β·烷氧羰乙基三氯化锡与 2-羟基-1-萘醛缩苯胺类 席夫碱配合物的合成与结构

包 明 张立娟^{**} 贺庆林 刘宝殿^{*} (东北师范大学化学系,长春 130024)

邢 彦 林永华 贾恒庆

(中国科学院长春应用化学研究所,长春 130022)

合成并表征了 14 种 β-烷氧羰乙基三氯化锡与 2-羟基-1-萘醛缩苯胺类席夫碱配合物。测定了 其中 β-丁氧羰乙基三氯化锡与 2-羟基-1-萘醛缩对甲苯胺席夫碱配合物的晶体结构。晶体属于三 斜晶系, P1空间群。晶胞参数: a = 1.2487(6) nm, b = 1.3551(7) nm, c = 0.9385(3) nm, $\alpha = 92.85$ (3) $^{\circ}$ β= 104.68(3) $^{\circ}$ ½= 70.43(4) $^{\circ}$ V = 1.4464(1) nm³, $D_{c} = 1.33 \text{ g/cm}^{3}$, Z= 2, F(000) = 588, 配合物为畸变的八面体构型,配体以酚羟基氧原子与锡原子配位,分子内存在着羰基氧原子与锡 原子的配键。

关键词: eta-烷氧羰乙基三氯化锡 席夫碱 配合物 合成 结构

有机锡配合物的结构具多样性,其锡原子可以是五配位,六配位或七配位的¹¹。有机锡配 合物又具明显的抗肿瘤活性^[2],引起人们关注。2-羟基-1-萘醛缩苯胺类席夫碱与烃基氯化锡 的配合物已有报道^[3,4],但与 β-烷氧羰乙基三氯化锡的配合物尚未见报道。β-烷氧羰乙基三 氯化锡,是一类不通过其他活泼金属而制取的有机锡化合物,其具原料易得、易合成,产率 高、毒性低等优点。因此,合成该类有机锡的配合物具有重要意义。本文通过 β-烷氧羰乙基三 氯化锡与 2-羟基-1-萘醛缩苯胺类席夫碱反应,合成了 14 种新有机锡席夫碱配合物,经元素 分析、R 及¹H NM R 测定,对其结构进行了表征,并测定了摩尔电导率。培养了其中一种配合 物的单晶,用 x-射线衍射技术测定了其晶体结构。

实验部分

1 仪器和测试条件

美国 Perkin-Elmer 2400 元素分析仪, 锡含量采用重量分析法测定; 美国 Alpha Centauri FT R光谱仪, KBr 压片; 美国 Bruker AC-80 NM R 谱仪, CDC l3 为溶剂, TM S 为内标; 天津

收稿日期: 1995-10-04。

吉林省科委应用基础研究资助项目。

- * 通讯联系人。
- * * 现在吉林工业大学应用化学系工作。
 第一作者:包 明, 男, 33 岁, 讲师; 研究方向:有机锡化合物的合成, 表征及性质研究。

DDS-11 型电导仪; 美国N ico let R 3M /E 四圆衍射仪。

2 有机锡化合物与配体的合成

β-烷氧羰乙基三氯化锡参考文献[5]合成,具有分子内羰基氧原子和锡原子的配键;配体 (L)席夫碱按文献[3]的方法,由 2-羟基-1-萘醛与苯胺及其衍生物在苯中缩合制备。



3 配合物的合成

在 100 m 1 锥形瓶中加入 2 5 mm ol β-烷氧羰乙基三氯化锡和 2 5 mm ol 2-羟基-1-萘醛 缩苯胺类席夫碱, 40 m 1 苯为溶剂, 电磁搅拌回流 4 h。 冷却, 析出黄色或桔红色晶体, 用苯重 结晶。

4 晶体结构的测定

以苯为溶剂, 培养了配合物 4 (R = 4- M e, R = H, R"= *n*- Bu)的单晶, 取一尺寸为 0 28 × 0 32 × 0 42 mm 的晶体进行数据收集。室温(23)下, 使用经石墨单色器单色化的 M o*K* α射线(λ = 0 071069 nm), 以 $\alpha/20$ 扫描方式, 在 0 \approx 2 θ < 45 范围内共收集了 3787 个独 立衍射点, 其中可观测点为 3693 个[*I*> 3 σ > (*I*)]。衍射强度经Lp 因子校正, 晶体结构利用 Patterson 与 Fourier 技术得到, 并经最小二乘法修正, 最终偏差因子 *R* = 0 043, *R*w = 0 043, 计算使用 SHELXTL 程序系统, 在 Eclipse S/140 型计算机上完成。

结果与讨论

1 配合物的组成及有关性质

14 种新有机锡席夫碱配合物的元素分析、产率、熔点及摩尔电导率见表 1。元素分析结果 表明,配合物为有机锡与席夫碱的 1 1 加成物。

在室温(23)下,用硝基苯为熔剂,测定了浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 时的摩尔电导,其 Am 值在3.23—13.80 S·cm²/mol之间,表明这些配合物在硝基苯中均为非电解质。

2 配合物的 IR 谱

配合物的红外光谱特征吸收频率列于表 2。在所有配体及其配合物的红外光谱中, 均未 观察到O-H 键强的伸缩振动吸收峰, 表明在自由配体中存在的分子内氢键(O-H...N), 在 配合物中依然存在, 配合物的 2984-2936 cm⁻¹吸收峰归属于O-H...N 的伸缩振动^[6]。配合 物在 1628-1622 cm⁻¹处的强吸收峰归属于 $v_{c=N}$, 与自由配体的(1625-1619 cm⁻¹)比较, 未 发生明显变化, 表明亚氨基(CH=N)氮原子未参与配位。在原料 β -烷氧羰乙基三氯化锡的红 外光谱中, $v_{c=0}$ 为 1655-1643 cm⁻¹, 但在配合物中, $v_{c=0}$ 与 $v_{c=N}$ 发生简并, 亦出现在 1628~ 1622 cm⁻¹处。配合物的酚C-O 伸缩振动吸收峰出现在 1300-1286 cm⁻¹范围, 较自由配体 (1338-1315 cm⁻¹)向低波数移动 44-18 cm⁻¹, 表明配合物是通过酚羟基氧原子与锡原子 的配键生成的。酚羟基氧原子与锡原子配键的生成, 破坏了氧原子与萘环的共轭作用, 使酚 的 $v_{c=0}$ 移向低波数。573-524 cm⁻¹处弱的吸收峰归属于 Sn O 的伸缩振动。

		- •	1 119 5 14		vis in a sum (111111.500 101 1	ne comptenes	
com p.	R ∕R"	L	yield (%)	m. p.		elementary a	nalysis (%) ^a		$\Lambda_{\!m}{}^b$
					С	Н	Ν	Sn	
1	H ∕M e	L ₂	84.0	193-4	46 01(46 08)	3 99(3 87)	2 46(2 44)	20 82(20 70)	9. 27
2		L 3	72 5	170-1	44.89(44.83)	3 70(3 76)	2 31(2 38)	20 10(20 14)	12 76
3		L4	86 1	188-9	42 41(42 47)	3 36(3 23)	2 29(2 36)	19. 98(19. 99)	11.94
4	H/Bu	L 2	85.7	128-9	48 85(48 78)	4 66(4 58)	2 37(2 28)	19. 38(19. 28)	12 32
5		L 3	82 4	153-4	47. 59(47. 54)	4 50(4 47)	2 31(2 22)	18 82(18 80)	11.66
6		L_4	76 6	141-2	45. 37(45. 33)	3 98(3 96)	2 29(2 20)	18 80(18 67)	8 71
7	M e∕M e	L_1	85.5	184-5	46 95(47.02)	4 10(4 12)	2 42(2 38)	20 15(20 21)	4.55
8		L 2	88 7	150-1	46 90(47.02)	4 15(4 12)	2 29(2 38)	20 18(20 21)	3. 53
9		L 3	91. 3	148-9	45.78(45.77)	4 11(4 01)	2 24(2 32)	19. 58(19. 67)	4.11
10		L_4	86 8	163-5	43. 37(43. 47)	3 46(3 48)	2 39(2 30)	19. 60(19. 52)	3. 98
11	M e∕Et	L_1	80 7	172-4	47. 90(47. 92)	4 39(4 36)	2 42(2 33)	19. 65(19. 73)	4.46
12		L 2	83.6	161-2	47. 82(47. 92)	4 39(4 36)	2 45(2 33)	19. 82(19. 73)	4.10
13		L 3	78 2	152-3	46 67(46 72)	4 13(4 25)	2 38(2 27)	19. 15(19. 24)	5.15
14		L ₄	82 8	139-41	44.47(44.42)	3 79(3 73)	2 26(2 25)	19. 18(19. 09)	3. 23

表1 配合物的物理性质及元素分析数据

 Table 1
 Physical Properties and Data of Elementary Analysis for the Complexes

a: Elementary analysis data in the brackets are the calculated

b: The unit of Λ_m is $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$.

3 配合物的¹H NM R 谱

配合物的¹H NM R 谱数据列于表 2。自由配体由于存在较强的分子内氢键(O-H..N), 使酚羟基质子峰变宽,移向低场,化学位移值为 δ 15.36-14.51。生成配合物后,酚羟基质子 峰进一步变宽,以致难以观察。这是由于生成了酚羟基氧原子和锡原子的配键,从而削弱了O - H 键,分子内氢键(O-H..N)得以加强,使O-H 质子信号与氮原子核(l=1; m=+1, 0, - 1)的电四极矩强烈相互作用而严重变宽,故难以观察。配合物亚氨基(CH=N)质子化学位 移值为 δ 9.39-9.13(单峰),与自由配体的(δ 9.40-9.28)比较,无明显差别,进一步表明亚 氨基(CH=N)氮原子未参与配位。配合物芳环质子的化学位移值为 δ 8.40-6.62(多重峰), 苯环上甲基和甲氧基质子的化学位移值分别为 δ 2.38-2.30(单峰)、 δ 8.83-3.60(单峰)。

表 2 配合物的 IR	, ¹ H NM R i	谱数据
-------------	-------------------------	-----

	$\mathbb{R} (v, \text{ cm}^{-1})$				H NM R (δ)			
com p.	0- HN	C = O/C = N C-	O (phenol)	Sn O	Ar-H	CH = N	CH ₃ /OCH ₃ (aryl)	
1	2954 (w)	1627(s)	1305 (m)	525 (w)	7. 26-7. 97(10H,m)	9. 24(1H, s)	2 38(3H, s)	
2	2956(w)	1626(s)	1301 (m)	541 (w)	6 89-8 08(10H,m)	9.16(1H, s)	3.75(3H, s)	
3	$2962(_{W})$	1622(s)	1302 (m)	573 (w)	7.21-8.03(10H,m)	9. 29(1H, s)		
4	2936(w)	1627(s)	1305 (m)	524(w)	7. 15 - 7. 95(10H,m)	9. 15(1H, s)	2 31(3H, s)	
5	2960(w)	1626(s)	1301 (m)	541 (w)	6 62-7.96(10H,m)	9. 13(1H, s)	3.78(3H, s)	
6	2964 (w)	1623(s)	1301 (m)	527 (w)	7.26-8.08(10H,m)	9.16(1H,s)		
7	$2984(_{W})$	1628(s)	1286(m)	559(w)	7. 19 - 8 01(10H,m)	9. 28(1H, s)	2 34(3H, s)	
8	2957(w)	1628(s)	1286(m)	524(w)	7. 25-8 10(10H,m)	9. 25(1H, s)	2 32(3H, s)	
9	2938(w)	1626(s)	1301 (m)	$542(_{W})$	6 90-8 10(10H,m)	9. 20(1H, s)	3.83(3H, s)	
10	$2984(_{W})$	1624(s)	1301 (m)	525 (w)	7. 25-8 13(10H,m)	9. 30(1H, s)		
11	$2982(_{W})$	1627(s)	1297 (m)	$559(_{W})$	7.16-8.10(10H,m)	9. 24(1H, s)	2 36(3H, s)	
12	$2937(_{\rm W})$	1627(s)	1301 (m)	525 (w)	7.19 - 8.06(10H,m)	9. 19(1H, s)	2 30(3H, s)	
13	$2979(_{W})$	1626(s)	1300(m)	$542(_{W})$	6 86-8 07(10H,m)	9. 14(1H, s)	3. 60(3H, s)	
14	2984 (w)	1623(s)	1300 (m)	525 (w)	7. 25-8 13(10H,m)	9. 30(1H, s)		

Table 2 IR and H NM R Data of the Complexes

4 配合物 4 的晶体结构

· 292 ·

配合物4的晶体属于三斜晶系, P 1空间群, 晶胞参数: α = 1 2487(6) nm, b= 1 3551(7) nm, c= 0 9385(3) nm, α = 92 85(3) β = 104 68(3) β \geq 70 43(4) γ V = 1 4464(1) nm³, D c= 1 33 g/cm³, Z= 2, F (000) = 588。

所有非氢原子坐标及热参数列于表 3, 表 4 和表 5 为部分键长和键角数据。配合物分子的结构及其在晶胞中的排列示于图 1。



图 1 配合物的结构及晶胞图

Fig. 1 Structure of the complex and the packing of cell units

由图 1 配合物分子结构可知, 配合物是配体以酚羟基氧原子与锡原子配位, Sn-O (1) 配键 的键长为 0. 2049 (5) nm, 原料 β -丁氧羰乙基三氯化锡分子内羰基氧原子和锡原子的配键在 配合物中依然存在, Sn-O (3) 的键长为 0. 2363 (5) nm。

在配合物中,锡原子的配位数为6,三个最大键角C1(1)-Sn-C1(2)为169.3(1) °C1(3)-Sn-O(3)为174.5(1) °O(1)-Sn-C(21)为151.2(3) °分子具畸变的八面体构型。C1(1)和C1 (2)位于八面体的轴向位置,Sn-C1(1)和Sn-C1(2)的键长分别为0.2461(2) nm 和0.2436(2) nm,而位于平面上的Sn-C1(3)键长为0.2384(3) nm,较位于轴向上的Sn-C1键键长稍短。

在配合物中,未参与配位的亚氨基氮原子与酚羟基氧原子间距离为 0.2553 nm,O-H 键长为 0.1357 nm,氢原子与氮原子的范德华半径之和为 0.26 nm ($n_{\rm H}=0$ 12 nm, $n_{\rm N}=0$ 14 nm)。因此,可推测配体中O-H...N 氢键在配合物中依然存在^[7]。

从配合物的晶胞图可看出,在每个晶胞中含有两个配合物分子,同时还有一个苯分子存在于同一晶胞中,起着填充空隙的作用。

atom	x	v	z	U_{eq}^{\star}
Sn	2518(1)	7701(1)	9192(1)	52(1)
C1(1)	386(2)	8561(2)	8261(2)	69(1)
C1(2)	4636(2)	6863(2)	9631(3)	93(1)
C1(3)	2691(2)	8953(2)	11011(2)	75(1)
0(1)	2536(4)	8477(4)	7383(5)	67(2)
C(1)	3016(5)	9140(5)	7056(7)	53(3)
C (2)	3905(6)	9387(6)	8098(8)	61(4)
C (3)	4376(6)	10096(6)	7711(7)	62(4)
C (4)	3987(6)	10596(5)	6297(7)	53(3)
C (5)	4466(6)	11342(6)	5949(8)	69(4)
C (6)	4099(7)	11803(6)	4616(9)	76(4)
C (7)	3244(6)	11557(6)	3531(9)	68(4)
C (8)	2749(6)	10850(5)	3818(8)	58(3)
C (9)	3104(5)	10332(5)	5210(7)	47(3)
C(10)	2611(5)	9591(5)	5600(7)	44(3)
C(11)	1729(5)	9355(5)	4543(7)	50(3)
Ν	1175(4)	8709(4)	4793(6)	51(3)
C(12)	274(5)	8447(5)	3748(7)	48(3)
C (13)	- 4(6)	8655(6)	2249(7)	63(4)
C (14)	- 896(6)	8385(6)	1330(7)	63(4)
C(15)	- 1541(6)	7891(5)	1876(7)	52(3)
C (16)	- 2560(6)	7627(6)	878(8)	77(4)
C (17)	- 1257(6)	7688(6)	3345(7)	58(3)
C (18)	- 347(6)	7974(5)	4300(7)	57(3)
C (19)	2330(7)	5733(6)	7668(10)	75(4)
C (20)	2597(8)	5467(7)	9265(10)	89(5)
C (21)	2306(7)	6413(6)	10185(9)	80(4)
O (2)	2228(5)	4982(4)	6775(7)	102(3)
C (22)	1996(9)	5202(8)	5187(10)	117(4)
C (23)	1540(10)	4528(10)	4297(12)	141(4)
C (24)	1367(11)	4668(10)	2679(12)	151(5)
C (25)	645(13)	4149(12)	1889(17)	255(8)
O (3)	2262(4)	6589(4)	7208(5)	71(3)

表 3 非氢原子坐标(×10⁴)和热参数(×10, nm²)

* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

Table 4 Selected Bond L engths $(\times 10^{-1} \text{ nm})$						
Sn-C1(1)	2 461(2)	Sn-C1(2)	2 436(2)			
Sn-C1(3)	2 368(2)	Sn-O (1)	2 049(5)			
Sn-C (21)	2 140(10)	Sn-O (3)	2 363(5)			
O(1)-C(1)	1. 321(11)	C(1)-C(2)	1. 402(10)			
C (4) - C (9)	1. 429(9)	C(2)-C(3)	1. 386(13)			
C (10) -C (11)	1. 397(9)	C (4) -C (5)	1. 423(12)			
N -C (12)	1. 424(8)	C(11)-N	1. 345(10)			
C(19)-O(3)	1. 226(11)	C(15)-C(16)	1. 514(10)			
O (2) -C (22)	1. 470(12)	C(19)-O(2)	1. 305(10)			

表4 选择的键长(×10⁻¹nm)

表 5

选择的键角()						
ected Bond Angles ()						
(1)	C1(1)-Sn-C1(3)	93 4(1)				

Table 5 Selected Bond Angles ()						
C1(1)-Sn-C1(2)	169. 3(1)	C1(1)-Sn-C1(3)	93 4(1)			
C1(2)-Sn-C1(3)	93 3(1)	C1(1)-Sn-O (1)	81. 8(1)			
C1(2)-Sn-O (1)	88 8(1)	C1(3)-Sn-O (1)	100 5(2)			
C1(1) -Sn-C (21)	92 7(2)	C1(2)-Sn-C(21)	93 2(2)			
C1(3)-Sn-C(21)	108 0(2)	O (1) -Sn-C (21)	151. 2(3)			
C1(1) -Sn-O (3)	83 5(1)	C1(2)-Sn-O (3)	89.1(1)			
C1(3) -Sn-O (3)	174.5(1)	O (1) - Sn-O (3)	74.6(2)			
C (21) -Sn-O (3)	76 8(3)	Sn-O (1) -C (1)	139. 2(4)			
Sn-O (3) -C (19)	110 1(5)	Sn-C(21)-C(20)	109.6(6)			

参考文献

[1] Aggarwal, R. C., Vara, Prasada, Rao, D. S. S., J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1922 (1981).

[2] Crowe, A. J., Smith, P. J., Atassi, G., Chem-Biol Interact, 32, 171 (1980).

[3] Srivastava, T. N., Chauhan, A. K. S., Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem., 7(4), 373(1977).

[4] Khoo, L. E., Charland, J. P., Gabe, E. J., Smith, F. E., Inorg. Chim. A cta, 128, 139(1987).

[5] Hutton, R. E., Burley, J. W., Oakes, V., J. Organomet Chem., 156, 369(1978).

[6] Heinert, D., Martell, A. E., J. Am. Chen. Soc., 84, 3257 (1962).

[7] Randaccio, L., J. Organom et Chem., 55, C58(1973).

SYNTHESIS AND STRUCTURES OF THE COM PLEXES OF β -AL KO XY CA RBO NYL ETHYL TIN TRICHLOR DESW ITH 2-HYD RO XY -1-NA PHTHAL DENEAN L INES

Bao Ming Zhang Lijuan He Qinglin Liu Baodian

(Department of Chemistry, Northeast Nom al University, Changchun 130024)

Xing Yan L in Yonghua J ia Hengqing

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese A cadenia Sinica, Changchun 130022)

Fourteen new organotin complexes were synthesized by the reaction of β -alkoxycarbonylethyltin trichlorides and corresponding 2-hydroxy-1-naphthalideneanilines Their structures were characterized by elemental analysis, **R** and H NM R. The crystal structure of Cl₃SnCH₂CH₂COOBu · 2-HOC₁₀H₆CH = NC₆H₄CH₃-4 were determined by method of X-

ray diffraction. The crystal belongs to triclic system with space group P 1. The cell parameters are: a = 1.2487(6) nm, b = 1.3551(7) nm, c = 0.9385(3) nm, $\alpha = 92.85(3)$, $\beta = 104.68(3)$, Y = 70.43(4), V = 1.4464(1) nm³, $D_c = 1.33$ g/cm³, Z = 2, F(000) = 588. The ligands coordinate to tin atom via phenolic oxygen atom. Coordination of carbonyl oxygen atom to tin atom are still exist in the complexes. The coordination number of tin atom is 6

Keywords: β -alkoxycarbonylethyltin trichloride Schiff base complex synthesis structure