



一维链状有机锡配位聚合物

$[(\text{PhCH}_2)_3\text{Sn} \cdot (\text{O}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}) \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$ 的合成及晶体结构

尹汉东* 王传华 王 勇 马春林

(聊城师范学院化学系, 聊城 252059)

关键词: 一维无限链 有机锡配合物 4-吡啶甲酸 合成 晶体结构
分类号: O643.11

有机锡的羧酸配合物因其具有很强的生物活性以及多变的结构类型受人们的广泛关注^[1~4]。研究表明,中心锡原子的配位形式决定于直接与锡原子相连的烃基的结构和羧酸基配体的类型^[5,6]。为了研究该类配合物的生物活性及其结构关系,近年来合成了许多不同类型的有机锡的羧酸配合物。尤其是对羧酸配体中具有额外孤电子对的有机锡羧酸配合物的研究,导致了許多新型结构的有机锡化合物的发现^[7~9]。

为探索三烷基锡羧酸配合物的结构类型、羧酸配体中杂原子与锡原子的作用方式以及分子结构与其生物活性的关系,本文合成了三苢基-4-吡啶甲酸锡结晶水合物,利用元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱、质谱以及X-射线单晶衍射确定了该配合物的结构,X-射线单晶衍射表明的该配合物的结构类型尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂为市售分析纯, Carlo-Erba 1106 型元素分析仪(锡含量采用质量分析法测定); Nicolet-460 型红外光谱仪(KBr 压片); JEOL-FX-90Q 型核磁共振仪(TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂); X4 型显微熔点仪(温度计未校正); HP-5988A 型质谱仪(EI 源); Bruker Smart 1000 CCD X-射线单晶衍射仪。

1.2 标题化合物的合成

利用 4-吡啶甲酸和三苢基氧化锡反应,得白色固体,用丙酮将粗产品溶解,加入适量正己烷,静置一周,收集无色晶体 468mg,产率 85%。m. p. 125 ~ 127℃。元素分析(% , 括号内为计算值): C 60.58(60.93), H 5.15(5.11), N 2.54(2.63), Sn 21.97(22.30)。IR(KBr): $\nu(\text{Ar-H})$ 3075, $\nu(\text{C-H})$ 2941, $\nu^{\text{as}}(\text{COO})$ 1640, $\nu^{\text{s}}(\text{COO})$ 1356, $\nu(\text{Sn-C})$ 559, $\nu(\text{Sn-N})$ 510, $\nu(\text{Sn-O})$ 457 cm^{-1} 。 ^1H NMR(CHCl_3): 8.85 (2H, d, 2, 6-pyridine-H), 7.82 (2H, d, 3, 5-pyridine-H), 6.86 ~ 7.23 (15H, m, Ph-H), 2.75 (6H, t, $J_{\text{Sn-H}} = 79.64\text{Hz}$, PhCH_2Sn)。

收稿日期 2001-05-28。收修改稿日期: 2001-07-20。

教育部骨干基金和山东省自然科学基金资助项目(No. Y2000B08)。

* 通讯联系人。

第一作者 尹汉东,男,45岁,教授 研究方向 金属有机化学。

1.3 X-射线晶体结构的测定

取化合物 $0.30\text{mm} \times 0.20\text{mm} \times 0.20\text{mm}$ 的无色晶体置于 Bruker Smart 1000 CCD X-射线单晶衍射仪上, 用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 辐射为光源, 在室温 ($293 \pm 2\text{K}$) 下, 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式, 在 $1.76^\circ \leq \theta \leq 25.03^\circ$ 范围内收集 10673 个强反射数据。其中独立衍射点 4594 个 ($R_{\text{int}} = 0.0599$), $I \geq 2\sigma(I)$ 可观测点为 4594 个。全部强度数据均应用 Texsan 程序进行了 L_p 因子校正及经验吸收校正。晶体结构由直接法解出, 其余非氢原子的坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的, 对全部非氢原子的坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正。氢原子位置按理论模型计算, 最终一致性因子为 $R_1 = 0.0515$, $wR_2 = 0.0992$, 差值 Fourier 图中残余最高电子密度峰 $\rho_{\text{max}} = 0.729 \text{ \AA}^{-3}$, 最低峰 $\rho_{\text{min}} = -0.343 \text{ \AA}^{-3}$ 。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

晶体结构分析表明, 化合物晶体属单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, 晶胞参数: $a = 1.2241(8) \text{ nm}$, $b = 0.9660(6) \text{ nm}$, $c = 2.3708(15) \text{ nm}$, $\beta = 102.722(12)^\circ$, $V = 2.734(3) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.298 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 1120$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.959 \text{ mm}^{-1}$, $\text{GOF} = 0.832$ 。化合物的分子结构见图 1, 分子在晶胞中的排列见图 2, 晶胞堆积见图 3。化合物的非氢原子坐标及热参数列于表 1, 部分键长和键角分别列于表 2。

表 1 非氢原子坐标和它们的热参数

Table 1 Atomic Coordination ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\times 10^5 \text{ nm}^2$)

atom	X	Y	Z	U(eq)	atom	X	Y	Z	U(eq)
Sn(1)	2332(1)	1873(1)	8512(1)	49(1)	N(1)	2215(5)	-739(5)	8471(2)	50(1)
O(1)	2538(4)	4124(4)	8517(2)	56(1)	O(2)	786(4)	4445(5)	8047(2)	74(1)
O(3)	2480(12)	7233(10)	235(5)	147(8)	C(1)	1688(7)	4878(6)	8293(3)	55(2)
C(2)	1892(6)	6414(6)	8358(3)	50(2)	C(3)	1062(6)	7321(6)	8121(3)	61(2)
C(4)	2913(6)	6945(7)	8696(3)	59(2)	C(5)	1249(6)	-1271(7)	8192(3)	61(2)
C(6)	3027(6)	-1602(7)	8696(3)	59(2)	C(7)	4039(5)	1773(7)	9021(3)	54(2)
C(8)	4012(5)	1989(7)	9645(3)	55(2)	C(9)	4142(6)	3322(9)	9878(4)	81(2)
C(10)	4048(7)	3503(11)	10454(5)	100(3)	C(11)	3833(7)	2430(12)	10794(4)	91(3)
C(12)	3723(6)	1115(12)	10560(4)	91(3)	C(13)	3827(5)	860(8)	9980(3)	70(2)
C(14)	1998(5)	1713(7)	7579(3)	62(2)	C(15)	2972(6)	1097(7)	7375(3)	54(2)
C(16)	3972(7)	1762(10)	7465(3)	78(2)	C(17)	4875(8)	1291(13)	7271(4)	108(3)
C(18)	4764(11)	104(14)	6980(6)	111(4)	C(19)	3812(12)	-635(10)	6859(4)	115(4)
C(20)	2838(8)	-149(8)	7068(4)	97(3)	C(21)	1139(6)	1925(8)	9064(3)	67(2)
C(22)	74(6)	1160(7)	8871(3)	60(2)	C(23)	-752(7)	1694(9)	8390(3)	79(2)
C(24)	-1761(7)	989(12)	8200(4)	100(3)	C(25)	-1981(9)	-163(14)	8434(5)	109(3)
C(26)	-1204(11)	-796(10)	8896(6)	119(4)	C(27)	-116(8)	-77(10)	9142(4)	109(3)

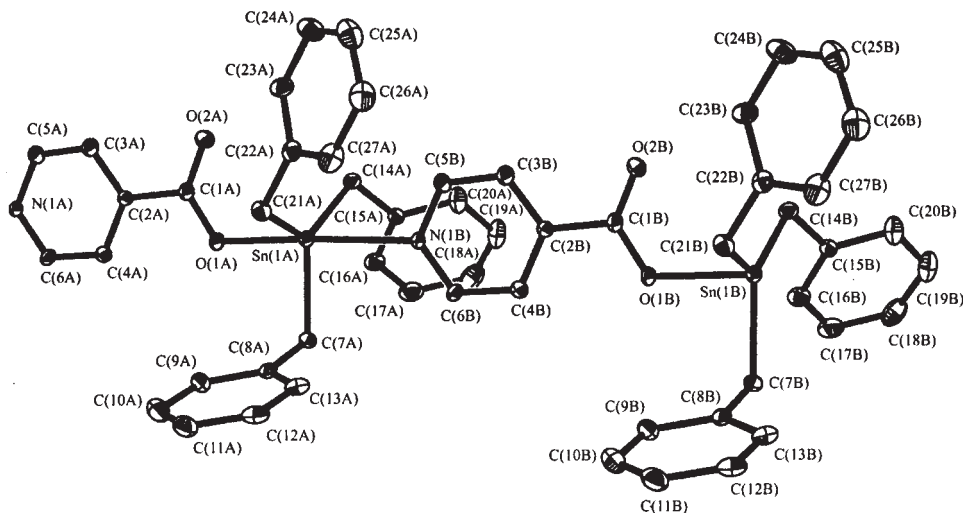
据文献^[3]报道, 三烷基锡羧酸配合物常见的是锡原子为四配位的四面体结构和五配位三角双锥—一维线性结构。如已报道的三苄基 5-叔丁基咪喃甲酸酯锡^[10]、三丁基 5-叔丁基咪喃甲酸锡^[10]和三丁基 3-吡啶乙酸锡^[11]均以五配位三角双锥—一维线性结构存在, 并且羧酸基中芳杂环上的杂原子没有与锡原子发生配位作用。而本文报道的三苄基 4-吡啶甲酸配合物与上述结构类型不同, 虽然也是一维线性聚合体结构, 但不是通过羧基氧原子的桥联作用, 而是通过吡啶环上氮原子的桥联作用, 生成了一维无限链状结构。

晶体结构中, 化合物的中心原子锡的周围, 来自于苄基的三个 α -碳原子和来自于 4-吡啶

表 2 主要键长和键角

Table 2 Selected Bond Distances(nm) and Angles($^{\circ}$)

Sn(1)-O(1)	0.2188(4)	Sn(1)···O(2)	0.3131	Sn(1)-C(7)	0.2173(6)
Sn(1)-C(21)	0.2166(6)	Sn(1)-C(14)	0.2164(6)	Sn(1)-N(1A)	0.2528(5)
N(1)-C(5)	0.1325(7)	N(1)-C(6)	0.1316(7)	O(1)-C(1)	0.1285(7)
O(2)-C(1)	0.1204(7)	C(1)-C(2)	0.1507(8)	C(2)-C(3)	0.1365(8)
O(1)-Sn(1)-C(21)	93.7(2)	O(1)-Sn(1)-C(7)	86.9(2)	O(1)-Sn(1)-C(14)	94.2(2)
C(21)-Sn(1)-C(7)	111.0(3)	C(21)-Sn(1)-C(14)	128.2(3)	C(7)-Sn(1)-C(14)	120.4(2)
O(1)-Sn(1)-N(1A)	175.81(17)	C(21)-Sn(1)-N(1A)	90.4(2)	C(7)-Sn(1)-N(1A)	90.9(2)
C(14)-Sn(1)-N(1A)	83.9(2)	C(5)-N(1)-C(6)	117.9(5)	C(6A)-N(1A)-Sn(1)	125.8(4)
C(5A)-N(1A)-Sn(1)	116.3(4)	C(1)-O(1)-Sn(1)	118.6(4)	C(8)-C(7)-Sn(1)	108.3(4)
C(15)-C(14)-Sn(1)	111.8(4)	C(22)-C(21)-Sn(1)	117.8(4)	O(2)-C(1)-O(1)	125.1(6)
O(2)-C(1)-C(2)	120.4(7)	O(1)-C(1)-C(2)	114.5(6)	N(1)-C(5)-C(3)	123.2(7)
N(1)-C(6)-C(4)	123.1(6)	C(4)-C(2)-C(3)	118.4(6)	C(3)-C(2)-C(1)	119.9(6)

图 1 化合物 $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Sn} \cdot (\text{O}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}) \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$ 的分子结构图Fig. 1 Molecular structure of $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Sn} \cdot (\text{O}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}) \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$

甲酸基的一个羧基氧原子以及来自于相邻分子吡啶环的氮原子, 形成了五配位的三角双锥结构。其中三个碳原子占据了三角双锥赤道平面上的三个位置, 一个氮原子和一个氧原子则占据了位于该平面两侧的轴向位置。

化合物中, 分子内 Sn(1)-O(1) 之间的距离为 0.2188(4) nm, 比化合物三苄基 5-叔丁基咪喃甲酸锡 (0.2186nm)^[10], 三丁基 5-叔丁基咪喃甲酸锡 (0.2171nm)^[10], $\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.218nm)^[12] 以及 $\{\text{nBu}_2\text{Sn}(2\text{-Pic})_2\text{O}\}_2$ (0.20544nm, 0.2110nm)^[9] 的 Sn-O 键要稍长一些, 但比三丁基 3-吡啶乙酸锡 (0.2194nm)^[11] 的 Sn-O 键略短。从表 2 可看出, 化合物的 Sn(1)-O(2) 间的距离为 0.3131nm, 其值远大于 Sn 和 O 原子的共价半径之和 0.207nm, 说明中心锡原子和该羧基氧原子 [O(2)] 没有发生键合作用, 羧基是以单氧形式与锡原子配位。在该化合物中, 起分子间桥联作用的 Sn(1)-N(1A) 键长为 0.2528(5)nm, 其值虽明显小于 Sn 和 N 原子的范德华半径之和 (0.375nm)^[13], 但却大于它们的共价半径之和 (0.211nm), 说明 Sn 和 N 原子之间的相互作用相对较弱。与化合物 $\{\text{nBu}_2\text{Sn}(2\text{-Pic})_2\text{O}\}_2$ ^[9] 相比, 其 Sn-N 键长 (0.2550nm) 略短, 但其成

键方式明显不同,前者是通过分子间的 Sn-N 相互作用形成的,而后者则是分子内 Sn-N 相互作用的结果。

在该化合物中,处于轴向位置的羧基氧原子 O(1) 与处于赤道位置的苄基 α -C 原子的键角数据分别为: O(1) -Sn(1) -C(21) $93.7(2)^\circ$, O(1) -Sn(1) -C(7) $86.9(2)^\circ$, O(1) -Sn(1) -C(14) $94.2(2)^\circ$, 其值与 90° 均有较大偏离; 处于另一轴向位置的吡啶氮原子 N(1A), 与处于赤道位置的苄基 α -C 原子的键角数据则分别为 C(21) -Sn(1) -N(1A) $90.4(2)^\circ$, C(7) -Sn(1) -N(1A) $90.9(2)^\circ$, C(14) -Sn(1) -N(1A) $83.9(2)^\circ$, 其中一个键角与 90° 有较大偏离。处于轴向位置原子的键角 O(1) -Sn(1) -N(1A) 为 $175.81(17)^\circ$, 与线性角 180° , 也偏离了 4.2° , 此外, 处于赤道位置的三个苄基 α -C 之间的夹角分别为 C(21) -Sn(1) -C(7) $111.0(3)^\circ$, C(21) -Sn(1) -C(14) $128.2(3)^\circ$, C(7) -Sn(1) -C(14) $120.4(2)^\circ$ ^[12], 其键角之和为 359.6° , 说明这三个苄基 α -C 原子处于一个平面上。

此外, 晶体结构中还存在一个未参与配位的水分子, 它与三苄基锡 4-吡啶甲酸锡配合物中的吡啶氮原子以及羧基氧原子无氢键作用。

2.2 谱学表征

通过比较目标化合物和相应原料的红外光谱, 归属了该三烷基锡羧酸衍生物的特征红外吸收带。在 IR 中分别在 451cm^{-1} , 460cm^{-1} 和 501cm^{-1} , 493cm^{-1} 处出现的新的吸收峰, 表明了化合物中 Sn-O 键和 Sn-N 键的形成^[14, 15]。化合物的酰氧基不对称伸缩振动 ($\nu_{\text{CO}_2}^{\text{as}}$) 出现在 1647cm^{-1} , 而对称伸缩振动出现在 1354cm^{-1} , 其 $\Delta\nu(\nu_{\text{CO}_2}^{\text{as}} - \nu_{\text{CO}_2}^{\text{s}})$ 值为 293cm^{-1} 。由此可见该化合物的羧基是以单氧形式与锡原子配位^[3, 16], 这与 X-射线单晶衍射结果是一致的。

^1H NMR 的化学位移表明, 化合物中苄基的苯环质子在 $6.80 \sim 7.18$ 之间呈现多重峰, 亚甲基氢的化学位移 δ 值为 2.71, 它是由一个正常单峰和一对小卫星峰组成, 表明存在着锡-氢 ($^{119}\text{Sn}-^1\text{H}$) 耦合, 其耦合常数 $J_{\text{Sn-H}} = 78.43\text{Hz}$ 。化合物吡啶环上质子的化学位移均在两处出现吸收峰, 其化学位移值分别为 7.76, 8.80, 与游离的 4-吡啶甲酸相比有所增大, 这可能与吡啶环上的氮原子与锡原子之间的相互作用有关。

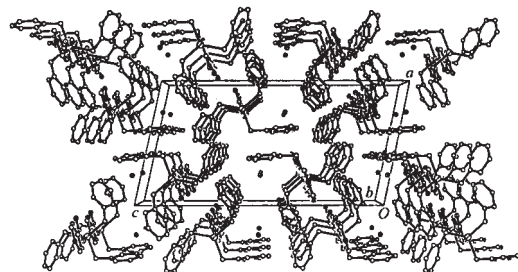


图2 化合物 $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Sn} \cdot (\text{O}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}) \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$ 沿 b 轴的晶胞堆积图

Fig. 2 Packing diagram viewed from the b axis of $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Sn} \cdot (\text{O}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}) \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$

参 考 文 献

- [1] XIE Qing-Lan(谢庆兰), LI Shu-Zheng(李树正), ZHANG Su-Hua(张素华) et al *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1999**, *49*, 723.
- [2] XIE Qing-Lan(谢庆兰), LIU Hua(刘 华) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **1998**, *19*, 917.
- [3] LUO Ning(罗 宁), SUN Li-Juan(孙丽娟), LIU Zhi-Zhong(刘治中) et al *Yingyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **2000**, *17*, 154.
- [4] YANG Zhi-Qiang(杨志强), XIE Qing-Lan(谢庆兰), ZHOU Xiu-Zhong(周秀中) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **1994**, *15*, 1781.

- [5] Danish M., Alt H. G., Badshah A. et al *J. Organomet. Chem.*, **1995**, **486**, 51.
- [6] WANG Ru-Ji(王如骥), WANG Hong-Gen(王宏根), YAO Xin-Kan(姚心侃) et al *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1989**, **47**, 209.
- [7] Nowell I. W., Brook J. S., Beack G. et al *J. Organomet. Chem.*, **1983**, **244**, 119.
- [8] Lockhart T. P., Davidson F. *Organometallics*, **1987**, **6**, 2471.
- [9] Parulekar C. S., Jain V. K., Das T. K. et al *J. Organomet. Chem.*, **1989**, **372**, 193.
- [10] XIE Qing-Lan(谢庆兰), XU Xiao-Hua(徐效华), WANG Hong-gen(王宏根) et al *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1991**, **49**, 1085.
- [11] YIN Han-Dong(尹汉东), MA Chun-Lin(马春林), ZHANG Ru-Fen(张如芬) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**, 97.
- [12] Harrison P. G., Philips R. C. *J. Organomet. Chem.*, **1979**, **182**, 37.
- [13] Bondi A. *J. Phys. Chem.*, **1964**, **68**, 441.
- [14] YIN Han-Dong(尹汉东), MA Chun-Lin(马春林), ZHANG Ru-Fen(张如芬) et al *Youji Huaxue (Chin. J. Org. Chem.)*, **2000**, **20**, 602.
- [15] Dey D. K., Saha M. K., Das M. K. et al *Polyhedron*, **1999**, **18**, 2687.
- [16] ZHNG Shu-kui(张树奎), CHEN Xue-Ren(陈学仁), LI Zhi-Chun(李之春) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **1999**, **20**, 1742.

Synthesis and Crystal Structure of the One-dimensional Infinite Chain Organotin Coordination Polymer, $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Sn} \cdot (\text{O}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}) \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$

YIN Han-Dong* WANG Chuan-Hua WANG Yong MA Chun-Lin
(Department of Chemistry, Liaocheng Teachers University, Liaocheng 252059)

$[(\text{PhCH}_2)_3\text{Sn} \cdot (\text{O}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}) \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$ was synthesized by the reaction of 4-pyridine carboxylic acid with the tribenzyltin oxide and was characterized by IR, ^1H NMR and MS. Its crystal structure was determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to monoclinic. The space group $P2_1/c$ with unit cell parameters $a = 1.2241(8)$ nm, $b = 0.9660(6)$ nm, $c = 2.3708(15)$ nm, $\beta = 102.722(12)^\circ$, $V = 2.734(3)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.298 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. In crystal, the tin atom rendered five-coordinate in a trigonal bipyramidal structure which is bridged by 4-pyridine carboxylate into one-dimensional chain polymers.

Keywords: one-dimensional infinite organotin complex 4-pyridine carboxylic acid
synthesis crystal structure