

研究简报

二茂铁甲酸(三邻氯苄基)锡配合物的合成、结构和量子化学研究

张复兴 邝代治* 许志锋 王剑秋 冯泳兰

(衡阳师范学院化学系, 衡阳 421008)

关键词: 二茂铁甲酸(三邻氯苄基)锡 晶体结构 量子化学
 分类号: O614.43·2

利用二茂铁基的芳香性、热稳定性、低毒性以及特殊的生理活性^[1]与具有杀虫、杀螨和抗癌活性^[2]的烃基锡组装羧酸酯配合物是近年来一个较活跃的研究领域。考虑到氯代苄基的空间和电子效应对反应活性和生物活性的影响^[3], 我们试图通过 μ -氧-双[三(邻氯苄基)锡]与二茂铁甲酸反应, 将二茂铁甲酰基引入到空间位阻较大的三邻氯苄基锡中, 形成含二茂铁基的羧酸苄基锡标题配合物。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

μ -氧-双[三(邻氯苄基)锡]按文献^[4]自制, 二茂铁甲酸购自南京天尊化学信息部, 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 化合物参考文献^[5]合成

在 50mL 三角瓶中加入 1.00g(1mmol) μ -氧-双[三(邻氯苄基)锡]、0.46g(2mmol) 二茂铁甲酸、50mL 苯。搅拌加热回流分水 5h, 趁热过滤, 旋转蒸发浓缩至适当体积, 得红色晶体二茂铁甲酸(三邻氯苄基)锡配合物 1.18g, 收率 81.7%。m. p. 为 134~135 $^{\circ}\text{C}$ 。红外光谱主要吸收峰: 3444.6(m), 3053.1(m), 1610.5(vs), 1577.7(m), 1473.5(vs), 1461.9(vs), 1400.7(m), 1377.1(m), 1319.2(vs), 1278.7(m), 1211.2(m), 1166.9(m), 1105.1(m), 1047.3(m), 1024.1(m), 827.4(m), 810.0(m), 788.8(m),

754.1(vs), 732.9(m), 678.9(m), 580.5(m), 567.0(m), 516.9(m), 486.0(w), 455.2(w), 435.9(w) cm^{-1} 。

1.3 晶体结构分析

从苯溶液中缓慢结晶获得红色透明的二茂铁甲酸(三邻氯苄基)锡配合物, 选取一颗 $0.30 \times 0.25 \times 0.20\text{mm}$ 的晶体, 在四圆衍射仪上, 采用石墨单色器 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073\text{nm}$), 在 20 $^{\circ}\text{C}$, 以 ω -2 θ 扫描方式收集数据, 在 $1.33^{\circ} \leq \theta \leq 25.03^{\circ}$ 范围内共收集 21951 个衍射点, 其中 5217 个可观察衍射点 [$I > 2\sigma(I)$] 用于结构分析和结构修正, 全部数据经 L_p 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 $R_1 = 0.0461$, $wR_2 = 0.0931$, $\Delta\rho_{\max} = 5.18 \times 10^2$, $\Delta\rho_{\min} = -6.43 \times 10^2 \text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。全部结构分析计算工作采用 SHELXL-97 程序系统完成。

CCDC: 184267。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

晶体结构分析表明, 二茂铁甲酸(三邻氯苄基)锡, $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{FeO}_2\text{Sn}$, $M_w = 724.43$, 属正交晶系, 空间群为 $Pbca$, 晶体学参数: $a = 0.1242(5)$, $b = 1.7242(7)$, $c = 3.0583(13)\text{nm}$, $V = 5.928(4) \text{nm}^3$, $Z = 8$, $D_c = 1.623 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.1631 \text{cm}^{-1}$,

收稿日期: 2002-04-22。收修改稿日期: 2002-09-02。

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。

$F(000) = 2896$ 。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。

从图1和结构参数可知, 三苄基锡与二茂铁通过羧基连接成为含 Fe-Sn 异杂核配合物, 三个亚甲基碳及羧基氧原子与锡原子构成畸型四面体, 与前体 μ -氧-双[三(邻氯苄基)锡]在晶体结构空间构型的键参数相比未发生明显变化, 但是, 具有键角

$\angle \text{Sn-O-Sn}$ 为 180.0° 的前体与二茂铁甲酸反应形成含键角 $\angle \text{Sn-O-C}$ 配合物后, 键角发生较大变化 (106.9°)。Sn-O 键长由在前体的 $0.19010(11)$ 到标题配合物 [$0.2073(4) \text{ nm}$] 拉长 0.0172 nm , 与羧基的另一氧的 $\text{Sn} \cdots \text{O}(1)$ 距离更大 (0.3362 nm), 因此中心锡未形成五配位, 红外光谱支持了这一结论, 羧基的不对称伸缩振动频率 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 与它的对称伸缩振动频率 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 差 $\Delta\nu = 291.3 \text{ cm}^{-1}$, 表明

表1 化合物的非氢原子坐标参数和热参数

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

atom	x	y	z	Beq/nm ²	atom	x	y	z	Beq/nm ²
Sn(1)	9993(1)	2518(1)	3875(1)	46(1)	C(14)	8925(6)	3157(4)	5021(2)	67(2)
Fe(1)	9639(1)	919(1)	2328(1)	55(1)	C(15)	9376(8)	3315(5)	5429(3)	94(3)
Cl(1)	10082(2)	1032(1)	4804(1)	108(1)	C(16)	10034(8)	2767(7)	5640(3)	105(3)
Cl(2)	12766(2)	3495(2)	3367(1)	107(1)	C(17)	10252(6)	2074(6)	5453(2)	6(3)
Cl(3)	9457(2)	4676(1)	4146(1)	95(1)	C(18)	9793(6)	1924(4)	5044(2)	60(2)
O(1)	8490(4)	1673(2)	3391(1)	62(1)	C(19)	11769(5)	2632(3)	4151(2)	57(2)
O(2)	10424(4)	1571(2)	3489(1)	55(1)	C(20)	12109(5)	3451(4)	4213(2)	54(2)
C(1)	9528(5)	727(3)	2979(2)	45(1)	C(21)	11970(6)	3810(5)	4616(3)	92(3)
C(2)	8554(6)	370(4)	2760(2)	55(2)	C(22)	12227(13)	4578(11)	4699(5)	178(10)
C(3)	9018(6)	-169(4)	2458(2)	63(2)	C(23)	12625(12)	4943(9)	4352(6)	164(8)
C(4)	10271(6)	-159(4)	2488(2)	66(2)	C(24)	12836(6)	4694(5)	3932(4)	114(4)
C(5)	10593(6)	394(3)	2808(2)	53(2)	C(25)	12554(5)	3903(4)	3875(3)	75(2)
C(6)	10630(9)	1770(7)	2064(4)	109(4)	C(26)	9496(5)	3438(4)	3438(2)	58(2)
C(7)	9525(14)	2074(5)	2225(3)	111(3)	C(27)	8331(5)	3795(3)	3556(2)	52(2)
C(8)	8635(8)	1662(6)	1970(4)	103(3)	C(28)	7247(6)	3515(4)	3357(2)	68(2)
C(9)	9256(10)	1179(6)	1693(3)	101(3)	C(29)	6201(7)	3837(6)	3469(3)	98(3)
C(10)	10435(10)	1260(7)	1756(3)	115(4)	C(30)	6117(8)	4422(5)	3781(3)	94(3)
C(11)	9437(6)	1343(3)	3300(2)	47(1)	C(31)	7122(6)	4685(4)	3976(2)	76(2)
C(12)	8667(5)	2305(4)	4369(2)	64(2)	C(32)	8209(6)	4367(4)	3868(2)	62(2)
C(13)	9118(5)	2449(4)	4818(2)	49(1)					

$$B_{\text{eq}} = 8/3\pi^2 [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aa^*bb^*\cos\gamma + 2U_{13}aa^*cc^*\cos\beta + 2U_{23}bb^*cc^*\cos\alpha] \times 100$$

表2 化合物的部分键长

Table 2 Selected of Bond Lengths (nm $\times 10$)

Sn(1)-O(2)	2.073(4)	Fe(1)-C(1)	2.022(5)	Fe(1)-C(4)	2.049(7)	O(2)-C(11)	1.312(7)
Sn(1)-C(26)	2.148(6)	Fe(1)-C(8)	2.028(8)	Fe(1)-C(10)	2.049(8)	C(1)-C(11)	1.450(8)
Sn(1)-C(12)	2.152(6)	Fe(1)-C(2)	2.032(6)	Cl(1)-C(18)	1.735(7)	C(12)-C(13)	1.485(8)
Sn(1)-C(19)	2.176(5)	Fe(1)-C(5)	2.032(6)	Cl(2)-C(25)	1.722(8)	C(19)-C(20)	1.476(8)
Fe(1)-C(6)	2.012(8)	Fe(1)-C(9)	2.037(7)	Cl(3)-C(32)	1.725(7)	C(26)-C(27)	1.492(8)
Fe(1)-C(7)	2.020(8)	Fe(1)-C(3)	2.040(6)	O(1)-C(11)	1.239(7)		

表3 化合物的部分键角($^\circ$)Table 3 Selected of Bond Angles($^\circ$)

O(2)-Sn(1)-C(26)	106.7(2)	C(6)-Fe(1)-C(1)	123.3(4)	C(13)-C(12)-Sn(1)	112.6(4)
O(2)-Sn(1)-C(12)	115.3(2)	C(7)-Fe(1)-C(1)	108.1(3)	C(18)-C(13)-C(14)	116.3(6)
C(26)-Sn(1)-C(12)	112.4(2)	C(11)-O(2)-Sn(1)	106.9(3)	C(18)-C(13)-C(12)	123.1(6)
O(2)-Sn(1)-C(19)	94.5(2)	C(2)-C(1)-Fe(1)	69.8(3)	C(20)-C(19)-Sn(1)	112.0(4)
C(26)-Sn(1)-C(19)	114.4(2)	O(1)-C(11)-O(2)	119.4(5)	C(27)-C(26)-Sn(1)	112.5(4)
C(12)-Sn(1)-C(19)	112.3(2)	O(1)-C(11)-C(1)	123.3(5)	C(13)-C(18)-Cl(1)	118.5(5)
C(6)-Fe(1)-C(7)	41.7(4)	O(2)-C(11)-C(1)	117.3(5)	C(14)-C(13)-C(12)	120.6(6)

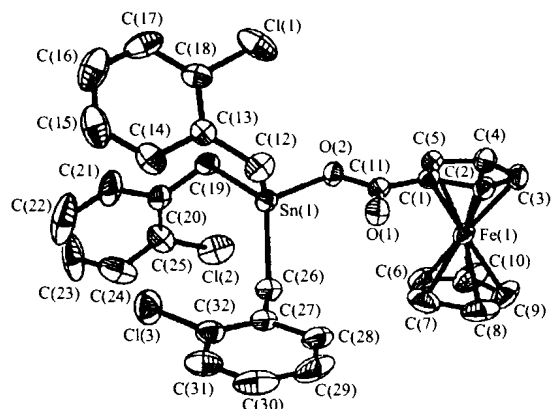


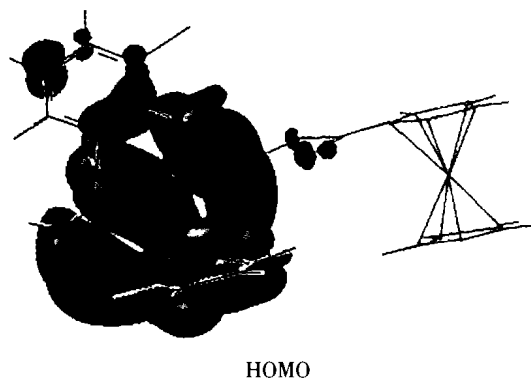
图 1 配合物的分子结构

Fig. 1 Structure of tri(o-chlorobenzyl)tin ferrocenecarboxylate

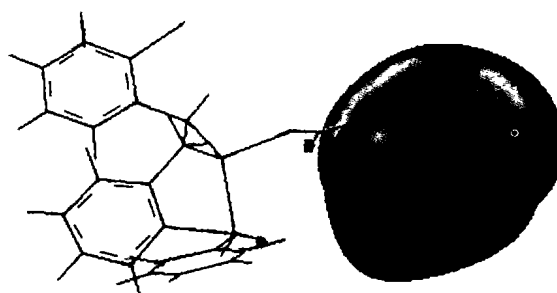
$\nu_{as}(\text{COO})$ 未明显地向低频区移, $\nu_s(\text{COO})$ 未向高频区移, 所以, 三苄基锡与羧基氧只有分子内的四配位^[4,5], 这种结构和红外光谱的形成可能与电子效应有关^[6], 与苄基的空间效应也有关。有趣的是二茂铁的结构, 两个五元茂环不是以交错与铁配合, 而是几乎是全重叠的夹心结构, 10 个茂环碳构成五棱柱, 茂环的共轭平面最大偏离只有 0.04° 的扭角, 两平面间距 $\sim 0.33\text{nm}$, 并且二茂铁甲酰基与锡原子之间的平面扭曲角较小: $\angle \text{Sn-O}(2)-\text{C}(11)-\text{O}(1)$ 为 3.33° , $\angle \text{Sn-O}(2)-\text{C}(11)-\text{C}(1)$ 为 174.41° , 可见羧基与茂环的共平面性良好。

2.2 化合物的前沿分子轨道组成特征

为探索标题化合物的电子结构与成键特征, 将晶体结构位置坐标用于 Gaussian 98W^[7] 程序, 在 HF/lanl2dz 基组水平对化合物分子轨道进行分析。计算得到配合物的总能量为 -1546.5929a.u. , 最高占据轨道能量为 -0.3159a.u. , 最低空轨道能量为 0.0682a.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 ($\Delta E = 0.3841\text{a.u.}$) 较大, 表明结构稳定。图 2 显示配合物的成键特征: (1) 前沿占有分子轨道中, 苯环具有良好的共轭离域性, 对整个轨道的贡献大于 60%, 其次是锡原子 (5%) 和亚甲基碳原子 (24%) 对分子轨道的贡献, 氯原子的贡献稍有所体现, 在较深的分子轨道中有较大贡献, 其它原子对前沿占有分子轨道几乎没有贡献; (2) 前沿未占分子轨道中, Fe 原子对分子轨道的贡献占 81%, 其次是茂环的贡献 14%, 其它原子的贡献很小, 并在较深轨道仍是 Fe 和茂环的贡献为主; (3) 比较 HOMO 与 LUMO 的各类原子



HOMO



LUMO

图 2 配合物的前沿分子轨道示意图

Fig. 2 Schematic diagram of frontier MO for complex

轨道成份, 不难看出, 当电子从 HOMO 激发到 LUMO 轨道时, 主要是亚甲基和苯环的离域电子通过锡原子和羧基向二茂铁基转移, Sn 原子和羧基成为电荷转移的桥梁。

参 考 文 献

- [1] YUAN Yao-Feng(袁耀锋), YE Su-Ming(叶素明), ZHANG Yun-Wen(张文蕴) *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **1995**, **5**, 24.
- [2] XIE Qing-Lan(谢庆兰), LI Shu-Zheng(李树正), ZHANG Su-Hua(张素华) et al *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1991**, **49**, 723.
- [3] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), XU Zhi-Feng(许志锋), WANG Jian-Qiu(王剑秋) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorganic Chemistry)*, **2002**, **18** (8), 854.
- [4] FENG Yomg-Lan(冯泳兰), KUANG Dai-Zhi(邝代治) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorganic Chemistry)*, **1998**, **14** (2), 143.
- [5] LUO Ning(罗宁), SUN Li-Juan(孙丽娟), LIU Zhi-Zhong(刘治中) et al *Yingyong Huaxue(Chinese Journal of*

- Applied Chemistry*), **2000**, **17**(2), 154.
- [6] 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.
- [7] 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 Tri(*o*-chlorobenzyl)tin Ferrocenecarboxylate

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

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

The novel complex tri(*o*-chlorobenzyl)tin ferrocenecarboxylate have been synthesized. The crystal structure of the complex has been determined by X-ray diffraction. The crystal belong to orthorhombic with space group *Pbca* with $a = 0.1242(5)$, $b = 1.7242(7)$, $c = 3.0583(13)$ nm, $V = 5.928(4)$ nm³, $Z = 8$, $D_c = 1.623 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.1631 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 2896$, $R_1 = 0.0461$, $wR_2 = 0.0931$. The bond lengths of Sn-C is 0.2148(4), 0.2152(6) and 0.2176(5) nm, respectively. The Sn-O is 0.2073(4) nm. The tin atom has a distorted tetrahedral geometry. The study on title complex has been performed, with quantum chemistry calculation by means of G98W package and taking Lan12dz basis set. The stability of the complex, some frontier molecular orbital energies, the populations of the atomic net charges in complex and composition characteristics of some frontier molecular orbitals have been investigated. CCDC: 184267.

Keywords: tri(*o*-chlorobenzyl)tin ferrocenecarboxylate crystal structure
quantum chemistry calculation