

一维链状三苯基锡肉桂酸酯配合物的合成、 结构及量子化学研究

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: 三苯基氯化锡与肉桂酸按物质的量比 1:1 在苯和乙醇混合溶剂中反应合成了一维链状三苯基锡肉桂酸酯。经 X-射线衍射方法测定了其晶体结构, 配合物属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 晶体学参数 $a=1.281\ 28(9)\ \text{nm}$, $b=1.145\ 90(8)\ \text{nm}$, $c=1.829\ 01(4)\ \text{nm}$, $\beta=120.784(4)^\circ$, $V=2.307\ 0(3)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.431\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=11.27\ \text{cm}^{-1}$, $F(000)=1\ 000$, $R_1=0.025\ 2$, $wR_2=0.058\ 0$ 。配合物通过肉桂酸羧基桥联, 形成五配位的三角双锥构型的链状结构。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。

关键词: 三苯基锡肉桂酸酯; 合成; 晶体结构; 从头计算

中图分类号: O612.43*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)08-1591-05

Synthesis, Crystal Structure and Quantum Chemistry of the One-Dimensional Infinite Chain Triphenyltin 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, Hunan 421008, China)

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

Abstract: The triphenyltin cinnamate was synthesized by the reaction of the triphenyltin chloride with the cinnamic acid. Its structure has been determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to monoclinic with space group $P2_1/c$, $a=1.281\ 28(9)\ \text{nm}$, $b=1.145\ 90(8)\ \text{nm}$, $c=1.829\ 01(4)\ \text{nm}$, $\beta=120.784(4)^\circ$, $V=2.307\ 0(3)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.431\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=11.27\ \text{cm}^{-1}$, $F(000)=1\ 000$, $R_1=0.025\ 2$, $wR_2=0.058\ 0$. In the complex, the tin rendered five-coordinm in trgonal bipyramid al structure by bridging cinnamic acroboxy, resulting the one-dimensional chain polymer. The study on title complex has been performed, with quantum chemistry calculation by means of G98W package and taking Lanl2dz basis set. The stabilities of the complex, the orbital energies and composition characteristics of some frontier molecular orbitals have been investigated. CCDC: 825714.

Key words: triphenyltin cinnamate; synthesis; crystal structure; *ab initio* method

收稿日期: 2010-12-20。收修改稿日期: 2011-04-07。

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资助项目。

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

有机锡化合物由于具有结构的多变性、丰富的反应性、较强的生物活性和催化活性,因而具有广泛的用途,多年来一直引起人们的兴趣^[1-5]。相关研究表明,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^[6-12]。近年来我们合成了一系有机锡化合物,并研究了它们的结构和性能^[10-16]。为了更进一步揭示有机锡化合物结构与性能的关系,本文合成了一维链状三苯基锡肉桂酸酯,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

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

在 50 mL 圆底烧瓶中,加入 0.770 g(2 mmol) 三苯基氯化锡、0.296 g(2 mmol) 肉桂酸、40 mL 苯和适量的三乙胺,在电磁搅拌下加热回流反应 5 h。趁热过滤除去不溶性固体,滤液旋转蒸发除去部分溶剂,放置析出白色固体,用适当的溶剂重结晶得无色晶体 0.646 g,产率 65.06%。熔点:143~145 $^{\circ}\text{C}$ 。红外光谱主要吸收峰:3 014.9(m), 1 635.5(m), 1 575.7(w), 1 506.3(s), 1 431.1(m), 1 388.7(m), 588.2(w), 545.8(w) cm^{-1} 。元素分析($\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Sn}$), 计算值(%): C, 65.23; H, 4.43。实测值(%): C, 64.82; H, 4.22。

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 φ - ω 扫描方式收集衍射数据。在 $2.20^{\circ}\leq\theta\leq27.55^{\circ}$ 范围内共收集 17 376 个衍射点,其中 5 259 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.013\,2$), 4 577 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,用 SHELXS97 程序以直接法进行晶体结构解析。随后用 SHELXL97 程序对非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正。氢原子位置坐标通过理论加氢算法给出。最终残差因子 $R_1=0.025\,2$, $wR_2=0.058\,0$ 。

CCDC:825714。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

配合物属单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$, 晶体学参数 $a=1.281\,28(9)\text{ nm}$, $b=1.145\,90(8)\text{ nm}$, $c=1.829\,01(4)\text{ nm}$, $\beta=120.784(4)^{\circ}$, $V=2.307\,0(3)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.431\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=11.27\text{ cm}^{-1}$, $F(000)=1\,000$, $R_1=0.025\,2$, $wR_2=0.058\,0$ 。; $\Delta\rho_{\text{max}}=433\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}}=-529\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。化合物的主要键长和键角列于表 1, 分子结构见图 1, 化合物的一维链状结构见图 2。

从分子结构图和结构参数可知,三苯基锡通过羧基桥联形成一维链状结构。中心锡原子分别与 3 个苯环碳、不同的肉桂酸分子的 2 个羧基氧,形成五配位的三角双锥结构。3 个苯环碳原子占据了三角双锥赤道平面的 3 个位置, 2 个羧基氧原子则占据了赤道平面两侧的轴向位置。处于轴向位置的羧基氧 O(1)与处于赤道位置的苯环碳原子的键角分别为: C(7)-Sn(1)-O(1) $92.18(8)^{\circ}$ 、C(1)-Sn(1)-O(1) $92.35(8)^{\circ}$ 、C(13)-Sn(1)-O(1) $85.55(8)^{\circ}$, 分别与 90° 偏离了 2.18° 、 2.35° 和 -4.45° 。处于轴向位置的另一羧

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)-C(7)	0.212 0(2)	Sn(1)-C(13)	0.212 8(2)	Sn(1)-O(2A)	0.226 34(16)
Sn(1)-C(1)	0.212 1(2)	Sn(1)-O(1)	0.222 84(16)		
C(7)-Sn(1)-C(1)	122.19(9)	C(1)-Sn(1)-O(1)	92.35(8)	C(1)-Sn(1)-O(2A)	91.13(8)
C(7)-Sn(1)-C(13)	117.55(9)	C(13)-Sn(1)-O(1)	85.55(8)	C(13)-Sn(1)-O(2A)	86.55(8)
C(1)-Sn(1)-C(13)	120.25(9)	C(7)-Sn(1)-O(2A)	91.98(7)	O(1)-Sn(1)-O(2A)	172.07(6)
C(7)-Sn(1)-O(1)	92.18(8)				

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

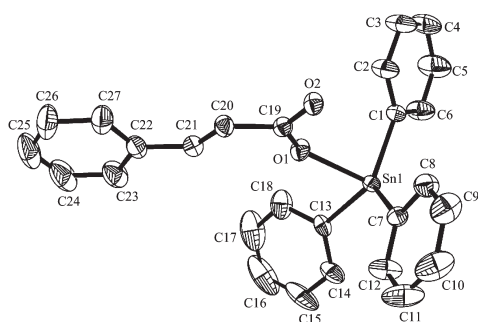


图 1 化合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the title complex

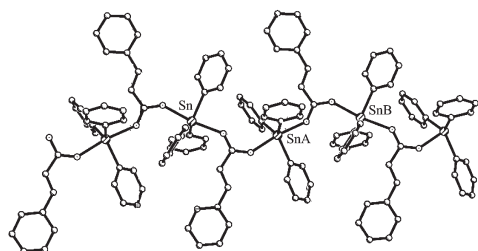
Symmetry code: A: $-x+1, y+1/2, -z-1/2$; B: $-x+1, y-1/2, -z-1/2$

图 2 化合物的一维链状结构图

Fig.2 One-dimensioal chain of the complexe

基氧 O(2A)与处于赤道位置的亚甲基碳原子的键角分别为: C(7)-Sn(1)-O(2A) $91.98(7)^\circ$ 、C(1)-Sn(1)-O(2A) $91.13(8)^\circ$ 、C(13)-Sn(1)-O(2A) $86.55(8)^\circ$, 分别与 90° 偏离了 1.98° 、 1.13° 和 -3.45° 。处于轴向位置的原子的键角 O(1)-Sn(1)-O(2A) $172.07(6)^\circ$, 比 180° 线性角小了 7.93° 。中心锡原子与处于赤道平面的 3 个碳原子间的夹角分别为: C(7)-Sn(1)-C(1) $122.19(9)^\circ$ 、C(7)-Sn(1)-C(13) $117.55(9)^\circ$ 、C(1)-Sn(1)-C(13) $120.25(9)^\circ$, 3 个角之和为 359.99° , 与 360° 很接近。由此可知化合物为畸变的三角双锥结构。

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 $-1\,187.169\,128\,8\text{ a.u.}$, 最高占据轨道能量为 $-0.234\,22\text{ a.u.}$, 最低空轨道能量为 $-0.110\,05\text{ a.u.}$ 。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。把化合物原子分为六部分:(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) 苯环碳原子 C(III);(f) 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,羧基碳对分子轨道的贡献最大,为 50.75% ,其次是苯乙烯基碳原子为 22.01% ,两者之和为 72.76% ,说明羧基与苯乙烯基具有良好的共轭离域性和稳定性。② 前沿占有分子轨道中,氧原子对分子轨道的有较大的贡献,为 17.84% ,说明 Sn-O 键具有一定的稳定性;从图 3 可知前沿占有分子轨道中,2 个羧基氧原子对分子轨道的贡献是不同的,其贡献主要来自 O(1),因此分子中 2 个 Sn-O 键的稳定性不同的,Sn-O(1)键要比 Sn-O(2A)键稳定;这一结论从 Sn-O(1)键的键长($0.222\,84\text{ nm}$)要比 Sn-O(2A)键的键长($0.226\,34\text{ nm}$)短得到佐证。③ 前沿占有分子轨道中,苯环碳原子对分子轨道也有较大的

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)	H
98	-0.340 19	0.019 84	0.135 61	0.049 42	0.082 92	99.631 22	0.081 00
99	-0.336 57	0.054 97	0.161 60	0.042 37	0.096 31	99.619 59	0.025 16
100	-0.328 15	0.000 48	0.000 13	0.000 01	99.995 39	0.000 16	0.003 80
101	-0.293 41	0.055 28	5.470 60	0.387 63	93.238 62	0.819 08	0.028 78
102HO	-0.234 22	0.979 38	17.843 91	50.745 29	22.007 32	7.448 18	0.975 91
103LU	-0.110 05	9.323 04	65.141 73	0.183 01	0.345 17	24.364 38	0.642 67
104	0.093 48	2.879 24	3.278 50	6.100 63	67.833 01	18.599 38	1.309 21
105	0.104 75	12.576 79	4.671 96	0.879 62	9.608 36	71.687 17	0.576 11
106	0.108 57	11.128 44	1.345 70	0.360 45	4.650 16	82.080 68	0.434 57
107	0.121 47	2.054 18	0.426 85	0.056 80	1.454 83	95.232 86	0.774 48

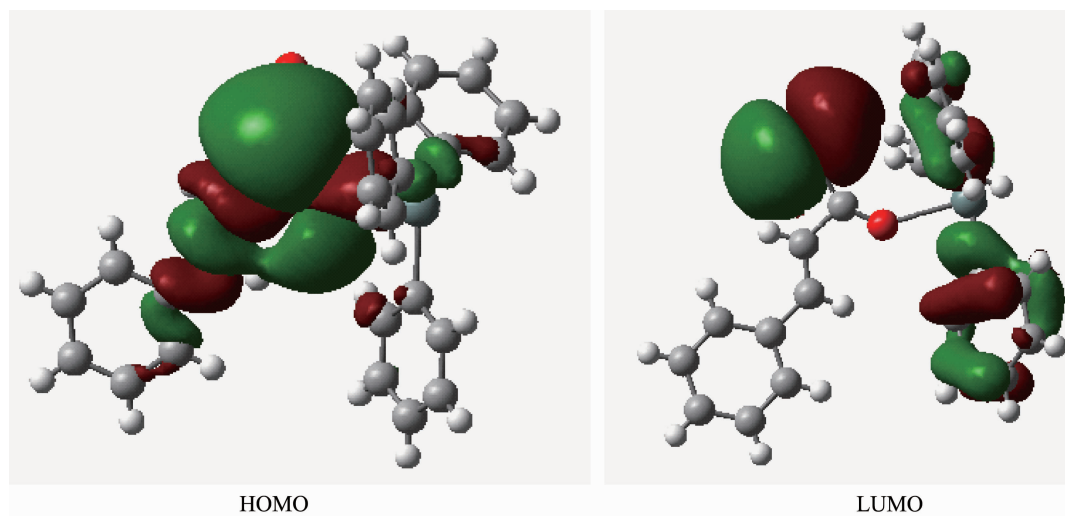


图 3 化合物的前沿分子轨道示意图

Fig.3 Schematic diagram of frontier MO for complex

贡献,为 7.45%,说明苯环具有好的共轭离域性和稳定性,也说明了 Sn-C 键有较好的稳定性。④ 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,主要是苯乙烯基和羧基碳原子上的电子通过锡原子向 O(2A) 转移。在 LUMO 轨道中,氧原子对分子轨道的贡献总和达到了 65.14%,其中主要是来自 O(2A),锡原子对分子轨道的贡献也达到了 9.32%。因此锡原子既是电子转移的桥梁也是电子转移的受体。

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 1.738 404 的正电,所有氢原子均荷正电。② 2 个氧原子中 O(1) 荷 0.766 204 负电,O (2A) 反而荷 0.003 480 正电,这是因为 O(1)与 Sn(1)是形成正常的 Sn-O 键,而 O(2A)与 Sn(1)形成的是配位键 O(2A) → Sn,氧原子上的孤对电子反馈到锡原子上。③ 碳原子中除与锡原子直接相连的苯环碳原子、羧基碳和苯乙烯基中苯环上与乙烯基相连的碳荷正电外,其它碳原子均荷负电,符合电荷分布规律。

表 3 化合物的部分原子电荷

Table 3 Atomic charge populations of compound

Sn(1)	1.738 404	H(4)	0.258 451	H(9)	0.260 788	C(17)	-0.275 346	C(23)	-0.397 191
O(1)	-0.766 204	C(6)	-0.230 362	C(12)	-0.243 667	H(14)	0.266 853	H(18)	0.264 439
O(2A)	0.003 480	H(5)	0.247 276	H(10)	0.257 865	C(18)	-0.259 222	C(24)	-0.257 460
C(1)	-0.417 695	C(7)	-0.368 537	C(13)	-0.400 762	H(15)	0.311 543	H(19)	0.251 877
C(2)	-0.256 356	C(8)	-0.227 612	C(14)	-0.232 333	C(19)	0.068 666	C(25)	-0.268 704
H(1)	0.327 361	H(6)	0.266 252	H(11)	0.259 349	C(20)	-0.386 940	H(20)	0.260 090
C(3)	-0.282 682	C(9)	-0.271 704	C(15)	-0.278 014	H(16)	0.239 696	C(26)	-0.267 345
H(2)	0.265 949	H(7)	0.262 966	H(12)	0.261 924	C(21)	-0.237 053	H(21)	0.254 788
C(4)	-0.241 359	C(10)	-0.241 579	C(16)	-0.243 444	H(17)	0.269 563	C(27)	-0.378 841
H(3)	0.264 464	H(8)	0.265 037	H(13)	0.269 005	C(22)	0.321 375	H(22)	0.268 200
C(5)	-0.279 954	C(11)	-0.275 296						

参考文献:

- [1] Salimi A R, Mirzaei M, Chahkandi M, et al. *J. Mol. Struct.*, **2009**,**937**:44-49
- [2] Siddiqi Z A, Shahid M, Kumar S, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2009**,**694**:3768-3774
- [3] Ma C L, Li Q L, Zhang R F, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**,**362**: 2937-2940
- [4] ZHANG Xiao-Yan(张晓燕), YANG Guang(杨光), ZHANG Jun(张俊), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng*

- Xuexiao Huaxue Xuebao*, **2010**,**31**(6):1162-1166
- [5] Sadiq R, Khadija S, Saqib A. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, **690**:1396-1408
- [6] Ribot F, Sanchez C, Meddour A, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1998**,**552**:177-186
- [7] 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
- [8] Gielen M, Khloufi A E, Biesmans M, et al. *Polyhedron*, **1992**, **11**:1861-1868
- [9] 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
- [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**(7):1321-1326
- [11] 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
- [12] 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
- [13] ZHANG Fu-Xing(张复兴), WANG Jian-Qiu(王剑秋), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese. J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2009**,**26**(6):662-666
- [14] 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
- [15] 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
- [16] Zhang F X, Wang J Q, Kuang D Z, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2010**,**29**(10):1529-1535