

弱桥联二聚体丙酮酸异烟酰脒合锡(IV)配合物

$[(p\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})]_2$ 的合成、表征和晶体结构

尹汉东* 洪 敏 薛绳才 王大奇

(聊城大学化学化工学院, 聊城 252059)

关键词: 锡(IV)配合物; 丙酮酸异烟酰脒; 晶体结构

中图分类号: O612.43*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)07-1073-04

Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Weak-bridged Dimeric Diorganotin(IV) Compound with Schiff Base Ligand Pyruvic Acid Isonicotinyl Hydrazone: $[(p\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})]_2$

YIN Han-Dong* HONG Min XUE Sheng-Cai WANG Da-Qi

(Department of Chemistry, Liaocheng University, Liaocheng 252059)

Abstract: Diorganotin(IV) compound $[(p\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})]_2$ was synthesized by the reaction of tri-*p*-cyanobenzyltin chloride with Schiff base ligand pyruvic acid isonicotinyl hydrazone. The compound was characterized by elemental analysis, IR, ^1H NMR. The crystal structure was determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to monoclinic space group $C2/c$, with $a=3.143\ 1(3)$ nm, $b=0.989\ 99(10)$ nm, $c=1.785\ 68(18)$ nm, $\beta=114.908\ 0(13)^\circ$, $V=5.039\ 6(9)$ nm³, $Z=4$, $\mu=1.054$ mm⁻¹, $D_c=1.513$ Mg·m⁻³, $F(000)=2\ 304$, $R=0.042\ 8$, $wR=0.090\ 3$, $\text{GOF}=0.997$. In this compound, the Sn atom exists in a distorted octahedral coordination environment in which one water molecule, one tridentate pyruvic acid isonicotinyl hydrazone ligand, and two trans *p*-cyanobenzyl groups coordinate to each Sn center, the angle of the axial C10-Sn1-C18 is $166.1(2)^\circ$. Two molecules form a weak-bridged dimer with weak interactions of Sn $\cdots$ O bonding and hydrogen bonds. CCDC: 270796.

Key words: organotin(IV) compound; pyruvic acid isonicotinyl hydrazone; crystal structure

二有机锡羧酸酯因其具有广泛的生物活性而日益受到人们的重视^[1-4]。实验证明,它们的生物活性与锡的配位状态有关^[5]。因此研究它们的结构将有助于预测它们的生物活性,为开发它们的应用提供理论依据。近年来,有机锡 Schiff 碱配合物因其抗癌活性而引起广泛研究^[6-8]。为进一步探索二有机锡羧酸酯的结构类型、羧酸配体中带额外孤对电子的原子与锡原子的作用方式以及分子结构与其生物活性

的关系,我们以丙酮酸异烟酰脒 Schiff 碱作为配体,与三(对氰苄基)氯化锡在甲苯中反应,合成了新型弱桥联二聚体配合物 $[(p\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})]_2$,并用单晶 X-射线衍射法测定了其晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙酮酸为生化试剂、异烟酰脒、三(对氰苄基)氯

收稿日期:2004-11-15。收修改稿日期:2005-04-14。

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

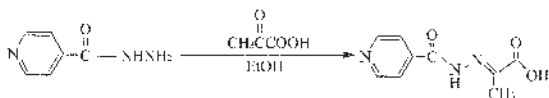
第一作者: 尹汉东,男,48岁,教授;研究方向:金属有机化学。

化锡和其他试剂均为分析纯。

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) 以及 Bruker Smart-1000 CCD X-射线衍射仪。

1.2 配体丙酮酸异烟酰胺的合成

丙酮酸异烟酰胺的制备按文献^[9]方法进行。其合成路线如下图。所得产物为白色粉末, m.p. 222~223 °C, 产率 95%, 其元素分析结果(% , 括号内为计算值): C, 48.09(48.14); H, 5.02(5.00); N, 18.58(18.38)。



1.3 化合物的合成

配体丙酮酸异烟酰胺 $4\text{-NC}_5\text{H}_4\text{CONH-N=C(CH}_3\text{)CO}_2\text{H}$ (0.5 mmol) 和三(对氰苄基)氯化锡 ($p\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{)}_3\text{SnCl}$ (0.5 mmol) 混合加入圆底烧瓶中, 然后加入 30 mL 甲苯, 回流搅拌 1 h 后加入三乙胺 (0.5 mmol), 再继续回流 1 h 得黄色澄清溶液。冷却, 减压蒸馏除去溶剂, 粗产品用无水甲醇重结晶。产率: 82%; m.p. 210 °C; $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{Sn}_2$ 的元素分析结果(% , 括号内为计算值): C, 52.14 (52.25); H, 3.71(3.66); N, 12.05(12.19)。IR (KBr) ν : 2 922, 2 852(s, C-H), 1 619, 1 385(m, CO_2), 1 602(m, C=N-N=C), 1 200(m, C-O), 692(m, Sn-O), 540(w, Sn-C), 459(w, Sn-N) cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.42(s, 6H, CH_3), 3.08(s, 8H, $J_{\text{Sn-H}}=77$ Hz, ArCH_2Sn), 3.49(d, 4H, $J=5$ Hz, H_2O), 7.21~7.35(m, 16H, Ph-H), 7.22(d, $J=8$ Hz, 4H, 3,5-pyridine-H), 7.57(d, $J=8$ Hz, 4H, 2,6-pyridine-H)。

1.4 晶体结构的测定

选取大小为 0.38 mm × 0.33 mm × 0.12 mm 的配合物单晶置于 Bruker Smart-1000 CCD 型衍射仪上, 用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 辐射为光源, 在 $2.18^\circ \leq \theta \leq 25.03^\circ$ 范围内, 以 φ - ω 扫描方式, 在 571(2) K 下收集 11 923 个衍射点。其中 4 272 个为独立衍射点 ($R_{\text{int}}=0.0553$)。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进行全矩阵最小二乘法修正。偏差因子 $R_1=0.0428$, $wR_2=0.0903$, $\text{GOF}=0.997$, 最终差值 Fourier 图上的最大残余峰和最小残余峰为 992 和 -480 $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。所有的计算均使用 SHELXTL-97 程序。

CCDC: 270796。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

配合物中羧基的反对称伸缩振动峰于 1 619 cm^{-1} 处, 而对称伸缩振动峰在 1 384 cm^{-1} 处, 反对称伸缩振动频率和对称伸缩振动频率之差为 235 cm^{-1} , 表明配合物中的羧基是以单齿形式与锡原子配位^[15-17]。同时配体中 N-H 在 3 203 cm^{-1} 处的伸缩振动峰和在 1 487 cm^{-1} 处的弯曲振动峰在配合物中均消失, 而在 1 602 cm^{-1} 附近出现 C=N-N=C 基团的特征吸收, 说明配体是以烯醇方式参与配位的。红外光谱分析与配合物的晶体结构分析结果一致。

2.2 核磁共振氢谱

^1H NMR 的化学位移表明, 化合物芳环上的质子在 7.21~7.35 间呈现多重峰; 吡啶环上的质子在 7.56~7.58 和 7.21~7.23 处有吸收, 呈现两组双重峰; 与锡原子相连的取代苄基的亚甲基氢 δ_{H} 为 3.08, 分别是由一个正常的单峰和一对小卫星峰组成, 这是由于 $^{119}\text{Sn-H}$ 耦合的结果, 其耦合常数为 77 Hz。

2.3 晶体结构

标题配合物 $[(p\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ 的分子结构和在晶胞中的堆积分别示于图 1 和图 2, 部分键长和主要键角列于表 1。

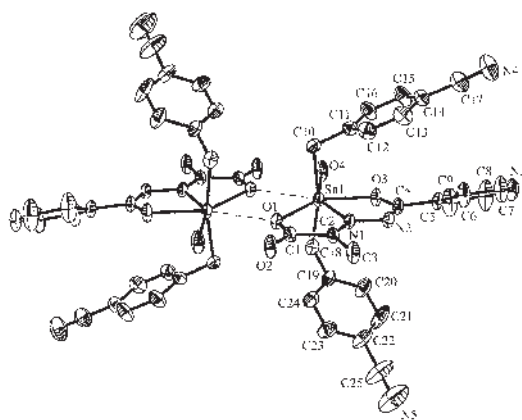


图 1 标题配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the title compound

由图 1 可见, 在标题配合物的分子结构中, Sn1 与来自于丙酮酸异烟酰胺 Schiff 碱配体中的 1 个羧基氧原子 O1, 1 个烯醇氧原子 O3, 1 个亚氨基氮原子 N1, 来自于水分子中的氧原子 O4 以及来自于 2 个对氰苄基中的碳原子 C10 和 C18 等配位成键, 形成一个扭曲的八面体构型。O1、O4、O3、N1 占据了赤

表 1 化合物的重要键长和键角
Table 1 Selected bond distances (nm) and angles (°)

Sn1-C10	0.214 75(5)	N1-C2	0.129 7(6)	O2-C1	0.123 1(6)
Sn1-C18	0.216 8(6)	N1-N2	0.140 4(5)	O3-C4	0.130 6(6)
Sn1-O3	0.219 3(4)	N2-C4	0.132 2(4)	C1-C2	0.152 1(7)
Sn1-N1	0.226 9(5)	N3-C7	0.130 1(8)	C2-C3	0.148 8(7)
Sn1-O4	0.232 3(4)	N3-C8	0.132 1(8)	C4-C5	0.148 7(7)
Sn1-O1	0.239 1(3)	N4-C17	0.114 0(9)	O4-O2#1	0.265
Sn1-O1#1	0.268 1(4)	N5-C25	0.112 0(10)		
O4-N2#1	0.276 8	O1-C1	0.128 5(6)		
C10-Sn1-C18	166.1(2)	C18-Sn1-O1#1	84.60(18)	N1-C2-C1	113.6(5)
C10-Sn1-O3	96.95(19)	O3-Sn1-O1#1	155.66(12)	C3-C2-C1	121.3(5)
C18-Sn1-O3	92.9(2)	N1-Sn1-O1#1	134.00(13)	O3-C4-N2	126.0(5)
C10-Sn1-N1	93.3(2)	O4-Sn1-O1#1	78.09(14)	O3-C4-C5	118.3(5)
C18-Sn1-N1	99.13(17)	O1-Sn1-O1#1	65.32(14)	N2-C4-C5	115.7(5)
O3-Sn1-N1	70.32(14)	C2-N1-N2	119.0(4)	C6-C5-C9	117.0(6)
C10-Sn1-O4	84.9(2)	C2-N1-Sn1	123.0(4)	C6-C5-C4	123.3(6)
C18-Sn1-O4	87.8(2)	N2-N1-Sn1	117.9(3)	C9-C5-C4	119.7(6)
O3-Sn1-O4	77.62(14)	C4-N2-N1	109.4(4)	C5-C6-C7	120.1(6)
N1-Sn1-O4	147.44(17)	C7-N3-C8	114.8(7)	N3-C7-C6	124.3(6)
C10-Sn1-O1	89.1(2)	C1-O1-Sn1	116.8(3)	N3-C8-C9	125.8(8)
C18-Sn1-O1	89.77(19)	C3-O3-Sn1	116.0(3)	C5-C9-C8	117.9(7)
O3-Sn1-O1	138.99(12)	O2-C1-O1	124.8(5)	C11-C10-Sn1	112.7(4)
N1-Sn1-O1	68.85(15)	O2-C1-C2	117.6(5)	N4-C17-C14	177.1(9)
O4-Sn1-O1	143.40(13)	O1-C1-C2	117.6(5)	C19-C18-Sn1	112.8(3)
C10-Sn1-O1#1	82.39(18)	N1-C2-C3	125.1(5)	N5-C25-C22	179.6(17)

Symmetry transformation codes: #1: $-x, -y, -z$.

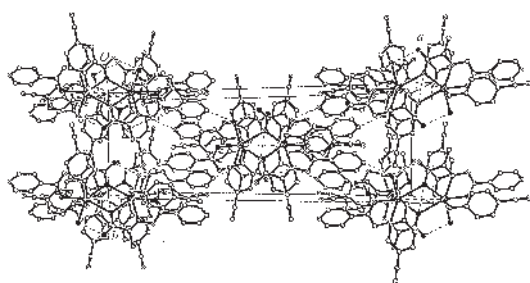


图 2 标题配合物分子在晶胞中的堆积图

Fig.2 Packing diagram of the compound molecules in a unit cell

道平面的四个位置 (平面 1), 最大偏差为 0.006 42 nm, 两个对氰苄基碳原子 C10 和 C18 则占据了该平面两侧的轴向位置, 轴向 C10-Sn1-C18 键角为 166.1(2)°, 它与 180° 偏离了 13.9°。因此, 在该配合物的分子结构中, 中心锡原子为畸变的八面体配位结构。其中羧基氧原子 O1 作为氧桥原子同时又

连接另一个锡原子 Sn1#1, Sn1#1-O1 的键长值为 0.268 1(4) nm, 比 $O \rightarrow Sn$ 分子内配键的键长值($r_c(O) + r_c(Sn) + 0.050 = 0.066 + 0.140 + 0.050 = 0.256$ nm)略长, 但又远小于 Sn 和 O 原子的范德华半径之和(0.368 nm), 这表明 O1 与 Sn1#1 (或 Sn1 与 O1#1) 之间发生了较弱的键合作用。由于分子间的这种作用, 使得该配合物是由 2 个 $(p-CNC_6H_4CH_2)_2Sn(C_9H_7N_3O_3)(H_2O)$ 分子通过羧基氧原子与锡原子间的弱桥联配位作用, 形成了具有中心对称的二聚体结构, 对称中心位于两个锡原子联线的中心点上, 配合物分子中存在一个 Sn_2O_2 平面四边形中心内环。因此该化合物形成一个具有 $Sn \cdots O$ 弱相互作用的弱桥联二聚体。该二聚体配合物的结构形式与二聚体配合物 $[(n-Bu)_2Sn(C_{10}H_8N_2O_3)(C_2H_5OH)]_2^{[10]}$ 的结构相似, 但此二聚体配合物的 $O \rightarrow Sn$ 配键键长值比标题配合物的 $O \rightarrow Sn$ 配键略长。在标题配合物的分子结构中, Sn1-O1 [0.239 1(3) nm]、Sn1-O3 [0.219 3(4) nm]、Sn1-N1

[0.226 9(5) nm]等键长值均比单核五配位扭曲三角双锥配位结构的配合物 $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHN}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-o}](0.207\ 6\ \text{nm}, 0.211\ 9\ \text{nm}\ \text{和}\ 0.216\ 3\ \text{nm})^{[11]}$ 和 $[\text{Ph}_2\text{Sn}(2\text{-OC}_{10}\text{H}_6\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CO}_2)]\text{SnPh}_2\text{Cl}_2(0.206\ 8\ \text{nm}, 0.218\ 8\ \text{nm}\ \text{和}\ 0.213\ 6\ \text{nm})^{[12]}$ 中相对应的 Sn-O 键和 Sn-N 键略长。

在该配合物的分子结构中,由丙酮酸异烟酰胺 Schiff 碱配体提供的 O3、C4、N2 和 N1 等原子和 Sn1 原子所形成的五元环也处在一个平面上(平面 2),其最小二乘平面的平均偏差为 0.003 1 nm;由 O1、C1、C2 和 N1 等原子和 Sn1 原子形成的五元环平面(平面 3)共面性也较好,其最小二乘平面的平均偏差为 0.000 9 nm。平面 2 与平面 3 的二面角为 2.5° 。平面 2 和平面 3 与平面 1 的二面角分别是 4.6° 和 3.2° 。可见,以锡原子为中心的赤道平面上的各原子基本上都是共面的。

在标题配合物中,C4-O3 的键长为 0.130 6(6) nm,它介于正常的碳氧单键键长(0.143 0 nm)和双键键长(0.122 4 nm)之间。C4-N2 的键长为 0.132 2(6) nm,与 C-N 单键键长(0.147 nm)和 C=N 双键键长(0.127 nm)比较发现,C4-N2 键更接近于 C=N 双键,C4-N2 键长与 C2-N1 键长[0.129 7(6) nm]相接近,N1-N2 键键长 0.140 4(5) nm,属于 N-N 单键键长范围^[13,14]。这些数据表明了,丙酮酸异烟酰胺 Schiff 碱配体是经过烯醇化脱氢方式与 Sn 原子形成了共轭螯合环的,在丙酮酸异烟酰胺 Schiff 碱配体中形成了 -C=N-N=C-与吡啶环及羧基的大共轭体系,这进一步说明整个分子具有很好的共面性。

此外,在标题配合物的分子结构中,未与锡原子 Sn1(或 Sn1#1)配位的一个羧基氧原子 O2#1(或 O2)与弱桥联二聚体分子中另一配位水分子中的氢形成了分子内氢键[O2#1...O4 的键长为 0.265 0 nm]。无疑,这些分子内氢键的存在是标题配合物以弱桥联二聚体稳定结构存在的另一重要因素,它对分子的平面构型也起到一定的稳定作用。同时,配位水分子中的氢原子与另一弱桥联二聚体分子中吡啶环中的氮原子形成了分子间氢键,O4...N3#1(0.276 8 nm)(对称操作码:#1: -x, -y, -z),这些氢键有助于晶体的稳定性并使该配合物在晶体中呈一维链状结构(图 2 所示)。

参考文献:

- [1] HU Chun(胡 春), TAN Ri-Hong(谭日红). *Zhongguo Yaowu Huaxue Zazhi(Chinese J. Medi. Chem.)*, **1992**,**27**:455~459
- [2] Gielen G, Bouhdid A, Kayser F. *Appl. Organomet. Chem.*, **1995**,**9**:251~258
- [3] YANG zhi-Qiang(杨志强), SONG Xue-Qing(宋雪清), XIE Qing-Lan(谢庆兰). *Youji Huaxue(Chinese J. Org. Chem.)*, **1996**,**16**:111~120
- [4] LU Wen-Guan(卢文贯), TAO Jia-Xun(陶家洵), LI Xu-Yu(李旭宇), et al. *Yingyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **2000**,**17**:126~130
- [5] Elliott B M, Aldridge W N, Bridges J W. *Biochem. J.*, **1979**, **177**:461~467
- [6] Crowe A J, Smith P J, Cardin C J, et al. *Cancer Lett.*, **1984**, **24**:45~52
- [7] Crowe A J, Smith P J. *J. Organomet. Chem.*, **1982**,**44**:223~229
- [8] Huber F, Roge G, Carl L, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**:523~527
- [9] YANG Zheng-Yin(杨正银), WANG Liu-Fang(王流芳), WU Ji-Gui(吴集贵), et al. *Yingyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **1992**,**9**:31~36
- [10] LIU Hong-Wen(刘宏文), LU Wen-Guan(卢文贯), TAO Jia-Xun(陶家洵), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**:1351~1355
- [11] Wang J T, Liu F Q, Zhang Y W, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1989**,**375**:173~181
- [12] Khoo L E, Xu Y, Goh N K, et al. *Polyhedron*, **1997**,**16**:573~576
- [13] YANG Zheng-Yin(杨正银), YANG Ru-Dong(杨汝栋), YU Kai-Bei(郁开北). *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **1999**, **57**:236~243
- [14] HE Shui-Yang(何水样), CAO Wen-Kai(曹文凯), CHEN Jun-Li(陈军利), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **2002**,**23**:991~996
- [15] XIE Qing-Lan(谢庆兰), LI Shu-Zheng(李树正), ZHANG Su-Hua(张素华), et al. *Huaxue Xuebao (Acta Chim. Sinica)*, **1991**,**49**:723~728
- [16] XIE Qing-Lan(谢庆兰), LIU Hua(刘 华). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **1998**,**19**:917~920
- [17] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), WANG Yong(王 勇), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **2002**,**23**:1309~1313