

研究简报

锡(IV) N, N-二取代荒酸配合物 $\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{CN}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 $\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NH})$ 和 $\text{SnCl}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ 的合成、表征及晶体结构尹汉东^{*,1} 贺国芳² 王传华¹ 马春林¹⁽¹⁾聊城大学化学系,聊城 252059⁽²⁾泰山学院化学系,泰安 271000关键词: 锡(IV)配合物 N, N-二取代荒酸 合成 晶体结构
分类号: O614.12

自从 Brown^[1]首次发现三苯基锡乙酸酯具有抗癌活性以来,有机锡配合物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烃基锡羧酸酯、膦酸酯、二硫代磷酸酯^[2-5]等。最近我们合成了一系列烃基锡的氮荒酸衍生物^[6-8],研究发现这些配合物具有较强的抗癌活性,为进一步探讨该类配合物的结构及其构效关系,我们以三苯基氯化锡、二苄基二氯化锡、N-甲基, N-苯基荒酸钠、单哌嗪荒酸钠和 N, N-二乙基荒酸钠为原料,合成了 N-甲基, N-苯基荒酸三苯基锡(IV)(1)、单哌嗪荒酸三苯基锡(IV)(2)和双(N, N-二乙基荒酸)二氯化锡(IV)。利用 X-射线单晶衍射测定了它们的晶体结构。生物活性测试结果表明,配合物 1 和 2 具有较强的抗癌活性。

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), PE-2400II 型元素分析仪(锡含量采用重量分析法测定), 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), UV-365 型紫外分光光度计(CH_2Cl_2 为溶剂)。Bruker Smart-1000 CCD X-射线衍射仪。

荒酸钠按文献^[9]合成。其他试剂均为分析纯,溶

剂 CH_2Cl_2 经干燥处理后使用。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物 1 和 2 的合成

氮气保护下,在 Schlenk 管中加入 3.3mmol 荒酸钠, 3.0mmol 三苯基氯化锡和 30mL CH_2Cl_2 , 30°C 下搅拌 14h, 过滤, 滤液减压浓缩至约 5mL, 加入适量乙醚和正己烷, 析出白色固体, 粗产品经二氯甲烷—正己烷重结晶得无色晶体。所得产物的产率、熔点、元素分析、IR、UV 和 ¹H NMR 数据如下:

配合物 1 无色晶体, 1.34g, 产率 84%, m. p. 164 ~ 166°C; UV-vis(CHCl_3) λ_{max} (nm): 224, 269, 286; ¹H NMR(CDCl_3 , 90MHz) δ (ppm): 7.30 ~ 7.80(m, 20H), 3.70(s, 3H); IR(KBr) ν (cm^{-1}): 1490, 1149, 1027, 567, 449。元素分析结果按 $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NS}_2\text{Sn}$ 的计算值(%): C, 58.66; H, 4.35; N, 2.63; Sn, 22.26。实测值(%): C, 58.72; H, 4.31; N, 2.67; Sn, 22.30。

配合物 2 无色晶体, 1.21g, 产率 78%, m. p. 120 ~ 121°C; UV-vis(CHCl_3) λ_{max} (nm): 226, 268, 289; ¹H NMR(CDCl_3 , 90MHz) δ (ppm): 7.31 ~ 7.84(m, 15H), 3.75 ~ 3.91(m, 8H); IR(KBr) ν (cm^{-1}): 1485, 1124, 1001, 588, 451。元素分析结果按 $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2\text{Sn}$ 的计算值(%): C, 54.03; H, 4.73; N, 5.48; Sn, 23.21。实测值(%): C, 54.29; H, 4.70; N, 5.54; Sn, 23.42。

收稿日期: 2003-01-20。收修改稿日期: 2003-04-15。

国家自然科学基金资助项目(No. 20271025), 教育部骨干教师基金和山东省自然科学基金资助项目(No. Z2001B02)。

* 通讯联系人。E-mail: handongyin@163.com

第一作者: 尹汉东, 男, 45 岁, 教授; 研究方向: 金属有机化学。

1.2.2 配合物 3 的合成

在 50mL 圆底烧瓶中加入 2.2mmol N, N-二乙基荒酸钠, 1.0mmol 二苄基二氯化锡和 30mL 丁醇, 回流 10h, 过滤, 滤液减压浓缩至 3~5mL, 加入适量乙醚或石油醚, 低温静置, 析出白色固体, 粗产品经二氯甲烷-乙醇重结晶得无色晶体 0.30g, 产率 62%。m. p. 109~111°C, IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1469(s, C-N), 1118, 996(s, CS_2), 453(s, Sn-S)。元素分析结果按 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_4\text{Sn}$ 的计算值(%): C, 24.71; H, 4.15; N, 5.76; S, 26.38, Sn, 24.41。实测值(%): C, 24.56; H, 4.35; N, 5.90; Sn, 24.24。

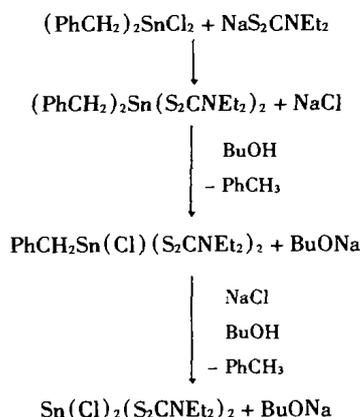
1.3 配合物 1、2 和 3 的晶体测定

分别取 $0.20 \times 0.20 \times 0.10\text{mm}^3$ (1)、 $0.40 \times 0.30 \times 0.30\text{mm}^3$ (2) 和 $0.40 \times 0.30 \times 0.20\text{mm}^3$ (3) 的无色晶体, 放置在 BrukerSmat-1000CCD 型 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, 分别在 $1.64^\circ \leq \theta \leq 26.38^\circ$ 、 $1.69^\circ \leq \theta \leq 26.41^\circ$ 和 $2.35^\circ \leq \theta \leq 25.03^\circ$ 范围内, 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集衍射数据。晶体结构由直接法解出, 所有的计算均使用 SHELXTL-97 程序, 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进行全矩阵最小二乘法修正。

2 结果与讨论

2.1 配合物 3 的合成机理

利用二苄基氯化锡和 N, N-二乙基荒酸钠合成双(N, N-二乙基荒酸)二苄基锡时, 没有得到目标化合物, 而得到了非预期的去烷基化合物双(N, N-二乙基荒酸)二氯化锡。丁醇的存在和较高的反应温度导致了 Sn- CH_2Ph 键的断裂, 可能的反应机理描述如下:



2.2 红外光谱

配合物 1、2 和 3 碳硫键的不对称伸缩振动 [$\nu(\text{CS}_2)_{\text{asym}}$] 和对称伸缩振动 [$\nu(\text{CS}_2)_{\text{sym}}$] 吸收分别出现在 1149cm^{-1} 、 1124cm^{-1} 和 1118cm^{-1} 以及 1027cm^{-1} 、 1001cm^{-1} 和 1002cm^{-1} , 其 $\Delta\nu(\nu(\text{CS}_2)_{\text{asym}} - \nu(\text{CS}_2)_{\text{sym}})$ 值分别为 122cm^{-1} 、 123cm^{-1} 和 116cm^{-1} , 与 $\text{R}_2\text{NCS}_2\text{R}^{[11]}$ 相比, 其 $\Delta\nu$ 明显减小, 说明配合物中碳硫双键和碳硫单键发生了一定程度的平均化, 即碳硫双键也与锡原子发生了配位作用, 由此可以推断, 配合物中荒酸基应是以双齿形式与锡原子配位。但与相应原料荒酸盐相比^[12], 其 $\Delta\nu$ 值明显增大, 这说明配合物中荒酸基是以非均性的双齿形式与锡原子配位^[13]。

2.3 配合物 1 和 2 的生物活性

按照文献方法^[14], 测定了配合物 1 和 2 对 MCF-7 肿瘤细胞的抑制作用, 其 ID_{50} (inhibition doses) 值 (in vitro) 分别为 $189\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $290\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 明显优于顺铂 (ID_{50} 值 $850\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$), 但不如三苯基锡羧酸酯的活性^[15], 这可能与荒酸基的硫原子比羧基的氧原子更易和锡原子发生配位作用有关。

2.4 晶体结构

配合物 1、2 和 3 的晶体结构数据由表 1 给出, 有关键长和键角列于表 2。

CCDC: 1, 179918; 2, 180024; 3, 180004。

2.4.1 配合物 1 和 2

配合物 1 和 2 的晶体结构如图 1 和图 3 所示, 分子在晶胞中的排列见图 2 和图 4。在配合物 1 和 2 中, 中心锡原子均为畸变的三角双锥构型, 在锡原子的配位圈内, Sn(1) 与 S(1) 之间的距离分别为: $0.2478(4)\text{nm}$ 和 $0.2465(1)\text{nm}$, 与配合物 $\text{Me}_3\text{SnS}_2\text{CNMe}_2$ ^[16] 的 Sn(1)-S(1) (0.247nm) 键长接近, 而 Sn(1)-S(2) 分别为 $0.3016(6)\text{nm}$ 和 $0.3032(4)\text{nm}$, 比配合物 $\text{Me}_3\text{SnS}_2\text{CNMe}_2$ ^[16] 的 Sn(1)-S(2) (0.316nm) 键略短, 并且其值均远小于这两种原子的范德华半径之和 (0.4nm), 说明在配合物 1 和 2 中, 荒酸配体均以非均性的双齿形式与锡原子键合, 生成五配位的有机锡配合物。在配合物 1 中, 锡原子周围的配位环境是: S(1), C(15), C(21) 处于赤道位置, 而 S(2) 和 C(9) 处于轴向位置, 形成了三角双锥构型。由于荒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 $64.4(3)^\circ$, 与 90°

表 1 配合物 1、2 和 3 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic Data of Complexes 1, 2 and 3

	1	2	3
molecular formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NS}_2\text{Sn}$	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2\text{Sn}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_4\text{Sn}$
formular weigh	532. 26	511. 25	486. 11
crystal system	triclinic	monoclinic	triclinic
space group	$P\bar{1}$	$P2(1)/c$	$P\bar{1}$
a/nm	0. 9485(3)	1. 2214(2)	0. 7179(2)
b/nm	1. 0491(3)	1. 1651(2)	0. 9256(3)
c/nm	1. 3631(4)	1. 5769(3)	1. 5327(5)
$\alpha/^\circ$	70. 996(4)	90	93. 857(4)
$\beta/^\circ$	72. 294(4)	99. 039(2)	98. 992(4)
$\gamma/^\circ$	79. 609(4)	90	109. 481(4)
volume/ nm^3	1. 2168(6)	2. 162(7)	0. 9405(5)
Z	2	4	2
$D_{\text{calc}}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1. 453	1. 532	1. 717
$F(000)$	536	1032	484
scan range $\theta/^\circ$	$1. 64 \leq \theta \leq 26. 38$	$1. 69 \leq \theta \leq 26. 41$	$2. 35 \leq \theta \leq 25. 03$
total/unique/ R_{int}	5429/4481/0. 0238	12640/4547/0. 0226	4924/3263/0. 0178
μ/mm^{-1}	1. 234	1. 352	2. 076
final R indices	$R = 0. 0442$ $wR = 0. 0858$	$R = 0. 0267$ $wR = 0. 0591$	$R = 0. 0263$ $wR = 0. 0662$
$\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}/(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	712/ - 664	439/ - 430	403/ - 828

表 2 配合物 1、2 和 3 的主要键长和键角

Table 2 Selected Bond Distances(nm) and Angles($^\circ$) of Complexes 1, 2 and 3

complex 1		complex 2		complex 3	
Sn(1)-C(15)	0. 2129(6)	Sn(1)-C(6)	0. 2132(3)	Sn(1)-Cl(1)	0. 2401(8)
Sn(1)-C(21)	0. 2134(5)	Sn(1)-C(18)	0. 2139(3)	Sn(1)-Cl(2)	0. 2410(2)
Sn(1)-C(9)	0. 2163(5)	Sn(1)-C(12)	0. 2157(3)	Sn(1)-S(1)	0. 2508(1)
Sn(1)-S(1)	0. 2478(4)	Sn(1)-S(1)	0. 2465(1)	Sn(1)-S(2)	0. 2575(2)
Sn(1)-S(2)	0. 3016(6)	Sn(1)-S(2)	0. 3032(4)	Sn(1)-S(3)	0. 2573(6)
S(1)-C(1)	0. 1751(5)	S(1)-C(1)	0. 1752(3)	Sn(1)-S(4)	0. 2515(5)
S(2)-C(1)	0. 1681(5)	S(2)-C(1)	0. 1685(3)	S(1)-C(1)	0. 1734(3)
N(1)-C(1)	0. 1320(6)	N(1)-C(1)	0. 1330(3)	S(2)-C(1)	0. 1732(3)
N(1)-C(2)	0. 1463(7)	N(1)-C(2)	0. 1466(4)	N(1)-C(1)	0. 1315(4)
N(1)-C(3)	0. 1436(6)	N(1)-C(5)	0. 1472(4)	N(1)-C(2)	0. 1478(4)
C(15)-Sn(1)-C(21)	116. 7(9)	C(18)-Sn(1)-C(12)	104. 8(5)	Cl(2)-Sn(1)-Cl(1)	91. 91(4)
C(15)-Sn(1)-C(9)	105. 6(2)	C(6)-Sn(1)-C(12)	105. 8(8)	Cl(2)-Sn(1)-S(4)	89. 32(4)
C(21)-Sn(1)-C(9)	103. 2(8)	C(6)-Sn(1)-C(18)	115. 7(1)	Cl(2)-Sn(1)-S(3)	160. 23(3)
C(15)-Sn(1)-S(1)	111. 9(6)	C(18)-Sn(1)-S(1)	118. 3(3)	S(4)-Sn(1)-S(3)	70. 92(4)
C(21)-Sn(1)-S(1)	120. 3(4)	C(12)-Sn(1)-S(1)	93. 0(5)	S(1)-Sn(1)-S(2)	70. 94(3)
C(9)-Sn(1)-S(1)	94. 4(4)	C(6)-Sn(1)-S(1)	114. 7(5)	Cl(2)-Sn(1)-S(1)	105. 10(4)
C(21)-Sn(1)-S(2)	84. 6(4)	C(18)-Sn(1)-S(2)	88. 7(1)	Cl(1)-Sn(1)-S(4)	103. 44(3)
C(15)-Sn(1)-S(2)	88. 1(3)	C(6)-Sn(1)-S(2)	95. 4(7)	Cl(1)-Sn(1)-S(3)	92. 12(3)
C(9)-Sn(1)-S(2)	158. 3(4)	C(12)-Sn(1)-S(2)	157. 2(5)	Cl(2)-Sn(1)-S(2)	92. 47(3)
S(1)-Sn(1)-S(2)	64. 4(3)	S(1)-Sn(1)-S(2)	64. 2(2)	S(4)-Sn(1)-S(2)	95. 49(3)
S(1)-C(1)-S(2)	119. 6(3)	S(1)-C(1)-S(2)	119. 0(5)	Cl(1)-Sn(1)-S(1)	89. 68(3)
N(1)-C(1)-S(1)	117. 4(4)	N(1)-C(1)-S(1)	117. 2(2)	S(1)-Sn(1)-S(4)	160. 61(3)
N(1)-C(1)-S(2)	123. 0(4)	N(1)-C(1)-S(2)	123. 7(2)	S(1)-Sn(1)-S(3)	94. 27(4)
C(1)-N(1)-C(2)	121. 9(5)	C(2)-N(1)-C(5)	112. 7(3)	Cl(1)-Sn(1)-S(2)	160. 29(3)
C(1)-S(1)-Sn(1)	96. 1(1)	C(1)-S(1)-Sn(1)	96. 6(1)	S(3)-Sn(1)-S(2)	90. 11(3)

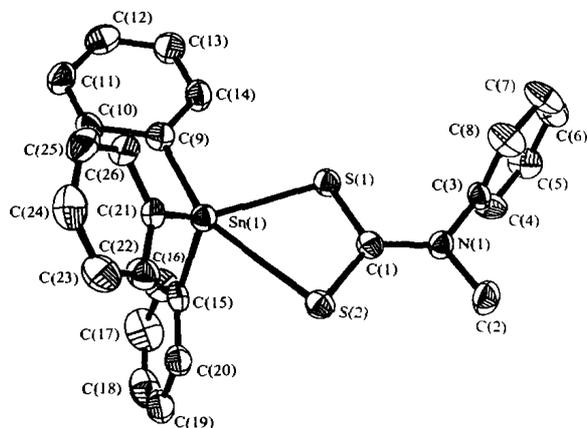


图 1 配合物 1 的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of complex 1

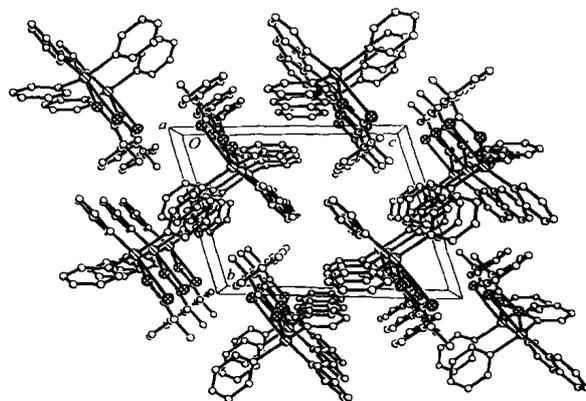


图 2 配合物 1 的晶胞图

Fig. 2 Projection of the unit cell of complex 1

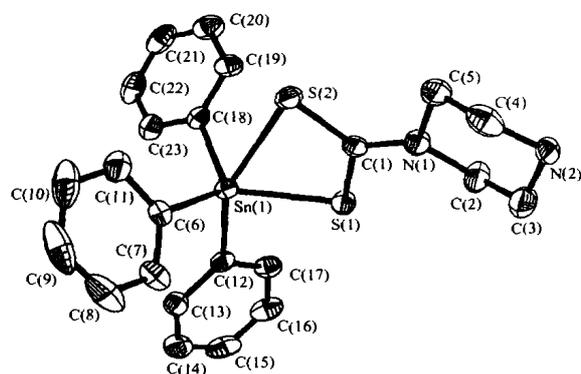


图 3 配合物 2 的分子结构图

Fig. 3 Molecular structure of complex 2

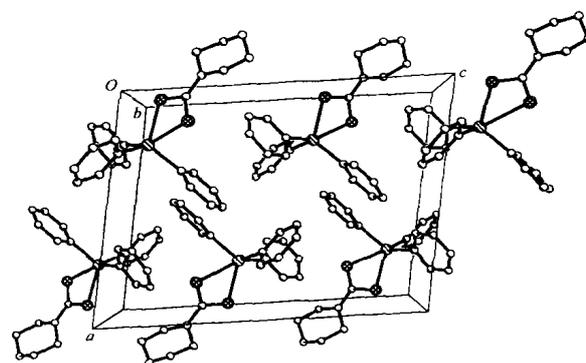


图 4 配合物 2 的晶胞图

Fig. 4 Projection of the unit cell of complex 2

有较大偏离,从而导致 S(2) 原子不可能处于标准三角双锥的顶点位置,而 C(9)-Sn(1)-S(2) 的键角也仅为 $158.3(4)^\circ$ 而不是 180° 。并且处于赤道位置上的苯基碳原子以及硫原子之间的三个夹角 [C(15)-Sn(1)-S(1) $111.9(6)^\circ$, C(15)-Sn(1)-C(21) $116.7(9)^\circ$, C(21)-Sn(1)-S(1) $120.3(4)^\circ$] 之和为 348.9° , 与预期的 360° 偏离了 11.1° , 说明 C(15), C(21), S(1) 和 Sn(1) 没有完全处于一个平面上。此外,处于三角双锥轴向位置的 S(2) 和 C(9) 原子与处于赤道位置的两个苯基碳原子以及硫原子之间的夹角则分别为: C(9)-Sn(1)-C(15) $105.6(2)^\circ$, C(9)-Sn(1)-C(21) $103.2(8)^\circ$, C(9)-Sn(1)-S(1) $94.4(4)^\circ$, C(15)-Sn(1)-S(2) $88.1(3)^\circ$, C(21)-Sn(1)-S(2) $84.6(4)^\circ$, S(1)-Sn(1)-S(2) $64.4(3)^\circ$, 它们均与 90° 角存在较大的偏离,由此可见,该配合物中锡原子为扭曲的三角双锥构型。配合物 2 与 1 的构型类似,为扭曲的三角双锥构型,但其扭曲程度略大。

2.4.2 配合物 3

配合物 3 的分子结构如图 5 所示。该配合物中锡原子为畸变的八面体构型。在锡原子的配位圈内, Sn(1) 与 S(1), S(2), S(3), S(4) 之间的距离分别为: Sn(1)-S(1), $0.2508(1)$ nm, Sn(1)-S(2), $0.2575(2)$ nm, Sn(1)-S(3), $0.2573(6)$ nm, Sn(1)-S(4), $0.2515(5)$ nm, 与配合物 $(\text{PhCH}_2)_2\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2$ ^[17] 中较短的 Sn-S 键长基本一致,但明显短于化合物 $(\text{PhCH}_2)_2\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2$ 中较长的 Sn-S, 并且 4 个 Sn-S 键的键长相差不大,这与羟基锡羧酸酯^[1-5,7-10] 类化合物明显不同。锡原子周围的配位环境是: S(2), S(3), Cl(1), Cl(2) 处于赤道位置,而 S(1) 和 S(4) 处于轴向位置,形成了八面体结构。处于轴向位置 S(1) 与处于赤道位置的 S(2), S(3), Cl(1), Cl(2) 的键角数据分别为 S(1)-Sn(1)-S(2), $70.94(3)^\circ$; S(1)-Sn(1)-S(3), $94.27(4)^\circ$; Cl(1)-Sn(1)-S(1), $89.68(3)^\circ$; Cl(2)-Sn(1)-S(1), $105.10(4)^\circ$ 。所有角与 90° 均有较

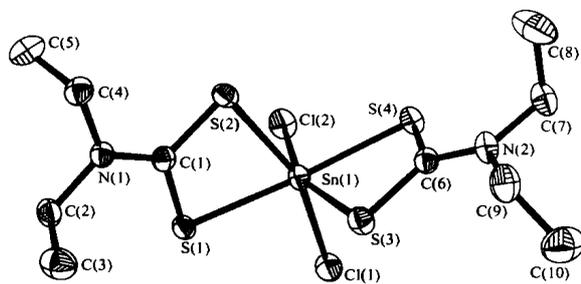


图 5 配合物 3 的分子结构图

Fig. 5 Molecular structure of complex 3

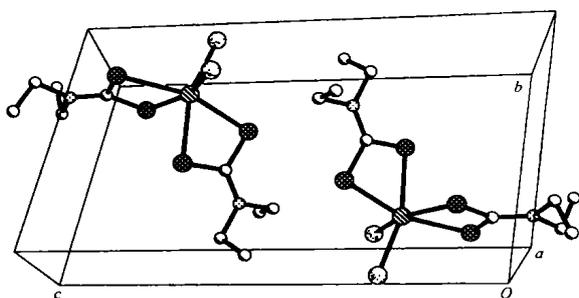


图 6 配合物 3 的晶胞堆积图

Fig. 6 Projection of the unit cell of complex 3

大偏离。处于轴向位置的另一个硫原子 S(4) 与处于赤道位置的 S(2), S(3), Cl(1), Cl(2) 的键角数据与上述情况类似, 其数据分别为 $70.92(4)^\circ$; $95.49(3)^\circ$; $89.32(4)^\circ$; $103.44(3)^\circ$ 。三对处于对角位置原子的键角数据为: Cl(2) - Sn(1) - S(3), $160.23(3)^\circ$; S(1) - Sn(1) - S(4), $160.61(3)^\circ$; Cl(1) - Sn(1) - S(2), $160.29(3)^\circ$ 。这些数据与 180° 均有较大偏离, 由此可见, 该化合物为畸变程度较大的八面体结构。

参 考 文 献

[1] Brown N. M. *Tin-based Antitumour Drugs*, Springer-Verlag: Berlin, 1990, p69.
 [2] Gielen M., Boualam M., Mahieu B., Tiekink, E. B. *Appl. Organomet. Chem.*, 1994, 8, 19.

[3] YIN Han-Dong (尹汉东), ZHANG Ru-Fen (张如芬), MA Cun-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 Cun-Lin (马春林) *Youji Huaxue (Chin. J. Org. Chem.)*, 2000, 20, 108.
 [5] XIE Qing-Lan (谢庆兰), ZHU Ying-Huai (朱应怀), YANG Zhi-Qiang (杨志强) *Hecheng Huaxue (Chin. J. Syn. Chem.)*, 1996, 4, 233.
 [6] YIN Han-Dong (尹汉东), ZHANG Ru-Fen (张如芬), MA Cun-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), MA Cun-Lin (马春林) *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, 2000, 16, 619.
 [8] YIN Han-Dong (尹汉东), MA Cun-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 (兰州大学硕士论文)*, 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 Cun-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), MA Cun-Lin (马春林) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, 2000, 21, 1231.
 [14] Gielen M., Khoulfi A. E., Biesemans M. R., Willem R. *Polyhedron*, 1992, 11, 1861.
 [15] LU Jun (路军), MA Huai-Rang (马怀让) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, 1999, 17.
 [16] Sheldrick G. M., Sheldrick W. S. *J. Chem. Soc. Sec., A*, 1970, 490.
 [17] YIN Han-Dong (尹汉东), WANG Chuan-Hua (王传华), Wang Yong (王勇), MA Cun-Lin (马春林), ZHANG Ru-Fen (张如芬) *Youji Huaxue (Chin. J. Org. Chem.)*, 2002, 23, 183.

Synthesis, Characterization and Crystal Structures of $\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{CN}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NH})$ and $\text{SnCl}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$

YIN Han-Dong^{*·1} HE Guo-Fang² WANG Chuan-Hua¹ MA Chun-Lin¹

(¹Department of Chemistry, Liaocheng University, Liaocheng 252059)

(²Department of Chemistry, Taishan College, Taian 271000)

Three tin (IV) complexes with N, N-dialkyl dithiocarbamates $\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{CN}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (**1**), $\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NH})$ (**2**) and $\text{Sn}(\text{Cl})_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ (**3**) have been synthesized. The crystal structures have been determined by X-ray single crystal diffraction. A crystal of the complex **1** is triclinic with space group $P\bar{1}$, $a = 0.9485(3)$ nm, $b = 1.0491(3)$ nm, $c = 1.3631(4)$ nm, $\alpha = 70.996(4)^\circ$, $\beta = 72.294(4)^\circ$, $\gamma = 79.609(4)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1.2168(6)$ nm³, $D_c = 1.453$ g · cm⁻³, $\mu = 1.234$ mm⁻¹, $R = 0.0442$, $wR = 0.0858$. A crystal of the complex **2** is monoclinic with space group $P2(1)/c$, $a = 1.2214(2)$ nm, $b = 1.1651(2)$ nm, $c = 1.5769(3)$ nm, $\beta = 99.039(2)^\circ$, $Z = 2$, $V = 2.2162(7)$ nm³, $D_c = 1.532$ g · cm⁻³, $\mu = 1.352$ mm⁻¹, $R = 0.0267$, $wR = 0.0591$. A crystal of the complex **3** is triclinic with space group $P\bar{1}$, $a = 0.7179(2)$ nm, $b = 0.9256(3)$ nm, $c = 1.5327(5)$ nm, $\alpha = 93.857(4)^\circ$, $\beta = 98.992(4)^\circ$, $\gamma = 109.481(4)^\circ$, $Z = 2$, $V = 0.9405(5)$ nm³, $D_c = 1.717$ g · cm⁻³, $\mu = 2.076$ mm⁻¹, $R = 0.0263$, $wR = 0.0662$. In the complexes **1** and **2** the tin atoms rendered five-coordination in a distorted trigonal bipyramidal structure and in the complex **3** the tin atom rendered six-coordination in a distorted octahedron structure. CCDC: **1**, 179918; **2**, 180024; **3**, 180004.

Keywords: tin (IV) complex N, N-dialkyl dithiocarbamate synthesis crystal structure