

有机锡化合物 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OS}(\text{O})_2(p\text{-ClPh})]_2$ 的合成、 晶体结构和催化性能

杜治平^{*,1,2} 刘 亮² 王公应¹ 吴元欣²

(¹ 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041)

(² 武汉工程大学, 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 武汉 430073)

关键词: 二丁基锡磺酸酯; 晶体结构; 酯交换; 碳酸二苯酯

中图分类号: O614.43²; O643.36¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)12-2225-04

Synthesis, Crystal Structure and Catalytic Performance of the Organotin Compound $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OS}(\text{O})_2(p\text{-ClPh})]_2$

DU Zhi-Ping^{*,1,2} LIU Liang² WANG Gong-Ying¹ WU Yuan-Xin²

(¹ Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Science, Chengdu 610041)

(² Hubei Key Laboratory of Novel reactor & Green Chemical Technology,

Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073)

Abstract: An organotin compound, $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OS}(\text{O})_2(p\text{-ClPh})]_2$, has been synthesized by the reaction of $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ with $p\text{-ClPhSO}_3\text{H}$ and characterized by IR, elemental analysis and X-ray diffraction single crystal structure analysis. The results show that it possesses a polymeric sheet structure with repeating 20-membered macrocycles by virtue of the bridging bidentate sulfonate groups; the crystal belongs to monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a=1.460\ 72(12)$ nm, $b=0.897\ 41(11)$ nm, $c=2.896\ 94(14)$ nm, $\beta=107.629(4)^\circ$, $V=3.619\ 2(6)$ nm³, $Z=4$; all the tin atoms are six-coordinated in a distorted octahedral geometry. The compound showed the very high catalytic activity in the transesterification of dimethyl carbonate and phenol to diphenyl carbonate. CCDC: 751163.

Key words: dibutyltin sulfonate; crystal structure; transesterification; diphenyl carbonate

有机锡化合物具有不同于其他有机金属化合物的结构稳定性、对空气和水的敏感性,以及在有机合成反应中体现出的良好催化活性,因而广泛应用于酯化反应、羰基缩醛保护和脱保护、开环聚合等领域^[1-5]。另外,与传统的 Lewis 酸催化剂相比,它不仅不腐蚀设备,而且其催化性能还可通过与中心锡原子相连的配体的类型进行调整^[6]。笔者曾将

羧基配位到 $n\text{-BuSn}(\text{O})\text{OH}$ 分子中用于催化碳酸二甲酯(DMC)与苯酚酯交换合成碳酸二苯酯(DPC),发现 $n\text{-BuSn}(\text{O})\text{OH}$ 的催化活性有很大程度的提高^[7]。本文将对氯苯磺基配位到 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 分子中合成了有机锡磺酸酯 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OS}(\text{O})_2(p\text{-ClPh})]_2$,采用单晶衍射仪测定了其晶体结构,并研究了其在 DMC 与苯酚酯交换反应中的催化活性。

收稿日期:2009-06-01。收修改稿日期:2009-09-10。

国家高技术研究发展计划(“863”计划)(No.2003AA321010)和湖北省自然科学基金重点项目(No.2008CDA009)资助。

*通讯联系人。E-mail: dzpxyhy@126.com

第一作者: 杜治平,男,38岁,博士,副教授;研究方向:绿色合成及催化。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ (Fluka Co.); 对氯苯磺酸和 DPC (Aldrich Co.); DMC (石油大学华生有限公司, 使用前先精馏, 后用 4A 分子筛干燥); 甲基苯基碳酸酯 (自制); 其他均为分析纯试剂。

Siemens P4 型全自动四圆衍射仪; HP GC/MS (6890/5973) 联用仪; Nicolet FTIR-750 型红外光谱仪 (KBr 压片); WRS-1 A 数字熔点仪 (温度计未经校正); Elementar Vario EL III 元素分析仪; GC-14B (Shimadzu) 气相色谱仪。

1.2 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OS}(\text{O})_2(p\text{-ClPh})]_2$ 的合成

在 100 mL 锥形瓶中, 分别加入 15 mmol $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 、15 mmol 对氯苯磺酸以及 70 mL 甲苯。采用 Dean-Stark 分水回流分水 5 h, 然后趁热过滤, 冷却, 结晶, 得白色固体粉末, 收率 90.2%。m.p. 191.2~193.1 °C; IR (KBr, ν/cm^{-1}): $\nu(\text{C}_{\text{芳}}-\text{H})$ 3 086.6, $\nu(\text{C}_{\text{饱和}}-\text{H})$ 2 957.4, $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1 228.5, 1 183.9, 1 128.9, 1 099.1, 1 087.1, $\nu(\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn})$ 650.2, $\nu(\text{Sn}-\text{O})$ 513.3, 489.2; $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Sn}_2$ 元素分析实测值(%), 计算值): C 38.10 (38.05), H 5.18 (5.21), S 7.28 (7.24)。

1.3 晶体结构分析

白色固体粉末用氯仿-石油醚重结晶。大小为 0.18 mm×0.20 mm×0.22 mm 的晶体于 291 K 下, 在 Siemens P4 型四圆衍射仪上, 使用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线 (0.071 073 nm), 以 $\omega/2\theta$ 方式扫描。在 $1.5^\circ \leq \theta \leq 25.5^\circ$ 范围内收集 13 446 个衍射点, 其中独立衍射点 6 723 个 ($R_{\text{int}}=0.031$), 可观察衍射点 [$I > 2\sigma(I)$] 3 908 个。晶体结构用 SHELXL-97 程序由直接法解出。确定氢原子的方法为理论计算方法。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。残差因子为 $R=0.0473$, $wR_2=0.1143$; 最终差值 Fourier 图上的最大和最小残余峰分别为 920 和 -970 $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。

1.4 酯交换反应及产品分析

在配备有温度计、氮气导管、恒压滴液漏斗和分馏柱的三口烧瓶中, 氮气保护下, 依次加入苯酚和催化剂, 并缓慢加热升温。当反应液的温度上升到 175 °C 时, 开始滴加 DMC, DMC 3 h 加完后继续反应 5 h 结束。反应过程中, 不断收集蒸馏出的甲醇和 DMC 共沸物。

共沸物和反应产物用配备有 SE-30 毛细管柱和氢离子火焰检测器的 GC-14B 定量; 产物用 HP GC/MS (6890/5973) 定性。

CCDC: 751163。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

标题化合物的红外光谱图中, 1 228.5、1 183.9、1 128.9、1 099.1 和 1 087.1 cm^{-1} 处归属于 SO_3 的不对称和对称伸缩振动吸收峰^[5]。650.2 cm^{-1} 归属于 $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ 的振动吸收峰; $\text{Sn}-\text{O}$ 的振动吸收峰出现在 513.3 和 489.2 cm^{-1} , 反映化合物中有 2 种化学环境不同的 $\text{Sn}-\text{O}$ 键, 这与单晶衍射的结果一致。

2.2 晶体结构

标题化合物的晶体结构属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 晶胞参数 $a=1.460\ 72(12)$ nm, $b=0.897\ 41(11)$ nm, $c=2.896\ 94(14)$ nm, $\beta=107.629(4)^\circ$, $V=3.619\ 2(6)$ nm³, $Z=4$, $F(000)=1\ 776$, $D_c=1.621$ Mg·m⁻³, $\mu=1.686$ mm⁻¹。化合物的主要键长和键角列于表 1。

由图 1 可知, 该化合物是以 20 元大环为重复

表 1 标题化合物的重要键长与键角

Table 1 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for the title compound

Sn(1A)-O(1A)	0.255 3(5)	Sn(1A)-O(7A)	0.211 3(5)	Sn(1A)-O(8A)	0.209 5(5)
Sn(1A)-O(3)	0.248 9(5)	Sn(1A)-C(13A)	0.212 5(6)	Sn(1A)-C(17A)	0.210 6(6)
Sn(2A)-O(4A)	0.249 9(5)	Sn(2A)-O(7A)	0.210 1(5)	Sn(2A)-O(8A)	0.213 0(5)
Sn(2A)-O(5)	0.251 8(5)	Sn(2A)-C(21A)	0.209 8(6)	Sn(2A)-C(25A)	0.210 7(6)
O(1A)-Sn(1A)-O(7A)	158.85(16)	O(1A)-Sn(1A)-O(8A)	86.55(16)	O(1A)-Sn(1A)-C(13A)	81.3(2)
O(1A)-Sn(1A)-C(17A)	84.94(19)	O(1A)-Sn(1A)-O(3)	117.10(15)	O(7A)-Sn(1A)-O(8A)	72.45(18)
O(7A)-Sn(1A)-C(13A)	100.2(2)	O(7A)-Sn(1A)-C(17A)	101.9(2)	O(3)-Sn(1A)-O(7A)	83.83(16)
O(8A)-Sn(1A)-C(13A)	101.7(2)	O(8A)-Sn(1A)-C(17A)	103.2(2)	O(3)-Sn(1A)-O(8A)	156.26(17)
C(13A)-Sn(1A)-C(17A)	150.7(3)	O(3)-Sn(1A)-C(13A)	81.2(2)	O(3)-Sn(1A)-C(17A)	82.3(2)

续表 1

O(4A)-Sn(2A)-O(7A)	85.57(16)	O(4A)-Sn(2A)-O(8A)	157.41(16)	O(4A)-Sn(2A)-C(21A)	87.3(2)
O(4A)-Sn(2A)-C(25A)	83.5(2)	O(4A)-Sn(2A)-O(5)	117.62(15)	O(7A)-Sn(2A)-O(8A)	71.98(17)
O(7A)-Sn(2A)-C(21A)	103.3(2)	O(7A)-Sn(2A)-C(25A)	102.1(2)	O(5)-Sn(2A)-O(7A)	156.63(16)
O(8A)-Sn(2A)-C(21A)	99.9(2)	O(8A)-Sn(2A)-C(25A)	98.6(2)	O(5)-Sn(2A)-O(8A)	84.72(16)
C(21A)-Sn(2A)-C(25A)	152.2(3)	O(5)-Sn(2A)-C(21A)	81.9(2)	O(5)-Sn(2A)-C(25A)	79.2(2)

单元的聚合网状结构。每个 20 元大环由 6 个 Sn 原子、4 个二齿配位的对氯苯磺基以及 2 个桥羟基组成,其中,4 个 Sn 原子与 2 个桥羟基氧构成了 2 个 Sn_2O_2 四元环的 SnOSn 半环;另外 2 个 Sn 原子与邻近环单元中的 Sn 原子和桥羟基氧构成 Sn_2O_2 四元环。2 个 SnOSn 半环和另外的 2 个 Sn 原子由 4 个对氯苯磺基以二齿配位的形式连接成 20 元大环。

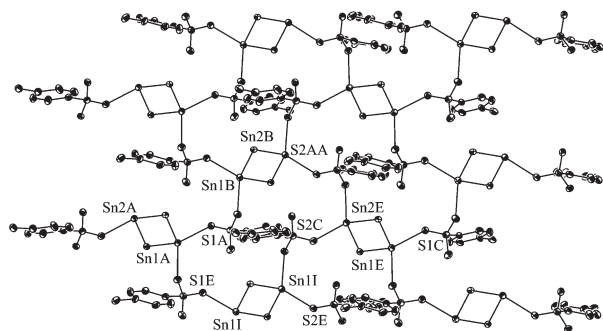


图 1 标题化合物的二维网状结构

Fig.1 Two-dimensional network of the title compound

环中每个 Sn 原子与 2 个正丁基、2 个桥羟基以及 2 个磺基相连构成了八面体构型,其中桥羟基氧原子、磺基氧原子以及中心 Sn 原子组成的 SnO_4 环为八面体的赤道面,2 个正丁基则分居赤道平面两侧的轴向位置(见图 2)。 SnO_4 环的键角总和 $[\text{O}(1\text{A})\text{-Sn}(1\text{A})\text{-O}(3) 117.10(15)^\circ, \text{O}(3)\text{-Sn}(1\text{A})\text{-O}(7\text{A}) 83.83(16)^\circ, \text{O}(7\text{A})\text{-Sn}(1\text{A})\text{-O}(8\text{A}) 72.45(18)^\circ, \text{O}(1\text{A})\text{-Sn}(1\text{A})\text{-O}(8\text{A}) 86.55(16)^\circ]$ 为 359.93° ,说明 4 个氧原子与锡原子处于同一平面。然而, C (13A)-Sn(1A)-

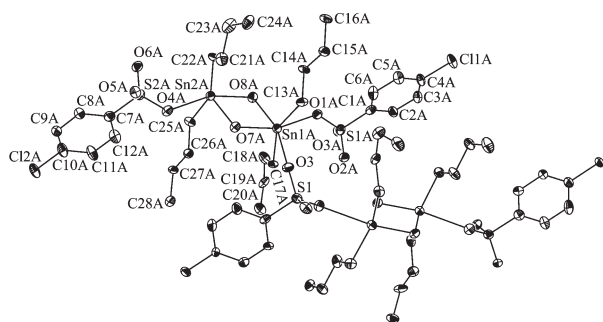
C(17A) $150.7(3)^\circ$ 、 $\text{O}(1\text{A})\text{-Sn}(1\text{A})\text{-O}(7\text{A}) 158.85(16)^\circ$ 以及 $\text{O}(3)\text{-Sn}(1\text{A})\text{-O}(8\text{A}) 156.26(17)^\circ$ 则表明是畸变的八面体构型。

标题化合物中的 S-O、S-C 以及 Sn-C 键长均为典型的共价键长,但是 Sn-O(磺基氧)键长($\text{Sn}(1\text{A})\text{-O}(1\text{A}) 0.255 3(5) \text{ nm}$, $\text{Sn}(1\text{A})\text{-O}(3) 0.248 9(5) \text{ nm}$)明显比 $\text{Sn}(1\text{A})\text{-O}(7\text{A})(0.211 3(5) \text{ nm})$ 和 $\text{Sn}(1\text{A})\text{-O}(8\text{A})(0.209 5(5) \text{ nm})$ 长,且超出了正常的 Sn-O 共价键长 ($0.19\sim 0.21 \text{ nm}$)^[8],反映出该化合物具有一定的离子特征。

2.3 催化活性

表 2 比较了传统的 Lewis 酸、 $(n\text{-BuO})_4\text{Ti}$ 、 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 、 $p\text{-ClPhSO}_3\text{H}$ 和标题化合物对 DMC 与苯酚酯交换合成 DPC 的影响。传统的 FeCl_3 、 SnCl_4 和 AlCl_3 的催化活性均较低,而 $(n\text{-BuO})_4\text{Ti}$ 和 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 则显示了较高的催化活性,DMC 的转化率分别为 20.2% 和 29.8%,且酯交换选择性接近 100%。当采用 $p\text{-ClPhSO}_3\text{H}$ 为酯交换催化剂时,尽管 DMC 的转化率达到 38.1%,但酯交换选择性只有 66.0%,这表明碳酸酯在酸性较强的环境中不稳定,易脱羧分解^[9]。

将 $p\text{-ClPhSO}_3\text{H}$ 配位到 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 分子中得到标题化合物后,尽管其酯交换选择性较 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 的略有下降,但 DMC 的转化率却达到了 56.2%。文献报道, $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 催化酯交换反应时,由 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 与苯酚在反应中原位合成的 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OPh})\text{OSn}(n\text{-Bu})_2(\text{OPh})]_2$ 是实际上的催化剂^[10]。该簇合物中,活性 Sn 的 Sn-O 键长 $0.211 2(6) \text{ nm}$ 为正常的 Sn-O 共价键长,而标题化合物中的 Sn-O(磺基氧)键长超出了正常的 Sn-O 共价键长,但低于锡和氧的范德华半径之和 (0.37 nm)^[8],具有一定的离子特征。可见,引入磺基后活性中心 Sn 的 Lewis 酸性增强,其更容易活化 DMC 的羰基,有利于苯酚对羰基碳的亲核进攻,从而提高了 DMC 的转化率。与曾报道的 $[n\text{-BuSn}(\text{O})\text{O}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5]_6$ 相比^[7,11],由于磺基的吸电子诱导效应比羧基强,所以标题化合物中活性中心 Sn 的 Lewis 酸性更强,催化活性更高;另一方面,活性中心 Sn 的 Lewis 酸性过高又可致碳酸酯分解,所以酯



Symmetry codes: $-x, y+0.5, -z+0.5$

图 2 标题化合物的不对称单元结构

Fig.2 Unsymmetrical structure unit of the title compound

表 2 催化剂对 DMC 与苯酚酯交换反应的影响

Table 2 Effect of different catalysts on the transesterification of DMC and phenol

Catalyst	$X(\text{DMC})^a / \%$	Yield / %		Transesterification selectivity / % ^c
		MPC ^b	DPC	
FeCl_3	6.6	6.6	0	>99.9
SnCl_4	11.4	10.2	1.2	>99.9
AlCl_3	18.2	13.8	2.9	91.8
$(n\text{-BuO})_4\text{Ti}$	20.2	18.7	1.5	>99.9
$n\text{-Bu}_3\text{SnO}$	29.8	27.6	2.2	>99.9
$p\text{-ClPhSO}_3\text{H}$	38.1	21.7	3.5	66.0
$[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OS}(\text{O})_2(p\text{-ClPh})]_2$	56.2	38.5	16.6	98.0
$[n\text{-BuSn}(\text{O})\text{O}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5]_6^{[7]}$	50.5	34.0	16.5	>99.9

^a $X(\text{DMC})$ refers to the conversion of DMC; ^b MPC: methyl phenyl carbonate; ^c Transesterification selectivity refers to the sum of the selectivity of MPC and DPC.

Reaction conditions: $n_{\text{DMC}}:n_{\text{Phenol}}=1:2$, $n_{\text{catalyst}}:(n_{\text{DMC}}+n_{\text{Phenol}})=0.012:1$, $t=8$ h, $T=150\sim 180$ °C.

交换选择性下降, 这与 $p\text{-ClPhSO}_3\text{H}$ 的过强酸性致碳酸酯分解从而降低酯交换选择性的结果一致。

参考文献:

- [1] GAO Zhong-Jun(高中军), MOU Jin-Xiu(牟金秀), WANG Guang-Hui(王广辉). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*(11):1916~1918
- [2] WANG Jian-Qiu(王剑秋), ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, *23*(5):871~874
- [3] WANG Yan-Hua(王艳华), YE Zhang-Ji(叶章基), JIN Xiao-Hong(金晓鸿), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*(1):145~148
- [4] YIN Han-Dong(尹汉东), GAO Zhong-Jun(高中军), LI Gan(李刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, *22*(1):157~160
- [5] ZHAO Li-Fang(赵立芳), WANG Hong-She(王宏社), MIAO Jian-Ying(苗建英). *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2008**, *28*(10):1792~1796
- [6] Durand S, Sakamoto K, Fukuyama T, et al. *Organometallics*, **2000**, *19*:3220~3223
- [7] Du Z, Kang W, Chen T, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, *246*:200~2004
- [8] Sakamoto K, Ikeda H, Akashi H, et al. *Organometallics*, **2000**, *19*:3242~3248
- [9] Du Z, Xiao Y, Chen T, et al. *Catal. Commun.*, **2008**, *9*:239~243
- [10] WANG Yue(王越), YAO Jie(姚洁), ZENG Yi(曾毅), et al. *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2005**, *63*:603~611
- [11] Chandrasekhar V, Nagendran S, Bansal S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*:1833~1835