



二维层状二- μ_2 -羟基二乙酸-二- μ_3 -氧八丁基四锡的合成、 晶体结构及杀菌活性

王艳华¹ 叶章基^{*2} 金晓鸿² 姚敬华² 陈乃洪² 朱东升^{*1}

(¹ 东北师范大学化学学院, 长春 130024)

(² 海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室厦门涂层性能检测实验室, 厦门 361002)

关键词: 有机锡; 二- μ_2 -羟基二乙酸-二- μ_3 -氧八丁基四锡; 晶体结构; 杀菌活性

中图分类号: O614.43² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)01-0145-04

Synthesis, Crystal Structure and Antibacterial Activity of the Complex di- μ_2 -hydroxyl-diacetic-di- μ_3 -oxo-octa-*n*-butyltetraotin with 2D Layered

WANG Yan-Hua¹ YE Zhang-Ji^{*2} JIN Xiao-Hong²

YAO Jing-Hua² CHEN Nai-Hong² ZHU Dong-Sheng^{*1}

(¹ Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

(² Xiamen Coat and Test Branch, State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Xiamen, Fujian 361002)

Abstract: The complex **1**, [systematic name 1,2,3,4-di- μ_2 -hydroxyl-1,4-diacetic-1,1,2,2,3,3,4,4-octa-*n*-butyl-di- μ_3 -oxo-tetraotin(IV)], $[\text{Sn}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, was synthesized and characterized by elemental analysis, ¹H NMR, FTIR spectroscopy and X-ray diffraction single crystal structure analysis. The symmetric dimer with a hydroxy bridged ladder consists of a central Sn_2O_2 ring with two additional adjacent $\text{Sn}_2(\text{OH})\text{O}$ four-membered rings. The Sn, O and OH atoms are approximately coplanar; the Sn atoms exhibit a distorted trigonal-bipyramidal coordination configuration. The 2D layer is exhibited with channels formed by the hydrogen-bonded (C-H $\cdots$ O). The antibacterial activity was preliminarily studied. CCDC: 666441.

Key words: organotin(IV); di- μ_2 -hydroxyl-diacetic-di- μ_3 -oxo-octa-*n*-butyltetraotin; crystal structure; antibacterial activity

由于二聚体有机锡羧酸酯具有优异的催化、杀菌和抗癌等性能,因此在工业、农业、船舶和医药等领域得到广泛的应用^[1,2]。为了获得新型结构和研究构效关系,人们合成出许多该类化合物,并进行了结构研究^[1,3-7]。本文合成了具有新型结构的二聚体有机锡羧酸酯(二- μ_2 -羟基二乙酸二- μ_3 -氧八丁基四锡),获得羧基与锡原子物质的量比为 1:2,并发现二

聚体有机锡羧酸酯类化合物的分子中存在双桥羟基。整个分子为对称的梯形结构,4 个锡原子处于 2 种化学环境,分为 2 个环外锡原子和 2 个环内锡原子,但均为五配位,形成扭曲三角双锥配位构型。分子间具有较强的氢键作用,形成二维层状结构。配合物用单晶衍射仪测定了其晶体结构,并对其杀菌活性进行了初步研究。

收稿日期:2007-06-12。收修改稿日期:2007-11-01。

中国博士后科学基金项目(No.2005038561)、吉林省科学技术厅(No.20060571)和海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室项目(No.51449020105JW3101)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhuds206@nenu.edu.cn

第一作者: 王艳华, 女, 36 岁, 硕士; 研究方向: 金属有机化学。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯试剂。

Perkin-Elmer PE2400 型 CHN 元素分析仪 (美国), 锡含量用重量法测定; Alpha-Centauri 红外光谱 (美国), KBr 压片; Varian Mercury 300 MHz 型核磁共振仪, 溶剂 CDCl_3 , 内标 TMS; BRUKER CCD AREA DETECTOR APP-1 型衍射仪。

1.2 二- μ_2 -羟基二乙酸-二- μ_3 -氧八丁基四锡的合成

将乙酸 0.120 g (2 mmol) 和二正丁基氧化锡 1.245 g (5 mmol) 加到 50 mL 苯中, 回流分水反应 3 h 达到理论脱水量。蒸去溶剂, 剩余物用无水乙醇重结晶 2 次, 得 0.82 g 配合物 **1**, 产率为 73%, m.p. 为 138.2~139.5 °C。IR (KBr 压片) ν/cm^{-1} : $\nu(\text{Sn-O})$ 422, 468, $\nu(\text{Sn-C})$ 582, $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ 1 389, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1 607, $\nu(\text{O-H}\cdots\text{O})$ 3 313。 ^1H NMR (D_2O) δ : 0.93 (t, 24H, CH_3 -), 1.25~1.37 (m, 22H, CH_3COO , $-\text{CH}_2\text{Sn}$), 1.60~1.63 (m, 32H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.93 (s, 2H, OH)。 $\text{C}_{36}\text{H}_{80}\text{O}_8\text{Sn}_4$ 元素分

析计算值(%), 实测值): C 38.75(38.82); H 7.23(7.26); Sn 42.55(42.61)。

1.3 晶体结构测定

在无水乙醇溶剂中培养出配合物 **1** 的单晶, 取尺寸为 0.35 mm $\times$ 0.31 mm $\times$ 0.26 mm 的单晶进行衍射数据收集。用 BRUKER CCD AREA DETECTOR X-射线衍射仪在 (293 $\pm$ 2) K 下, 用石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 线辐射 ($\lambda=0.071\ 073$ nm) 作为入射 X 线, 以 ω/φ 扫描方式, 在 $3.32^\circ \leq 2\theta \leq 52.22^\circ$ 范围内共收集 26 957 个衍射点, 其中 9 573 个为独立衍射点 ($R_{\text{int}}=0.034\ 6$)。全部强度数据均经 L_p 因子及经验吸收校正。晶体结构用直接法解出, 全部非氢原子坐标在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定。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^[8] 程序系统完成。表 1 给出了标题配合物的晶体学数据。

CCDC: 666441。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal structure parameters of the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{80}\text{O}_8\text{Sn}_4$	$F(000)$	4 480
Formula weight	1 115.76	Crystal size / mm	0.35 $\times$ 0.31 $\times$ 0.26
Temperature / K	293(2)	θ range / ($^\circ$)	$3.32 \leq \theta \leq 52.22$
Wavelength / nm	0.071 073	Limiting indices	$-30 \leq h \leq 29, -14 \leq k \leq 12, -43 \leq l \leq 39$
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected / unique (R_{int})	26 957 / 9 573 (0.034 6)
Space group	$C2/c$	Completeness to $\theta=26.11^\circ$ / %	98.80
a / nm	2.454 49(16)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
b / nm	1.136 49(8)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
c / nm	3.497 7(2)	Data / restraints / parameters	9 573 / 9 / 441
β / ($^\circ$)	91.972 0(10)	Goodness-of-fit on F^2	1.012
Volume / nm^3	9.751 0(11)	Final R indices R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.053\ 5, wR_2=0.122\ 4$
Z	8	R indices (all data)	$R_1=0.087\ 0, wR_2=0.139\ 8$
D_c / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.52	Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	1 720 and -682
Absorption coefficient / mm^{-1}	2.065		

1.4 杀菌实验

培养皿及实验器材均经 180 °C 高温灭菌处理 2 h, 普通肉汤琼脂培养基用稀碱调节 pH 为 7.2~7.4, 经 120 °C 灭菌处理 30 min 后, 取 5 mL 培养基倾入培养皿中, 制成平板, 冷却至室温, 将 0.5 mL (10^6 cfu $\cdot$ mL $^{-1}$) 菌液平铺于平板中, 涂抹均匀, 形成菌液膜。吸取 0.2 mL (200 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 试样的乙醇溶液, 均匀喷洒到直径为 0.3 cm 的滤纸片上, 乙醇挥发后,

将滤纸片置于培养皿的中央。将培养皿在 37 °C 培养箱中恒温培养 24 h, 以抑菌圈大小作为最后的试验结果。

2 结果与讨论

2.1 光谱分析

在配合物 **1** 的红外光谱中, 3 313 cm^{-1} 处仍存在 OH $\cdots$ O 缔合吸收峰, 说明分子间存在氢键。羧基

与锡原子成键后,相应的吸收峰发生明显变化, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 和 $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ 分别发生红移^[9],不对称 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 和对称伸缩振动 $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ 的吸收峰分别为 1 607 和 1 389 cm^{-1} ,二者相差 $\Delta[\nu_{\text{as}}(\text{COO})-\nu_{\text{sym}}(\text{COO})]$ 约为 218 cm^{-1} 。表明羧基是以单齿形式与锡原子配位^[10],与 X 射线单晶衍射结果一致。422 和 468 cm^{-1} 归属 Sn-O 振动吸收峰,可以看出有两种不同化学环境的 Sn-O 键,582 cm^{-1} 归属 Sn-C 振动吸收峰^[11]。

在配合物 **1** 的 ^1H NMR 谱中, δ_{COOH} 吸收峰消失,证明羧基与锡原子成键。丁基的甲基氢质子吸收峰为 0.93;乙酸基的甲基氢质子吸收峰被 $-\text{CH}_2\text{Sn}$ 掩盖,出现在 1.25~1.37;其余亚甲基氢质子的吸收峰为 1.60~1.63^[10,11]。

2.2 晶体结构

配合物 **1** 的晶体结构属于单斜晶系,空间群为 $C2/c$,晶胞参数 $a=2.454\,49(16)$ nm, $b=1.136\,49(8)$ nm, $c=3.497\,7(2)$ nm, $\beta=91.972\,0(10)^\circ$,并有 $V=9.751\,0(11)$ nm³, $Z=8$, $F(000)=4\,480$, $D_c=1.520$ g $\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu=2.065$ mm⁻¹, $R_1=0.053\,5$, $wR_2=0.122\,4$ 。

配合物 **1** 的分子结构见图 1,沿 abc 轴方向投影的堆积图见图 2。在晶体结构中存在 2 个化学上相同的分子 A 和 B,每个分子均以中心环 $[\text{Sn}_2\text{O}_2]$ 为对称的梯形二聚体,4 个锡原子每 2 个处于相同的化学环境,一种锡原子与 2 个正丁基碳原子、2 个三桥氧原子和 1 个二桥羟基氧原子成键,键角范围分别为 $72.73(19)^\circ\sim 145.7(2)^\circ$ 和 $73.08(17)^\circ\sim 146.9(2)^\circ$,键长范围分别为 $0.205\,2(4)\sim 0.213\,5(8)$ nm 和 $0.204\,4(4)\sim 0.214\,0(8)$ nm;另一种锡原子与 2 个正丁基碳原子、1 个三桥氧原子、1 个二桥羟基氧原子和 1 个羧基氧原子成键,键角范围分别为 $72.75(19)^\circ\sim$

$153.53(18)^\circ$ 和 $73.31(19)^\circ\sim 155.05(18)^\circ$,键长范围分别为 $0.200\,7(4)\sim 0.218\,2(5)$ nm 和 $0.201\,4(4)\sim 0.218\,2(5)$ nm。锡原子均为五配位,形成以 2 个氧原子为轴向的扭曲三角双锥构型 $[\text{O}(2\text{A})-\text{Sn}(1)-\text{O}(1)\,146.9(2)^\circ$ 、 $\text{O}(3)-\text{Sn}(2)-\text{O}(1)\,155.05(18)^\circ$ 、 $\text{O}(6\text{A})-\text{Sn}(3)-\text{O}(5)\,145.7(2)^\circ$ 和 $\text{O}(7)-\text{Sn}(4)-\text{O}(5)\,153.53(18)^\circ]$ 。由于羧基氧原子是单齿配位受空间取向限制小,使键角 $\text{O}(3)-\text{Sn}(2)-\text{O}(1)$ 和 $\text{O}(7)-\text{Sn}(4)-\text{O}(5)$ 比键角 $\text{O}(2\text{A})-\text{Sn}(1)-\text{O}(1)$ 和 $\text{O}(6\text{A})-\text{Sn}(3)-\text{O}(5)$ 略大。

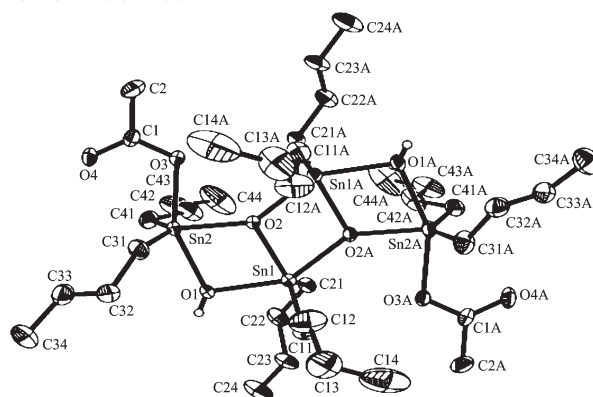


图 1 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of complex

通过平面方程 $[\text{A}:17.966x+7.593y-5.553z=15.372\,8;\text{B}:-0.365x+11.361y+0.757z=4.729\,1]$ 和原子偏离的计算(原子偏差均为 0 nm)表明,中心环 $[\text{Sn}_2\text{O}_2]$ 上的 4 个原子共平面,2 个分子的中心环二面角为 48.1° ;每个分子的 4 个锡原子和 4 个氧原子组成了以中心环 $[\text{Sn}_2\text{O}_2]$ 为对称 2 个 4 员环。从图 1 可以看出,每个分子的 3 个 4 员环以 2 个共边梯形排列,经过平面方程计算,每个分子的 3 个环之间的二面角均为 0° ,说明环上的 6 个原子处于同一

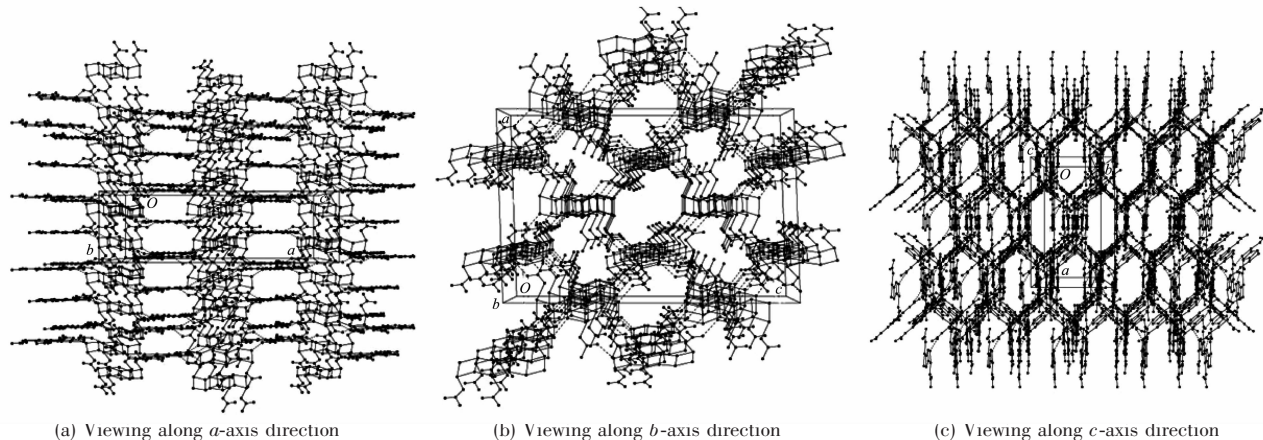


图 2 配合物 **1** 在晶胞中的堆积

Fig.2 Packing of the compound **1** in the unit cell

个平面。二桥羟基的氧原子分别与中心环内和环外锡原子配位,形成对称的桥[键长:A Sn(3)-O(5) 0.213 2(5) nm, Sn(4)-O(5) 0.217 2(6) nm; B Sn(1)-O(1) 0.213 0(5) nm, Sn(2)-O(1) 0.217 9(6) nm。键角:A Sn(3)-O(5)-Sn(4) 102.7(2)°, B Sn(1)-O(1)-Sn(2) 101.8(2)°],与中心环上的锡原子键长较短,足以证明二桥羟基的氧原子与中心环上的锡原子的配位能力比环外锡原子强。每个中心环外锡原子还与羧基形成单齿配位[键长:A Sn(4)-O(7) 0.218 2(5) nm; B Sn(2)-O(3) 0.218 2(5) nm]。

发现二聚有机锡羧酸酯类配合物存在分子间C-H...O型氢键,从图2沿 a 轴方向投影的堆积图可以看出,配合物**1**通过羟基和羧基之间的分子间氢键(0.275 7和0.278 0 nm)形成以 a, c 轴为平面的二维层,沿 b 轴延伸的孔道结构。沿 a 轴堆积(见图2)显示出层状结构,左右层间距为1.493 7 nm 上下层间距为1.063 5 nm。沿 b 轴堆积显示出共边的多边形孔道结构,接近于近环形,直径为1.180 8 nm。沿 c 轴堆积显示出共边的六边形孔道结构。3种堆积方向,均为有序无限伸展。

2.3 杀菌活性

本试验采用扩散法,检测二丁基氧化锡和配合物的抗菌性能。抑制细菌生长的无菌圆环就是抑菌圈,用抑菌圈大小来考察抗菌性能,抑菌圈越大,抗菌性能越好^[12]。

二丁基氧化锡具有较低抗大肠杆菌能力,而对枯草杆菌不具有抗菌作用;与二丁基氧化锡相比,配合物对大肠杆菌和枯草杆菌抑制效果明显增强,

而且对抑制大肠杆菌效果优于抑制枯草杆菌。

参考文献:

- [1] Tiekink E R T. *Appl. J. Organomet. Chem.*, **1991**, **5**:1~23
- [2] Demertzi D K, Dokorou V N, Jasinski J P, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, **690**:1800~1806
- [3] Chandrasekhar V, Nagendran S, Baskar V. *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, **235**:1~52
- [4] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), WANG Yong(王勇), et al. *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**, **24**(1):68~72
- [5] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林), et al. *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**, **24**(6):958~963
- [6] ZHONG Gui-Yun(钟桂云), SONG Hai-Bin(宋海斌), XIE Qing-Lan(谢庆兰), et al. *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2004**, **25**(12):2287~2289
- [7] YIN Han-Dong(尹汉东), XUE Sheng-Cai(薛绳才), WANG Qi-Bao(王其宝). *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2005**, **26**(4):631~633
- [8] Sheldrick G M. *SHELXL-97, A Program for Structure Refinement, University of Göttingen, Göttingen, Germany*, **1997**.
- [9] LI Hui(李辉), WANG Jing(王静), QIN Feng-Wei(秦峰海), et al. *Chem. J. Chin. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006**, **27**(5):821~825
- [10] Kovalá D D, Dokorou V N, Jasinski J P, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, **690**:1800~1806
- [11] Khan M I, Baloch M K, Ashfaq M. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, **689**:3370~3378
- [12] You Z L, Zhu H L. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, **630**:2754~2759