

一维链状有机锡配合物 $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{OCOC}_5\text{H}_4\text{NO})]_n$ 的合成和晶体结构

高中军^{*1} 牟金秀² 王广辉²

(¹ 济宁学院化学系, 曲阜 273155)

(² 潍坊科技学院, 寿光 262700)

关键词: 有机锡配合物; 氧化-3-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(2008)11-1916-03

Synthesis and Crystal Structure of the One-dimensional Infinite Chain Organotin Complex $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{OCOC}_5\text{H}_4\text{NO})]_n$

GAO Zhong-Jun^{*1} MU Jin-Xiu² WANG Guang-Hui²

(¹Department of Chemistry, Jining University, Qufu, Shandong 273155)

(²College of Weifang Science and Technology, Shouguang, Shandong 262700)

Abstract: A organotin complex $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{OCOC}_5\text{H}_4\text{NO})]_n$ has been synthesized by the reaction of triphenyltin hydroxide with pyridine-3-carboxylic acid N-oxide in 1:1 ratio and characterized by elemental analysis, IR and ¹H NMR. The crystal structure has been determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to monoclinic space group $P2_1/c$, with $a=1.378\ 29(7)$ nm, $b=1.635\ 85(8)$ nm, $c=1.881\ 01(9)$ nm, $\beta=96.048(2)^\circ$, $Z=8$, $V=4.217\ 5(4)$ nm³, $D_c=1.537$ Mg·m⁻³, $\mu=1.236$ mm⁻¹, $F(000)=1\ 952$, $R=0.034\ 3$, $wR=0.106\ 3$, GOF=1.006. In the molecular structure of the title compound, the tin atoms are five-coordinated in a trigonal bipyramidal geometry. A one-dimensional linear polymer is formed through the interaction between the O atoms of N-O and tin atoms of the adjacent molecule. CCDC: 682506.

Key words: organotin compound; pyridine-3-carboxylic acid N-oxide; synthesis; crystal structure

有机锡配合物因其具有很强的生物活性以及多变的结构而日益受到人们的关注^[1-4]。有关该化合物的结构研究表明,中心锡原子的配位形式决定于直接与锡原子相连接的烃基的结构和羧酸基配体的类型^[5-7]。为了进一步探索有机锡羧酸配合物的结构类型、羧酸配体中带额外孤电子对的杂原子与锡原子的作用方式,本文合成了一个有机锡羧酸配合物 $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{OCOC}_5\text{H}_4\text{NO})]_n$,并用 X-射线衍射单晶结构分析方法测定了它的晶体结构。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

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, CDCl₃ 为溶剂) 以及 Bruker Smart Apex 1000 CCD X-射线单晶衍射仪。

所有试剂均为分析纯试剂。

收稿日期: 2008-05-19。收修改稿日期: 2008-07-17。

国家自然科学基金(No.20271025)和山东省教育厅基金(No.J07WC03)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhongjungao@sina.com

第一作者: 高中军, 男, 36 岁, 讲师; 研究方向: 金属有机化学。

1.2 配合物的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 0.367 g (1.0 mmol) Ph_3SnOH , 0.139 g (1.0 mmol) 氧化-3-吡啶甲酸, 30 mL 乙腈, Dean-Stark 分水 器分水, 加热回流分水 5 h。冷却至室温后, 过滤得澄清溶液, 经旋转蒸发除去溶剂。用二氯甲烷-正己烷重结晶得无色晶体 0.380 g, 产率 78%。m.p. 191~193 $^{\circ}\text{C}$ 。 $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{Sn}$ 的元素分析结果(% , 括号内为计算值): C 59.03(59.05), H 3.96(3.92), N 2.84(2.87)。IR(KBr): 3 066, 3 043(m, Ar-H), 1 646, 1 358(s, CO_2), 938(w, N-O), 569(w, Sn-C), 458(m, Sn-O)。 ^1H NMR(CDCl_3): δ 8.90(1H, s, 2-py-H), 8.28(1H, s, 6-py-H), 7.79(1H, m, 4-py-H), 7.48(1H, m, 5-py-H), 6.74~7.42(m, 15H, Ph-H)。

1.3 晶体结构的测定

取大小为 0.13 mm $\times$ 0.10 mm $\times$ 0.08 mm 的配合物单晶, 使用 Bruker Smart Apex 1000 CCD 型衍射仪, 用石墨单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 辐射为光源, 在 273(2) K 下, 以 φ - ω 扫描方式, 在 $1.49^{\circ} \leq \theta \leq 25.00^{\circ}$ 范围内收集 46 979 个强衍射数据。其中独立衍射点 7 424 个 ($R_{\text{int}}=0.0305$), 可观察衍射点 [$I > 2\sigma(I)$] 5 903 个。晶体结构用 SHELXS-97 程序以直接法解出, 部分非氢原子的坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定。对全部非氢原子的坐标及各向异性热参数用 SHELXL-97 程序以最小二乘法基于 F^2 进行精修。最终一致性因子为 $R=0.0305$, $wR=0.1007$ 。最终差值 Fourier 图上的最大和最小残余峰分别为 672 和 -909 $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。

CCDC: 682506。

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 1 646 cm^{-1} 处, 而对称伸缩振动峰在 1 358 cm^{-1} 处, 反对称伸缩振动频率和对称伸缩振动频率之差为 288 cm^{-1} , 表明配合物中的羧基是以单齿形式与锡原子配位^[8-11]。Sn-O 键的吸收峰出现在 458 cm^{-1} 处。

2.2 核磁共振氢谱

^1H NMR 的化学位移表明, 配合物苯环上的质子在 6.74~7.42 间呈现多重峰; 吡啶环上的质子在 7.48~8.90 ppm 处表现为多重峰, 其化学位移比未配位时吡啶环上质子的化学位移偏高^[12]。

2.3 晶体结构

标题配合物 $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{OCOC}_5\text{H}_4\text{NO})]_n$ 的不对称单

元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。

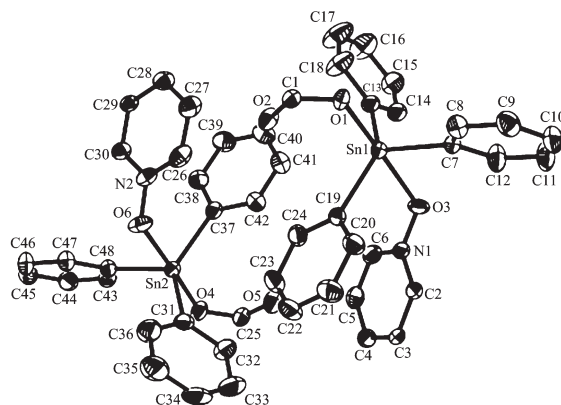


表 1 配合物的重要键长和键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°)

Sn(1)-C(7)	0.215 2(4)	Sn(2)-C(37)	0.213 1(5)	O(3)-N(1)	0.133 5(5)
Sn(1)-C(13)	0.214 1(5)	Sn(2)-C(43)	0.213 5(5)	O(4)-C(25)	0.128 1(6)
Sn(1)-C(19)	0.213 4(4)	Sn(2)-O(4)	0.215 9(3)	O(5)-C(25)	0.122 2(6)
Sn(1)-O(1)	0.217 4(3)	Sn(2)-O(6)	0.237 3(3)	O(6)-N(2)	0.132 9(5)
Sn(1)-O(3)	0.239 2(3)	O(1)-C(1)	0.128 6(5)		
Sn(2)-C(31)	0.212 8(5)	O(2)-C(1)	0.121 3(5)		
C(19)-Sn(1)-C(13)	131.17(18)	C(13)-Sn(1)-O(3)	86.30(15)	C(43)-Sn(2)-O(4)	89.24(16)
C(19)-Sn(1)-C(7)	111.40(17)	C(7)-Sn(1)-O(3)	86.98(14)	C(37)-Sn(2)-O(4)	96.42(15)
C(13)-Sn(1)-C(7)	115.64(18)	O(1)-Sn(1)-O(3)	176.39(12)	C(31)-Sn(2)-O(6)	83.20(16)
C(19)-Sn(1)-O(1)	93.79(14)	C(31)-Sn(2)-C(37)	127.03(18)	C(37)-Sn(2)-O(6)	87.12(15)
C(13)-Sn(1)-O(1)	97.31(15)	C(31)-Sn(2)-C(43)	118.39(19)	C(43)-Sn(2)-O(6)	91.16(17)
C(7)-Sn(1)-O(1)	91.47(14)	C(37)-Sn(2)-C(43)	113.54(18)	O(4)-Sn(2)-O(6)	177.03(13)
C(19)-Sn(1)-O(3)	83.75(14)	C(31)-Sn(2)-O(4)	94.02(17)		

这是一种配位键的作用。由此可见,锡原子与 2 个成键的氧原子形成的 Sn-O 键的类型是不同的。

在 Sn(1)原子的周围,C(19)-Sn(1)-O(1),C(13)-Sn(1)-O(1),C(7)-Sn(1)-O(1),C(19)-Sn(1)-O(3),C(13)-Sn(1)-O(3)和 C(7)-Sn(1)-O(3)的键角分别是 93.79(14)°, 97.31(15)°, 91.47(14)°, 83.75(14)°, 86.30(15)° 和 86.98(15)°,都偏离 90°角。O(1)-Sn(1)-O(3)键角为 176.39(12)°, 偏离直线角 3.61°;C(19)-Sn(1)-C(13) 131.17(18)°,C(19)-Sn(1)-C(7) 111.40(17)°和 C(13)-Sn(1)-C(7) 115.64(18)°,也都与 120°角有一定的差距,3 个键角总和为 358.21°,这表明 Sn(1)、C(7)、C(13)和 C(19)这 4 个原子并不完全在同一平面上。因此锡原子形成的是一种畸变的三角双锥配位构型。

参考文献:

- [1] YIN Han-Dong(尹汉东), HONG Min(洪敏). *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2004**,**20**(3):297~300
- [2] YANG Zhi-Qiang(杨志强), SONG Xue-Qing(宋雪清), XIE Qing-Lan(谢庆兰). *Chinese J. Org. Chem.*(*Youji Huaxue*), **1996**,**16**(2):111~120
- [3] YIN Han-Dong(尹汉东), GAO Zhong-Jun(高中军), WANG Chuan-Hua(王传华). *Chinese J. Chem.*(*Zhongguo Huaxue*), **2005**,**23**(7):928~932
- [4] Crowe A J, Smith P J, Cardin C J, et al. *Cancer Lett.*, **1984**, **24**:45~52
- [5] Yin H D, Wang C H, Xing Q J. *Polyhedron*, **2004**,**23**:1805~1810
- [6] YIN Han-Dong(尹汉东), HONG Min(洪敏), WANG Chuan-Hua(王传华). *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2005**,**21**(5):713~715
- [7] Huber F, Roge G, Carl L, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**:523~527
- [8] 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*), **2002**,**23**(7):1309~1313
- [9] GAO Zhong-Jun(高中军), YIN Han-Dong(尹汉东), LI Gang(李刚), et al. *Chinese J. Struct. Chem.*(*Jiegou Huaxue*), **2006**,**25**(10):1228~1232
- [10] YIN Han-Dong(尹汉东), XUE Sheng-Cai(薛绳才), WANG Chuan-Hua(王传华). *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2005**,**21**(4):531~534
- [11] Fang X N, Song X Q, Xie Q L. *J. Organomet. Chem.*, **2001**, **619**:43~48
- [12] YIN Han-Dong(尹汉东), GAO Zhong-Jun(高中军), LI Gang(李刚), et al. *Chinese J. Struct. Chem.*(*Jiegou Huaxue*), **2005**,**24**(11):1324~1327
- [13] Parulekar C S, Jain V K, Das T K, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1989**,**372**:193~199
- [14] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), WANG Jian-Qiu(王剑秋). *Chinese J. Struct. Chem.*(*Jiegou Huaxue*), **2005**,**24**(3):269~272
- [15] YIN Han-Dong(尹汉东), GAO Zhong-Jun(高中军), LI Gang(李刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2006**,**22**(1):157~160
- [16] Gao Z J, Yin H D, Kong Y J. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2008**,**18**:391~397