Vol. 14, No. 2 June, 1998

μ-氧-双(三苄基锡)的合成及晶体结构

冯泳兰・ _ _ / 介代治

0627.42

(新阳师范专科学校化学系,新阳 421008)

用 X-射线衍射方法测定了 μ -氧-双(三苄基锡)的晶体结构、该化合物晶体属三方晶系、空间群 为 R 3,晶体学参数: a = b = c = 0.9646 nm, $a = \beta = y = 83.99$ (1)°, V = 0.8840 nm³、 Z = 1, $D_x = 1.503$ g·cm⁻¹, $\mu = 14.473$ cm⁻¹, P(000) = 402, R = 0.028。Sn-O 键长 0.1916 nm, Sn-C 键 长 0.2168 nm, Sn-O-Sn 键角为 180.00(0)°, 三个 O-Sn-C 键角在 108.16 到 108.25(9)°之间、 Sn-CH₂-Ph 键角 110.8°, 三个苯环互相垂直, 六个苄基以反交叉式构型、分子以氧原子为中心对称, 在质谱中 Sn-C 键裂解形成苄基离子基峰。



有机锡化合物具有明显的抗瘤活性和丰富的反应性以及结构多样性^[1,2],引起人们广泛的研究与应用^[3,4]。关于苄基锡化合物的合成虽已报道^[5],但是,关于标题化合物的结构迄今未见报道,我们用改进的方法制得了该化合物,并获得其单晶,用 X-射线衍射方法测定了它的晶体分子结构,发现该晶体分子结构中氧原子与两个锡原子显示线性排列等一些有意义的结构特征。

1 实验部分

第2期

1998年6月

1.1 试剂和仪器

氯化苄、金属锡均为化学纯。碳、氢分析用 Perkin-Elmer 2400 型元素分析仪测定, MS 在中国科学院科学仪器厂 KYKYQP1000A 质谱仪(250℃, El 电离方式)测定, 荷兰 ENRAT-NONIUS CAD, 四圆衍射仪, X₄ 熔点测定仪。

1.2 化合物的合成

化合物按改进方法[5]制取;

$$PhCH_{2}Cl+Sn \xrightarrow{n-BuOH} (PhCH_{2})_{3}SnCl \xrightarrow{\begin{subarray}{c} 1 \\ \hline 1_{2}/Mg \\ (a) \\ \hline (b) \\ \hline \end{subarray} (b)$$

a;针状无色晶体,m.p. 142~144℃,收率 75.1%;b;白色固体,m.p. 119~120℃,收率 93.8%,C42H42Sn2O,C 62.89%,H 5.36%,计算值;C 63.04%,H 5.29%。

1.3 晶体分子结构分析

μ-氧-双(三苄基锡)的单晶体在水中缓慢结晶获得,为无色透明晶体,选取一颗

收稿日期:1997-01-22。 收修改稿日期:1997-11-04。

湖南省教育委员会资助。

[∗]通讯联系人。

第一作者,冯泳兰、女、38岁、副教授;研究方向:配位化学。

0.20 \sim 0.25 \sim 0.20 mm的单晶,在四圆衍射仪上,采用石墨单色器 MoK。射线($\lambda = 0.071073$ nm),以 $\theta \sim 2\theta$ 可变速率扫描,在 2° $\leq \theta \leq$ 25°范围收集 3326 个独立衍射点,其中可观察衍射点 2314 个,衍射强度经 L,因子校正处理,得 $I > 3\sigma(I)$ 的衍射点 2288 个进行结构分析和结构修 正。晶体结构首先用 Patterson 法确定 Sn 原子位置,然后用差值 Fourier 法确定非氢原子和理论 加氢法确定氢原子在晶胞中的位置坐标,经全矩阵最小二乘法修正。最终收敛的偏差因子 R = 0.028, $R_w = 0.037$,最终差值 Fourier 图上最高电子密度峰的最高度为 500 e/nm³,结构分析全 部计算在 PDP 11/44 计算机上用 SDP-PLUS 程序系统完成。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

 μ -氧-双(三苄基锡)C₄₂H₄₂Sn₂O、 M_w =800.22,三方晶系,空间群为 R 3、晶胞参数:a=b=c=0.9646 nm。 $a=\beta=y=83.99(1)^\circ$, V=0.8840 nm³, Z=1, $D_x=1.503$ g·cm⁻³, $\mu(M_0Ka)=14.473$ cm⁻¹, F(000)=402。

化合物的原子坐标和等效温度因子列于表 1,表 2、3 分别是部分键长和键角值,图 1 为分子结构图。



图 1 μ-氧-双(三苄基锡)的分子结构 Fig. 1 Molecule structure of μ-oxygen-bis(tribenzyltin) in the crystal

.

• 145 •

atom	<i>x</i>	¥	z	Beq(nm ²)
Sn	0. 396	0. 396	0. 396	0.02212(1)
0	0. 500	0.500	0.500	0. 0495 (3)
C(7)	0.1813(3)	0. 4902(3)	0.4051(4)	0.0368(6)
C(1)	0.1692(3)	0.7092(3)	0,2349(3)	0.0335(6)
C(2)	0.1560(3)	0.8530(4)	0.2087(3)	0.0380(6)
C(3)	0.1447(3)	0 9381(4)	0.3177(4)	D. 040817)
C(4)	0.1491(4)	0.8756(4)	0.4531(4)	0.0405(7)
C(5)	0.1629(3)	0 7324(4)	0.4797(3)	0.0360:6)
C(6)	0.1711(3)	0.6460(3)	0.3719(3)	0.0289(5)
H(1)	0.180(4)	0.648(4)	0.158(4)	0.023(8)
H(2)	0.155(3)	0. 897 (3)	0.122(3)	0.015(7)
H(3)	0.130(4)	1.060(4)	0.296(4)	0.037(9)
H(4)	0.146(4)	0.928(4)	0.547(4)	0.04(1)
H(5)	0.168(4)	0.689(4)	0.573(4)	0.023(7)
H(71)	0.138(4)	0.453(4)	0.508(4)	0.024(8)
H(72)	0.140(5)	0.445(5)	0.299(5)	0.07(1)

表1 化合物的原子坐标参数和热参数

表 2 化合物的部分键长

Table 2 Selected Bond Lengths (> 10) nm

Sn-0	1.92(4)	C(3)-C(4)	I. 384(5)	C(I)-H(I)	0.99(4)
Sn-C(7)	2.168:3)	C(4) - C(5)	1.373(5)	C(2)~H(2)	0.99(4)
C(1) - C(2)	1. 379(5)	C(5) - C(6)	1. 391(5)	C(3)~H(3)	1.17(4)
C(1) - C(6)	1.398(5)	C(7)-H(71)	1.08(3)	C(4)~H(4)	I. 08(4)
C(2)-C(3)	1.389(5)	C(7) = H(72)	1.27(5)	C(5)~H(5)	0.95(3)

表 3 化合物的部分键角

Table 3 Selected Bond Angles (*)

		-		
Sn-O-Sn	180.00(0)	C(2) - C(3) - C(4)	118.6(4)	
O = Sn = C(71)	108.18(9)	C(3) - C(4) - C(5)	120.9(3)	
C(71)-Sn-C(72)	110,8(1)	C(5) - C(6) - C(7)	121.1(3)	
C(2) - C(1) - C(6)	120.7(3)	C(1) - C(6) - C(5)	118.0(3)	
C(1) - C(2) - C(3)	120.8(3)	H(71) - C(7) - H(72)	130(4)	

从图1和结构参数可知,晶体属 R3空间群,晶体有对称中心,整个分子在晶体中关于氧原 子为中心对称。一般无机共价氧化物以及醇、酚、醚中具有三角形结构,H(R)-O-H(R)键角在 100~110°左右,而 #氧-双(三苄基锡)分子中,Sn-O-Sn 键角 180.00(0)°,典型的直线形成键, 两个 Sn 原子所连六个苄基的空间效应可能对 Sn-O-Sn 成键形式有关系,含氧化合物具有这种 结构不多见,目前见到的另一化合物(SiH_a)₂O,其 Si-O-Si 也是直线形的类似结构,说明在氧原 子上可能存在 sp 杂化^[6]。三个苄基与 Sn 相互构成的三个键角几乎相等、在 110.7~110.8°、路 大于正四面体的 109.5°键角,而 0 和三个苄基与 Sn 相互构成的键角在 108.16~108.25°之间, 略小于 109.5°, 氧原子与苄基上的三个亚甲基碳原子在空间的距离相等, 均为 0.331 nm。三个

Sn-C 键长相等 0.2168(3) nm,比[7]中的 Sn-C 键(0.210 nm)长,而 Sn-O 键 0.192 nm 却比[7] 中的 Sn-C 键(0.2115 nm)短了 0.0195 nm,这些暗示着标题化合物中基团的空间效应和 Sn-O 键中弱重键可能存在,因而 Sn 原子上四个基团组成一个变形的四面体,Sn-O-Sn 两边的六个 苄基正好互成反交叉构型,整个分子关于氧原子对称,氧原子位于两个三棱锥的共顶点处。三 个苯环的六个内角类似,与亚甲基相连的碳内角及其对位碳内角稍小于正六边形内角,其余四 个角均略大于 120°,苯环的 C-C 键亦呈对称,且环碳原子具有很好的共平面性,因此,构成稍扁 的六边形。苯环相连的亚甲基与环的共平面性稍差,分别离所在平面距离为 0.0056、0.0048 和 0.0045 nm,每个 Sn 上的三个苯环在空间几乎互相垂直,即三个苯环互相构成的二面角分别为 Cp₁ 与 Cp₂ 89.4°,Cp₂ 与 Cp₃ 90.6°,Cp₁ 与 Cp₃ 为 90.4°,因而,六个苯环在空间分别组成三对相 互平衡的环平面。

2.2 化合物的质谱研究

标题化合物在质谱(250C)过程中发生碎裂形成 Sn 原子上还保留有 1~3 个苄基的各种 离子碎 片,并观察到化合物的 Sn-C 键和 Sn-O 键碎裂的相应离子峰,但未观察到 Ph-CH₂ 键裂 解碎片。另外,还发现 PhCH₂ 二聚离子峰,苯环碎裂峰以及 CH₃O⁷⁺ (m/z=31)等一些复杂的裂 解、重排反应的离子峰等^[8]。

化合物的 MS 裂解途径可能如下:



第2期

μ-氧-双(三苄基锡)的合成及晶体结构

• 147 •



参考文献

- [1] Crowe, A. J. ; Snith, P. J. ; Atassi, G. Chem-Biol. Interat. , 1980, 32, 171.
- [2] Aggarwal, R. C.; Vata, P.; Rao, D. S. S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, 43, 1922.
- [3] Liu, F. Q.; Wang, J. T. J. Organoment. Chem., 1988, 375, 35.
- [4] Singh, N. K. J. Organoment. Chem., 1990, 382, 375.
- [5]谢庆兰、徐效华等,化学学报,1990,50,508.
- [6]赫斯洛, R. B.、琼斯, K. 著,北京工业学院无机化学教研室等译,高等无机化学,中册,人民教育出版社, 1982,266.
- [7] 王积涛、高升华等,高等学校化学学报,1993,14(5),646.
- [8]宋凤瑞、余益民等,分析化学,1897,25(6),675.

SYNTHEIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF μ -OXYGEN-BIS (TRIBENZYLTIN)

Feng Yonglan Kuang Daizhi

(Department of Cemastry, Hengyang Teachers' College, Hengyang 421008)

The structure of μ -oxygen-bis (tribenzyltin) single crystal was determined by X-ray diffraction method. The crstal belongs to trigonal with space group $R\overline{3}$ and cell parameters: a=b=c=0.9646nm, $a=\beta=\gamma=83.99(1)^\circ$, V=0.8840 nm³, Z=1, $D_x=1.503$ g \cdot cm⁻³, $\mu=14.473$ cm⁻¹, F(000)=402, final R=0.028 for 2288 unique reflection $[I \ge 3\sigma(I)]$. The bond lengths of Sn-O is 0.1916 nm, all Sn-C bonds are 0.2168 nm. The bond angles of Sn-O-Sn is 180.00(0)°, furthermore, all O-Sn-C angles are between 108.16 and 108.25(9)°, and Sn-CH₂-Ph angles are 110.8°, benzene ring plane atright angles. The six PhCH₂ groups are oriented in staggered conformation. The structures of the title compound are symmetry on the oxygen atom. The base peak is the benzyl ion, that was formed by breaking the Sn-C bond in the mass spectrum.

Keywords: μ -oxygen-bis (tribenzyltin) crystal structure