



三苯基锡(IV) *N*-烃基哌嗪氨荒酸酯配合物的合成、表征、性质和 $\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NCH}_3$ 的晶体结构

尹汉东* 薛绳才 王传华
(聊城大学化学系, 聊城 252059)

关键词: 三苯基锡; *N*-烃基哌嗪氨荒酸酯; 合成; 晶体结构

中图分类号: O614.43*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)04-0531-04

Synthesis, Characterization and Properties of Triphenyltin *N*-alkylpiperazinyldithiocarbamate and Crystal Structure of $\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NCH}_3$

YIN Han-Dong* XUE Sheng-Cai WANG Chuan-Hua
(Department of Chemistry, Liaocheng University, Liaocheng 252059)

Abstract: Six triphenyltin(IV) *N*-alkylpiperazinyldithiocarbamates have been synthesized by the reaction of triphenyltin chloride with *N*-alkylpiperazinyldithiocarbamates and characterized by elemental analysis, UV, IR and ^1H NMR. The crystal structure of $\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NCH}_3$ (**1**) has been determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal of the compound **1** belongs to triclinic with space group $P\bar{1}$, $a=1.033\ 56(18)$ nm, $b=1.148\ 8(2)$ nm, $c=1.191\ 6(2)$ nm, $\alpha=66.282(2)^\circ$, $\beta=78.756(2)^\circ$, $\gamma=67.476(2)^\circ$, $Z=2$, $V=1.195\ 2(4)$ nm³, $D_c=1.460$ g·cm⁻³, $\mu=1.256$ mm⁻¹, $R=0.025\ 1$, $wR=0.058\ 3$. The structure shows a distorted trigonal bipyramidal configuration with five-coordination for the central tin atom. CCDC: 240375.

Key words: triphenyltin; *N*-alkylpiperazinyldithiocarbamate; synthesis; crystal structure

烃基锡及其衍生物因其具有很强的生物活性以及多变的结构类型受到人们广泛的关注,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氨荒酸衍生物,研究发现这些配合物具有较强的抗癌活性^[6-8],为进一步探讨该类配合物的抗癌活性及其构效关系,并考虑到哌嗪氨荒酸衍生物多变的结构类型及特殊的生物活性^[9],我们以三苯基氯化锡和 *N*-烃基哌嗪氨荒酸钠为原料合成了 $\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NCH}_3$ (**1**), $\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_5$ (**2**), $\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_3\text{H}_7$ (**3**), $\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ (**4**),

$\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NPh}$ (**5**), $\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NCH}_2\text{Ph}$ (**6**)。通过元素分析、红外光谱和核磁共振氢谱对其结构进行了表征。用 X-射线单晶衍射测定了配合物 **1** 的晶体结构。生物活性测试结果表明,该类配合物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-2400 II 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), Mercury Plus-400

收稿日期: 2004-07-12。收修改稿日期: 2004-12-16。

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

*通讯联系人。E-mail: handongyin@lctu.edu.cn

第一作者: 尹汉东, 男, 48 岁, 教授; 研究方向: 金属有机化学。

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。

氨荒酸钠按文献^[10]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

在 Schlenk 管中加入 4.3 mmol *N*-烃基哌嗪氨荒酸钠, 4.0 mmol 三苯基氯化锡和 30 mL CH_2Cl_2 。在 30 °C 下搅拌 24 h, 过滤, 滤液减压浓缩至约 5 mL, 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, 1.79 g, 产率 85%, m.p. 120~121 °C; UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} : 221, 272, 290 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.29~7.82 (m, 15H), 3.62~3.94 (m, 11H, NCH_2 , NCH_3); IR (KBr) ν : 1 495, 1 135, 1 011, 572, 452 cm^{-1} ; Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_2\text{Sn}$ ($M_r=525.29$): C, 54.88; H, 4.99; N, 5.33; S, 12.20; Sn, 22.59。Found: C, 54.96; H, 5.05; N, 5.39; S, 12.34; Sn, 22.63。

配合物 **2** 无色晶体, 1.73 g, 产率 80%, m.p. 109~111 °C; UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} : 223, 273, 295 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.34~7.87 (m, 15H, PhH), 3.77~3.96 (m, 10H, NCH_2), 1.63 (t, 3H, NC); IR (KBr) ν : 1 488, 1 132, 1 005, 580, 459 cm^{-1} ; Anal. calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_2\text{Sn}$ ($M_r=539.32$): C, 55.68; H, 5.23; N, 5.19; S, 11.89; Sn, 22.01。Found: C, 55.85; H, 5.47; N, 5.14; S, 11.98; Sn, 22.22。

配合物 **3** 无色晶体, 1.66 g, 产率 75%, m.p. 97~98 °C; UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} : 224, 271, 292 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.30~7.88 (m, 15H, PhH), 3.75~3.91 (m, 10H, NCH_2), 1.68 (m, 2H, NCCH_2), 1.03 (t, 3H, CH_3); IR (KBr) ν : 1 490, 1 139, 1 007, 584, 456 cm^{-1} ; Anal. calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_2\text{Sn}$ ($M_r=553.35$): C, 56.44; H, 5.46; N, 5.06; S, 11.59; Sn, 21.45。Found: C, 56.70; H, 5.51; N, 5.08; S, 11.74; Sn, 21.40。

配合物 **4** 无色晶体, 1.77 g, 产率 78%, m.p. 127~129 °C; UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} : 222, 271, 292 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.35~7.82 (m, 15H, PhH), 3.73~3.98 (m, 8H, NCH_2), 1.55 (s, 9H, CCH_3); IR (KBr) ν : 1 489, 1 134, 1 006, 587, 454 cm^{-1} ; Anal. calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{S}_2\text{Sn}$ ($M_r=567.37$): C, 57.16; H, 5.68; N, 4.94; S, 11.30; Sn, 20.92。Found: C, 57.40; H, 5.75; N, 5.01; S, 11.24; Sn, 21.08。

配合物 **5** 无色晶体, 1.79 g, 产率 76%, m.p. 140~141 °C; UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} : 223, 273, 294 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.21~7.88 (m, 20H, PhH), 3.73~3.95 (m, 8H, NCH_2); IR (KBr) ν : 1 486, 1 132, 1 001, 591, 454 cm^{-1} ; Anal. calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_2\text{Sn}$ ($M_r=587.36$): C, 59.30; H, 4.80; N, 4.77; S, 10.92; Sn, 20.21。Found: C, 59.17; H, 4.55; N, 4.81; S, 10.78; Sn, 20.37。

配合物 **6** 无色晶体, 1.68 g, 产率 70%, m.p. 132~133 °C; UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} : 224, 275, 294 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.27~7.89 (m, 20H, PhH), 3.76~3.90 (m, 8H, NCH_2), 5.11 (s, 2H, NCH_2Ph); IR (KBr) ν : 1 494, 1 137, 1 007, 584, 456 cm^{-1} ; Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_2\text{Sn}$ ($M_r=601.39$): C, 59.92; H, 5.03; N, 4.66; S, 10.66; Sn, 19.74。Found: C, 59.64; H, 4.95; N, 4.69; S, 10.75; Sn, 20.01。

1.3 配合物 1 的晶体测定

取大小为 0.47 mm × 0.45 mm × 0.41 mm 的配合物 **1** 的晶体, 放置在 Bruker Smart-1000 CCD 型 X-射线单晶衍射仪上, 用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.071\,073$ nm) 辐射为光源, 在 $1.87^\circ \leq \theta \leq 25.03^\circ$ 范围内, 以 ω - ϕ 扫描方式收集衍射数据。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温度因子参数进行全矩阵最小二乘法修正。氢原子的位置由理论加氢得到。所有的计算均使用 SHELXTL-97 程序^[11]。

CCDC: 240375。

2 结果与讨论

2.1 紫外光谱

配合物 **1~6** 的紫外光谱都有三个吸收带^[12], 221~224 nm 处的吸收带属配合物中氨荒酸基 N-C-S 基团的 π - π^* 跃迁, 与相应的氨荒酸盐相比, 该带红移了 5~8 nm。271~275 nm 处的紫外吸收归属于配合物中 S-C-S 基团的 π - π^* 跃迁。而 CS_2 基中硫原子上非键电子向共轭体系的 n - π^* 跃迁的紫外吸收出现在 290~295 nm。与相应的氨荒酸盐相比, 这些配合物的后两个吸收带分别蓝移了 10~14 nm 和 18~21 nm, 其原因可能是氨荒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_2 内的 π - π^* 和 p - π^* 共轭效应, 使共轭体系的 π - π^* 和 p - π^* 跃迁能量升高, 导致紫外吸收蓝移。

2.2 红外光谱

比较原料三苯基氯化锡, 氨荒酸盐和相应配合物的红外光谱可以发现, 在 454~459 cm⁻¹ 处出现了新的强吸收峰, 表明了锡硫键的形成。红外光谱中, 572~591 cm⁻¹ 强吸收峰为 Sn-C 键的特征红外吸收峰^[3-6]。在 1488~1495 cm⁻¹ 处的强吸收峰归属于配合物碳氮键的伸缩振动, 此峰处于 C-N (1250~1350 cm⁻¹) 和 C=N 双键(1640~1690 cm⁻¹) 之间。表明该吸收所对应的碳氮键具有部分双键的性质。红外光谱测试数据表明, 配合物 **1~6** 的 $\nu_{\text{C=N}}$ 比相应氨荒酸盐的 $\nu_{\text{C=N}}$ 升高了 14~20 cm⁻¹, 说明这些配合物可能以五配位的结构存在^[12]。配合物碳硫键的不对称伸缩振动吸收($\nu_{\text{CS}_2}^{\text{as}}$)和对称伸缩振动吸收($\nu_{\text{CS}_2}^{\text{s}}$)分别出现在 1132~1137 cm⁻¹ 和 1001~1011 cm⁻¹, 其 $\Delta\nu(\nu_{\text{CS}_2}^{\text{as}} - \nu_{\text{CS}_2}^{\text{s}})$ 为 124~131 cm⁻¹, 与配合物 R₂NS₂R'^[13] 相比, 其 $\Delta\nu$ 值明显减少, 说明在该配合物中, 典型的碳硫双键已经不存在, 氨荒酸基中的碳硫双键(C=S)和碳硫单键(C-S)电子发生了一定程度的平均化作用, 形成了两个具有部分双键性质的碳硫双键(CS), 由此也佐证了氨荒酸基是以双齿形式与锡原子配位的结论^[12]。

2.3 配合物的生物活性

按照文献方法^[14], 测定了配合物 **1~6** 对 MCF-7 肿瘤细胞的抑制作用, 其 ID₅₀ (inhibition doses) ng·mL⁻¹ 值 (in vitro) 分别为 196, 183, 142, 201, 175 和 234, 明显优于顺铂(ID₅₀ ng·mL⁻¹ 值 850), 但不如三苯基锡羧酸酯的活性^[15], 这可能与氨荒酸基的硫原子比羧酸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** 的晶体结构数据由表 1 给出, 有关键长和键角列于表 2。

配合物 **1** 分子结构如图 1 所示。中心锡原子为畸变的三角双锥构型, 与已报道的三烷基锡氨荒酸酯^[16-19]的构型类似。在锡原子的配位圈内, Sn(1)与 S(1)之间的距离与配合物 Me₃SnS₂CNMe₂^[16]、三对氟苄基锡吡咯烷氨荒酸酯^[17] 和 [Ph₃SnS₂CN(CH₂CH₂)₂NCS₂SnPh₃]·2CH₃OH^[18] 的 Sn(1)-S(1)键长接近, 但比化合物三苄基锡吗啉氨荒酸酯^[19]和三苄基锡哌啶氨荒酸酯^[20]的 Sn(1)-S(1)键略短, 而 Sn(1)-S(2)比配合物 Me₃SnS₂CNMe₂^[16]、三对氟苄基锡吡咯烷氨荒酸酯^[17]、[Ph₃SnS₂CN(CH₂CH₂)₂NCS₂SnPh₃]·2CH₃OH^[18]、三苄基锡吗啉氨荒酸酯^[19]和三苄基锡哌啶氨荒酸酯^[20]的 Sn(1)-S

表 1 配合物 1 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of complex 1

Formula	C ₂₄ H ₂₆ N ₂ S ₂ Sn
Formula weight	525.28
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / nm	1.033 56(18)
<i>b</i> / nm	1.148 8(2)
<i>c</i> / nm	1.191 6(2)
α / (°)	66.282(2)
β / (°)	78.756(2)
γ / (°)	67.476(2)
<i>V</i> / nm ³	1.195 2(4)
<i>Z</i>	2
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.460
<i>F</i> (000)	532
θ range for data collection / (°)	1.87 ≤ θ ≤ 25.03
Measured reflections	5 491
Independent reflections / <i>R_{int}</i>	4 068 / 0.012 3
μ / mm ⁻¹	1.256
<i>S</i>	1.048
Final <i>R</i> indices	<i>R</i> =0.025 1, <i>wR</i> =0.058 3
Largest diff. peak / hole / (e ⁻ ·nm ⁻³)	479 / -374

表 2 配合物 1 的重要键长和键角

Table 2 Selected bond distances (nm) and angles (°) of complex 1

Sn(1)-C(19)	0.214 4(3)	Sn(1)-S(1)	0.247 01(8)
Sn(1)-C(13)	0.213 7(3)	Sn(1)-S(2)	0.301 23(9)
Sn(1)-C(7)	0.216 0(3)	S(1)-C(1)	0.175 7(3)
S(2)-C(1)	0.168 7(3)	N(1)-C(1)	0.132 2(3)
N(1)-C(2)	0.147 0(3)	N(1)-C(5)	0.146 8(3)
N(2)-C(4)	0.146 0(4)	N(2)-C(6)	0.145 8(4)
N(2)-C(3)	0.145 1(4)	C(2)-C(3)	0.150 5(4)
C(19)-Sn(1)-C(13)	111.43(11)	C(19)-Sn(1)-C(7)	103.97(10)
C(13)-Sn(1)-C(7)	107.74(11)	C(19)-Sn(1)-S(1)	125.70(7)
C(13)-Sn(1)-S(1)	112.58(8)	C(7)-Sn(1)-S(1)	91.34(7)
C(19)-Sn(1)-S(2)	88.76(8)	C(13)-Sn(1)-S(2)	86.18(8)
C(7)-Sn(1)-S(2)	155.48(7)	S(1)-Sn(1)-S(2)	64.39(3)
S(1)-C(1)-S(2)	118.30(16)	N(1)-C(1)-S(1)	117.8(2)
N(1)-C(1)-S(2)	123.9(2)	N(1)-C(2)-C(3)	110.5(2)

(2)键略短, 并且其值均远小于这两种原子的范德华半径之和(0.4 nm), 说明在配合物 **1** 中, 氨荒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。从表 2 可看出, 配合物 **1** N-CS₂ 中的 S(1)-C(1), S(2)-C(1)和 N(1)-C(1)的键长介于 C=S 和

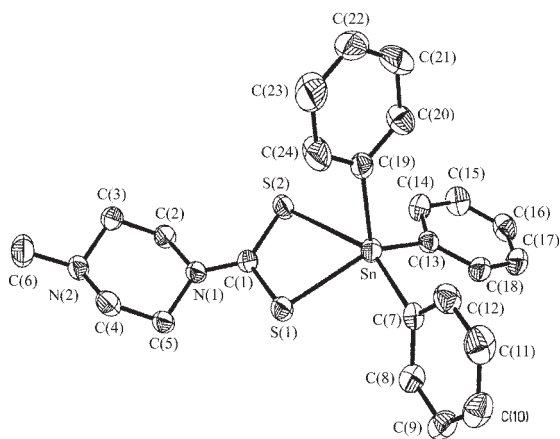


图 1 配合物 1 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of complex 1

S-C 以及 C=N 和 N-C 之间^[12],说明这些化学键具有部分双键的性质,该结果与 IR 结果一致。

在配合物 1 中,锡原子周围的配位环境是:S(1), C(13),C(19)处于赤道位置,而 S(2)和 C(7)处于轴向位置,形成了三角双锥构型。由于氨基甲酸配体是以双齿形式与锡原子配位,使的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 $64.39(3)^\circ$,与 90° 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 $155.48(7)^\circ$ 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之和为 349.71° ,与预期的 360° 偏离了 10.29° ,说明 C(13),C(19),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(7)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。

参考文献:

- [1] Brown N M. *Tin-based Antitumour Drugs*. Berlin: SprinSnr-verlag, 1990.69~75
- [2] Gielen M, Boualam M, Mahieu B, et al. *Appl. Organomet. Chem.*, 1994,8:19~25
- [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):53~56

- [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: 108~111
- [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.)*, 1996,4:233~237
- [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: 413~417
- [7] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), ZHANG Ru-Fen(张如芬), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, 2000,16:619~623
- [8] YIN Han-Dong(尹汉东), MA Cun-Lin(马春林). *Yingyong Huaxue(Chin. Appl. Chem.)*, 2000,17(4):375~378
- [9] LI Run-Tao(李润涛), CHEN Heng-Chang(陈恒昌), YANG Jin-Zong(杨锦宗). *Huaxue Tongbao(Chem. Bull.)*, 1992,(3): 7~12
- [10] Nair G G R, Rao V R S., Murthy A R V. *Mikrochim. Acta*, 1961:741~748
- [11] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Analysis*, University of Gottingen, Germany, 1997.
- [12] ZHU Hai-Liang(朱海亮). *Thesis of Master in Lanzhou University*. Lanzhou, 1988.49~52
- [13] Bonozi F. *J. Organomet. Chem.*, 1967,9:395~400
- [14] Gielen M, Khouloufi A E, Biesemans M R, et al. *Polyhedron*, 1992,11:1861~1868
- [15] LU Jun(路 军), MA Huai-Rang(马怀让). *Huaxue Tongbao (Chem. Bull.)*, 1999:17~20
- [16] Sheldrick G M, Sheldrick W S. *J. Chem. Soc. Sec., A*, 1970: 490~496
- [17] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Cun-Lin(马春林). *Youji Huaxue(Chin. J. Org. Chem.)*, 2004, 24:34~39
- [18] YIN Han-Dong(尹汉东), MA Cun-Lin(马春林), WANG Yong (王 勇), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, 2002, 60:897~903
- [19] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Cun-Lin(马春林), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, 2002,18:347~350
- [20] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Cun-Lin(马春林), et al. *Youji Huaxue(Chin. J. Org. Chem.)*, 2002,22:183~188