

三苄基碘化锡的合成、晶体结构和量子化学研究

王剑秋¹ 张复兴¹ 邝代治^{*1} 冯泳兰¹ 张志坚² 许志锋¹ 陈延维¹

(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学系, 功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室, 衡阳 421008)

(² 衡阳师范学院生命科学系, 衡阳 421008)

摘要: 三苄基氯化锡与碘乙酸在苯溶剂中反应, 合成了三苄基碘化锡。经 X 射线衍射方法测定了化合物的晶体结构。该晶体属三方晶系, 空间群 $R\bar{3}$, 晶体学参数 $a=1.689\ 1(2)\ \text{nm}$, $b=1.689\ 1(2)\ \text{nm}$, $c=0.603\ 71(12)\ \text{nm}$, $\gamma=120^\circ$, $Z=3$, $V=1.491\ 7(4)\ \text{nm}^3$, $D_c=1.733\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=2.835\ \text{mm}^{-1}$, $F(000)=750$, $R_1=0.072\ 2$, $wR_2=0.171\ 2$ 。中心锡与亚甲基碳和碘原子构成畸型四面体。对其结构进行量子化学从头计算, 探讨了化合物的稳定性、分子轨道能量以及一些前沿分子轨道的组成特征。

关键词: 三苄基碘化锡; 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(2011)03-0487-04

Study on Synthesis, Crystal Structure and Quantum Chemistry of the Tribenzyltin Iodized

WANG Jian-Qiu¹ ZHANG Fu-Xing¹ KUANG Dai-Zhi^{*1} FENG Yong-Lan¹

ZHANG Zhi-Jian² XU Zhi-Feng¹ CHEN Yan-Wei¹

(¹Department of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University;

Key Laboratory of Functional Organometallic Materials of Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008, China)

(²Department of Life Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008, China)

Abstract: The novel complex tribenzyltin iodized has been synthesized by the reaction of tribenzyltin chloride with iodoacetic acid. The crystal structure of complex has been determined by X-ray diffraction. The crystal belong to trigonal system with space group $R\bar{3}$ with $a=1.689\ 1(2)\ \text{nm}$, $b=1.689\ 1(2)\ \text{nm}$, $c=0.603\ 71(12)\ \text{nm}$, $\gamma=120^\circ$, $Z=3$, $V=1.491\ 7(4)\ \text{nm}^3$, $D_c=1.733\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=2.835\ \text{mm}^{-1}$, $F(000)=750$, $R_1=0.072\ 2$, $wR_2=0.171\ 2$; 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 stabilities of the complex, some frontier molecular orbital energies and composition characteristics of some frontier molecular orbitals have been investigated. CCDC: 796810.

Key words: tribenzyltin iodized; synthesis; crystal structure; quantum chemistry

有机锡化合物具有杀虫、杀菌和抗癌活性以及丰富的反应性和结构的多样性引起了人们极大的兴趣, 已合成了许多具有较强生物活性和结构特征的有机锡化合物^[1-4]。苄基卤化锡是有机锡化合物中的一种重要类型, 近年来人们采用直接法

合成了系列苄基氯化锡^[5-9]和苄基溴化锡^[9-10], 但苄基碘化锡的合成尚未见文献报道。我们以三苄基氯化锡和碘乙酸为原料, 在苯溶剂中反应, 得到了三苄基碘化锡, 并测定了晶体结构, 研究了其量子化学性质。

收稿日期: 2010-04-26。收修改稿日期: 2010-08-24。

湖南省教育厅重点项目(No.10A014;10K010)、湖南省有机化学重点学科基金、湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目(No.湘教通 2009·320)资助。

*通讯联系人。E-mail: hnkdz@yahoo.com.cn

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

三苊基氯化锡按文献^[9]自制, KI 化学纯, IR (KBr) 用日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1})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。

1.2 三苊基碘化锡的合成

在 150 mL 的三颈烧瓶中加入 4.26 g(0.01 mol) 三苊基氯化锡, 50 mL 苯, 搅拌溶解, 慢慢加入溶有 1.66 g 碘乙酸(0.01 mol)的 20 mL 苯, 回流 5 h。随着反应进行, 有白色沉淀生成。停止加热, 冷却、抽滤。滤液旋转蒸发除去溶剂, 得白色固体。用二氯甲烷-石油醚重结晶得到无色晶体 3.93 g。收率为 76%, m.p. 123~124 $^{\circ}\text{C}$ 。IR(KBr 压片), ν/cm^{-1} : 3 032(m), 2 978(m), 1 602(m), 1 475(s), 1 388(s), 951(m), 790(s), 554(s), 460(s)。元素分析按 $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{SnI}$ 的计算值(%): C 59.00, H 4.95; 实测值(%): C 58.78, H 4.91。

1.3 化合物晶体结构的测定

选取一颗 0.21 mm×0.16 mm×0.11 mm 的晶体, 在 Bruker SMART CCD 衍射仪上, 采用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\,\text{nm}$), 于 293(2) K, 以 φ - ω 扫描方式收集数据。在 $4.18^{\circ}\leq\theta\leq 25.45^{\circ}$ 范围内共收集 4 078 个衍射点, 其中独立衍射点 1 224 个, $R_{\text{int}}=0.041\,2$, $I>2\sigma(I)$ 的可观察衍射点 1 179 个。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, 非氢原子坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的, 由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 $R_1=0.072\,2$, $wR_2=0.171\,2$; $\Delta\rho_{\text{max}}=2\,119\,\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}}=-600\,\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。全部结构分析计算工作采用 SHELXL-97 程序系统完成。

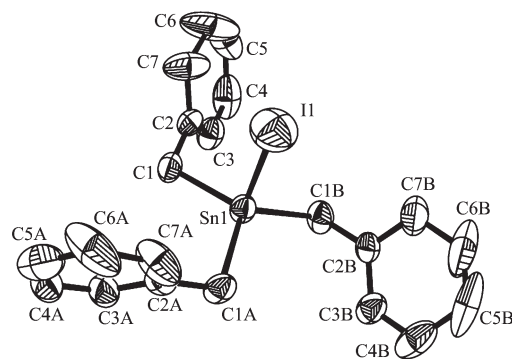
CCDC: 796810。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

晶体结构分析表明, 三苊基碘化锡, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ISn}$, $M_r=518.97$, 属三方晶系, 空间群为 $R\bar{3}$, 晶体学参数 $a=1.689\,1(2)\,\text{nm}$, $b=1.689\,1(2)\,\text{nm}$, $c=0.603\,71(12)\,\text{nm}$, $\gamma=120^{\circ}$, $Z=3$, $V=1.491\,7(4)\,\text{nm}^3$, $D_c=1.733\,\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=2.835\,\text{mm}^{-1}$, $F(000)=750$ 。化合物的主要键长和键角见表 1, 分子结构图见图 1, 晶胞堆积图见图 2。

从图 1 和结构参数可知, 锡原子与 3 个苊基及 1 个碘原子连接。3 个苊基在分子中所处的化学环境完全相同, Sn-C 键键长均为 0.218 0(11) nm, 苊基苯环为 C-C 键长在 0.136 6~0.138 2 nm 之间的不对称六元环。C-Sn-C 的键角均为 $115.6(3)^{\circ}$, 比正四面体键角大 6° , 中心锡原子与 3 个亚甲基碳原子构成



Symmetry codes: A: $-y+2, x-y+1, z$; B: $-x+y+1, -x+2, z$

图 1 化合物分子结构图

Fig.1 Molecular structure of complex

表 1 化合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) of the complex

Sn(1)-C(1)	0.218 0(11)	Sn(1)-I(1)	0.245 2(3)	C(2)-C(3)	0.138 0(9)
C(2)-C(1)	0.142 7(17)	C(2)-C(7)	0.138 2(10)	C(3)-C(4)	0.1366(10)
C(4)-C(5)	0.137 8(10)	C(6)-C(5)	0.136 8(10)	C(6)-C(7)	0.137 9(10)
C(1)-Sn(1)-C(1A)	115.6(3)	C(1)-Sn(1)-I(1)	102.3(4)	C(2)-C(1)-Sn(1)	112.1(8)
C(7)-C(2)-C(3)	116.7(13)	C(7)-C(2)-C(1)	121.2(12)	C(6)-C(5)-C(4)	119.5(16)
C(4)-C(3)-C(2)	121.9(15)	C(3)-C(4)-C(5)	120.2(17)	C(5)-C(6)-C(7)	119.4(16)
C(3)-C(2)-C(1)	122.1(11)	C(2)-C(7)-C(6)	122.2(16)		

Symmetry code: A: $-y+2, x-y+1, z$.

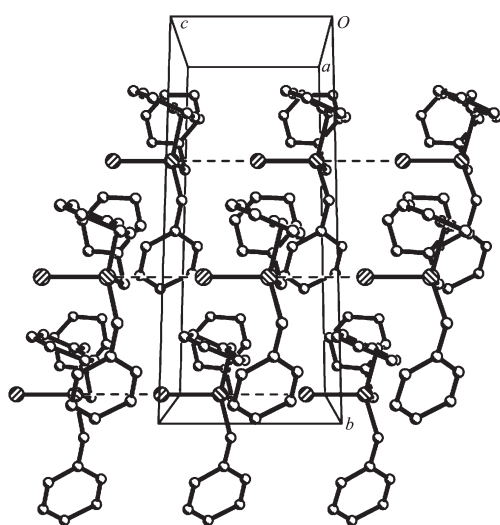


图2 化合物的晶胞堆积图

Fig.2 Projection of the unit cell of complex

了以锡原子为顶点的正三棱锥型。Sn-I 键键长为 0.245 2(3) nm, 与 Sn(1)-C 键的键角为 102.3(4)°, 比正四面体配合物的键角约小 7°。亚甲基碳与苯环的 Ph-C 键均为 0.142 7(17) nm。中心锡原子与 3 个亚甲基碳原子和碘原子构成了畸型四面体。

2.2 化合物的量子化学研究

2.2.1 能量和前沿轨道组成

根据晶体结构的原子坐标,运用 Gaussian 98W 程序和 HF/lanl2dz 基组水平,考虑到分子对称性,取对称部分进行研究,在 P4 计算机上进行能量计算和分子轨道成份分析。

计算得到化合物的总能量为 -281.276 356 3 a.u., 最高占据轨道能量为 -0.279 3 a.u., 最低空轨道能量为 0.004 9 a.u., 两前沿轨道间的能量间隙为 0.284 2 a.u.。分子的总能量和最高占有轨道能量均

较高,最低空轨道能相对较低,表明分子结构的稳定性较差。从氧化还原的电子转移的角度分析, HOMO 能级较高,且两前沿轨道间的能量间隙较小,容易给出电子而被氧化。

为探索化合物的电子结构与成键特征,对化合物的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。把化合物的原子分为五部分:(a) Sn 原子;(b) I 原子;(c) 亚甲基碳原子 C(I);(d) 苯环碳原子 C(II);(e) H 原子。前线占有轨道和未占有轨道各取 5 个,计算结果如表 2 和图 3 所示。显示化合物的成键特征:(1) 前沿占有分子轨道中,以锡原子对整个轨道的贡献最大为 37.01%、其次是苯环碳和亚甲基碳分别为 29.98%和 21.96%,但都没有明显优势,碘原子也有一定的贡献,为 9.32%;(2) 前沿未占分子轨道中,以锡原子对整个轨道的贡献为主,达 79.23%,其次是碘原子 13.51%,苯环碳和亚甲基碳原子的贡献较小,分别为 2.91%和 3.61%;(3) 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

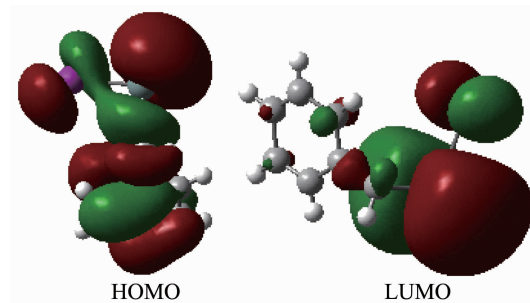


图3 化合物的前沿分子轨道示意图

Fig.3 Schematic diagram of frontier MO for complex

表2 分子轨道组成

Table 2 Calculated some frontier molecular orbitals composition of complex (%)

MO	ε / a.u.	Sn	I	C(I)	C(II)	H
26	-0.390 9	3.261 9	84.207 5	0.815 8	11.410 2	0.304 6
27	-0.388 3	9.893 2	64.213 1	6.510 9	17.061 9	2.310 9
28	-0.364 9	7.301 3	11.013 9	3.805 4	77.061 1	0.818 3
29	-0.331 6	29.721 6	20.113 9	1.696 5	48.006 4	0.461 6
30HOMO	-0.279 3	37.013 3	9.328 2	21.963 4	29.984 3	1.710 8
31LUMO	0.004 9	79.230 8	13.510 4	3.610 5	2.913 5	0.734 8
32	0.106 3	58.720 5	31.596 5	3.302 1	5.701 2	0.679 7
33	0.120 3	49.202 4	6.298 5	8.609 6	33.139 2	2.750 3
34	0.140 1	36.028 3	5.103 2	15.345 6	42.105 6	1.417 3
35	0.169 3	18.812 3	0.770 3	16.620 1	63.109 2	0.688 1

时,主要是亚甲基碳原子和苯环碳原子的电子向锡原子转移。

2.2.2 电子结构研究

由 Mulliken 布居分析得到结构对称单元的原子电荷如表 3 所示,显示出电荷布居的一些规律和特征:(1) 中心锡原子失去电子而荷 0.650 132 的正电,所有氢原子也均荷正电,碳原子中仅苯环上与

亚甲基相连的碳荷正电,其它碳原子均荷负电。(2) 与 Sn 原子直接相连的碘原子和亚甲基碳原子均荷负电,分别为-0.269 465 和-1.013 251。碘原子上的负电荷较少,说明碘的吸电子能力较弱,也就导致了锡原子所荷正电较少,只有+0.650 132。亚甲基碳原子上负电荷较多,可能是由于苯环上电子转移的结果。

表 3 化合物的原子净电荷

Table 3 Net atomic charges for the complex

Atom	Charge	Atom	Charge	Atom	Charge
Sn	0.650 132	C(3)	-0.351 012	H(5)	0.248 798
I	-0.269 465	H(3)	0.264 104	C(6)	-0.414 09
C(1)	-1.013 251	C(4)	-0.273 121	H(6)	0.277 299
C(2)	0.335 202	H(4)	0.261 195	C(7)7	-0.285 902
H(1)	0.249 018	C(5)	-0.198 906	H(7)	0.2580 12
H(2)	0.2647 13				

参考文献:

- [1] Dakternieks D, Duthie A, Smgth D R, et al. *Organometallics*, **2003**,**22**:4599-4603
- [2] Sadiq R, Khadija S, Saqib A. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, **690**:1396-1408
- [3] Tian L J, Sun Y X, Li H J, et al. *J. Inorganic Biochem.*, **2005**,**99**:1646-1652
- [4] ZHANG Fu-Xing(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
- [5] ZHANG Fu-Xing(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**(1):7-12
- [6] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), WANG Yong(王勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(2):201-204
- [7] Ribot F, Sanchez C, Meddour A, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1998**,**552**:177-186
- [8] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(4):347-350
- [9] WANG Jian-Qiu(王剑秋), ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **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. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(5):871-874