

四(邻氟苄基)锡及一维链状三苄基锡二茂铁甲酸酯的合成、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: 合成了四(邻氟苄基)锡(**1**)和一维链状三苄基锡二茂铁甲酸酯(**2**), 经 X 射线衍射方法测定了化合物的晶体结构。化合物 **1** 属四方晶系, 空间群 $I4_1/a$, 晶体学参数 $a=1.967\ 94(16)\ \text{nm}$, $b=1.967\ 94(16)\ \text{nm}$, $c=0.593\ 16(5)\ \text{nm}$, $V=2.297\ 2(3)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.605\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=11.58\ \text{cm}^{-1}$, $F(000)=1\ 112$, $R_1=0.020\ 8$, $wR_2=0.057\ 6$ 。化合物 **2** 属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$, 晶体学参数: $a=1.593\ 54(12)\ \text{nm}$, $b=1.007\ 23(8)\ \text{nm}$, $c=1.700\ 26(13)\ \text{nm}$, $\beta=91.001(10)^\circ$, $V=2.728\ 6(4)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.521\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=14.74\ \text{cm}^{-1}$, $F(000)=1\ 256$, $R_1=0.038\ 4$, $wR_2=0.095\ 2$ 。晶体的中心锡原子分别呈四配位畸变四面体构型和五配位畸变三角双锥构型。对其结构进行量子化学从头计算, 探讨了配合物的稳定性、分子轨道能量以及部分前沿分子轨道的组成特征。测定了配合物的热稳定性和体外抗癌活性。

关键词: 四(邻氟苄基)锡; 三苄基锡二茂铁甲酸酯; 合成; 结构; 抗癌活性

中图分类号: O614.43*2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)06-1194-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.157

Syntheses, Crystal Structures and Properties of the Tetra(*o*-fluorobenzyl)tin and the Tribenzyltin Ferrocenecarboxylate

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 tetra(*o*-fluorobenzyl)tin (**1**) and the tribenzyltin ferrocenecarboxylate (**2**) have been synthesized. The crystal structures of the complexes were determined by X-ray diffraction. The crystal **1** belongs to tetragonal space group $I4_1/a$ with $a=1.967\ 94(16)\ \text{nm}$, $b=1.967\ 94(16)\ \text{nm}$, $c=0.593\ 16(5)\ \text{nm}$, $V=2.297\ 2(3)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.605\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=11.58\ \text{cm}^{-1}$, $F(000)=1\ 112$, $R_1=0.020\ 8$, $wR_2=0.057\ 6$. The crystal **2** belongs to monoclinic space group $P2_1/n$ with $a=1.593\ 54(12)\ \text{nm}$, $b=1.007\ 23(8)\ \text{nm}$, $c=1.700\ 26(13)\ \text{nm}$, $\beta=91.001(10)^\circ$, $V=2.728\ 6(4)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.521\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=14.74\ \text{cm}^{-1}$, $F(000)=1\ 256$, $R_1=0.038\ 4$, $wR_2=0.095\ 2$. The stabilities, some frontier molecular orbital energies and composition characteristics of some frontier molecular orbital of the complexes have been investigated by quantum chemistry calculation. Further more, thermal stability and anticancer activity of the complexes were tested. CCDC: 1056036, **1**; 1056037, **2**.

Key words: tetra(*o*-fluorobenzyl)tin; tribenzyltin ferrocenecarboxylate; synthesis; crystal structure

收稿日期: 2015-03-11。收修改稿日期: 2015-03-27。

湖南省自然科学基金(No.13JJ3112)、湖南省科技计划(No.2013TJ2025)、湖南省高校创新平台开放基金(No.13K105)、湖南省重点学科基金、湖南省高校科技创新团队支持计划和湖南省高校重点实验室开放基金资助。

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

烃基锡化合物由于具有结构的多样性、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^[1-6]。烃基锡化合物中有四烃基锡、烃基卤化锡、烃基氧化锡、烃基锡羧酸酯配合物等多种类型。近年来人们合成了一系列具有结构特点和特殊性能的有机锡化合物^[7-14],苄基锡化合物特别是取代苄基锡化合物的合成,更丰富了烃基锡化合物的内容。为了更进一步探索取代苄基锡类化合物的结构与性能的关系,本文合成了四(邻氟苄基)锡(1)和一维链状三苄基锡二茂铁甲酸酯(2),并通过元素分析、红外光谱对其结构进行了表征。用X-射线单晶衍射测定了该化合物的晶体结构,对其结构进行量子化学从头计算,探讨了配合物分子的稳定性、分子轨道能量以及一些前沿分子轨道的组成特征。测定了配合物的热稳定性和体外抗癌活性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

日本岛津 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, spectramax M5 连续光谱酶标测试仪, TG209F3 热分析仪, X4 数字显微熔点, 温度计未经校正。所有试剂均为化学纯。

1.2 化合物的合成

化合物 1: 在三颈瓶中加入 14.5 g (0.1 mol) 邻氟苄基氯, 少量碘, 60 mL 正戊醇和 40 mL 邻二甲苯, 回流搅拌下分批加入 5.93 g (0.05 mol) 经活化处理的锡粉和 1.0 g 镁条, 快速搅拌回流反应 6 h。趁热过滤出未反应的锡粉, 滤液倒入 100 mL 5% HCl 溶液中, 充分搅拌。冷却后分出水层, 旋转蒸发部分溶剂后, 放置析出白色固体。抽滤分离出固体, 用少

量冷无水乙醇洗涤固体, 再用苯重结晶, 得到无色晶体 10.84 g, 收率 78.15%。熔点: 92~94 $^{\circ}\text{C}$ 。红外光谱主要吸收峰: 3 053(w), 2 961(w), 1 578(m), 1 491(s), 14 541(m), 519(m) cm^{-1} 。元素分析($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{F}_4\text{Sn}$), 计算值(%): C, 60.57; H, 4.33。实测值(%): C, 60.22; H, 4.24。

化合物 2: 在 50 mL 圆底烧瓶中, 加入 0.855 g (2 mmol) 三苄基氯化锡、0.460 g (2 mmol) 二茂铁甲酸、40 mL 苯和 2.5 mmol 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, 放置析出棕色固体, 用苯重结晶得棕红色晶体 0.816 3 g, 产率 65.73%。熔点: 257~259 $^{\circ}\text{C}$ 。红外光谱主要吸收峰: 3 019(m), 29 229(w), 15 979(m), 1 557(s), 1 498(s), 1 462(m), 1 385(m), 5 695(w), 515(w) cm^{-1} 。元素分析($\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{FeSn}$), 计算值(%): C, 61.89; H, 4.87。实测值(%): C, 61.78; H, 4.82。

1.3 晶体结构分析

分别选取大小为 0.24 mm×0.19 mm×0.17 mm (1) 和 0.29 mm×0.25 mm×0.23 mm (2) 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 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式收集数据。可观察衍射点分别为 1 256 个和 5 185 个($I>2\sigma(I)$)用于结构分析和精修。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, 非氢原子坐标通过数轮差值 Fourier 合成陆续确定, 理论加氢法给出氢原子在晶胞中的位置坐标。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。全部结构分析计算工作采用 SHELX-97^[15]程序系统完成。晶体学数据详见表 1。

CCDC: 1056036, 1; 1056037, 2。

表 1 化合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complexes

Complex	1	2
Empirical Formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{F}_4\text{Sn}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{FeO}_2\text{Sn}$
Formula Weight	555.16	621.1
Crystal system	Tetragonal	Monoclinic
Space group	$I4_1/a$	$P2_1/n$
a / nm	1.967 94(16)	1.593 54(12)
b / nm	1.967 94(16)	1.007 23(8)
c / nm	0.593 16(5)	1.700 26(13)
$\beta / (^{\circ})$		91.001 0(10)
V / nm^3	2.297 2(3)	2.728 6(4)

续表 1

<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.605	1.521
$\mu(\text{Mo } K\alpha)$ / cm ⁻¹	11.58	14.74
<i>F</i> (000)	1 112	1 256
θ range for data collection / (°)	2.93~27.55	1.74~27.53
Index range	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -6 ≤ <i>l</i> ≤ 7	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflections collected	3 737	16 009
Reflections collected / unique	1 314 (<i>R_{int}</i> =0.011 6)	6 215 (<i>R_{int}</i> =0.025 0)
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.153	1.064
Final <i>R</i> indices <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.020 8, 0.057 6	0.038 4, 0.059 2
<i>R</i> indices (all data)	0.021 8, 0.058 2	0.049 3, 0.100 9
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	598 and -476	2 123 and -835

1.4 热稳定性和抗癌活性测定

利用 TG209F3 热分析仪,在空气中,升温速率为 20 °C·min⁻¹ 的实验条件下测定配合物的热稳定性。

采用 MTT 法^[9]检测化合物对人宫颈癌细胞(HeLa)的体外抗性肿瘤活性。将化合物用二甲基亚砜(DMSO)配成 5.0 mg·mL⁻¹ 的溶液,用 RPMI-1640 培养基分别稀释成 5, 10, 25, 50, 100 μg·mL⁻¹。取处于指数生长期的 HeLa 细胞悬液加至 96 孔板中(细胞浓度为 50 000 个·mL⁻¹, 100 μL 每孔),于 37 °C、5% CO₂ 恒温箱中培养 16 h 使细胞贴壁。去除上清,加 100 μL 不同浓度的上述化合物,每个浓度设 4 个复孔,孵育 24 h,弃去上清,每孔加入 2.0 mg·mL⁻¹ 的 MTT 溶液 60 μL,继续培养 3h,除上清液后,每孔加入 150 μL 二甲基亚砜,低速振荡 10 min,使深

蓝色结晶溶解,用酶标仪在 490 nm 波长处测其吸光度值。按如下公式:抑制率 $r = (\text{OD}_{\text{对照组}} - \text{OD}_{\text{测试组}}) / \text{OD}_{\text{对照组}} \times 100\%$,计算各组对癌细胞的抑制率。每组实验均重复 3 次,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

化合物的主要键长和键角分别列于表 2、3,化合物的分子结构见图 1、图 2。

化合物 **1**:由分子结构图和结构参数可知,化合物中心锡原子与 4 个亚甲基碳原子相连形成四面体构型。4 个 Sn-C 键键长相等,均为 0.216 52(19) nm。锡原子和与之相连的碳原子之间所构成的键角中 ∠C(1ⁱ)-Sn(1)-C(1ⁱⁱⁱ)与 ∠C(1ⁱ)-Sn(1)-C(1)相等,为 110.78(11)°,其余的 4 个键角相等,为 108.82(6)°。分

表 2 化合物 1 的主要键长(nm)和键角(°)

Table 2 Selected distances (nm) and angles (°) of complex 1

Sn(1)-C(1 ⁱ)	0.216 52(19)	Sn(1)-C(1)	0.216 52(19)	Sn(1)-C(1 ⁱⁱ)	0.216 52(19)
Sn(1)-C(1 ⁱⁱⁱ)	0.216 52(19)				
C(1 ⁱ)-Sn(1)-C(1 ⁱⁱ)	108.82(6)	C(1 ⁱⁱ)-Sn(1)-C(1 ⁱⁱⁱ)	108.82(6)	C(1 ⁱⁱ)-Sn(1)-C(1)	110.78(11)
C(1 ⁱ)-Sn(1)-C(1 ⁱⁱⁱ)	110.78(11)	C(1 ⁱ)-Sn(1)-C(1)	108.82(6)	C(1 ⁱⁱⁱ)-Sn(1)-C(1)	108.82(6)

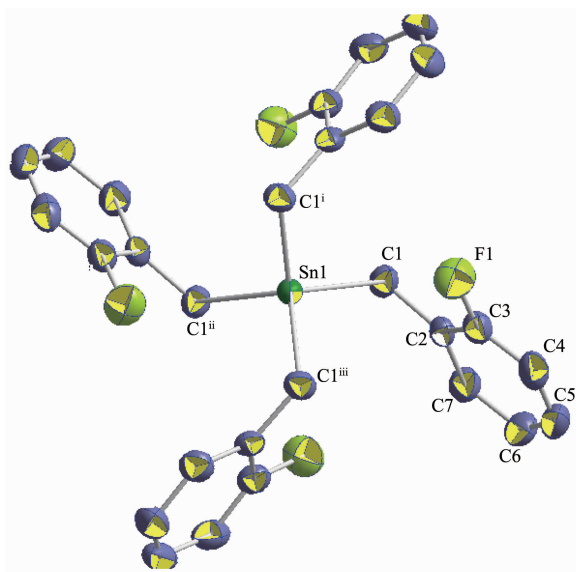
Symmetry codes: ⁱ -y+5/4, x+1/4, -z+1/4; ⁱⁱ -x+1, -y+3/2, z; ⁱⁱⁱ y-1/4, -x+5/4, -z+1/4

表 3 化合物 2 的主要键长(nm)和键角(°)

Table 3 Selected distances (nm) and angles (°) of complex 2

Sn(1)-C(1 ⁱ)	0.216 52(19)	Sn(1)-C(1)	0.216 52(19)	Sn(1)-C(1 ⁱⁱ)	0.216 52(19)
Sn(1)-C(1 ⁱⁱⁱ)	0.216 52(19)				
C(1 ⁱ)-Sn(1)-C(1 ⁱⁱ)	108.82(6)	C(1 ⁱⁱ)-Sn(1)-C(1 ⁱⁱⁱ)	108.82(6)	C(1 ⁱⁱ)-Sn(1)-C(1)	110.78(11)
C(1 ⁱ)-Sn(1)-C(1 ⁱⁱⁱ)	110.78(11)	C(1 ⁱ)-Sn(1)-C(1)	108.82(6)	C(1 ⁱⁱⁱ)-Sn(1)-C(1)	108.82(6)

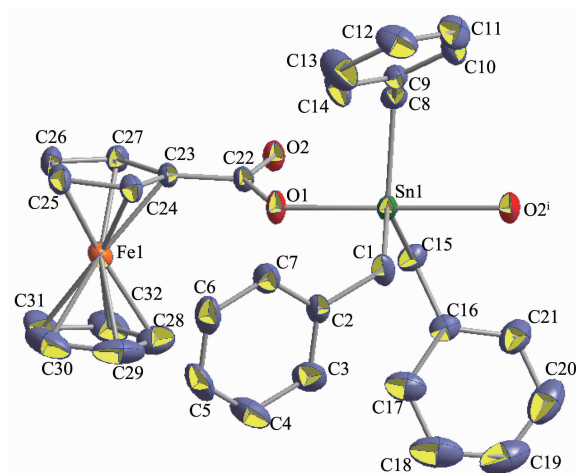
Symmetry codes: ⁱ -x+1/2, y-1/2, -z+1/2



Symmetry codes: ⁱ $-y+5/4, x+1/4, -z+1/4$; ⁱⁱ $-x+1, -y+3/2, z$; ⁱⁱⁱ $y-1/4, -x+5/4, -z+1/4$

图1 化合物1的分子结构图(椭球概率30%)

Fig.1 Molecular structure of complex 1 with the ellipsoids drawn at the 30% probability level



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

图2 化合物2的分子结构图(椭球概率30%)

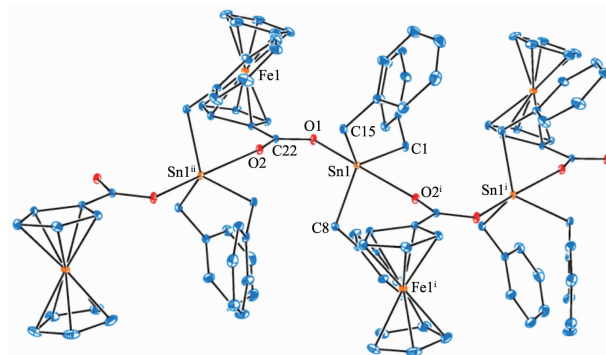
Fig.2 Molecular structure of complex 2 with the ellipsoids drawn at the 30% probability level

子中 0.216 52 nm 的 Sn-C 键键长,比四(对氟苄基)锡的 Sn-C 键平均键长(0.216 2 nm)^[17]稍长,这是因为氟原子在邻位,使得中心锡原子周围的空间拥挤程度有所增加;而比三(邻氟苄基)氯化锡的 Sn-C 键平均键长(0.214 3 nm)^[17]要长得多,是因为氯原子被体积大很多的邻氟苄基取代后,使得中心锡原子周围的空间拥挤程度大大增加。

化合物 2:从分子结构图和结构参数可知,三苄

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 个苄基的亚甲基碳、不同的二茂铁甲酸分子的 2 个羧基氧,形成五配位的三角双锥结构。3 个苄基碳原子 C(1)、C(8)、C(15)占据了三角双锥赤道平面的 3 个位置,2 个氧原子 O(1)、O(2)则占据了赤道平面两侧的轴向位置。处于轴向位置的氧原子 O(1)、O(2)与处于赤道位置的碳原子的键角分别为:C(1)-Sn(1)-O(1) 92.20(12)°、O(1)-Sn(1)-C(8) 93.65(13)°、O(1)-Sn(1)-C(15) 98.74(14)°、C(1)-Sn(1)-O(2) 79.74(12)°、C(8)-Sn(1)-O(2) 84.79(12)°、C(15)-Sn(1)-O(2) 90.42(13)°,都与 90°有偏差,其偏差范围在 8.74°~10.26°。处于轴向位置的氧原子的键角 O(1)-Sn(1)-O(2) 169.97(9)°,比 180°线性角小了 10.03°。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(1)-Sn(1)-C(15) 118.82(17)°、C(1)-Sn(1)-C(8) 116.66(16)°、C(15)-Sn(1)-C(8) 122.33(15)°,3 个角之和为 357.81°,与 360°有较大的偏差。由此可知化合物为畸变程度较大的三角双锥结构。

化合物 2 的结构中 2 个羧基氧原子以双齿配位分别与 2 个不同的锡原子成键,其键长分别为:Sn(1)-O(1) 0.214 6 nm 和 Sn(1)-O(2) 0.243 0 nm,由此而形成了一维链状的结构,如图 3 所示。



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

图3 化合物2的一维链状结构

Fig.3 One-dimensional chain structure of complex 2

2.2 量子化学研究

2.2.1 分子的总能量和前沿分子轨道能量

根据晶体结构的原子坐标,运用 Gaussian 03W 程序和 B3lyp/lanl2dz 基组水平,计算得到分子的总能量和前沿分子轨道能量。

化合物 1: $E_T=-373.141\ 486\ 9\ \text{a.u.}$, $E_{\text{HOMO}}=-0.384\ 88\ \text{a.u.}$, $E_{\text{LUMO}}=-0.314\ 06\ \text{a.u.}$, $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}=0.070\ 82\ \text{a.u.}$ 。从体系能量和前沿轨道的能量分析,化合物总能量较高,前沿占有轨道能量虽然低,但前沿未占轨道

能量也较低,最高占据轨道与最低未占轨道的能量间隙 ΔE 很小,仅为 0.070 82 a.u.,表明化合物分子结构稳定性有限,从氧化还原或电荷转移的角度分析,化合物较容易失去电子而被氧化。

化合物 **2**: $E_T = -1\ 513.896\ 132\ 3$ a.u., $E_{\text{HOMO}} = -0.198\ 50$ a.u., $E_{\text{LUMO}} = -0.054\ 05$ a.u., $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}} = 0.144\ 5$ a.u.。从体系能量和前沿轨道的能量分析,化合物总能量低,前沿占有轨道能量较低,表明化合物分子结构有一定的稳定性。但前沿未占轨道能量也较低,最高占据轨道与最低未占轨道的能量间隙 ΔE 较小,只有 0.144 5 a.u.,因此,从氧化还原或电荷转移的角度分析,化合物也较容易失去电子而被氧化。

2.2.2 轨道成分分析

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。

化合物 **1**: 把化合物原子分为五部分:(a) 锡原子 Sn;(b) 亚甲基碳原子 C(I);(c) 苯环碳原子 C(II);(d) 氟原子 F;(e) 氢原子 H,前沿占有轨道和未占有轨道各取 5 个,计算结果见表 4 和图 4。

表 4 和图 4 显示化合物 **1** 分子的成键特征:①

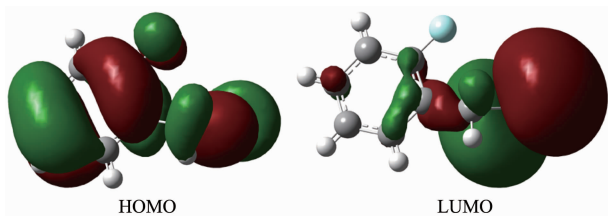


图 4 化合物 **1** 的前沿分子轨道示意图

Fig.4 Schematic diagram of frontier MO for complex **1**

前沿占有分子轨道中,苄基苯环碳原子,对分子轨道的贡献最大,达到了 79.33%,并且在深层次轨道中均有较大的贡献,说明苯环具有良好的共轭离域性和稳定性。② 前沿占有分子轨道中,锡原子和苄基亚甲基碳原子对分子轨道贡献都较小,分别为 6.83%和 6.26%,并且在深层次轨道中的贡献也都较小,说明 Sn-C 键强度弱,分子的稳定有一定的限度。从键长来看,化合物 **1** 的 Sn-C 键比三(邻氟苄基)氯化锡和四(对氟苄基)锡^[7]的 Sn-C 键平均键长长,这与分子的稳定性相吻合。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,主要是邻氟苄基上的电子向锡原子转移。

化合物 **2**: 把化合物原子分为五部分:(a) 二茂铁基碳原子和铁原子 A;(b) 羧基碳原子和氧原子 B;(c) 苄基碳原子 C;(d) 锡原子 Sn;(e) 氢原子 H,前沿占有轨道和未占有轨道各取 5 个,计算结果见表 5 和图 5。

表 5 和图 5 显示化合物 **2** 分子的成键特征:① 前沿占有分子轨道中,对分子轨道的贡献几乎来自

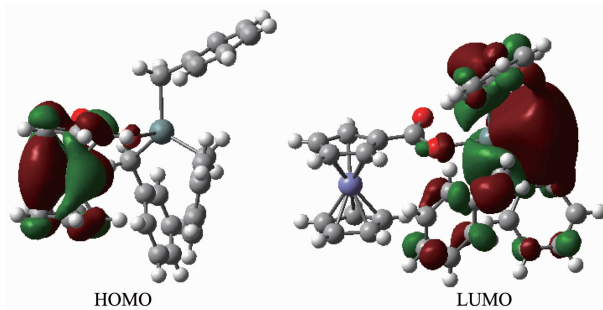


图 5 化合物 **2** 的前沿分子轨道示意图

Fig.5 Schematic diagram of frontier MO for complex **2**

表 4 化合物 **1** 的分子轨道组成

Table 4 Some calculated frontier molecular orbitals composition of complex **1**

MO	ε / Hartree	Composition / %				
		Sn	C(I)	C(II)	F	H
26	-0.507 92	8.497 25	6.8	74.673 59	6.8	3.229 16
27	-0.499 19	0.478 54	5.041 26	67.561 36	17.780 74	9.138 1
28	-0.462 89	37.625 62	31.789 69	27.929 21	1.072	1.583 49
29	-0.391 52	4.316 24	4.148 7	87.352 95	2.738 65	1.443 46
30HOMO	-0.384 88	6.831 55	6.255 06	79.325 47	6.244 69	1.343 23
31LUMO	-0.314 06	90.078 75	2.120 69	6.366 43	0.072 35	1.361 79
32	-0.310 45	87.299 49	2.917 49	6.511 43	1.145 83	2.125 76
33	-0.166 36	94.787 91	0.876 75	2.868 2	0.876 75	0.590 38
34	-0.142 33	6.164 44	1.113 01	90.873 45	1.112 94	0.736 16
35	-0.127 13	17.292 65	28.104 27	50.372 54	1.050 52	3.180 03

表 5 化合物 2 的分子轨道组成

Table 5 Some calculated frontier molecular orbitals composition of complex 2

MO	ε / Hartree	Composition / %				
		A	B	C	Sn	H
125	-0.235 65	10.191 96	3.408 591	79.764 85	4.745 681	1.888 913
126	-0.234 73	20.924 25	3.269 702	69.260 97	4.320 65	2.224 426
127	-0.232 52	60.355 03	24.376 24	14.056 26	0.883 409	0.329 07
128	-0.199 56	98.031 85	1.585 488	0.351 826	0.008 724	0.022 109
129HOMO	-0.198 5	99.235 58	0.554 356	0.175 271	0.011 323	0.023 472
130LUMO	-0.054 05	17.167 13	14.235 41	5.088 014	60.474 79	3.034 657
131	-0.016 12	3.357 497	2.320 631	80.896 52	10.938 39	2.486 967
132	-0.013 65	25.067 24	12.097 44	53.329 89	5.895 722	3.609 715
133	-0.007 48	38.823 65	10.657 34	46.533 82	2.578 186	1.407
134	-0.002 41	3.212 229	2.192 615	86.973 91	6.026 951	1.594 3

二茂铁基,达到了 99.24%,并且在深层次轨道中仍有较大的贡献,表明二茂铁基具有很好的稳定性。② 前沿占有分子轨道中,与锡原子直接相连的基团对分子轨道贡献都很小,分别为羧基 0.554 356%、苄基 0.175 271%;而锡原子对分子轨道贡献则更小,只有 0.011 323%;表明它们之间键的强度较弱,分子稳定性有限,这与从能量的角度分析的结果是一致的。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,主要是二茂铁基上的电子通过羧基向锡原子转移,羧基既是电子转移的桥梁,也是电子转移的受体。

2.3 热稳定性分析

化合物的热重曲线如图 6、图 7 所示。

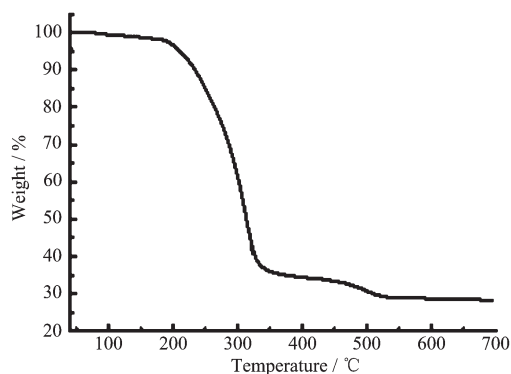


图 6 化合物 1 的 TG 曲线

Fig.6 TG curve of the complex 1

图 6 显示,随温度的升高,在初始阶段 40~187 °C,化合物 1 基本没有失重;在 187~700 °C 区间,化合物出现明显失重,总计 72.75%,对应于配合物分子失去 4 个邻氟苄基;最后稳定在约 27.25%,残余

物可被视为 SnO_2 ,与 27.14%的计算值吻合;上述热分析结果表明化合物 1 在 187 °C 之前是可以稳定存在的。

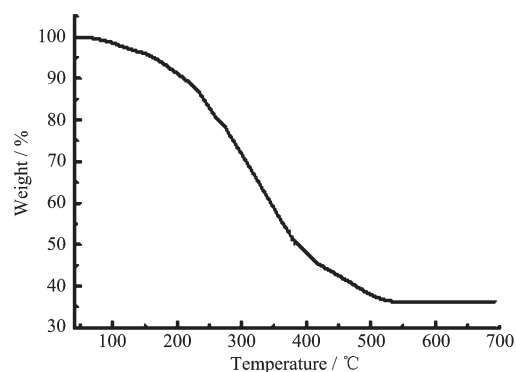


图 7 化合物 2 的 TG 曲线

Fig.7 TG curve of the complex 2

图 7 显示,随温度的升高,在初始阶段 40~70 °C,化合物 2 几乎没有任何失重;在 70~530 °C 区间,化合物出现明显失重,总计 63.65%,对应于配合物分子发生热分解失去有机基团;最后稳定在约 36.34%,残余物可被假定为 $\text{SnO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$,与 36.69%的计算值吻合;上述热分析结果表明化合物 2 在 70 °C 之前可以稳定存在,热稳定性比化合物 1 低。

2.4 化合物的体外抗癌活性

不同浓度梯度下化合物对肝癌细胞的抑制率数值见表 6。

由表可以看出 2 个化合物对 HeLa 细胞株增殖的抑制情况,化合物 1 在高浓度时对 HeLa 人宫颈癌细胞有一定的抑制能力,但随浓度降低其抑制率迅速变小,当浓度为 $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,抑制率只有 27.50%。而化合物 2 无论是在高浓度还是低浓度,

表 6 不同浓度化合物对 HeLa 人宫颈癌细胞的抑制率

Table 6 Growth inhibition rates for HeLa cell lines with title compounds at different concentrations

$c_{\text{complex}} / (\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	Inhibition rate / %	
	Complex 1	Complex 2
100	86.78	5.45
50	71.23	5.68
25	47.50	4.32
10	28.57	2.64
5	27.50	1.90

都几乎没有抑制能力。

参考文献:

- [1] Chandrasekhar V, Thirumoorthi R, Metre R K, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**,**696**:600-606
- [2] Effendy, Marchetti F, Marinelli A, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**,**366**(1):388-393
- [3] Munoz-Flores B M, Santillan R, Farfan N, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2014**,**769**:64-71
- [4] Hanif M, Hussain M, Ali S, et al. *Polyhedron*, **2010**,**29**:613-619
- [5] ZHANG Xiao-Yan(张晓燕), YANG Guang(杨光), ZHANG Jun(张俊), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2010**,**31**(6):1162-1166
- [6] Siddiqi Z A, Shahid M, Kumar S, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2009**,**694**:3768-3774
- [7] Mahmudov K T, Guedes da Silva M F C, Kopylovich M N, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2014**,**760**:67-73
- [8] Ruan B F, Tian Y U, Zhou H P, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**,**365**:302-308
- [9] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), WANG Yong(王勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2002**,**18**(2):201-204
- [10] YAN Wen-Hua(闫文华), KANG Wan-Li(康万利), LI Jin-Huan(李金环). *Chinese J. Appl. Chem.*(应用化学), **2007**,**24**(6):660-664
- [11] Shujha S, Shah A, Rehman Z U, et al. *Eur. J. Med. Chem.*, **2010**,**45**:2902-2911
- [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.*(有机化学), **2008**,**28**(8):1457-1461
- [13] KUANG Dai-Zhi(邝代治), JIANG Wu-Jiu(蒋伍玖), FENG Yong-Lan(冯泳兰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**27**(10):1981-1986
- [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.*(无机化学学报), **2015**,**27**(31):237-2426
- [15] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [16] PENG Jun-Mei(彭俊梅), LI Wan(李婉), SHEN Kun(申坤), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2013**,**34**(7):1646-1652
- [17] ZHANG Fu-Xing(张复兴), WANG Jian-Qiu(王剑秋), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Org. Chem.*(有机化学), **2003**,**23**(4):368-371