

二(2-吡啶甲酸)二(邻氟苄基)锡和一维链状 4-吡啶甲酸三(邻氟苄基)锡的合成和晶体结构

张复兴 邝代治* 王剑秋 冯泳兰 陈志敏

(衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

摘要: μ -氧-双[三(邻氟苄基)锡]与 2-吡啶甲酸或 4-吡啶甲酸在苯溶剂中反应合成有机锡配合物二(2-吡啶甲酸)二(邻氟苄基)锡(**1**)和一维链状 4-吡啶甲酸三(邻氟苄基)锡(**2**), 经 X 射线衍射方法测定了新化合物的晶体结构。配合物(**1**)属四方晶系, 空间群为 $I4_1/a$, 晶体学参数: $a=1.562\ 0(3)$ nm, $b=1.562\ 0(3)$ nm, $c=1.984\ 7(4)$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=4.842\ 4(16)$ nm³, $Z=8$, $D_c=1.594$ Mg·m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=11.06$ cm⁻¹, $F(000)=2\ 320$, $R_1=0.024\ 3$, $wR=0.062\ 5$ 。配合物(**2**)属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$, 晶体学参数: $a=0.869\ 8(3)$ nm, $b=1.880\ 5(7)$ nm, $c=1.475\ 1(5)$ nm, $\beta=90.937(6)^\circ$, $V=2.412\ 3(15)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.564$ Mg·m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=11.07$ cm⁻¹, $F(000)=1\ 136$, $R_1=0.028\ 8$, $wR_2=0.057\ 9$; 配合物 **1** 为单体结构, 中心锡为六配位畸变八面体构型。配合物 **2** 通过 4-吡啶甲酸配体氮原子的桥联, 形成五配位三角双锥型的链状结构。

关键词: 有机锡配合物; 2-吡啶甲酸; 4-吡啶甲酸; 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(2006)01-0007-06

Synthesis and Crystal Structure of the Di(*o*-fluorobenzyl)tin Bis(2-picolinate) and the Tri(*o*-fluorobenzyl)tin 4-Picolinate

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

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

Abstract: The Di(*o*-fluorobenzyl)tin Bis(2-picolinate) (**1**) and the one-dimensional chain tri(*o*-fluorobenzyl)tin 4-picolinate (**2**) have been synthesized. The crystal structures of the complexes were determined by X-ray diffraction. The crystal **1** belongs to Tetragonal space group $I4_1/a$ with $a=1.562\ 0(3)$ nm, $b=1.562\ 0(3)$ nm, $c=1.984\ 7(4)$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=4.842\ 4(16)$ nm³, $Z=8$, $D_c=1.594$ Mg·m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=11.06$ cm⁻¹, $F(000)=2\ 320$, $R_1=0.024\ 3$, $wR=0.062\ 5$. The crystal **2** belongs to Monoclinic space group $P2_1/n$ with $a=0.869\ 8(3)$ nm, $b=1.880\ 5(7)$ nm, $c=1.475\ 1(5)$ nm, $\beta=90.937(6)^\circ$, $V=2.412\ 3(15)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.564$ Mg·m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=11.07$ cm⁻¹, $F(000)=1\ 136$, $R_1=0.028\ 8$, $wR_2=0.057\ 9$. The crystal **1** is monomeric, with six-coordinated tin atom in a distorted octahedron geometry. In the crystal **2**, the tin atom rendered five-coordinate in trigonal bipyramid structure by bridging pyridine N atom, resulting the one-dimensional chain polymer. CCDC: 283823, **1**; 283822, **2**.

Key words: organotin; 2-picolinic acid; 4-picolinic acid; synthesis; crystal structure

某些有机锡羧酸酯化合物具有杀虫、杀菌和抗癌活性^[1,2], 引起人们极大的兴趣。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^[3,4], 尤其是含有孤电子对的杂环酸的引入, 导致了许多新型结构有机锡化合物的产生^[5-9]。我们通过

收稿日期: 2005-01-04。收修改稿日期: 2005-11-07。

湖南省自然科学基金(No.05JJ40015)和衡阳市科技局(No.200425, 2005KG01-09)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hnkdz@yahoo.com.cn

第一作者: 张复兴, 男, 41 岁, 教授; 研究方向: 金属有机化学。

μ -氧-双[三(邻氟苄基)锡]与 3-吡啶乙酸和 2-喹啉甲酸反应,合成了三(邻氟苄基)锡 3-吡啶乙酸酯配合物^[7]和二(邻氟苄基)锡]二(2-喹啉甲酸)酯配合物^[10]。为了进一步探索杂环羧酸配体与锡原子的配位方式及烷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(邻氟苄基)锡]与 2-吡啶甲酸或 4-吡啶甲酸反应合成了二(2-吡啶甲酸)二(邻氟苄基)锡(**1**)和一维链状 4-吡啶甲酸三(邻氟苄基)锡(**2**),并报道晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

μ -氧-双[三(邻氟苄基)锡]按文献^[11]制备,2-吡啶甲酸、4-吡啶甲酸分析纯,IR 用日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 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 SMART CCD 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 配合物的合成

1.2.1 配合物 **1** 的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中加入 0.908 g (1 mmol) μ -氧-双[三(邻氟苄基)锡]、0.246 g (2 mmol) 2-吡啶甲酸、70 mL 苯,搅拌回流分水 8 h,旋转蒸发溶剂浓缩至适当体积,放置析出无色二(2-吡啶甲酸)二(邻氟苄基)锡晶体 0.418 g,收率 72.04%。m.p. 203~205 $^{\circ}\text{C}$ 。元素分析:实验值(计算值,%):C 53.52(53.73),H

3.36(3.44),N 4.61(4.82)。IR(KBr):3 078.2,3 055.0(w, Ar-H),2933.5 (w,C-H),1 676.8,1 330.8(s, CO_2),534.2 (w,Sn-C),501.5(w,Sn-N),449.4(m,Sn-O) cm^{-1} 。

1.2.2 配合物 **2** 的合成

用 4-吡啶甲酸代替 2-吡啶甲酸,合成步骤同(**1**),得 4-吡啶甲酸三(邻氟苄基)锡 0.864 g,收率 76.1%。m.p. 220~222 $^{\circ}\text{C}$ 。元素分析:实验值(计算值,%):C 57.24(57.07),H 3.76(3.88),N 2.41(2.47)。IR (KBr):3 078.2,3 055.0(w,Ar-H),2935.5(w,C-H),1 633.6,1 317.3(s, CO_2),551.6(m,Sn-C),513.0(w,Sn-N),451.3 (m,Sn-O) cm^{-1} 。

1.3 晶体结构分析

选取大小适合的 2 个配合物的晶体在 Bruker SMART CCD 衍射仪上,采用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),于 293 K,以 ω -2 θ 扫描方式收集数据,可观察衍射点 [$I>2\sigma(I)$]用于结构解析和精修。衍射数据用 SHELXS-97 程序进行还原处理,全部数据经 Lp 因子和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出,全部非氢原子坐标在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定。由理论加氢法确定氢原子的坐标。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对结构进行全矩阵最小二乘法修正。全部结构分析计算工作采用 SHELX-97 程序系统完成。晶体学数据详见表 1。

CCDC:283823,**1**;283822,**2**。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complexes

Complex	1	2
Empirical	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Sn}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$
Formula weight	581.13	568.15
Crystal system	Tetragonal	Monoclinic
Space group	$I4_1/a$	$P2_1/n$
a / nm	1.562 0(3)	0.869 8(3)
b / nm	1.562 0(3)	1.880 5(7)
c / nm	1.984 7(4)	1.475 1(5)
$\alpha / (^{\circ})$	90	90
$\beta / (^{\circ})$	90	90.937(6)
$\gamma / (^{\circ})$	90	90
Volume / nm^3	4.842 4(16)	2.412 3(15)
Z	8	4
Density(calculated) / ($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.594	1.564
Absorption coefficient $\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{cm}^{-1}$	11.06	11.07
$F(000)$	2 320	1 136

续表 1

Crystal size / mm	0.24 × 0.22 × 0.18	0.30 × 0.26 × 0.20
Temperature / K	293	293
θ range for data collection	$1.66 \leq \theta \leq 26.39$	$1.75 \leq \theta \leq 25.01$
Index range	$-18 \leq h \leq 19,$ $-19 \leq k \leq 13,$ $-23 \leq l \leq 24$	$-7 \leq h \leq 10,$ $-18 \leq k \leq 22,$ $-17 \leq l \leq 16$
Reflections collected	13 950	12 487
Reflections collected/unique	2 490	4 264
Goodness-of-fit on F^2	1.185	1.089
Final R indices $R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.024 3, 0.062 5	0.028 8, 0.057 9
R indices(all data)	0.042 9, 0.087 8	0.0481, 0.074 5
Largest diff.peak and hole / ($e \cdot \text{nm}^{-3}$)	464 and - 319	398 and - 344

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成

以物质的量之比为 1:2 的 μ -氧-双[三(邻氟苄基)锡]和 2-吡啶甲酸或 4-吡啶甲酸在苯溶剂中反应,前者没有得到预期产物三(邻氟苄基)锡 2-吡啶甲酸酯,而是得到了二(2-吡啶甲酸)二(邻氟苄基)锡配合物,后者得到了一维链状 4-吡啶甲酸三(邻氟苄基)锡。显然前者是在反应过程中,苄基锡发生了脱苄基现象。脱苄基现象可能是由于三苄基锡羧酸酯的水解^[12],同时也与配体的结构有关。在研究中我们进一步发现用 μ -氧-双[三(邻氯苄基)锡]与 3-吡啶乙酸反应,得到的产物是三(邻氯苄基)锡 3-吡啶乙酸酯配合物,吡啶环上的氮原子未与锡原子配位^[11],中心锡原子为四面体构型;用 μ -氧-双[三(邻氟苄基)锡]与 4-吡啶甲酸反应时得到了通过吡啶环上氮原子桥联的一维链状 4-吡啶甲酸三(邻氟苄基)锡,中心锡原子为五配位三角双锥构型。而当用 μ -氧-双[三(邻氯(氟)苄基)锡]在相同的条件下与 2-喹啉甲酸或 2-吡啶甲酸反应时,得到的产物是二(2-喹啉甲酸)二(邻氯(氟)苄基)锡或二(2-吡啶甲酸)二(邻氟苄基)锡配合物,喹啉环或吡啶环上的氮原子均参与了配位,中心锡原子为六配位的畸变八面体构型。这可能是在 2-喹啉甲酸或 2-吡啶甲酸分子中,羧基在 2-位上与氮原子的相对位置适当,有利于氮原子和羧基氧原子同时与锡原子配位而形成五元环的稳定结构。3 种不同结构的配体在相同的条件下与三苄基锡反应,得到了构型完全不同的苄基锡配合物,由此说明有机锡化合物中,中心锡原子的构型与配体的结构有直接的关系。

2.2 晶体结构描述

配合物的主要键长和键角分别列于表 2、3,配合物的分子结构见图 1、图 3,其晶胞堆积图如图 2、图 4。

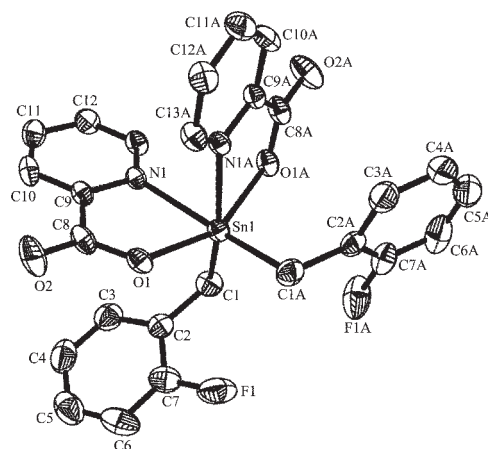


图 1 配合物 1 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of complex 1

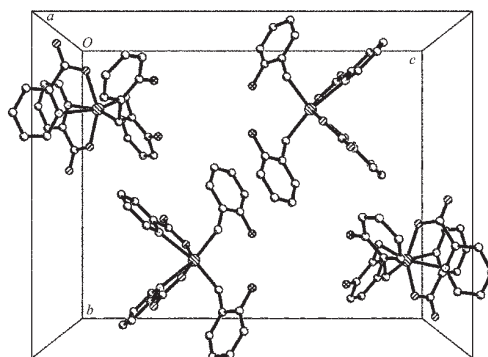


图 2 配合物 1 的晶胞堆积图

Fig.2 Packing of complex 1 in a unit cell

由分子结构图和结构参数可知,配合物 1 为单

表 2 配合物的部分键长
Table 2 Parts of bond lengths (nm)

1					
Sn(1)-O(1A)	0.211 2(2)	Sn(1)-N(1)	0.231 5(3)	N(1)-C(13)	0.134 2(4)
Sn(1)-O(1)	0.211 2(2)	F(1)-C(7)	0.133 0(6)	C(1)-C(2)	0.148 3(5)
Sn(1)-C(1A)	0.217 3(4)	O(1)-C(8)	0.129 6(4)	C(8)-C(9)	0.150 8(5)
Sn(1)-C(1)	0.217 3(4)	O(2)-C(8)	0.120 9(4)	C(9)-C(10)	0.137 9(5)
Sn(1)-N(1A)	0.231 5(3)	N(1)-C(9)	0.134 0(4)	Sn(1)···O(2)	0.416 9(3)
2					
Sn(1)-C(8)	0.214 6(4)	C(2)-C(7)	0.137 1(6)	C(15)-C(16)	0.150 7(5)
Sn(1)-C(1)	0.214 7(4)	C(2)-C(3)	0.138 6(6)	F(3)-C(17)	0.132 9(4)
Sn(1)-O(1A)	0.215 3(3)	C(3)-C(4)	0.138 7(7)	C(16)-C(17)	0.139 00
Sn(1)-C(15)	0.216 4(4)	C(4)-C(5)	0.136 6(9)	C(16)-C(21)	0.139 00
Sn(1)-N(1)	0.248 0(3)	C(5)-C(6)	0.135 9(8)	C(17)-C(18)	0.139 00
Sn(1)···O(2A)	0.318 1(6)	C(6)-C(7)	0.136 5(6)	C(18)-C(19)	0.139 00
F(1)-C(7)	0.1348(5)	C(8)-C(9)	0.1492(5)	C(19)-C(20)	0.13900
F(2)-C(14)	0.136 7(5)	C(9)-C(10)	0.137 8(6)	C(20)-C(21)	0.139 00
O(1)-C(25)	0.128 7(4)	C(9)-C(14)	0.137 9(5)	C(22)-C(23)	0.137 4(5)
O(1)-Sn(2A)	0.215 3(3)	C(10)-C(11)	0.138 4(7)	C(23)-C(24)	0.137 7(5)
O(2)-C(25)	0.121 1(4)	C(11)-C(12)	0.136 9(8)	C(24)-C(26)	0.13 78(5)
N(1)-C(22)	0.133 0(5)	C(12)-C(13)	0.135 6(8)	C(24)-C(25)	0.151 6(5)
N(1)-C(27)	0.133 3(5)	C(13)-C(14)	0.136 5(6)	C(26)-C(27)	0.137 3(5)
C(1)-C(2)	0.149 1(6)				

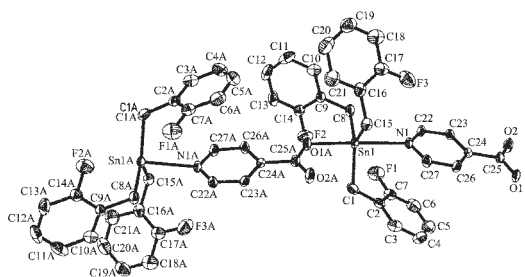


图 3 配合物 2 的分子结构图

Fig.3 Molecular structure of complex 2

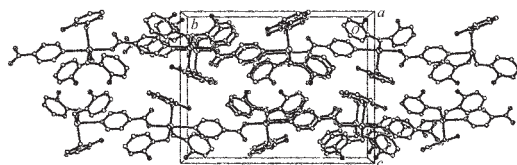


图 4 配合物 2 的晶胞堆积图

Fig.4 Packing of complex 2 in a unit cell

体结构。2-吡啶甲酸配体以 1 个羧基氧原子和吡啶环上的氮原子双齿形式与锡原子螯合配位，锡原子周围的配位环境是：2 个亚甲基碳 C(1)、C(1A)和 2 个吡啶环上的氮 N(1)、N(1A)处于赤道平面的 4 个位置，2 个羧基氧 O(1)、O(1A) 则占据了赤道平面两侧的轴向位置。处于赤道位置的 4 个原子之间的夹角分别为：C(1A)-Sn(1)-C(1) 109.2(2)°、C(1A)-Sn(1)-N(1A) 86.33(13)°、C(1)-Sn(1)-N(1) 86.33(13)°、N(1A)-Sn(1)-N(1) 79.68(13)°，夹角之和为 361.54°，说明 C(1)、C(1A)、N(1)、N(1A)有较好的共平面性。处于轴向位置的 2 个羧基氧原子 O(1)和 O(1A)与处于赤道位置的 4 个原子的键角数据分别为：O(1)-Sn(1)-

C(1) 101.68(12)°，O(1)-Sn(1)-C(1A) 95.00(12)°，O(1)-Sn(1)-N(1A) 84.39(9)°，O(1)-Sn(1)-N(1) 73.37(9)°，O(1A)-Sn(1)-C(1) 95.00(12)°，O(1A)-Sn(1)-C(1A) 101.68(12)°，O(1A)-Sn(1)-N(1A) 73.38(9)°，O(1A)-Sn(1)-N(1) 84.39(9)°，均与 90°相差较大。处于轴向位置的原子的键角 O(1A)-Sn(1)-O(1)为 151.05(13)°，与 180°线性角相差近 29°。由此可知，化合物中锡原子为畸变度较大的八面体构型。

配合物 2 是通过吡啶环上氮原子的桥联作用，形成了一维无限链状结构。中心锡原子与来自苄基中的 3 个亚甲基碳原子、4-吡啶甲酸基中一个羧基氧原子和相邻 4-吡啶甲酸基中吡啶环上的氮原

表 3 配合物的部分键角
Table 3 Selected of bond angles (°)

1					
O(1A)-Sn(1)-O(1)	151.05(13)	C(1)-Sn(1)-N(1A)	162.52(13)	C(13)-N(1)-Sn(1)	127.2(2)
O(1A)-Sn(1)-C(1A)	101.68(12)	O(1A)-Sn(1)-N(1)	84.39(9)	C(2)-C(1)-Sn(1)	112.2(2)
O(1)-Sn(1)-C(1A)	95.00(12)	O(1)-Sn(1)-N(1)	73.37(9)	O(2)-C(8)-O(1)	124.8(3)
O(1A)-Sn(1)-C(1)	95.00(12)	C(1A)-Sn(1)-N(1)	162.52(13)	O(2)-C(8)-C(9)	119.5(4)
O(1)-Sn(1)-C(1)	101.68(12)	C(1)-Sn(1)-N(1)	86.33(13)	O(1)-C(8)-C(9)	115.7(3)
C(1A)-Sn(1)-C(1)	109.2(2)	N(1A)-Sn(1)-N(1)	79.68(13)	N(1)-C(9)-C(10)	121.3(3)
O(1A)-Sn(1)-N(1A)	73.38(9)	C(8)-O(1)-Sn(1)	121.9(2)	N(1)-C(9)-C(8)	115.6(3)
O(1)-Sn(1)-N(1A)	84.39(9)	C(9)-N(1)-C(13)	119.2(3)	N(1)-C(13)-C(12)	122.0(3)
C(1A)-Sn(1)-N(1A)	86.33(13)	C(9)-N(1)-Sn(1)	113.2(2)		
2					
C(8)-Sn(1)-C(1)	118.48(19)	C(3)-C(2)-C(1)	121.8(4)	C(17)-C(16)-C(15)	118.9(3)
C(8)-Sn(1)-O(1A)	92.04(12)	C(2)-C(3)-C(4)	120.8(5)	C(21)-C(16)-C(15)	121.1(3)
C(1)-Sn(1)-O(1A)	89.36(13)	C(5)-C(4)-C(3)	120.0(5)	C(18)-C(17)-C(16)	120.0
C(8)-Sn(1)-C(15)	114.35(16)	C(6)-C(5)-C(4)	120.6(5)	C(17)-C(18)-C(19)	120.0
C(1)-Sn(1)-C(15)	126.79(17)	C(5)-C(6)-C(7)	118.0(5)	C(20)-C(19)-C(18)	120.0
O(1A)-Sn(1)-C(15)	94.83(13)	C(6)-C(7)-C(2)	124.5(5)	C(19)-C(20)-C(21)	120.0
C(8)-Sn(1)-N(1)	88.72(12)	C(9)-C(8)-Sn(1)	115.6(2)	C(20)-C(21)-C(16)	120.0
C(1)-Sn(1)-N(1)	89.09(13)	C(10)-C(9)-C(14)	115.8(4)	N(1)-C(22)-C(23)	123.3(3)
O(1A)-Sn(1)-N(1)	178.45(11)	C(10)-C(9)-C(8)	122.0(4)	C(22)-C(23)-C(24)	118.9(3)
C(15)-Sn(1)-N(1)	86.08(13)	C(14)-C(9)-C(8)	122.2(4)	C(23)-C(24)-C(26)	118.4(3)
C(25)-O(1)-Sn(2A)	119.2(2)	C(9)-C(10)-C(11)	121.0(5)	C(23)-C(24)-C(25)	119.6(3)
C(22)-N(1)-C(27)	117.3(3)	C(12)-C(11)-C(10)	120.5(5)	C(26)-C(24)-C(25)	122.0(3)
C(22)-N(1)-Sn(1)	125.8(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.0(5)	O(2)-C(25)-O(1)	125.9(4)
C(27)-N(1)-Sn(1)	116.4(2)	C(12)-C(13)-C(14)	118.5(5)	O(2)-C(25)-C(24)	119.9(3)
C(2)-C(1)-Sn(1)	120.1(3)	C(13)-C(14)-F(2)	118.7(4)	O(1)-C(25)-C(24)	114.2(3)
C(7)-C(2)-C(3)	116.0(4)	C(13)-C(14)-C(9)	124.3(4)	C(27)-C(26)-C(24)	118.8(3)
C(7)-C(2)-C(1)	122.2(4)	C(17)-C(16)-C(21)	120.0	N(1)-C(27)-C(26)	123.4(4)

子形成了 5 配位的三角双锥结构,4-吡啶甲酸基作为二齿配体连接了 2 个锡原子。在锡原子的配位圈内,3 个亚甲基碳原子 C(1)、C(8)、C(15)处于三角双锥赤道平面的位置,1 个氧原子和 1 个氮原子则处于赤道平面两侧的轴向位置。处于赤道位置的 3 个碳原子之间的夹角分别为:C(8)-Sn(1)-C(1) 118.48(19)°、C(8)-Sn(1)-C(15) 114.35(16)°、C(1)-Sn(1)-C(15) 126.79(17)°。其夹角之和为 359.62°,说明 3 个亚甲基碳原子处于同一个平面上。处于轴向位置的 2 个原子 N(1)和 O(1A)与处于赤道位置的 3 个碳原子的键角数据分别为:C(1)-Sn(1)-N(1) 89.09(13)°、C(8)-Sn(1)-N(1) 88.72(12)°、C(15)-Sn(1)-N(1) 86.08(13)°、C(1)-Sn(1)-O(1A) 89.36(13)°、C(8)-Sn(1)-O(1A) 92.04(12)°、O(1A)-Sn(1)-C(15) 94.83(13)°,均与 90°偏差不大。处于轴向位置的原子的键角 O(1A)-Sn(1)-N(1)

为 178.45(11)°,与 180°线性角偏离不大。由此说明,配合物中锡原子为畸变度不大的三角双锥构型。有趣的现象是,配合物分子中苯环出现了键参数不同的 2 种结构类型:由 C(2)-C(7)及由 C(9)-C(14)构成的 2 个苯环,它们的键角和键长不等为不对称的六元环;而由 C(16)-C(21)构成的苯环,其键角和键长完全相等是对称的六元环。

配合物 1 中 Sn(1)-O(1)键长为 0.211 2(2) nm, Sn(1)-C(1)键长为 0.217 3(4) nm,Sn(1)-N(1)键长为 0.231 5(3) nm。配合物 2 中 Sn(1)-O(1)键长为 0.215 3(3) nm,Sn-C 键长为 0.214 6(4) nm、0.214 7(4) nm 和 0.216 4(4) nm,Sn(1)-N(1)键长为 0.248 0(3) nm。两者相应键的键长存在明显的差别,这是因为两者成键方式不同,前者是通过分子内的 Sn-N 键形成环状结构体系,而后者则是通过分子间 Sn-N 键的

作用形成链状结构。同时配合物 **1** 和 **2** 中, Sn(1)-O(2)间的距离分别为 0.416 9(3) nm 和 0.318 1(6) nm, 远大于 Sn 原子和 O 原子的范德华半径之和(0.280 nm), 说明中心锡原子与该羧基氧原子没有发生键合。因此, 羧基是以单氧形式与中心锡原子配位的。

在配合物 **1** 中, Sn-O 键长比二(2-喹啉甲酸)二(邻氯苄基)锡分子中的 Sn-O 键[0.208 9(6) nm]^[8]和三(邻氯苄基)锡 3-吡啶乙酸酯分子中 Sn-O 键[0.207 2(3) nm]^[7]稍长; Sn-C 键长与二(2-喹啉甲酸)二(邻氯苄基)锡 Sn-C 键键长(0.217 2 nm)较为接近, 比三(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; Sn-N 键长比二(2-喹啉甲酸)二(邻氯苄基)锡分子中的 Sn-N 键(0.257 5 nm)短 0.026 nm。这说明配体的不同和苯环上取代基的不同对配合物 Sn-O 键和 Sn-C 键长有一定的影响。

2.3 红外光谱

配合物 **1**、**2** 的红外光谱分别在 501.5 cm⁻¹ 和 513.0 cm⁻¹ 处出现了新吸收峰, 表明化合物中有 Sn-N 的形成。羰基的不对称伸缩振动分别出现在 1 676.8 cm⁻¹ 和 1 633.6 cm⁻¹ 处, 对称伸缩振动分别出现在 1 330.8 cm⁻¹ 和 1 317.3 cm⁻¹ 处, 其差值 $\Delta\nu$ 分别为 346 cm⁻¹ 和 316.3 cm⁻¹, 均大于 300 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, 在配合物 **1**、**2** 中羰基都是以单氧形式与锡配位^[13]。其结果与 X-射线单晶衍射结果一致。

参考文献:

- [1] Crown A J, Smith P J, Atassi G. *Chem. Biol. Interact.*, **1980**, **32**:171~178
- [2] XIE Qing-Lan(谢庆兰), LI Shu-Zheng(李树正), ZHANG Su-Hua(张素华), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1991**, **49**(7):723~728
- [3] 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**(12):990~994
- [4] 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):1127~1130
- [5] 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):287~290
- [6] 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):211~214
- [7] 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):815~818
- [8] XIONG Ren-Gen, ZUO Jing-Lin, YOU Xiao-Zeng. *Organometallics*, **2000**, **19**:4183~4186
- [9] Dakternieks D, Duthie A, Smgth D R, et al. *Organometallics*, **2003**, **22**:4599~4604
- [10] WANG Jian-Qiu(王剑秋), ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(12):1489~1492
- [11] 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):1057~1061
- [12] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **23**(5):470~474
- [13] 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**(5):508~512