

## 三苾基锡吗啉二硫代氨基甲酸盐的合成、表征及晶体结构

尹汉东\* 王传华 马春林 王勇 张如芬  
(聊城师范学院化学系, 聊城 252059)

利用三苾基氯化锡和吗啉二硫代氨基甲酸钠反应, 合成了三苾基锡吗啉二硫代氨基甲酸盐。通过元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱和质谱对其结构进行了表征。用 X-射线单晶衍射测定了该化合物的晶体结构。化合物为三斜晶系, 空间群  $P1$ 。  $a = 0.98417(16)$  nm,  $b = 1.08163(19)$  nm,  $c = 1.37884(2)$  nm,  $\alpha = 72.850(3)^\circ$ ,  $\beta = 88.895(3)^\circ$ ,  $\gamma = 64.231(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 1.2528(4)$  nm<sup>3</sup>,  $D_c = 1.469$  g · cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.204$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 564$ ,  $R_1 = 0.0215$ ,  $wR_2 = 0.0531$ 。化合物中, 锡原子呈五配位畸变三角双锥构型。

关键词: 三苾基锡吗啉二硫代氨基甲酸盐 合成 晶体结构  
分类号: O614.12

有机锡化合物的广泛应用前景使得有机锡化学的研究呈蓬勃发展的趋势。自从 Brown<sup>[1]</sup> 首次发现三苾基锡乙酸酯具有抗癌活性以来, 该领域的研究引起了人们的极大兴趣, 相继合成了许多具有较强生物活性的烷基锡羧酸酯、磷酸酯、二硫代磷酸酯<sup>[2-5]</sup>等。最近我们合成了一系列烷基锡的二硫代氨基甲酸衍生物<sup>[6-8]</sup>, 研究发现这些化合物具有较强的生物活性, 为进一步探讨该类化合物的结构及其构效关系, 我们以三苾基氯化锡和吗啉二硫代氨基甲酸钠为原料, 合成了三苾基锡吗啉二硫代氨基甲酸盐。通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、核磁共振氢谱和质谱对其进行了表征。并利用 X-射线单晶衍射测定了该化合物的晶体结构。

## 1 实验部分

## 1.1 仪器和试剂

X4 型显微熔点仪 (温度计未经校正), Yanaco MT-3 型元素分析仪 (锡含量采用重量分析法测定), Nicolet-5DX 型红外光谱仪 (KBr 压片), Jeol-FX-90Q 型核磁共振仪 (TMS 为内标, CDCl<sub>3</sub> 为溶剂), UV-365 型紫外分光光度计 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 为溶剂, HP-5988A 质谱仪 (EI 源)。Bruker Smart-1000 CCD X-射线衍射仪。吗啉二硫代氨基甲酸钠按文献<sup>[9]</sup>合成。其他试剂均

为分析纯, 溶剂 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 经干燥处理后使用。

## 1.2 化合物的合成

氮气保护下, 在 Schlenk 管中加入 1.2 mmol 吗啉二硫代氨基甲酸钠, 1.0 mmol 三苾基氯化锡和 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30℃ 下搅拌 10 h, 过滤。滤液减压浓缩至 3 ~ 5 mL, 加入适量石油醚, 低温静置, 析出白色固体, 粗产品经二氯甲烷-乙醚重结晶得无色晶体。所得产物的产率、熔点、元素分析、UV、IR、<sup>1</sup>H NMR 和 MS 数据分别对应如下:

无色晶体, 487 mg, 产率: 88%。m. p. 58 ~ 60℃, C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>NOS<sub>2</sub>Sn (计算值 (%): C, 56.34; H, 5.27; N, 2.53; Sn, 21.42。实测值 (%): C, 56.27; H, 5.19; N, 2.50; Sn, 21.52)。λ<sub>max</sub>: 225, 264, 289 nm。ν<sub>max</sub>: 3020 (w, Ph-H), 2930, 2857 (m, C-H), 1482 (s, C-N), 1123, 1005 (s, CS<sub>2</sub>), 559 (m, Sn-C), 447 (s, Sn-S) cm<sup>-1</sup>。δ<sub>H</sub>: 2.62 (6H, t, J<sub>Sn-H</sub> = 69.42 Hz, PhCH<sub>2</sub>Sn), 3.90 (4H, t, J = 7.40 Hz, NCH<sub>2</sub>), 4.11 (4H, t, J = 7.40, OCH<sub>2</sub>) 6.82 ~ 7.31 (15H, m, Ph-H)。m/z: 464 ([M-Bz]<sup>+</sup>, 17), 393 ([M-S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup>, 7), 373 ([M-2Bz]<sup>+</sup>, 9), 282 ([M-3Bz]<sup>+</sup>, 80), 130 ([SCNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup>, 12), 91 (PhCH<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100)。

## 1.3 化合物的晶体测定

取 0.60 mm × 0.55 mm × 0.40 mm 的无色晶体

收稿日期: 2001-08-22。收修改稿日期: 2001-10-29。

教育部骨干教师基金和山东省自然科学基金 (No. Y2000B08) 资助项目。

\* 通讯联系人。E-mail: yinhandong@263.net

第一作者: 尹汉东, 男, 45 岁, 教授; 研究方向: 金属有机化学。

(1), 放置在 Bruker Smat-1000 CCD 型 X-射线单晶衍射仪上, 用石墨单色化的  $\text{MoK}\alpha$  辐射为光源, 在  $2.21^\circ \leq \theta \leq 26.39^\circ$  范围内, 以  $\omega/2\theta$  扫描方式, 在室温 (299.0K) 下共收集独立衍射点 7140 个, 其中  $I > 2\sigma(I)$  的可观察点 5909 个。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温度因子参数用 SHELX-97 程序以最小二乘法对  $F^2$  进行精修。偏差因子  $R_1 = 0.0215$ ,  $wR_2 = 0.0531$ 。化合物为三斜晶系, 空间群  $P\bar{1}$ ,  $a = 0.98417(16)$  nm,  $b = 1.08163(19)$  nm,  $c = 1.3788(2)$  nm,  $\alpha = 72.850(3)^\circ$ ,  $\beta = 88.895(3)^\circ$ ,  $\gamma = 64.231(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 1.2528(4)$  nm<sup>3</sup>,  $D_c = 1.469$  g · cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.204$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 564$ , 差值电子密度最高和最低峰为 393 和  $-231$  e · nm<sup>-3</sup>。

CCDC: 174296。

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫外光谱

化合物的紫外光谱有三个吸收带<sup>[10]</sup>。225nm 处的吸收带属化合物中吗啉二硫代氨基甲酸基 N=C=S 基团的  $\pi-\pi^*$  跃迁。264 nm 处的紫外吸收归属于化合物中 S=C=S 基团的  $\pi-\pi^*$  跃迁。而 CS<sub>2</sub> 基中硫原子上非键电子向共轭体系的  $n-\pi^*$  跃迁的紫外吸收出现在 289nm。与相应的吗啉氨硫酸盐相比, 这些化合物的后两个吸收带分别蓝移了 5 和 16nm。其原因可能是吗啉二硫代氨基甲酸基通过硫原子与锡原子配位后, 硫原子上的电子云向锡原子的空 5d 轨道转移, 从而降低了生色团 NCS<sub>2</sub> 内的  $\pi-\pi^*$  和  $p-\pi^*$  共轭效应, 使共轭体系的  $\pi-\pi^*$  和  $p-\pi^*$  跃迁能量升高的缘故。

### 2.2 红外光谱

化合物的碳硫键的不对称伸缩振动 ( $\nu_{as}$ ) 和对称伸缩振动 ( $\nu_s$ ) 吸收分别出现在  $1123\text{cm}^{-1}$  和  $1005\text{cm}^{-1}$ , 其  $\Delta\nu(\nu_{as} - \nu_s)$  值为  $118\text{cm}^{-1}$ , 与化合物  $\text{R}_2\text{NCS}_2\text{R}^{[11]}$  相比, 其  $\Delta\nu$  明显减小, 说明化合物中碳硫双键和碳硫单键发生了一定程度的平均化, 即碳硫双键的硫原子也与锡原子发生了配位作用, 由此可以推断, 化合物中吗啉二硫代氨基甲酸基应以双齿形式与锡原子配位。但与相应原料吗啉二硫代氨基甲酸盐相比<sup>[12]</sup>, 其  $\Delta\nu$  值明显增大, 这说明化合物中吗啉二硫代氨基甲酸基是以非均性的双齿形式

与锡原子配位<sup>[13]</sup>, 生成了五配位的有机锡化合物。

### 2.3 核磁共振氢谱

<sup>1</sup>H NMR 的化学位移表明, 化合物芳环上的质子在 6.82 ~ 7.31 间呈现多重峰; 吗啉二硫代氨基甲酸基中与氮原子相连的亚甲基上的质子在 3.90 处有吸收; 与锡原子相连的苯基的亚甲基氢  $\delta_{\text{H}}$  为 2.62, 是由一个正常的单峰和一对小卫星峰组成, 这是由于 <sup>119</sup>Sn-H 偶合的结果, 其偶合常数为 69.42Hz。

### 2.4 质谱

从质谱数据分析看出, 该化合物未出现分子离子峰, 最大离子峰为  $[\text{M}-\text{Bz}]^+$ , 基峰为苯基正离子 ( $m/z = 91$ ), 同时,  $[\text{M}-3\text{Bz}]^+$ ,  $[\text{M}-2\text{Bz}]^+$  均具有较高丰度, 说明化合物中 Sn-C 键较易断裂, 去烷基化是质谱裂解的主要机制。此外,  $[\text{M}-\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}]^+$  和  $[\text{SCNC}_4\text{H}_8\text{O}]^+$  碎片离子也具有较高丰度, 说明化合物中 Sn-S 键也相对较弱。该化合物未检出质量大于  $\text{M}^+$  和多于一个锡原子的碎片离子, 表明是以单体形式存在。

### 2.5 晶体结构

化合物的非氢原子坐标和温度参数见表 1, 有关键长和键角列于表 2。

化合物的晶体结构如图 1 所示。化合物为畸变的三角双锥构型, 在锡原子的配位圈内, Sn(1) 与 S(1) 之间的距离为: Sn(1)-S(1), 0.2487(6)nm。与化合物  $\text{Me}_3\text{SnS}_2\text{CNMe}_2^{[15]}$  的 Sn(1)-S(1) (0.247nm) 键长接近, 而 Sn(1)-S(2) 为 0.3053(1) nm, 比化合物  $\text{Me}_3\text{SnS}_2\text{CNMe}_2^{[15]}$  的 Sn(1)-S(2) (0.316nm) 键略短, 并且其值远小于这两种原子的范德华半径之和 (0.4nm), 说明在该化合物中, 吗啉二硫代氨基甲酸

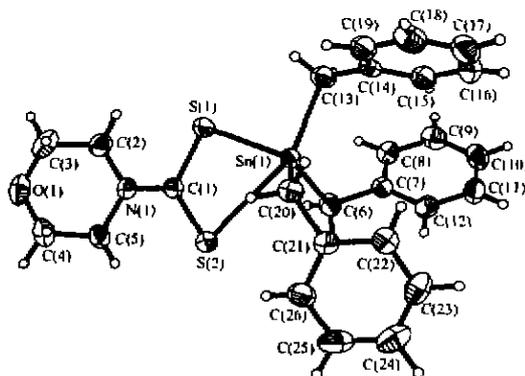


图 1 化合物的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of compound

表 1 化合物的非氢原子坐标参数和各向同性热参数

Table 1 Nonhydrogen Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Temperature Factors ( $\times 10^5 \text{nm}^2$ )

atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>	atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Sn(1)	5911(1)	2375(1)	2026(1)	45(1)	N(1)	8346(2)	-533(2)	135(2)	86(1)
O(1)	8966(3)	-2445(2)	-1015(2)	86(1)	S(1)	6118(1)	1800(1)	394(1)	57(1)
S(2)	8621(1)	-436(1)	2020(1)	60(1)	C(1)	7795(2)	161(2)	812(2)	47(1)
C(2)	7711(4)	1(3)	-946(2)	69(1)	C(3)	7567(4)	-1198(4)	-1215(3)	82(1)
C(4)	9536(4)	-2986(3)	331(2)	75(1)	C(5)	9763(3)	-1895(3)	383(3)	66(1)
C(6)	7756(3)	2775(3)	2442(2)	58(1)	C(7)	7288(2)	4200(2)	2613(2)	48(1)
C(8)	7022(3)	5442(3)	1819(2)	59(1)	C(9)	6626(3)	674(3)	1991(2)	71(1)
C(10)	6478(3)	6826(3)	2958(3)	75(1)	C(11)	6714(3)	5612(3)	3752(2)	72(1)
C(12)	7120(3)	4310(3)	3588(2)	59(1)	C(13)	3836(3)	4398(3)	1382(2)	65(1)
C(14)	2859(2)	4867(2)	2159(2)	51(1)	C(15)	3015(3)	5742(3)	2663(2)	63(1)
C(16)	2100(4)	6147(3)	3387(3)	79(1)	C(17)	1013(4)	5691(4)	3646(3)	81(1)
C(18)	827(3)	4831(3)	3165(3)	77(1)	C(19)	1730(3)	4414(3)	2440(2)	66(1)
C(20)	5357(3)	971(3)	3278(2)	55(1)	C(21)	6307(2)	598(2)	4246(2)	51(1)
C(22)	5855(3)	1505(3)	4844(2)	61(1)	C(23)	6763(4)	1205(4)	5712(2)	78(1)
C(24)	8130(4)	12(5)	6001(2)	90(1)	C(25)	8592(4)	-915(4)	5441(3)	95(1)
C(26)	7680(3)	-629(3)	4567(2)	73(1)					

表 2 化合物的重要键长和键角

Table 2 Selected Bond Lengths (nm) and Bond Angles ( $^\circ$ )

Sn(1)-C(6)	0.2164(2)	Sn(1)-S(2)	0.3053(1)	N(1)-C(2)	0.1469(3)
Sn(1)-C(20)	0.2173(2)	S(1)-C(1)	0.1758(2)	N(1)-C(5)	0.1472(3)
Sn(1)-C(13)	0.2187(2)	S(2)-C(1)	0.1677(2)	O(1)-C(3)	0.1404(4)
Sn(1)-S(1)	0.2487(6)	N(1)-C(11)	0.1330(3)	O(1)-C(4)	0.1411(4)
C(16)-Sn(1)-C(20)	114.36(10)	C(13)-Sn(1)-S(1)	92.49(8)	C(11)-S(1)-Sn(1)	97.07(7)
C(16)-Sn(1)-C(13)	111.34(12)	C(6)-Sn(1)-S(2)	80.00(8)	C(17)-C(16)-Sn(1)	115.43(15)
C(20)-Sn(1)-C(13)	107.90(11)	C(13)-Sn(1)-S(2)	156.20(9)	C(14)-C(13)-Sn(1)	113.52(16)
C(6)-Sn(1)-S(1)	113.10(8)	C(20)-Sn(1)-S(2)	84.35(10)	C(21)-C(20)-Sn(1)	109.85(15)
C(20)-Sn(1)-S(1)	115.38(7)	S(1)-Sn(1)-S(2)	63.70(7)	S(1)-C(1)-S(2)	119.21(12)

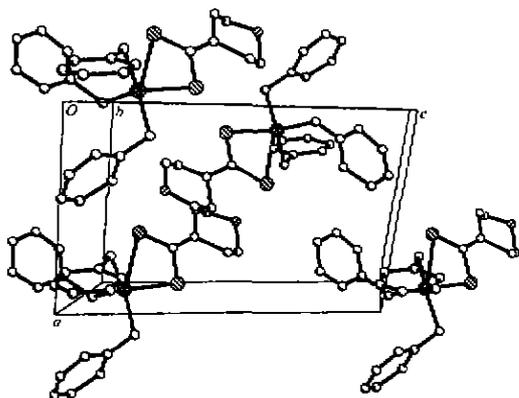


图 2 化合物的晶胞堆积图

Fig. 2 Projection of the unit cell

配体是以非均性的双齿形式与锡原子键合,生成五配位的有机锡化合物。在化合物的分子中,锡原子周围的配位环境是: S(1), C(6), C(20) 处于赤道位置,而 S(2) 和 C(13) 处于轴向位置,形成了三角双锥结构,由于吗啉二硫代氨基甲酸配体是以双

齿形式与锡原子配位,使得分别处于三角双锥轴向位置和赤道位置的两个硫原子之间的夹角 [S(1)-Sn(1)-S(2)] 仅为  $63.70(7)^\circ$ ,与  $90^\circ$  有较大偏离,从而导致硫原子不可能处于标准三角双锥的顶点位置,而 C(13)-Sn(1)-S(2) 的键角也仅为  $156.20(9)^\circ$  而不是  $180^\circ$ 。并且处于赤道位置上的苄基的两个亚甲基碳原子以及硫原子之间的三个夹角 [C(6)-Sn(1)-C(20)  $114.36(10)^\circ$ , C(6)-Sn(1)-S(1)  $113.10(8)^\circ$ , C(20)-Sn(1)-S(1)  $115.38(7)^\circ$ ] 之和为  $348.84^\circ$ ,与预期的  $360^\circ$  的偏离了  $17.16^\circ$ ,说明 C(6), C(13), S(1) 和 Sn(1) 没有处于一个平面上。此外,处于三角双锥轴向位置的 S(2) 和 C(13) 原子与处于赤道位置的两个苄基的亚甲基碳原子以及硫原子之间的夹角则分别为: C(6)-Sn(1)-C(13)  $111.34(12)^\circ$ , C(20)-Sn(1)-C(13)  $107.90(11)^\circ$ , C(13)-Sn(1)-S(1)  $92.49(8)^\circ$ , C(6)-Sn(1)-S(2)  $80.00(8)^\circ$ , C(20)-Sn(1)-S(2)  $84.35(10)^\circ$ , S(1)-Sn

(1)-S(2) 63.70(7)°, 它们均与 90°角存在较大的偏离, 由此可见, 该化合物中锡原子为严重扭曲的三角双锥构型。

### 参 考 文 献

- [1] Brown N. M. *Tin-Based Antitumour Drugs*, Springer-Verlag: Berlin, 1990, p69.
- [2] Gielen M., Boualam M., Mahieu B. et al *Appl. Organomet. Chem.*, 1994, 8, 19.
- [3] YIN Han-Dong(尹汉东), ZHANG Ru-Fen(张如芬), MA Chun-Lin(马春林) *Yingyong Huaxue(Chin. Appl. Chem.)*, 1998, 15(6), 53.
- [4] YIN Han-Dong(尹汉东), ZHANG Ru-Fen(张如芬), MA Chun-Lin(马春林) *Youji Huaxue(Chin. J. Org. Chem.)*, 2000, 20, 108.
- [5] Cunningham D., Kelly L. A., Molloy K. C. et al *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 1416.
- [6] YIN Han-Dong(尹汉东), ZHANG Ru-Fen(张如芬), MA Chun-Lin(马春林) *Youji Huaxue(Chin. J. Org. Chem.)*, 1999, 19, 413.
- [7] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), ZHANG Ru-Fen(张如芬) *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, 2000, 16, 619.
- [8] YIN Han-Dong(尹汉东), MA Chun-Lin(马春林) *Yingyong Huaxue(Chin. Appl. Chem.)*, 2000, 17, 375.
- [9] Nair G. G. R., Rao V. R. S., Murthy A. R. V. *Mikrochim. Acta*, 1961, 741.
- [10] ZHU Hai-Liang(朱海亮) *Thesis of Master in Lanzhou University(兰州大学硕士学位论文)*, Lanzhou, 1988, p49.
- [11] Bonozi F. *J. Organomet. Chem.*, 1967, 9, 395.
- [12] YIN Han-Dong(尹汉东), ZHANG Ru-Fen(张如芬), MA Chun-Lin(马春林) *Liaocheng Shiyuan Xuebao(J. Liaocheng Teachers University, Natural Science)*, 1999, 12, 38.
- [13] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Yong(王勇), ZHANG Ru-Fen(张如芬) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, 2000, 21, 1231.
- [14] Clark H. C., Jian V. K., Mehrotra R. C. et al *J. Organomet. Chem.*, 1985, 279, 385.
- [15] Sheldrick G. M., Sheldrick W. S. *J. Chem. Soc., Sec. A*, 1970, 490.

## Synthesis and Crystal Structure of Tribenzyltin Dithiomorpholinylcarbamate

YIN Han-Dong\* WANG Chuan-Hua MA Chun-Lin WANG Yong ZHANG Ru-Fen

(Department of Chemistry, Liaocheng Teachers University, Liaocheng 252059)

Tribenzyltin dithiomorpholinylcarbamate ( $C_{26}H_{29}NOS_2Sn$ ) was synthesized by the reaction of tribenzyltin chloride with dithiomorpholinylcarbamate. The structure was characterized by elemental analysis, IR,  $^1H$  NMR and MS and the crystal structure was determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to triclinic with space group  $P\bar{1}$ ,  $a = 0.98417(16)$  nm,  $b = 1.08163(19)$  nm,  $c = 1.3788(2)$  nm,  $\alpha = 72.850(3)^\circ$ ,  $\beta = 88.895(3)^\circ$ ,  $\gamma = 64.231(3)^\circ$ ,  $Z = 1$ ,  $V = 1.2528(4)$  nm<sup>3</sup>,  $D_c = 1.469$  g · cm<sup>-3</sup>,  $\mu(Mo K\alpha) = 1.204$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 564$ ,  $R_1 = 0.0215$ ,  $wR_2 = 0.0553$ . In the structure the tin atoms rendered five-coordination in a distorted trigonal bipyramidal structure.

**Keywords:** tribenzyltin dithiomorpholinylcarbamate synthesis crystal structure