

四(对氯苄基)锡的合成、结构和量子化学研究

张复兴 邝代治* 许志锋 王剑秋
(衡阳师范学院化学系, 衡阳 421008)关键词: 四(对氯苄基)锡 晶体结构 从头计算
分类号: O614.43+2

0 引言

苄基锡化合物具有丰富的反应性和结构特征, 引起人们的兴趣^[1,2], 前文^[3,4], 我们分别用氯化苄和对氯苄基氯合成了 μ -O-双(三苄基锡)和二(对-氯苄基)二氯化锡, 并报道了它们的晶体结构, 在研究氯化苄与锡的反应时, 我们感到芳环上的取代基对反应性有明显的影响, 当我们在实验条件下用对氯苄基氯与锡反应合成三(对氯苄基)氯化锡时, 发现获得较高产率的四(对氯苄基)锡。迄今所见文献, 四烷基锡要经格氏试剂(RMgX)与无水四氯化锡在干醚中反应制得, 我们分别在水和正丁醇中, 用对氯苄基氯与 Sn 粉直接反应, 获取了四(对氯苄基)锡, 说明氯对苄基氯的活化作用。为了证实反应, 我们测定了反应产物四(对氯苄基)锡的晶体结构, 发现分子在空间形成畸型四面体的结构特征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

对氯苄基氯、金属锡均为化学纯, IR 用日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4000~400 cm^{-1} , KBr)测定, Bruker X 射线四圆衍射仪, 熔点用北京产 XT4 双目体视显微熔点测定仪测定, 温度计未经校正。

1.2 化合物的合成

在 300mL 的三颈瓶中加入 64.4g(0.2mol) 对氯苄基氯, 24g(0.2mol) 锡粉和 200mL 正丁醇, 0.2g 碘, 搅拌下将 2g 镁条分批加入。快速搅拌回流 6h,

趁热滤出未反应的锡粉, 滤液倒入 200mL 5% HCl 溶液中, 充分搅拌, 冷却后有大量的白色固体浮于醇层, 抽滤得白色固体 30.4g。滤液分出水层, 将正丁醇减压浓缩至适当的体积后冷却, 得淡黄色固体经 95% 乙醇重结晶又得白色固体产品 14.8g。合并产品共 45.2g, 收率 72.7%。m. p. 为 158~160.5 $^{\circ}\text{C}$ 。红外光谱主要吸收峰: 3024.2(m), 1589.2(m), 1488.9(vs), 1406.0(s), 1205.4(s), 1174.6(m), 1087.8(vs), 1060.8(m), 1010.6(m), 829.3(vs), 802.3(m), 729.0(s), 707.8(m), 646.0(s), 472.5(vs) cm^{-1} 。

1.3 晶体结构分析

从乙酸乙酯溶液中缓慢结晶获得无色透明的四(对氯苄基)锡晶体, 选取一颗 0.25 \times 0.20 \times 0.15mm 的晶体, 在四圆衍射仪上, 采用石墨单色器 Mo K α 射线($\lambda=0.071073\text{nm}$), 在 20 $^{\circ}\text{C}$, 以 $\omega\sim 2\theta$ 方式扫描方式收集数据, 在 $2.25^{\circ}\leq\theta\leq 25.02^{\circ}$ 范围内共收集 5345 个衍射点, 其中可观察衍射点 [$I>2\sigma(I)$] 2191 个, 用于结构分析和精修, 全部数据经 Lp 因子和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出确定非氢原子和理论加氢法确定氢原子在晶胞中的位置坐标, 并对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性全矩阵最小二乘法修正, 最终收敛偏差因子 $R_1=0.0331$, $wR_2=0.0525$, $\Delta\rho_{\max}=0.329$, $\Delta\rho_{\min}=-0.323\times 10^3(\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$ 。全部结构精修计算工作采用 SHELXL-97 程序系统完成。

收稿日期: 2002-03-01。收修改稿日期: 2002-04-28。

湖南省自然科学基金资助项目(No. 00JJY2010)和湖南省教育厅重点资助项目(No. 00A004)。

* 通讯联系人。E-mail: hnkdz@yahoo.com.cn

第一作者: 张复兴, 男, 37 岁, 副教授; 研究方向: 有机合成。

2 结果与讨论

2.1 合成

四烷基锡化合物一般由 RMgX 与无水 SnCl_4 在干醚中反应合成。我们用合成三苄基氯化锡的条件在正丁醇 Mg/I_2 中获得标题化合物, Mg/I_2 是否与 RX 反应起到格氏试剂的作用, 我们考察了水中的反应^[5], 取 17.8g(0.15mol) 锡粉和 24.2g(0.15mol) 对氯苄基氯于 150mL 水中反应, 产品经纯化处理, 得 11.7g, 收率 81.0%, m. p. 158 ~ 159°C, 经 X-射线结构分析为标题化合物。可能对氯苄基氯与锡直接发生反应。

2.2 晶体结构

晶体结构分析表明, 四(对氯苄基)锡, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{Sn}$, $M_w = 620.96$, 该晶体属正交晶系, 空间

群为 $Fdd2$, 晶体学参数: $a = 2.1243(6)$, $b = 2.2136(6)$, $c = 1.1242(3)$ nm, $V = 5.286(2)$ nm³, $Z = 8$, $D_x = 1.560\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 13.86\text{cm}^{-1}$, $F(000) = 2480$, 化合物的非氢原子坐标和等效温度因子列于表 1, 主要键长和键角分别列于表 2、3, 化合物的分子结构见图 1。

CCDC: 180868。

从图 1 和结构参数可知, 锡原子与四个苄基的亚甲基连接, 四个 $\text{Sn}-\text{C}$ 键中有两个键长为 0.2167(5)nm, 另两个 $\text{Sn}-\text{C}$ 键长为 0.2183(5)nm, 两组键长差 0.0016nm。与中心锡原子之间所构成的键角 $\angle \text{C}(1)-\text{Sn}(1)-\text{C}(1\text{A})$ 为 $104.5(3)^\circ$, $\angle \text{C}(8)-\text{Sn}(1)-\text{C}(8\text{A})$ 为 $113.5(3)^\circ$, 偏离了正四面体键角 $4 \sim 5$ 度; 与中心锡原子之间所构成的其它键角分别为 $109.3(2)$ 和 $109.9(2)$ 度, 与四面体键角较接近。这种空间

表 1 原子坐标和热参数

Table 1 Atomic Coordinates($\times 10^4$) and their Thermal Parameters($\text{nm}^2 \times 10^5$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Sn(1)	5000(0)	10000(0)	5023(1)	42(1)	C(8)	4643(3)	9250(2)	6088(5)	52(2)
C(1)	4269(3)	10327(3)	3844(4)	52(2)	C(9)	4910(3)	8671(3)	5643(5)	44(1)
C(2)	3911(3)	9808(3)	3334(4)	42(1)	C(10)	4674(3)	8380(3)	4641(5)	49(2)
C(3)	4084(2)	9530(3)	2295(4)	48(1)	C(11)	4933(3)	7860(3)	4189(5)	57(2)
C(4)	3777(3)	9025(3)	1865(5)	56(2)	C(12)	5453(3)	7617(3)	4760(5)	54(2)
C(5)	3275(3)	8793(2)	2502(6)	50(1)	C(13)	5692(3)	7874(3)	5758(6)	66(2)
C(6)	3080(3)	9063(3)	3515(5)	54(2)	C(14)	5411(3)	8399(3)	6202(6)	61(2)
C(7)	3399(3)	9571(3)	3942(5)	47(2)	Cl(2)	5790(1)	6956(1)	4186(2)	89(1)
Cl(1)	2887(1)	8152(1)	997(2)	87(1)					

表 2 化合物的部分键长

Table 2 Parts of Bond Lengths($\text{nm} \times 10$)

Sn(1)-C(1)	2.167(5)	C(2)-C(3)	1.371(7)	C(5)-C(6)	1.350(7)	C(11)-C(12)	1.385(7)
Sn(1)-C(1A)	2.167(5)	C(8)-C(9)	1.490(8)	C(5)-Cl(1)	1.738(5)	C(12)-C(13)	1.357(8)
Sn(1)-C(8)	2.183(5)	C(2)-C(7)	1.389(7)	C(6)-C(7)	1.397(8)	C(12)-Cl(2)	1.752(6)
Sn(1)-C(8A)	2.183(5)	C(3)-C(4)	1.379(7)	C(9)-C(10)	1.392(7)	C(13)-C(14)	1.399(9)
Sn(1)-C(2)	1.492(7)	C(4)-C(5)	1.384(7)	C(10)-C(11)	1.373(8)	C(9)-C(14)	1.374(8)

表 3 化合物的部分键角

Table 3 Parts of Bond Angles($^\circ$)

C(1)-Sn(1)-C(1A)	104.5(3)	C(2)-C(3)-C(4)	122.4(5)	C(14)-C(9)-C(8)	121.2(6)
C(1)-Sn(1)-C(8)	109.9(2)	C(3)-C(4)-C(5)	118.9(5)	C(10)-C(9)-C(8)	122.2(5)
C(1A)-Sn(1)-C(8)	109.3(2)	C(6)-C(5)-C(4)	120.6(5)	C(11)-C(10)-C(9)	122.9(6)
C(1)-Sn(1)-C(8A)	109.3(2)	C(6)-C(5)-Cl(1)	119.4(5)	C(10)-C(11)-C(12)	118.2(6)
C(1A)-Sn(1)-C(8A)	109.9(2)	C(4)-C(5)-Cl(1)	120.0(5)	C(13)-C(12)-C(11)	121.3(6)
C(8)-Sn(1)-C(8A)	113.5(3)	C(5)-C(6)-C(7)	119.8(6)	C(13)-C(12)-Cl(2)	120.1(5)
C(2)-C(1)-Sn(1)	110.0(3)	C(2)-C(7)-C(6)	121.0(6)	C(11)-C(12)-Cl(2)	118.6(5)
C(3)-C(2)-C(7)	117.3(5)	C(9)-C(8)-Sn(1)	109.8(3)	C(9)-C(14)-C(11)	122.1(6)
C(3)-C(2)-C(1)	122.5(5)	C(12)-C(13)-C(14)	118.9(6)	C(7)-C(2)-C(1)	120.1(5)
C(14)-C(9)-C(10)	116.5(6)				

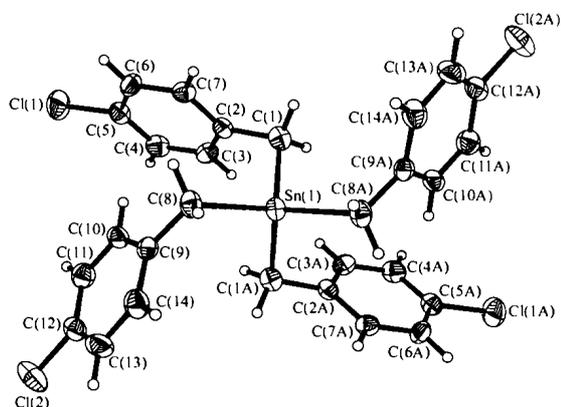


图 1 化合物的分子结构

Fig. 1 Structure of tetra(*p*-chlorobenzyl)tin

排列导致亚甲基碳原子间的非键距离于 0.352 ~ 0.355nm 之间。这些键参数决定了中心锡与亚甲基碳原子构成畸型四面体。锡原子与亚甲基相连的苯环碳 C(2)、C(2A)、C(9) 和 C(9A) 的非键距离在 ~ 0.30nm, C(2)、C(2A)、C(9) 和 C(9A) 间的相互距离更大, 如 C(2)⋯C(9) 为 0.42nm, 因此, 它们组成一个包裹了中心畸型四面体且与之交错的外畸型四面体。由于苯基的空间效应, 四个苯环在空间伸展具有特征, C(2)~C(7) 环与 C(2A)~C(7A) 环, C(9)~C(14) 环与 C(9A)~C(14A) 环几乎平衡, 且这两组环平面相互正交, 又由于四个大位阻基团连于 Sn 原子上, 且苯环的 4-位氯原子存在, 使得苯环 C-C 键为 0.135~0.139nm 之间形成不对称六元环, 整个分子类似于以锡原子为中心的“螺旋桨”。

2.3 能量和前沿轨道组成

利用 Gview/Builder 构建分子用于 Gaussian 98W^[6] 程序, 在 RHF/lanl2dz 基组水平进行全优化从头计算。结构计算涉及 57 个原子, 340 个原子基函, 856 个初始高斯函数, 其中 112 个为占据轨道。全部计算在 P4 计算机上完成。

结构单元的整体稳定与体系总能量和前沿轨道的能量密切相关, 计算得到该模型的总能量为 -1136.03a. u., 最高占据轨道能量为 -0.3257a. u., 最低空轨道能量为 0.0914a. u., 可见总能量和占有轨道能级均较低, 最高占据轨道与最低未占轨道的能量间隙达 0.4171a. u., 表明结构稳定。从氧化还原或电荷转移的角度分析, 占据前沿分子轨道为绝对值较大的负值, LUMO 为正值, $|\epsilon_{\text{HOMO}}|$ 越大说明从 HOMO 上电离电子越困难, 因此, 化合物失去电子

较难。

为探索标题化合物的电子结构与成键特征, 对化合物分子轨道进行分析, 用参与组合的各类原子轨道系数的平方和来表示该部分在分子轨道中的贡献, 并经归一化。把化合物原子分为四部分: (a) Sn 原子; (b) Cl 原子; (c) 亚甲基碳原子 C(I); (d) 苯环碳原子 C(II); 前沿占有轨道和未占有轨道各取 5 个, 计算结果如表 4 和图 2 所示。

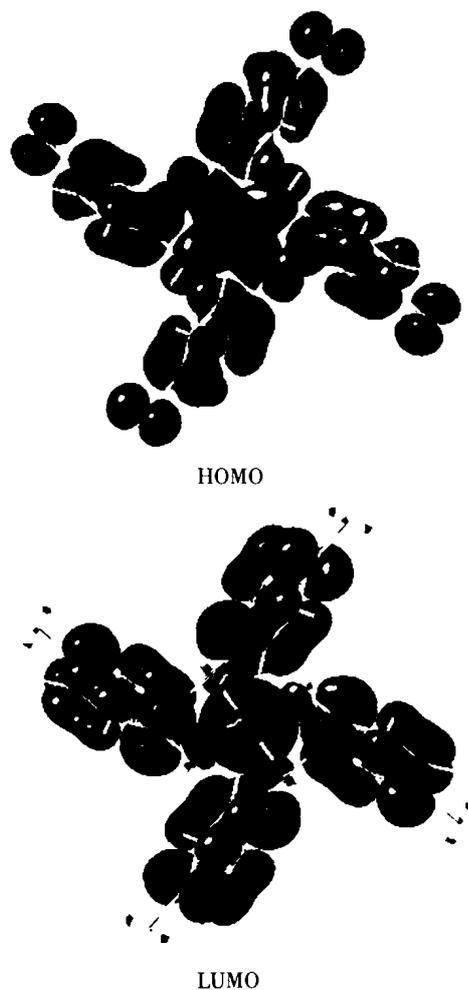


图 2 化合物的前沿分子轨道示意图

Fig. 2 Frontier molecular orbitals of compound

表 4 和图 2 显示出化合物的成键特征: (1) 前沿分子轨道中四个苯环均具有良好的共轭离域性, 对整个轨道的贡献达 60% 以上; (2) 前沿分子轨道中锡原子和亚甲基碳原子对分子轨道的贡献较大, 并在较深的分子轨道中有较大的电子云体现; (3) 氯原子对占有轨道的贡献较大, 但对未占据轨道, 尤其是 LUMO 轨道的贡献较小, 几乎是以非键轨道形式进入 LUMO 轨道; (4) 比较 HOMO 与 LUMO 的各

表 4 分子轨道组成(%) (HF/Lan12dz)

Table 4 Calculated some Frontier Molecular Orbitals Composition of Complex at Lan12dz Level

MO	$\epsilon/a. u.$	Sn	Cl	C (I)	C (II)	MO	$\epsilon/a. u.$	Sn	Cl	C (I)	C (II)
108	-0.3707	0.01	0.04	0.23	99.68	113L	0.0914	7.31	0.00	8.96	81.32
109	-0.3521	4.35	18.54	0.84	75.49	114	0.0929	19.05	1.45	8.16	70.88
110	-0.3281	4.04	10.95	19.64	63.38	115	0.0943	5.09	0.13	5.91	86.94
111	-0.3281	4.04	10.95	19.42	63.39	116	0.0943	5.08	0.13	5.91	86.94
112H	-0.3257	3.95	10.95	20.30	62.96	117	0.0962	3.82	0.36	4.40	88.10

H: HOMO; L: LUMO

表 5 原子电荷

Table 5 Atomic Charge Populations of Compound

Sn(1)	1.4616	C(3)	-0.3368	C(6)	-0.1714	C(9)	0.4511	C(12)	-0.1476	Cl(1)	-0.0840
C(1)	-0.9384	C(4)	-0.1734	C(7)	-0.3496	C(10)	-0.3495	C(13)	-0.1734	Cl(2)	-0.0840
C(2)	0.4511	C(5)	-0.1476	C(8)	-0.9384	C(11)	-0.1714	C(14)	-0.3368		

类原子轨道成份,可以看出,当电子从 HOMO 激发到 LUMO 轨道时,主要是氯原子和亚甲基碳原子的电子向锡原子和苯环上转移。

2.4 电子结构研究

由 Mulliken 布居分析得到结构单元的原子电荷如表 5 所示,显示出电荷布居的一些规律和特征:(1)中心原子 Sn 失去较多电子而荷正 1.4616,苯环上氢分别带 0.2098、0.2424、0.2437 和 0.2222 正电荷,亚甲基氢分别带 0.2244、0.2422 正电荷,与亚甲基碳直接相连的苯环碳荷 0.4511 正电,其它碳原子均荷负电。(2)与 Sn 原子相连的亚甲基碳负电荷最集中,达到 -0.9384 个电子,说明通过 Sn(1)-C(1)、Sn(1)-C(8)和 C(1)-C(2)、C(8)-C(9)键将苯环和锡原子的电荷转移到 C(1)和 C(8)碳上,也表明这些键具有较强的极性,因此,C-Sn 键的稳定性有一定的限度,较易发生分子碎裂^[3,4]。(3)苯环的电荷布居虽差异较大,但仍遵守共轭极性交替规律。(4)有趣的是,电负性较大的氯原子荷 -0.0840,与氯原子相连的 C 原子比氯原子荷负电多,这可能是氯原子通过它的 p 轨道与苯环形成共轭效应把 Cl 上的孤

对电子向苯环反馈有关,HOMO 成份和图 2 支持 Cl-C 键之间有重键形成的判断。

参 考 文 献

- [1] Schürmann M., Schmiedgen R., Huber F., Silverstri A., Ruisi G., Paulsen A. B., Barbieri R. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, **584**, 103.
- [2] XIE Qing-Lan(谢庆兰), XU Xiao-Hua(徐效华), ZHANG Dian-Kun(张殿坤) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1992**, **50**, 508.
- [3] FENG Yong-Lan(冯泳兰), KUANG Dai-Zhi(邝代治) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**, **14**(2), 143.
- [4] KUANG Dai-Zhi(邝代治), FENG Yong-Lan(冯泳兰) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**(4), 603.
- [5] YING Pan-Ming(营盘铭), GUO Xia(郭霞), ZHAO Jun(赵军), WU Xiao-Li(武小莉) *Hecheng Huaxue(Chinese Journal Synthetic Chemistry)*, **2001**, **9**(2), 177.
- [6] Aeleen F., Michael J. F. *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian, Inc., Carnegie Office Park, Bldg. 6 Pittsburgh, PA15106 USA.

Study on Synthesis, Crystal Structure and Quantum Chemistry of the Tetra(*p*-Chlorobenzyl)Tin

ZHANG Fu-Xing KUANG Dai-Zhi* XU Zhi-Feng WANG Jian-Qiu

(Department of Chemistry, Hengyang Normal University, Hengyang 421008)

The tetra(*p*-chlorobenzyl) tin has been synthesized via reaction of *p*-chlorobenzyl chloride with Sn and structurally determined by X-ray diffraction method. The crystal belongs to orthorhombic space group *Fdd2* with $a = 2.1243(6)$, $b = 2.2136(6)$, $c = 1.1242(3)$ nm, $V = 5.286(2)$ nm³, $Z = 8$, $D_c = 1.560$ Mg · m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 13.86$ cm⁻¹, $F(000) = 2480$, $R = 0.0331$ for 2191 unique reflection [$I > 2\sigma(I)$]. The bond lengths of Sn-C is 0.2167, 0.2183 nm, respectively. The tin atom has a distorted tetrahedral geometry. The study on title compound has been performed, with *ab initio* calculation by means of G98W package and taking Lanl2dz basis set. The stabilities of the compound, some frontier molecular orbital energies, the populations of the atomic net charges in compound and composition characteristics of some frontier molecular orbitals have been investigated. CCDC: 180868.

Keywords: tetra(*p*-chlorobenzyl)tin crystal structure *ab initio* calculation

2002 年仪器分析技术应用学术交流会 暨庆祝《分析试验室》创刊 20 周年 会议通知(第三轮)

由中国分析测试协会、中国有色金属学会与北京有色金属研究总院联合主办、新疆分析测试中心协办的“2002 年仪器分析技术应用学术交流会”自 2001 年 9 月开始征稿以来,筹备工作进展顺利。截止 2002 年 5 月 30 日,参会报名人数 300 余人,来自全国 27 个省、直辖市和自治区;包括了农业、钢铁、煤炭、有色金属、地质、石油、化工、机电、公安、刑侦、军需、医药、卫生防疫、食品、生物、检验检疫、环境监测、各地大专院校和中国科学院各研究所的分析专业人士。会议共录用论文 202 篇,论文集将以《分析试验室》2002 年第 21 卷增刊的形式出版。

一、会议时间:2002 年 8 月 16~20 日

地点:乌鲁木齐市教育大厦雪莲酒店(钱塘江路 17-2 号,总服务台电话:0991-5845511 转 5888)

二、费用:会务费 850 元,会议期间食宿由会议统一安排,费用自理。

三、报到地点与接站:8 月 16 日全天报到,当天晚上 19:00~22:00 乌鲁木齐火车站接站。

a. 火车站 → 雪莲酒店:乘 10 路、16 路、902 路公共汽车七一酱园站下车,约 3 公里。

b. 机场 → 雪莲酒店:乘出租车,约 30 公里。

四、回程票务:会议协助办理 20 日、21 日自乌鲁木齐出发的火车票、机票。

五、回执:请参会代表每人填写回执一份。为便于会议筹备组组织会议交流、印制通讯录和安排参会人员的食、住、行等事务,请于 2002 年 7 月 10 日前将回执邮寄、传真或发电子邮件到会议筹备组。

筹备组地址:北京新街口外大街 2 号 603 室 邮编:100088 联系人:孙臣良

电话/传真:010-82013328 E-mail: analysislab@263.net

中国分析测试协会 中国有色金属学会 北京有色金属研究总院

2002 年 6 月 20 日