



具有 Cl $\cdots$ Cl 作用的一维链状有机锡配合物 ——二(对氯苄基)氯化锡吡咯烷氨荒酸酯的合成、表征及晶体结构

尹汉东* 洪 敏

(聊城大学化学系, 聊城 252059)

关键词: 二(对氯苄基)二氯化锡 吡咯烷氨荒酸酯 Cl $\cdots$ Cl 作用 晶体结构
分类号: O614.12

烃基锡氨荒酸衍生物由于具有较强的生物活性和多变的结构类型, 因而越来越受到人们的关注^[1-8], 但卤代芳基锡氨荒酸衍生物的合成和结构研究尚未见文献报道。Crowe 等认为, 有机锡化合物的抗癌活性可能取决于在形成 Sn-DNA 之前化合物水解释放出 $R_n\text{Sn}^{2+}$ 的能力, 而这种能力又与烃基的结构类型、烃基的空间和电子效应、配体和锡原子的成键方式以及键长有关。为进一步研究含卤原子烃基锡氨荒酸衍生物的生物活性以及卤原子对成键方式和结构类型的影响, 探讨该类化合物的生物活性及其构效关系, 我们以二(对氯苄基)二氯化锡和吡咯烷氨荒酸钠为原料, 合成了二(对氯苄基)氯化锡吡咯烷氨荒酸酯, 并用 X-射线单晶衍射方法测定了它们的晶体结构。

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), PE-2400 II 型元素分析仪, Nicolet-460 型红外光谱仪 (KBr 压片), Mercury Plus-400 型核磁共振仪 (TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂) 及 Bruker Smart-1000 CCD X-射线衍射仪。

吡咯烷氨荒酸钠按文献^[9]合成。其他试剂均为分析纯。

1.2 配合物的合成

在 Schlenk 管中加入 1.0 mmol 吡咯烷氨荒酸

钠, 1.0 mmol 二(对氯苄基)二氯化锡和 20 mL 95 % 乙醇, 40 °C 下搅拌 10 h。冷却后过滤。滤液减压浓缩至约 5 mL, 加入适量石油醚。低温静置, 析出白色固体。粗产品经 95 % 乙醇-乙醚重结晶得 0.40 g, 产率 70%, m.p. 127~129 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.92~7.15 (8H, m, ArH), 3.87 (4H, t, $J=11.2$ Hz, NCH_2), 1.66 (4H, t, $J=11.5$ Hz, CH_2), 2.91 (4H, t, $J_{\text{Sn-H}}=72.2$ Hz, ArCH_2Sn); IR (KBr) ν : 1472 (s, C-N), 1123, 990 (s, CS_2), 551 (m, Sn-C), 448 (m, Sn-S) cm^{-1} 。Anal. calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{NOS}_2\text{Sn}$ ($M_r=569.54$): C, 40.07; H, 3.89; N, 2.46; S, 11.26。Found: C, 39.78; H, 3.65; N, 2.58; S, 11.10。

1.3 晶体结构测定

取大小为 0.40 mm $\times$ 0.35 mm $\times$ 0.30 mm 的无色晶体置于 Bruker Smart 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, 在室温 (298 $\pm$ 2 K) 下, 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式, 在 $2.70^\circ \leq \theta \leq 25.03^\circ$ 范围内收集 12 464 个反射数据。其中独立衍射点 4343 个 ($R_{\text{int}}=0.0569$)。晶体结构由直接法解出, 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热参数用 SHELXL-97 程序用最小二乘法对结构进行精修。最终一致性因子为 $R_1=0.0474$, $wR_2=0.0972$ 。差值电子密度最高和最低峰分别为 608 $\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 和 $-392 \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。

收稿日期: 2003-07-02。收修改稿日期: 2003-12-04。

国家自然科学基金资助项目 (No.20271025) 和山东省自然科学基金资助项目 (No.L2003B01)。

* 通讯联系人。E-mail: handongyin@lctu.edu.cn

第一作者: 尹汉东, 男, 46 岁, 教授, 研究方向: 金属有机化学。

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

配合物的碳硫键的不对称伸缩振动(ν)和对称伸缩振动(ν)吸收分别出现在 $1\,123\text{ cm}^{-1}$ 和 990 cm^{-1} , 其 $\Delta\nu(\nu_{\text{cs}_2}^{\text{as}} - \nu_{\text{cs}_2}^{\text{s}})$ 值为 133 cm^{-1} , 与配合物 $\text{R}_2\text{NCS}_2\text{R}^{[10]}$ 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, 即碳硫双键的硫原子也与锡原子发生了配位作用, 由此可以推断, 配合物中吡咯烷氨羧酸基应是以双齿形式与锡原子配位。但与相应原料吡咯烷氨羧酸盐相比^[11], 其 $\Delta\nu$ 值明显增大, 这说明配合物中吡咯烷氨羧酸基是以非均性的双齿形式与锡原子配位^[1-7], 生成了五配位的有机锡配合物, 该结果与 X-射线单晶衍射测试结果是一致的。

2.2 核磁共振氢谱

^1H NMR 的化学位移表明, 配合物芳环上的质子在 $6.92\sim 7.15$ 间呈现多重峰; 吡咯烷氨羧酸基中与氮原子相连的亚甲基上的质子在 3.87 处有吸收; 与锡原子相连的对氯苄基的亚甲基氢 δ_{H} 为 2.91 , 它是由一个正常的单峰和一对小卫星峰组成, 这是由于 ^{119}Sn -H 偶合的结果, 其偶合常数为 72.2 Hz 。

2.3 配合物的结构

晶体结构分析表明, 配合物的晶体属单斜晶系, 空间群为 $C2/c$, 晶胞参数和一些晶体参数为: $a=3.070\,0(19)\text{ nm}$, $b=0.787\,9(5)\text{ nm}$, $c=2.374\,9(15)\text{ nm}$, $\beta=119.63(9)^\circ$, $Z=8$, $V=4.993(5)\text{ nm}^3$, $F(000)=2\,272$,

$D_c=1.515\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=1.521\text{ mm}^{-1}$ 。配合物的分子结构见图 1, 分子在晶胞中的排列见图 2, 部分键长和键角列于表 1。

CCDC:220743。

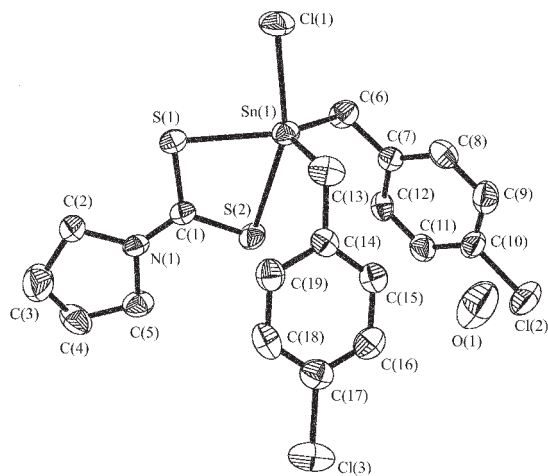


图 1 配合物 1 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of complex 1

在配合物中, 中心锡原子的配位构型为畸变的三角双锥, 其结构与以二聚体形式存在的有机锡配合物 $(\text{PhCH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$ ^[12] 与具有 $\text{S}\cdots\text{S}$ 、 $\text{S}\cdots\text{Cl}$ 作用的一维链状有机锡配合物 $(\text{PhCH}_2)_2\text{SnClS}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}^{[13]}$ 和 $(\text{PhCH}_2)_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}^{[14]}$ 明显不同, 该配合物虽然也是一维链状结构(见图 3), 但它是 by 相邻单体间的配位氯原子和苯环上的氯原子之间的相互作用 $[\text{Cl}(1)\cdots\text{Cl}(3)\,0.346\,2\text{ nm}]$ 形成的, 该结构类型尚未见文献报道。

表 1 配合物的主要键长和键角

Table 1 Selected Bond Distances (nm) and Angles ($^\circ$) of Complex

Sn(1)-C(6)	0.216 4(6)	Cl(2)-C(10)	0.174 1(7)	N(1)-C(1)	0.130 7(7)
Sn(1)-C(13)	0.216 5(6)	Cl(3)-C(17)	0.174 6(7)	N(1)-C(5)	0.147 8(7)
Sn(1)-Cl(1)	0.246 7(2)	Cl(1) $\cdots$ Cl(3)	0.346 2	N(1)-C(2)	0.148 1(8)
Sn(1)-S(1)	0.247 0(2)	S(1)-C(1)	0.174 3(6)	C(6)-C(7)	0.149 8(8)
Sn(1)-S(2)	0.269 7(2)	S(2)-C(1)	0.170 0(6)	C(7)-C(8)	0.138 5(8)
C(6)-Sn(1)-C(13)	118.2(3)	Cl(1)-Sn(1)-S(2)	158.50(7)	C(1)-S(2)-Sn(1)	82.4(2)
C(6)-Sn(1)-Cl(1)	96.47(18)	C(9)-C(10)-Cl(2)	118.1(7)	C(7)-C(6)-Sn(1)	108.9(4)
C(13)-Sn(1)-Cl(1)	95.60(16)	C(16)-C(17)-Cl(3)	119.2(6)	C(14)-C(13)-Sn(1)	114.7(4)
C(6)-Sn(1)-S(1)	129.20(19)	S(1)-Sn(1)-S(2)	69.81(6)	N(1)-C(5)-C(4)	105.0(6)
C(13)-Sn(1)-S(1)	111.3(2)	S(2)-C(1)-S(1)	118.8(4)	C(11)-C(10)-Cl(2)	120.6(7)
Cl(1)-Sn(1)-S(1)	89.47(7)	N(1)-C(1)-S(2)	122.3(4)	C(18)-C(17)-Cl(3)	120.1(7)
C(6)-Sn(1)-S(2)	92.56(19)	N(1)-C(1)-S(1)	118.7(4)	C(13)-Sn(1)-S(2)	97.25(17)
C(1)-S(1)-Sn(1)	88.7(2)				

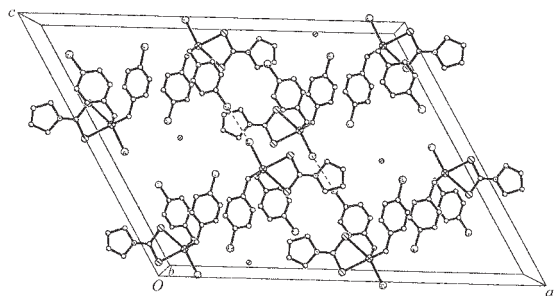


图2 配合物1的晶胞图

Fig.2 Projection of the unit cell of complex 1

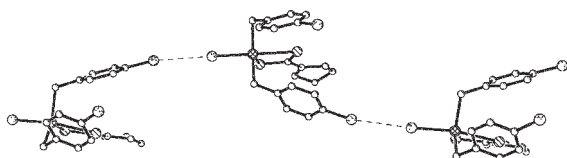


图3 配合物的一维链状结构

Fig.3 One-dimensional infinite chain structure of complex

在锡原子的配位圈内, Sn(1)与 S(1)之间的距离为 0.247 0(2) nm, 与配合物(PhCH₂)₂SnClS₂CNC₄H₈O^[13]和(PhCH₂)₂Sn(Cl)S₂CN(CH₃)₂^[12]以及(PhCH₂)₂Sn(Cl)S₂CNC₅H₁₀^[14]的 Sn(1)-S(1)键长接近, 而 Sn(1)-S(2)键长为 0.269 7(2) nm, 比配合物(PhCH₂)₂SnClS₂CNC₄H₈O^[13]和(PhCH₂)₂Sn(Cl)S₂CN(CH₃)₂^[12]的 Sn(1)-S(2)键略短, 但略长于配合物(PhCH₂)₂Sn(Cl)S₂CNC₅H₁₀^[14]的 Sn(1)-S(2)键长, 并且其值均远小于这两种原子的范德华半径之和(0.4 nm), 这说明在配合物中吡咯烷氨羧酸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配合物。

配合物的配位构型与标准三角双锥的偏离, 主要通过分子内的键角反映出来。从图3可看出, 吡咯烷氨羧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键角[S(1)-Sn(1)-S(2)]仅为 69.81(6)°, 与 90°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 Cl(1)-Sn(1)-S(2)的键角也仅为 158.50(7)°而不是 180°。但处于赤道位置上的对氯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)-S(1) 129.20(19)°, C(13)-Sn(1)-S(1) 111.3(2)°, C(6)-Sn(1)-C(13) 118.2(3)°]之和为 358.7°, 与预期的 360°的偏离仅为 1.3°, 说明 C(13), C(6), S(1)和 Sn(1)基本上处于一个平面上。此外, 处于三角双锥轴向位置的 S(2)和 Cl(1)原子与处于赤道位置的对氯

苄基的两个亚甲基碳原子以及硫原子之间的夹角分别为: C(13)-Sn(1)-Cl(1) 95.60(16)°, C(6)-Sn(1)-Cl(1) 96.47(18)°, Cl(1)-Sn(1)-S(1) 89.47(7)°, C(13)-Sn(1)-S(2) 97.25(17)°, C(6)-Sn(1)-S(2) 92.56(19)°, S(1)-Sn(1)-S(2) 69.81(6)°, 只有一个角接近于 90°, 其余的角与 90°角存在较大的偏离, 最大偏离为 20.19°, 由此可见, 该配合物中锡原子为严重扭曲的三角双锥构型。但其扭曲程度比配合物(PhCH₂)₂Sn(Cl)S₂CN(CH₃)₂^[12]略小, 比(PhCH₂)₂SnClS₂CNC₄H₈O^[13]略大。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] YIN Han-Dong(尹汉东), MA Cun-Lin(马春林) *Yingyong Huaxue (Chin. Appl. Chem.)*, **2000**, **17**, 375.
- [4] 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) *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**, 347.
- [5] 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.
- [6] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), WANG Yong(王勇), ZHANG Ru-Fen(张如芬), MA Cun-Lin(马春林) *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**, 201.
- [7] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Cun-Lin(马春林), ZHU De-Zhong(朱德忠) *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**, 819.
- [8] Sheldrick G. M., Sheldrick W. S. *J. Chem. Soc. Sec., A*, **1970**, 490.
- [9] Nair G. G. R., Rao V. R. S., Murthy A. R. V. *Mikrochim. Acta*, **1961**, 741.
- [10] Bonozi F. *J. Organomet. Chem.*, **1967**, **9**, 395.
- [11] 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.
- [12] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Cun-Lin(马春林), WANG Yong(王勇), ZHANG Ru-Fen

- (张如芬) *Youji Huaxue (Chin. J. Org. Chem.)*, **2001**, **22**, 1 117.
- [13] Yin H. D., Wang C. H., Ma C. L., Wang Y. *Chin. J. Chem.*, **2002**, **20**, 913.
- [14] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Cun-Lin(马春林), WANG Yong(王 勇) *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**, 617.

Synthesis, Characterization and Crystal Structure of the Cl $\cdots$ Cl Interaction One-dimensional Chain Organotin Complex — Chlorodi(*p*-chlorbenzyl)tin Dithiotetrahydropyrrolocarbamate

YIN Han-Dong* HONG Min

(Department of Chemistry, Liaocheng University, Liaocheng 252059)

A novel complex, chlorodi(*p*-chlorbenzyl)tin dithiotetrahydropyrrolocarbamate, has been synthesized. The crystal structure has been determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal of the complex belongs to monoclinic with space group *C2/c*, $a=3.070\ 0(19)$ nm, $b=0.787\ 9(5)$ nm, $c=2.374\ 9(15)$ nm, $\beta=119.63(9)^\circ$, $Z=8$, $V=4.993(5)$ nm³, $D_c=1.515$ g·cm⁻³, $\mu=1.521$ mm⁻¹, $R_1=0.047\ 4$, $wR_2=0.097\ 2$. The structure of the complex consists of discrete molecule containing five-coordinate tin atom in a seriously distorted trigonal bipyramidal configuration. The molecules are packed in the unit cell in one-dimensional chain polymer through a weak interaction between the chlorine atoms of the adjacent molecules. CCDC: 220743.

Keywords: di(*p*-chlorbenzyl)tin dichloride dithiotetrahydropyrrolocarbamate Cl $\cdots$ Cl interaction
crystal structure