

水合二(对叔丁基苄基)二氯化锡的合成及晶体结构

张复兴 邱代治* 王剑秋 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: 二(对叔丁基苄基)二氯化锡; 水合; 合成; 晶体结构

中图分类号: O614.43² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)07-1230-04

Synthesis and Crystal Structure of Hydration di(*p*-*tert*-butylbenzyl)tin Dichloride

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

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

Abstract: The organotin hydration di(*p*-*tert*-butylbenzyl)tin dichloride has been synthesized. The crystal structure of complex has been determined by X-ray diffraction. The crystal belongs to orthorhombic space group *Pmma* with $a=1.108\ 4(2)$ nm, $b=3.492\ 0(7)$ nm, $c=0.626\ 36(12)$ nm, $V=2.424\ 3(8)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.376$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=12.82$ cm⁻¹, $F(000)=1\ 024$, $R_1=0.085\ 9$, $wR=0.225\ 7$. The bond lengths of Sn-Cl are 0.236 0(2) nm and 0.250 8(4) nm, the Sn-C is 0.212 1(11) nm, the Sn-O is 0.233 2(12) nm. The tin rendered five-coordinate in a distorted trigonal bipyramidal configuration. CCDC: 648618.

Key words: di(*p*-*tert*-butylbenzyl)tin dichloride; hydration; synthesis; crystal structure

有机锡化合物具有杀虫、杀菌和抗癌活性以及丰富的反应性和结构的多样性引起了人们极大的兴趣,已合成了许多具有较强生物活性和结构特征的有机锡化合物^[1-4]。研究表明,有机锡化合物中,中心锡原子一般表现为四价,但由于锡原子具有 5d 空轨道,可接受配位电子,表现出较强的亲电性,从而易形成高配位的有机锡化合物^[5-6]。有机锡化合物中心锡原子的配位形式与锡原子直接相连的烃基的性质有着密切的关系。近年来我们以取代苄基卤为原料,合成了系列取代苄基锡化合物,发现苯环上取代基的电子效应和空间效应对反应性能和苄基锡的晶体结构都有明显的影响^[7-14]。为了系统地研究取代苄基锡的结构特征、反应性及其与生物活性的关系,本文合成了水合二(对叔丁基苄基)二氯化锡,并报道晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

IR (KBr) 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。锡粉通过活化处理,其余试剂均为化学纯。

1.2 化合物的合成

在 150 mL 的三口烧瓶中,加入 11.86 g(0.1 mol)通过活化的锡粉,适量的水和一定量的甲苯。用电动搅拌器剧烈搅拌使锡粉悬浮在溶剂中,加热至溶剂沸腾,再向其中慢慢滴加 18.25 g(0.1 mol)对叔丁基氯化苄。搅拌回流 5 h,有大量的白色沉淀生

收稿日期:2006-12-04。收修改稿日期:2007-05-10。

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

*通讯联系人。E-mail: hnkdz@yahoo.com.cn

第一作者:张复兴,男,44岁,教授;研究方向:金属有机合成。

成。停止加热,待反应液冷却后,抽滤。滤液旋转蒸发除去溶剂,得白色固体;固体残渣用丙酮提取,将丙酮旋转蒸发除去又得部分白色固体。将两部分白色固体合并干燥后,用溶剂重结晶得无色针状晶体 16.4 g,收率 65.3%, m.p. 134~136°C。元素分析:实验值(计算值, %):C 52.97(52.62), H 6.12(6.38)。IR (KBr): 3 492.8 (m, HO-H), 3 047.0, 3 021.0(w, Ar-H), 2 958.7, 2 904.6(m, C-H), 1 577.7, 1 508.2, 1 461.9(m, 苯环 C=C), 576.70(m, Sn-C), 526.5(m, Sn-O), 478.3(w, Sn-Cl) cm^{-1} 。

1.3 晶体结构分析

从溶液中缓慢结晶获得无色水合二(对叔丁基苄基)二氯化锡,选取一颗 $0.22\text{ mm} \times 0.20\text{ mm} \times 0.12\text{ mm}$ 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 $1.17^\circ \leq \theta \leq 25.01^\circ$ 范围内共收集 10 816 个衍射点,其中独立衍射点 2 129 个, $I>2\sigma(I)$ 的可观察衍射点 1 563 个。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,部分非氢原子坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的。由理论加氢法确定氢原子在晶胞中的位置。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,用全矩阵最小二乘法对结构进行修正,最终收敛偏差因子 $R_1=0.085\ 9$, $wR=0.225\ 7$; $w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.075\ 8P)^2 + 2.000\ 0P]$, $P=(\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$, $S=1.157$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=$

0.001 , $\Delta\rho_{\text{max}}=1\ 913\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}}=-6\ 594\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。全部结构分析计算工作采用 SHELX-97 程序系统完成。

CCDC:648618。

2 结果与讨论

水合二(对叔丁基苄基)二氯化锡, $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{OSn}$, $M_r=502.09$, 其晶体属正交晶系,空间群为 $Pnma$, 晶体学参数: $a=1.108\ 4(2)\text{ nm}$, $b=3.492\ 0(7)\text{ nm}$, $c=0.626\ 36(12)\text{ nm}$, $V=2.424\ 3(8)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.376\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=12.82\ \text{cm}^{-1}$, $F(000)=1\ 024$, $R_1=0.085\ 9$, $wR=0.225\ 7$ 。化合物的主要键长和键角列于表 1,化合物的分子结构见图 1,晶胞堆积图见图 2,二维网状透视视图见图 3。

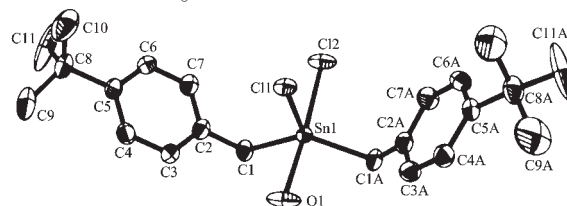


图 1 化合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the complex

从分子结构图和结构参数可知,在该化合物的晶体结构中,中心锡原子的配位方式为五配位的畸变三角双锥构型,锡原子周围的配位环境是 2 个亚甲基碳、2 个氯和 1 个来自水分子中的氧。晶体结构中单体分子间通过 $\text{Cl}\cdots\text{Sn}\cdots\text{O}\cdots\text{Cl}\cdots$ 的作用,形成了二维网状结构,如图 3。这种结构类型尚未见文献

表 1 化合物的部分键长和键角

Table 1 Selected of bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$)

Sn(1)-C(1)	0.212 1(11)	C(2)-C(7)	0.135 6(17)	C(6)-C(7)	0.140 2(17)
Sn(1)-C(1A)	0.212 1(11)	C(2)-C(3)	0.137 4(17)	C(8)-C(11)	0.15 0(2)
Sn(1)-O(1)	0.233 2(12)	C(3)-C(4)	0.140 2(16)	C(8)-C(10)	0.151(2)
Sn(1)-Cl(1)	0.236 0(3)	C(4)-C(5)	0.136 5(19)	C(8)-C(9)	0.149(3)
Sn(1)-Cl(2)	0.250 8(4)	C(5)-C(6)	0.137 3(16)		
C(1)-C(2)	0.152 6(17)	C(5)-C(8)	0.154 7(17)		
C(1)-Sn(1)-C(1A)	136.3(6)	Cl(1)-Sn(1)-Cl(2)	89.21(14)	C(4)-C(5)-C(8)	122.0(12)
C(1)-Sn(1)-O(1)	88.3(4)	C(2)-C(1)-Sn(1)	113.0(8)	C(5)-C(6)-C(7)	119.6(12)
C(1A)-Sn(1)-O(1)	88.3(4)	C(7)-C(2)-C(3)	118.1(12)	C(2)-C(7)-C(6)	121.9(13)
C(1)-Sn(1)-Cl(1)	111.2(3)	C(7)-C(2)-C(1)	120.3(12)	C(11)-C(8)-C(10)	109.9(15)
C(1A)-Sn(1)-Cl(1)	111.2(3)	C(3)-C(2)-C(1)	121.6(13)	C(11)-C(8)-C(9)	105.9(16)
O(1)-Sn(1)-Cl(1)	81.1(3)	C(2)-C(3)-C(4)	120.4(12)	C(10)-C(8)-C(9)	108.4(15)
C(1)-Sn(1)-Cl(2)	95.3(4)	C(5)-C(4)-C(3)	120.8(12)	C(11)-C(8)-C(5)	112.3(12)
C(1A)-Sn(1)-Cl(2)	95.3(4)	C(6)-C(5)-C(4)	118.9(11)	C(10)-C(8)-C(5)	109.6(12)
O(1)-Sn(1)-Cl(2)	170.3(3)	C(6)-C(5)-C(8)	119.1(11)	C(9)-C(8)-C(5)	110.6(13)

报道。

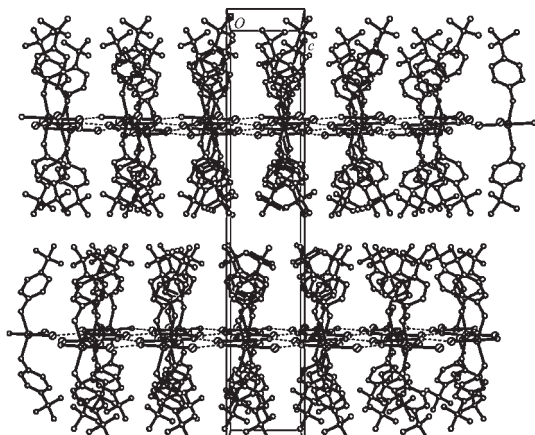


图 2 化合物的晶胞堆积图

Fig.2 Packing of the complex in unit cell

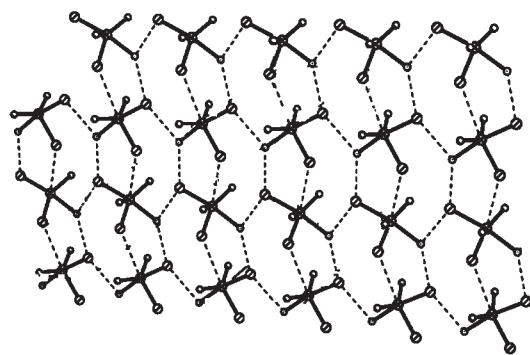


图 3 化合物的二维网状图

Fig.3 Two-dimensional network of the complex

在锡原子的配位圈内,处于赤道位置的是 2 个亚甲基碳原子 C(1)、C(1A)和 1 个氯原子 Cl(1),处于轴向位置的是 1 个氯原子 Cl(2)和 1 个氧原子 O(1)。处于赤道位置的原子之间的夹角分别为: C(1)-Sn(1)-C(1A) 136.3(6)°、C(1)-Sn(1)-Cl(1) 111.2(3)°、C(1A)-Sn(1)-Cl(1) 111.2(3)°,三夹角之和为 358.7°,与 360°较接近,说明 Sn(1)、C(1)、C(1A) 和 Cl(1)有较好的共平面性。处于轴向位置的原子和处于赤道位置的原子之间的键角分别为: C(1)-Sn(1)-O(1) 88.3(4)°、C(1A)-Sn(1)-O(1) 88.3(4)°、O(1)-Sn(1)-Cl(1) 81.1(3)°、C(1)-Sn(1)-Cl(2) 95.3(4)°、C(1A)-Sn(1)-Cl(2) 95.3(4)°、Cl(1)-Sn(1)-Cl(2) 89.21(14)°;均与 90°偏差较大。处于轴向位置的 2 个原子间的夹角为 O(1)-Sn(1)-Cl(2) 170.3(3)°偏离 180°线性角 9.7°,说明 O(1)-Sn(1)-Cl(2) 键的线性关系较差。因此,晶体结构中锡原子为畸变程度较大的三角双锥构型。

化合物分子内 Sn(1)-O(1)键键长为 0.233 2(12) nm,比化合物三(邻氯苄基)锡 3-吡啶乙酸酯(0.207 2

nm)^[7]、三(邻氯苄基)锡二茂铁甲酸酯(0.207 3 nm)^[8]、 μ -氧-双[三(o-Cl-苄基)锡](0.190 10 nm)^[9]、 μ -氧-双[三(o-F-苄基)锡](0.191 66 nm)^[9]和 μ -氧-双[三(o-Br-苄基)锡](0.192 62 nm)^[10]的 Sn(1)-O(1)键键长都长,但与一维链状 μ -氧-三苄基锡 (0.222 3 nm 和 0.232 4 nm)^[15]的 Sn-O 键键长较为接近,说明锡原子与水分子的氧原子之间通过配键相连,并且有较强的键合作用。Sn-C 键的键长为 0.212 1(11) nm,比二苄基二氯化锡(0.214 8 nm)^[16]及其它已报道的取代苄基锡化合物^[11-14]的 Sn-C 键键长都短,这可能与苯环上的取代基的电子效应有关。在已报道的取代苄基锡化合物中,取代基为 F、Cl、Br、C≡N 等吸电子基团。可能是由于吸电子效应作用的结果,使苄基亚甲基碳上的电子云密度降低,使其与锡原子的成键能力减弱,故 Sn-C 键的键长较长。而在标题化合物中苯环上的取代基为叔丁基,为供电子基团,其供电子作用的结果,使苄基亚甲基碳上的电子云密度增加,与锡原子成键的能力增强,从而使 Sn-C 键的键长缩短。化合物中 Sn-Cl 键键长分别为 0.236 0 nm 和 0.250 8 nm,2 个 Sn-Cl 键存在明显的差别,这说明 2 个氯原子在晶体中的作用方式不同。从图 3 可以看出分子中 2 个氯原子其中的 1 个与另一分子的锡原子存在弱的 Cl...Sn 作用,而另一氯原子则与另外两分子中的氧原子形成了 O...Cl...O 弱键。

参考文献:

- [1] 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
- [2] LUO Ning(罗 宁), SUN Li-Juan(孙丽娟), LIU Zhi-Zhong(刘治中), et al. *Yingyong Huaxue(Chinese Journal of Applied Chemistry)*, **2000**,**17**(2):154~158
- [3] 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
- [4] 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
- [5] XIONG Ren-Gen, ZUO Jing-Lin, YOU Xiao-Zeng. *Organometallics*, **2000**,**19**:4183~4186
- [6] Dakternieks D, Duthie A, Smgth D R, et al. *Organometallics*, **2003**,**22**:4599~4603
- [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] 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
- [9] 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
- [10] WANG Jian-Qiu(王剑秋), KUANG Dai-Zhi(邝代治), ZHANG Fu-Xing(张复兴), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2004,20**(2):202~204
- [11] 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**(1):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*(Chinese J. Org. Chem.), **2003,23**(6):604~608
- [13] ZHANG Fu-Xing(张复兴), WANG Jian-Qiu(王剑秋), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Youji Huaxue*(Chinese J. Org. Chem.), **2003,23**(4):368~204
- [14] 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.), **2003,19**(10):999~1112
- [15] CHEN Zhi-Min(陈志敏), WANG Jian-Qiu(王剑秋), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2005,21**(8):1186~1190
- [16] KUANG Dai-Zhi(邝代治), FENG Yong-Lan(冯泳兰). *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2000,16**(4):603~606