

研究简报

0627.42

# 含杂环羧酸基二苄基锡(IV)配合物的合成与表征

尹汉东 张如芬<sup>✓</sup> 马春林\*

(聊城师范学院化学系, 聊城 252059)

以二苄基二氯化锡和杂环羧酸钠为原料合成了十种新的有机锡配合物  $(\text{PhCH}_2)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CR})_n\text{Cl}_{2-n}$  ( $n=1$  或  $2$ ,  $\text{R}$ =杂环)。用元素分析、IR、 $^1\text{H}$  NMR 和 TG 表征了配合物的组成和结构。

二苄基锡

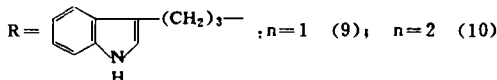
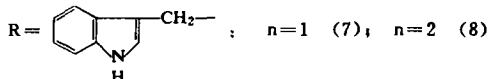
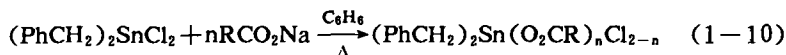
有机锡

配合物

关键词: 二苄基二氯化锡 杂环羧酸盐

由于某些羧酸基二烷基锡的配合物具有很好的抗癌活性<sup>[1]</sup>, 近年来对其合成的研究已有较多的报道<sup>[2,3]</sup>, 但关于含杂环羧酸基二苄基锡配合物的合成研究尚未见报道。考虑到杂环化合物具有一些特殊的生物活性, 本文用二苄基二氯化锡与杂环羧酸钠反应, 合成了十种新的有机锡配合物。经元素分析、IR、 $^1\text{H}$  NMR 和 TG 测定, 确定了这些配合物是二苄基锡与杂环羧酸钠的 1:1 和 1:2 加成物, 杂环羧酸基与锡原子之间是以双氧形式配位。

反应产物表示如下:



## 1 实验部分

### 1.1 仪器和测试方法

Yanaca MT-3 型自动元素分析仪, 锡含量采用重量分析法测定, 氯用氧瓶燃烧法测定;

收稿日期: 1996-12-27。 收修改稿日期: 1997-04-15。

山东省青年科学基金资助项目。

\* 通讯联系人。

第一作者: 尹汉东, 男, 40 岁, 副教授, 研究方向: 金属有机化学。

Nicolet—5DX IR谱仪, KBr 压片; JEOL-FX-90Q 型<sup>1</sup>H NMR 谱仪, TMS 为内标, CDCl<sub>3</sub> 为溶剂; PE-DSC2C型热重分析仪。

## 1.2 配合物(1~10)的合成一般步骤

在 Schlenk 管中加入杂环羧酸钠、二苄基二氯化锡<sup>[4]</sup>和溶剂苯, 30℃ 温度下搅拌 16 h, 抽滤, 滤液浓缩, 得白色固体, 用丙酮-石油醚重结晶。在配合物(1, 3, 5, 7, 9)的合成中, 二苄基二氯化锡与相应杂环羧酸钠的摩尔比为 1 : 1; 而在(2, 4, 6, 8, 10)的合成中摩尔比为 1 : 2.1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的合成及有关性质

十种含杂环羧基二苄基锡配合物的元素分析及物理性质见表 1。元素分析表明, 配合物(1, 3, 5, 7, 9)是二苄基锡与杂环羧酸钠的 1 : 1 加成物, 而配合物(2, 4, 6, 8, 10)是 1 : 2 加成物。配合物易溶于四氢呋喃、氯仿、丙酮, 难溶于石油醚、正己烷等溶剂中。

表 1 配合物的元素分析及物理性质数据

Table 1 Elemental Analysis Data and Physical Properties of the Complexes

| comp. | elemental analysis (calcd.) % |                |                |                |                  | yield | m. p.  |
|-------|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|-------|--------|
|       | C                             | H              | N              | Cl             | Sn               | %     | ℃      |
| 1     | 51.52<br>(51.00)              | 3.87<br>(3.83) |                | 7.99<br>(7.92) | 26.92<br>(26.52) | 92.3  | 129-31 |
| 2     | 43.85<br>(43.63)              | 3.94<br>(3.85) |                |                | 22.90<br>(22.62) | 91.2  | 170-2  |
| 3     | 52.87<br>(52.39)              | 4.08<br>(3.96) | 3.16<br>(3.05) | 7.82<br>(7.73) | 26.12<br>(25.89) | 85.1  | 156-8  |
| 4     | 57.50<br>(57.28)              | 4.12<br>(4.07) | 5.23<br>(5.14) |                | 21.96<br>(21.77) | 82.3  | 193-5  |
| 5     | 52.42<br>(52.39)              | 3.98<br>(3.96) | 3.10<br>(3.05) | 7.82<br>(7.73) | 26.10<br>(25.89) | 84.8  | 90-1   |
| 6     | 57.20<br>(57.28)              | 4.01<br>(4.07) | 5.10<br>(5.14) |                | 22.05<br>(21.98) | 80.6  | 182-4  |
| 7     | 56.85<br>(56.46)              | 4.39<br>(4.34) | 2.79<br>(2.74) | 7.05<br>(6.94) | 23.40<br>(23.25) | 92.2  | 67-8   |
| 8     | 63.22<br>(62.89)              | 4.78<br>(4.66) | 4.35<br>(4.31) |                | 18.34<br>(18.28) | 91.7  | 171-3  |
| 9     | 57.99<br>(57.89)              | 4.91<br>(4.87) | 2.65<br>(2.60) | 6.50<br>(6.58) | 22.25<br>(22.04) | 90.8  | 66-8   |
| 10    | 64.61<br>(64.70)              | 5.40<br>(5.43) | 3.93<br>(3.97) |                | 16.70<br>(16.82) | 89.5  | 96-7   |

## 2.2 热重分析

热重分析在氮气气氛中进行,温度范围 200~600 °C,升温速度为 5 °C/min。配合物(1,3,5,7,9)中,在 165~190 °C 间发生强放热分解,从失重率可以断定是 Sn—Cl 键断裂;在 200~250 °C 有放热峰,属于 Sn—O 键断裂,失去配体。配合物(2,4,6,8,10)中,在 210~255 °C 时失去配体,发生 Sn—O 键断裂。配合物(1~10)在 270~340 °C 时失去两个苄基,发生 Sn—C 键断裂。由以上热重分析可知,Sn—Cl 键比 Sn—O 键易断裂,因此一取代产物(1,3,5,7,9)的稳定性比二取代产物(2,4,6,8,10)弱,这与一取代产物的熔点比相应二取代产物的熔点低是一致的。

## 2.3 IR 和 $^1\text{H}$ NMR

配合物(1~10)的红外特征吸收频率及核磁共振氢谱见表 2。通过对配合物(1~10)的红外光谱与原料的红外光谱相比较,可以发现约在  $460\text{ cm}^{-1}$  出现了一个新的吸收峰,表明了 Sn—O 键的形成。

分析配合物(1~10)的红外光谱可知,配合物中酰氧基不对称伸缩振动( $\nu_{\text{as}}^{\text{CO}_2}$ )和对称伸缩振动( $\nu_{\text{s}}^{\text{CO}_2}$ )的差值( $\Delta\nu_{\text{CO}_2}$ )在  $169\sim 217\text{ cm}^{-1}$  之间,而相应的游离杂环羧酸钠盐的酰氧基的  $\Delta\nu_{\text{CO}_2}$  在  $143\sim 170\text{ cm}^{-1}$  之间,两者之差小于  $60\text{ cm}^{-1}$ ,因此,在这些配合物中,酰氧基是以双氧形式与锡原子配位<sup>[5]</sup>。

表 2 配合物的 IR、 $^1\text{H}$  NMR 谱数据  
Table 2 IR and  $^1\text{H}$  NMR Data of the Complexes

| comp. | IR ( $\text{cm}^{-1}$ )         |                                |                           |                            |                            | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ , ppm) |                          |      |
|-------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------------|--------------------------|------|
|       | $\nu_{\text{as}}^{\text{CO}_2}$ | $\nu_{\text{s}}^{\text{CO}_2}$ | $\Delta\nu_{\text{CO}_2}$ | $\nu_{\text{Sn}-\text{C}}$ | $\nu_{\text{Sn}-\text{O}}$ | $-\text{CH}_2-\text{Sn}$           | Ph—H<br>heteroaromatic—H | N—H  |
| 1     | 1590(s)                         | 1373(s)                        | 217(170)*                 | 592(m)                     | 469(m)                     | 3.14                               | 6.50—7.64                |      |
| 2     | 1589(s)                         | 1375(s)                        | 214(170)                  | 610(m)                     | 468(m)                     | 3.12                               | 6.45—7.50                |      |
| 3     | 1630(s)                         | 1413(s)                        | 217(143)                  | 599(m)                     | 453(m)                     | 3.00                               | 7.0—8.78                 |      |
| 4     | 1616(s)                         | 1410(s)                        | 206(143)                  | 605(w)                     | 460(m)                     | 3.04                               | 7.05—8.80                |      |
| 5     | 1612(s)                         | 1405(s)                        | 207(144)                  | 615(w)                     | 452(m)                     | 2.96                               | 7.06—9.20                |      |
| 6     | 1613(s)                         | 1410(s)                        | 203(144)                  | 616(w)                     | 451(m)                     | 3.16                               | 7.0—9.28                 |      |
| 7     | 1577(s)                         | 1417(s)                        | 169(150)                  | 581(w)                     | 453(w)                     | 3.02                               | 6.90—7.48                | 7.96 |
| 8     | 1576(s)                         | 1395(s)                        | 179(150)                  | 584(m)                     | 451(m)                     | 2.96                               | 6.94—7.62                | 7.98 |
| 9     | 1564(s)                         | 1380(s)                        | 184(154)                  | 590(w)                     | 456(w)                     | 3.06                               | 6.46—7.75                | 7.90 |
| 10    | 1587(s)                         | 1414(s)                        | 173(154)                  | 567(w)                     | 460(w)                     | 2.97                               | 6.90—7.64                | 7.90 |

\* 相应杂环羧酸钠盐的  $\nu_{\text{as}}^{\text{CO}_2}$  和  $\nu_{\text{s}}^{\text{CO}_2}$  的差值。

配合物(1~10)的 $^1\text{H}$  NMR 数据与预定结构相符。苯环和芳杂环上的质子在 6.45~9.28 ppm 间是多重峰;与锡原子相连的亚甲基上的质子在 2.96~3.16 ppm 处有强的吸收峰;由于 Sn—H 的偶合作用出现了峰的分裂,配合物(1,5,8,10)的偶合常数( $J_{\text{Sn}-\text{H}}$ )分别为 47.31、46.85、47.25、47.32 Hz,这说明这些配合物在溶剂中具有类似的结构。

## 参 考 文 献

- [1] 杨志强、宋雪清、谢庆兰, 有机化学, 1996, 16, 111.  
[2] Gielen, M.; Khouloufi, A. E.; Biesmans, M.; Willem, R. *Polyhedron*, 1992, 11, 1861.  
[3] Gielen, M.; Boualam, M.; Mahieu, B.; Tiekink, E. R. *Appl. Organomet. Chem.*, 1994, 8, 19.  
[4] Sisido, K. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 588.  
[5] Catterick, J.; Thornton, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1977, 20, 291.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DIBENZYLtin(IV)  
COMPLEXES WITH HETEROAROMATIC CARBOXYLATES

Yin Handong Zhang Rufen Ma Chunlin

(Department of Chemistry, Liaocheng Teachers College, Liaocheng 252059)

Ten new organotin complexes  $(\text{PhCH}_2)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{C-R})_n\text{Cl}_{2-n}$  ( $n = 1$  or  $2$ ; R = heteroaromatic group) were synthesized by the reaction of dibenzyltin dichloride and corresponding sodium heteroaromatic carboxylates, and characterized by elemental analysis, IR,  $^1\text{H}$  NMR and TG.

**Keywords:** dibenzyltin dichloride heteroaromatic carboxylate