

研究简报

三苾基锡(IV)炔基(烯基)膦酸衍生物的合成及结构表征

尹汉东* 马春林 张如芬

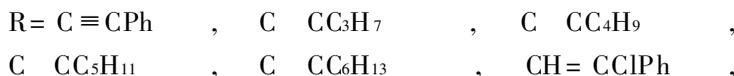
(聊城师范学院化学系, 聊城 252059)

关键词: 三苾基锡 炔基(烯基)膦酸 合成

分类号: O614.12

羟基锡的膦(磷)酸衍生物具有较强的杀虫、杀菌及除草等生物活性, 受到人们的极大关注^[1,2], 尤其是三烷基锡(IV)二硫代磷酸酯的合成及应用研究已有较多报道^[3,4], 但三烷基锡(IV)膦酸衍生物的合成研究很少^[5], 而三烷基锡(IV)不饱和烷基膦酸衍生物 $R_3SnOP(O)(OH)R'$ (R' 为炔基或烯基)的研究尚未见文献报道。我们以三苾基氯化锡和炔基(烯基)膦酸单钠为原料, 合成了 6 种三苾基锡(IV)炔基(烯基)膦酸类化合物。并用元素分析、红外光谱、核磁共振、氢谱和锡谱、质谱及热重分析等手段表征了这些化合物。

反应式表示如下:



1 实验部分

1.1 仪器与原料

X₄ 型显微熔点仪(温度计未校正), Nicolet 5DX 型红外光谱仪, KBr 压片, Yanaco M 3 型元素分析仪, 锡含量由重量法测定, JEOL FX 90Q 型核磁共振仪, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标, Me₄Sn 为外标, DDS 11A 型电导率仪, HP 5988 型质谱仪, EI 源 70eV, 200 C 直接进样, DELTA SERIES TGA 7 型热分析仪。

三苾基氯化锡按参考文献^[6]制备, 炔基(烯基)膦酸单钠参考文献^[7]方法合成。

1.2 三苾基锡(IV)炔基(烯基)膦酸衍生物的合成

称取 4.0mmol 三苾基氯化锡投入 100mL 圆底烧瓶中, 加入 20mL 苯, 搅拌至溶, 迅速加入 4.0mmol 炔基(烯基)膦酸单钠, 搅拌下回流 6h, 冷却, 过滤, 滤液减压浓缩至 2~3mL, 加入适量正己烷, 低温静置, 析出无色粒状晶体, 过滤, 真空干燥得产品。

2 结果与讨论

收稿日期: 1999 03 29. 收修改稿日期: 1999 09 13.

山东省自然科学基金(Q 98B01117)及山东大学晶体材料国家重点实验室资助课题。

通讯联系人。

第一作者: 尹汉东, 男, 42 岁, 副教授; 研究方向: 有机金属化学。

2.1 化合物的组成及有关性质

表 1 化合物的产率、熔点和元素分析数据

Table 1 Yield, m. p. and Elemental Analysis Data of Compounds

compound	yield/%	m. p. /°C	elemental analysis (calcd.) /%		
			C	H	Sn
1 (PhCH ₂) ₃ SnOP(O)(OH)C≡CPh	89	120 ~ 122	60.48(60.77)	4.63(4.75)	20.80(20.71)
2 (PhCH ₂) ₃ SnOP(O)(OH)C≡CC ₃ H _{7-n}	84	137 ~ 138	57.75(57.92)	5.44(5.42)	22.30(22.01)
3 (PhCH ₂) ₃ SnOP(O)(OH)C≡CC ₄ H _{9-n}	81	124 ~ 126	58.97(58.62)	5.78(5.65)	21.69(21.45)
4 (PhCH ₂) ₃ SnOP(O)(OH)C≡CC ₅ H _{11-n}	75	116 ~ 118	59.53(59.29)	5.92(5.86)	20.87(20.92)
5 (PhCH ₂) ₃ SnOP(O)(OH)C≡CC ₆ H _{13-n}	77	101 ~ 103	59.68(59.92)	6.05(6.07)	20.22(20.42)
6 (PhCH ₂) ₃ SnOP(O)(OH)CH=CClPh	82	136 ~ 138	57.36(57.13)	4.81(4.63)	19.65(19.47)

化合物 ~ 的元素分析数据及产率、熔点列于表 1。化合物元素分析结果与计算值相符, 它们是三苄基氯化锡与炔基(烯基)磷酸单钠的 1:1 反应产物。

所有化合物均为无色晶体。易溶于苯、THF、DMSO、DMF、三氯甲烷等有机溶剂, 难溶于水, 石油醚、正己烷等。在空气中稳定, 但它们的二氯甲烷溶液稳定性较差。

2.2 化合物的红外光谱和摩尔电导

该类化合物可能的结构为^[8]:

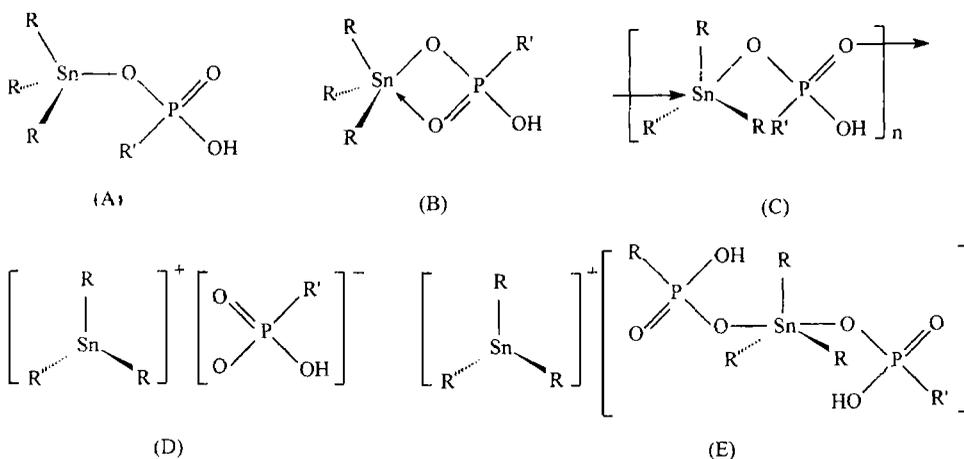


表 2 化合物的主要红外光谱数据和摩尔电导数据

Table 2 Data of Infra-Red Spectra and Molar Conductance of Compounds

compound	IR/cm ⁻¹								A _m / (S · cm ² · mol ⁻¹)
	ν _{O-H}	ν _{Ph-H}	ν _{C=C}	ν _{PO₃}	ν _{P=O}	ν _{P-C}	ν _{Sn-O}	ν _{Sn-C}	
1	3285s	3048s	2197m	1105vs	1029vs	756vs	698s	551w	30
2	3277m	3042s	2199w	1109s	1031s	755s	695s	547m	28
3	3292m	3051s	2206w	1098s	1024s	753vs	691s	550m	29
4	3290m	3048s	2196w	1106vs	1029s	756vs	698s	548m	27
5	3287m	3040s	2193w	1102s	1031s	752vs	695s	545m	28
6	3295s	3057s	1597m*	1111vs	1038s	759vs	693s	547w	31

* ν_{C=C}

三烷基锡(IV)磷酸衍生物的结构与磷酸基(PO₃)的不对称伸缩振动和对称伸缩振动的频率之差(PO₃^{as} PO₃^s)有关^[1]。从表 2 可以看出, 这些化合物 PO₃ 基团的不对称伸缩振动和

对称伸缩振动吸收分别出现在 $1102\sim 1111\text{cm}^{-1}$ 和 $1024\sim 1038\text{cm}^{-1[7]}$, ν_{PO_3} 为 $71\sim 78\text{cm}^{-1}$, 表明在这些化合物中典型的 $\text{P}=\text{O}$ 双键已不存在, $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}$ 之间发生了一定程度的平均化作用, 即 $\text{P}=\text{O}$ 键上的氧原子已参入了配位, 这就排除了该类化合物为(A)型结构的可能性。

化合物 $\text{Sn}-\text{C}$ 键的不对称伸缩振动吸收 ($\nu_{\text{Sn}-\text{C}}$) 出现在 $545\sim 550\text{cm}^{-1}$ 的区域, 但在较低频率区域, 我们没有观察到对称伸缩振动吸收峰, 说明在该类化合物中, 与锡原子相连的三个苄基可能以平面三角形或接近于平面三角形排列^[8], 由此可知化合物不会为(B)型结构。

化合物在 $1.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMF 溶液中的摩尔电导值出现在 $27\sim 31 \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (表 2) 的范围内, 表明这些化合物均为非电解质^[9], 而不是 1:1 型的电解质。由此可推断出该类化合物不是(D)型和(E)型结构, 而可能为(C)型结构。

2.3 化合物的核磁共振氢谱和锡谱

表 3 化合物的核磁共振氢谱和锡谱数据

Table 3 Data of ^1H NMR and ^{119}Sn NMR of Compounds (δ/ppm)

compound	^1H NMR						^{119}Sn NMR	
	Ph-H	SnCH_2Ph	$\text{C}\equiv\text{CCH}_2$	$-(\text{CH}_2)_n$	CH_3	O-H		
1	6.93~7.52(m, 20H)	2.76(s, 6H)					6.78(s, 1H)	-16.49
2	6.90~7.48(m, 15H)	2.74(s, 6H)	2.25(t, 2H)	1.47(m, 2H)	1.04(t, 3H)	6.81(s, 1H)		-18.33
3	7.02~7.42(m, 15H)	2.73(s, 6H)	2.23(t, 2H)	1.30~1.51(m, 4H)	0.92(t, 3H)	6.70(s, 1H)		-19.20
4	7.12~7.38(m, 15H)	2.71(s, 6H)	2.20(t, 2H)	1.20~1.46(m, 6H)	0.88(t, 3H)	6.75(s, 1H)		-18.96
5	6.92~7.34(m, 15H)	2.68(s, 6H)	2.22(t, 2H)	1.18~1.56(m, 8H)	0.90(t, 3H)	6.78(s, 1H)		-19.12
6	6.98~7.49(m, 20H)	2.85(s, 6H)	4.73(s, 1H)*				6.83(s, 1H)	-16.24

* $\text{C}=\text{C}-\text{H}$

化合物中苯环上的质子在 6.90~7.52ppm 处呈现多重峰, 与炔键相连的亚甲基质子的化学位移为 2.20~2.25ppm。在 2.68~2.85ppm 间的吸收峰归属于与锡原子相连的苄基上亚甲基质子的共振吸收, 由于 $^{119}\text{Sn}-\text{H}$ 的偶合作用, 分裂为一个正常单峰和一对对称的小卫星峰^[1], 其偶合常数为 65.84~74.67Hz。所有化合物的 ^{119}Sn 谱在 -16.24~ -19.20ppm 处有一吸收峰。由于其化学位移值差别较小, 说明各化合物中锡原子应具有相同的配位结构。此外, 由于所有化合物的 ^{119}Sn 谱只有一处吸收峰, 说明化合物中所有锡原子的化学环境是等性的。因而也排除了化合物以(E)型结构存在的可能性。由此也佐证了化合物可能以(C)型结构存在的推论。

2.4 化合物的质谱

表 4 化合物 1 和 4 的主要质谱数据

Table 4 Intensity of Main Fragment Ions Observed for Compounds 1 and 4

compound	M^+	M^+-92	M^+-183	SnO_3PR^+	PhCH_2Sn^+	SnO_2P^+	SnOH^+	Sn^+	PhCH_2^+
1	0	90.5	43.7	82.9	2.5	14.8	5.5	10.2	100
4	0	85.2	64.3	63.2	3.2	12.3	6.4	7.4	100

为进一步确定该类化合物的结构, 我们对部分化合物进行了质谱分析。所测化合物均未检出分子离子, 基峰都是 m/z 为 91 的苄基正离子(C_7H_7^+)碎片峰。从表 4 可以看出, 去烃基化是质谱的主要断裂机制。说明在质谱条件下, 较易发生 $\text{Sn}-\text{C}$ 键的断裂, 因此失去苄基和氢原子的离子碎片(M^+-92), (M^+-183)以及 SnO_3PR^+ 的丰度较高。所测化合物既没有观察到质量大于 M^+ 的离子峰, 也没有检出多于一个锡原子的碎片, 说明在气相状态, 聚合物单体间的 $\text{Sn}\leftarrow\text{O}$ 配键被打开, 分子以单体形式存在。

2.5 化合物的热分析

为了研究该类化合物的热分解过程,我们测定了化合物 1、4、6 的 TG-DTA 曲线。这些化合物的 TG 和 DTA 曲线相似。DTA 曲线上在 194~ 315°C 之间出现放热峰,并在 TG 曲线上伴有相应的失重过程,其失重率与化合物中苄基含量基本相符,说明在热分解过程中首先失去的是与锡原子相连的苄基,这与质谱得出的结论是一致的。其后在 TG 曲线上于 351~ 620°C 之间出现连续放热峰, TG 曲线上伴有连续失重,这是由于炔基(烯基)膦酸基的氧化分解所致。620°C 以后恒重,残留物与金属氧化物的计算值基本相符。实验结果表明,在该类化合物中,Sn-C 键较弱,易发生断裂。

参 考 文 献

[1] YIN HanDong(尹汉东), ZHANG RuFen(张如芬), MA ChunLin(马春林) ., (6), 53.

[2] Molly K. C., Nasser F. A. K., Barends C. L. et al ., , 960.

[3] XIE QingLan(谢庆兰), Luo Ning(罗 宁), LI Jing(李 靖) et al ., (2), 159.

[4] YANG Zh+Qiang(杨志强), XIE QingLan(谢庆兰), ZHOU XiuHong(周秀中) .), (2), 29.

[5] Molloy K. C., Hossain M. B., Van Der Helm D. et al ., , 2402.

[6] XIE QingLan(谢庆兰), XU XiaoHua(徐效华), ZHANG DianKun(张殿坤) ! " # \$ % & ' () * + , - . / : ; < = > ? @ A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z [\] ^ _ ` a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y z { | } ~ ¡ ¢ £ ¤ ¥ ¦ § ¨ © ª « ¬ ® ¯ ° ± ² ³ ´ µ ¶ · ¸ ¹ º » ¼ ½ ¾ ¿ À Á Â Ã Ä Å Æ Ç È É Ê Ë Ì Í Î Ï Ñ Ò Ó Ô Õ Ö × Ø Ù Ú Û Ü Ý Þ ß à á â ã ä å æ ç è é ê ë ì í î ï ð ñ ò ó ô õ ö ÷ ø ù ú û ü ý þ ÿ ! " # \$ % & ' () * + , - . / : ; < = > ? @ A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z [\] ^ _ ` a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y z { | } ~ ¡ ¢ £ ¤ ¥ ¦ § ¨ © ª « ¬ ® ¯ ° ± ² ³ ´ µ ¶ · ¸ ¹ º » ¼ ½ ¾ ¿ À Á Â Ã Ä Å Æ Ç È É Ê Ë Ì Í Î Ï Ñ Ò Ó Ô Õ Ö × Ø Ù Ú Û Ü Ý Þ ß à á â ã ä å æ ç è é ê ë ì í î ï ð ñ ò ó ô õ ö ÷ ø ù ú û ü ý þ ÿ

[7] Ma C. L., Lu X. Y., Ma Y. X. " # \$ % .1, (21), 2683.

[8] Cunningham D., Kelly L. A., Molloy K. C. et al ., , 1416

[9] Geary W. J. & ' (., , 81.

YIN Han-Dong MA Chun-Lin ZHANG Ru-Fen

() ! ! * ! + % , (! + 252059)

Six novel tribenzyltin(IV) derivatives of alkynyl or alkenyl Phosphonic acid (PhCH₂)₃SnOP(O)(OH)R, Where R = C≡CPh, C≡CC₃H₇-, C≡CC₄H₉-, C≡CC₅H₁₁-, C≡CC₆H₁₃-, CH=CClPh, were synthesized by resaction of the monosodium salt of the alkynyl or alkenyl phosphonic acid with tribenzyltin(IV) chloride in benzene. Their structures were characterized by elementary analysis, IR, ¹H NMR, ¹¹⁹Sn NMR, MS and TG-DTA. The results showed that these compounds are five-coordinated - O-P-O- bridged polymers.

() * % % ' '