

两个三环己基锡吡啶羧酸酯化化合物的合成、结构及量子化学研究

庾江喜¹ 冯泳兰¹ 邝代治^{*1} 尹笃林² 张复兴¹ 王剑秋¹

(¹ 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)

(² 湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081)

摘要: 以 2-氯烟酸(ClPyCOOH)、吡啶-3-甲酸(PyCOOH)分别与三环己基氢氧化锡反应, 合成了两个三环己基锡杂环羧酸酯[Cy₃Sn(ClPyCOO)(H₂O)] (**1**), [Cy₃Sn(PyCOO)(H₂O)] (**2**)(Cy 为环己基)。经 IR、¹H NMR、元素分析和 X 射线衍射表征结构。配合物均属单斜晶系, 空间群 C2/c。晶体学参数: 化合物 **1**, $a=2.018\,97(5)$ nm, $b=1.361\,16(4)$ nm, $c=1.957\,58(5)$ nm, $\beta=104.815\,0(10)^\circ$, $Z=8$, $V=5.200\,9(2)$ nm³, $D_c=1.386$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=1.108$ mm⁻¹, $F(000)=2\,240$, $R_1=0.043\,7$, $wR_2=0.138\,0$ 。化合物 **2**, $a=2.005\,44(14)$ nm, $b=1.355\,58(10)$ nm, $c=1.911\,38(14)$ nm, $\beta=107.260(3)^\circ$, $Z=8$, $V=4.962\,2(6)$ nm³, $D_c=1.361$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=1.052$ mm⁻¹, $F(000)=2\,112$, $R_1=0.035\,2$, $wR_2=0.112\,5$ 。中心锡原子均为五配位三角双锥构型。分子间存在氢键作用, 配合物 **1**、**2** 分别形成二维结构。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; 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(2012)02-0279-06

Synthesis, Crystal Structure and Quantum Chemistry of Two Tricyclohexyltin Pyridinecarboxylate Complexes

YU Jiang-Xi¹ FENG Yong-Lan¹ KUANG Dai-Zhi^{*1} YIN Du-Lin² ZHANG Fu-Xing¹ WANG Jian-Qiu¹

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

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

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: Two tricyclohexyltin heteroaromatic carboxylates [Cy₃Sn(ClPyCOO)(H₂O)] (**1**), [Cy₃Sn(PyCOO)(H₂O)] (**2**) (Cy=cyclohexyl) were synthesized by the reactions of 2-chloronicotinic acid (ClPyCOOH) and nicotinic acid (PyCOOH) with tricyclohexyltin hydroxide, respectively. The structures have been characterized by IR, ¹H NMR spectra and elemental analysis. Their crystal structures have been determined by X-ray diffraction. The crystals both belong to monoclinic system, space group C2/c. The crystallographic parameters of complex **1**: $a=2.018\,97(5)$ nm, $b=1.361\,16(4)$ nm, $c=1.957\,58(5)$ nm, $\beta=104.815\,0(10)^\circ$, $Z=8$, $V=5.200\,9(2)$ nm³, $D_c=1.386$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=1.108$ mm⁻¹, $F(000)=2\,240$, $R_1=0.043\,7$, $wR_2=0.138\,0$. The complex **2**: $a=2.005\,44(14)$ nm, $b=1.355\,58(10)$ nm, $c=1.911\,38(14)$ nm, $\beta=107.260(3)^\circ$, $Z=8$, $V=4.962\,2(6)$ nm³, $D_c=1.361$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=1.052$ mm⁻¹, $F(000)=2\,112$, $R_1=0.035\,2$, $wR_2=0.112\,5$. The tin atoms of two complexes are five-coordinated trigonal bipyramid configuration. The 2D network structures of two complexes are formed by the hydrogen bonds. The stabilities, the orbital energies and composition characteristics of some frontier molecular orbitals of the complexes have been investigated with the aid of G98W software. CCDC: 809069, **1**; 832584, **2**.

Key words: organotin; synthesis; crystal structure; quantum chemistry

收稿日期: 2011-08-08。收修改稿日期: 2011-10-15。

湖南省自然科学基金(No.11JJ3021), 湖南省教育厅创新平台开放基金(No.09K099、No.10K010)和重点项目(No.10A014), 湖南省科技计划(No.2010JT4041)和湖南省高校功能金属有机材料重点实验室开放基金(No.10K02)及衡阳市科技发展计划(No.2011KG56)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hnkdz@yahoo.com.cn

三环己基锡衍生物有着很强的生物活性^[11],且选择性高、残留量低、对生态影响小等优点,被用作杀菌、杀螨剂和海洋防污涂料。研究表明,有机锡化合物的生物活性和结构,与烃基结构和配体类型有关,由于基团位阻原因,多数环己基锡化合物的中心锡为四面体结构^[2-11]。本文以2-氯烟酸(CIPyCOOH)、吡啶-3-甲酸(PyCOOH)分别与三环己基氢氧化锡反应,合成了2个五配位三角双锥构型的三环己基锡杂环羧酸酯 $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Sn}(\text{CIPyCOO})(\text{H}_2\text{O})]$ (**1**), $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Sn}(\text{PyCOO})(\text{H}_2\text{O})]$ (**2**) (Cy为环己基)。通过元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱进行了表征,用X射线单晶衍射测定了配合物的晶体结构,并用量子化学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。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

三环己基氢氧化锡、2-氯烟酸、吡啶-3-甲酸为化学纯。IR (KBr) 用日本岛津FTIR-8700红外光谱仪(4000~400 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 APEX II CCD单晶衍射仪测定。核磁共振氢谱用BRUKER-400、AVANCE-500核磁共振仪测定。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 配合物的合成

1.2.1 配合物 **1** 的合成

50 mL圆底烧瓶中,加入0.385 g(1 mmol)三环己基氢氧化锡、0.158 g(1 mmol)2-氯烟酸,20 mL甲醇,反应2 h。放置析出无色晶体0.327 g,产率60.2%。熔点:77~78 $^{\circ}\text{C}$ 。元素分析($\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{ClNO}_3\text{Sn}$)实测值(计算值, %):C 53.07(53.11),H 7.09(7.06),N 2.54(2.58)。IR(cm^{-1}):3 246.0(m, ν_{OH}),2 920.0(s, $\nu_{\text{C-H}}$),1 612.4

(vs, ν_{asCOO^-}),1 382.9(s, ν_{sCOO^-}),590.2(w, $\nu_{\text{Sn-O}}$), 484.1(w, $\nu_{\text{Sn-C}}$)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz), δ_{H} :7.27, 8.15, 8.44(s, 3H, Py-H), 1.34~2.05(m, 33H, cyclohexyl-H)。

1.2.2 配合物 **2** 的合成

50 mL圆底烧瓶中,加入0.385 g(1 mmol)三环己基氢氧化锡、0.123 g(1 mmol)吡啶-3-甲酸,30 mL苯、30 mL无水乙醇,反应6 h。放置析出无色晶体0.311 g,产率为61.2%。熔点:136~137 $^{\circ}\text{C}$ 。元素分析($\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_3\text{Sn}$)实测值(计算值, %):C 56.69(56.71),H 7.74(7.73),N 2.78(2.76)。IR (cm^{-1}):3 230.5(m, ν_{OH}), 2 922.0(s, $\nu_{\text{C-H}}$),1 612.4(vs, ν_{asCOO^-}),1 382.9(s, ν_{sCOO^-}), 567.0(w, $\nu_{\text{Sn-O}}$),491.8(w, $\nu_{\text{Sn-C}}$)。 ^1H NMR(CDCl_3 , 400 MHz), δ_{H} :7.34, 8.31, 8.72, 9.25 (s, 4H, Py-H), 1.33~2.05 (m, 33H, cyclohexyl-H)。

1.3 晶体结构测定

分别选取化合物**1**大小为0.20 mm×0.20 mm×0.20 mm和化合物**2**大小为0.23 mm×0.21 mm×0.18 mm的晶体,在Bruker SMART APEX II CCD单晶衍射仪上,采用经石墨单色化的Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\,\text{nm}$),于296(2) K,以 φ - ω 扫描方式收集衍射数据。化合物**1**共收集23 071个衍射点,其中独立衍射点5 944个,可观察衍射点($I>2\sigma(I)$) 4 757个用于结构精修;化合物**2**共收集13 965个衍射点,其中独立衍射点4 371个,可观察衍射点($I>2\sigma(I)$) 3 874个用于结构精修。全部数据经Lp因子和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出,全部非氢原子坐标在差值Fourier合成中陆续确定,氢原子用理论加氢法给出在晶胞中的位置坐标。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进行全矩阵最小二乘法修正,全部结构分析计算工作采用SHELX-97程序系统完成。晶体学数据见表1。

CCDC:809069, **1**;832584, **2**。

表1 化合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the complexes

Complexes	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{ClNO}_3\text{Sn}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_3\text{Sn}$
Formula weight	542.69	508.25
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$C2/c$	$C2/c$
a / nm	2.018 97(5)	2.005 44(14)
b / nm	1.361 16(4)	1.355 58(10)
c / nm	1.957 58(5)	1.911 38(14)
β / ($^{\circ}$)	104.815 0(10)	107.260(3)

续表 1

Volume / nm ³	5.200 9(2)	4.962 2(6)
Z	8	8
D_c / (g·cm ⁻³)	1.386	1.361
Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.108	1.052
$F(000)$	2 240	2 112
θ range / (°)	1.82 to 27.48	1.84 to 25.00
Limiting indices	$-26 \leq h \leq 26, -17 \leq k \leq 17, -24 \leq l \leq 25$	$-23 \leq h \leq 23, -16 \leq k \leq 13, -17 \leq l \leq 22$
Reflections collected / unique (R_{int})	23 071 / 5 944 (0.020 5)	13 965 / 4 371 (0.027 7)
Data / restraints / parameters	5 944 / 185 / 265	4 371 / 185 / 270
Goodness-of-fit on F^2	1.248	1.133
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.043\ 7, wR_2=0.138\ 0$	$R_1=0.035\ 2, wR_2=0.112\ 5$
R indices (all data)	$R_1=0.055\ 6, wR_2=0.151\ 8$	$R_1=0.039\ 7, wR_2=0.118\ 9$
$\Delta\rho_{max}$ / (e·nm ⁻³)	1709	690
$\Delta\rho_{min}$ / (e·nm ⁻³)	-529	-947

2 结果与讨论

2.1 配合物的谱学性质

红外光谱特征吸收峰显示, 配合物 **1** 和 **2** 的羰基不对称与对称伸缩振动均分别在 1 612.4 和 1 382.9 cm⁻¹ 处, 它们的 $\Delta\nu(\nu_{as}-\nu_s)$ 为 229.5 cm⁻¹, 2 个配合物的 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ 未明显移向低频区, $\nu_s(\text{COO}^-)$ 未明显移向高频区, 羧基均以单齿形式与锡原子配位^[12-14], 表明配合物 **1** 的 Cl 原子取代了配合物 **2** 的 H 原子后, 对羰基的红外吸收几乎无影响, 但是, 对分别在低波数区 560~590 cm⁻¹ 和 480~492 cm⁻¹ 出现的 Sn-O 和 Sn-C 键^[15-16]弱振动吸收峰有影响, 在配合物中 Cl 原子的作用, 使 **1** 的 $\nu_{\text{Sn-O}}$ 移向高频区, 而 $\nu_{\text{Sn-C}}$ 移向低频区。

配合物的吡啶环 H 在核磁共振谱上均为单峰, 其中配合物 **2** 的 1 个 α -H 受邻近 N 原子和羰基的影响较大, $\delta_{\alpha\text{-H}}$ 移向 9.25 低场^[17-18]。Cl 原子取代此 α -H 后, 该 H 在核磁共振谱上消失。吡啶环上的 Cl 原

子与环发生 p - π 共轭, 环上电荷密度增加, 使环上 3 个 H 原子的 δ_{H} 在核磁共振谱分别向高磁场迁移。

2.2 晶体结构描述

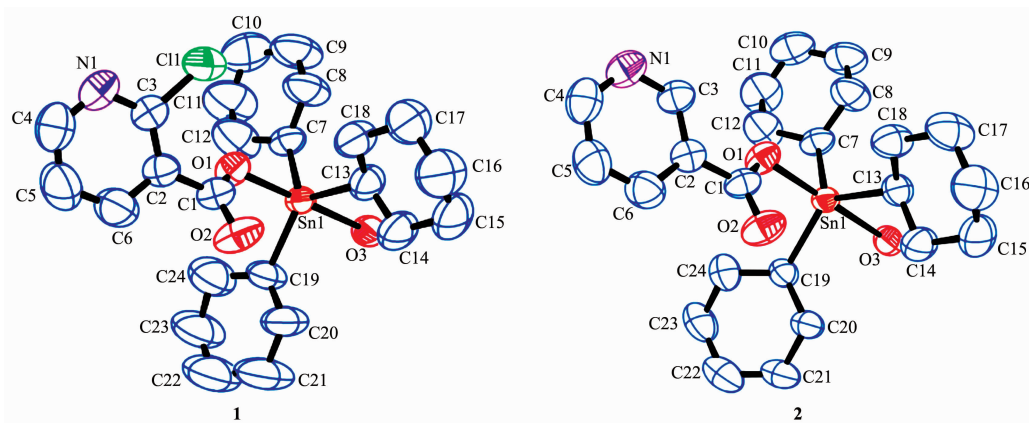
配合物的主要键长和键角列于表 2, 分子结构见图 1。

从分子结构图和键参数可知, 配合物 **1** 和 **2** 的中心锡原子除分别连 3 个环己基形成 3 个 C-Sn 键外, 还与 1 个羧基氧和 1 个水分子氧原子分别形成 O-Sn 配键, 构成五配位三角双锥结构。3 个环己基的碳原子 C(7)、C(13)和 C(19)分别占据三角双锥赤道平面位置, 2 个氧原子则占据了轴向位置, 其中 O(1)-Sn(1)-O(3)键角与 180°线性角相差较小(**1** 3.60°、**2** 3.89°)。由于吡啶甲酸和水分子这 2 个配体的位阻不等, 处于轴向位置的羧基氧 O(1)与处于赤道位置的亚甲基碳原子 C(7)、C(13)、C(19)的 3 个键角均大于 90°, 而处于轴向位置的 O(3)原子与 C(7)、C(13)、C(19)的键角则均均小于 90°, 3 个环己基偏离吡啶甲酸方向。与中心锡原子相连的 5 个键中, Sn(1)-

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected of bond lengths (nm) and bond angles (°)

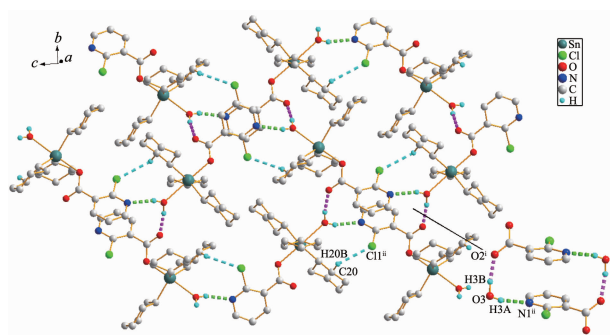
	1	2		1	2
Sn(1)-C(7)	0.216 0(3)	0.215 4(4)	C(13)-Sn(1)-C(7)	113.76(17)	115.77(16)
Sn(1)-C(13)	0.214 6(5)	0.215 0(4)	C(19)-Sn(1)-C(7)	116.58(17)	113.95(15)
Sn(1)-C(19)	0.214 6(4)	0.215 1(3)	C(13)-Sn(1)-C(19)	127.2(2)	126.32(14)
Sn(1)-O(1)	0.218 5(3)	0.217 7(3)	C(7)-Sn(1)-O(1)	90.40(11)	91.24(13)
Sn(1)-O(3)	0.244 5(3)	0.245 4(3)	C(13)-Sn(1)-O(1)	98.43(18)	98.77(14)
O(1)-Sn(1)-O(3)	176.40(11)	176.11(11)	C(19)-Sn(1)-O(1)	96.3(2)	99.14(13)
C(7)-Sn(1)-O(3)	86.83(10)	85.41(14)	C(13)-Sn(1)-O(3)	84.80(17)	84.50(14)
C(19)-Sn(1)-O(3)	82.97(19)	80.47(13)			

图 1 配合物 **1** 和 **2** 的分子结构图Fig.1 Molecular structure of complex **1** and **2**

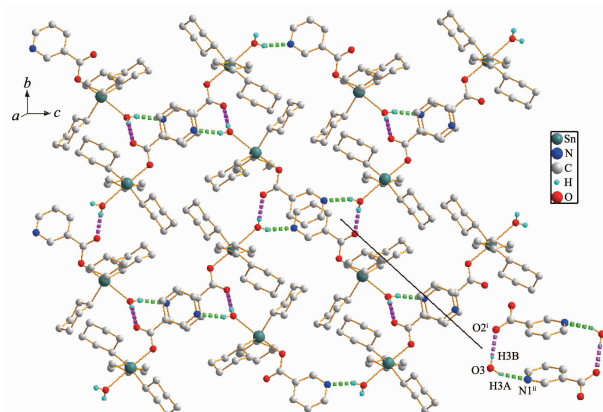
O(3)键最长, Sn(1)-O(1)键较接近两原子的共价半径之和(0.216 nm), 具有较强的键合作用, 另 1 个羧基氧与锡原子距离较大(**1** 0.320 7 nm、**2** 0.312 0 nm), 作用较弱, 羧基以单氧形式与锡原子配位。由此可见, 配合物 **1** 和 **2** 中锡原子与配位原子组成畸变三

角双锥构型。

配合物 **1** 和 **2** 分子间分别存在氢键作用, 如图 2、图 3 所示, 氢键数据列于表 3。通过氢键作用, 配合物组成二维结构。



Symmetry codes: ⁱ 1+x, y, 1+z; ⁱⁱ 3/2-x, 1/2-y, 1-z

图 2 配合物 **1** 的二维网状结构Fig.2 2D network structure of complex **1**

Symmetry codes: ⁱ -x, y, 1/2-z; ⁱⁱ -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z

图 3 配合物 **2** 的二维网状结构Fig.3 2D network structure of complex **2**

表 3 配合物的氢键数据

Table 3 Hydrogen bonds for the complexes

D-H...A	d(D-H) / nm	d(H...A) / nm	d(D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
1				
O3-H3B...O2 ⁱ	0.092 3	0.177 4	0.268 2	166.64
O3-H3A...N1 ⁱⁱ	0.080 4	0.209 0	0.287 3	164.60
C20-H20B...Cl1 ⁱⁱ	0.097 0	0.289 3	0.371 0	142.57
2				
O3-H3B...O2 ⁱ	0.077 1	0.194 5	0.270 0	166.02
O3-H3A...N1 ⁱⁱ	0.081 4	0.205 9	0.284 2	161.32

Symmetry codes: **1**: ⁱ 1+x, y, 1+z; ⁱⁱ 3/2-x, 1/2-y, 1-z; **2**: ⁱ -x, y, 1/2-z; ⁱⁱ -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z.

2.3 量子化学研究

利用 Gaussian98W^[19]程序, 在 B3lyp/Lanl2dz 基

组水平, 把配合物 **1** 的原子分为六部分(C、H、O、N、Cl 和 Sn), 配合物 **2** 的原子分为五部分(C、H、O、N 和

Sn),按文献^[20]方法,对配合物进行量子化学研究。

配合物 **1** 和 **2** 分子的总能量分别为-1 235.405 7 和-1 221.047 1 a.u., E_{HOMO} 均为负值,**1** 和 **2** 的最高占据轨道与最低未占轨道的能量间隙 $\Delta E=E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$ 均为正值,均较难失去电子,配合物较稳定。

配合物 **1** 和 **2** 的分子轨道组成差异不明显,限于篇幅,仅对前沿分子轨道组成进行讨论。从表 4 和图 4 看出,在配合物中,均以 C 原子轨道对

HOMO 和 LUMO 的贡献为主,达 78%~81%,其它原子对前沿分子轨道的贡献之和约为 20%,且两配合物中各对应原子轨道在组成 HOMO 和 LUMO 时类似,只有 O 和 N 原子轨道对前沿分子轨道的贡献不一致,在配合物 **1**,N 对 HOMO 贡献只有 0.02%,对 LUMO 贡献却达 14.91%,在配合物 **2** 中,O 原子轨道对分子轨道的贡献类似于 **1** 中 N 原子的贡献规律。

表 4 前沿分子轨道组成(%) (LanL2DZ)

Table 4 Calculated some frontier molecular orbitals composition of complexes at LanL2DZ level

Comp.	MO	$E / \text{a.u.}$	C	H	O	N	Sn	Cl
1	112 _{HOMO}	-0.218 69	80.45	6.38	1.23	0.02	11.85	0.07
	113 _{LUMO}	-0.030 96	78.89	0.30	4.79	14.91	1.04	0.06
2	109 _{HOMO}	-0.220 15	79.24	5.47	2.70	1.11	11.49	
	110 _{LUMO}	-0.027 33	80.86	0.44	10.14	6.63	1.92	

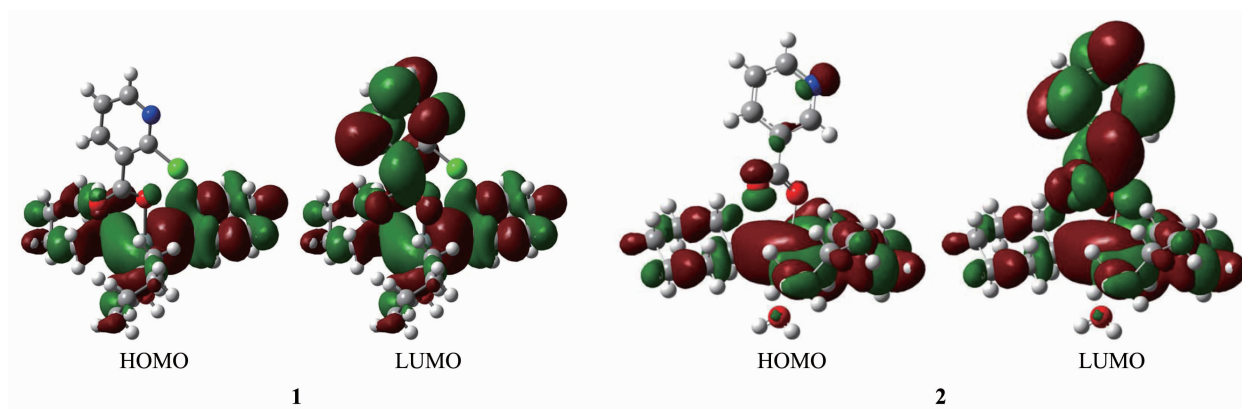


图 4 配合物的前沿分子轨道示意图

Fig.4 Schematic diagram of frontier MO for the complexes

参考文献:

- [1] CAI Cheng-Fa(蔡成法). *Thesis for the Doctorate of Shandong University*(山东大学博士论文). **2009**.
- [2] Collins J D, Albrighton, Jones T E, et al. *US Patent*, 4113758. 1978.
- [3] Bubblitz D E, Calif C. *US Patent*, 3674789. 1972.
- [4] Bubblitz D E, Calif C. *US Patent*, 3598849. 1971.
- [5] XIE Qing-Lan(谢庆兰), WANG Ming-De(王明德), CHEN Li(陈立), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **1988**,**46** (8):831-835
- [6] WANG Ru-Ji(王如骥), WANG Hong-Gen(王宏根), YAO Xin-Kan(姚心侃), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **1989**,**47**(3):209-215
- [7] XIE Qing-Lan(谢庆兰), ZHENG Jian-Yu(郑健禹), HE Shui-Ji(贺水济), et al. *Chinese J. Org. Chem.(Youji Huaxue)*, **1989**,**47**(4):367-370
- [8] XIE Qing-Lan(谢庆兰), ZHENG Jian-Yu(郑健禹). *Chinese J. Org. Chem.(Youji Huaxue)*, **1991**,**11**(1):82-87
- [9] LI Jian-Xin(李建新), XIAO You-Ping(肖幼萍), LIU Qun(刘群), et al. *Chem. J. Chin. Univ.(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2001**,**22**(10):1667-1671
- [10] YU Feng-Yang(于丰洋), ZHANG Jie(张杰), SHI Jun(石军). *J. Tianjin Agric. Univ.(Tianjin Nong Xueyuan Xuebao)*, **2008**,**15**(3):33-34,39
- [11] ADAMA M S(阿达玛), DU Da-Feng(杜大峰), ZHU Dong-Sheng(朱东升), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(1):107-113
- [12] 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
- [13] XIE Qing-Lan(谢庆兰), XU Xiao-Hua(徐效华), ZHANG Dian-Kun(张殿坤), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **1992**,**50**(5):508-512
- [14] Tiekink E R T. *Appl. Organomet. Chem.*, **1991**,**5**(1):1-23
- [15] KE Yi-Kan(柯以侃), DONG Hui-Ru(董慧茹). *Analysis Chemistry Handbook: Vol.3(分析化学手册:第三分册)*.

- Beijing: Chemical Industry Press, **1998**:932,935
- [16]LU Yong-Quan (卢湧泉), DENG Zhen-Hua (邓振华). *Practical Infrared Spectrum Analysis*(实用红外光谱解析). Beijing: Publishing House of Electronics Industry Press, **1989**:242
- [17]Yin H D, Wang C H, Ma C L, et al. *J. Organometallic Chemistry*, **2004**,**689**:246-251
- [18]YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林), et al. *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **2003**,**22**(3):211-214
- [19]Aeleen F, Michael J F. *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian, Inc., Carnegie Office Park, Bldg. 6 Pittsburgh, PA15106 USA.
- [20]KUANG Dai-Zhi(邝代治), FENG Yong-Lan(冯泳兰), ZHANG Fu-Xing(张复兴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(12):2160-2164