

二(对-氯苄基)二氯化锡的合成及晶体结构

邝代治* 冯泳兰

衡阳师范学院化学系, 衡阳 421008)

用 X-射线方法测定了二(对-氯苄基)二氯化锡的晶体结构, 该化合物晶体属单斜晶系, 空间群为 $C2/c$, 晶体学参数: $a = 2.8010(3)$, $b = 0.4882(2)$, $c = 1.2174(3)$ nm, $\beta = 111.71(1)^\circ$, $V = 1.5467(7)$ nm³, $Z = 4$, $D_x = 1.893$ g · cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 23.24$ cm⁻¹, $F(000) = 856.00$, $R = 0.025$, $R_w = 0.038$, Sn-C 键长为 $0.2148(3)$ nm, Sn-Cl 键长为 $0.23754(9)$ nm。空间构型为畸变四面体构型的单分子有机锡化合物。

关键词: 二(对-氯苄基)二氯化锡 晶体结构
分类号: O614.43+2

有机锡化合物具有抗肿瘤活性和丰富的反应性以及结构的多样性^[1,2], 引起人们广泛的研究与应用^[3,4], 前文^[5]我们用氯化苄合成了 μ -氧-双(苄基锡), 并报道了它的晶体结构。在研究氯化苄与锡反应时, 我们感到芳环上的取代基对其反应性有明显的影响, 因此, 我们研究了 p-氯苄基氯与锡的反应, 为了证实反应, 我们测定了反应产物二(对-氯苄基)二氯化锡的晶体结构, 发现与锡原子连的四个基团在空间排列成变型四面体, 分子呈“蝴蝶”状的结构特征。

1 实验部分

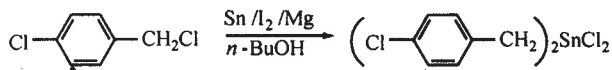
1.1 试剂和仪器

p-Cl-苄氯、金属锡均为化学纯, 碳、氢元素分析用 Perkin-Elmer 2400 型元素分析仪测定, 晶体结构测定用 Rigaku AFC7R 衍射仪, X₄ 熔点测定仪, 温度未经校正。IR (KBr) 用 Nicolet 550 (II) FT 红外光谱仪。MS 在中国科学院科学仪器厂 KYKYQP1000A 质谱仪 (50℃, EI 电离方式) 测定。

1.2 化合物的合成

化合物按[5]方法制取:

化合物为针状无色晶体, m. p. 208 ~ 209℃, 收率 68.5%, C₁₄H₁₂Cl₄Sn, C 38.20%, H



2.82%, 计算值 C 38.15%, H 2.74%。

1.3 晶体结构分析

二(对-氯苄基)二氯化锡的单晶体在乙酸乙酯溶液中缓慢结晶获得, 为无色透明晶体, 选取一颗 $0.20 \times 0.20 \times 0.30$ mm 的单晶体, 在四圆衍射仪上, 采用石墨单色器 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071069$ nm), 数据收集在 $20 \pm 1^\circ$ 以 $\theta \sim 2\theta$ 可变速率扫描, 在 $2\theta \leq 55.0^\circ$ 范围内收集 2033 个

收稿日期: 1999-11-29。收修改稿日期: 2000-01-31。

湖南省教育委员会资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者 邝代治, 男, 43 岁, 教授 研究方向: 金属有机化学。

衍射点,其中独立衍射点 1992 个,衍射强度经 L_p 校正处理,得 $I > 3.0 \sigma(I)$ 的可观察衍射点 1542 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,经全矩阵最小二乘法修正,最终收敛的偏差因子 $R = 0.025$, $R_w = 0.038$,最终差值 Fourier 图上最高电子密度峰最高度为 $690e \cdot nm^{-3}$,结构分析计算在 MSC 软件包完成。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

二(对 - 氯苄基)二氧化锡, $C_{14}H_{12}Cl_4Sn$, $M_w = 440.75$, 单斜晶系,空间群 $C2/c$, 晶胞参数: $a = 2.8010(3)$, $b = 0.4882(2)$, $c = 1.2174(3) nm$, $\beta = 111.71(1)^\circ$, $V = 1.5467(7) nm^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.893g \cdot cm^{-3}$, $\mu(Mo K\alpha) = 23.24cm^{-1}$, $F(000) = 856.00$ 。

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。

表 1 化合物的原子坐标参数和热参数

Table 1 Atomic Coordinates and Their Thermal Parameters

atom	x	y	z	B_{eq}/nm^2
Sn	0.0000	0.00295(5)	0.2500	0.02330(7)
Cl(1)	0.02439(3)	0.3200(2)	0.13223(7)	0.0321(2)
Cl(2)	0.22439(4)	0.6888(2)	0.6397(1)	0.0501(2)
C(1)	0.1089(1)	0.1587(7)	0.5366(3)	0.0321(7)
C(2)	0.1441(1)	0.3538(7)	0.6007(3)	0.0342(7)
C(3)	0.1801(1)	0.4459(7)	0.5575(3)	0.0320(7)
C(4)	0.1819(1)	0.3507(7)	0.4537(3)	0.0347(7)
C(5)	0.1464(1)	0.1550(7)	0.3899(3)	0.0320(7)
C(6)	0.1096(1)	0.0560(6)	0.4309(3)	0.0268(6)
C(7)	0.0724(1)	-0.1614(6)	0.3651(3)	0.0323(6)

$$B_{eq} = 8/3\pi^2 [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aa^*bb^*\cos\gamma + 2U_{13}aa^*cc^*\cos\beta + 2U_{23}bb^*cc^*\cos\alpha]$$

表 2 化合物的部分键长

Table 2 Selected Bond Lengths

nm

Sn-Cl(1)	0.23754(9)	Cl(2)-C(3)	0.1741(3)	C(3)-C(4)	0.1365(5)
Sn-Cl(1*)	0.23754(9)	C(1)-C(2)	0.1385(4)	C(4)-C(5)	0.1390(5)
Sn-C(7)	0.2148(3)	C(1)-C(6)	0.1389(5)	C(5)-C(6)	0.1387(5)
Sn-C(7*)	0.2148(3)	C(2)-C(3)	0.1373(5)	C(6)-C(7)	0.1497(4)

表 3 化合物的部分键角

Table 3 Selected Bond Angles

(°)

Cl(1)-Sn-Cl(1*)	98.67(5)	C(2)-C(1)-C(6)	121.2(3)	C(4)-C(5)-C(6)	120.7(3)
Cl(1)-Sn-C(7)	102.98(9)	C(1)-C(2)-C(3)	118.7(3)	C(1)-C(6)-C(5)	118.4(3)
Cl(1)-Sn-C(7*)	105.21(9)	Cl(2)-C(3)-C(2)	118.1(3)	C(1)-C(6)-C(7)	120.3(3)
Cl(1*)-Sn-C(7)	105.21(9)	Cl(2)-C(3)-C(4)	120.1(3)	C(5)-C(6)-C(7)	121.2(3)
Cl(1*)-Sn-C(7*)	102.98(9)	C(2)-C(3)-C(4)	121.8(3)	Sn-C(7)-C(6)	112.8(2)
C(7)-Sn-C(7*)	136.1(2)	C(3)-C(4)-C(5)	119.2(3)		

从图 1 和结构参数可知,每个晶胞含有四个分子,分子存在二重对称轴,晶体属 $C2/c$ 空

间群,两个苯环组成的两个平面的二面角约 90° 。两氯原子 $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ 距离只有 $0.3474(2)\text{nm}$,两个亚甲基碳原子的非键距离 0.398nm , $\text{C}(6)$ 与锡原子的非键距离约 0.3nm 。由于苄基的存在,空间效应使与 Sn 原子相连的四个基团(原子)构成的键角中有两个偏离四面体键角,角 Cl-Sn-Cl 只有 $98.67(5)^\circ$,与八面体型有机氯化锡化合物^[7]中的键角、键长(Cl-Sn-Cl 为 $98.68(6)^\circ$ 、 Sn-C 键为 $0.2149(5)$ 、 Sn-Cl 键长 $0.23704 \sim 0.23792\text{nm}$)相吻合,可能是由于两个苄基的空间效应使键角 C-Sn-C 达 $136.1(2)^\circ$, $\text{Cl-Sn-C}(7)$ 为 $102.98(4)^\circ$,而键角 $\text{Cl-Sn-C}(7^*)$ 为 $105.29(4)^\circ$,因此,中心锡原子与四个相连基团和原子构成变形四面体。

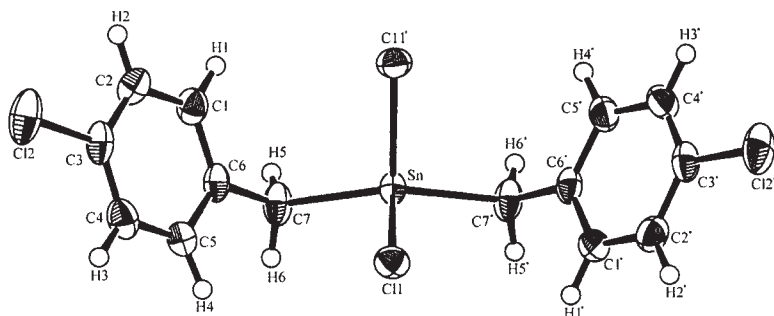
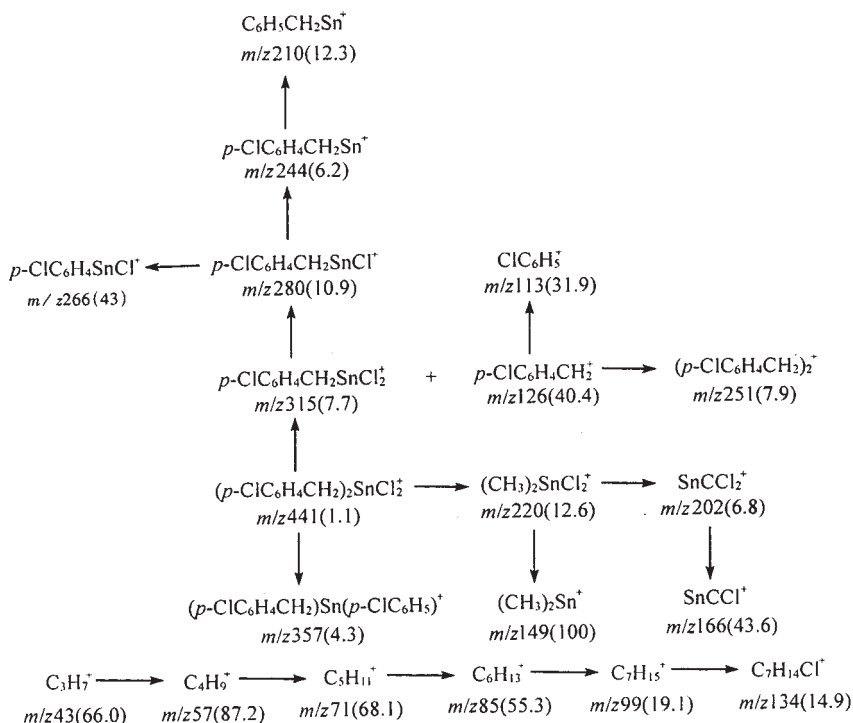


图 1 二(对-氯苄基)二氯化锡的分子结构

Fig. 1 Structure of bis(*p*-chlorobenzyl)tin dichloride

2.2 化合物的质谱研究

标题化合物在质谱 (150°C) 过程中发生碎裂形成 Sn 原子上还保留苄基的各种离子碎片,也观察到脱氯的相应离子峰,还发现了对氯苄基的二聚离子峰和烷基 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=3 \sim 7$) 离子峰以及一些复杂的裂解、重排反应的离子峰。化合物的 MS 裂解途径可能如下:



2.3 红外光谱

红外光谱 ($3500 \sim 420\text{cm}^{-1}$) 数据: $3028.6(\text{m})$ 、 $1598.9(\text{m})$ 、 $1490.4(\text{vs})$ 、 $1414.4(\text{s})$ 、 $1208.7(\text{m})$ 、 $1110.0(\text{m})$ 、 $1096.1(\text{vs})$ 、 $1080.6(\text{m})$ 、 $1018.6(\text{s})$ 、 $830.9(\text{vs})$ 、 $821.4(\text{s})$ 、 $807.3(\text{s})$ 、 $759.4(\text{s})$ 、 $714.4(\text{m})$ 、 $655.2(\text{s})$ 、 $572.1(\text{s})$ 、 $483.4(\text{m})$ 、 $465.1(\text{s})$ 。碳 - 氯键分别于 1490.4 、 1414.4cm^{-1} 出现 C-Cl 变形振动强吸收和在低波数区 830.9 、 821.4 、 807.3 、 759.4 、 714.4cm^{-1} 出现一组 C-Cl 伸展振动强吸收特征峰^[6], 572.1cm^{-1} 处 $\nu(\text{Sn-C})$ 振动吸收等^[7], 表征化合物的结构与晶体结构吻合。

参 考 文 献

- [1] Crowe A. J., Snith P. J., Atassi G. *Chem-Biwl. Interat.*, **1980**, **32**, 171.
[2] Aggarwal R. C., Vara P., Rao D. S. S. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1981**, **43**, 1922.
[3] Liu F. Q., Wang J. T. *J. Organomet. Chem.*, **1989**, **375**, 35.
[4] Singh N. K. *J. Organomet. Chem.*, **1990**, **382**, 375.
[5] FENG Yong-Lan(冯泳兰), KUANG Dai-Zhi(邝代治) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**, **14** (2), 143.
[6] BAO Ming(包明), HE Qing-Lin(贺庆林), LIU Bao-Dian(刘宝殿) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**, **14**(1), 114.
[7] LI Zhong-Fang(李忠芳), FU Fang-Xin(傅芳信), PAN Hua-De(潘华德) et al *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1999**, **57**(7), 820.

Synthesis and Crystal Structure of Bis(*p*-chlorobenzyl)tin Dichloride

KUANG Dai-Zhi FENG Yong-Lan

(Department of Chemistry, Hengyang Normal University, Hengyang 421008)

The crystal structure of bis(*p*-chlorobenzyl) tin dichloride has been determined by X-ray diffraction method. The crystal belongs to monoclinic space group $C2/c$ with $a = 2.8010(3)$, $b = 0.4882(2)$, $c = 1.2174(3)$ nm, $\beta = 111.71(1)^\circ$, $V = 1.5467(7)$ nm³, $Z = 4$, $D_x = 1.893\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 23.24\text{cm}^{-1}$, $F(000) = 856.00$, final $R = 0.025$ for 1542 unique reflection [$I \geq 3\sigma(I)$]. The bond lengths of Sn-C is $0.148(3)$ nm, Sn-Cl is $0.23754(9)$ nm. The title compound exist as a discrete monomer. The tin atom has a distorted tetrahedral geometry.

Keywords: bis(*p*-chlorobenzyl)tin dichloride crystal structure