



μ -氧-双[三(对氟苄基)锡]的合成、表征及晶体结构

尹汉东* 洪敏 王传华
(聊城大学化学系, 聊城 252059)

关键词: μ -氧-双[三(对氟苄基)锡]; 合成; 晶体结构

中图分类号: O612.43²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0713-03

Synthesis, Characterization and Crystal Structures of the μ -Oxygen-Bis[Tri(*p*-Fluorobenzyl)tin]

YIN Han-Don* HONG Min WANG Chuan-Hua
(Department of Chemistry, Liaocheng University, Liaocheng 252059)

Abstract: The μ -oxygen-bis[tri(*p*-fluorobenzyl)tin] was synthesized. The structure were characterized by elementary analysis, IR and ¹H NMR and the crystal structure were determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal of the title compound belongs to rhombohedral with space group *R*, *a*=1.346 4(4), *b*=1.346 4(4), *c*=1.772 9(7) nm, α =90°, β =90°, γ =120°, *Z*=3, *V*=2.783 2(15) nm³, *D*_c=1.625 g·cm⁻³, μ (Mo *K* α)=1.408 mm⁻¹, *S*=1.088, *F*(000)=1 350, *R*₁=0.027 5, *wR*₂=0.065 9. In compound, the tin atom has a distorted tetrahedral coordination configuration. CCDC: 257079.

Key words: μ -oxygen-bis[tri(*p*-fluorobenzyl)tin]; synthesis; crystal structure

烷基锡及其衍生物的广泛应用前景使的有机锡化学的研究呈蓬勃发展的趋势^[1-4]。近年来人们合成了一系列苄基锡的衍生物^[5-8],在对卤原子取代苄基锡及其衍生物的研究过程中,发现卤原子的位置对产物的性质和结构具有明显的影响。在通常条件下,利用邻卤苄基卤化物做原料和锡反应,主要得到三邻卤苄基锡化合物^[9,10],而利用对卤苄基卤化物做原料则主要得到四对卤苄基锡化合物^[11,12],因此,迄今为止,三对卤苄基锡类化合物的合成和结构研究尚未见文献报道,为探讨取代苄基锡类化合物的合成,结构及其构效关系,我们利用对氟苄基氯和锡反应,合成了新有机锡化合物 μ -氧-双[三(对氟苄基)锡]。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该化合物的

晶体和分子结构。

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(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 NMR型核磁共振仪 TMS为内标,CDCl₃为溶剂, Bruker Smart-1000 CCD X-射线衍射仪。

三对氟苄基氯化锡自制,其他试剂均为分析纯和化学纯。

1.2 化合物的合成

在250 mL三颈瓶中加入4.8 g(0.01 mol)三对氟苄基氯化锡,30 mL苯、1.0 g氢氧化钠和10 mL

收稿日期:2004-09-20。收修改稿日期:2004-12-23。

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

*通讯联系人。E-mail: handongyin@lctu.edu.cn

第一作者:尹汉东,男,45岁,教授;研究方向:金属有机化学。

水。在搅拌下回流 3 h, 冷却后分出苯层。水层用 20 mL 苯萃取。合并苯层, 减压浓缩至适当体积后低温放置。过滤得无色晶体 4.0 g, 产率 88%。m.p. 152~153 °C。C₄₂H₃₆F₆OSn₂ [计算值(%): C, 63.90; H, 4.60; Sn 15.03。实测值(%): C, 63.71; H, 4.54; Sn 15.18]。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 6.82~7.01 (24H, m, ArH), 2.68 (12H, t, $J_{\text{Sn-H}}=64.2$ Hz, ArCH₂Sn)。IR (KBr) ν : 3 045 (w, Ph-H), 2 988, 2 867 (m, C-H), 654 (m, Sn-O), 549 (m, Sn-C) cm⁻¹。

1.3 化合物的晶体测定

取大小为 0.35 mm × 0.25 mm × 0.12 mm 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 Mo K α 辐射为光源, 在 $2.09^\circ \leq \theta \leq 26.36^\circ$ 范围内, 以 Φ - ω 扫描方式, 在室温 (298±2 K) 下收集 5 472 个衍射点。其中 1 271 个为独立衍射点 ($R_{\text{int}}=0.0285$)。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。偏差因子 $R_1=0.0275$, $wR_2=0.0659$ 。晶体属三方晶系, 空间群 R , $a=1.3464(4)$, $b=1.3464(4)$, $c=1.7729(7)$ nm, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $Z=3$, $V=2.7832(15)$ nm³, $D_c=1.625$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo K}\alpha)=1.408$ mm⁻¹, $S=1.088$, $F(000)=1\,350$, 差值电子密度最高和最低峰为 927 和 -271 e·nm⁻³。

CCDC: 257079。

2 结果与讨论

2.1 谱学表征

化合物的 IR 谱中, 在 3 045 cm⁻¹ 和 2 988、2 867 cm⁻¹ 处的吸收峰分别归属于苯环和亚甲基的 C-H

键的伸缩振动, 在 654 和 549 cm⁻¹ 处出现新的吸收, 表明化合物中 Sn-O-Sn 和 Sn-C 键的形成^[5,13]。

化合物的 ¹H NMR 的化学位移表明, 苯环上的质子 δH 在 6.82~7.01 间呈现多重峰。与锡原子相连的苄基的亚甲基氢 δH 为 2.68, 它是由一个正常的单峰和一对小卫星峰组成, 这是由于 Sn-H 耦合的结果, 其偶合常数 $J_{\text{Sn-H}}$ 为 64.2 Hz。

2.3 晶体结构

化合物的分子结构见图 1, 分子在晶胞中的排列见图 2, 化合物的部分键长和键角列于表 1。

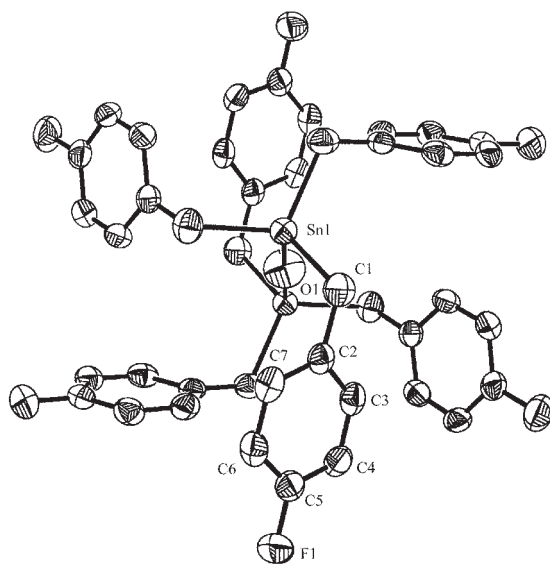


图 1 化合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of compound

在化合物中, 中心锡原子的配位多面体为畸变的四面体构型, 整个化合物分子呈中心对称结构, 且存在一个二重对称轴。2 个三(对氟苄基)锡通过一个氧原子桥联在一起, 由于三(对氟苄基)锡基的空间

表 1 化合物的重要键长和键角

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

Sn(1)-O(1)	0.193 73(8)	Sn(1)-C(1)#1	0.215 3(4)	Sn(1)-C(1)#2	0.215 3(4)
Sn(1)-C(1)	0.215 3(4)	O(1)-Sn(1)#3	0.193 73(8)	F(1)-C(5)	0.136 8(4)
C(1)-C(2)	0.149 1(5)	C(2)-C(3)	0.138 2(4)	C(3)-C(4)	0.136 5(5)
O(1)-Sn(1)-C(1)#1	107.36(10)	O(1)-Sn(1)-C(1)#2	107.36(10)	C(1)#1-Sn(1)-C(1)#2	111.50(9)
O(1)-Sn(1)-C(1)	107.36(10)	C(1)#1-Sn(1)-C(1)	111.50(9)	C(1)#2-Sn(1)-C(1)	111.50(9)
Sn(1)-O(1)-Sn(1)#3	180.0	C(2)-C(1)-Sn(1)	113.9(2)	C(3)-C(2)-C(7)	117.0(3)
C(3)-C(2)-C(1)	121.2(3)	C(7)-C(2)-C(1)	121.8(3)	C(4)-C(2)-C(3)	122.3(3)
C(5)-C(4)-C(3)	118.2(3)	C(4)-C(5)-F(1)	118.0(3)	C(6)-C(5)-F(1)	119.5(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+y, -x, z$; #2: $-y, x-y, z$; #3: $-x, -y, -z$.

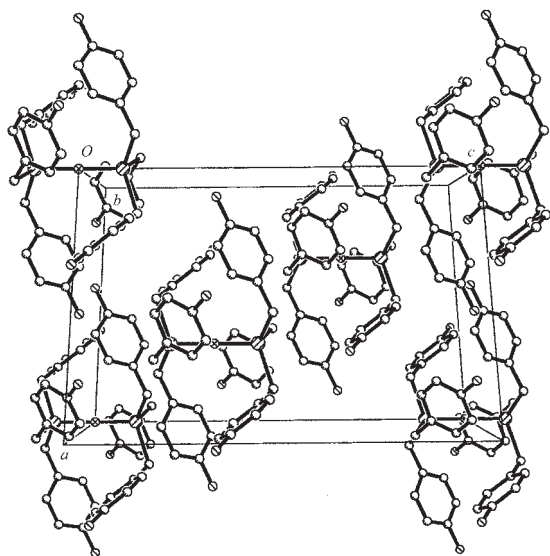


图2 化合物的晶胞图

Fig.2 Projection of the unit cell of compound

排斥作用,使的 Sn(1)-O(1)-Sn(1)#3 呈很好的线性排列,其键角为 180.0° 。该化合物的 Sn-O 键长为 $0.193\,73(8)\text{ nm}$,比氯、氟和溴邻位取代的苄基锡的氧化物的 Sn-O 键略长^[9,10]。三个 Sn-C 键长均为 $0.215\,3(4)\text{ nm}$,比氯邻位取代的苄基的 Sn-C 键要长,但比氟和溴邻位取代的苄基的 Sn-C 键略短^[9-12]。与上述化合物明显不同的是,在该化合物中 3 个 Sn-C 键的键长是完全相等的,整个化合物分子具有很高的对称性。标题化合物中的氧原子和碳原子与中心锡原子构成的键角为 O(1)-Sn(1)-C(1)#1, O(1)-Sn(1)-C(1)#2, O(1)-Sn(1)-C(1) $107.36(10)^\circ$,比正四面体角小 2.14° ,而碳原子与中心锡原子构成的键角为 C(1)#1-Sn(1)-C(1)#2, C(1)#1-Sn(1)-C(1), C(1)#2-Sn(1)-C(1) $111.50(9)^\circ$,比正四面体角大 2.0° 。由此可见,在该化合物中,中心锡原子的配位多面体为畸变的四面体构型。

参考文献:

- [1] Gielen M, Boualam M, Mahieu B, et al. *Appl. Organomet. Chem.*, **1994**,**8**:19~25
- [2] 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
- [3] 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
- [4] 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
- [5] Yin H D, Wang C H, Ma C L, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2004**,**689**:246~251
- [6] Yin H D, Wang C H. *Appl. Organomet. Chem.*, **2004**,**18**:145~146
- [7] Yin H D, Wang C H, Wang Y. *Appl. Organomet. Chem.*, **2004**, **18**:143~144
- [8] Yin H D, Wang C H, Hong M, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2004**,**689**:1277~1283
- [9] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), FENG Yong-Lan(冯泳兰), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**:1057~1061
- [10] ZHANG Fu-Xing(张复兴), WANG Jian-Qiu(王剑秋), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**:202~204
- [11] WANG Jian-Qiu(王剑秋), KUANG Dai-Zhi(邝代治), ZHANG Fu-Xing(张复兴), et al. *Youji Huaxue(Chin. J. Org. Chem.)*, **2004**,**24**:80~84
- [12] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), FENG Yong-Lan(冯泳兰), et al. *Youji Huaxue(Chin. J. Org. Chem.)*, **2003**,**23**:368~371
- [13] Yin H D, Wang C H, Xing Q J. *Polyhedron*, **2004**,**23**:1805~1810