

四核簇状和一维链状丁基锡 α -萘乙酸酯的合成、结构及抗癌活性

冯泳兰¹ 庾江喜¹ 邝代治^{*1} 谭宇星^{1,2} 张复兴¹ 蒋伍玖¹ 朱小明¹ 郑建华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)

摘要: 在相同条件下, α -萘乙酸分别与二丁基氧化锡、氧化双(三丁基锡)反应, 合成了四核簇状二丁基锡 α -萘乙酸酯 $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7)]_2\text{O}\}_2$ (**1**) 和一维链状三丁基锡 α -萘乙酸酯 $[n\text{-Bu}_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7)]_n$ (**2**)。经 IR、¹H 和 ¹³C NMR、元素分析和 X-射线单晶衍射表征结构。**1** 具有核心结构为氧原子桥联锡构筑的 Sn₂O₂ 四元环, 且四元环二聚形成 Sn₄O₄ 簇状, 中间 Sn₂O₂ 环的中心为整个分子的对称中心。**1** 中, 两相邻配合物分子间通过 C-H $\cdots\pi$ 作用, 形成一维带状结构。配合物 **2** 中, 锡原子通过羧基双齿桥联、组成一维链状配位聚合物。测试表明: **1** 和 **2** 分别在 250、175 °C 以下可以稳定存在; 对人癌细胞 Colo205、HepG2、MCF-7、Hela、NCI-H460 增殖均有较强的抑制作用, 且 **2** 的活性高于 **1**。

关键词: 有机锡; 溶剂热合成; 晶体结构; 抗癌活性

中图分类号: O614.43²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)04-0710-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.041

Syntheses, Crystal Structures, and Anti-tumor Activity of Tetra-nuclear Cluster and 1D Chain Butyltin α -Naphthaleneacetic Carboxylates

FENG Yong-Lan¹ YU Jiang-Xi¹ KUANG Dai-Zhi^{*1} TAN Yu-Xing^{1,2}

ZHANG Fu-Xing¹ JIANG Wu-Jiu¹ ZHU Xiao-Ming¹ ZHENG Jian-Hua¹

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

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

Abstract: The tetra-nuclear cluster dibutyltin α -naphthaleneacetic carboxylate $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7)]_2\text{O}\}_2$ (**1**) and the 1D chain tributyltin α -naphthaleneacetic carboxylate $[n\text{-Bu}_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7)]_n$ (**2**) were synthesized by the reactions of α -naphthaleneacetic acid with dibutyltin oxide and bis (tributyltin) oxide under the same conditions, respectively. Their structures were characterized by IR, ¹H and ¹³C NMR, elemental analysis and X-ray crystal diffraction. The core structures of **1** are two Sn₂O₂ four-membered rings which are constructed of Sn atoms with O bridges, and the two Sn₂O₂ units are dimerized to a Sn₄O₄ cluster, so the center of central Sn₂O₂ ring coincides with the symmetry center of whole molecule. Due to the C-H $\cdots\pi$ interactions, the adjacent molecules of complex **1** is linked to generate 1D ribbon structure. For complex **2**, two Sn atoms are bridged by two O atoms of a carboxylate ligand to form 1D infinite chain coordination polymer. Thermogravimetric analysis shows the complexes were stable up to 250 or 175 °C, respectively. Moreover, the tests showed that both of them displayed strong *in vitro* anti-tumor activity against five human tumor cell lines, Colo205, HepG2, MCF-7, Hela and NCI-H460, but the activity order is **2**>**1**. CCDC: 1026774, **1**; 1026775, **2**.

Key words: organotin; solvothermal synthesis; crystal structure; anti-tumor activity

收稿日期: 2014-10-27。收修改稿日期: 2014-11-25。

湖南省自然科学基金(No.13JJ3112), 湖南省科技计划(No.2014NK3086), 湖南省高校创新平台开放基金(No.13K105, 14K014, GN14K01), 衡阳师范学院协同创新中心培育项目(No.12XT02)和青年骨干教师培养计划(2012), 国家级大学生创业训练计划(No.201310546127)和湖南省大学生研究性学习项目(No.CX1301)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hnkcq@qq.com; 会员登记号: S06N8374M1012。

有机锡因具有杀虫、抑菌、抗肿瘤等生物活性而引起人们的研究兴趣^[1-3]。利用烃基锡卤化物的控制性水解或通过适当的烃基锡前体与含氧(氮、硫)配体反应,可组装成不同类型的新型有机锡化合物,一些由 Sn-O 键构筑的有机锡簇合物和大环状有机锡化合物不断被合成^[4-7]。研究表明,反应物的结构和反应条件对形成的有机锡配合物的结构及其性能有着重要影响^[8-13]。因此,近年来人们对有机锡配合物的合成方法进行了许多探索,从传统方法^[14]到固相合成法^[15]、溶剂热法^[16]、微波辐射合成^[17]等等。溶剂热法和微波辐射合成技术用于有机锡的合成,虽然伴随着发生脱烃基反应的可能^[18-19],但这2种方法具有节能环保和易于控制组装成配合物等优点,自有相关文献报道以来,就受到了有机锡研究者的青睐,尤其成为定向合成有机锡氧簇合物的重要手段^[20-21]。我们利用溶剂热法,将 α -萘乙酸分别与二丁基氧化锡、氧化双(三丁基锡)在相同的条件下反应,合成了2个新的有机锡羧酸酯 $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7)]_2\text{O}\}_2$ (**1**)和 $[n\text{-Bu}_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7)]_n$ (**2**),对其结构进行了表征,并研究了它们的热稳定性及抗癌活性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

熔点用 X4 双目体视显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司)测定,温度计未经校正。C、H 含量用 PE-2400(II)元素分析仪(美国 PE 公司)测定。红外光谱用 IR Prestige-21 红外光谱仪(日本 Shimadzu 公司,4 000~400 cm^{-1})测定。核磁共振氢谱、碳谱分别用 Bruker Avance 400 和 Bruker Avance 500 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司,TMS 为内标)测定。热重分析于 TG 209 F3 热重分析仪(德国 Netzsch 公司)上进行。

二丁基氧化锡($X_{\text{Sn}} > 47\%$)购自南通艾德旺化工有限公司,氧化双(三丁基锡)(96%)购自上海晶纯生化科技股份有限公司, α -萘乙酸(化学纯)购自上海来泽精细化学品厂,卡铂(99%)、氘代氯仿($X_{\text{D}} \geq 99.8\%$)购自百灵威科技有限公司,二甲基亚砜(DMSO)购自天津市科密欧化学试剂厂,甲醇购自中国·天津市巴斯夫化工有限公司,其余试剂为分析纯。人结肠癌细胞(Colo205)、人肝癌细胞(HepG2)、人乳腺癌细胞(MCF-7)、人宫颈癌细胞(Hela)、人肺癌细胞(NCI-H460)细胞株取自美国模式培养物集存库(ATCC),含 10% 胎牛血清的 RPMI-1640 培养基购自美国 Gibico 公司,胰蛋白酶(Trypsin)购自甘肃金盛生化制药有限公司。

1.2 配合物的合成

合成反应如图 1 所示。将 1 mmol (0.186 g) α -萘乙酸,1 mmol (0.249 g) $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 或 0.5 mmol (0.298 g) $(n\text{-Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ 加入到 10 mL 甲醇中,搅拌混合均匀,然后转移至 25 mL 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,于 120 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 3 d,再按 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速率程序降至室温,得配合物 **1** 或 **2**。

配合物 **1**: 无色透明晶体 0.321 g, 收率 75.5%。m.p. 100~102 $^{\circ}\text{C}$ 。元素分析 ($\text{C}_{80}\text{H}_{104}\text{O}_{10}\text{Sn}_4$), 理论值(%): C 56.50, H 6.16; 实测值(%): C 56.48, H 6.17。IR ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 3 042(w), 2 955(s), 2 924(s), 2 859(m), 1 626(s), 1 576(vs), 1 510(w), 1 460(w), 1 422(w), 1 393(s), 1 339(m), 1 325(m), 1 288(w), 1 258(w), 1 234(w), 1 163(w), 1 078(w), 1 018(w), 964(w), 935(w), 878(w), 779(s), 712(w), 685(w), 638(s), 540(m), 474(m), 419(w)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500MHz), δ 7.31~8.03(m, 28H, Ar-H), 4.11 (s, 8H, ArCH_2COO), 0.74~1.63 (m, 72H, Bu-H)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz), δ 13.56(Me-C), 26.62 (SnCH_2 -), 27.05 ($\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -), 27.41 (SnCH_2CH_2 -), 41.91 (ArCH_2COO), 124.21, 125.54, 125.65, 125.80, 125.99,

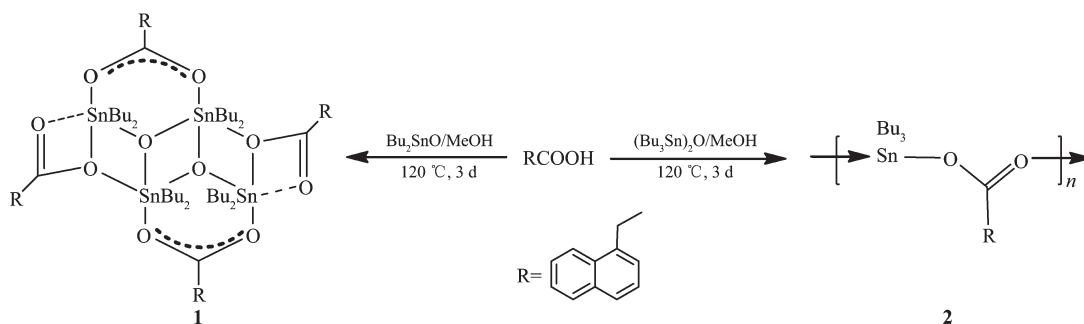


图1 配合物的合成反应

Fig.1 Preparation of the complexes

127.58, 127.88, 128.62, 132.40, 133.89(Ar-C), 172.42, 177.38(-COO)。

配合物 **2**: 无色透明晶体 0.402 g, 收率 84.6%。m.p. 72~73 °C。元素分析(C₂₄H₃₆O₂Sn), 理论值(%): C 60.65, H 7.64; 实测值(%): C 60.63, H 7.65。IR(KBr, cm⁻¹): 3 051(w), 2 955(s), 2 920(m), 2 853(m), 1 583(s), 1 560(vs), 1 510(w), 1 464(w), 1 420(w), 1 389(m), 1 290(w), 1 258(w), 1 180(w), 1 157(w), 1 076(w), 1 018, (w), 964(w), 939(w), 878(w), 777(s), 745(w), 696(w), 675(w), 631(w), 611(w), 583(w), 544(w), 424(w)。¹H NMR(CDCl₃, 500MHz), δ 7.43~8.07 (m, 7H, Ar-H), 4.08(s, 2H, ArCH₂COO), 1.22~1.67(m, 18H, -CH₂CH₂CH₂-), 0.92(t, *J*=7.2 Hz, 9H, -CH₃)。 ¹³C NMR(CDCl₃, 100 MHz), δ 13.57(Me-C), 16.52(SnCH₂-, ¹*J*(¹¹⁹Sn-¹³C)=354 Hz, ¹*J*(¹¹⁷Sn-¹³C)=338 Hz), 26.94(SnCH₂CH₂CH₂-, ³*J*(¹¹⁹Sn-¹³C)=65 Hz, ³*J*(¹¹⁷Sn-¹³C)=61 Hz), 27.74(SnCH₂CH₂-, ²*J*(¹¹⁹Sn-¹³C)=21 Hz), 40.13(ArCH₂COO), 124.28, 125.50, 125.90, 127.51, 127.74, 128.57, 132.37, 133.90, 140.37, 149.69 (Ar-C), 174.09(-COO)。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.24 mm×0.18 mm×0.17 mm (**1**)和 0.26 mm×0.17 mm×0.12 mm (**2**) 的晶体, 在 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪上, 采用经石墨单色化的 Mo Kα 射线(λ=0.071 073 nm), 于 296(2) K, 以 φ~ω 扫描方式收集衍射数据。分别在 2.92°~27.54° (**1**)和 2.57°~27.46°(**2**)范围内收集衍射点。全部数据经 Lp 因子和多重扫描吸收校正。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, 氢原子由理论加氢法给出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。对 **1** 中无序的羧基 O1 原子通过设置自由变量进行精修处理; 对 **2** 中无序的 3 个丁基, 通过限制相邻的 C-C 键长和间隔一个 C 的 2 个 C 原子间的距离, 使其在合理范围内, 并强制同 1 个丁基上无序的各 C 原子具有相似的原子位移因子进行精修。全部结构分析计算工作采用 SHELXTL 程序^[22-23]完成。配合物的晶体学数据列于表 1。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinements of complexes **1** and **2**

Complex	1	2
Empirical formula	C ₈₀ H ₁₀₈ O ₁₀ Sn ₄	C ₂₄ H ₃₆ O ₂ Sn
Formula weight	1 704.42	475.22
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / nm	1.199 45(4)	1.214 3(3)
<i>b</i> / nm	1.312 42(4)	2.065 4(6)
<i>c</i> / nm	1.465 63(5)	1.024 8(3)
α / (°)	68.950(2)	90
β / (°)	67.862(2)	101.965(3)
γ / (°)	80.552(2)	90
<i>V</i> / nm ³	1.993 36(11)	2.514 2(12)
<i>Z</i>	1	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.420	1.255
Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.292	1.030
<i>F</i> (000)	868	984
Limiting indices	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Reflections collected / unique	24 404 / 9 082 (<i>R</i> _{int} =0.024 2)	30 155 / 5 704 (<i>R</i> _{int} =0.032 3)
Data / restraints / parameters	9 082 / 30 / 434	5 704 / 209 / 244
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.027	1.023
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.036 8, <i>wR</i> ₂ =0.095 5	<i>R</i> ₁ =0.061 1, <i>wR</i> ₂ =0.174 1
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	948 and -591	851 and -661

CCDC:1026774, **1**;1026775, **2**。

2 结果与讨论

2.1 谱学表征

配合物的红外光谱中, **1**(在 2 955、2 924、2 859 cm^{-1})和 **2**(在 2 955、2 920、2 853 cm^{-1})均出现丁基的特征吸收,表明丁基存在。 α -萘乙酸的羧羟基缔合吸收峰(2 500~3 300 cm^{-1})在配合物中消失,表明羧基去质子化与锡发生配位; α -萘乙酸在 1 694、1 221 cm^{-1} 处的羧基不对称与对称伸缩振动,在配合物的 IR 中分别向低频和高频区迁移。**1** 的羧基不对称伸缩振动出现在 1 626、1 576 cm^{-1} , 对称伸缩振动出现在 1 393、1 339 cm^{-1} , 其差值 $\Delta\nu$ 分别为 287 和 183 cm^{-1} , 说明 **1** 中存在以单氧形式和以双齿桥联形式与锡原子成键的 2 种类型的羧基^[24-25], 与晶体结构分析所得结果一致。**2** 中羧基不对称与对称伸缩振动分别出现在 1 560、1 389 cm^{-1} , 二者之差 $\Delta\nu$ 为 171 cm^{-1} , 表明羧基不对称与对称伸缩振动相向迁移更明显, 羧基采用双齿配位。此外, **1** 在 638、474、419 cm^{-1} 出现 Sn-O-Sn^[26]、Sn-C、Sn-O 伸缩振动吸收, **2** 的 Sn-C、Sn-O 振动吸收出现在 583、424 cm^{-1} 处^[27]。

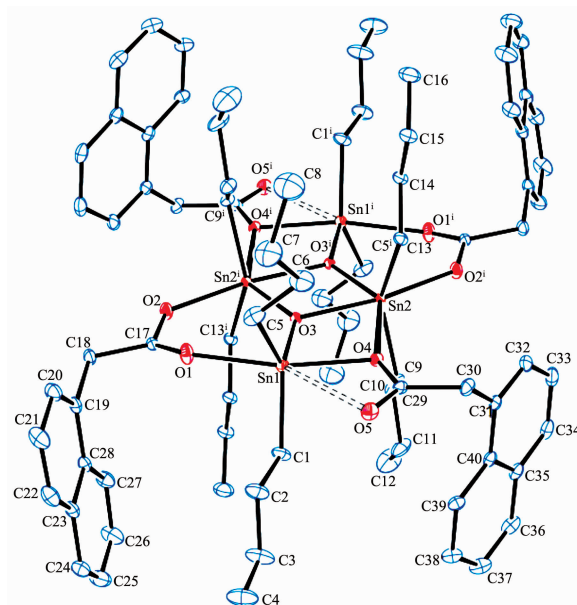
配合物的 ^1H NMR 谱中, 各组峰的积分面积之比与预期的各组质子数基本吻合。**1** 在 7.31~8.03 和 **2** 在 7.43~8.07 范围内的多重峰, 归属为芳环质子吸收峰^[1-3,5]。**1** 在 4.11 和 **2** 在 4.08 处的单峰, 归属为与芳环相连的亚甲基氢峰^[28]。配合物的 ^{13}C NMR 谱中, 芳环碳原子出现在 124.21~133.89 (**1**) 和 124.28~149.69 (**2**) 范围内。**1** 在 172.42 和 177.38 处各出现 1 条谱线, 表明 **1** 中羧基分 2 种类型, 与红外光谱及单晶衍射实验结果相印证;**2** 中羧基碳信号出现在 174.09, 与类似化合物的文献值^[8,12,18,25]一致。

2.2 晶体结构

配合物 **1**、**2** 的分子结构分别见图 2、3, 主要键长和键角列于表 2。从配合物的结构可知, 相同的合成实验条件下, α -萘乙酸与 Bu_2SnO 、 $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ 反应, 其产物的结构有着明显的差异。

配合物 **1** 的核心结构为氧原子桥联锡构筑的 Sn_2O_2 四元环 (由 O3、Sn1、O4、Sn2 组成), 环中 4 个 Sn-O 键长不等且二面角 $\angle\text{O3-Sn1-O4-Sn2}$ 为 $2.149(86)^\circ$, 该环为不规则平面四边形。2 个这样的四元环利用 Sn-O 键耦合二聚形成 Sn_4O_4 簇状, 中间 Sn_2O_2 环的中心就是整个分子的对称中心。4 个羧酸

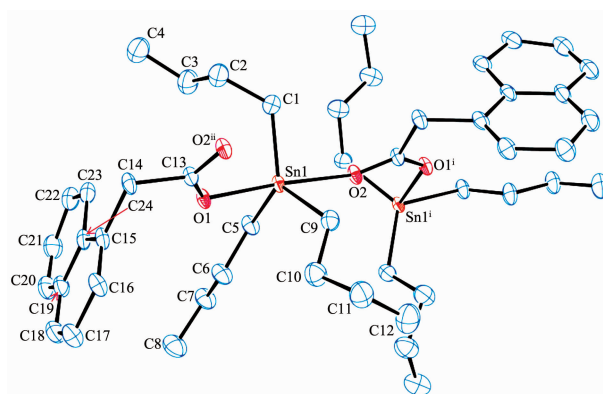
酯基分为 2 类, 一类以单氧形式桥联 2 个 Sn 原子, 另一类则以它的 2 个氧原子以双齿桥联形式与 Sn 原子成键, 在 3 个 Sn_2O_2 四元环两旁形成 2 个六元杂环。4 个 Sn 原子除了与氧相互桥联外, 每个 Sn 还连接 2 个丁基。由于锡周围的配基数及锡与各原子形成的键长、键角不等, 锡有 2 类构型, Sn1、Sn1ⁱ 为五配位变形三角双锥结构, Sn2、Sn2ⁱ 为六配位变形八面体构型。另 Sn1、Sn1ⁱ 分别与 O5、O5ⁱ 之间存在着弱作用 (Sn1 与 O5 和 Sn1ⁱ 与 O5ⁱ 的距离为



Symmetry code: ⁱ 1-x, 2-y, 1-z; Hydrogen atoms and second sites of disordered parts are omitted for clarity

图 2 配合物 **1** 的分子结构图(椭球率 5%)

Fig.2 Molecular structure of complex **1** with 5% probability ellipsoids



Symmetry codes: ⁱ x, 1/2-y, 1/2+z; ⁱⁱ x, 1/2-y, -1/2+z; Hydrogen atoms are omitted for clarity

图 3 配合物 **2** 的分子结构图(椭球率 5%)

Fig.3 Molecular structure of complex **2** with 5% probability ellipsoids

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) for complexes 1 and 2

1					
Sn1-O1	0.224 2(13)	Sn1-C1	0.209 9(5)	Sn1-C5	0.208 7(6)
Sn1-O3	0.202 3(2)	Sn1-O4	0.217 0(3)	Sn1...O5	0.290 22(31)
Sn2-O3	0.217 9(2)	Sn2-O4	0.277 35(21)	Sn2-O3 ⁱ	0.204 0(2)
Sn2-O2 ⁱ	0.226 2(3)	Sn2-C9	0.212 5(4)	Sn2-C13	0.212 8(4)
O4-Sn1-C1	94.87(19)	O4-Sn1-O3	80.06(9)	O4-Sn1-C5	104.2(2)
O1-Sn1-C1	94.1(15)	O1-Sn1-C5	73.5(14)	O1-Sn1-O3	91.0(3)
C1-Sn1-C5	133.5(3)	C1-Sn1-O3	111.74(17)	C5-Sn1-O3	113.2(2)
O1-Sn1-O4	169.2(10)	C9-Sn2-O3	95.40(14)	C9-Sn2-O3 ⁱ	107.85(13)
C9-Sn2-O2 ⁱ	88.39(16)	C9-Sn2-O4	79.046(121)	C13-Sn2-O3	95.95(14)
C13-Sn2-O3 ⁱ	109.52(13)	C13-Sn2-O2 ⁱ	87.41(17)	C13-Sn2-O4	73.872(130)
O3-Sn2-O3 ⁱ	76.29(9)	O3 ⁱ -Sn2-O2 ⁱ	92.34(11)	O2 ⁱ -Sn2-O4	126.561(115)
O4-Sn2-O3	64.727(84)	C9-Sn2-C13	142.53(16)		
2					
Sn1-O1	0.215 8(4)	Sn1-O2	0.242 4(4)	Sn1-C1	0.203 3(10)
Sn1-C5	0.210 7(8)	Sn1-C9	0.210 6(10)	Sn1...O2 ⁱⁱ	0.317 60(55)
O1-Sn1-C1	97.5(3)	O1-Sn1-C5	89.6(3)	O1-Sn1-C9	96.3(3)
C1-Sn1-C5	115.2(4)	C1-Sn1-C9	121.9(5)	C5-Sn1-C9	121.0(5)
O2-Sn1-C1	86.1(3)	O2-Sn1-C5	84.3(3)	O2-Sn1-C9	86.0(3)
O1-Sn1-O2	173.80(15)				

Symmetry codes: ⁱ 1-x, 2-y, 1-z; ⁱⁱ x, 1/2-y, -1/2+z.

0.290 22(31) nm),因此 Sn1、Sn1ⁱ也可被描述为六配位畸变八面体结构;而中间环的 Sn2、Sn2ⁱ间还存在着 Sn...Sn 作用,Sn2 与 Sn2ⁱ的距离为 0.331 92(3) nm。

此外,在 1 的晶体中,2 个相邻配合物分子间,通过丁基 H8C 与另一邻近分子的芳环之间发生 C-H... π 作用($d_{\text{H8C}\cdots\text{Cg}^i}=0.296\ 71(1)$ nm, $d_{\text{C8}\cdots\text{Cg}^i}=0.389\ 14(133)$ nm, $\angle\text{C8-H8C}\cdots\text{Cg}^i=161.971(928)^{\circ}$,

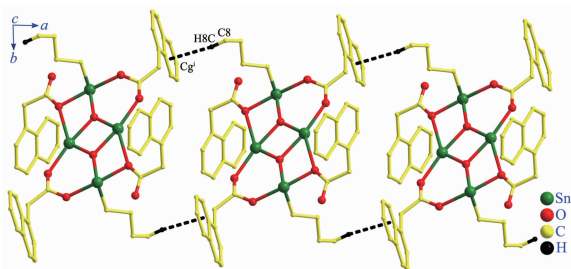
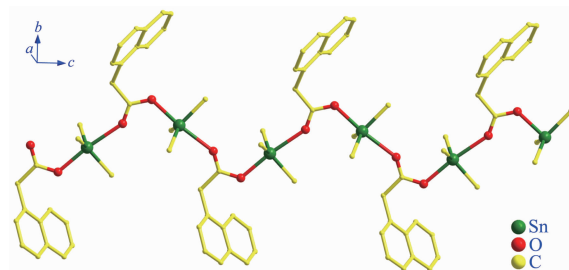
Symmetry code: ⁱ -1+x, y, z; Some butyl groups and second sites of disordered parts are omitted for clarity

图 4 C-H... π 作用构筑配合物 1 的一维带状结构
Fig.4 1D ribbon structure of complex 1 by C-H... π interactions

Symmetry code: ⁱ -1+x, y, z)而成大环,且由这种弱作用把大环连接成一维带状结构(图 4)。图 4 中,Cgⁱ(Centroid: -0.092 17, 0.609 93, 0.794 30)代表 1 中苯环(由 C23ⁱ~C28ⁱ 原子组成)的质心。

配合物 2 中,可能由于锡原子上 3 个丁基的空间效应,未能形成四元环,Sn 原子通过羧基双齿桥联,最终形成一维链状配位聚合物,如图 5。在链中,中心锡原子与 5 个配位原子形成的键长、键角不同而组成五配位变形三角双锥,来自 2 个羧基的氧 (O1、O2) 占据三角双锥的轴向位置,轴向角



Hydrogen atoms and some carbon atoms are omitted for clarity

图 5 配合物 2 一维链状结构
Fig.5 1D chain structure of complex 2

$\angle O1-Sn1-O2$ 为 $173.80(15)^\circ$, 稍微偏离 180° 线性角, 这可能与 $O2^{ii}$ 和 $Sn1$ 间存在的弱作用($d_{Sn1...O2^{ii}} = 0.317\ 60(55)\text{ nm}$)有关。

2.3 热稳定性

为了解配合物的热稳定性, 在空气氛下、以 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率, 于 $40\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内测得其热失重曲线, 如图 6 所示。随着温度的上升, 2 个配合物均出现了较为明显的失重过程。**1** 在 $250\sim 375\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 总重量损失了 43.3% , 对应于 4 个萘乙酸根的损失(计算值为 43.6%); 在 $375\sim 695\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内又发生分解, 失重 23.7% , 此时 $Sn-C$ 键断裂、丁基脱离

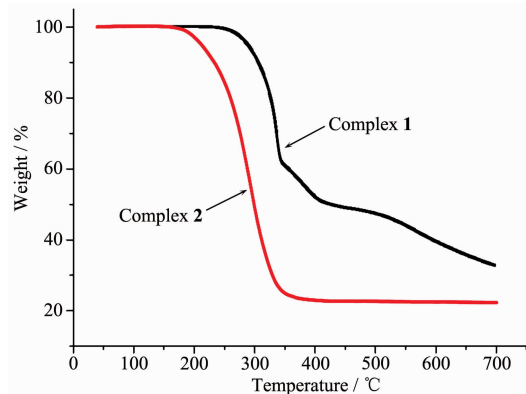


图 6 配合物 **1** 和 **2** 的热重分析曲线

Fig.6 Thermogravimetric analysis curves of complexes **1** and **2**

(计算值为 26.9%); 当温度高于 $695\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 重量基本不再变化, 此时重量共损失了 67.0% 。**2** 在 $175\sim 345\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 总重量损失了 74.3% 。假定残渣对应的成分是 SnO_2 , 理论计算值分别为 35.5% (**1**) 和 31.7% (**2**), 计算值与实测值基本吻合。热重分析结果表明: 尽管它们在较低温度熔化为液体, 但 **1** 和 **2** 在较高温度仍具有良好的稳定性, 分别在 250 、 $175\text{ }^\circ\text{C}$ 以下可以稳定存在, 它们在热稳定性上的明显差异与其结构的差异性有关。

2.4 抗癌活性

配合物的体外抗癌活性测试在中国科学院广州生物医药与健康研究院完成, 与文献^[3]同一方法, 结果列于表 3。**1** 和 **2** 对人癌细胞 Colo205、HepG2、MCF-7、Hela、NCI-H460 增殖均有较好的抑制活性。**1** 对人结肠癌细胞的抑制效果最好, 其活性强于临床使用的卡铂; 其次是对人肝癌细胞和人宫颈癌细胞; 对人乳腺癌细胞和人肺癌细胞的抑制作用更次之, 其活性弱于卡铂。配合物 **2** 对人结肠癌细胞的抑制作用最强, 与 **1** 相当; 对人肝癌细胞、人肺癌细胞、人乳腺癌细胞、人宫颈癌细胞的抑制活性依次减弱, 但对这 4 种癌细胞的抑制效果仍远远高于配合物 **1** 和卡铂。配合物体外抗癌活性的测试结果表明, **1** 和 **2** 均具有一定的药用价值。

表 3 配合物 **1**、**2** 和卡铂对肿瘤细胞的半抑制率

Table 3 IC_{50} of complex **1**, **2** and carboplatin on tumor cells

Complex	$\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$				
	Colo205	HepG2	MCF-7	Hela	NCI-H460
1	0.100 4	0.802 6	37.61	1.805	67.29
2	0.104 6	0.127	0.301 9	0.361 9	0.188
Carboplatin	0.531 4	0.613 9	26.83	24.78	62.13

3 结 论

α -萘乙酸与二丁基氧化锡、氧化双(三丁基锡)在相同的条件下反应, 合成了 2 个新的有机锡羧酸酯 **1** 和 **2**。**1** 和 **2** 分别在 250 、 $175\text{ }^\circ\text{C}$ 以下可以稳定存在; 对人癌细胞 Colo205、HepG2、MCF-7、Hela、NCI-H460 增殖均有较强的抑制作用, 且 **2** 的活性高于 **1**。

参考文献:

[1] GONG Gen-Fei(龚根飞), SONG Ran(宋冉), ZOU Yin-Bo(邹

引波), et al. *Chinese J. Org. Chem.*(有机化学), **2013**,**33**(4): 803-807

[2] Salam M A, Affan M A, Arafat M A, et al. *Heteroatom Chem.*, **2013**,**24**(1):43-52

[3] YU Jiang-Xi(庾江喜), FENG Yong-Lan(冯泳兰), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(6):1267-1272

[4] YU Jiang-Xi(庾江喜), FENG Yong-Lan(冯泳兰), PENG Yan(彭雁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, **30**(5):1135-1142

[5] DENG Yi-Fang(邓奕芳), CHEN Man-Sheng(陈满生), ZHANG Chun-Hua(张春华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(12):2229-2232

- [6] Chandrasekhar V, Mohapatra C, Butcher R J. *Cryst. Growth Des.*, **2012**,**12**(6):3285-3295
- [7] Chandrasekhar V, Mohapatra C. *Cryst. Growth Des.*, **2013**,**13**(11):4655-4658
- [8] ZHANG Jun-Hong(张军红), ZHANG Ru-Fen(张茹芬), MA Chun-Lin(马春林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(3):664-670
- [9] Chandrasekhar V, Thirumoorthi R. *Organometallics*, **2009**,**28**(7):2096-2106
- [10] Prabusankar G, Murugavel R. *Organometallics*, **2004**,**23**(23):5644-5647
- [11] Chandrasekhar V, Metre R K, Biswas S. *Organometallics*, **2013**,**32**(11):3419-3422
- [12] Wang H, Li D, Hong M, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2013**, **740**:1-9
- [13] Chandrasekhar V, Singh P. *Organometallics*, **2009**,**28**(17):4974-4978
- [14] TIAN Lai-Jin(田来进), WANG Xiao-Long(王晓龙), ZHENG Xiao-Liang(郑晓亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(9):2087-2092
- [15] Chandrasekhar V, Baskar V, Boomishankar R, et al. *Organometallics*, **2003**,**22**(18):3710-3716
- [16] Xie Y, Yang J, Ma J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**(9):3881-3888
- [17] Singh RV, Chaudhary P, Poonia K, et al. *Spectrochim. Acta Part A*, **2008**,**70**(3):587-594
- [18] Wang Q, Ma C, He G, et al. *Polyhedron*, **2013**,**49**(1):177-182
- [19] ZHANG Fu-Xing(张复兴), WANG Jian-Qiu(王剑秋), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(3):537-543
- [20] Xie Y, Yang J, Ma J, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**,**14**(13):4093-4103
- [21] Murugavel R, Gogoi N. *J. Organomet. Chem.*, **2008**,**693**(19):3111-3116
- [22] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [23] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [24] YIN Han-Dong(尹汉东), XUE Sheng-Cai(薛绳才), WANG Qi-Bao(王其宝), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2005**,**26**(4):631-633
- [25] Hong M, Yin H D, Zhang Y W, et al. *J. Mol. Struct.*, **2013**, **1036**:244-251
- [26] LU Yong-Quan(卢湧泉), DENG Zhen-Hua(邓振华). *Practical Infrared Spectrum Analysis*(实用红外光谱解析). Beijing: Electronics Industry Press, **1989**:242
- [27] KE Yi-Kan(柯以侃), DONG Hui-Ru(董慧茹). *Analysis Chemistry Handbook: Vol.2*(分析化学手册:第三分册). Beijing: Chemical Industry Press, **1998**:932-935
- [28] Muhammad N, Shah A, Rehman Z, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2009**,**694**(21):3431-3437