

三环己基锡 *R*-扁桃酸酯配合物的合成、结构及性质

张复兴* 邝代治 冯泳兰 王剑秋 庾江喜 蒋伍玖 朱小明

(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)

摘要: 三环己基氢氧化锡与 *R*-扁桃酸按物质的量比 1:1 在苯溶剂中反应合成了三环己基锡 *R*-扁桃酸酯。经 X-射线衍射方法测定了其晶体结构, 配合物属斜方晶系, 空间群为 $P2_12_12_1$, 晶体学参数 $a=0.806\ 41(4)\ \text{nm}$, $b=1.768\ 68(9)\ \text{nm}$, $c=1.834\ 79(8)\ \text{nm}$, $V=2.616\ 9(2)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.318\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha)=9.98\ \text{cm}^{-1}$, $F(000)=1\ 080$, $R_1=0.039\ 0$, $wR_2=0.103\ 9$ 。中心锡原子与环己基碳原子和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。研究了配合物的热稳定性、荧光性质和电化学性能。

关键词: 三环己基锡 *R*-扁桃酸酯; 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(2013)10-2099-06

DOI:10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.263

Synthesis, Crystal Structure and Properties of the Tricyclohexyltin *R*-Mandelate

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

JIANG Wu-Jiu ZHU Xiao-Ming

(Department 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)

Abstract: The tricyclohexyltin *R*-mandelate was synthesized by the reaction of the tricyclohexyltin hydroxide with the *R*-mandelic acid. Its structure has been determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to orthorhombic with space group $P2_12_12_1$, $a=0.80641\ (4)\ \text{nm}$, $b=1.76868\ (9)\ \text{nm}$, $c=1.83479\ (8)\ \text{nm}$, $V=2.6169(2)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.318\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha)=9.98\ \text{cm}^{-1}$, $F(000)=1080$, $R_1=0.0390$, $wR_2=0.1039$. The tin atom has a distorted tetrahedral geometry. The study on title complex has been performed, with quantum chemistry calculation by means of G03W package and taking Lan12dz basis set. The stabilities of the complex, the orbital energies and composition characteristics of some frontier molecular orbitals have been investigated. The properties of thermogravimetric analysis and photoluminescent behavior and electrochemical of the complex have also been discussed.

Key words: tricyclohexyltin *R*-mandelate; synthesis; crystal structure; *ab initio* method

有机锡羧酸酯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, 多年来一直引起人们的兴趣^[1-5]。然而, 由于有机锡化合物的高毒性, 又使它们的应用受到了一定的限制。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^[6-10]。功能化的羧酸配体能极大的改变锡原子的配位方式, 显著的影响有

收稿日期: 2013-01-03。收修改稿日期: 2013-04-25。

湖南省高校创新平台开放基金(No.12K124)、湖南省自然科学基金(No.11JJ3021)、湖南省重点学科基金和湖南省高校重点实验室开放基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zfx8056@163.com; 会员登记号: S060018907M。

机锡羧酸酯的生物活性,从而调节其毒性与生物活性之间的平衡。近年来我们利用功能化的配体合成了一系列具有结构特点的有机锡配合物,并研究了它们的结构和性能^[11-18]。为了更进一步揭示有机锡化合物结构与性能的关系,本文合成了手性有机锡三环己基锡 *R*-扁桃酸酯,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。并研究了配合物的热稳定性、荧光性质和电化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

IRPrestige-21 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, TG209F3 热分析仪, F-7000 型荧光光谱仪, CHI660D 电化学工作站, 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)三环己基氢氧化锡、0.304 g(2 mmol)*R*-扁桃酸、15 mL 苯和 35 mL 乙醇,在电磁搅拌下加热回流分水反应 6 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透明晶体 0.690 g,产率 66.51%。熔点: 84~86 $^{\circ}\text{C}$ 。红外光谱主要吸收峰: 3 418.97(m), 3 258.87

(m), 2 920.35(s), 2 846.09(m), 1 653.01(s), 1 601.95(s), 1 433.785(m), 1 323.22(w), 556.49(w), 488.98(w) cm^{-1} 。元素分析($\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Sn}$), 计算值(%): C, 60.15; H, 7.71。实测值(%): C, 59.95; H, 7.68。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.34 mm×0.23 mm×0.21 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 $K\alpha$ ($\lambda=0.071073$ nm)射线,以 ω - 2θ 方式扫描收集数据。在 $1.60^{\circ}\leq\theta\leq 25.00^{\circ}$ 范围内共收集 10 501 个衍射点,其中独立衍射点 4580 个($R_{\text{int}}=0.0250$),可观察衍射点 4 374 个($I>2\sigma(I)$)。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。部分非氢原子坐标随后用差值 Fourier 合成法确定,理论加氢计算法给出氢原子位置坐标。用 SHELX97 程序以全矩阵最小二乘法对非氢原子坐标及其各向异性热参数进行修正,残差因子 $R_1=0.0390$, $wR_2=0.1039$ 。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

配合物属斜方晶系,空间群为 $P2_12_12_1$,晶体学参数 $a=0.80641(4)$ nm, $b=1.76868(9)$ nm, $c=1.83479(8)$ nm, $V=2.6169(2)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.318$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=9.98$ cm⁻¹, $F(000)=1080$, $R_1=0.0390$, $wR_2=0.1039$; $\Delta\rho_{\text{max}}=654$ e·nm⁻³, $\Delta\rho_{\text{min}}=-800$ e·nm⁻³。配合物的主要键长和键角列于表 1,分子结构见图 1。

从图 1 和结构参数可知,中心锡原子与 3 个环

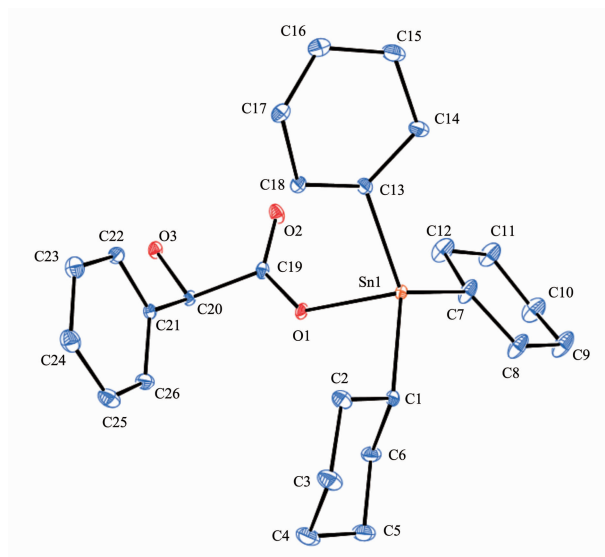


图 1 配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the title complex

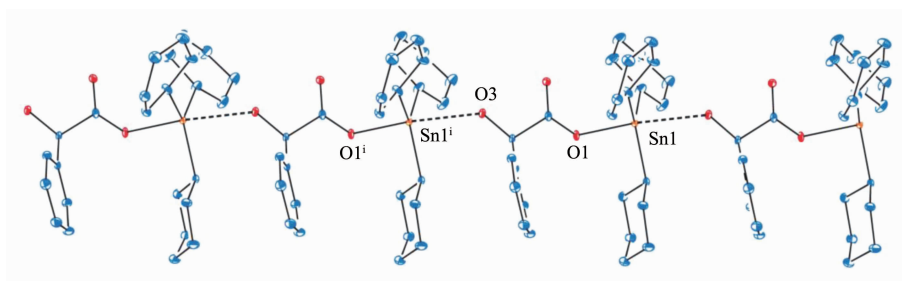
表 1 配合物的主要键长和键角

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

Sn(1)-C(7)	0.2143(6)	C(9)-C(10)	0.1512(8)	C(22)-C(23)	0.1369(10)
C(4)-C(5)	0.1500(13)	Sn(1)-O(1)	0.2129(3)	C(10)-C(11)	0.1473(8)
C(23)-C(24)	0.1376(11)	C(5)-C(6)	0.1528(10)	Sn(1)-C(13)	0.2113(10)
C(11)-C(12)	0.1489(7)	C(24)-C(25)	0.1354(11)	C(14)-C(13)	0.15076(11)
Sn(1)-C(1)	0.2160(4)	C(19)-O(2)	0.1223(8)	C(25)-C(26)	0.1360(10)
C(14)-C(15)	0.15076(11)	O(1)-C(19)	0.1273(7)	C(19)-C(20)	0.1527(8)
C(1)-C(2)	0.1477(9)	C(15)-C(16)	0.15072(11)	O(3)-C(20)	0.1430(6)
C(20)-C(21)	0.1504(8)	C(1)-C(6)	0.1544(9)	C(16)-C(17)	0.15069(11)
C(7)-C(8)	0.1460(7)	C(21)-C(22)	0.1361(8)	C(2)-C(3)	0.1519(10)
C(18)-C(13)	0.15073(11)	C(7)-C(12)	0.1425(8)	C(21)-C(26)	0.1374(8)
C(3)-C(4)	0.1519(12)	C(18)-C(17)	0.15077(11)	C(8)-C(9)	0.1481(7)
C(7)-Sn(1)-O(1)	100.6(3)	O(2)-C(19)-O(1)	127.9(6)	C(25)-C(26)-C(21)	120.5(7)
C(7)-Sn(1)-C(13)	120.3(3)	O(2)-C(19)-C(20)	118.8(5)	C(2)-C(1)-C(6)	112.4(6)
O(1)-Sn(1)-C(13)	97.4(2)	O(1)-C(19)-C(20)	113.4(6)	C(1)-C(2)-C(3)	113.9(7)
C(7)-Sn(1)-C(1)	115.6(3)	O(3)-C(20)-C(21)	111.5(4)	C(2)-C(3)-C(4)	111.8(7)
O(1)-Sn(1)-C(1)	89.26(18)	O(3)-C(20)-C(19)	107.7(5)	C(5)-C(4)-C(3)	112.2(8)
C(13)-Sn(1)-C(1)	121.1(3)	C(21)-C(20)-C(19)	111.8(4)	C(4)-C(5)-C(6)	111.5(7)
C(19)-O(1)-Sn(1)	130.5(4)	C(22)-C(21)-C(26)	118.8(6)	C(1)-C(6)-C(5)	111.8(7)
C(8)-C(7)-C(12)	121.4(6)	C(22)-C(21)-C(20)	121.3(5)	C(13)-C(14)-C(15)	115.3(3)
C(7)-C(8)-C(9)	117.6(6)	C(26)-C(21)-C(20)	119.9(6)	C(16)-C(15)-C(14)	116.3(3)
C(8)-C(9)-C(10)	118.6(7)	C(21)-C(22)-C(23)	120.9(7)	C(17)-C(16)-C(15)	115.5(3)
C(11)-C(10)-C(9)	120.2(7)	C(22)-C(23)-C(24)	119.5(8)	C(13)-C(18)-C(17)	115.1(3)
C(10)-C(11)-C(12)	117.5(7)	C(25)-C(24)-C(23)	119.6(7)	C(14)-C(13)-C(18)	122.5(4)
C(11)-C(12)-C(7)	117.7(7)	C(24)-C(25)-C(26)	120.6(7)	C(16)-C(17)-C(18)	115.2(3)

己碳原子及一个羧基氧原子相连形成四面体构型。由于与 *R*-扁桃酰基的空间效应引起了 3 个环己基处于不同的空间环境,使得环上 C-C 键在 0.142 5~0.154 4 nm 之间形成不对称六元环,且四面体的键角均偏离了正四面体角。3 个 Sn-C 键键长分别为 Sn(1)-C(1) 0.2160(4) nm、Sn(1)-C(7) 0.2143(6) nm 和 Sn(1)-C(13) 为 0.2113(10) nm,较为接近,与中心锡原

子间的键角分别为 C(1)-Sn(1)-C(7) 115.6(3) $^{\circ}$ 、C(1)-Sn(1)-C(13) 为 121.1(3) $^{\circ}$ 、C(7)-Sn(1)-C(13) 120.3(3) $^{\circ}$,都比正四面体键角大;Sn-O 键键长为 0.212 9(3) nm,与 Sn(1)-C 键的键角分别为 C(1)-Sn(1)-O(1) 为 89.26(18) $^{\circ}$ 、C(7)-Sn(1)-O(1) 为 100.6(3) $^{\circ}$ 、C(13)-Sn(1)-O(1) 97.4(2) $^{\circ}$,都比正四面体角小;这种键角的变化是由于环己基的空间位阻所致。这种空间排列就决定了中心锡与



Symmetry code: $i: -1+x, y, z$

图 2 晶体中的一维链状结构

Fig.2 One-dimensional chain structure in the crystal

环己基碳原子和氧原子构成畸型四面体。

在晶体中 2 个三环己基锡 *R*-扁桃酸酯分子间 Sn 原子和羟基 O 原子之间的距离为 0.264 7 nm, 形成了分子间的 Sn $\cdots$ O 弱键, 这样三环己基锡 *R*-扁桃酸酯分子就通过 Sn $\cdots$ O 弱键的联接而形成如图 2 所示的一维链状结构。

2.2 配合物的能量和前沿分子轨道组成

根据晶体结构的各原子坐标位置, 运用 Gaussian03W 程序的 B3lyp/Lanl2dz 基组, 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, 349 个原子基函, 897 个初始高斯函数, 112 个 α 电子, 112 个 β 电子。

结构单元的整体稳定性与体系总能量和前沿轨道的能量密切相关, 算得该分子结构单元的总能量

$E_T = -1243.014\ 678\ 49\ \text{a.u.}$, $E_{\text{HOMO}} = -0.228\ 33\ \text{a.u.}$, $E_{\text{LUMO}} = -0.030\ 67\ \text{a.u.}$, 可见总能量和占有轨道能量级均较低, 最高占有轨道与最低未占有轨道的能量间隙只有 0.19766 a.u., 表明结构稳定。从氧化还原或电荷转移的角度分析, 最高占有轨道为绝对值较大的负值, $|E_{\text{HOMO}}|$ 越大说明从 HOMO 上电离电子越困难, 因此, 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。把配合物原子分为四部分: (a) 配体碳原子和氧原子 L; (b) 环己基碳原子 Cy; (c) Sn 原子; (d) H 原子, 前沿占有轨道和未占有轨道各取 5 个, 计算结果见表 2 和图 3。

表 2 配合物的分子轨道组成(B3lyp/Lanl2dz)

Table 2 Calculated some frontier molecular orbitals composition of the complex at Lanl2dz level

MO	$\varepsilon / \text{a. u.}$	L / %	Cy / %	Sn / %	H / %
108	-0.260 02	93.762 45	3.526 72	0.840 77	1.871
109	-0.247 6	13.646 05	64.130 52	8.577 3	13.634 52
110	-0.243 24	52.726 86	37.781 93	4.998 92	4.479 95
111	-0.239 19	29.578 44	55.596	7.047 91	7.772 58
112 HOMO	-0.228 33	93.733 6	1.877 13	0.247 57	4.126 14
113 LUMO	-0.030 67	14.865 55	34.955 23	48.502 15	1.676 28
114	-0.000 2	87.04 644	5.642 08	3.330 97	3.976 56
115	0.002 55	92.411 96	4.185 66	2.026 36	1.372 19
116	0.030 46	48.57683	24.356 3	22.430 44	4.634 07
117	0.042 73	12.536 23	42.103 42	39.183 16	6.177 52

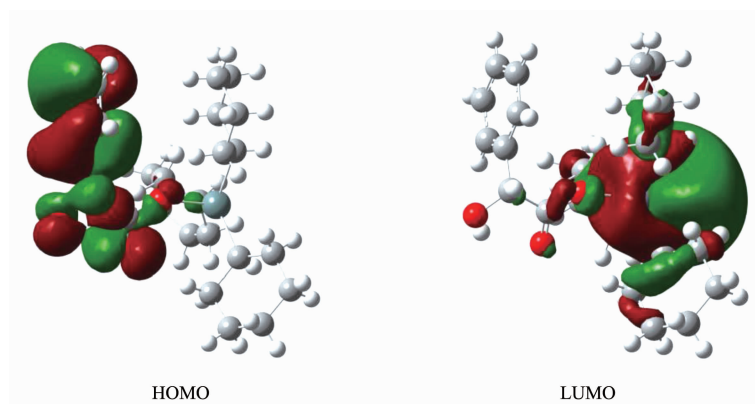


图 3 配合物的前沿分子轨道示意图

Fig.3 Schematic diagram of frontier MO for the complex

在最高占有轨道组成中, 配体原子对 HOMO 的贡献总计为 97.86%; 其他原子对 HOMO 的贡献则相对较少, 锡原子占 HOMO 成分 0.25%; 环己基原

子 1.88%。

在最低未占有轨道组成中, 各原子对 LUMO 的贡献发生较明显变化, 锡原子对 LUMO 的贡献达

48.50%; 环己基碳原子对 LUMO 的贡献 34.96%; 配体碳原子和氧原子贡献为 14.87%; 氢原子贡献为 1.68%。

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,主要是配体碳原子和氧原子向锡原子和环己基碳原子轨道转移,形成电荷转移配合物。

2.3 配合物的热稳定性分析

利用 TG209F3 热分析仪,在 N_2 气氛,升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的实验条件下测定了配合物的热重曲线。结果显示随温度的升高,配合物在 $274\sim 318\text{ }^\circ\text{C}$ 区间经过热失重,对应于配合物分子失去 1 个配体扁桃酸根和 3 个环己基,最后稳定在约 28.78%,残余物为 SnO_2 (理论值 29.02%)。上述热分析结果表明该配合物结构在 $274\text{ }^\circ\text{C}$ 之前是可以稳定存在的。

2.4 配合物的环荧光性质

在室温下,用甲醇分别配置浓度约为 $1\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的配体和配合物的溶液,测试了荧光光谱,如图 4 所示。配体 *R*-扁桃酸在激发波长为 445 nm 时,最大发射峰出现在 536 nm 左右,荧光强度较弱,属于配体的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁发光。配合物在激发波长为 520 nm 时,最大发射峰出现在 546 nm 左右,和配体的荧光峰相比有一定的红移(10 nm),但荧光强度显著增强。可认为配合物的荧光来自于配体,是一种金属离子微扰的配体发光现象。

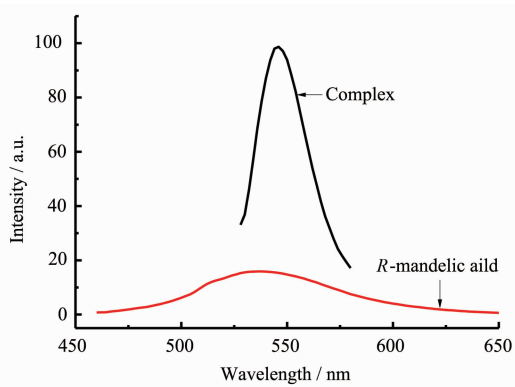


图 4 配体及配合物的荧光光谱图

Fig.4 Fluorescence spectrum of the title complex and ligand

2.5 配合物的电化学性能

采用常规三电极体系:玻碳电极为工作电极,铂电极为辅助电极,SCE 为参比电极,以乙醇为溶剂,配合物的浓度为 $1.0\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,于室温下进行电化学性质测定。在 $-1.000\sim 1.000\text{ V}$ 范围内,以 100

$\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度进行循环伏安扫描,所得结果如图 5。从图可看出,配合物无明显氧化还原峰,说明配合物在电极上的电子转移较为困难或者配合物本身较为稳定在常规实验条件下难以被氧化。

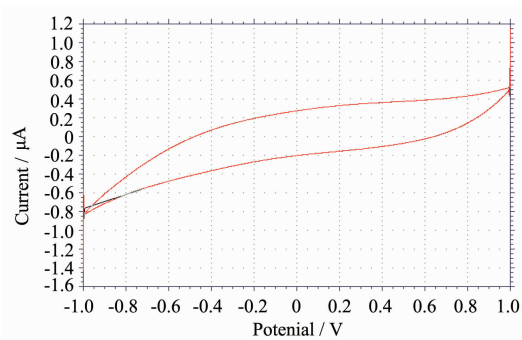


图 5 配合物的循环伏安图

Fig.5 Cyclic voltammograms of the title complex

参考文献:

- [1] Chandrasekhar V, Thirumoorathi R, Metre R K, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**,**696**:600-606
- [2] Effendy, Marchetti F, Marinelli A, et al. *J. Inorg. Chem. Acta.*, **2011**,**366**,388-393
- [3] Hanif M, Hussain M, Ali S, et al. *J. Polyhedron.*, **2010**,**29**: 613-619
- [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] Siddiqi Z A, Shahid M, Kumar S, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2009**,**694**:3768~3774
- [6] Ruan B F, Tian Y U, Zhou H P, et al. *J. Chim. Acta.*, **2011**, **365**:302-308
- [7] 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
- [8] YAN Wen-Hua(闫文华), KANG Wan-Li(康万利), LI Jin-Huan(李金环). *Chinese J. Appl. Chem.(Yingyong Huaxue)*, **2007**,**24**(6):660-664
- [9] Shujha S, Shah A, Rehman Z U, et al. *Eur. J. Med. Chem.*, **2010**,**45**:2902-2911
- [10] 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
- [11] 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)*, **2012**,**28**(6):1195-1199
- [12] 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*), **2012**,**28**(9):1890-1894.
- [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)*, **2011**,**27**(8):1591-1595
- [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)*, **2011**,**27**(6):1111-1115
- [15]YU Jiang-Xi(庾江喜), KUANG Dai-Zhi(邝代治), YIN Du-Lin(尹笃林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(8):1507-1510
- [16]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**(2):213-217
- [17]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
- [18]Zhang F X, Wang J Q, Kuang D Z, et al. *Chinese J. Struct. Chem.*, **2010**,**29**(10):1529-1535