

研究简报

062742

三(2-甲基-2-苯基丙基)锡(IV)苯氧乙酸酯的合成和晶体结构

包明 贺庆林 刘宝殿*

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

邢彦 林永华

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

合成、表征了三(2-甲基-2-苯基丙基)锡苯氧乙酸酯, 测定了其晶体结构。晶体属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。晶胞参数: $a=1.0577(4)$ nm, $b=2.0106(9)$ nm, $c=1.0085(3)$ nm, $\alpha=95.25(3)^\circ$, $\beta=119.07(3)^\circ$, $\gamma=75.77(3)^\circ$, $V=1.8160(1)$ nm³, $D_c=1.22$ g/cm³, $Z=2$ 。化合物中锡原子呈畸变四面体构型。

三烷基锡

有机锡

关键词:

三(2-甲基-2-苯基丙基)锡苯氧乙酸酯

合成

晶体结构

三烷基锡羧酸酯具有很强的生物活性, 其结构也具有多样性。生物活性与结构亦有着密切的联系。具有五配位锡原子的线型聚合结构和螯合单体配位结构的三烷基锡羧酸酯, 具有很强的杀菌活性。具有四配位锡原子单体结构的三烷基锡羧酸酯, 具有很强的杀螨活性^[1]。因此, 研究三烷基锡羧酸酯的结构, 有助于预测其生物活性, 为开发应用三烷基锡羧酸酯化合物提供理论依据。当分子内含有N、O、S等竞争配位原子时, 通过测定三烷基锡羧酸酯的晶体结构, 亦可模拟研究生物体内的反应, 预测其生物活性作用机理^[2]。因此, 研究三烷基锡羧酸酯的结构具有重要意义。本文合成并表征了三(2-甲基-2-苯基丙基)锡苯氧乙酸酯, 测定了其晶体结构。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

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 IR 光谱仪; 美国 Unity-400 NMR 摄谱仪; 美国 Nicolet R3M/E 四圆衍射仪。三(2-甲基-2-苯基丙基)氢氧化锡按文献[3]制备, 苯氧乙酸参考文献[4]合成。

1.2 化合物的合成

在150 ml 锥形瓶中加入1.6 g (3 mmol) 三(2-甲基-2-苯基丙基)氢氧化锡和0.5 g (3.5 mmol) 苯氧乙酸, 25 ml 苯为溶剂, 电磁搅拌回流脱水4 h。冷却, 加入0.5 g 无水 NaHCO₃

收稿日期: 1997-01-20。 收修改稿日期: 1997-05-26。

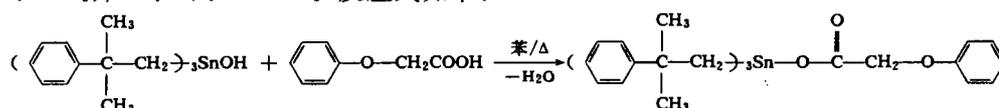
吉林省科委应用基础研究资助项目。

* 通讯联系人。

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。

粉末,搅拌 15 min,除去过量的苯氧乙酸。过滤,滤液经旋转蒸发除苯,剩余物用石油醚(60~90℃)重结晶,得无色晶体,产率为 87.2%,m.p. 为 58~60℃。元素分析(计算值): $C_{38}H_{46}O_3Sn$, C:68.26(68.16), H:6.85(6.93), Sn:17.82(17.73)。IR:固体(KBr 压片),1665,1336(ν_{COO}), 506,448 cm^{-1} (ν_{SnC_3});溶液(CCl_4),1665,1339(ν_{COO}),506,448 cm^{-1} (ν_{SnC_3})。 1H NMR($CDCl_3/Me_3Si$): δ 6.82~7.32(m, Ar-H),4.45(s, CH_2O),1.12~1.18(m, Me_2CCH_2)。 ^{13}C NMR($CDCl_3/Me_4Si$): δ 66.2($-CH_2-$),171.9(COO),37.7(CH_3-),33.9($-CH_2-$),46.4($-C-$)。 ^{119}Sn NMR

($CDCl_3$)/ Me_4Sn): δ 105.0。反应式如下:



1.3 晶体结构的测定

将标题化合物在石油醚(60~90℃)中培养单晶,取一尺寸为 0.32×0.26×0.40 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 $MoK\alpha$ 射线($\lambda=0.07169$ nm),以 $\omega/2\theta$ 扫描方式,在 $0^\circ < 2\theta < 5^\circ$ 范围内共收集了 6915 个独立衍射点,其中可观测点为 6764 个 [$I > 3\sigma(I)$]。衍射强度经 L_p 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 $R=0.039$, $R_w=0.037$ 。计算使用 SHELXTL 程序系统,在 Eclips S/140 型计算机上完成。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

标题化合物的晶体属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,晶胞参数: $a=1.0577(4)$ nm, $b=2.0106(9)$ nm, $c=1.0085(3)$ nm, $\alpha=95.25(3)^\circ$, $\beta=119.07(3)^\circ$, $\gamma=75.77(3)^\circ$, $V=1.8160(1)$ nm³, $D_c=1.22$ g/cm³, $Z=2$, $F(000)=696$ 。

非氢原子坐标及热参数列于表 1,表 2 为部分键长和键角数据。标题化合物的分子结构及其在晶胞中的排列示于图 1。

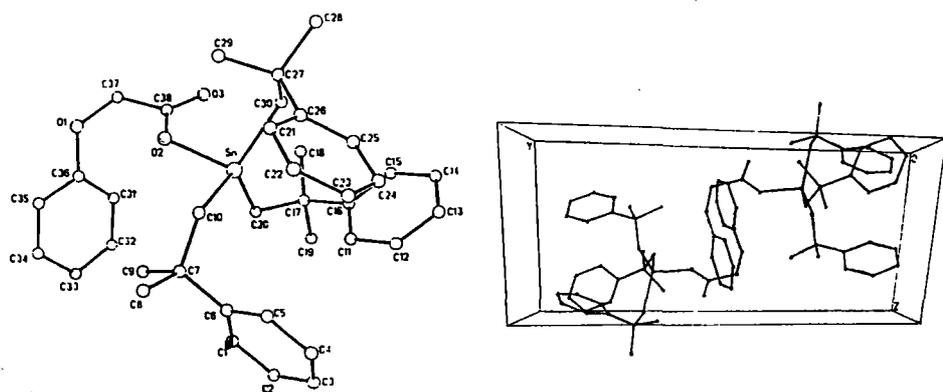


图 1 标题化合物的结构及晶胞图

Fig. 1 Structure of title compound and the molecular packing

表 1 非氢原子坐标和热参数

Table 1 Non-Hydrogen Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and their Thermal Parameters ($\times 10^3$, nm²)

atom	x	y	z	U^*	atom	x	y	z	U^*
Sn	3017(1)	6852(1)	7406(1)	31(1)	C(21)	6453(5)	7978(2)	9107(5)	53(2)
C(1)	74(4)	7969(2)	3063(4)	43(2)	C(22)	6296(5)	8614(3)	8534(5)	70(3)
C(2)	-1028(5)	8576(2)	2752(5)	54(2)	C(23)	5311(6)	9157(3)	8572(6)	81(3)
C(3)	-646(5)	9179(2)	3327(5)	61(2)	C(24)	4440(6)	9098(3)	9201(7)	87(4)
C(4)	803(5)	9189(2)	4208(5)	58(2)	C(25)	4589(5)	8464(2)	9767(5)	61(3)
C(5)	1908(5)	8591(2)	4545(4)	47(2)	C(26)	5590(4)	7890(2)	9730(4)	39(2)
C(6)	1560(4)	7966(2)	3980(4)	35(2)	C(27)	5752(4)	7206(2)	10391(4)	38(2)
C(7)	2810(4)	7320(2)	4330(4)	37(2)	C(28)	6431(5)	7261(2)	12134(4)	52(2)
C(8)	3794(5)	7433(3)	3669(5)	62(2)	C(29)	6776(4)	6611(2)	10072(5)	51(2)
C(9)	2230(5)	6686(2)	3618(4)	53(2)	C(30)	4213(4)	7036(2)	9775(4)	39(2)
C(10)	3818(4)	7198(2)	6053(4)	43(2)	C(31)	1552(5)	5016(2)	4577(5)	55(2)
C(11)	333(5)	8342(2)	7191(5)	54(2)	C(32)	410(5)	5252(3)	3146(5)	67(3)
C(12)	590(5)	8977(2)	7746(6)	65(3)	C(33)	666(5)	5232(3)	1958(5)	71(3)
C(13)	702(5)	9172(2)	9113(6)	67(3)	C(34)	2067(6)	4960(3)	2148(5)	67(3)
C(14)	582(5)	8723(3)	9959(5)	68(3)	C(35)	3266(5)	4712(2)	3596(5)	59(3)
C(15)	331(5)	8078(2)	9411(5)	54(2)	C(36)	2980(4)	4752(2)	4788(5)	47(2)
C(16)	202(4)	7878(2)	8015(4)	39(2)	C(37)	4070(5)	4629(2)	7469(5)	58(2)
C(17)	-99(4)	7179(2)	7393(4)	41(2)	C(38)	3666(4)	5365(2)	7870(4)	43(2)
C(18)	386(5)	6652(2)	8643(5)	57(2)	O(1)	4217(3)	4522(1)	6149(3)	55(1)
C(19)	-1784(4)	7277(3)	6338(5)	65(3)	O(2)	3861(3)	5821(1)	7200(3)	43(1)
C(20)	682(4)	6894(2)	6434(4)	41(2)	O(3)	3218(3)	5492(2)	8790(3)	61(1)

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

表 2 部分键长和键角

Table 2 Selected Bond Lengths ($\times 10^{-1}$ nm) and Bond Angles ($^\circ$)

Sn-C(10)	2.156(5)	C(10)-Sn-C(20)	119.2(1)
Sn-C(30)	2.140(3)	C(20)-Sn-C(30)	117.8(2)
Sn-C(20)	2.151(4)	C(20)-Sn-O(2)	101.7(1)
Sn-O(2)	2.081(2)	C(10)-Sn-C(30)	114.1(2)
C(38)-O(2)	1.297(6)	C(10)-Sn-O(2)	93.2(1)
C(38)-O(3)	1.215(6)	C(30)-Sn-O(2)	104.9(1)

由图 1 可知,每个晶胞含有 2 个分子,一个分子中的苯氧基氧原子和羧基氧原子与另一分子中的锡原子相距很远,故未能生成分子间的氧锡配键。每个分子中的 Sn 原子与 O(1)、O(3) 的距离分别为 0.4766 nm 和 0.3099 nm,均大于 Sn 原子和 O 原子的 Van der Waals 半径之和 0.280 nm^[5],故亦未能生成分子内的苯氧基氧原子或羧基氧原子与锡原子的配键,这看来是由于与锡相连的三个体积很大的 2-甲基-2-苯基丙基的空间阻碍作用所致。

C(38)-O(2)、C(38)-O(3)键长分别为 1.297(6) nm 和 1.215(6) nm,相差较大,和 O(3) 不与 Sn 配位的事实是一致的。

围绕 Sn 原子的键角 C-Sn-C 和 C-Sn-O 由 93.2(1) $^\circ$ 变化至 119.2(1) $^\circ$,表明分子中锡原子呈畸变四面体配位构型。其中键角 C(10)-Sn-O(2)仅为 93.2(1) $^\circ$,这可能也与 2-甲基-2-苯基丙基的空间拥挤作用有关。

2.2 红外光谱

红外光谱数据对于研究三烷基锡羧酸酯结构,非常重要^[6]。具有四配位锡原子的三烷基锡羧酸酯,其固体和溶液的红外光谱一致,且 $\Delta\nu_{\text{COO}}$ ($\nu_{\text{COO}}^{\text{as}} - \nu_{\text{COO}}^{\text{s}}$) 较大,一般在 300 cm^{-1} 左右。标题化合物固体和溶液的红外光谱无差别, $\Delta\nu_{\text{COO}} = 329 \text{ cm}^{-1}$, 表明化合物为具有四配位锡原子的三烷基锡羧酸酯。Sn-C 键有两个伸缩振吸收峰,分别为 506 cm^{-1} 和 448 cm^{-1} ,这是由于三个 Sn-C 键不在同一平面之故。

标题化合物三(2-甲基-2-苯基丙基)锡苯氧乙酸酯具有四配位锡原子的单体结构,与具有很强杀螨活性的测定结果一致^[2]。

参 考 文 献

- [1] Davies, A. G.; Smith, P. J. *Compreh. Organomet. Compd.*, Oxford, 1982.
 [2] Robert, G. S.; Jean, F. V. et al *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 3147.
 [3] Reichle, W. T. *Inorg. Chem.*, 1988, 5, 87.
 [4] Faldini, M. et al *Ital.*, 1981, 618, 330.
 [5] 谢庆兰,徐效华等,化学学报,1991,49,1085.
 [6] Ford, B. F. E.; Sams, J. R. *J. Organomet. Chem.*, 1970, 21, 345.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF TRIS(2-METHYL-2-PHENYL PROPYL)TIN(IV) PHENOXYACETATE

Bao Ming He Qinglin Liu Baodian

(Department of chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Xing Yan Liu Yonghua

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academia Sinica Changchun 130022)

The title compound $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{Sn}$ was synthesized by the reaction of tris(2-methyl-2-phenyl propyl) tin hydroxide and phenyloxyacetic acid in benzene. The structure was characterized by elemental analysis, IR and NMR (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn) spectra. The crystal structure was determined by X-ray diffraction. The crystal belongs triclinic space group $P\bar{1}$. The cell parameters are: $a = 1.0577(4) \text{ nm}$, $b = 2.0106(9) \text{ nm}$, $c = 1.0085(3) \text{ nm}$, $\alpha = 95.25(3)$, $\beta = 119.07(3)$, $\gamma = 75.77(3)$, $V = 1.8160(1) \text{ nm}^3$, $D_c = 1.22 \text{ g/cm}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 696$. The organotin compound is monomeric, with the metal atom in distorted tetrahedral coordination environment.

Keywords: tris(2-methyl-2-phenyl propyl)tin phenoxyacetate synthesis crystal structure