

微波固相合成三(邻氯苄基)锡肉桂酸酯及其结构与量子化学研究

张复兴^{*1} 王剑秋¹ 邝代治¹ 冯泳兰¹ 张志坚² 许志锋¹ 张 可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(邻氯苄基)氯化锡与肉桂酸按物质的量比 1:1, 通过微波固相反应合成了三(邻氯苄基)锡肉桂酸酯。经 X-射线衍射方法测定了其晶体结构, 化合物属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 晶体学参数 $a=0.974\ 91(3)\text{ nm}$, $b=1.096\ 57(3)\text{ nm}$, $c=1.485\ 91(4)\text{ nm}$, $\alpha=104.115\ 0(10)^\circ$, $\beta=90.241\ 0(10)^\circ$, $\gamma=111.715\ 0(10)^\circ$, $V=1.423\ 35(7)\text{ nm}^3$, $Z=2$, $D_c=1.499\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha)=12.04\text{ cm}^{-1}$, $F(000)=644$, $R_1=0.024\ 9$, $wR_2=0.083\ 6$ 。中心锡与亚甲基碳和羧基氧原子构成畸型四面体。对其结构进行量子化学从头计算, 探讨了配合物的稳定性、分子轨道能量以及一些前沿分子轨道的组成特征。

关键词: 微波固相合成; 三(邻氯苄基)锡肉桂酸酯; 晶体结构; 从头计算

中图分类号: O612.43² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)06-1111-05

Microwave Assisted Solid-State Synthesis, Crystal Structure and Quantum Chemistry of the Tri(*o*-chlorobenzyl)tin Cinnamate

ZHANG Fu-Xing^{*1} WANG Jian-Qiu¹ KUANG Dai-Zhi¹

FENG Yong-Lan¹ ZHANG Zhi-Jian² XU Zhi-Feng¹ ZHANG Ke¹

(¹Department of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University, Key Laboratory of Functional

Organometallic Materials of Hengyang Normal University, College of Hunan Province, Hengyang, Human 421008, China)

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

Abstract: The tri(*o*-chlorobenzyl)tin cinnamate was synthesized by microwave assisted solid-state synthesis. Its structure has been determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to triclinic with space group $P\bar{1}$, $a=0.974\ 91(3)\text{ nm}$, $b=1.096\ 57(3)\text{ nm}$, $c=1.485\ 91(4)\text{ nm}$, $\alpha=104.115\ 0(10)^\circ$, $\beta=90.241\ 0(10)^\circ$, $\gamma=111.715\ 0(10)^\circ$, $V=1.423\ 35(7)\text{ nm}^3$, $Z=2$, $D_c=1.499\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha)=12.04\text{ cm}^{-1}$, $F(000)=644$, $R_1=0.024\ 9$, $wR_2=0.083\ 6$. In the complex, 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, the orbital energies and composition characteristics of some frontier molecular orbitals have been studied. CCDC: 818824.

Key words: microwave assisted solid-state synthesis; tri(*o*-chlorobenzyl)tin cinnamate; crystal structure; *ab initio* method

有机锡化合物具有结构的多变性、丰富的反应性、较强的生物活性和极其广泛的用途, 因而引起人们的兴趣^[1-4]。研究表明, 有机锡化合物的生物活

性与中心锡原子的构型有关, 而中心锡原子的构型决定于直接与锡原子相连的烃基的结构和配体的类型^[5-11]。苄基是反应活性较高的烃基, 也是电荷密

收稿日期: 2010-11-08。收修稿日期: 2011-01-05。

湖南省教育厅重点项目(No.10A014、10K010)、湖南省重点学科基金和湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目资助。

*通讯联系人。E-mail: zfx8056@yahoo.com.cn; 会员登记号: S060018907M。

度和空间效应较大的基团,通过苄基的亚甲基碳与锡形成 Sn-C 键化合物,兼有脂肪族和芳香族有机锡化合物的特点。近年来我们合成了一系列的取代苄基锡化合物,研究中我们发现苯环上的取代基性质和取代基的位置对反应性能和分子空间结构有明显的影响^[9-14]。

微波作为一种传输介质和加热能源已被广泛应用于各学科领域,特别是随着绿色化学的蓬勃发展,微波催化合成法在有机合成中会越来越有广泛的应用。Murugavel 和 Singh^[15-16]等已将微波催化合成方法用于有机锡化合物的合成。本文采用微波固相合成法合成了三(邻氯苄基)锡肉桂酸酯。通过元素分析和红外光谱进行了表征,用 X-射线单晶衍射测定了晶体结构,对其结构进行量子化学从头计算,探讨了配合物的稳定性、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 试剂与仪器

MAS-II 微波合成仪,日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1} , KBr), PE-2400(II)元素分析仪, Bruker SMART APEX II 单晶衍射仪, X4 数字显微熔点测定仪。所用试剂均为分析纯。

1.2 实验过程

称取 1.06 g (2 mmol) 三(邻氯苄基)氯化锡和 0.296 g (2 mmol) 肉桂酸, 加入到玛瑙研钵中充分研磨后, 将混合物转入 50 mL 的三角烧瓶中, 将三角烧瓶置于 MAS-II 微波反应器中, 设定微波功率 400 W, 反应温度 75 $^{\circ}\text{C}$, 加热反应 30 min。用适量的无水乙醇将固体物质溶解, 过滤除去不溶物得无色透明溶液, 放置析出无色晶体 1.012 g。产率 78.8%, 熔点: 79~81 $^{\circ}\text{C}$ 。红外光谱主要吸收峰: 3 058.9(m),

2 935.5(m), 1 643.2(s), 1 593.1(m), 1 473.5(m), 1 338.5(s), 800.4 (m), 750.3 (s), 596.0 (m), 553.5 (m), 486.0 (w) cm^{-1} 。元素分析按 $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{Sn}$ 计算值(%): C, 56.06; H, 3.89; 实测值(%): C, 55.74; H, 3.67。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.2 mm×0.2 mm×0.2 mm 单晶体, 在 Bruker SMART APEX II 单晶衍射仪上进行衍射实验, 在 296(2) K 下, 用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.071\,073\text{ nm}$) 射线, 以 ω -2 θ 方式扫描收集数据。在 $2.07^{\circ} \leq \theta \leq 26.00^{\circ}$ 范围内共收集 12 043 个衍射点, 其中 5 568 个独立衍射点 ($R_{\text{int}} = 0.013\,2$), 5 155 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 校正和吸收校正, 以直接法进行晶体结构解析。随后用差值 Fourier 合成法确定非氢原子坐标, 理论加氢计算法给出氢原子位置坐标。用 SHELXL97 程序以全矩阵最小二乘法对非氢原子的原子坐标及其各向异性热参数进行修正, 最终偏差因子 $R_1 = 0.024\,9$, $wR_2 = 0.083\,6$ 。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

化合物属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 晶体学参数 $a = 0.974\,91(3)\text{ nm}$, $b = 1.096\,57(3)\text{ nm}$, $c = 1.485\,91(4)\text{ nm}$, $\alpha = 104.115\,0(10)^{\circ}$, $\beta = 90.241\,0(10)^{\circ}$, $\gamma = 111.715\,0(10)^{\circ}$, $V = 1.423\,35(7)\text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.499\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 12.04\text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 644$, $R_1 = 0.024\,9$, $wR_2 = 0.083\,6$; $\Delta\rho_{\text{max}} = 686\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -552\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。化合物的主要键长和键角列于表 1, 分子结构见图 1, 晶胞中分子堆积见图 2。

CCDC: 818824。

从图 1 和结构参数可知, 化合物分子中锡原子与 3 个苄基的亚甲基碳原子及 1 个羧基氧原子连

表 1 化合物的主要键长和键角

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

Sn(1)-O(2)	0.206 51(16)	Sn(1)-C(10)	0.216 7(2)	Cl(3)-C(30)	0.173 6(2)
C(1)-O(2)	0.130 5(3)	Sn(1)-C(17)	0.214 2(2)	Cl(1)-C(23)	0.174 2(3)
C(1)-O(1)	0.123 0(3)	Sn(1)-O(1)	0.274 55(20)	Sn(1)-C(24)	0.215 0(2)
Cl(2)-C(16)	0.174 4(3)				
O(2)-Sn(1)-C(17)	104.50(9)	C(17)-Sn(1)-C(10)	115.23(11)	C(18)-C(17)-Sn(1)	115.25(16)
O(2)-Sn(1)-C(24)	109.95(9)	C(24)-Sn(1)-C(10)	112.27(10)	C(1)-O(2)-Sn(1)	108.56(14)
C(17)-Sn(1)-C(24)	116.22(10)	C(11)-C(10)-Sn(1)	112.39(17)	C(25)-C(24)-Sn(1)	114.45(16)
O(2)-Sn(1)-C(10)	96.29(9)				

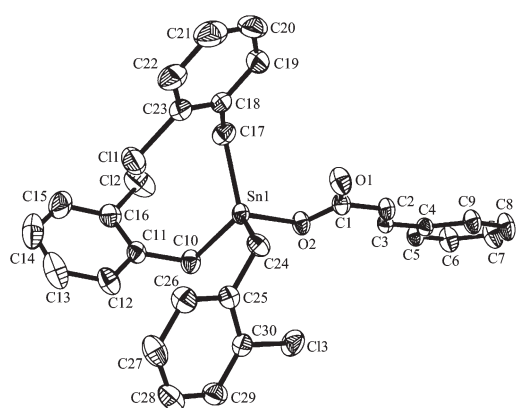


图1 化合物的分子结构椭球图

Fig.1 Molecular structure of the title complex with 30% probability ellipsoid

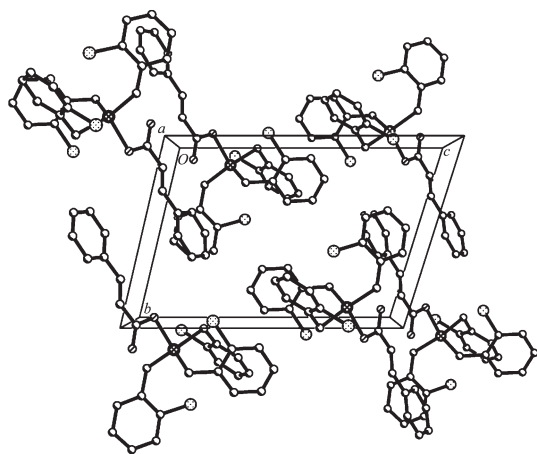
Observed along the *a* axis

图2 化合物的晶胞堆积图

Fig.2 Packing of complex in a cell

接。由于氯原子和肉桂酰基的空间效应引起了3个苄基处于不同的空间环境,使得苯环C-C键在0.133 4~0.140 1 nm之间形成不对称六元环。3个Sn-C键键长分别为Sn(1)-C(10) 0.216 7(2) nm、Sn(1)-C(17) 0.214 2(2) nm和Sn(1)-C(24) 0.215 0(2) nm,较为接近。苄基碳原子与中心锡原子间的键角分别为:C(17)-Sn(1)-C(24) 116.22(10)°、C(17)-Sn(1)-C(10) 115.23(11)°、C(24)-Sn(1)-C(10) 112.27(10)°,比正四面体键角大2.8°~6.7°。Sn-O(2)键键长为0.206 51(16) nm,与Sn(1)-C键的键角分别为:C(24)-Sn(1)-O(2) 109.95(9)°、C(17)-Sn(1)-O(2) 104.50(9)°、C(10)-Sn(1)-O(2) 96.29(9)°,有1个角比正四面体角大0.5°,另外2个角分别比正四面体角小5°和13.2°。羧基的另一氧原子与锡原子之间的距离为O(1)⋯Sn(1) 0.274 55(20) nm,远大于两原子的共价半径之和0.216 nm,因此,它们之间无键合作用,故羧基是以

单齿形式与锡原子配位。这就决定了中心锡与3个亚甲基碳和1个羧基氧原子构成畸型四面体构型。

化合物分子内Sn-O(2)键键长为0.206 51(16) nm,比化合物三(邻氯苄基)锡3-吡啶丙烯酸酯(0.204 3(3) nm)^[17]的Sn-O键长长,而比化合物三(邻氯苄基)锡3-吡啶乙酸酯(0.207 2 nm)^[18]和三(邻氯苄基)锡二茂铁甲酸酯(0.207 3 nm)^[19]的Sn-O键键长略短。Sn-C键的平均键长为0.215 3 nm,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,而比三(邻氯苄基)锡二茂铁甲酸酯和三(邻氯苄基)锡3-吡啶丙烯酸酯中Sn-C键的平均键长(0.215 7和0.215 9 nm)稍短。这说明配体的不同对化合物Sn-O键和Sn-C键长有一定的影响。

2.2 配合物的能量和前沿分子轨道组成

根据晶体结构的原子坐标,运用Gaussian 98W程序和B3LYP/lanl2dz基组水平,计算得到分子的总能量为-1 356.217 472 8 a.u.,最高占据轨道能量为-0.232 05 a.u.,最低空轨道能量为-0.061 43 a.u.。可见总能量和占有轨道能量均较低,表明分子结构稳定。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。把化合物原子分为七部分:(a)锡原子Sn;(b)羧基氧原子O;(c)羧基碳原子C(I);(d)苯乙烯基碳原子C(II);(e)苄基碳原子C(III);(f)氯原子Cl;(g)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2和图3所。

表2和图3显示分子的成键特征:(1)前沿占有分子轨道中,苄基碳对分子轨道的贡献最大,达到了82.35%,其次是苯环上的氯原子,为6.59%,并且在较深的分子轨道中它们也有很大的电子云体现,说明邻氯苄基具有良好的共轭离域性和稳定性;前沿占有分子轨道中,锡原子和氧对分子轨道的也有较大的贡献,分别为5.01和2.35%,说明Sn-O键具有一定的稳定性。(2)前沿占有分子轨道中,苯乙烯基碳原子对分子轨道有一定贡献,为1.66%,说明苯乙烯基具有一定的共轭离域性,而羧基碳原子对占有轨道的贡献仅为0.22%,说明羧基与苯乙烯基共轭作用小。(3)比较HOMO与LUMO的各类原子轨道成份,可以看出,当电子从HOMO激发到LUMO轨道时,主要是邻氯苄基和锡原子上的电子向肉桂

表 2 分子轨道组成

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

MO	ε / Hartree	Sn	O	C(I)	C(II)	C(III)	Cl	H
119	-0.250 41	3.596 6	2.381 5	0.277 3	1.009 8	71.331 8	20.792 0	0.611 0
120	-0.246 22	0.418 2	0.347 1	0.030 8	0.208 6	80.933 1	17.783 8	0.278 5
121	-0.240 31	2.300 9	4.155 6	0.179 1	43.434 9	43.011 8	5.840 5	1.077 1
122	-0.236 01	2.592 6	4.051 8	0.022 0	41.805 4	45.414 5	4.695 6	1.418 2
123HO	-0.232 05	5.010 8	2.351 3	0.223 4	1.655 4	82.349 7	6.585 0	1.824 5
124LU	-0.061 43	2.174 8	10.923 9	8.716 3	73.388 6	4.269 0	0.043 6	0.483 8
125	-0.020 80	26.553 7	2.209 2	0.143 2	0.896 1	68.954 6	0.830 1	0.413 1
126	-0.016 97	2.592 2	0.253 1	0.317 9	0.367 3	92.249 6	2.858 5	1.361 5
127	-0.014 40	2.334 1	0.064 2	0.121 1	0.352 9	94.648 4	1.901 6	0.577 8
128	-0.010 85	0.613 6	0.030 9	0.050 5	1.433	94.592 3	1.642 2	1.637 5

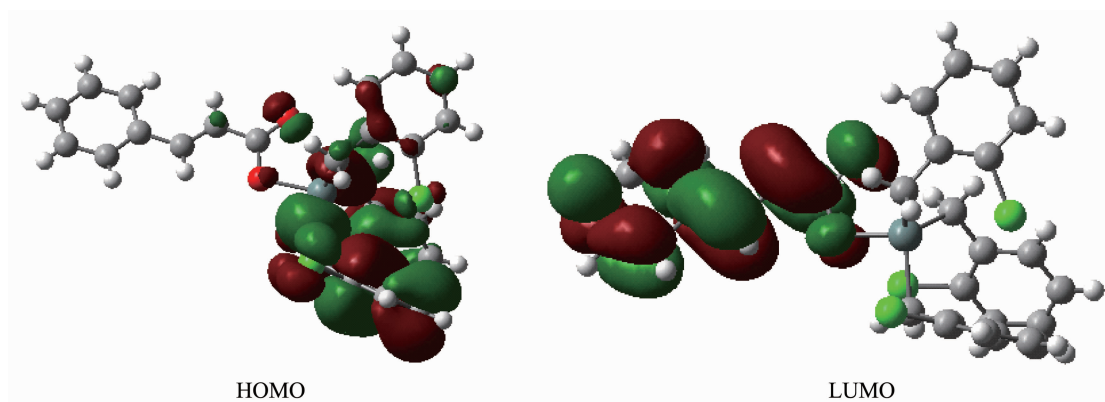


图 3 化合物的前沿分子轨道示意图

Fig.3 Schematic diagram of frontier MO for complex

酸基转移,在 LUMO 轨道中,肉桂酸基对分子轨道的贡献总和达到了 93.03 %。

2.3 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 3 所示,显示出电荷布居的一些规律和特征:(1) 中心锡原子失去较多电子而荷正 1.313 945 的正电,所有氢原子均荷正电,所有氧原子和氯原子均荷负电。(2) 碳原子中仅羧基碳和苯环上与乙

表 3 化合物的部分原子电荷

Table 3 Atomic charge populations of compound

Sn(1)	1.313 945	H(3)	0.319 621	C(11)	0.565 480	H(15)	0.311 077	H(20)	0.314 469
Cl(1)	-0.045 670	C(6)	-0.316 473	C(12)	-0.448 122	C(18)	0.567 465	H(21)	0.290 019
Cl(2)	-0.059 848	H(4)	0.308 286	H(10)	0.350 981	C(19)	-0.473 354	C(25)	0.586 850
Cl(3)	-0.028 428	C(7)	-0.308 667	C(13)	-0.323 488	H(16)	0.334 987	C(26)	-0.481 503
O(2)	-0.552 484	H(5)	0.312 266	H(11)	0.312 058	C(20)	-0.301 612	H(22)	0.344 170
O(1)	-0.349 924	C(8)	-0.307 796	C(14)	-0.299 674	H(17)	0.310 034	C(27)	-0.315 702
C(1)	0.260 688	H(6)	0.308 962	H(12)	0.313 649	C(21)	-0.296 111	H(23)	0.311 283
C(2)	-0.396 181	C(9)	-0.468 802	C(15)	-0.316 988	H(18)	0.315 897	C(28)	-0.299 676
H(1)	0.324 499	H(7)	0.325 839	H(13)	0.333 098	C(22)	-0.326 455	H(24)	0.316 352
C(3)	-0.323 666	C(10)	-0.936 610	C(16)	-0.365 372	H(19)	0.336 825	C(29)	-0.307 066
H(2)	0.349 019	H(8)	0.297 556	C(17)	-0.962 617	C(23)	-0.311 972	H(25)	0.336 492
C(4)	0.432 080	H(9)	0.295 477	H(14)	0.293 962	C(24)	-0.936 029	C(30)	-0.378 533
C(5)	-0.454 564								

烯基及亚甲相连的碳荷正电,其它碳原子均荷负电。(3)与Sn原子直接相连的原子负电荷最集中,分别达到O(2) -0.552 484、C(10) -0.936 61、C(17) -0.962 617、C(24) -0.936 029,表明锡原子通过Sn-C键和Sn-O键将电荷转移到C和O上;也表明这些键具有较强的极性,因此,Sn-C和Sn-O键的稳定性有一定的限度,较易发生分子碎裂。(4)在邻氯苄基中由于氯和亚甲基碳对苯的影响,苯环的电荷未遵守共轭极性交替规律,有趣的是电负性较大的氯原子荷微负电,与氯原子相连的C原子比氯原子荷负电多,可能是由于氯原子的 p 轨道与苯环形成 $p-\pi$ 共轭效应把Cl上的孤对电子向苯环反馈,HOMO成份和Cl-C键缩短可证实这一判断。

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] 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
- [5] Ribot F, Sanchez C, Meddour A, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1998**,**552**:177-186
- [6] 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
- [7] Gielen M, Khloufi A E, Biesmans M, et al. *Polyhedron*, **1992**, **11**:1861-1868
- [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**(8):819-832
- [9] 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
- [10] 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
- [11] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), WANG Jian-Qiu(王剑秋), et al. *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2008**,**28**(8):1457-1461
- [12] ZHANG Fu-Xing(张复兴), WANG Jian-Qiu(王剑秋), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Appl. Chem. (Yiyong Huaxue)*, **2009**,**26**(6):662-666
- [13] ZHANG Fu-Xing(张复兴), WANG Jian-Qiu(王剑秋), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(10):1812-1817
- [14] 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
- [15] Murugavel R, Gogoi N. *J. Organometallic Chem.*, **2008**,**693**:3111-3116
- [16] Singh R V, Chaudhary P, Poonia K, et al. *Spectrochimica Acta Part A*, **2008**,**70**:587-594
- [17] Zhang F X, Kuang D Z, Wang J Q, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2005**,**24**(3):269-272
- [18] 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
- [19] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), FENG Yong-Lan(冯泳兰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(11):1127-1130