)	4.086 4(6)	2.106 8(3)	4.989 5(9)
<i>Z</i>	2	2	2	2	2
<i>D_c</i> / (Mg·m ⁻³)	1.443	1.356	1.593	1.597	1.449
μ / mm ⁻¹	1.065	1.087	1.280	1.361	1.054
<i>F</i> (000)	1 092.0	1 004.0	1 944.0	1 004.0	2 200.0
Crystal size / mm	0.12×0.12×0.10	0.15×0.12×0.12	0.15×0.15×0.14	0.15×0.12×0.10	0.23×0.22×0.22
θ range / (°)	2.177-25.393	2.391-28.627	2.169-27.549	2.215-25.0	2.249-25.1
Limiting indices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 20, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -32 ≤ <i>k</i> ≤ 32, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflection collected	25 604	32 516	51 498	7 392	51 111
Unique reflection (<i>R_{int}</i>)	8 914 (0.032)	12 045 (0.023 1)	18 647 (0.018 6)	7 392 (0.025 3)	17 643 (0.036 1)
Completeness to θ / %	99.6	99.8	99.6	99.7	99.9
Data, restraint, parameter	8 914, 56, 587	12 045, 262, 682	18 647, 86, 1 045	7 392, 6, 439	17 643, 814, 1 194
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.069	1.011	1.023	1.090	1.049
Final <i>R</i> indices	<i>R</i> ₁ =0.056 3, [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] <i>wR</i> ₂ =0.137 8	<i>R</i> ₁ =0.033 6, <i>wR</i> ₂ =0.074 8	<i>R</i> ₁ =0.040 1, <i>wR</i> ₂ =0.103 4	<i>R</i> ₁ =0.050 5, <i>wR</i> ₂ =0.100 5	<i>R</i> ₁ =0.049 4, <i>wR</i> ₂ =0.130 8
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.078 3, <i>wR</i> ₂ =0.150 4	<i>R</i> ₁ =0.062 9, <i>wR</i> ₂ =0.089 9	<i>R</i> ₁ =0.051 2, <i>wR</i> ₂ =0.112 1	<i>R</i> ₁ =0.075 1, <i>wR</i> ₂ =0.108 1	<i>R</i> ₁ =0.060 3, <i>wR</i> ₂ =0.138 3
($\Delta\rho$) _{max} , ($\Delta\rho$) _{min} / (e·nm ⁻³)	1 630, -980	440, -330	1 480, -810	930, -820	1 030, -2 200

C2或C4—C8单键还可旋转,产生3种不同取向的构型,如Scheme 1所示。我们将水杨醛酰肼链与有机锡配位形成远离中间苯环的构型称为“反式”,与中间苯环同向的称为“顺式”。因此,双(取代水杨醛)酰肼的3种不同取向的构型,分别为“反-反”(I)式、“顺-顺”(II)式和“顺-反”(III)式。X射线晶体结构

分析表明,配合物1形成I式构型,配合物2为II式构型,配合物3、4和5为III式构型。

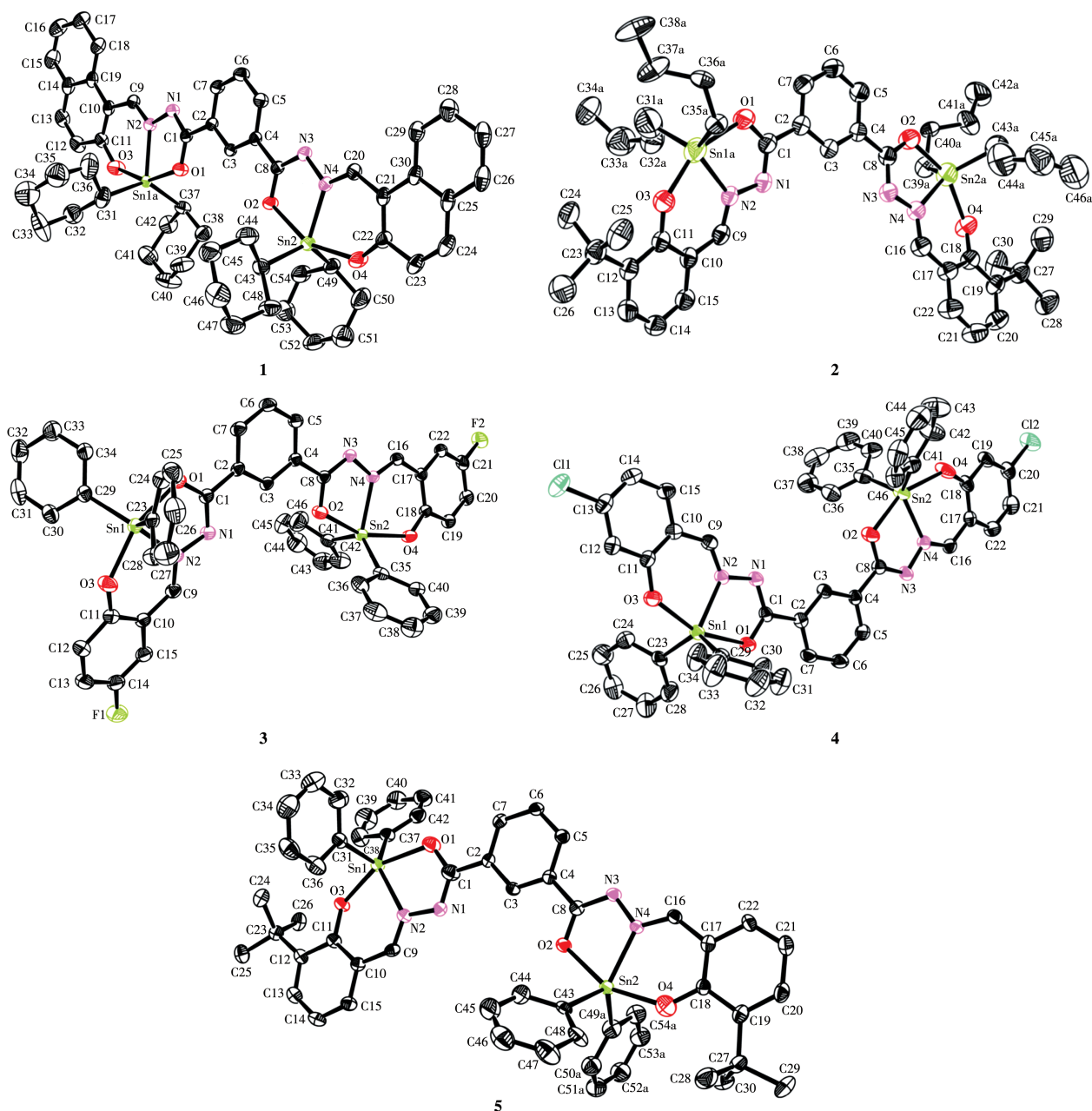
从配合物1~5的分子结构(图1)和键参数(表2)可以看出,配合物由酰肼链羰基烯醇化且脱质子的氧、亚胺氮和水杨醛羟氧原子,分别与2个有机锡(IV)配位,形成含五、六元环的ONO三齿配合物^[12],配合

Scheme 1 Three orientational configurations of bis(salicylaldehyde) *m*-phthaloylhydrazone organotin complexes

物中酰脲链呈 *E* 式,配基原子与中心锡原子形成 0.20~0.22 nm 的 Sn—O(N/C) 键。配位原子与锡所形成的键角中,轴向位键角 $\angle O1-Sn1-O3=153^\circ \sim 158^\circ$,明显偏离线性 180° ,赤道位的碳、氮原子与轴向位原子构成的键角 $\angle O1-Sn1-C(N)$ 偏离 90° ,赤道位的碳、氮与锡原子相互组成的键角偏离 120° ,因此,配位原子与中心锡组成五配位畸形三角双锥构型。从 C1—O1 和 C8—O2 的键长 (0.127~0.133 nm) 数据还发现,羰基的 C—O 键长介于正常的 C—O

单键 (0.143 0 nm) 和 C=O 双键键长 (0.122 nm) 之间^[4],表明羰基烯醇化并与锡配位后弱化了 C=O 双键,与它们的谱学性质相吻合。

锡上烃基的空间效应也对配合物的构型产生影响。如配合物 **1**,配体的中心苯环 Cy1(C2~C7)与水杨醛芳环 Cy2(C10~C14, C19) 和 Cy3(C21~C25, C30) 之间的二面角分别为 8.6° 和 6.0° , Cy2 与 Cy3 的二面角为 2.9° ;配基原子 Sn1A—O1—C1—N1—N2 链与 Sn1A 形成五元环 Cy5 和 Sn1A—N2—C9—



For clarity, H atoms have been omitted, and the disorderly split atoms of **1**, **2** and **5** are deleted

图1 配合物 **1**~**5** 的分子结构(热椭球概率水平: 25%)

Fig.1 Molecular structures of complexes **1**~**5** with thermal ellipsoids drawn at the 25% probability level

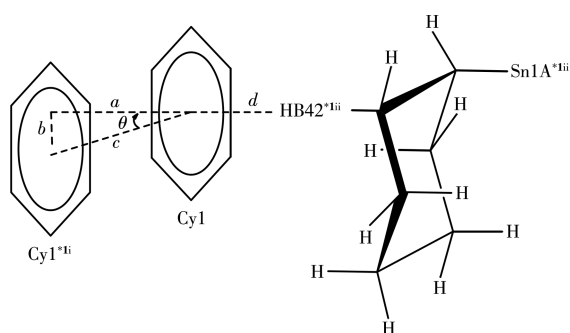
表2 配合物1~5的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of complexes 1-5

1					
Sn1A—O1	0.214 6(4)	Sn1A—C31	0.216 8(9)	N3—N4	0.139 2(6)
Sn1A—O3	0.210 2(4)	Sn1A—C37	0.209 6(8)	C1—O1	0.128 8(7)
Sn1A—N2	0.218 7(5)	N1—N2	0.140 1(6)	C8—O2	0.127 8(7)
O1—Sn1A—O3	153.28(18)	O3—Sn1A—N2	80.60(18)	N2—Sn1A—C37	119.0(2)
O1—Sn1A—N2	72.71(16)	O3—Sn1A—C31	96.5(3)	C31—Sn1A—C37	133.9(3)
O1—Sn1A—C31	92.6(3)	O3—Sn1A—C37	95.7(3)	C1—N1—N2	111.0(5)
O1—Sn1A—C37	96.0(2)	N2—Sn1A—C31	106.9(3)	N1—N2—C9	114.3(5)
2					
Sn1A—O1	0.214 8(3)	Sn1A—C31A	0.213 7(15)	N3—N4	0.140 3(3)
Sn1A—O3	0.206 0(3)	Sn1A—C35A	0.215 1(8)	C1—O1	0.128 8(3)
Sn1A—N2	0.213 5(3)	N1—N2	0.140 2(3)	C8—O2	0.129 0(3)
O1—Sn1A—O3	156.10(16)	O3—Sn1A—N2	84.04(13)	N2—Sn1A—C35A	121.7(4)
O1—Sn1A—N2	73.24(12)	O3—Sn1A—C31A	102.8(9)	C31A—Sn1A—C35A	123.8(6)
O1—Sn1A—C31A	93.1(9)	O3—Sn1A—C35A	94.4(5)	C1—N1—N2	111.4(2)
O1—Sn1A—C35A	91.3(5)	N2—Sn1A—C31A	113.1(5)	N1—N2—C9	116.6(2)
3					
Sn1—O1	0.213 8(3)	Sn1—C23	0.211 4(4)	N3—N4	0.139 8(4)
Sn1—O3	0.206 4(3)	Sn1—C29	0.211 5(4)	C1—O1	0.130 0(4)
Sn1—N2	0.215 2(3)	N1—N2	0.139 0(4)	C8—O2	0.129 1(4)
O1—Sn1—O3	157.18(11)	O3—Sn1—N2	83.87(12)	N2—Sn1—C29	118.77(13)
O1—Sn1—N2	73.31(11)	O3—Sn1—C23	96.47(15)	C23—Sn1—C29	121.35(14)
O1—Sn1—C23	94.31(13)	O3—Sn1—C29	98.29(15)	C1—N1—N2	110.9(3)
O1—Sn1—C29	93.14(13)	N2—Sn1—C23	119.08(13)	N1—N2—C9	115.1(3)
4					
Sn1—O1	0.211 9(4)	Sn1—C23	0.211 5(3)	N3—N4	0.138 3(6)
Sn1—O3	0.207 5(4)	Sn1—C29	0.212 2(3)	C1—O1	0.129 3(6)
Sn1—N2	0.215 7(4)	N1—N2	0.139 9(6)	C8—O2	0.129 2(7)
O1—Sn1—O3	157.98(15)	O3—Sn1—N2	84.28(16)	N2—Sn1—C29	113.48(18)
O1—Sn1—N2	73.73(16)	O3—Sn1—C23	94.56(18)	C23—Sn1—C29	128.95(17)
O1—Sn1—C23	94.50(17)	O3—Sn1—C29	95.10(18)	C1—N1—N2	110.9(4)
O1—Sn1—C29	94.72(17)	N2—Sn1—C23	117.31(17)	N1—N2—C9	115.8(4)
5					
Sn1—O1	0.214 4(9)	Sn1—C31	0.213 2(7)	N3—N4	0.137 6(11)
Sn1—O3	0.207 3(7)	Sn1—C37	0.215 0(10)	C1—O1	0.132 5(16)
Sn1—N2	0.215 4(9)	N1—N2	0.142 7(12)	C8—O2	0.128 1(13)
O1—Sn1—O3	154.9(3)	O3—Sn1—N2	82.9(3)	N2—Sn1—C37	133.5(4)
O1—Sn1—N2	74.9(3)	O3—Sn1—C31	100.7(3)	C31—Sn1—C37	120.0(4)
O1—Sn1—C31	96.4(3)	O3—Sn1—C37	94.8(4)	C1—N1—N2	111.5(9)
O1—Sn1—C37	92.3(4)	N2—Sn1—C31	105.9(3)	N1—N2—C9	116.1(9)

C10—C11—O3 键与 Sn1A 形成的六元环 Cy6 的均方根偏差分别为 0.016 7 和 0.067 5, 且 Cy5 与 Cy6 的平面角为 5.1° , 表明配合物 **1** 中 Cy1、Cy2、Cy3、Cy5 和 Cy6 环具有良好的共面性, 整个配体形成一个“大平面”共轭体系。每个锡上 2 个环己基位于这个“平面”的上、下方, $\angle\text{C31—Sn1—C37}=133.9(3)^\circ$ 。这可能是含环己基的配合物 **1** 比含正丁基、苯基的配合物 **2~5** 的空间效应大, 导致 **1** 的 Cy1、Cy2 和 Cy3 之间的二面角变小, 而键角 $\angle\text{C—Sn—C}$ 变大。又如含 5-氟的配合物 **3** 和含 4-氯的配合物 **4** 具有相似结构, 但它们在 Sn1 和 Sn2 上的 2 个苯基与锡形成的平面角不等, 在 **3** 的 Sn1 和 Sn2 上苯环间二面角分别为 54.0° 和 51.4° , 明显小于 **4** (Sn1: 60.2° , Sn2: 62.3°) 的苯环间二面角, 可能是卤原子不同影响的结果。

含氧、氮、芳环的配合物, 往往形成分子间的氢键、 $\sigma-\pi$ 和芳环 $\pi-\pi$ 作用。在配合物 **1** 的分子堆积中存在 3 种弱作用: 一个分子的苯环与另一个邻近分子的苯环(平面角 $3.0(2)^\circ$) 呈反交叉叠合, 中心苯环 Cy1 与邻近(以 * 表示)的 Cy1^{*i} (Symmetry codes: ^{*i} $1-x, 1-y, 1-z$; ^{*ii} $1-x, y, z$; ^{*2i} $2-x, 1-y, 1-z$; ^{*2ii} $-1+x, y, x$; ^{*4i} $1+x, y, z$; ^{*4ii} $1-x, -y, 1-z$; ^{*4iii} $x, y, 1+z$; ^{*4iv} $-1+x, y, z$; ^{*4v} $1-x, -y, 1-z$; ^{*5i} $x, y, 1+z$) 形成滑移 $\pi-\pi$ 堆积, 滑移角(θ)、2 个环平面间距(a)和两平面质心距离(c)如图 2 所示; 另 2 个萘环错位产生类似的 $\pi-\pi$ 作用, Cy4(C14~C19)与 Cy3^{*i} 的环平面距 0.359 9(6) nm、滑移角 21.0° , 平面质心距离 0.385 6(4) nm。Cy1 平面



$a=0.358\ 8(6)$ nm, $c=0.410\ 3(5)$ nm, $\theta=29.0^\circ$, $d=0.271\ 7(3)$ nm;
Symmetry codes: ^{*i} $1-x, 1-y, 1-z$; ^{*ii} $1-x, y, z$

图2 配合物 **1** 的 Cy1 与相邻分子 Cy1^{*i} 环之间的 $\pi-\pi$ 作用, 以及 Cy1 与另一相邻 H42^{*ii} 原子之间的 $\sigma-\pi$ 作用

Fig.2 $\pi-\pi$ interaction between Cy1 of **1** and Cy1^{*i} ring of the adjacent molecule, and $\sigma-\pi$ interaction between Cy1 of **1** and another adjacent H42^{*ii} atom

还与邻近分子的 H42B^{*iii} 发生距离 $d=0.271\ 7(3)$ nm 的 $\sigma-\pi$ 作用; 邻近分子的 H34A^{*iii} 与 Cy4 环平面产生距离 0.272 0(7) nm 的 $\sigma-\pi$ 作用 (C34^{*ii}—H34A^{*ii}... Cy4); 此外, H40A 与 H48B^{*iii} 发生距离为 0.235 8(0) nm 的双氢键^[13-15]。这些弱作用促进配合物晶体的稳定性并形成 **1** 的无限延伸的一维链结构。配合物 **2** 只有 C10~C15 苯环与邻近 C10^{*2i}~C15^{*2i} 间产生平面角 0.0° 、平面距离 0.343 2(3) nm 和滑移角 33.6° 的 $\pi-\pi$ 作用和 H36B^{*2ii} 与 C2~C7 环的 $\sigma-\pi$ 作用。配合物 **3** 中, 独立单元分子间的 C10~C15 环与 C48~C53 环存在 $\pi-\pi$ 作用: 平面角 9.75° 、两平面距离 0.364 1(4) nm、滑移角 26.1° 。另有多组 $\sigma-\pi$ 和 C—H...F 作用。配合物 **4** 中存在 4 个 $\pi-\pi$ 作用: 中心苯环与邻近分子反交叉叠合, 产生 3 个 $\pi-\pi$ 作用, 其中 2 个苯环与上方氯代苯环相互交叉作用的平面角 $9.32(7)^\circ$, 平面到另一平面中心间距 0.367 43(19) nm, 1 个氯代苯环与下方苯环作用, 平面到下方另一平面中心间距 0.366 72(9) nm; Sn2 上苯环(C35~C40)与邻近 Sn2^{*4ii} (C35^{*4ii}~C40^{*4ii}) 作用: 平面角 0.0° 、平面中心间距 0.352 63(10) nm、滑移角 27.1° 。此外, 还存在 H39...C26^{*4iii} (0.280 94(18) nm) 和 H44...C35^{*4iv} (0.278 3(2) nm) 的 $\sigma-\pi$ 作用。Cl2 与 H31^{*4v} 之间有弱氢键 (0.298 48(19) nm)。分子间这些弱作用使 **4** 堆积成三维超分子结构。配合物 **5** 有类似的结构, 苯环(C10~C15)与邻近苯环(C7^{*5i}~C22^{*5i}) 的平面角 $8.5(4)^\circ$ 、两平面中心距离 0.403 7(7) nm、滑移角 23.0° , 具有弱 $\pi-\pi$ 作用。

2.2 配合物的谱学特征

双(取代水杨醛)间苯二甲酰脲具有酚羟基、氨基、羰基、亚胺基和芳环等基团, 在光谱中表现出各自的谱学特征和基团组的特征^[11], 与锡配位后谱学性质发生了变化。

配体在 $3\ 200\sim3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 存在酚羟基($\nu_{\text{O—H}}$)、氨基($\nu_{\text{N—H}}$)和 $1\ 648\ \text{cm}^{-1}$ 羰基($\nu_{\text{C=O}}$)伸缩振动峰^[11,16], 在配合物中, $\nu_{\text{O—H}}$ 和 $\nu_{\text{N—H}}$ 特征峰消失, $\nu_{\text{C=O}}$ 和亚胺基特征峰弱化红移, 并在配合物的低波数区出现 Sn—O (N 和 C) 振动弱峰^[15,17]。

配合物的核磁共振氢谱中, 双(取代水杨醛)间苯二甲酰脲的酚羟基(OH)、氨基(NH)信号消失, 亚胺基(N=CH)及芳环(Ar-H)氢的特征信号仍存在, 还增加了锡上烃氢的信号。核磁共振碳谱有芳环碳、亚胺基碳(CH=N)的化学位移特征信号, 羰基可能烯醇化, 碳与氧形成的双键转化为碳与氮形成双键

($-\text{C}(\text{O})-\text{NH}- \rightarrow -\text{C}(\text{OH})=\text{N}-$), 仍受氧、氮原子的影响, 该碳特征谱线向低场位移。此外, 配合物的核磁共振锡谱在低场出现 ^{119}Sn 的特征谱线是证明配位有机锡存在的重要信息^[18-19]。这些谱学特征不仅表征配合物的结构和证明酮式向烯醇式转化, 而且是功能基脱氢与锡配位的重要证据。

2.3 配合物的荧光性能

酰肼化合物有多个配位原子, 具有能吸收激发的共轭双键, 与金属配位产生更加稳定的刚性平面结构, 有利于荧光发射, 形成荧光物质, 有可能用作荧光探针材料^[20]。因此, 我们初步探索了有机锡配合物 **1**~**5** 的荧光性能。分别配制浓度为 $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 配合物的三氯甲烷(**1**、**3**)、乙醇(**2**)和 DMF(**4**、**5**) 溶液, 于荧光光谱仪上进行 3D 扫描, 寻找到配合物的激发波长: 420 nm (**1**)、400 nm (**2**)、340 nm (**3**)、470 nm (**4**) 和 370 nm (**5**), 室温下分别测定溶液在 380~800 nm 的荧光光谱, 结果如图 3 所示。可以发现配合物 **1** 的三氯甲烷溶液分别在 492 和 522 nm 发出荧光强度(I)为 4 163、2 945 的 2 个强荧光发射峰, 配合物 **2** 和 **5** 分别在 496 nm($I=780$)和 494 nm($I=593$)发出弱荧光, 配合物 **3** 在 494 nm($I=1 812$)发出较强荧光, 配合物 **4** 在 440 nm 处发出 $I=6 062$ 的特强荧光。值得指出的是, 配合物 **3** 和 **4** 均是“顺-反”式类似结构, 4 位含氯原子的配合物 **4** 发出大大强于 5 位含氟原子的配合物 **3** 溶液的荧光(不考虑溶剂的影响), 且配合物 **4** 比 **1**、**2**、**3** 和 **5** 的荧光发射峰明显蓝移 52~56 nm, 这可能是由于氯原子改变了体系供-吸电子能力, 弱化了发生光诱导电子转移的可能性, 以及 **4** 的分子间有更多的 $\pi \rightarrow \pi$ 跃迁^[21-22], 因此, 配合物 **4** 的荧光强^[21]。配合物 **1** 虽没有增色基, 但锡原子上 2 个

位阻较大的环己基迫使双(取代水杨醛)间苯二甲酰肼形成更好的共平面, 且 **1** 含有萘基, 增加了共轭效应和平面刚性, 更容易产生 $\pi^* \rightarrow \pi$ 跃迁。因此, 配合物 **1** 具有强荧光性能。

3 结 论

以取代水杨醛、间苯二甲酰肼和有机锡前体化合物一锅溶剂热反应, 成功地合成了 5 个双(取代水杨醛)间苯二甲酰肼有机锡配合物。初步测试浓度为 $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的配合物溶液(有机溶剂)的荧光性能表明, 配合物具有发光性能, 配合物 **1** 和 **4** 溶液有强荧光发射峰, 可作为荧光材料进一步研究。

参考文献:

- [1] Mishra A K, Manav N, Kaushik N K. Organotin(IV) Complexes of Thiohydrazones: Synthesis, Characterization and Antifungal Study. *Spectrosc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.*, **2005**, *61*:3097-3101
- [2] Palla G, Predieri G, Domiano P, Vignali C, Turner W. Conformational Behaviour and E/Z Isomerization of N-acyl and N-aryldihydrazones. *Tetrahedron*, **1986**, *42*(13):3649-3654
- [3] 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):3039-3034
- [4] 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/Mesalicylaldehyde) Carbohydrazide: Syntheses, Structures, Fluorescent Properties and Herbicidal Activity. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2020**, *39*(4):682-692
- [5] Sutradhar M, Kirillova M V, Silva M C G, Liu C M, Pombeiro A J L. Tautomeric Effect of Hydrazone Schiff Bases in Tetranuclear Cu(II) Complexes: Magnetism and Catalytic Activity towards Mild Hydrocarboxylation of Alkanes. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*:16578-16587
- [6] 蒋伍玖, 谭宇星, 邝代治, 张复兴, 刘梦琴. 微波辅助自组装合成有机锡配合物及其生物活性. *中国科学: 化学*, **2019**, *49*(8):1083-1093
JIANG W J, TAN Y X, KUANG D Z, ZHANG F X, LIU M Q. Microwave-Assisted Self-Assembly Synthesis of Organotin Complexes and Biological Activities. *Scientia Sinica Chimica*, **2019**, *49*(8):1083-1093
- [7] 罗波, 余浩田, 刘梦琴, 张复兴, 邝代治, 谭宇星, 蒋伍玖. 基于取代苯甲酰肼缩丙酮酸配体的二苄基锡配合物的合成、晶体结构及生物活性. *无机化学学报*, **2019**, *35*(7):1212-1220
LUO B, YU H T, LIU M Q, ZHANG F X, KUANG D Z, TAN Y X, JIANG W J. Syntheses, Crystal Structures and Biological Activity of Dibenzyltin Complexes Based on Substituted Benzoyl Hydrazine-Pyruvic Acid. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2019**, *35*(7):1212-1220
- [8] Singh V P, Singh S, Katiyar A. Synthesis, Physico-chemical Studies of Manganese(II), Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) Complexes with Some p-Substituted Acetophenone Benzoylhydrazones and Their

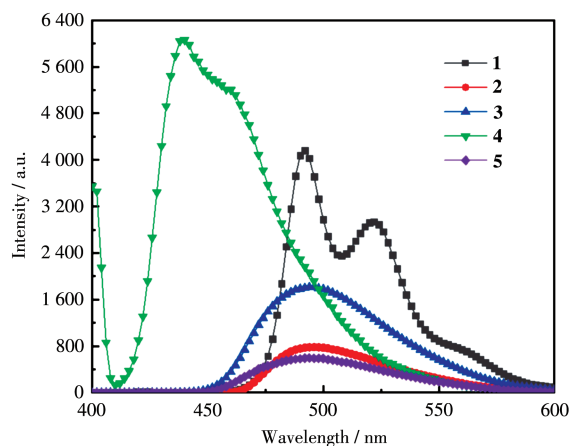


图3 配合物 **1**~**5** 溶液的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of the solutions of complexes **1**~**5**

- Antimicrobial Activity. *J. Enzym. Inhib. Med. Chem.*, **2009**,**24**(2):577-588
- [9]Li K, Xiang Y, Wang X Y, Li J, Hu R R, Tong A J, Tang B Z. Reversible Photochromic System Based on Rhodamine B Salicylaldehyde Hydrazone Metal Complex. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**(4): 1643 - 1649
- [10]Lukasik B, Kowalska J, Frankowski S, Albrecht L. Vinylous Hydrazone Strategy for the Organocatalytic Alkylation of Heteroaromatic Derivatives. *Chem. Commun.*, **2021**,**57**:6312-6315
- [11]冯泳兰, 王莹, 蒋伍玖, 庾江喜, 张复兴, 邝代治. 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. 无机化学学报, **2022**,**38**(1):103-110
FENG Y L, WANG Y, JIANG W J, YU J X, ZHANG F X, KUANG D Z. Synthesis, Structure and Fluorescence Properties of Bis(3-ethoxysalicylaldehyde) 1,3-Benzylidiacyl Hydrazone Tetra-butyl(phenyl)ditin. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2022**,**38**(1):103-110
- [12]Yin H D, Cui J C, Qiao Y L. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Binuclear Diorganotin(IV) Complexes Derived from Hexadentate Diacylhydrazone Ligands. *Polyhedron*, **2008**,**27**:2157-2166
- [13]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
- [14]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_5 , C_2H , CN , and NC) Complexes? A Quantum Chemistry Study Using MP2 and B3LYP Methods. *Sci. China-Chem.*, **2012**,**55**(2):262-269
- [15]Nath M, Saini P K. Chemistry and Applications of Organotin(IV) Complexes of Schiff Bases. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**:7077-7121
- [16]冯泳兰, 蒋伍玖, 张复兴, 邝代治. 四个基于间苯二(取代水杨醛)酰肼的有机锡配合物的溶剂热合成、结构和荧光性能. 无机化学学报, **2022**,**38**(6):1171-1179
FENG Y L, JIANG W J, ZHANG F X, KUANG D Z. Solvothermal Synthesis, Structure and Fluorescence Properties of Four Organotin Complexes Based on *m*-Phthaloyl Bis(substituted salicylaldehyde acylhydrazone). *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2022**,**38**(6):1171-1179
- [17]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-diylidithio) Diacetic Acid. *New J. Chem.*, **2018**,**42**:11601-11609
- [18]Hasha D L. ^{119}Sn -NMR Spectroscopic Study of the 1,3-Dichloro- and 1,3-Diacetoxytetra-*n*-butyldistannoxane Binary System. *J. Organomet. Chem.*, **2001**,**620**:296-302
- [19]Rehman S, Ali S, Badshah A. Synthesis and Spectral Studies (FT-IR, ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , and Mass Spectrometry) of Mixed Organotin(IV) Compounds Containing a Long Chain Alkyl Group (*n*- C_7H_{15}). *Synth. React. Inorganic Met.-Org. Chem.*, **2004**,**34**(3):443-457
- [20]Zheng H R, Niu L Y, Chen Y Z, Wu L Z, Tung C H, Yang Q Z. A Multi-Stimuli-Responsive Fluorescence Switch Based on *E-Z* Isomerization of Hydrazone. *RSC Adv.*, **2016**,**6**:41002-41006
- [21]陈鹏, 葛凤燕, 蔡再生. 卤素取代与溶剂效应对荧光素荧光光谱的影响. 化学通报, **2014**,**77**(3):243-249
CHEN P, GE F Y, CAI Z S. Effects of Halogen Substitution and Solvent on the Fluorescent Spectra of Fluorescein. *Chemistry*, **2014**,**77**(3):243-249
- [22]Kritskaya A Y, Berezin M B, Antina E V, Vyugin A. Effect of Aryl-, Halogen-, and *Ms*-Aza-Substitution on the Luminescent Properties and Photostability of Difluoroborates of 2,2'-Dipyrrrometenes. *J. Fluoresc.*, **2019**,**29**:911-920