

二正丁基锡二(邻氯苯甲酸)酯配合物 $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Cl})]_2\text{O}\}_2$ 的 微波固相合成、结构及体外抗癌活性

张复兴* 王剑秋 邝代治 冯泳兰 许志锋 庾江喜

(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 二正丁基氧化锡和邻氯苯甲酸按物质的量比1:2,通过微波固相合成法合成了二正丁基锡邻氯苯甲酸酯配合物 $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Cl})]_2\text{O}\}_2$ 。经X射线衍射方法测定了其晶体结构,配合物属三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$,晶体学参数 $a = 1.17653(4) \text{ nm}$, $b = 1.20672(4) \text{ nm}$, $c = 2.74090(9) \text{ nm}$, $\alpha = 80.493(2)^\circ$, $\beta = 83.995(2)^\circ$, $\gamma = 64.260(2)^\circ$, $V = 3.4547(2) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.525 \text{ g/cm}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 16.34 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1592$, $R_1 = 0.0414$, $wR_2 = 0.1349$ 。晶体中每一个结构单元包含了2个键参数完全不同的以 Sn_2O_2 构成的平面四元环为中心环的二聚体结构分子,锡原子均为五配位的畸变三角双锥构型。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。

关键词 微波固相合成,二正丁基锡邻氯苯甲酸酯,晶体结构,从头计算

中图分类号:O612.4

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)05-0520-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00300

有机锡化合物由于具有多样的结构、广泛的生物活性和较强的催化活性,被广泛用作催化剂、热稳定剂、杀菌剂、防污涂料及木材防腐剂。由于有机锡羧酸酯具有良好的抗癌活性,有关其结构和生物活性的研究更引起人们的兴趣^[1-4]。研究表明,有机锡化合物的生物活性与中心锡原子的配位构型有关^[5-7],而中心锡原子的配位构型取决于与锡原子相连的烃基的结构和配体的类型^[8-12]。有机锡化合物可以形成单锡核配合物,也可以形成多锡核聚合物,有机锡羧酸簇合物是多核有机锡化合物的重要类型。这类化合物独特的性质和广泛的用途,已引起广泛关注^[13-14]。近年来我们已合成了系列有机锡聚合物,报道了它们的晶体结构^[15-18]。

微波作为一种信息传输介质和加热能源已被广泛应用于各学科领域,在有机合成反应中的应用越来越广泛。Murugavel^[19]和Singh等^[20]已将微波催化固相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二正丁基锡邻氯苯甲酸酯配合物 $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Cl})]_2\text{O}\}_2$ 。分别用XRD单晶衍射和量子化学从头计算确定了晶体和分子电子结构。讨论了配合物的稳定性、分子轨道能量以及部分前沿分子轨道的组成特征。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

MAS-II型微波合成仪(上海新仪微波化学科技有限公司);FTIR-8700型红外光谱仪(日本岛津);4000~400 cm^{-1} ,KBr压片;PE-2400(II)型元素分析仪(美国PE公司);Bruker SMART APEX II型单晶衍射仪(德国布鲁克公司);X4型数字显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司)。

2011-07-13 收稿,2011-09-27 修回

湖南省教育厅重点项目(10A014,10K010);湖南省自然科学基金资助项目(11JJ3021);湖南省重点学科基金资助项目

通讯联系人:张复兴,教授;Tel:0734-8484932;Fax:0734-8484911;E-mail:zfx8056@yahoo.com.cn;研究方向:金属有机化学

所用试剂均为分析纯。

1.2 实验过程

将0.497 g(2 mmol)二正丁基氧化锡和0.626 g(4 mmol)邻氯苯甲酸,置于玛瑙研钵中充分研磨混合后,转入50 mL的三角烧瓶中。将三角烧瓶置于微波反应器中,设定微波功率500 W,反应温度120 ℃,加热反应30 min。冷至室温用适量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0.542 g。产率68.4%,熔点148~151 ℃。主要红外吸收带为:2 953(m),2 926(m),1 697(m),1 638(m),1 578(s),1 541(s),1 508(s),1 456(m),1 389(m),1 329(m),625(w),540(m),459(m) cm⁻¹。元素分析值(C₆₀H₈₈Cl₄O₁₀Sn₄)(计算值)/%:C 45.76(45.89),H 6.23(5.61)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为0.20 mm×0.20 mm×0.20 mm的晶体,在单晶衍射仪上,用石墨单色化的MoK α 射线(λ =0.071 073 nm)为光源,于296(2) K,以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式收集衍射数据。在1.69°≤ θ ≤25.05°范围内共收集56 364个衍射点,其中独立衍射点15 877个[$R(\text{int})=0.023\ 1$],可观察衍射点12 942个[$I>2\sigma(I)$]用于结构分析和结构修正。全部数据经Lp校正和吸收校正,用SHELXS-97程序以直接法进行晶体结构解析。随后用SHELXL-97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计算法给出。最终残差因子 $R_1=0.041\ 4,wR_2=0.134\ 9$ 。

2 结果与讨论

2.1 晶体和分子结构

配合物属三斜晶系,P $\bar{1}$ 空间群,晶体学参数 $a=1.17653(4)$ nm, $b=1.20672(4)$ nm, $c=2.74090(9)$ nm, $\alpha=80.493(2)^\circ,\beta=83.995(2)^\circ,\gamma=64.260(2)^\circ,V=3.4547(2)$ nm³, $Z=2,D_c=1.525$ g/cm³, $\mu(\text{MoK}_\alpha)=16.34$ cm⁻¹, $F(000)=1592,R_1=0.0414,wR_2=0.1349$ 。配合物的主要键长和键角分别列于表1和表2,晶体结构见图1。

表1 配合物的主要键长(nm)
Table 1 Selected bond distances(nm) of the title complex

C(29)—Sn(3)	0.210 4(6)	C(53)—Sn(2)	0.212 9(4)	O(6)—Sn(2)	0.225 8(3)	O(12)—Sn(2)	0.203 8(3)
C(33)—Sn(3)	0.213 0(5)	C(57)—Sn(2)	0.211 7(5)	O(8)—Sn(2)	0.218 3(3)	O(12)—Sn(1)	0.204 7(3)
C(37)—Sn(4)	0.214 0(8)	O(1)—Sn(4)	0.218 6(3)	O(10)—Sn(4)	0.203 2(3)	O(12)—Sn(1A)	0.216 1(3)
C(41)—Sn(4)	0.207 8(8)	O(3)—Sn(4)	0.228 2(4)	O(10)—Sn(3)	0.203 3(3)	Sn(1)—O(12A)	0.216 1(3)
C(45)—Sn(1)	0.212 2(6)	O(4)—Sn(3)	0.227 5(4)	O(10)—Sn(3A)	0.216 0(3)	Sn(3)—O(10A)	0.216 0(3)
C(49)—Sn(1)	0.213 4(4)	O(5)—Sn(1)	0.228 7(3)				

表2 配合物的主要键角(°)
Table 2 Selected bond angles(°) of the title complex

O(12)—Sn(1)—C(45)	104.7(2)	C(57)—Sn(2)—O(8)	99.80(16)	C(29)—Sn(3)—O(4)	89.1(3)
O(12)—Sn(1)—C(49)	112.95(15)	C(53)—Sn(2)—O(8)	95.49(15)	C(33)—Sn(3)—O(4)	83.5(2)
C(45)—Sn(1)—C(49)	141.4(3)	O(12)—Sn(2)—O(6)	90.00(11)	O(10A)—Sn(3)—O(4)	165.59(13)
O(12)—Sn(1)—O(12A)	75.90(11)	C(57)—Sn(2)—O(6)	86.83(17)	O(10)—Sn(4)—C(41)	110.6(3)
C(45)—Sn(1)—O(12A)	100.7(3)	C(53)—Sn(2)—O(6)	85.43(16)	O(10)—Sn(4)—C(37)	111.7(2)
C(49)—Sn(1)—O(12A)	96.64(15)	O(8)—Sn(2)—O(6)	169.08(12)	C(41)—Sn(4)—C(37)	136.1(3)
O(12)—Sn(1)—O(5)	90.02(11)	O(10)—Sn(3)—C(29)	109.7(2)	O(10)—Sn(4)—O(1)	80.01(11)
C(45)—Sn(1)—O(5)	90.1(3)	O(10)—Sn(3)—C(33)	109.87(18)	C(41)—Sn(4)—O(1)	103.2(3)
C(49)—Sn(1)—O(5)	81.70(15)	C(29)—Sn(3)—C(33)	139.8(3)	C(37)—Sn(4)—O(1)	94.9(3)
O(12A)—Sn(1)—O(5)	163.99(12)	O(10)—Sn(3)—O(10A)	76.37(12)	O(10)—Sn(4)—O(3)	89.02(14)
O(12)—Sn(2)—C(57)	107.83(16)	C(29)—Sn(3)—O(10A)	100.6(3)	C(41)—Sn(4)—O(3)	85.1(4)
O(12)—Sn(2)—C(53)	115.11(15)	C(33)—Sn(3)—O(10A)	95.6(2)	C(37)—Sn(4)—O(3)	84.7(3)
C(57)—Sn(2)—C(53)	136.29(18)	O(10)—Sn(3)—O(4)	90.36(13)	O(1)—Sn(4)—O(3)	168.02(15)
O(12)—Sn(2)—O(8)	79.74(10)				

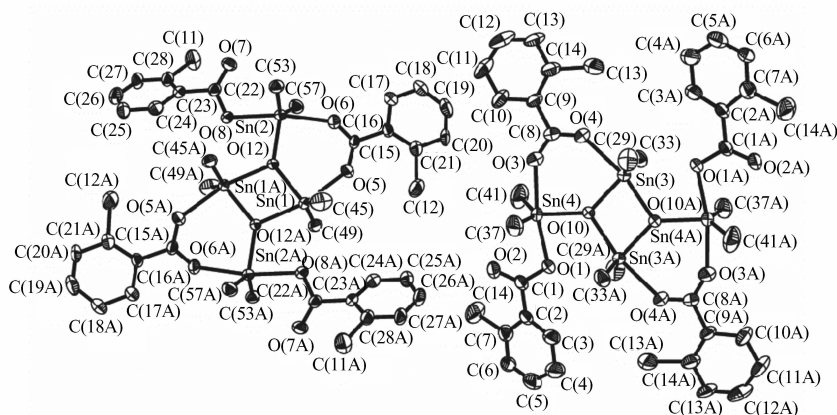


图 1 配合物的晶体结构单元

Fig. 1 Crystal structure of the complex

由图 1 可见,晶胞中每一个结构单元包含了 2 个键参数完全不同的二正丁基锡邻氯苯甲酸酯配合物分子, $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Cl})]_2\text{O}\}_2$ 的分子结构分别如图 2 和图 3 所示。

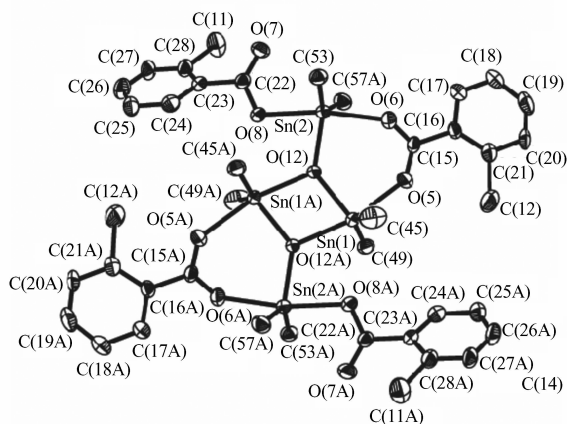


图 2 配合物的分子结构(a)图

Fig. 2 Molecular structure(a) of the complex

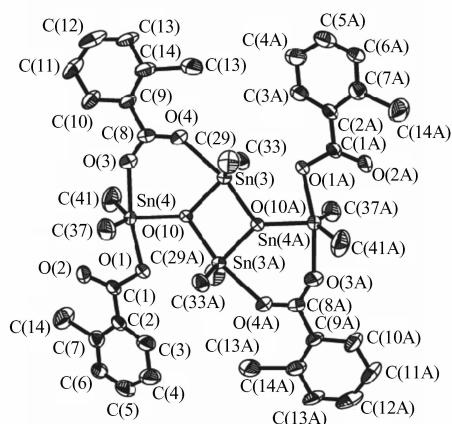


图 3 配合物的分子结构(b)图

Fig. 3 Molecular structure(b) of the complex

由图 2 和图 3 可知,配合物是三环二聚体中心对称结构。在分子中,存在 1 个由 Sn_2O_2 构成的平面四元内环,该环的中心就是分子的对称中心。接于内环两侧的 2 个外环为由羧基和 Sn—O—Sn 单元构成的六元环。内环 Sn 与外环 Sn 的成键方式不同,但有相同的构型,均为五配位的畸变三角双锥构型。每个内环 Sn 原子与 2 个正丁基的亚甲基 C 形成 2 个 Sn—C 键,与 2 个内环 O 原子形成了 2 个 Sn—O 键,还与 1 个外环羧基 O 原子形成 1 个 Sn—O 键。而每个外环 Sn 原子则是除与 2 个正丁基的亚甲基 C 形成 2 个 Sn—C 键外,再分别与 1 个内环 O 原子、1 个外环羧基 O 和 1 个环外羧基 O 形成了 3 个不同的 Sn—O 键。在分子中 4 个羧基以 2 种不同的方式与 Sn 原子配位:第一类羧基为环外羧基,通过羧基中的 1 个 O 原子以单齿形式与外环 Sn 相连;第二类羧基为外环羧基,它的 2 个羧基 O 原子以桥式双齿配位方式分别与 1 个外环 Sn 和 1 个内环 Sn 相连。

内环 Sn 原子的配位环境是:2 个正丁基的 C 原子和内环桥 O 原子占据了三角双锥赤道平面上的 3 个位置,而外环羧基 O 原子和另 1 个内桥 O 原子,则占据了该平面两侧的轴向位置。处于赤道位置的 3 个原子之间的夹角分别为:(a) $\text{O}(12)\text{—Sn}(1)\text{—C}(45)$ $104.7(2)^\circ$ 、 $\text{O}(12)\text{—Sn}(1)\text{—C}(49)$ $112.95(15)^\circ$ 、 $\text{C}(45)\text{—Sn}(1)\text{—C}(49)$ $141.4(3)^\circ$; (b) $\text{O}(10)\text{—Sn}(3)\text{—C}(29)$ $109.7(2)^\circ$ 、 $\text{O}(10)\text{—Sn}(3)\text{—C}(33)$ $109.87(18)^\circ$ 、 $\text{C}(29)\text{—Sn}(3)\text{—C}(33)$ $139.8(3)^\circ$ 。其夹角之和分别为 359.05° 和 359.37° ,均与 360° 有一定的偏差,说明处于赤道位置的 4 个原子不完全共面。处于轴向位置的 2 个 O 原子与处于赤道位置的 3 个原子的键角分别为:(a) $\text{O}(12)\text{—Sn}(1)\text{—O}(12A)$ $75.90(11)^\circ$ 、

C(45)—Sn(1)—O(12A) 100.7(3)°、C(49)—Sn(1)—O(12A) 96.64(15)°、O(12)—Sn(1)—O(5) 90.02(11)°、C(45)—Sn(1)—O(5) 90.1(3)°、C(49)—Sn(1)—O(5) 81.70(15)°; (b)O(10)—Sn(3)—O(10A) 76.37(12)°、C(29)—Sn(3)—O(10A) 100.6(3)°、C(33)—Sn(3)—O(10A) 95.6(2)°、O(10)—Sn(3)—O(4) 90.36(13)°、C(29)—Sn(3)—O(4) 89.1(3)°、C(33)—Sn(3)—O(4) 83.5(2)°,均偏离了90°,其中偏差最大达14°多。处于轴向位置的原子的键角为:(a)O(12A)—Sn(1)—O(5) 163.99(12)°;(b)O(10A)—Sn(3)—O(4) 165.59(13)°,均与180°相差较大。由此说明,化合物中内环锡原子为畸变程度较大的三角双锥构型。

2.2 红外光谱表征

红外光谱中459 cm⁻¹处出现吸收带,表明化合物中存在 Sn—O 键,2 类酰氧震动谱带;1 类为酰氧基的不对称伸缩振动($\nu_{\text{CO}}^{\text{as}}$) 1697 cm⁻¹吸收带和对称伸缩振动($\nu_{\text{CO}}^{\text{s}}$)吸收带 1389 cm⁻¹,二者差值 $\Delta\nu$ 为 308 cm⁻¹;另一类为 1577 cm⁻¹酰氧基的不对称伸缩振动($\nu_{\text{CO}}^{\text{as}}$) 吸收带和 1456 cm⁻¹对称伸缩振动($\nu_{\text{CO}}^{\text{s}}$) 吸收带,其 $\Delta\nu$ 值为 121 cm⁻¹。表明第一类酰氧基是以单氧形式与 Sn 原子配位,第二类酰氧基是以双氧键形式与 Sn 原子配位,与单晶衍射分析结果一致。

2.3 配合物结构的量化计算

2.3.1 配合物的分子轨道能量和前沿分子轨道组成 由配合物分子中原子在晶体结构中的位置坐标,用 Gaussian 98W 程序和 HF/lanl2dz 基组水平,在 P4 计算机上进行能量计算和分子轨道成份分析。算得分子总能量为 -3140.9734896 a. u,最高占据轨道能量为 -0.32371 a. u,最低空轨道能量为 0.01608 a. u。总能量和占有轨道能量均较低。最高占据轨道与最低未占轨道的能量间隙为 0.33979 a. u,表明分子结构稳定。从电荷转移角度,| ϵ_{HOMO} |越大说明从 HOMO 上电离一个电子越困难,因此,化合物较难失去电子。

为探讨配合物的电子结构与成键特征,分析了配合物分子轨道的成分。用参与组成分子轨道的各类原子轨道系数的平方和经归一化来表示该部分在分子轨道中的贡献。将配合物分子中的原子分为:(a)Sn 原子;(b)O 原子;(c)Cl 原子;(d)羧基 C(Ⅰ)原子;(e)苯环 C(Ⅱ)原子;(f)丁基 C(Ⅲ)原子;(g)H 原子 7 类。前沿占据轨道和未占据轨道各取 5 个,计算结果如表 3 和图 4 所示。

表3 分子轨道组成(%)
Table 3 The calculated molecular orbitals composition of the complex

MO	E	Sn	O	Cl	C(Ⅰ)	C(Ⅱ)	C(Ⅲ)	H
282	-0.346 59	7.165 7	10.542 6	0.150 3	12.702 3	5.589 4	57.653 6	6.196 1
283	-0.340 91	2.810 3	4.775 6	0.887 1	14.007 8	49.512 0	23.299 1	4.708 1
284	-0.339 80	5.627 3	4.736 7	3.743 1	11.508 8	15.010 4	49.896 9	9.476 8
285	-0.327 57	0.074 0	1.423 3	19.695	13.515 8	64.769 4	0.478 7	0.043 9
HOMO286	-0.323 71	0.073 5	2.065 2	19.808 5	13.049 6	64.440 3	0.485 3	0.077 6
LUMO287	0.016 08	55.496 7	2.381 1	0.029 0	8.208 0	7.005 4	25.460 5	1.419 4
288	0.021 06	53.097 0	2.745 0	0.045 2	9.378 5	9.302 0	23.460 6	1.971 6
289	0.069 17	5.458 8	7.363 4	1.324 9	7.826 9	68.673 5	8.077 5	1.275 0
290	0.076 12	5.989 1	7.606 2	1.040 5	8.765 1	65.859 7	9.354 1	1.385 3
291	0.101 82	0.511 5	0.068 0	1.610 8	2.036 9	91.857 0	3.000 0	0.915 8

表 3 数据表明分子的成键特征为:1)前沿占据分子轨道中,苯环 C 对整个轨道的贡献大于 64.7%,并且在较深的分子轨道中有较多的电子云,说明苯环具有良好的共轭离域性;其次是 Cl 原子和羧基 C 原子对分子轨道的贡献分别为 19.70% 和 13.52%。说明 Cl 原子和羧基都与苯环有较好的共轭作用;2)丁基 C 对深层次的前沿占据轨道有较大的贡献,而对 HOMO 轨道贡献很小,仅为 0.48%,但对 LUMO 轨道有较大的贡献达 25.46%,说明正丁基的热振动较大;3)比较 HOMO 与 LUMO 中各类原子轨道成份不难看出,当电子从 HOMO 激发到 LUMO 轨道时,主要是邻氯苯甲酰基上的电子向 Sn 原子和正丁基转移,其中 Sn 原子既是电子转移的桥梁,也是接受电子的主体。

2.3.2 分子中各原子的电荷分布 由 Mulliken 布居分析得到结构单元各原子的电荷分布列于表 4(氢

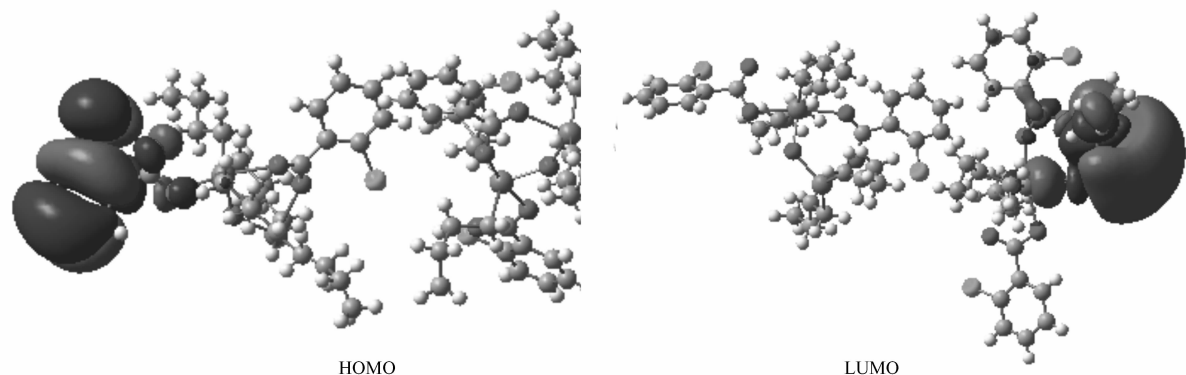


图 4 配合物的前沿分子轨道示意图

Fig. 4 The schematic diagram of frontier MO for the complex

原子省去)。可发现各原子上电荷布居有如下特征:1)中心原子 Sn 失去较多电子而分别荷 1.750 105 和 1.970 926 的正电,所有 H 原子均荷正电,羧基 C、与羧基直接相连的苯环 C 荷正电,其它 C 原子均荷负电;2)与 Sn 原子直接相连的原子负电荷最集中,分别达到 C(29) -0.759 892、C(33) -0.839 357、O(4) -0.705 401、O(10) -1.184 638、C(37) -0.836 306、C(41) -0.864 327、O(1) -0.717 089、O(3) -0.656 810。表明 Sn 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,较易发生分子裂解;3)苯环上的电荷布居虽有较大差异,但仍遵守电荷分布的基本规律。有趣的是电负性较大的 Cl 原子荷微小负电,与 Cl 原子相连的 C 原子比 Cl 原子荷负电多,可能是由于 Cl 原子的 *p* 轨道与苯环形成 *p*- π 共轭把 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。

表 4 原子电荷

Table 4 The atom's charge

C(1)	0.457 018	C(9)	0.245 715	C(31)	-0.305 991	C(39)	-0.336 196	O(3)	-0.656 810
C(2)	0.252 316	C(10)	-0.276 187	C(32)	-0.577 270	C(40)	-0.628 426	O(4)	-0.705 401
C(3)	-0.290 267	C(11)	-0.281 793	C(33)	-0.839 357	C(41)	-0.864 327	O(10)	-1.184 638
C(4)	-0.299 551	C(12)	-0.193 600	C(34)	-0.277 631	C(42)	-0.319 295	Sn(3)	1.750 105
C(5)	-0.183 819	C(13)	-0.229 497	C(35)	-0.271 819	C(43)	-0.326 854	Sn(4)	1.970 926
C(6)	-0.262 494	C(14)	-0.314 541	C(36)	-0.594 417	C(44)	-0.634 713	Cl(3)	-0.042 423
C(7)	-0.293 715	C(29)	-0.759 892	C(37)	-0.836 306	O(1)	-0.717 089	Cl(4)	-0.045 691
C(8)	0.567 129	C(30)	-0.301 237	C(38)	-0.323 670	O(2)	-0.505 136		

2.4 配合物的体外抗癌活性

以乳腺癌细胞株(MCF-7)和白血病细胞株(HL-60)为对象,以小鼠成纤维细胞(3T3)为正常对照细胞。采用四唑盐还原法(MTT法),初步测定了配合物对体外培养癌细胞的抑制活性。细胞株均在 10% 小牛血清的 RPMI1640 培养液中,于 37 ℃、CO₂ 培养箱中密闭培养,培养液中受试物浓度为 40 mg/L,作用时间 24 h,设空白对照。结果显示配合物致 2 种癌细胞的死亡率分别为 86.7% 和 74.6%,而对正常细胞的致死率仅为 21.3%。表明配合物对 2 种癌细胞均有一定的抑制活性,其更深入的生物活性有待进一步研究。

3 结 论

二正丁基氧化锡和邻氯苯甲酸按物质的量比 1:2,通过微波固相合成法合成了二正丁基锡邻氯苯甲酸酯配合物。经 X 射线衍射方法测定了其晶体结构,配合物属三斜晶系,且晶体中每一个结构单元包含了 2 个键参数完全不同的以 Sn₂O₂ 构成的平面四元环为中心环的二聚体结构分子,锡原子均为五配位的畸变三角双锥构型。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。用 MTT 法测定了该化合物抗人类乳腺癌(MFC-7)细胞和白血病

(HL-60)细胞的活性,实验结果表明,配合物对2种癌细胞均有一定的抑制活性。

参 考 文 献

- [1] Chandrasekhar V, Thirumoorthi R, Metre R K, *et al.* Steric Control in the Reactions of 3-Pyrazolecarboxylic Acid with Diorganotin Dichlorides[J]. *Organomet Chem*, 2011, **696**:600-606.
- [2] Effendy, Marchetti F, Marinelli A, *et al.* Binuclear Diorganotin (IV) Complexes with Bis(*O*, *O'*-4-acyl-5-pyrazolonato) bis (bidentate) Ligands[J]. *Inorg Chem Acta*, 2011, **366**:388-393.
- [3] Hanif M, Hussain M, Ali S, *et al.* *In vitro* Biological Studies and Structural Elucidation of Organotin(IV) Derivatives of 6-Nitropiperonylic Acid: Crystal Structure of $\{[(\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2(o\text{-NO}_2)\text{COO})\text{SnBu}_2]_2\text{O}\}_2$ [J]. *Polyhedron*, 2010, **29**:613-619.
- [4] ZHANG Xiaoyan, YANG Guang, ZHANG Jun, *et al.* Synthesis and Biological Activities of Organotin 2-[(1,2,4-Triazol-1-yl)methylthio] Benzoates[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2010, **31**(6):1162-1166 (in Chinese).
张晓燕, 杨光, 张俊, 等. 有机锡 2-[(1,2,4-三唑-1-基)甲基硫代]苯甲酸酯的合成与生物活性[J]. 高等学校化学学报, 2010, **31**(6):1162-1166.
- [5] Al-Trawneh S A, Zahra J A, Kamal M R, *et al.* Synthesis and Biological Evaluation of Tetracyclic Fluoroquinolones as Antibacterial and Anticancer Agents[J]. *Bioorg Med Chem*, 2010, **18**:5873-5884.
- [6] Shujha S, Shah A, Rehman Z U, *et al.* Diorganotin (IV) Derivatives of ONO Tridentate Schiff Base: Synthesis, Crystal Structure, *in vitro* Antimicrobial, Anti-leishmanial and DNA Binding Studies[J]. *Eur J Med Chem*, 2010, **45**:2902-2911.
- [7] Ruan B F, Tian Y U, Zhou H P, *et al.* Synthesis, Characterization and *in vitro* Antitumor Activity of Three Organotin(IV) Complexes with Carbazole Ligand[J]. *Inorg Chim Acta*, 2011, **365**:302-308.
- [8] ZHANG Fuxing, KUANG Daizhi, WANG Jianqiu, *et al.* Study on Synthesis and Crystal Structure and Quantum Chemistry of the Dibenzyltin Bis(2-quininate)[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2006, **22**(7):1321-1326 (in Chinese).
张复兴, 邝代治, 王剑秋, 等. 二苄基锡二(2-喹啉甲酸)酯的合成、结构及量子化学研究[J]. 无机化学学报, 2006, **22**(7):1321-1326.
- [9] ZHANG Fuxing, KUANG Daizhi, WANG Jianqiu, *et al.* Synthesis, Crystal Structure and Quantum Chemistry of the Ring-Form Dimer Tris(*o*-methylbenzyl)tin Hydroxide[J]. *Chinese J Org Chem*, 2008, **28**(8):1457-1461 (in Chinese).
张复兴, 邝代治, 王剑秋, 等. 环状二聚三(邻甲基苄基)氢氧化锡的合成、结构及量子化学研究[J]. 有机化学, 2008, **28**(8):1457-1461.
- [10] YIN Handong, WANG Chuanhua, WANG Yong, *et al.* Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Dibenzyltin Bis (Dithiomorpholinocarbamate)[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2002, **18**(2):201-204 (in Chinese).
尹汉东, 王传华, 王勇, 等. 二苄基锡双(吗啉羧酸酯)的合成、表征及晶体结构[J]. 无机化学学报, 2002, **18**(2):201-204.
- [11] YIN Handong, WANG Chuanhua, MA Chunlin, *et al.* Synthesis and Crystal Structure of Tribenzyltin Dithiomorpholinylcarbamate[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2002, **18**(4):347-350 (in Chinese).
尹汉东, 王传华, 马春林, 等. 三苄基锡吗啉二硫代氨基甲酸盐的合成、表征及晶体结构[J]. 无机化学学报, 2002, **18**(4):347-350.
- [12] YAN Wenhua, KANG Wanli, LI Jinhuan. Synthesis, Crystal Structure and Antibacterial Activity of Di-nbutyltin Di-2-(2-formylphenoxy)acetic Ester[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2007, **24**(6):660-664 (in Chinese).
闫文华, 康万利, 李金环. 二正丁基锡二 2-(2-甲酰基苯氧基)乙酸酯的合成、晶体结构及杀菌活性[J]. 应用化学, 2007, **24**(6):660-664.
- [13] Hanif M, Hussain M, Ali S, *et al.* *In vitro* Biological Studies and Structural Elucidation of Organotin(IV) Derivatives of 6-Nitropiperonylic Acid: Crystal Structure of $\{[(\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2(o\text{-NO}_2)\text{COO})\text{SnBu}_2]_2\text{O}\}_2$ [J]. *Polyhedron*, 2010, **29**:613-619.
- [14] YIN Handong, XUE Shengcai, WANG Qibao. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Dimer Organotin Complex $\{[n\text{-Bu}_2\text{SnO}_2\text{CCH}(\text{CS}_2\text{NEt}_2)_2]_2\text{O}\}_2$ [J]. *Chem J Chinese Univ*, 2005, **26**(4):631-633 (in Chinese).
尹汉东, 薛绳才, 王其宝. 二聚体有机锡配合物 $\{[n\text{-Bu}_2\text{SnO}_2\text{CCH}(\text{CS}_2\text{NEt}_2)_2]_2\text{O}\}_2$ 的合成、表征及晶体结构[J]. 高等学校化学学报, 2005, **26**(4):631-633.
- [15] WANG Jianqiu, CHEN Zhimin, ZENG Rongying, *et al.* Synthesis and Crystal Structure of the Ladder-like Organotin Complex: μ -Penta-oxygen bridged penta(bis-benzyltin) bis-Salicylate[J]. *Chinese J Struct Chem*, 2005, **24**(12):1387-1392 (in Chinese).
王剑秋, 陈志敏, 曾荣英, 等. 楼梯状有机锡化合物: μ -五氧-五双苄基锡二水杨酸酯的合成及晶体结构[J]. 结构化学, 2005, **24**(12):1387-1392.
- [16] WANG Jianqiu, ZHANG Fuxing, KUANG Daizhi, *et al.* Synthesis and Crystal Structure of the Ladder Organotin Complex $\{[(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}]_2(\text{O})(\text{Cl})\text{OC}_2\text{H}_5\}_2$ [J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2007, **23**(5):871-874 (in Chinese).

- 王剑秋,张复兴,邝代治,等. 梯形结构有机锡配合物 $\{[(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}](\text{O})(\text{Cl})\text{OC}_2\text{H}_5\}_2$ 的合成和晶体结构[J]. 无机化学学报,2007,**23**(5):871-874.
- [17] ZHANG Fuxing, WANG Jianqiu, KUANG Daizhi, *et al.* Synthesis and Crystal Structure of Dialkyltin *p*-Aminophenylacetate Compound $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}p)]_2\text{O}\}_2$ [J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2009, **25**(2):213-217 (in Chinese).
张复兴,王剑秋,邝代治,等. 二正丁基锡对氨基苯乙酸酯配合物 $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}p)]_2\text{O}\}_2$ 的合成、结构及量子化学研究[J]. 无机化学学报,2009,**25**(2):213-217.
- [18] ZHANG Fuxing, WANG Jianqiu, KUANG Daizhi, *et al.* Synthesis, Crystal Structure and Quantum Chemistry of Dibutyltin 3,4-Dimethoxybenzoate Compound[J]. *Chinese J Struct Chem*, 2010, **29**(10):1529-1535 (in Chinese).
张复兴,王剑秋,邝代治,等. 二正丁基锡 3,4-二甲氧基苯甲酸酯的合成、结构及量子化学研究[J]. 结构化学, 2010,**29**(10):1529-1535.
- [19] Murugavel R, Gogoi N. Microwave Assisted Solid-state Synthesis of Functional Organotin Carboxylates from Sterically Encumbered 3,5-Di-*tert*-butylsalicylic Acid[J]. *Organomet Chem*, 2008, **693**:3111-3116.
- [20] Singh R V, Chaudhary P, Poonia K, *et al.* Microwave-assisted Synthesis, Characterization and Biological Screening of Nitrogen-sulphur and Nitrogen-oxygen Donor Ligands and Their Organotin(IV) Complexes[J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2008, **70**:587-594.

Microwave Assisted Solid-state Synthesis, Crystal Structure, Quantum Chemistry Calculation and *in vitro* Inhibition Activity to Cancer Cells of the Di-*n*-Buyltin Di-*o*-chlorobenzoate

ZHANG Fuxing*, WANG Jianqiu, KUANG Daizhi, FFENG Yonglan, XU Zhifeng, YU Jiangxi
(Department of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University;
Key Laboratory of Functional Organometallic Materials of Hengyang Normal
University, College of Hunan Province, Hengyang 421008, China)

Abstract Di-*n*-buyltin di-*o*-chlorobenzoate $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_9)]_2\text{O}\}_2$ was synthesized by a microwave assisted solid-state synthesis. Its structure has been determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a = 1.17653(4)$ nm, $b = 1.20672(4)$ nm, $c = 2.74090(9)$ nm, $\alpha = 80.493(2)^\circ$, $\beta = 83.995(2)^\circ$, $\gamma = 64.260(2)^\circ$, $V = 3.4547(2)$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 1.525$ g/cm³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 16.34$ cm⁻¹, $F(000) = 1592$, $R_1 = 0.0414$, $wR_2 = 0.1349$. In the complex, the tin atoms are five-coordinated in a distorted trigonal bipyramidal structure, and the dimeric structure constitutes a Sn₂O₂ planar. Theoretical study on the title complex has been performed using a 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 were presented.

Keywords microwave assisted solid-state synthesis, dialkyltin *o*-chlorobenzoate, crystal structure, ab initio method