μ_3 -O-{[μ -(n-Bu)₂Sn(μ -FcCO₂)(n-Bu)₂Sn]FcCO₂} 二聚物的晶体结构和分子结构

卢文贯** 陶家洵* (清华大学化学系,北京 100084) 马詰生 熊 明 (中国地质大学,北京 100083)

标题配合物 Mr = 933.84, 属单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$, 晶胞参数 a = 15.244(4)Å, b = 20.895(7)Å, c = 12.375(4)Å, $\beta = 97.39(3)^\circ$, Z = 4, V = 3909(2)Å³, $Dc = 1.587g \cdot cm^{-3}$, F(000) = 1872, 最终偏差因子 R = 0.0684。该配合物分子呈中心对称, 是具有 Sn_2O_2 中心内环的二聚体, Sn_2O_2 中的每个桥氧原子又各连接一个外环锡而形成了四核分子。分子中四个羧酸酯基有桥联双齿(μ -COO)和单齿两种不同的配位模式; 在内环锡和外环锡的配位单元中, 锡均形成具有五配位的畸变三角双锥配位构型, 同时另有一氧原子与中心锡原子之间有弱相互作用。它与类似物{[FeCO_2Sn(n-Bu)_2]O}2 · 4C₆H₆的晶体结构完全不同, 却又存在着内在的联系。

关键词:	有机锡	羧酸酯	二茂铁	晶体结构	分子结构
分类号:	0614.43	0627.8	0641.4	0743+.53	

有机锡羧酸酯类配合物在塑料、涂料、催化及杀虫(菌)等方面有着广泛的应用^[1]。近年来, 这类化合物的生物活性及其潜在的抗癌活性^[2,3],而日益受到人门的重视。实验证明,它们的生 物活性与锡的配位状态有关^[4]。因此研究它们的结构将有助于预测它们的生物活性,为开发它 们的应用提供理论依据。我们已合成和表征了一些二有机锡二茂铁羧酸酯配合物,并确定了 它们的分子结构^[5~7]。其中化合物{[FcCO₂Sn(*n*-Bu)₂]O}₂·4C₆H₆(记以 IA)已测得晶体结构, 它的分子中羧酸酯基都具有特殊的配位方式^[6]。该晶体在室温下放置约一年半,溶剂苯分子逐 渐挥发,原较大块晶体转变成两种形态,一种为深红色的晶体,另一种为橙黄色的粉末。有机 锡羧酸酯类配合物分子结构的多样性^[8]激励我们去追究这一现象。本文阐述了转变成新晶体 即标题配合物的晶体结构和分子结构。

1 实验部分

1.1 'H NMR 谱

将空气中稳定存在的新晶体以 CDCl₃ 为溶剂 TMS 为内标在 Bruker ACP-200 型核磁共振 仪上测出它的 'H NMR 谱。

1.2 X-射线分析

在室温下选取 0.40×0.40×0.50mm 长方体深红色单晶,在 Rigaku AFC6R 四圆衍射仪上,用经石墨单色器化的 Mo $K\alpha$ 射线(λ = 0.71069Å),以 ω /2 θ 扫描方式收集衍射强度数据。

* 通讯联系人。

收稿日期:1999-07-21。收修改稿日期:1999-09-27。

^{**}广东韶关大学化学系,韶关市,512005。

第一作者:卢文贯,男,34岁,讲师;研究方向:金属有机化学。

用直接法,以 SHELXS-86 程序解得晶体结构,并用全矩阵最小二乘法,以 SHELXL-93 程序修 正结构,氢原子通过理论计算加入。表 1 给出了标题配合物的晶体学数据。

chemical formula	C38H48O5Fe2Sn2
Mr	933. 84
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1 / n$
a∕Å	15.244(4)
b∕Å	20. 895(7)
c∕Å	12.375(4)
$\beta/^{\circ}$	97. 39(3)
V∕Å ³	3909(2)
Z	4
$D_c(\mathbf{g}\cdot\mathbf{cm}^{-3})$	1. 587
<i>F</i> (000)	1872
absorption coefficient μ /mm ⁻¹	2. 029
$\theta / ^{\circ}$	1. 66 ~ 24. 99
index ranges	$-18 \le h \le 17, \ 0 \le k \le 24, \ 0 \le l \le 14$
reflections collected	5976
refinement method	full-matrix least-squares on F^2
data/restraints/parameters	5976 / 0 / 426
goodness of fit on F^2	0. 898
final R indices $[I > 2\sigma(I)]$	R = 0.0684, w $R = 0.1880$
largest diff. peak and hole∕(e•Å⁻³)	1. 670 and - 1. 965

 Table 1
 Crystal Structure Parameters of the Title Complex

表1 标题配合物的晶体学数据

2 结果与讨论

新晶体化合物的 'H NMR 谱与 IA 的 'H NMR 谱^[5]相同,说明它们在溶液中具有几乎完全 相同的化学行为,只有比较晶体结构才能得知它们之间的确切差异。

配合物的分子结构和在晶胞中的堆积图示于图 1 和图 2,部分键长及主要键角列于表 2, 非氢原子坐标及热参数列于表 3。



图 1 标题配合物的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of the title complex



图 2 标题配合物分子在晶胞中的堆积 Fig. 2 Packing of the title complex molecules in a unit cell

Table 2 Selected Bond Distances (Å) and Bond Angles (°) of the Title Complex						
Sn1-O1a 2.029(4)	02-C17	1.263(10)	Sn1-02	2.206(6)	C18-C19	1.465(10)
Sn1-C5 2.109(8)	05a-C17	1.250(9)	Sn2-01	2.025(5)	C17-C29	1.488(11)
Sn1-C1 2.127(8)	03-C18	1.299(8)	Sn2-C13	2.079(9)	Sn2-03	2.184(5)
Sn1-01 2. 161(4)	O4-C18	1.203(9)	Sn2-C9	2.139(9)	Sn2-05	2.265(5)
Ola-Snl-C5	107.8	(3)	01-S	n2-C13	107. (6(3)
Ola-Snl-Cl	109.3	(2)	01-Si	n2-C9	114. 3	3(3)
C1-Sn1-C5	142.4	(3)	C13-S	Sn2-C9	137. 3	2(4)
01a-Sn1-01	76. 1	(2)	01-S	n2-O3	79. 4	43(18)
C1-Sn1-O1	96.2	:(3)	C13-5	Sn2-03	100. 2	2(3)
C5-Su1-O2	90.2	:(3)	C9-Si	n2-03	96.	1(3)
01a-Sn1-02	91.0	(2)	01-S	n2-O5	90. :	50(19)
C1-Sn1-O2	83.9	(3)	C13-5	Sn2-05	87. (0(3)
C5-Sn1-O1	97.8	(3)	C9-Si	n2-05	83. 9	9(3)
01-Sn1-02	166. 3	6(19)	03-S	n2-05	168.9	99(19)
O4-C18-O3	122. 2	.(6)	05a-0	C17-O2	126. 0	6(7)
O2-C18-C19	122. 2	:(6)	05a-0	C17-C29	119. (0(7)
O3-C18-C19	115.6	(6)	02-C	17-C29	114.4	4(7)
Sn2-01-Sn1a	136. 1	(2)	Sn2-0	01-Sn1	119.9	9(2)
Sn1a-O1-Sn1	103. 9	3(19)	C17-0	02-Sn1	133. 1	7(5)
C18-O3-Sn2	108.8	(4)	C17a	-05-Sn2	133. 2	2(5)

表 2 部分键长及主要键角 able 2 Selected Bond Distances (Å) and Bond Angles (°) of the Title Comple:

symmetry transformations used to generate equivalent atoms: a: -x, -y, -z

配合物分子以二聚体形式存在,呈中心对称。在分子结构中,存在一个 Sn₂O₂ 平面四边形 中心内环,并接于内环两侧的两六员环为外环,其中两个外环锡 Sn2 和 Sn2a 通过 Sn₂O₂ 环的 桥氧原子相连,它们分别离开 Sn₂O₂ 平面上下距离 0. 1085Å。四个羧酸酯基以两种不同的配位 方式与锡原子配位,第一种羧酸酯基是通过它的两个氧原子以桥联双齿 (µ-COO) 配位方式与 一个外环锡和一个内环锡相连,键长 Sn1-O2 为 2. 206Å,Sn2a-O5a 为 2. 265Å;另一种羧酸酯基 则是以单齿配位方式连接一个外环锡,键长 Sn2-O3 为 2. 184Å,两种羧酸酯基的摩尔比为 1: 1。这与 Tiekink E. R. T. ^[8]总结的五种类型中的第一种类型相似。而与其相似物 IA 之主要不同 处在于, IA 中四个羧酸酯基在不考虑范德华作用力的话,则皆为单齿双双与内环锡和外环锡 键合;当考虑 Sn-O 间 2. 71~3. 12Å 范德华力作用时,则表现为略有不同的异双齿螯合,并且 其酯氧原子同时跨接于内环锡和外环锡,呈三配位。这样 IA 分子骨架呈两个扭曲的梯形并接 于中心 Sn₂O₂ 内环^[6]。

在内环锡原子 Sn1 周围,两个正丁基的碳原子(C1和C5)和两个桥氧原子(O1和O1a)及 一个羧酸酯基中的酯氧原子(O2),围绕 Sn1 形成了五配位的三角双锥结构,C1、C5和O1a组 成的三角形平面为赤道平面,Sn1原子偏离该平面的距离为0.0738Å,O1-Sn-O2为三角双锥的 轴。Sn1与O、C的键长皆属正常的共价键,但键角与标准三角双锥结构相比则有很大的偏离, C1-Sn1-C5的键角142.4°偏大22.4°,C1-Sn1-O1a的键角109.3°缩小10.7°,C5-Sn1-O1a的键角 107.8°缩小12.2°,这三个角之和为359.5°,轴向O1-Sn1-O2的键角166.36°缩小13.64°。在外 环锡原子 Sn2周围,两个正丁基的碳原子(C9和C13)、一个桥氧原子(O1)及两个不同配位方 式的羧酸酯基中的氧原子(O3和O5)也围绕 Sn2形成了五配位的三角双锥结构,C9、C13和 O1组成了三角形赤道平面,Sn2偏离该平面的距离为0.1178Å,O3-Sn-O5为三角双锥的轴。

表 3 非氢原子	生生标及热参数
----------	---------

Table 3Nonhydrongen Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotopic Displacement Parameters(Å² $\times 10^3$)

atom	X	Y	Z	U_{eq} *	atom	X	Y	Z	U_{eq}^{\star}
Sn1	483(1)	384(1)	1082(1)	42(1)	C15	2141(11)	-2642(6)	1555(12)	156(6)
Sn2	1901(1)	- 745(1)	- 87(1)	43(1)	C16	2253(13)	-2703(8)	2491(13)	213(9)
Fe1	3121(1)	-236(1)	4413(1)	52(1)	C17	-745(5)	1346(4)	2241(6)	53(2)
Fe2	- 744(1)	2746(1)	3095(1)	51(1)	C18	2904(5)	-285(3)	1890(6)	46(2)
01	692(3)	- 339(2)	- 108(4)	42(1)	C19	3172(5)	99(3)	2869(5)	47(2)
02	4(4)	1187(3)	2005(5)	68(2)	C20	4049(5)	66(4)	3476(6)	59(2)
03	2105(3)	- 186(2)	1416(4)	52(1)	C21	4015(6)	473(4)	487(7)	68(3)
04	3402(3)	-649(3)	1526(4)	61(2)	C22	3204(6)	744(4)	4379(7)	69(3)
05	1481(4)	- 1186(3)	- 1745(4)	67(2)	C23	2631(5)	511(4)	3440(6)	57(2)
C1	1290(5)	1097(3)	481(7)	57(2)	C24	2429(9)	-1068(5)	4328(9)	105(4)
C2	794(6)	1597(5)	- 220(8)	77(3)	C25	3328(8)	- 1190(5)	4743(9)	97(4)
C3	1353(7)	2034(5)	- 77(9)	95(4)	C26	3539(7)	- 813(5)	5704(7)	78(3)
C4	834(9)	2494(6)	- 1582(11)	130(5)	C27	2765(8)	-482(6)	5875(8)	96(4)
C5	410(5)	-232(4)	2419(7)	64(2)	C28	2067(7)	- 674(6)	5013(9)	92(3)
C6	- 466(7)	- 328(5)	2761(9)	90(3)	C29	-722(5)	1786(4)	3191(6)	56(2)
C7	- 429(7)	-838(5)	3686(9)	92(4)	C30	42(6)	2031(4)	3796(7)	67(3)
C8	- 1291(8)	- 1041(7)	3909(12)	135(6)	C31	- 266(7)	2437(5)	4611(7)	75(3)
С9	2796(6)	-209(5)	-933(8)	71(3)	C32	-1157(7)	2435(4)	4498(7)	75(3)
C10	3610(11)	- 504(13)	- 1071(14)	266(12)	C33	- 1476(6)	2012(4)	3638(7)	66(2)
C11	4390(10)	- 580(9)	- 1240(14)	161(7)	C34	-685(8)	3001(5)	1535(8)	93(4)
C12	5065(8)	- 1013(6)	- 1369(10)	107(4)	C35	7(7)	3308(5)	2241(9)	90(3)
C13	1835(6)	- 1661(4)	552(8)	86(3)	C36	- 425(8)	3690(5)	2966(9)	87(3)
C14	2344(15)	- 1974(8)	990(2)	284(14)	C37	- 1317(7)	3602(5)	2743(10)	93(3)
					C38	- 1484(7)	3177(5)	1798(9)	88(3)

 \star U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_u tensor

Sn1 与 O、C 的键长皆属正常的共价键。以 Sn2 为中心的键角与标准三角双锥结构相比也有很 大偏离,C9-Sn2-C13 的键角 137.2°偏大 17.2°,C9-Sn2-O1 的键角 114.3°缩小 5.7°,C13-Sn2-O1 的键角 107.6°缩小 12.4°,这三个角之和为 359.1°,而轴向 O3-Sn2-O5 的键角 168.99°缩小 11.01°。可见,内环锡(Sn1)和外环锡(Sn2)的配位均为极相似的畸变三角双锥构型,但内环锡 的畸变程度比外环锡略大。分子中单齿羧酸酯基中羰基氧原子(O4)与外环锡原子(Sn2)间的 距离为 2.844Å,它远大于 μ -COO 桥联双齿配位的 Sn-O 键长,这主要是由于参与螯合的羧酸 酯基与锡形成四元环时,需要克服一定的环张力;单齿羧酸酯基中的酯氧原子(O3)与内环锡 原子(Sn1)之间的距离为 2.727Å,可见 Sn1 与 O3 及 Sn2 与 O4 间均存在弱相互作用(因它们之 间的距离远大于 Sn-O 共价半径之和 2.16Å,但却又明显小于 Sn-O 范德华半径之和 3.68Å^[9]), 因此内环锡和外环锡的配位几何更确切地应描述为畸变三角双锥构型,同时另有一氧原子与 锡原子之间发生弱相互作用(图 3)。而在 IA 中,内环锡呈三角双锥配位几何,外环锡则呈四面 体几何,同时另外都有两个氧原子与锡原子之间发生弱相互作用^[6]。

由于桥联双齿的羧酸酯基(μ-COO)在内、外环锡之间成桥,两个 Sn-O 键(键长为 2.206Å 和 2.265Å),键长相差 0.06Å,同时该羧酸酯基上两个 C-O 键(键长为 1.263Å 和 1.250Å)有明 显的平均化趋势。而单齿羧酸酯基中,仅 O3 与 Sn2 生成正常的强共价键,而 O4 与 Sn2 则为弱 配位键,相应地羧酸酯基中两个 C-O 键(键长 C18-O3 为 1.299Å、C18-O4 为 1.203Å)有明显的



图 3 Sn1和 Sn2 的配位几何构形 Fig. 3 Coordination geometry of the Sn1 and Sn2

不同,它的离域化程度远小于桥联双齿羧酸酯基配体。在 IA 中,羧酸酯基有类似情况。

在分子中,桥联双齿的羧酸酯基(C17、O2和O5a)平面与相连的茂环平面(C29~C33)有 3.885°的扭曲,与四元中心内环(Sn₂O₂)平面间的二面角则是 18.711°;单齿羧酸酯基(C18、O3 和O4)平面与相连的茂环平面(C19~C23)有 3.656°的扭曲,与四元中心内环(Sn₂O₂)平面间的 二面角则是 4.267°;而茂环平面(C19~C23)与茂环平面(C29~C33)间的二面角是 18.417°。由 以上数据可见,在标题配合物的分子结构中,四元中心内环(Sn₂O₂)平面与羧酸酯基、取代茂环 等共轭体系间相互未能很好共平面。在 IA 的分子结构中则四元中心内环(Sn₂O₂)平面与羧酸 酯基及取代茂环等共轭体系之间存在着极好的共面性^[6]。

总之,标题配合物是 IA 丢失溶剂苯分子后生成的更稳定的化合物。两种类似物分子中的 锡核的配位几何以及羧酸酯基的配位方式均有很大的不同,却又有着有趣的关联。我们认为该 类有机锡化合物之所以表现出化学反应性与生物活性是与它们结构模式的多样性密切相关, 它也为配位化学动力学过程新的理论模型提供实验依据。

参考文献

- [1] 山本明夫著. Translated by CHEN Hui-Lin(陈惠麟), LU Xi-Yan(陆熙炎) Organometallic Chemistry—Base and Application(有机金属化学—基础与应用), Beijing: Science Press, 1997, p138.
- [2] YANG Zhi-Qiang(杨志强), SONG Xue-Qing(宋雪清), XIE Qing-Lan(谢庆兰) Youji Huaxue(Chinese J. Organic Chem.), 1996, 16, 1111.
- [3] LU Jun(路 军), MA Hua-Rang(马怀让) Huaxue Tongbao(Chemistry), 1999, 2, 17.
- [4] Eliott B. M., Aldridge W. N., Bridges J. W. Biochem. J., 1979, 177, 461.
- [5] Tao J., Xiao W. J. Organomet. Chem., 1996, 523, 21.
- [6] Tao J., Xiao W., Yang Q. J. Organomet. Chem., 1997, 531, 223.
- [7] Tao J., Pan F., Gu Q., Xiao W., Lu W., Ma Z., Shi N., Wang R. Main Group Metal Chem., 1999, 22, 489.
- [8] Tiekink E. R. T. Appl. Organomet. Chem., 1991, 5, 1.
- [9] Bondi A. J. Phys. Chem., 1964, 68, 441.

Crystal Structure and Molecular Structure of the dimeric μ_3 -O-{[μ -(n-Bu)₂Sn(μ -FcCO₂)(n-Bu)₂Sn]FcCO₂}

LU Wen-Guan TAO Jia-Xun* (Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084) MA Zhe-Sheng XIONG Ming (China University of Geosciences, Beijing 100083)

The title complex crystallizes in monoclinic system with space group P_{21}/n , a = 15.244(4)Å, b = 20.895(7)Å, c = 12.375(4)Å, $\beta = 97.39(3)^\circ$, Z = 4, Mr = 933.84, V = 3909(2)Å³, $Dc = 1.587g \cdot cm^{-3}$, F(000) = 1872. The final R = 0.0684. It has tetranuclear centrosymmetric dimeric structure. The molecule features a planar Sn₂O₂ unit with two exo-cyclic tin atoms connected to two bridging oxygen atoms of the Sn₂O₂ unit. There are two independent FcCOO (Fc = ferrocenyl) ligands in the structure, one is bidentate bridging and bridges both the endo- and exo-cyclic tin atoms by using both oxygen atoms, and other is monodentate and coordinated only to exo-cyclic tin atom. The result is that both tin atoms are five-coordination, have a distorted trigonal bipyramidal geometry with an additional week interaction between another oxygen atom and tin atom. Its crystal structure differs from the similar {[FcCO₂Sn(n-Bu)₂]O}₂ · 4C₆H₆ at all. However there are inevitable relationship between them. The variety of the structural mode of this kind of organotin compounds predicts the internal factor about its chemical reactivity and bio-activity, and will provide experimental grounds for new kinetic process mode of coordinate chemistry.

Keywords: organotin carboxylate ferrocene crystal structure molecular structure