

有机锡氧簇合物 $[(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})\text{Sn}_2(n\text{-Bu})_4]_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCO}_2)_2$ 的合成、结构和量子化学研究

邝代治* 冯泳兰 张复兴 王剑秋

(功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室, 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

摘要: 吡啶-4-甲酸与 $(n\text{-Bu})_2\text{SnO}$ 反应合成二 $(\mu\text{-氧})$ 二 $(\mu\text{-羟基氧})$ 桥联四[二(正丁基)锡]二(吡啶-4-甲酸酯), 经元素分析、 ^1H NMR、IR 和 X-射线衍射表征分子结构, 该配合物晶体属单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$, 晶胞参数: $a=1.306\,5(3)$ nm, $b=1.314\,5(2)$ nm, $c=1.660\,8(3)$ nm, $\beta=96.180(5)^\circ$, $V=2.835\,7(9)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.454$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=1.784$ mm⁻¹, $F(000)=1\,248$, $R_1=0.044\,9$, $wR_2=0.124\,1$ ($I>2\sigma(I)$) 和 $R_1=0.088\,7$, $wR_2=0.175\,6$ (对所有的衍射)。共收集 15 802 个衍射点, 其中独立衍射点 4 885 个, 可观察衍射 ($I>2\sigma(I)$) 点 2 733 个用于结构精修。中心 Sn 原子形成五配位畸变三角双锥构型, 分子间通过 $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ 氢键作用形成二维网络结构。利用量子化学 G98W 软件, 在 Lanl2dz 基组对配合物的稳定性、前沿分子轨道组成及能量进行研究。

关键词: 有机锡氧化合物; 合成; 晶体结构; 量子化学

中图分类号: O614.43*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)12-2160-05

Synthesis, Crystal Structure and Quantum Chemistry of the Organooxotin Cluster $[(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})\text{Sn}_2(n\text{-Bu})_4]_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCO}_2)_2$

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

(Key Laboratory of Functional Organometallic Materials of College of Hunan Province,

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

Abstract: A novel organooxotin complex of di- μ -oxygen and di- μ -hydroxyl bridged tetra(bisbutyltin) bis(pyridine-4-carboxylate) has been synthesized by the reaction of $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ with pyridine-4-carboxylic acid and characterized by IR, ^1H NMR spectra and elemental analysis. The crystal structure has been determined by X-ray diffraction. It crystallizes in the monoclinic, space group $P2_1/n$ with $a=1.306\,5(3)$ nm, $b=1.314\,5(2)$ nm, $c=1.660\,8(3)$ nm, $\beta=96.180(5)^\circ$, $V=2.835\,7(9)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.454$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=1.784$ mm⁻¹, $F(000)=1\,248$, $R_1=0.044\,9$, $wR_2=0.124\,1$ ($I>2\sigma(I)$ observed reflections) and $R_1=0.088\,7$, $wR_2=0.175\,6$ (all reflections). A total of 4 885 ($R_{\text{int}}=0.032\,1$) unique reflections were collected, of which 2 733 with $I>2\sigma(I)$ were observed. The crystal structure shows that the central Sn atom is five-coordinated to assume a distorted trigonal bipyramidal configuration. The complex belongs to centrosymmetric dimer structure with four-membered central endo-cyclic Sn_2O_2 units in which the bridging oxygen atoms are di- and tri-coordinated, respectively. In crystal, the molecules are packed in the unit cell in two-dimensional network structure through the hydrogen bond ($\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$) interaction between the O4-H atom and one of the nitrogen of an adjacent molecule. CCDC: 715879.

Key words: organooxotin compound; synthesis; crystal structure; quantum chemistry

收稿日期: 2010-01-04。收修改稿日期: 2010-04-20。

功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室(No.10K010)和湖南省高校“十一五”重点建设学科资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hnkdz@yahoo.com.cn

第一作者: 邝代治, 男, 54 岁, 教授; 研究方向: 金属有机合成。

自从 Chandrasekhar 等报道六聚鼓形有机锡氧化合物后^[1],引起许多学者的兴趣^[2],相继合成出具有环形、笼形锡氧簇的有机锡化合物。近年来,通过羟基锡氧化合物与质子酸(如 $n\text{-BuSn}(\text{O})\text{-(OH)}$ 、羧酸和磷酸)的反应合成双氧帽有机锡簇合物^[3]; Chandrasekhar 还报道了 H_3PO_3 存在下 $n\text{-BuSn}(\text{O})\text{-(OH)}$ 与 $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{OH}$ (X: H, Cl, Br 和 I) 反应^[4],合成了一些含 Sn-O 结构的梯形、鼓形、立方形、帽形和足球形等新颖的锡氧簇化合物^[5-6],我们最近也合成了含 Sn_2O_2 结构的新有机锡化合物^[7],本文报道含有 O-Sn 和 C-Sn 键并具有 Sn_2O_2 骨架结构的四核环状梯形有机锡氧簇合物 $[(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})\text{Sn}_2(n\text{-Bu})_4]_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCO}_2)_2$,并在 Lan12dz 基组水平研究标题配合物的稳定性、前沿分子轨道组成及能量。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所有试剂均为化学纯。IR 用日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪($4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, KBr 压片)测定; ^1H NMR 用 Bruker Av400 核磁共振仪 (TMS 内标, DCCl_3 溶剂)测定;元素分析用 PE-2400(II)元素分析仪测定;晶体结构用 SMART APEX II 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司)测定。

1.2 配合物的合成

取 $0.248\,9\text{ g}$ (1 mmol) $(n\text{-Bu})_2\text{SnO}$ 和 $0.061\,5\text{ g}$ (0.5 mmol) 吡啶-4-甲酸于 30 mL 乙醇溶液中,搅拌混合后,回流反应 10 h ,冷却,旋转蒸发除去部分溶剂,低温放置数天,析出无色晶体 0.16 g ,收率为 51.6% , m.p.: $138\sim 139\text{ }^\circ\text{C}$ 。元素分析 $\text{C}_{44}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_8\text{Sn}_4$, $M_r=1\,241.97$, 计算值(%): $\text{C}, 42.55$; $\text{H}, 6.65$; $\text{N}, 2.26$ 。实测值(%): $\text{C}, 42.75$; $\text{H}, 6.60$; $\text{N}, 2.18$ 。 ^1H NMR (DCCl_3 , ppm) δ : $0.90\sim 1.72(\text{m}, 8\times 9\text{H}, n\text{-Bu})$, $7.78\sim 8.72(\text{m}, 2\times 4\text{H}, \text{hydrogen of pyridinyl})$ 。IR (KBr): $2\,956.7(\text{vs})$, $2\,923.9(\text{vs})$, $2\,869.9(\text{s})$, $2\,856.4(\text{m})$, $1\,645.2(\text{vs})$, $1\,602.7(\text{w})$, $1\,558.4(\text{m})$, $1\,463.9(\text{w})$, $1\,407.9(\text{m})$, $1\,348.1(\text{vs})$, $1\,311.5(\text{m})$, $1\,290.3(\text{w})$, $1\,251.7(\text{w})$, $1\,226.6(\text{w})$, $1\,141.8(\text{w})$, $1\,060.8(\text{w})$, $1\,001.0(\text{m})$, $962.4(\text{w})$, $862.1(\text{w})$, $846.7(\text{w})$, $767.6(\text{s})$, $709.8(\text{m})$, $682.8(\text{s})$, $624.9(\text{s})$, $582.5(\text{s})$, $549.7(\text{m})$, $435.9(\text{w})\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3 晶体结构分析

选取一颗 $0.18\text{ mm}\times 0.15\text{ mm}\times 0.10\text{ mm}$ 的晶体,采用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),于 $293(2)\text{ K}$,以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式,在 X-射线衍射仪上

收集衍射数据。在 $1.98^\circ\leq\theta\leq 25.05^\circ$ 范围内,在 $h=-15\sim 15$, $k=-15\sim 15$, $l=-19\sim 15$ 范围内收集 $15\,802$ 个数据,其中独立衍射点 $4\,885$ 个 ($R_{\text{int}}=0.032\,1$), $I>2\sigma(I)$ 的可观察衍射为 $2\,733$ 个,晶体结构由直接法解出。对全部非氢原子及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,理论加氢法确定氢原子的位置坐标。最终收敛偏差因子为 $R_1=0.044\,9$, $wR_2=0.124\,1$ (对 $I>2\sigma(I)$ 的衍射)和 $R_1=0.088\,7$, $wR_2=0.175\,6$ (对所有的衍射); $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.076\,4P)^2+3.637\,3P]$, 其中 $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, $S=1.125$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.000$, 差值 Fourier 图最高和最低残余电子密度峰 $(\Delta\rho)_{\text{max}}=644\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-401\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。衍射数据收集用 Smart 程序、衍射数据还原用 Saint 程序、结构解析用 Shelxtl 程序完成。

CCDC:715879。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

标题配合物的红外光谱特征峰较为明显。(1) 在高频区出现丁基的特征吸收峰,分别为甲基 ($2\,956.7$, $2\,869.9\text{ cm}^{-1}$) 和亚甲基 ($2\,923.9$, $2\,856.4\text{ cm}^{-1}$) 的 C-H 伸缩振动吸收峰。(2) 在 $1\,645.2\text{ cm}^{-1}$ 出现尖锐而特强的单峰,为吡啶甲酸与锡原子连接成有机锡羧酸酯后的羰基的反对称伸缩吸收峰,羰基的对称伸缩吸收峰在 $1\,348.1\text{ cm}^{-1}$,也是尖锐而特强的单峰,且证明配合物中只有一个这样的酯基存在,反对称与对称伸缩振动吸收峰波数差 $\Delta\nu(\text{CO}_2)=297.1\text{ cm}^{-1}$,表明 $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ 未明显地向低频区移, $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ 未明显地向高频区移,羰基是以单氧形式与锡原子配位^[8-9]。(3) 红外光谱分别出现 435.9 和 549.7 cm^{-1} 弱吸收峰,表明分子有 O-Sn 和 Sn-C 键存在^[10-11],与晶体分子结构相吻合。

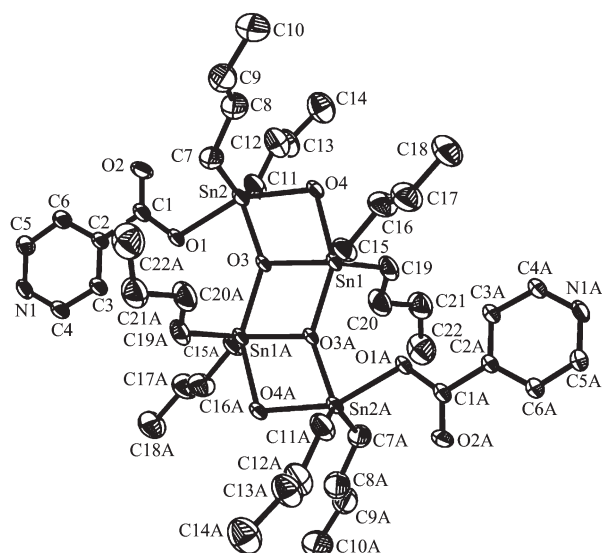
2.2 晶体结构

配合物的主要键长和键角列于表 1,分子结构和二维网络结构图分别见图 1、2。从图 1 和键参数看出,配合物通过 $\mu\text{-O}$ 和 $\mu\text{-OH}$ 基氧桥联 2 个(二正丁基)锡形成 Sn_2O_2 结构的四元环,2 个这种四元环通过 Sn_2O_2 原子交错二聚,形成具有 3 个这样的四元环耦合的梯形锡氧簇结构。在晶体分子结构中,Sn 原子除与氧原子相链外,还分别连接着 2 个正丁基,并还有 1 个吡啶-4-甲酸根离子与其中 Sn_2 原子配合,因此,标题配合物是含有 C-Sn 和 O-Sn 键的金属有机锡羧酸酯配合物。

表 1 配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected of bond lengths (nm) and bond angles(°) of the complex

Sn1-O3	0.204 6(5)	Sn2-O3	0.211 8(5)	Sn2-O1	0.217 9(5)
Sn1-O4	0.213 8(7)	Sn2-O4	0.216 2(6)	Sn1-O3A	0.211 8(5)
Sn1-C15	0.209 9(12)	Sn2-C7	0.209 0(15)	O1-C1	0.127 9(11)
Sn1-C19	0.209 7(11)	Sn2-C11	0.212 5(16)	O2-C1	0.120 6(12)
O3-Sn1-C15	115.4(4)	O3-Sn2-C7	111.1(6)	C1-O1-Sn2	115.2(6)
O3-Sn1-C19	119.6(5)	O3-Sn2-C11	109.5(6)	Sn2-O3-Sn1	111.3(2)
C15-Sn1-C19	124.9(6)	C7-Sn2-C11	139.2(8)	Sn2-O3-Sn1A	142.6(3)
O3-Sn1-O3A	74.0(2)	O3-Sn2-O4	73.4(2)	Sn1-O3-Sn1A	106.0(2)
C15-Sn1-O3A	96.7(4)	C7-Sn2-O4	94.0(5)	Sn1-O4-Sn2	102.1(3)
C19-Sn1-O3A	100.8(5)	C11-Sn2-O4	94.8(5)	C4-N1-C5	116.5(10)
O3-Sn1-O4	73.1(2)	O3-Sn2-O1	81.3(2)	O2-C1-O1	125.2(9)
C15-Sn1-O4	97.8(4)	C7-Sn2-O1	96.2(5)	O2-C1-C2	120.9(10)
C19-Sn1-O4	94.8(5)	C11-Sn2-O1	92.4(5)	O1-C1-C2	113.8(9)
O3A-Sn1-O4	147.1(2)	O4-Sn2-O1	154.7(3)		



Symmetry code: A: 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; H atoms are omitted for clarity

图 1 配合物 $[(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})\text{Sn}_2(\text{n-Bu})_4]_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCO}_2)_2$ 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the complex at 15% probability thermal ellipsoids

在中心 Sn 原子周围, 占据着赤道平面位置的氧原子几乎于同一平面, 由于丁基的空间效应, 占据了轴向位置的碳链向外偏, 使 $\angle\text{C15-Sn1-C19}$ 键角和 $\angle\text{C7-Sn2-C11}$ 键角变小。

配合物中构成四元环骨架锡氧原子的 Sn-O 键有 3 类: Sn1-O4 2.138(7) nm, Sn1-O3 2.046(5) nm, Sn1-O3A 2.118(5) nm, Sn2-O4 2.162(6) nm, Sn2-O3

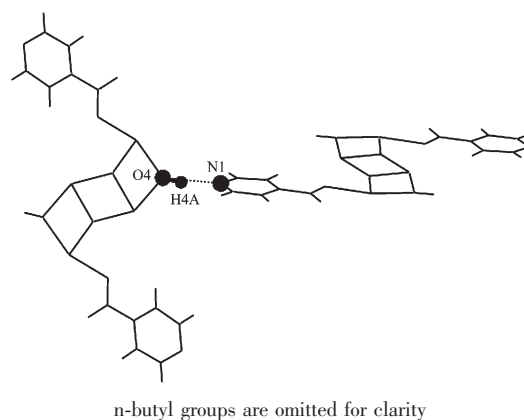
图 2 配合物中 $\text{N}\cdots\text{H-O}$ 氢键作用结构图

Fig.2 Hydrogen bonding interactions of the complex

2.004(5) nm, Sn2-O1 2.179(5) nm, 均不相等, 与梯形 Sn_2O_2 结构的 Sn-O 键相差不大^[12]; 比类似锡氧簇合物的羧基氧原子形成的 Sn-O 键长^[13]。四元环的二面角: $\angle\text{O4-Sn2-O3-Sn1}$ 为 $2.6(3)^\circ$, $\angle\text{O3-Sn1-O3A-Sn1A}$ 为 $0.03(6)^\circ$, 表明中间四元环的 Sn_2O_2 结构有较好的共平面性。从中心 Sn 原子分别相连的键长、键角均不相等表明, Sn 原子为畸变六面体构型。

吡啶的氮原子没有与锡原子发生配位, 在晶体分子结构中, 吡啶的氮 N1 原子与相邻分子的 H4a 原子之间形成氢键作用 ($\text{N1}\cdots\text{H4a}$ 为 0.187 7 nm, $\angle\text{N1}\cdots\text{H4a-O4}$ 为 156.2°), 如图 2, 通过这种分子间的氢键作用, 形成二维无限网状结构。

2.3 能量和分子轨道组成研究

根据晶体结构的各原子坐标位置, 考虑到配合

物的对称性,为节省计算机时,取其中一个结构单元用于 Gaussian98W^[14]程序的 rhf/lanl2dz 基组上,在 P4 计算机上进行量子化学单点计算。配合物计算涉及 70 原子,341 个原子基函,863 个初始高斯函数,110 个 α 电子,109 个 β 电子。

计算得到配合物体系量为 -1 216.593 566 2 a.u.,轨道的能量 HOMO 为 -0.326 38 a.u.,LUMO 的能量为 0.031 75 a.u.,两前沿轨道间的能量间隙为 0.358 135 a.u.。从体系能和前沿轨道的能量分析,配合物较难失去电子,其基态较稳定。

为探索配合物的成键特征,对配合物分子轨道进行系统分析,用参与组合的各类原子的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。把配合物原子分为五部分:(a) Sn 原子;(b) 氧原子 O;(d) 氮原子 N;(e) 碳原子 C;(f) 氢

原子 H。

从分子轨道成份图 3、4 可知,在前沿轨道及其附近轨道成份有较明显变化,限于篇幅,只讨论前沿分子轨道。

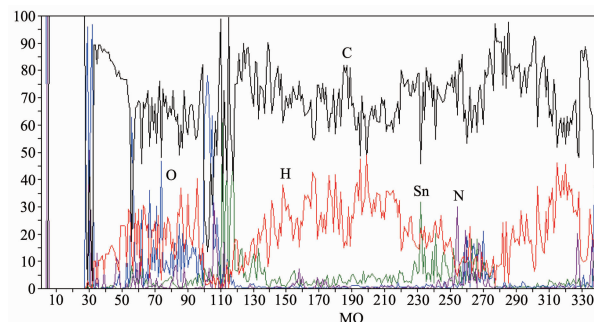


图 3 配合物的分子轨道成份图

Fig.3 Molecular orbitals composition of the complex at Lanl2dz level

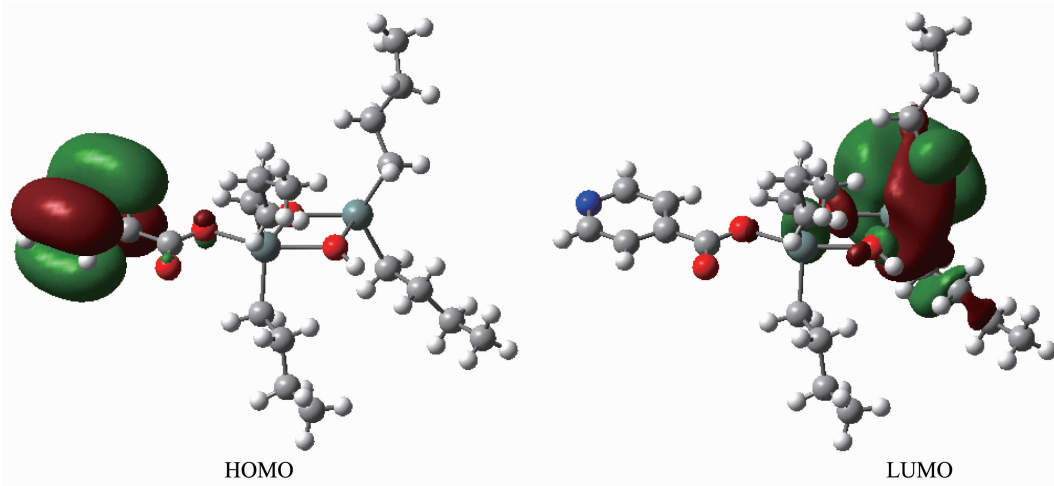


图 4 配合物的前沿分子轨道示意图

Fig.4 Schematic diagram of frontier MO for the complex

配合物中,碳原子对 HOMO 的贡献 98.88% 最大,其中吡啶环碳的贡献达 98.63%,其他原子对 HOMO 的贡献很少,锡原子在 HOMO 成份 0.01%,氧原子 0.84%,氮原子 0.18%,氢原子 0.06%。

在最低未占分子轨道组成中,各原子对 LUMO 的贡献发生较明显变化,Sn 原子对 LUMO 的贡献达 60.88%,碳原子对 LUMO 的贡献 32.05%(31.48% 来自吡啶碳外的碳原子贡献),氧原子贡献为 4.62%,氮原子的贡献 0.01%,所有 H 原子的贡献 2.43%。

比较 HOMO 与 LUMO 的轨道成份,发现配合物从基态向激发态电子转移时,主要是碳原子向 Sn 原子轨道转移,形成电荷转移配合物。

参考文献:

- [1] Chandrasekhar V, Day R O, Holmes R R. *Inorg. Chem.*, **1985**, **24**:1970-1971
- [2] Chandrasekhar V, Baskar V, Vittal J J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:2392-2393
- [3] Ma C L, Han Y W, Zhang R F. *Analytical Sciences*, **2007**, **23**:x89-x90
- [4] Chandrasekhar V, Baskar V, Gopal K. et al. *J. Organometallics*, **2005**, **24**:4926-4932
- [5] ZHANG Chun-Hua(张春华), CHEN Man-Sheng(陈满生), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(9):1386-1388
- [6] CHEN Man-Sheng(陈满生), KUANG Dai-Zhi(邝代治), ZHANG Chun-Hua(张春华), et al. *Chinese J. Struct. Chem.*

- (*Jiegou Huaxue*), **2005,24**(11):1249-1253
- [7] WANG Jian-Qiu(王剑秋), ZHANG Fu-Xiang(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007,23**(5):871-874
- [8] LUO Ning(罗宁), SUN Li-Juan(孙丽娟), LIU Zhi-Zhong(刘治中), et al. *Chinese J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2000,17**(2):154-158
- [9] XIE Qing-Lan(谢庆兰), XU Xiao-Hua(徐效华), ZHANG Doan-Kun(张殿坤). *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, **1992,50**:508-510
- [10] ZHANG Fu-Xiang(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), WANG Jian-Qiu(王剑秋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006,22**(7):1321-1326
- [11] Okawara R, Yasuda K. *J. Organometallic Chem.*, **1964,1**(4): 356-359
- [12] WANG Jian-Qiu(王剑秋), CHEN Zhi-Min(陈志敏), ZENG Rong-Ying(曾荣英), et al. *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **2005,24**(12):1387-1392
- [13] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林). *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2003,23**(5):470-474
- [14] Aeleen F, Michael J F. *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian, Inc., Carnegie Office Park, Bldg. 6 Pittsburgh, PA15106 USA.