

研究简报

梯形结构有机锡配合物 $\{[(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}]_2(\text{O})(\text{Cl})\text{OC}_2\text{H}_5\}_2$ 的合成和晶体结构

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

关键词: 有机锡配合物; 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(2007)05-0871-04

Synthesis and Crystal Structure of the Ladder Organotin Complex $\{[(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}]_2(\text{O})(\text{Cl})\text{OC}_2\text{H}_5\}_2$

WANG Jian-Qiu ZHANG Fu-Xing KUANG Dai-Zhi* FENG Yong-Lan XU Zhi-Feng CHENG Zhi-Min
(Department of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

Abstract: The title compound $\{[(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}]_2(\text{O})(\text{Cl})\text{OC}_2\text{H}_5\}_2$ was synthesized by the reaction of bis(*p*-methylbenzyl)tin dichloride with KOH in ethanol. The crystal structure of the complex has been determined by X-ray diffraction. The crystal belongs to monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a=1.114\ 0(19)$ nm, $b=2.423\ 1(3)$ nm, $c=2.521\ 1(3)$ nm, $\beta=99.398(3)^\circ$, $V=6.714(16)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.493$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=15.94$ cm⁻¹, $F(000)=3\ 024$, $R_1=0.049\ 9$, $wR=0.101\ 7$. The crystal structure shows that the coordination geometry of tin is a distorted trigonal bipyramid, and the ladder-like structure is shaped by three Sn_2O_2 planar four-membered rings. CCDC: 639682.

Key words: organotin complex; synthesis; crystal structure

有机锡化合物因其具有广泛的用途、丰富的反应性和结构特征及生物活性而引起人们的兴趣^[1-5]。研究表明, 有机锡的生物活性与锡原子的配位状态有直接关系。有机锡化合物中锡原子可以形成四配位、五配位、六配位或七配位的结构, 其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^[6-9], 一般而言, 要形成高配位的有机锡配合物, 所用配体常是含有 O、S、N 等杂原子的羧酸配体。根据配体的结构不同, 可以形成单锡核配合物, 也可以形成多锡核配合物。有机锡氧簇合物是多锡核有机锡化合物的一种重要类型, 由于这类化合物独特的性质和广泛的用途, 近年来引起化学工作

者的广泛关注^[10-13]。为了进一步探索该类化合物的结构与性能的关系, 本文合成了一种极具结构特色的有机锡氧配合物 $\{[(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}]_2(\text{O})(\text{Cl})\text{OC}_2\text{H}_5\}_2$, 通过元素分析和红外光谱对其进行了表征, 并利用 X-射线单晶衍射测定了其晶体结构。锡原子均为五配位畸变三角双锥构型。在化合物中锡原子通过氧原子桥联形成了梯形结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

IR 用日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4 000~400 cm⁻¹, KBr)测定, 元素分析用 PE-2400(II)元素分

收稿日期: 2006-11-27。收修改稿日期: 2007-03-06。

湖南省教育厅重点资助(No.06009)项目和湖南省自然科学基金(No.05JJ40015, 06JJ50022)项目。

*通讯联系人。E-mail: hnkdz@yahoo.com.cn

第一作者: 王剑秋, 女, 46岁, 教授; 研究方向: 金属有机合成。

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。所用试剂均为分析纯,二(对甲基苄基)二氯化锡参照文献^[14]合成。

1.2 标题化合物的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中,加入 1.600 g (4 mmol) 二(对甲基苄基)二氯化锡、0.448 g (8 mmol) 氢氧化钾和 60 mL 无水乙醇,搅拌下,加热回流 8 h。停止加热,待反应液稍冷后抽滤除去不溶物。滤液旋转蒸发浓缩至一定的体积,放置析出白色固体,用溶剂重结晶得无色晶体 1.08 g,产率 71.6%,熔点:252~255 °C。红外光谱主要吸收峰:3 201.6 (m),2 920.0(m),1 610.5(m),1 510.2(s),1 450.4(m),1 402.2(s),1 218.9 (m),815.8(s),761.8(m),536.2(w),459.0(w) cm^{-1} 。元素分析,计算值(%):C,51.11;H,5.44。实测值(%):C,50.76;H,5.53。

1.3 晶体结构分析

选取一颗大小为 0.18 mm × 0.16 mm × 0.12 mm 的晶体,在 Bruker SMART CCD 衍射仪上,采用经石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\,073\,\text{nm}$),于 293(2) K,以 $\omega\sim\varphi$ 扫描方式收集数据。在 $1.17^\circ\leq\theta\leq 27.84^\circ$ 范围内共收集 49 998 个衍射点,其中独立衍

射点 15 894 个 ($R_{\text{int}}=0.042\,7$),可观察衍射点 11 934 个 [$I>2\sigma(I)$]。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,部分非氢原子在差值 Fourier 合成中陆续确定。理论加氢法给出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对结构进行全矩阵最小二乘法修正,最终收敛偏差因子 $R_1=0.049\,9$, $wR=0.101\,7$; $\Delta\rho_{\text{max}}=607\,\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}}=-844\,\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。全部结构分析计算工作采用 SHELX-97 程序系统完成。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

晶体结构表明,标题化合物的晶体属单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,晶体学参数: $a=1.114\,0(19)\,\text{nm}$, $b=2.423\,1(3)\,\text{nm}$, $c=2.521\,1(3)\,\text{nm}$, $\beta=99.398(3)^\circ$,并有 $V=6.714\,(16)\,\text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.493\,\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=15.94\,\text{cm}^{-1}$, $F(000)=3\,024$, $R_1=0.049\,9$, $wR=0.101\,7$; $\Delta\rho_{\text{max}}=607\,\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}}=-844\,\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。化合物的主要键长和键角分别列于表 1,化合物的分子结构见图 1,晶胞堆积图见图 2。

CCDC:639682。

由分子结构图和结构参数可知,化合物为由

表 1 化合物的主要键长和键角

Table 1 Selected bond distances (nm) and angles ($^\circ$) of the title complex

Sn(1)-O(1)	0.201 3(3)	Sn(2)-O(1)	0.204 4(3)	Sn(3)-O(2)	0.204 9(3)
Sn(4)-O(2)	0.200 7(3)	Sn(1)-C(1)	0.213 8(5)	Sn(2)-C(17)	0.213 4(5)
Sn(3)-O(1)	0.214 3(3)	Sn(4)-C(49)	0.214 4(5)	Sn(1)-C(9)	0.214 5(4)
Sn(2)-C(25)	0.215 0(5)	Sn(3)-C(33)	0.214 8(5)	Sn(4)-C(57)	0.214 4(5)
Sn(1)-O(3)	0.220 9(3)	Sn(2)-O(2)	0.215 4(3)	Sn(3)-C(41)	0.215 2(4)
Sn(4)-O(4)	0.221 3(3)	Sn(1)-Cl(1)	0.250 90(14)	Sn(2)-O(3)	0.216 8(3)
Sn(3)-O(4)	0.217 1(3)	Sn(4)-Cl(2)	0.249 15(16)		
O(1)-Sn(1)-C(1)	111.49(16)	C(25)-Sn(2)-O(3)	97.09(17)	O(2)-Sn(4)-Cl(2)	86.07(9)
O(1)-Sn(1)-C(9)	120.42(16)	O(2)-Sn(2)-O(3)	144.89(11)	C(49)-Sn(4)-Cl(2)	96.09(19)
C(1)-Sn(1)-C(9)	127.88(19)	O(2)-Sn(3)-O(1)	72.55(10)	C(57)-Sn(4)-Cl(2)	93.02(17)
O(1)-Sn(1)-O(3)	72.35(11)	O(2)-Sn(3)-C(33)	119.49(16)	O(4)-Sn(4)-Cl(2)	159.00(8)
C(1)-Sn(1)-O(3)	97.71(18)	O(1)-Sn(3)-C(33)	98.89(16)	Sn(1)-O(1)-Sn(2)	113.28(13)
C(9)-Sn(1)-O(3)	93.64(17)	O(2)-Sn(3)-C(41)	112.38(16)	Sn(1)-O(1)-Sn(3)	138.05(14)
O(1)-Sn(1)-Cl(1)	85.31(9)	O(1)-Sn(3)-C(41)	98.35(15)	Sn(2)-O(1)-Sn(3)	107.82(11)
C(1)-Sn(1)-Cl(1)	94.60(17)	C(33)-Sn(3)-C(41)	128.08(19)	Sn(4)-O(2)-Sn(3)	112.53(13)
C(9)-Sn(1)-Cl(1)	93.84(16)	O(2)-Sn(3)-O(4)	73.33(11)	Sn(4)-O(2)-Sn(2)	139.91(14)
O(3)-Sn(1)-Cl(1)	157.20(8)	O(1)-Sn(3)-O(4)	145.85(11)	Sn(3)-O(2)-Sn(2)	107.21(11)
O(1)-Sn(2)-C(17)	114.54(16)	C(33)-Sn(3)-O(4)	96.58(16)	C(65)-O(3)-Sn(2)	127.6(3)
O(1)-Sn(2)-C(25)	120.60(17)	C(41)-Sn(3)-O(4)	95.68(16)	C(65)-O(3)-Sn(1)	130.8(3)

续表 1

C(17)-Sn(2)-C(25)	124.9(2)	O(2)-Sn(4)-C(49)	117.20(16)	Sn(2)-O(3)-Sn(1)	101.47(12)
O(1)-Sn(2)-O(2)	72.41(10)	O(2)-Sn(4)-C(57)	121.23(17)	C(67)-O(4)-Sn(3)	122.5(3)
C(17)-Sn(2)-O(2)	99.33(16)	C(49)-Sn(4)-C(57)	121.3(2)	C(67)-O(4)-Sn(4)	129.2(3)
C(25)-Sn(2)-O(2)	97.54(17)	O(2)-Sn(4)-O(4)	73.21(11)	Sn(3)-O(4)-Sn(4)	100.58(12)
O(1)-Sn(2)-O(3)	72.65(11)	C(49)-Sn(4)-O(4)	96.4(2)	C(2)-C(1)-Sn(1)	116.5(3)
C(17)-Sn(2)-O(3)	98.11(17)	C(57)-Sn(4)-O(4)	94.80(18)		

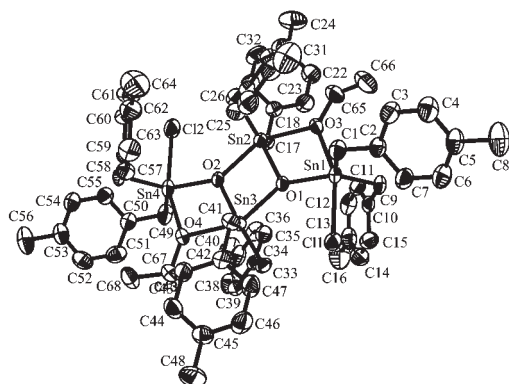


图 1 化合物的分子结构图(椭球几率:30%)

Fig.1 Molecular structure of the title complex (the ellipsoids at the 30% probability level)

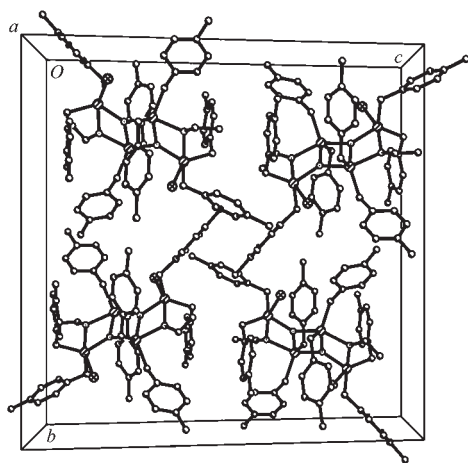


图 2 化合物的晶胞堆积图

Fig.2 Packing of complex in a cell

Sn_2O_2 构成的平面四元环形成的 1 个中心内环和 2 个外环组成的梯形结构。外环锡[Sn(1)和 Sn(4)]与内环锡[Sn(2)和 Sn(3)]的成键方式不同,但其构型相同,均为五配位的畸变三角双锥构型。每个内环锡原子除与 2 个对甲苄基的亚甲基碳形成 2 个 Sn-C 键外,还与氧形成了 3 个 Sn-O 键,而每个外环锡原子形成的则是 2 个 Sn-C 键、2 个 Sn-O 键和 1 个 Sn-Cl 键。内环氧为孤立的氧原子,而外环氧来自于乙氧基。在已报道的四锡核有机锡氧梯形聚合物中,锡原子有五配位和六配位两种不同的结构类型,内环锡一般

为五配位,外环锡一般为六配位,并且外环桥氧原子为羧基氧^[13,15]。因此,标题化合物在组成和结构上与已报道的四锡核有机锡氧梯形聚合物完全不同,是一种新的结构类型。

外环锡原子 Sn(1)的配位环境是:O(1)、C(1)、C(9)处于赤道位置,O(3)和 Cl(1)处于轴向位置。处于赤道位置的 3 个原子之间的夹角分别为:O(1)-Sn(1)-C(1) 111.49(16)°、O(1)-Sn(1)-C(9) 120.42(16)°、C(1)-Sn(1)-C(9) 127.88(19)°,其夹角之和为 359.79°,说明 O(1)、C(1)、C(9)和 Sn(1)基本上共平面。处于轴向位置的 2 个原子 O(3)和 Cl(1)与处于赤道位置的 3 个原子 O(1)、C(1)、C(9)的键角数据分别为:O(1)-Sn(1)-O(3) 72.35(11)°、C(1)-Sn(1)-O(3) 97.71(18)°、C(9)-Sn(1)-O(3) 93.64(17)°、O(1)-Sn(1)-Cl(1) 85.31(9)°、C(1)-Sn(1)-Cl(1) 94.60(17)°、C(9)-Sn(1)-Cl(1) 93.84(16)°,均与 90 偏差较大。处于轴向位置的原子的键角 O(3)-Sn(1)-Cl(1) 为 157.20(8)°,与 180°线性角相差近 23°。由此说明,化合物中外环锡原子 Sn(1)为畸变度较大的三角双锥构型。另一外环锡原子 Sn(4)与 Sn(1)有相似的构型。

内环锡原子 Sn(2)的配位环境是:O(1)、C(17)、C(25)处于赤道位置,O(3)和 O(2)处于轴向位置。处于赤道位置的 3 个原子之间的夹角分别为:O(1)-Sn(2)-C(17) 114.54(16)°、O(1)-Sn(2)-C(25) 120.60(17)°、C(17)-Sn(2)-C(25) 124.9(2)°,其夹角之和为 360.04°,说明 O(1)、C(17)、C(25)和 Sn(2)有很好的共平面性。处于轴向位置的 2 个原子 O(2)和 O(3)与处于赤道位置的 3 个原子 O(1)、C(17)、C(25)的键角数据分别为:O(1)-Sn(2)-O(2) 72.41(10)°、C(17)-Sn(2)-O(2) 99.33(16)°、C(25)-Sn(2)-O(2) 97.54(17)°、O(1)-Sn(2)-O(3) 72.65(11)°、C(17)-Sn(2)-O(3) 98.11(17)°、C(25)-Sn(2)-O(3) 97.09(17)°,均与 90 偏差很大。处于轴向位置的原子的键角 O(2)-Sn(2)-O(3)为 144.85(8)°,与 180°线性角相差约 35°。由此说明,化合物中内环锡原子 Sn(2)为也为畸变的三角双锥构型,但其畸变程度比外环锡更大。另一内环锡原子 Sn(3)与 Sn(2)有相似的构型。

化合物中 Sn-Cl 键的键长分别为 0.250 90(14) nm 和 0.249 15(16) nm, 较前体二(对甲基苄基)二氯化锡的 Sn-Cl 键长 0.236 31(7) nm 长 0.014 59 nm 和 0.012 84 nm。由此说明锡原子的成键方式和结构类型会对 Sn-Cl 键的键长产生较大的影响。

参考文献:

- [1] Dakternieks D, Duthie A, Smgth D R, et al. *Organometallics*, **2003**,**22**:4599~4603
- [2] Sadiq R, Khadija S, Saqib A. *J. Organomet. Chem.*, **2005**,**690**: 1396~1408
- [3] TIAN L J, SUN Y X, LI H J, et al. *J. Inorganic Biochem.*, **2005**,**99**:1646~1652
- [4] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), WANG Jian-Qiu(王剑秋), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(7):1321~1326
- [5] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), WANG Jian-Qiu(王剑秋), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(1):7~12
- [6] XU Yu-Ming(许育明), TAO Wei-Guo(陶伟国), YUAN Yao-Feng(袁耀锋), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **1997**,**18**(3):404~408
- [7] Vadapali C, Viswanathan B, Alexander S, et al. *Organometallics*, **2002**,**21**:4528~4530
- [8] Dainis D, Andrew D, Bernhard Z. *Organometallics*, **2002**,**21**: 647~650
- [9] 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
- [10] WANG Jian-Qiu(王剑秋), CHEN Zhi-Min(陈志敏), ZENG Rong-Ying(曾荣英), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **2005**,**24**(12):1387~1392
- [11] Chandrasekhar V, Baskar V, Gopal K, et al. *Organometallics*, **2005**,**24**:4926~4932
- [12] Chandrasekhar V, Thilagar P, Bickley F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:2392~2393
- [13] YIN Han-Dong(尹汉东), XUE Sheng-Cai(薛绳才), WANG Qi-Bao(王其宝). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2005**,**26**(4):631~633
- [14] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), WANG Jian-Qiu(王剑秋), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(7):1246~1250
- [15] YIN Han-Dong(尹汉东), ZHOU Guang-Lian(周广连), LIU Guo-Fu(刘国富), et al. *Youji Huaxue(Chinese J. Org. Chem.)*, **2004**,**24**(4):433~437