

二(2-喹啉甲酸)二(邻氟苄基)锡配合物的合成、结构和量子化学研究

陈志敏 张复兴 王剑秋 邝代治* 冯泳兰 曾荣英

(衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

关键词: 二(2-喹啉甲酸)二(邻氟苄基)锡; 合成; 晶体结构; 从头计算

中图分类号: O641.43+2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)04-0498-05

Study on Synthesis and Crystal Structure and Quantum Chemistry of the Di(*o*-fluorobenzyl)tin Bis(2-quininate)

CHEN Zhi-Min ZHANG Fu-Xing WANG Jian-Qiu KUANG Dai-Zhi*

FENG Yong-Lan ZENG Rong-Ying

(Department of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

Abstract: The novel di(*o*-fluorobenzyl)tin bis(2-quininate) has been synthesized. The crystal structures of the complex was determined by X-ray diffraction. The crystal belongs to triclinic space group $P\bar{1}$ with $a=0.770\ 8(2)$ nm, $b=0.951\ 9(3)$ nm, $c=1.108\ 4(3)$ nm, $\alpha=78.260(5)^\circ$, $\beta=70.179(4)^\circ$, $\gamma=68.594(4)^\circ$, $V=0.709\ 4(4)$ nm³, $Z=1$, $D_c=1.595$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=9.57$ cm⁻¹, $F(000)=342$, $R_1=0.021\ 7$, $wR=0.056\ 6$. The bond length Sn-C is 0.216 9(2) nm, The Sn-O is 0.217 64(15) nm, The Sn-N is 0.233 89(16) nm. This compound is monomeric, with six-coordinated tin atom in a distorted octahedron geometry. The study on title complex has been performed, with quantum chemistry calculation by means of G98W package and taking Lan12dz basis set. The stabilities of the complex, the orbital energies and characteristics of some frontier molecular orbitals have been investigated. CCDC: 286107.

Key words: di(*o*-fluorobenzyl)tin bis(2-quininate); synthesis; crystal structure; *ab initio* method

由于某些有机锡羧酸酯化合物具有良好的生物活性以及结构的多样性引起了人们极大的兴趣^[1-3]。该类化合物中心锡原子的配位形式不仅与烃基的结构有关,也与配体的类型有关,尤其是含有孤电子对的杂环酸的引入,更导致了許多新型结构有机锡化合物的产生^[4-8]。我们通过 μ -氧-双[三(邻氟苄基)锡]与3-吡啶乙酸和2-喹啉甲酸反应,合成了三(邻氟苄基)锡3-吡啶乙酸酯配合物^[9]、二(邻氟苄基)锡二(2-喹啉甲酸)酯配合物^[10]。为了探索杂环羧酸配体与锡原子的配位方式及烃基锡杂环羧酸酯配合物的分子结构与性能的关系,本文报道了二(2-喹啉甲酸)二(邻氟苄基)锡配合物的合成及其晶体结构。对其结

构进行量子化学从头计算,探讨化合物的稳定性、分子轨道能量以及一些前沿分子轨道的组成特征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

μ -氧-双[三(邻氟苄基)锡]按文献^[11]制备。2-喹啉甲酸($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为分析纯。IR用日本岛津FTIR-8700红外光谱仪(4000~400 cm⁻¹, KBr压片)测定。元素分析用PE-2400(II)元素分析仪测定。晶体结构用Bruker SMART CCD衍射仪测定。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。

收稿日期:2005-08-05。收修稿日期:2005-12-08。

湖南省自然科学基金(No.05JJ40015)和湖南省教育厅重点资助项目(No.03A009)。

*通讯联系人。E-mail: hnkdz@yahoo.com.cn

第一作者: 陈志敏, 女, 49岁, 副教授; 研究方向: 配位化学。

1.2 配合物的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中加入 0.908 g (1 mmol) μ -氧-双[三(邻氟苄基)锡]、0.418 g (2 mmol) 2-喹啉甲酸和 60 mL 苯, 加热回流分水 6 h。旋转蒸发将溶液浓缩至适当体积。将溶液放置在冰箱中, 析出无色晶体 1.14 g。产率 83.8%。m.p. 189~191 °C。元素分析按 $C_{34}H_{24}F_2N_2O_4Sn$ 的计算值 (%): C, 59.94; H, 3.53; N, 4.13。实测值(%): C, 60.24; H, 3.61; N, 4.08。IR(KBr): 3 045.4(w, Ar-H), 2 933.5(w, C-H), 1 666.4, 1 325.0(s, CO_2), 522.7 (w, Sn-C), 497.6 (w, Sn-N), 459.0 (m, Sn-O) cm^{-1} 。

1.3 晶体结构分析

选取一颗大小为 0.24 mm × 0.14 mm × 0.12 mm 的晶体, 在 Bruker SMART CCD 衍射仪上, 采用经石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\ 073\ nm$), 于 293(2) K, 以 $\omega\sim\varphi$ 扫描方式收集数据, 在 $2.89^\circ\leq\theta\leq 26.65^\circ$ 范围内共收集 4 136 个衍射点, 其中独立衍射点 2 928 个 [$R(int)=0.014\ 4$], 可观察衍射点 2 898 个 [$I>2\sigma(I)$]。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, 非氢原子坐标在 Fourier 合成中陆续确定。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热参数对结构进行全矩阵最小二乘法修正。最终偏差因子 $R_1=0.021\ 7$, $wR=0.056\ 6$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.034\ 8P)^2+0.103\ 1P]$, $P=(Max(F_o^2, 0)+2F_c^2)/3$, $S=1.106$, $(\Delta/\sigma)_{max}=0.002$, $\Delta\rho_{max}=523\ e\cdot nm^{-3}$, $\Delta\rho_{min}=-601\ e\cdot nm^{-3}$ 。全部结构分析计算工作采用 SHELX-97 程序系统完成。

CCDC:286107。

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成

利用 1 mmol 的 μ -氧-双[三(邻氟苄基)锡]和 2 mmol 的 2-喹啉甲酸在苯溶剂中反应, 没有得到预期产物三(邻氟苄基)锡 2-喹啉甲酸酯, 而是得到了二(2-喹啉甲酸)二(邻氟苄基)锡配合物。显然, 这可能是在反应过程中, 苄基锡发生了脱苄基现象。文献^[12]报道脱苄基现象的产生是由于水的存在, 导致了三苄基锡羧酸酯的水解。在研究中我们进一步发现, 脱苄基现象的产生也与配体的结构有关。用 μ -氧-双[三(邻氯苄基)锡]与 3-吡啶乙酸反应, 得到的产物是三(邻氯苄基)锡 3-吡啶乙酸酯配合物, 吡啶环上的氮原子未与锡原子配位^[9], 而当用 μ -氧-双[三(邻氯(氟)

苄基)锡]在相同的条件下与 2-喹啉甲酸反应时, 得到的产物是二(邻氯(氟)苄基)锡二(2-喹啉甲酸)酯, 其中心锡原子为 6 配位的畸变八面体构型, 喹啉环上的氮原子均参与了配位。这可能是在 2-喹啉甲酸分子中, 羧基在 2-位上与氮原子的相对位置适当, 有利于氮原子和羧基氧原子同时与锡原子配位而形成五元环的稳定结构。

2.2 晶体结构描述

配合物的分子结构见图 1, 晶胞堆积图见图 2, 主要键长和键角分别列于表 1, 2。

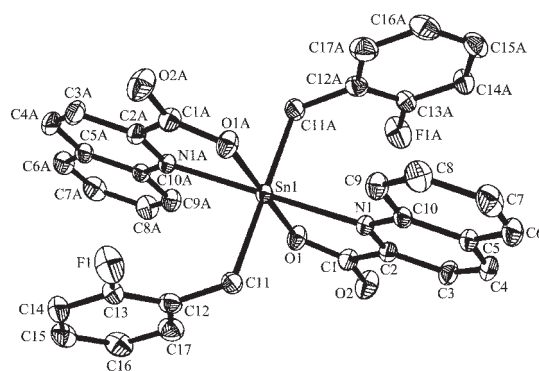


图1 配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of complex

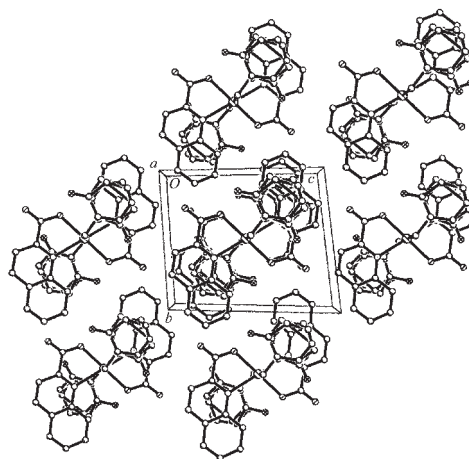


图2 配合物的晶胞堆积图

Fig.2 Packing of complex in a cell

配合物的分子结构如图 1 所示, 该配合物为单体结构, 二(2-喹啉甲酸)二(邻氟苄基)锡分子中 2 个邻氟苄基和两个喹啉甲酸基关于锡原子对称。配合物中 2-喹啉甲酸配体以一个羧基氧原子和喹啉环上的氮原子双齿形式与锡原子配位, 中心锡原子为 6 配位的八面体构型。锡原子周围的配位环境是 2 个羧基氧 O(1)、O(1A) 和 2 个喹啉环上的氮 N(1)、N(1A) 处于赤道平面的 4 个位置, 2 个亚甲基碳

表 1 化合物的部分键长
Table 1 Selected of bond lengths (nm)

Sn(1)-C(11A)	0.216 9(2)	C(1)-C(2)	0.152 9(3)	C(9)-C(10)	0.140 6(3)
Sn(1)-C(11)	0.216 9(2)	C(2)-C(3)	0.141 4(3)	C(11)-C(12)	0.153 5(3)
Sn(1)-O(1)	0.2176 4(15)	C(3)-C(4)	0.136 6(3)	F(1)-C(13)	0.133 6(3)
Sn(1)-O(1A)	0.2176 5(15)	C(4)-C(5)	0.140 3(3)	C(12)-C(13)	0.139 00
Sn(1)-N(1)	0.233 89(16)	C(5)-C(6)	0.142 0(3)	C(12)-C(17)	0.139 00
Sn(1)-N(1A)	0.233 89(16)	C(5)-C(10)	0.142 5(3)	C(13)-C(14)	0.139 00
O(1)-C(1)	0.129 0(3)	C(6)-C(7)	0.135 6(4)	C(14)-C(15)	0.139 00
O(2)-C(1)	0.121 6(3)	C(7)-C(8)	0.141 0(4)	C(15)-C(16)	0.139 00
N(1)-C(2)	0.132 4(3)	C(8)-C(9)	0.137 4(3)	C(16)-C(17)	0.139 00
N(1)-C(10)	0.138 1(2)				

表 2 化合物的部分键角
Table 2 Selected of bond angles (°)

C(11A)-Sn(1)-C(11)	180.0	O(1A)-Sn(1)-N(1A)	74.45(6)	N(1)-C(10)-C(5)	120.16(18)
C(11A)-Sn(1)-O(1)	90.41(8)	N(1)-Sn(1)-N(1A)	180.0(1)	C(12)-C(11)-Sn(1)	115.4(2)
C(11)-Sn(1)-O(1)	89.59(8)	C(1)-O(1)-Sn(1)	119.19(13)	C(13)-C(12)-C(17)	120.0
C(11A)-Sn(1)-O(1A)	89.59(8)	C(2)-N(1)-C(10)	119.94(16)	C(13)-C(12)-C(11)	119.79(17)
C(11)-Sn(1)-O(1A)	90.41(8)	C(2)-N(1)-Sn(1)	111.39(12)	C(17)-C(12)-C(11)	120.18(18)
O(1)-Sn(1)-O(1A)	180.0	C(10)-N(1)-Sn(1)	128.65(12)	F(1)-C(13)-C(12)	120.28(17)
C(11A)-Sn(1)-N(1)	92.53(7)	O(2)-C(1)-O(1)	125.0(2)	F(1)-C(13)-C(14)	119.72(17)
C(11)-Sn(1)-N(1)	87.47(7)	O(2)-C(1)-C(2)	118.58(19)	C(12)-C(13)-C(14)	120.0
O(1)-Sn(1)-N(1)	74.45(6)	O(1)-C(1)-C(2)	116.39(17)	C(15)-C(14)-C(13)	120.0
O(1A)-Sn(1)-N(1)	105.55(6)	N(1)-C(2)-C(3)	122.34(19)	C(16)-C(15)-C(14)	120.0
C(11A)-Sn(1)-N(1A)	87.47(7)	N(1)-C(2)-C(1)	118.43(16)	C(15)-C(16)-C(17)	120.0
C(11)-Sn(1)-N(1A)	92.53(7)	N(1)-C(10)-C(9)	120.25(17)	C(16)-C(17)-C(12)	120.0
O(1)-Sn(1)-N(1A)	105.55(6)				

C(11)、C(11A)则占据了赤道平面两侧的轴向位置。处于赤道位置的 4 个原子之间的夹角分别为: O(1)-Sn(1)-N(1) 74.45(6)°、O(1)-Sn(1)-N(1A) 105.55(6)°、O(1A)-Sn(1)-N(1A) 74.45(6)°、O(1A)-Sn(1)-N(1) 105.55(6)°, 夹角之和为 360.1°, 说明 O(1)、O(1A)、N(1)、N(1A) 处于同一平面上。处于轴向位置的 2 个亚甲基碳原子 C(11)和 C(11A)与处于赤道位置的 2 个氧原子和 2 个氮原子的键角数据分别为: C(11)-Sn(1)-O(1) 89.59(8)°, C(11)-Sn(1)-O(1A) 90.41(8)°, C(11)-Sn(1)-N(1) 87.47(7)°, C(11)-Sn(1)-N(1A) 92.53(7)°, C(11A)-Sn(1)-O(1) 90.41(8)°, C(11A)-Sn(1)-O(1A) 89.59(8)°, C(11A)-Sn(1)-N(1) 92.53(7)°, C(11A)-Sn(1)-N(1A) 87.47(7)°, 均与 90°角偏差并不大。处于轴向位置的键角 C(11)-Sn(1)-C(11A)为 180.0°为完全的线性角。由此可知, 化合物中锡原子为畸变程度不大的八面体构型。

化合物中 Sn-O 键长为 0.217 64(15) nm, 比前体

μ -氧-双[三(邻氯苄基)锡]的 Sn-O 键长的 0.191 66(6) nm 拉长 0.025 98 nm, 比二(2-喹啉甲酸)二(邻氯苄基)锡分子中的 Sn-O 键[0.208 9(6) nm]和三(邻氯苄基)锡 3-吡啶乙酸酯分子中 Sn-O 键[0.207 2(3) nm]分别长 0.087 4 和 0.010 44 nm; Sn-C 键长为 0.216 9(2) nm, 与前体 Sn-C 键的平均键长(0.216 0 nm)和二(2-喹啉甲酸)二(邻氯苄基)锡 Sn-C 键键长(0.217 2 nm)较为接近, 比三(邻氯苄基)锡 3-吡啶乙酸酯 Sn-C 键的平均键长 0.215 2 nm 稍长。这说明配体的不同和苯环上取代基的不同对化合物 Sn-O 键和 Sn-C 键长有一定的影响。

2.3 红外光谱

化合物的红外光谱中, 在 459.0 cm^{-1} 出现了吸收峰, 表明化合物中形成了新的 Sn-O 键(前体 Sn-O 键的吸收峰在 420.5 cm^{-1} 处^[12]), 497.6 cm^{-1} 处出现了吸收峰表明化合物中有 Sn-N 键形成。化合物羰基的不对称伸缩振动和对称伸缩振动分别出现在

1 666.4 cm^{-1} 和 1 325.0 cm^{-1} , 其差值 $\Delta\nu=341.4 \text{ cm}^{-1}$, 表明 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 未明显地向低频区移, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 未向高频区移, 所以, 羧基是以单氧形式与锡原子配位^[13,14]。其结论与 X-射线单晶衍射结果一致。

2.4 化合物的能量和前沿分子轨道组成

利用晶体结构的原子坐标, 用 G98W^[15]量子化学程序, 在 HF/Lanl2dz 基组水平对配合物进行单点计算, 考虑到分子对称性, 为节约机时, 取半个分子单元计算, 涉及 34 个原子, 221 个原子基函, 585 个初始高斯函数, 其中 75 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 -957.326 890 4 a.u., 最高占据轨道能量为 -0.286 75

a.u., 最低空轨道能量为 0.013 78 a.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仅为 0.300 53 a.u., 表明结构稳定。从氧化还原转移的角度分析, HOMO 能级较低, 难以给出电子而被氧化。

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 7 个部分: (1) Sn 原子; (2) O 原子; (3) N 原子; (4) 喹啉碳 C(I); (5) 苄基碳原子 C(II); (6) F 原子; (7) H 原子。前沿占有轨道和未占有轨道各取 5 个, 计算结果如表 3 和图 3 所示。

表 3 分子轨道组成(%)

Table 3 Calculated some frontier molecular orbitals composition of complex

MO	ε / Hartree	Sn	O	N	C(I)	C(II)	F	H
71	-0.373 38	0.17	4.73	1.38	93.58	0.11	0.00	0.04
72	-0.358 94	2.72	1.37	10.52	84.39	0.95	0.00	0.04
73	-0.347 93	39.55	5.08	4.24	5.31	45.59	0.03	0.20
74	-0.340 64	3.86	0.45	0.37	0.41	87.27	7.62	0.02
75H	-0.286 75	32.21	2.26	0.62	3.00	58.36	1.04	2.52
76L	0.013 78	0.90	3.70	19.26	74.39	1.65	0.01	0.10
77	0.061 42	0.98	2.26	0.06	96.20	0.44	0.00	0.04
78	0.074 21	64.30	3.17	5.46	22.24	4.26	0.06	0.51
79	0.095 04	47.49	2.62	2.00	31.77	14.96	0.32	0.84
80	0.114 66	18.42	1.67	6.00	55.30	17.71	0.13	0.77

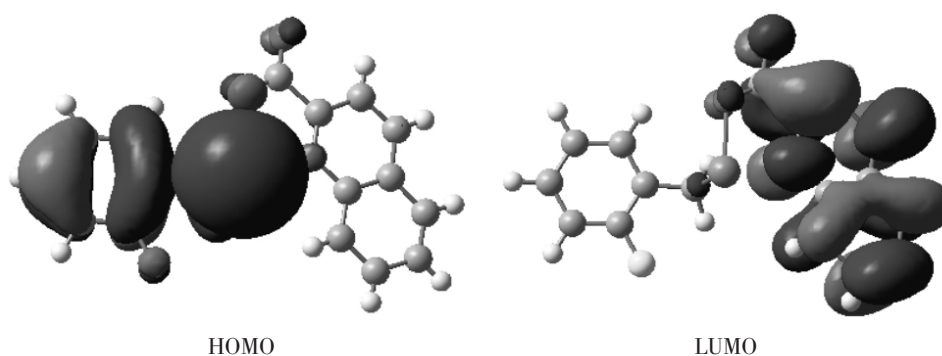


图 3 配合物的前沿分子轨道示意图

Fig.3 Schematic of frontier MO for complex

表 3 和图 3 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, 苄基碳对整个轨道的贡献大于 55%; 其次是锡原子对分子轨道的贡献达 32% 以上, 并且在较深的分子轨道中有较大的电子云体现; (2) 前沿占有分子轨道中, 氟

原子对占有轨道有一定的贡献, 但对未占轨道, 尤其是 LUMO 轨道的贡献很小, 几乎是以非键轨道形式进入 LUMO 轨道, 说明氟原子与苯环之间的共轭程度较差; (3) 前沿占有分子轨道中, 喹啉碳对深层次轨道贡献很大, 而对 HOMO 轨道贡献较小, 但对前

沿未占分子轨道均有较大的贡献,说明喹啉环的共轭离域性不如苯环;(4) 比较 HOMO 与 LUMO 的各类原子轨道成份,不难看出,当电子从 HOMO 激发到 LUMO 轨道时,主要是苄基碳原子上的电子通过锡原子向喹啉环转移,Sn 原子既是电荷转移的桥梁,也是电荷转移的供体。

2.5 化合物的电子结构研究

由 Mulliken 布居分析得到结构单元的原子电荷如表 4 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 1.090 696,所有氢原子均荷正电,但喹啉环上的氢比苄基上的氢带更多正电荷,羧基碳、喹啉环中与羧基直接相连的

碳及两个桥头碳、苯环上与亚甲基相连的碳和与氟相连的碳荷正电,其它碳原子均荷负电。(2) 与 Sn 原子直接相连的原子负电荷最集中,分别达到 C (11) -0.955 518、O(1) -0.741 651、N 1) -0.617 253 个电子,表明通过 Sn(1)-C(11)和 C(11)-C(12)将苯环和锡原子的电荷转移到 C(11)上,同时通过 Sn(1)-O(1)和 Sn(1)-N(1)键也部分地将锡原子的电荷转移到 O(1)和 N(1)上,也表明这些键具有较强的极性,因此,Sn-C、Sn-O 和 Sn-N 键的稳定性有一定的限度,较易发生分子碎裂。(3) 苯环上和喹啉环上的电荷布居虽差异较大,但仍遵守电荷分布的基本规律。

表 4 原子电荷
Table 4 Atomic charges

Sn(1)	1.090 696	H(3)	0.330 487	H(7)	0.273 971	C(12)	0.27 0397	H(11A)	0.225 379
O(1)	-0.741 651	C(4)	-0.226 854	C(8)	-0.240 093	C(17)	-0.300 435	H(11B)	0.230 707
O(2)	-0.422 092	H(4)	0.285 635	H(8)	0.277 161	C(16)	-0.213 462	H(17)	0.244 069
N(1)	-0.617 253	C(5)	0.240 967	C(9)	-0.344 363	C(15)	-0.200 689	H(15)	0.215 970
C(1)	0.496 174	C(6)	-0.327 367	H(9)	0.276 359	C(14)	-0.324 670	H(14)	0.234 838
C(2)	0.149 525	H(6)	0.275 057	C(10)	0.191 691	C(13)	0.282 525	F(1)	-0.351 667
C(3)	-0.276 922	C(7)	-0.264 642	C(11)	-0.955 518	H(16)	0.216 071		

参考文献:

- [1] 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**:723~727
- [2] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林), et al. *Youji Huaxue(Chinese J. Org. Chem.)*, **2002**,**22**(12):990~994
- [3] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), XU Zhi-Feng(许志锋), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(11):1127~1130
- [4] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), ZHANG Ru-Fen(张如芬), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(3):287~290
- [5] Dakternieks D, Duthie A, Smgth D.R, et al. *Organometallics*, **2003**,**22**:4599~4603
- [6] Yin H D, Wang Q B, Xue S C, et al. *J. Organomet Chem.*, **2004**,**690**:435~440
- [7] Sadiq R, Khadija S, Saqib A. *J. Organomet Chem.*, **2005**,**690**:1396~1408
- [8] Tian L J, Sun Y X, Li H J, et al. *J. Inorganic Biochem*, **2005**, **99**:1646~1652
- [9] WANG Jian-Qiu(王剑秋), ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Youji Huaxue(Chinese J. Org. Chem.)*, **2004**,**24**(7):815~818
- [10] WANG Jian-Qiu(王剑秋), ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(12):1489~1492
- [11] ZHANG Fu Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), FENG Yong-Lan(冯泳兰), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(10):1057~1061
- [12] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林). *Youji Huaxue(Chinese J. Org. Chem.)*, **2003**,**23**(5):470~474
- [13] LUO Ning(罗宁), SUN Li-Juan(孙丽娟), LIU Zhi-Zhong(刘治中), et al. *Yiyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **2000**,**17**(2):154~158
- [14] 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**:508~512
- [15] Aeleen F, Michael J F. *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian, Inc., Carnegie Office Park, Bldg. 6 Pittaburgh, PA15106 USA.