

有机锡配合物 $[(o\text{-Cl-PhCH}_2)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_9\text{H}_6\text{N})_2]\cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6)$ 的合成和晶体结构研究

王剑秋 张复兴 邝代治* 冯泳兰 陈志敏
(衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

关键词: 有机锡 2-喹啉甲酸 合成 晶体结构
分类号: O614.43·2

0 引言

某些有机锡羧酸酯化合物具有杀虫、杀菌和抗癌活性,引起人们极大的兴趣^[1-3]。近年来的研究表明,该类化合物中心锡原子的配位形式既决定于与锡原子直接相连的烃基的结构,也与配体的类型有关,尤其是含有孤电子对的杂环酸的引入,导致了許多新型结构有机锡化合物的产生^[4,5]。前文^[6]我们通过 μ -氧-双[三(邻氯苄基)锡]与 3-吡啶乙酸反应,合成了三(邻氯苄基)锡 3-吡啶乙酸酯配合物。为了进一步探索杂环羧酸配体与锡原子的配位方式及烃基锡杂环羧酸酯配合物的分子结构与生物活性的关系,本文用 μ -氧-双[三(邻氯苄基)锡]与 2-喹啉甲酸反应合成了有机锡配合物 $[(o\text{-Cl-PhCH}_2)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_9\text{H}_6\text{N})_2]\cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6)$,并报道其晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

μ -氧-双[三(邻氯苄基)锡]按文献^[7]制备,2-喹啉甲酸($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)分析纯,IR 用日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪($4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,KBr 压片)测定,元素分析用 PE-2400(II)元素分析仪测定,晶体结构用 Bruker X 射线四圆衍射仪测定,熔点用北京产 XT4 双目体视显微熔点测定仪测定,温度计未经校正。

1.2 标题化合物的合成

在 100 mL 三角烧瓶中加入 1.00 g (1 mmol) μ -

氧-双[三(邻氯苄基)锡],0.418 g (2 mmol) 2-喹啉甲酸、70 mL 苯,搅拌回流分水 8 h,旋转蒸发溶剂浓缩至适当体积,放置析出无色晶体 1.53 g,收率 87.0%。m.p. 213~216 °C。元素分析:实验值(计算值,%):C 63.34(63.47),H 4.06(4.14),N 3.31(3.22)。IR (KBr):3 064.7,3 030.0 (w,Ar-H),2 937.4 (w,C-H),1 681.8,1 328.9(s, CO_2),553.5(m,Sn-C),484.1(w,Sn-N),459.0(m,Sn-O) cm^{-1} 。

1.3 晶体结构分析

从苯溶液中缓慢结晶获得无色晶体。选取一颗大小为 $0.18\text{ mm}\times 0.08\text{ mm}\times 0.04\text{ mm}$ 的晶体,在四圆衍射仪上,采用石墨单色器 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),于 20 °C,以 $\omega\sim 2\theta$ 扫描方式收集数据。在 $1.97^\circ\leq\theta\leq 25.02^\circ$ 范围内共收集 6 625 个衍射点,其中 3 380 个可观察衍射点 $[I>2\sigma(I)]$ 用于结构分析和结构修正。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出。用理论加氢法确定氢原子在晶胞中的坐标。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数,用全矩阵最小二乘法对结构进行修正。最终偏差因子 $R_1=0.058\,6$, $wR=0.099\,1$; $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.025\,5P)^2+0.00\times P]$; $P=(\text{Max}(F_o^2,0)+2F_c^2)/3$; $S=0.982$; $\Delta\rho_{\text{max}}=0.992\times 10^3\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}}=-0.758\times 10^3\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。全部结构分析计算工作采用 SHELXL-97 程序系统完成。

CCDC:243549。

收稿日期:2004-06-01。收修稿日期:2004-09-02。

湖南省自然科学基金(No.03JJY3005)和湖南省教育厅重点(No.02C135,03A009)资助项目。

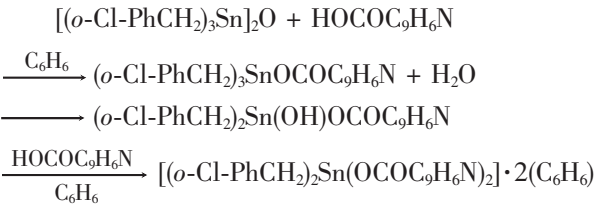
*通讯联系人。E-mail:hknkdz@yahoo.com.cn

第一作者:王剑秋,女,45 岁,副教授;研究方向:金属有机化学。

2 结果与讨论

2.1 化合物的合成

μ -氧-双[三(邻氯苄基)锡]和含结晶水的 2-喹啉甲酸在苯溶剂中以物质的量之比为 1:2 反应, 没有得到预期产物三(邻氯苄基)锡 2-喹啉甲酸酯, 而是得到了标题化合物 $[(o\text{-Cl-PhCH}_2)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_9\text{H}_6\text{N})_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6)]$ 。显然, 这是在反应过程中, 苄基锡发生了脱苄基现象。文献^[8]报道脱苄基现象的产生是由于水的存在, 导致了三苄基锡羧酸酯的水解。因此, 我们认为生成标题化合物可能的反应历程如下:



2.2 晶体结构描述

晶体结构分析表明, 配合物 $[(o\text{-Cl-PhCH}_2)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_9\text{H}_6\text{N})_2] \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6)$, $M_r=870.36$, 属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 晶体学参数: $a=1.322(4)$ nm, $b=1.035(3)$

nm, $c=1.498(4)$ nm, $\beta=101.62(4)^\circ$, $V=2.008(10)$ nm³, $Z=2$, $D_s=1.440$ g·cm⁻³, μ (MoK α)=8.16 cm⁻¹, $F(000)=884$, $R_1=0.0586$, $wR=0.0991$ 。主要键长和键角分别列于表 1、2, 化合物的分子结构见图 1, 其晶胞堆积图如图 2。

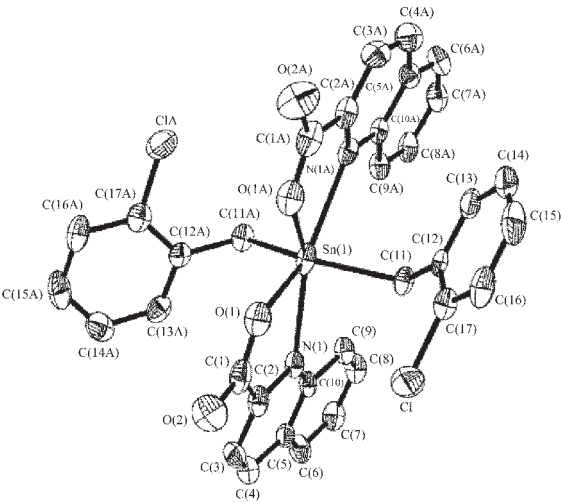


图 1 配合物的分子结构图

Fig.1 Structure of the title complex

表 1 化合物的部分键长

Table 1 Selected bond lengths (nm) of the title compound

Sn(1)-O(1A)	0.208 9(6)	N(1)-C(10)	0.138 6(7)	C(8)-C(9)	0.138 6(8)
Sn(1)-O(1)	0.208 9(6)	C(1)-C(2)	0.152 3(9)	C(9)-C(10)	0.140 7(8)
Sn(1)-C(11)	0.2170.2(7)	C(2)-C(3)	0.138 1(9)	C(11)-C(12)	0.149 7(7)
Sn(1)-C(11A)	0.217 2(7)	C(3)-C(4)	0.136 0(9)	C(12)-C(17)	0.138 2(9)
Sn(1)-N(1A)	0.257 5(8)	C(4)-C(5)	0.140 5(9)	C(12)-C(13)	0.138 5(9)
Sn(1)-N(1)	0.257 5(8)	C(5)-C(10)	0.141 5(9)	C(13)-C(14)	0.140 1(9)
Cl-C(17)	0.175 1(8)	C(5)-C(6)	0.142 3(8)	C(14)-C(15)	0.136 1(10)
O(1)-C(1)	0.128 7(9)	C(6)-C(7)	0.135 4(9)	C(15)-C(16)	0.138 0(11)
O(2)-C(1)	0.124 1(8)	C(7)-C(8)	0.138 0(10)	C(16)-C(17)	0.139 5(8)
N(1)-C(2)	0.134 4(7)				

表 2 化合物的部分键角

Table 2 Selected bond angles (°) of the title compound

O(1A)-Sn(1)-O(1)	78.0(3)	C(11A)-Sn(1)-N(1A)	84.7(2)	C(10)-N(1)-Sn(1)	133.2(3)
O(1A)-Sn(1)-C(11)	105.4(2)	O(1A)-Sn(1)-N(1)	147.40(16)	O(2)-C(1)-O(1)	123.9(6)
O(1)-Sn(1)-C(11)	108.9(2)	O(1)-Sn(1)-N(1)	69.4(2)	O(2)-C(1)-C(2)	117.9(8)
O(1A)-Sn(1)-C(11A)	108.9(2)	C(11)-Sn(1)-N(1)	84.7(2)	O(1)-C(1)-C(2)	118.2(6)
O(1)-Sn(1)-C(11A)	105.4(2)	C(11A)-Sn(1)-N(1)	81.6(2)	N(1)-C(2)-C(3)	124.9(6)
C(11)-Sn(1)-C(11A)	135.4(3)	N(1A)-Sn(1)-N(1)	143.2(2)	N(1)-C(2)-C(1)	114.1(6)
O(1A)-Sn(1)-N(1A)	69.4(2)	C(1)-O(1)-Sn(1)	127.4(4)	N(1)-C(10)-C(9)	118.0(6)
O(1)-Sn(1)-N(1A)	147.40(16)	C(2)-N(1)-C(10)	115.6(5)	N(1)-C(10)-C(5)	122.7(5)
C(11)-Sn(1)-N(1A)	81.6(2)	C(2)-N(1)-Sn(1)	110.1(4)	C(12)-C(11)-Sn(1)	113.6(4)

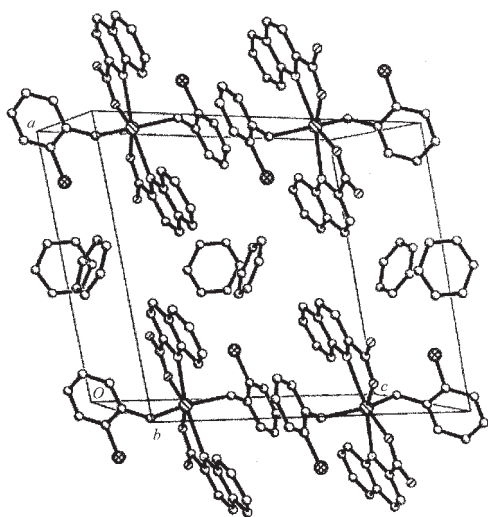


图 2 配合物的晶胞堆积图

Fig.2 Pakin diagram of the complex in the unit cell

从图 1、图 2 可知,配合物的结构单元内包含一个二(邻氯苄基)锡二(喹啉甲酸酯)分子和两个苯分子,二(邻氯苄基)锡二(喹啉甲酸酯)分子中两个邻氯苄基和两个喹啉甲酰基关于锡原子对称,中心锡原子与分别来自于两个苄基的亚甲基碳原子 C(11)和 C(11A)、两个 2-喹啉甲酸的羧基氧原子 O(1)和 O(1A)及喹啉环氮原子 N(1)和 N(1A)形成了六配位的八面体构型。两个羧基氧和两个喹啉环的氮占据了赤道平面的四个位置,两个亚甲基碳占据了赤道平面两侧的轴向位置。处于赤道位置的四个原子之间的夹角分别为:O(1)-Sn(1)-N(1) $69.4(2)^\circ$ 、O(1A)-Sn(1)-O(1) $78.0(3)^\circ$ 、O(1A)-Sn(1)-N(1A) $69.4(2)^\circ$ 、N(1A)-Sn(1)-N(1) $143.2(2)^\circ$, 夹角之和为 360° , 说明 O(1)、O(1A)、N(1)、N(1A)处于同一平面上。处于轴向位置的两个碳原子与处于赤道位置的两个氧原子和两个氮原子的键角数据分别为:O(1)-Sn(1)-C(11) $108.9(2)^\circ$, O(1A)-Sn(1)-C(11) $105.4(2)^\circ$, C(11)-Sn(1)-N(1) $84.7(2)^\circ$, C(11)-Sn(1)-N(1A) $81.6(2)^\circ$, O(1)-Sn(1)-C(11A) $105.4(2)^\circ$, O(1A)-Sn(1)-C(11A) $108.9(2)^\circ$, C(11A)-Sn(1)-N(1) $81.6(2)^\circ$, C(11A)-Sn(1)-N(1A) $84.7(2)^\circ$, 与 90° 均有较大的偏差。处于轴向位置的键角 C(11)-Sn(1)-C(11A) $135.4(3)^\circ$ 与 180° 偏离了 44.6° 之多,由此可知,化合物中锡原子为畸变程度很大的八面体构型。

化合物中 Sn-O 键长为 $0.208\,9(6)$ nm, 比前体 μ -氧-双[三(邻氯苄基)锡]的 Sn-O 键长 $0.190\,10(11)$ nm 拉长了 $0.018\,8$ nm, 与三(邻氯苄基)锡 3-吡啶乙酸酯分子中 Sn-O 键长 $0.207\,2(3)$ nm 较为接近; Sn-C

键长为 $0.217\,2(7)$ nm, 比前体 Sn-C 键的平均键长 $0.214\,1$ nm 和三(邻氯苄基)锡 3-吡啶乙酸酯 Sn-C 键的平均键长 $0.215\,2$ nm 稍长。

2.3 红外光谱

通过比较标题化合物和前体的红外光谱可知,化合物的红外光谱中,在 459.0 cm^{-1} 处出现了吸收峰,表明化合物中形成了新的 Sn-O 键(前体 Sn-O 键的吸收峰在 435.9 cm^{-1} 处^[8])。 484.1 cm^{-1} 处出现了吸收峰,表明化合物中有 Sn-N 的形成。化合物中羰基的不对称伸缩振动和对称伸缩振动分别出现在 $1\,681.8\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,328.9\text{ cm}^{-1}$ 处,其差值 $\Delta\nu=370.3\text{ cm}^{-1}$,表明 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 未明显地向低频区移, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 未向高频区移,所以,羰基是以单氧形式与锡配位^[9,10]。其结果与 X-射线单晶衍射结果一致。

参 考 文 献

- [1] XIE Qing-Lan(谢庆兰), LI Shu-Zheng(李树正), ZHANG Su-Hua(张素华) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1991**, **49**,723.
- [2] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林) et al. *Youji Huaxue(Chinese J. Org. Chem.)*, **2002**,**22**,90.
- [3] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), XU Zhi-Feng(许志锋) et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(11),1127.
- [4] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), ZHANG Ru-Fen(张如芬) et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(3),287.
- [5] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2003**,**22**(2),211.
- [6] WANG Jian-Qiu(王剑秋), ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治) et al. *Youji Huaxue(Chinese J. Org. Chem.)*, **2004**,**24**(7),815.
- [7] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), FENG Yong-Lan(冯泳兰) et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(10),1057.
- [8] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林) *Youji Huaxue(Chinese J. Org. Chem.)*, **2003**,**23**(5),470.
- [9] LUO Ning(罗宁), SUN Li-Juan(孙丽娟), LIU Zhi-Zhong(刘治中) *Yingyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **2000**, **17**(2),154.
- [10] XIE Qing-Lan(谢庆兰), XU Xiao-Hua(徐效华), ZHANG Dian-Kun(张殿坤). *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1992**,**50**,508.

Study on Synthesis and Crystal Structure of the Organotin Complex $[(o\text{-Cl-PhCH}_2)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_9\text{H}_6\text{N})_2] \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6)$

WANG Jian-Qiu ZHANG Fu-Xing KUANG Dai-Zhi* FENG Yong-Lan CHEN Zhi-Ming

(Department of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University, Hengyang 421008)

A novel organotin complex $[(o\text{-Cl-PhCH}_2)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_9\text{H}_6\text{N})_2] \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_6)$ has been synthesized. The crystal structures of the complex was determined by X-ray diffraction. The crystal belongs to monoclinic space group $P2_1/c$ with $a=1.322(4)$ nm, $b=1.035(3)$ nm, $c=1.498(4)$ nm, $\beta=101.62(4)^\circ$, $V=2.008(10)$ nm³, $Z=2$, $D_x=1.440$ g·cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)=8.16$ cm⁻¹, $F(000)=884$, $R_1=0.0586$, $wR=0.0991$. The bond length Sn-C is 0.217 2(7) nm, The Sn-O is 0.208 9(6) nm, The Sn-N is 0.257 5(8) nm. This compound is monomeric, with six-coordinated tin atom in a distorted octahedron geometry. CCDC: 243549.

Keywords: organotin quinaldic acid synthesis crystal structure