



一维链状三正丁基锡 2,4-二氯苯氧乙酸酯的合成、 结构和电化学性质研究

庾江喜^{1,2} 邝代治^{*1} 尹笃林² 冯泳兰¹ 张复兴¹ 王剑秋¹ 许志锋¹

(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学系, 功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室, 衡阳 421008)

(² 湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081)

关键词: 有机锡化合物; 合成; 晶体结构; 电化学性质

中图分类号: O614.43²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)08-1507-04

Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical Properties of the One-Dimensional Chain Tri(*n*-butyl)tin 2,4-Dichloro-phenoxy Acetate

YU Jiang-Xi^{1,2} KUANG Dai-Zhi^{*1} YIN Du-Lin² FENG Yong-Lan¹

ZHANG Fu-Xing¹ WANG Jian-Qiu¹ XU Zhi-Feng¹

(¹Department of Chemistry and Material Science, Key Laboratory of Functional Organometallic
Materials of College of Hunan Province, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081)

Abstract: A one-dimensional chain tri(*n*-butyl)tin 2,4-dichloro-phenoxy acetate has been synthesized and characterized by IR, ¹H NMR spectra and elemental analysis. The crystal structure has been determined by X-ray diffraction. The crystal belongs to monoclinic space group *P*2₁/*c* with *a*=1.350 1(8) nm, *b*=1.785 4(3) nm, *c*=1.049 2(2) nm, β =105.146(10)°, *Z*=4, *V*=2.441 4(2) nm³, *D*_c=1.388 Mg·m⁻³, μ (Mo *K*α)=1.280 mm⁻¹, *F*(000)=1 040, *R*₁=0.044 2, *wR*₂=0.121 9. In the complex, tin atoms are five-coordinated distorted trigonal bipyramid configuration with bridging 2,4-dichloro-phenoxyacetic acid carboxy. The result of analysis shows that the electron transfer in electrode reaction is irreversible. CCDC: 715238.

Key words: organotin; synthesis; crystal structure; electrochemical property

有机锡化合物因具有抗癌活性和杀菌、杀螨作用,以及结构特点多变、反应性丰富,近年来引起了人们的高度关注,已合成出许多结构新颖和性能特殊的有机锡化合物^[1-4]。研究发现,有机锡化合物中,中心锡原子的配位形式取决于与锡原子直接相连的烃基结构及配体的类型^[5-6]。改用不同的烃基和配体,锡原子可以形成四配位、五配位、六配位甚至七配位

的结构^[7-10],导致有机锡化合物的结构和性能变化。

为了进一步研究取代基和配体对有机锡化合物反应性能和空间结构的影响,本文合成了三正丁基锡 2,4-二氯苯氧乙酸酯,通过元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱进行了表征,利用 X-射线单晶衍射测定了该化合物的晶体结构,并进行了电化学性质研究。

收稿日期:2009-11-06。收修改稿日期:2010-05-06。

湖南省科技计划(No.2008FJ3026)、衡阳市科技发展计划(No.2009KG52)及湖南省重点建设学科基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail:hnkdz@yahoo.com.cn

第一作者:庾江喜,男,27岁,湖南师范大学在读硕士;研究方向:金属有机化学。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

氧化双三正丁基锡、2,4-二氯苯氧乙酸为化学纯。IR(KBr)用日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4000~400 cm^{-1})测定。元素分析用 PE-2400(II)元素分析仪测定。晶体结构用 Bruker SMART APEX CCD 单晶衍射仪测定。核磁共振氢谱用 AVANCE-500 核磁共振仪测定。熔点用北京产 XT4 双目电视显微熔点测定仪测定,温度计未经校正。电化学用天津产 LK98 微机电化学分析系统测定。

1.2 化合物的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中,加入 0.596 g (1 mmol) 氧化双三正丁基锡、0.443 g (2 mmol) 2,4-二氯苯氧乙酸,20 mL 苯,15 mL 乙醇,搅拌回流分水 9 h。放置析出无色晶体 0.873 g,产率 85.6%。熔点:81~82 $^{\circ}\text{C}$ 。元素分析($\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{Sn}$):实测值(计算值,%):C 47.08 (47.05),H 6.25 (6.27)。IR (cm^{-1}):3074.3(m, $\nu_{\text{Ph-H}}$),2954.7(m, $\nu_{\text{C-H}}$),1610.5(s, ν_{asCOO^-}),1388.7(m, ν_{sCOO^-}),592.1(m, $\nu_{\text{Sn-O}}$),443.6(w, $\nu_{\text{Sn-C}}$)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, ppm), δ_{H} :7.385(s, 1H, 3-Ar-H),7.133~7.151(d, 1H, 5-Ar-H),6.735~6.753(d, 1H, 6-Ar-H),4.673(s, 2H, ArOCH_2COO),1.571~1.633(m, 6H, SnCH_2R),1.292~1.366(m, 12H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$),0.907~0.937(t, 9H, $-\text{CH}_3$)

1.3 晶体结构测定

选取一颗大小为 0.15 mm×0.12 mm×0.10 mm 的晶体,在 Bruker SMART APEX CCD 单晶衍射仪上,采用经石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm),于 273(2) K,以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式收集数据。在 $1.56^{\circ}\leq\theta\leq25.05^{\circ}$ 范围内共收集 12 847 个衍射点,其中独立衍射点 4 329 个($R_{\text{int}}=0.028\ 1$),可观察衍射点 2 784 个[$I>2\sigma(I)$]。全部数据经 Lp 因子和经验吸

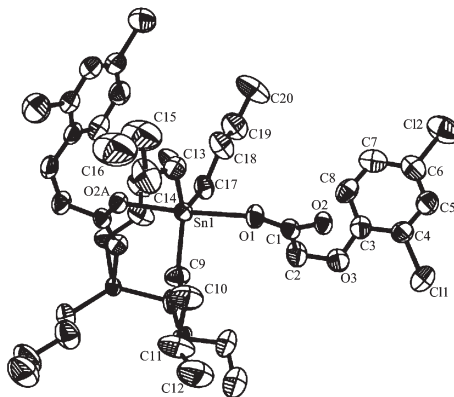
收校正。晶体结构由直接法解出,全部非氢原子坐标在差值 Fourier 合成中陆续确定,理论加氢法给出氢原子在晶胞中的位置坐标。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,最终收敛偏差因子 $R_1=0.044\ 2$, $wR_2=0.121\ 9$; $\Delta\rho_{\text{max}}=529\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$, $\rho_{\text{min}}=-509\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。全部结构分析计算工作采用 SHELX-97 程序系统完成。

CCDC:715238。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

一维链状三正丁基锡 2,4-二氯苯氧乙酸酯, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{Sn}$, $M_r=510.05$, 属单斜晶系,空间群 $P2_1/c$, 晶体学参数: $a=1.350\ 1(8)$ nm, $b=1.785\ 4(3)$ nm, $c=1.049\ 2(2)$ nm, $\beta=105.146(10)^{\circ}$, $Z=4$, $V=2.441\ 4(2)$ nm³, $D_c=1.388\ \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=1.280\ \text{mm}^{-1}$, $F(000)=1\ 040$, $R_1=0.044\ 2$, $wR_2=0.121\ 9$ 。化合物的分子结构见图 1,分子在晶胞中的排列见图 2,主要键长和键角见表 1。



A: $x, -y+3/2, z-1/2$; B: $x, -y+3/2, z+1/2$

图 1 化合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of complex

表 1 配合物的主要键长和键角

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

Sn(1)-C(13)	0.212 7(7)	Sn(1)-C(9)	0.211 5(7)	Sn(1)···O(1A)	0.333 1(6)
Sn(1)-O(2A)	0.219 5(4)	Sn(1)-O(1)	0.239 0(4)	Sn(1)···O(2)	0.460 1(4)
O(2)-Sn(1B)	0.219 5(4)	Sn(1)-C(17)	0.212 7(7)		
C(9)-Sn(1)-C(13)	121.4(4)	C(9)-Sn(1)-C(17)	122.3(4)	C(10)-C(9)-Sn(1)	122.2(7)
C(13)-Sn(1)-C(17)	116.0(4)	C(13)-Sn(1)-O(2A)	88.3(2)	C(9)-Sn(1)-O(2A)	94.5(3)
C(14)-C(13)-Sn(1)	120.5(6)	C(17)-Sn(1)-O(2A)	93.2(2)	C(13)-Sn(1)-O(1)	86.1(2)
C(9)-Sn(1)-O(1)	89.2(3)	C(18)-C(17)-Sn(1)	112.1(6)	C(17)-Sn(1)-O(1)	88.5(2)
O(2A)-Sn(1)-O(1)	174.30(14)	C(1)-O(1)-Sn(1)	149.2(4)	C(1)-O(2)-Sn(1B)	125.0(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $x, -y+3/2, z-1/2$; B: $x, -y+3/2, z+1/2$.

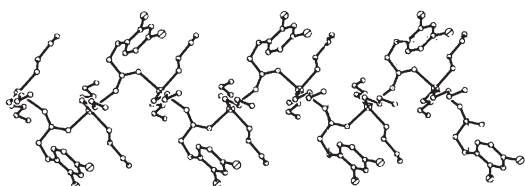
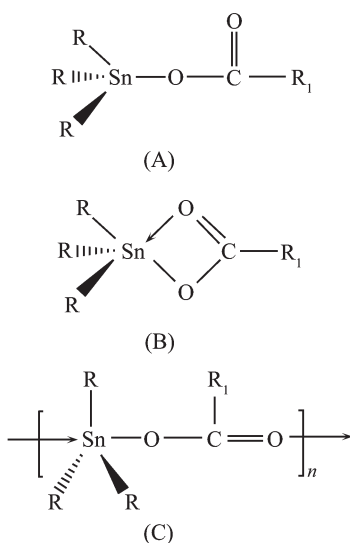


图2 化合物的一维链状结构图

Fig.2 One-dimensional chain structure of complex

大量研究表明:三烷基锡羧酸酯可能的结构有3种:



其中以中心锡原子为四配位的四面体构型[(A)型]和五配位的三角双锥构型[(C)型]最为常见。如已报道的三(邻氯苄基)锡 3-吡啶乙酸酯^[11]、三(邻氯苄基)锡二茂铁甲酸酯^[7]等均为(A)型;三丁基锡 3-吡啶乙酸酯^[12]、三(邻氯苄基)锡二茂铁甲酸酯^[8]等则为(C)型。本文报道的三正丁基锡 2,4-二氯苯氧乙酸酯为(C)型结构。

从分子结构图和结构参数可知,三正丁基锡通过羧基桥联成一维链状结构,中心锡原子分别与3个正丁基的亚甲基碳、不同的2,4-二氯苯氧乙酸分子的羧基氧,形成了五配位的三角双锥结构。3个正丁基的碳原子 C(9)、C(13)和 C(17)占据了三角双锥赤道平面的3个位置,2个羧基中的氧原子则占据了赤道平面两侧的轴向位置。中心锡原子与处于赤道位置的3个碳原子之间的键角分别为: C(9)-Sn(1)-C(13) 121.4(4)°、C(9)-Sn(1)-C(17) 122.3(4)°、C(13)-Sn(1)-C(17) 116.0(4)°,其夹角之和为 359.7°,与 360°很接近,说明 C(9)、C(13)、C(17)和 Sn(1)有很好的共平面性。处于轴向位置的羧基氧 O(2A)与处于赤道位置的亚甲基碳原子 C(9)、C(13)、C(17)的键角数据

分别为: C(13)-Sn(1)-O(2A) 88.3(2)°、C(9)-Sn(1)-O(2A) 94.5(3)°、C(17)-Sn(1)-O(2A) 93.2(2)°,有1个键角与90°接近,另外2个键角比90°偏大了4.5°、3.2°。处于轴向位置的另一羧基氧 O(1)与处于赤道位置的亚甲基碳原子的键角数据分别为: C(9)-Sn(1)-O(1) 89.2(3)°、C(13)-Sn(1)-O(1) 86.1(2)°、C(17)-Sn(1)-O(1) 88.5(2)°,其中也有1个键角接近90°,另外2个键角比90°偏小了3.9°、1.5°。处于轴向位置的氧原子的键角 O(2A)-Sn(1)-O(1) 174.30(14)°,与180°线性角相差约5.7°。由此说明,化合物中的锡原子为畸变程度不大的三角双锥构型。

锡原子与来自不同羧基的2个氧原子之间的距离分别为 Sn(1)-O(2A) 0.219 5(4) nm, Sn(1)-O(1) 0.239 0(4) nm,远小于两原子的范氏半径之和(0.280 nm),说明锡原子和氧原子发生了键合作用。Sn(1)⋯O(2) 0.460 1(4) nm, Sn(1)⋯O(1A) 0.333 1(6) nm,远大于两原子的范氏半径之和,因此可以认为它们之间无键合作用,故羧基是以单齿形式与锡原子配位。

2.2 谱学表征

化合物的红外光谱中,羰基的不对称和对称伸缩振动频率为 1 610.5, 1 388.7 cm⁻¹,两者之差 Δν=221.8 cm⁻¹,表明 ν_{as}(COO⁻)未明显移向低频区, ν_s(COO⁻)未明显移向高频区,说明羧基以单氧形式与锡原子配位^[13],这与X-射线单晶衍射结果一致。

2.3 化合物的循环伏安(CV)

化合物的循环伏安研究采用三电极体系:玻碳电极为工作电极,铂电极为辅助电极,SCE为参比电极,将化合物先溶解于无水乙醇中,然后加入乙腈(作溶剂)和四丁基溴化铵(作支持电解质),化合物的浓度为 1 μmol·L⁻¹,在室温下以 0.05 V·s⁻¹的速度,于-0.700~0.900 V 范围测定了加入化合物前后的循环伏安曲线。结果表明:加入化合物前,溶液没有氧化还原峰;加入化合物后,出现了一个还原峰对应于 Sn(IV)/Sn(II)的电子转移,其峰电位 E=0.083 V,表明化合物在电极上的电子转移是不可逆的。

参考文献:

- [1] WANG Jian-Qiu(王剑秋), KUANG Dai-Zhi(邝代治), ZHANG Fu-Xing(张复兴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, *19*(10):1109-1112
- [2] CHEN Zhi-Min(陈志敏), WANG Jian-Qiu(王剑秋), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, *21*(8):1186-1190

- [3] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), WANG Jian-Qiu(王剑秋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(7):1246-1250
- [4] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), WANG Jian-Qiu(王剑秋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(7):1230-1233
- [5] Gielen M, Khloufi A E, Biesmans M, et al. *Polyhedron*, **1992**, **11**:1861-1868
- [6] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(4):347-350
- [7] ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), XU Zhi-Feng(许志锋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(11):1127-1130
- [8] KUANG Dai-Zhi(邝代治), CHEN Zhi-Min(陈志敏), ZHANG Fu-Xing(张复兴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(11):1947-1951
- [9] 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)*, **2004**, **20**(12):1489-1492
- [10] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), MA Chun-Lin(马春林), et al. *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2002**, **22**(12):990-994
- [11] WANG Jian-Qiu(王剑秋), ZHANG Fu-Xing(张复兴), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2004**, **24**(7):815-818
- [12] YIN Han-Dong(尹汉东), MA Chun-Lin(马春林), ZHANG Ru-Fen(张如芬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2000**, **16**(1):97-102
- [13] LUO Ning(罗宁), SUN Li-Juan(孙丽娟), LIU Zhi-Zhong(刘治中), et al. *Chinese J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2000**, **17**(2):154-158