

二维大环网状结构的双(三环己基锡)二元酸酯的合成、结构及生物活性

邝代治^{*1} 朱小明¹ 冯泳兰¹ 张复兴¹ 庾江喜¹ 蒋伍玖¹ 谭宇星¹ 张志坚²

(¹ 衡阳师范学院化学与材料科学学院, 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 衡阳师范学院生命科学与环境学院, 衡阳 421008)

摘要: 三环己基氢氧化锡分别与辛二酸和壬二酸进行甲醇溶剂热反应, 合成了 2 个双(三环己基锡)二元酸酯 $(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2\text{SnCy}_3)_2$ [$n:6(\mathbf{1}), 7(\mathbf{2})$], 并用 IR、¹H 和 ¹³C NMR、元素分析和 X 射线单晶衍射表征结构。化合物 **1**、**2** 均属单斜晶系, 空间群分别为 $P2_1/n$ 和 $P2_1/c$, 在化合物的晶体中, **1** 通过 Sn-O 共价键, **2** 通过 Sn-O 和 Sn...O 弱作用, 分别形成了四锡核 30 元(**1**)和 32 元(**2**)二维大环网状结构。化合物 **1**、**2** 对人癌细胞 Colo205、HepG2、MCF-7、Hela、NCI-H460 均具有良好的体外抑制活性, 对 *S. Aureus*、*B. Subtilis*、*E. Coli* 和 *S. Typhi* 具有选择性的抑菌作用。

关键词: 双[三环己基锡]二元羧酸酯; 大环化合物; 晶体结构; 生物活性

中图分类号: O614.43² 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)10-2044-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.268

Syntheses, Crystal Structures and Biological Activities of Bis(tricyclohexyltin)dicarboxylates with Macrocylic Building 2D Network

KUANG Dai-Zhi^{*1} ZHU Xiao-Ming¹ FENG Yong-Lan¹ ZHANG Fu-Xing¹ YU Jiang-Xi¹

JIANG Wu-Jiu¹ TAN Yu-Xing¹ ZHANG Zhi-Jian²

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

(² College of Life Science and Environment, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008, China)

Abstract: Two bis (tricyclohexyltin)dicarboxylate $(\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2\text{SnCy}_3)_2$ [$n:6(\mathbf{1}), 7(\mathbf{2})$] have been synthesized by the reaction of suberic acid and azelaic acid with tricyclohexyltin hydroxide, respectively. The structures of the products were confirmed by IR, ¹H and ¹³C NMR, elemental analysis and X-ray diffraction. The complexes **1** and **2** belong to monoclinic, space group $P2_1/n$ and $P2_1/c$. A 2D network structure was formed by 30-membered or 32-membered macrocyclic tetratin species, which has been alternately connected through the Sn-O covalent bond or the Sn-O covalent bond and Sn...O weak interaction, respectively. The tests showed the two complexes displayed strong in vitro anti-tumor activity against five human tumor cell lines, Colo205, HepG2, MCF-7, Hela and NCI-H460 and has selective antibacterial property for *S. Aureus*, *B. Subtilis*, *E. Coli* and *S. Typhi*. CCDC: 1047100, **1**; 1047101, **2**.

Key words: bis(tricyclohexyltin)dicarboxylate; macrocycle compounds; crystal structure; biological activity

收稿日期: 2015-05-26。收修改稿日期: 2015-07-15。

湖南省自然科学基金(13JJ3112)和科技计划(2014NK3086, 2014FJ3060)项目, 功能金属有机材料湖南省普通高校重点实验室开放基金资助项目(13K105, 14K014, 13K01-05, GN14K01), 湖南省重点学科基金和湖南省高校科技创新团队支持计划资助项目, 衡阳师范学院协同创新中心培育项目(No.12XT02), 湖南省教育厅基金项目(No.15C0199, 15C0200, 14C0171, 14C0168)资助。

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

0 引言

有机锡羧酸酯化(配)合物,不仅具有较强的生物活性备受人们关注^[1-8],而且通过羧基氧与锡形成 O-Sn 共价键和 $>C=O \rightarrow Sn$ 配键,形成羧基螯合、一维链状、桥联多锡核和环状等丰富多变结构的化合物,引起合成化学和结构化学工作者的兴趣。脂肪族二元酸化合物由于具有 2 个羧基,与有机锡前体反应,将产生羧基桥联、脂肪链桥、大环等更加新奇多变结构的有机锡二元羧酸酯,如乙二酸与三苯基氯化锡^[9]或 μ -氧-双(三丁基锡)反应^[10],2 个羧基氧与锡形成的五元环螯合物或乙二酸根桥联的有机锡羧酸酯化合物^[11-13];随着两羧基之间的链增长,两个羧基不再螯合同一锡原子,而形成链桥联的双有机锡羧酸酯或大环结构,如丙二酸与 μ -氧-双(三丁基锡)的反应,形成长链桥联状的有机锡二元羧酯^[14],与三苯基氯化锡或三苯基氢氧化锡反应,组装成大环有机锡化合物^[15];丁二酸与有机锡反应产物也有着与丙二酸相似的情况^[16-20];戊二酸与二丁基氧化锡^[21]或三丁基氯化锡^[22]或三苯基氯化锡^[23]反应,主要形成长链桥联结构的有机锡二元酸酯等,产物的结构与有机锡前体的空间结构和脂肪族二元酸的碳链长度有关。最近,我们用较大位阻的 μ -氧-双[三(2-甲基-2-苯基)丙基]锡与乙二酸反应得到的产物结构支持了这一设想^[24]。本文利用辛二酸和壬二酸与三环己基氢氧化锡反应,合成了 2 个四锡核二维大环网状结构的有机锡二元羧酸酯,且研究了化合物对人癌细胞 Colo205、HepG2、MCF-7、Hela、NCI-H460 增殖的抑制作用,以及对金黄色葡萄球菌(*S. Aureus*)、枯草芽孢杆菌(*B. Subtilis*)、大肠埃希菌(*E. Coli*)、伤寒杆菌(*S. Typhi*)的抑菌活性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

日本岛津 IRPrestige-21 红外光谱仪(4 000~400 cm^{-1} , KBr) 测定, PE-2400(II) 元素分析仪, Bruker SMART APEX II 单晶衍射仪, X-4 双目体视显微熔点测定仪, Bruker Avance 400 核磁共振仪(TMS 为内标, $CDCl_3$ 为溶剂), 超净工作台(天津净化设备厂), 高压灭菌锅(山东新华医疗器械股份有限公司), 芬兰百得(BIOHIT)移液枪(上海苏阳仪器有限公司), 电子天平(日本岛津公司), 恒温培养箱(武汉瑞华仪器公司)。

三环己基氢氧化锡为化学纯, 其余试剂均为分析纯。卡铂(99%)、氘代氯仿($X_D \geq 99.8\%$)购自百灵威科技有限公司。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 Gibco 公司, 胰蛋白酶(Trypsin)购自甘肃金盛生化制药有限公司。金黄色葡萄球菌(*S. Aureus*)、枯草芽孢杆菌(*B. Subtilis*)、大肠埃希菌(*E. Coli*)、伤寒杆菌(*S. Typhi*)取自广东药学院。

1.2 化合物的合成

将 4 mmol Cy_3SnOH 和 2 mmol 辛二酸或 2 mmol 壬二酸加入到 20 mL 甲醇的高压釜中, 在 160 $^{\circ}C$ 下反应 4 d, 然后降至室温, 旋转蒸发除去溶剂, 粗产品用适当溶剂重结晶分别得到产品 1 和 2。

1: 无色晶体, 1.618 g, 产率 89.0 %。m.p.: 94~95 $^{\circ}C$ 。元素分析: 实测值(计算值, %): C 58.26(58.17), H 8.59(8.65)。IR(KBr, cm^{-1}): 2 918(s), 2 844(m), 1 537(s), 1 414(m), 1 173(m), 1 088(w), 1 042(w), 993(m), 881(w), 729(m), 660(m), 600(w), 492(w), 419(m)。 1H NMR($CDCl_3$, 400 MHz), δ : 1.33~1.92(m, 74H, Cy-H, C(CH₂)₄C), 2.30(t, 4H, CH₂COOR)。 ^{13}C NMR($CDCl_3$, 100 MHz), δ : 25.96, 28.96, 29.16 (-CH₂-), 26.96, 31.13, 33.70, 34.98(Cy), 171.87(COO)。

2: 无色晶体, 1.578 g, 产率 85.6 %。m.p.: 140~142 $^{\circ}C$ 。元素分析: 实测值(计算值, %): C 59.04(58.59), H 8.71(8.74)。IR(KBr, cm^{-1}): 2 918(s), 2 847(m), 1 643(s), 1 445(s), 1 298(m), 1 337(m), 1 254(w), 1 082(m), 1 040(w), 991(m), 907(m), 841(m), 702(w), 656(m), 485(m), 419(m)。 1H NMR($CDCl_3$, 400 MHz), δ : 1.32~1.92(m, 76H, Cy-H, C(CH₂)₅C), 2.29(t, 4H, CH₂COOR)。 ^{13}C NMR($CDCl_3$, 100 MHz), δ : 26.00, 26.92, 28.98, 29.37 (-CH₂-), 26.96, 31.13, 33.70, 35.00(Cy), 174.06(COO)。

1.3 生物活性测试

1.3.1 抑菌活性测试

利用滤纸片法测试化合物的抑菌活性^[25]。选用 4 种细菌菌株为实验菌, 其中 2 种为革兰氏阳性细菌: 金黄色葡萄球菌(*S. Aureus*)、枯草杆菌(*B. Subtilis*); 2 种为革兰氏阴性细菌: 大肠埃希菌(*E. Coli*)、伤寒杆菌(*S. Typhi*)。受试化合物抗菌活性测试: 在每碟中均匀放置 4~6 个沾有待测药液的滤纸

片(直径 (6.0 ± 0.1) mm),并用二甲亚砜做对照。平皿于 36 ℃ 孵育 24 h,用游标卡尺测量受试化合物的抑菌圈直径。十字交叉法测量 2 次,取其平均值。

1.3.2 化合物的体外抗癌活性测试

采用四氮唑盐还原法(MTT 法)测定化合物对人癌细胞 Colo205、HepG2、MCF-7、Hela、NCI-H460 增殖的抑制活性。实验分为药物试验组(分别加入不同浓度的测试药)、对照组(只加培养液和细胞,不加测试药)和空白组(只加培养液,不加细胞和测试药)。取处于对数生长期的肿瘤细胞,加入适量的 Trypsin 消化,使贴壁细胞脱落,用含 10%胎牛血清的 RPMI-1640 培养液在含 5%(体积分数) CO_2 、饱和湿度培养箱内于 37 ℃ 下培养。取 96 孔板,将测试药液($0.1\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}\sim 10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)按浓度梯度分别加入至各孔中,每个浓度设 6 个平行孔,于前述培养箱条件下培养 72 h,然后每孔加 MTT 40 μL (用 D-Hanks 缓冲液配成 $4\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$),继续培养 4 h,移去上清液,每孔加 DMSO 150 μL ,振荡 5 min,使甲瓚结晶充分溶解,

利用 Ap22 Speedy 全自动酶免分析系统在 570 nm 波长处检测各孔的光密度。对照药物(卡铂)的活性按照化合物的活性测试方法测定。实验数据应用 Graph Pad Prism 5.0 统计软件分析,通过存活率百分比数据相对于药物浓度的非线性回归分析(曲线拟合),用 S 形剂量响应(变量)方程确定 IC_{50} 值。

1.4 晶体结构的测定

分别选取尺寸合适的 **1** 和 **2** 晶体,在单晶衍射仪上,采用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\ 073\text{ nm}$),于 296(2) K,以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式收集数据。晶体结构由直接法解出,部分非氢原子坐标在随后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定。对非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正至收敛。氢原子为理论加氢。全部结构分析计算工作采用 SHEXTL-97 程序^[26]系统完成。化合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据和结构精修参数列于表 1。

CCDC: 1047100, **1**; 1047101, **2**。

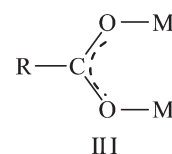
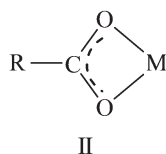
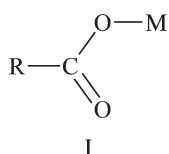
表 1 化合物晶体学数据
Table 1 Crystallographic data of the compounds

Compound	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{Sn}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{O}_4\text{Sn}_2$
Formula weight	451.22	922.47
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a/nm	0.998 31(5)	2.156 35(10)
b/nm	1.117 10(7)	1.161 24(5)
c/nm	2.033 81(11)	1.967 78(10)
$\beta/^\circ$	102.589(2)	108.999
Volume / nm^3	2.213 6(2)	4.659 0(4)
Z	4	4
$D_c/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.355	1.315
Absorption coefficient / mm^{-1}	1.166	1.109
$F(000)$	938	1 928
Crystal size / mm	0.45×0.23×0.11	0.31×0.21×0.15
θ range for data collection / $^\circ$	2.05~25.00	2.02~25.05
Limiting indices	$-10\leq h\leq 11$; $-8\leq k\leq 13$; $-22\leq l\leq 24$	$-25\leq h\leq 24$; $-13\leq k\leq 13$; $-23\leq l\leq 23$
Reflections collected / unique (R_{int})	11 795 / 3 882 (0.020 0)	24 328 / 8157 (0.028 9)
Completeness to $\theta / \%$	99.7	98.9
Data/restraints / parameters	3 882 / 26 / 227	8 157/677/552
Goodness-of-fit on F^2	0.892	1.068
Final R indices ($I>2\sigma(I)$)	$R_1=0.033\ 4$, $wR_2=0.090\ 6$	$R_1=0.085\ 9$, $wR_2=0.252\ 7$
R indices(all data)	$R_1=0.037\ 6$, $wR_2=0.095\ 4$	$R_1=0.101\ 8$, $wR_2=0.262\ 3$
Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	1 345 and -920	1 430 and $-1\ 265$

2 结果与讨论

2.1 谱学表征

从 **1** 和 **2** 的红外光谱可以发现 2 个明显的特征,(1)辛二酸和壬二酸的 $\nu(\text{O-H})$ 伸缩振动吸收峰在标题化合物中消失,且分别于 492 和 485 cm^{-1} 出现了 Sn-O 键的伸缩振动吸收峰^[27],表明羧基脱去质子^[28]与(三环己基)锡生成了三环己基锡酸酯化合物^[18]。(2)羧酸根与锡有(I)~(III)共 3 种不同的作用形式,在红外光谱中它们的不对称伸缩振动 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和对称伸缩振动 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的波数也有差异,两者之差 $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$ 是判别羧酸配位模式的有力证据^[29], (I)



在化合物 **1**、**2** 的 ^1H NMR 谱中,其质子的化学位移 δ 可分为两部分:(1)基团 CH_2CO 质子的 δ ~2.30 处出现了三重峰^[30], (2)其它质子在 δ 1.33~1.92 处出现了复杂的多重峰,各质子峰面积之比与各组质子数之比基本一致。在 ^{13}C NMR 谱中,化合物 **1**、**2** 也可分为两大部分:(1)羧基碳 δ 在 171.87(1)、174.06(2)

式的两伸缩振动频率之差最大, $\Delta\nu$ 一般在 200 cm^{-1} 以上;(II)式是羧基与锡双齿配合,两伸缩振动频率趋于相等, $\Delta\nu$ 很小;(III)为桥联结构, $\Delta\nu$ 介于(I)和(II)之间,一般小于 200 cm^{-1} 。由此可见,化合物 **1** 的 $\Delta\nu$ 值 123 cm^{-1} ,表明辛二羧酸根以桥联锡的作用形式,与在丙酮溶剂中常压下合成的双(三环己基锡)二元辛酸酯的结构不同^[30]。化合物 **2** 出现两组羧基的特征峰: $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 1 643、1 445 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 1 298、1 337 cm^{-1} ,两组 $\Delta\nu$ 值分别为 345 和 108 cm^{-1} ,表明壬二羧酸根与锡原子存在(I)和(III)两种作用形式。它们的红外光谱结果与 X-单晶衍射晶体结构相吻合。

处出现了吸收峰;(2)其它原子 δ 于 25.96~34.98(1)、26.00~35.00(2)范围。

2.2 晶体结构

化合物 **1**、**2** 的分子结构和二维大环网状结构分别如图 1、2 和 3 所示,主要键长和键角如表 2。

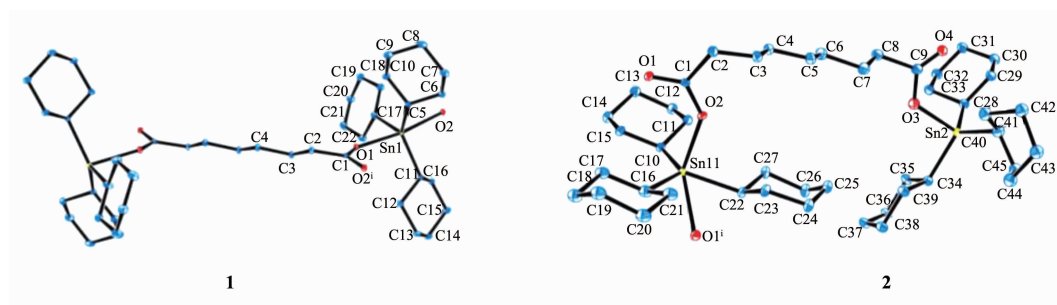
如图 1 所示,化合物 **1** 是由脂肪链桥联的对称

表 2 化合物的主要键长(nm)和键角($^\circ$)

Table 2 Selected of bond lengths(nm) and bond angles($^\circ$) of complexes **1** and **2**

1					
Sn1-C17	0.215 6(4)	Sn1-C5	0.217 4(4)	Sn1-C11	0.217 5(4)
Sn1-O1	0.222 6(3)	Sn1-O2	0.235 9(3)		
C17-Sn1-C5	118.88(19)	C17-Sn1-C11	118.43(19)	C5-Sn1-C11	122.69(15)
C17-Sn1-O1	83.64(17)	C5-Sn1-O1	89.15(14)	C11-Sn1-O1	97.81(13)
C17-Sn1-O2	87.86(17)	C5-Sn1-O2	91.50(13)	C11-Sn1-O2	89.71(12)
O1-Sn1-O2	170.63(10)				
2					
Sn2-O3	0.208 0(10)	Sn2-C40	0.211 1(14)	Sn2-C34	0.213 1(13)
Sn2-C28	0.216 9(14)	Sn1-O2	0.215 2(6)	Sn1-C22	0.215 0(12)
Sn1-C10	0.214 5(10)	Sn1-C16	0.211 9(10)	Sn1-O1i	0.256 5
O3-Sn2-C40	103.3(6)	O3-Sn2-C34	94.2(5)	C40-Sn2-C34	116.6(6)
O3-Sn2-C28	100.8(5)	C40-Sn2-C28	121.4(6)	C34-Sn2-C28	113.8(5)
O2-Sn1-C22	89.5(4)	O2-Sn1-C10	96.4(4)	C22-Sn1-C10	118.2(5)
O2-Sn1-C16	96.5(4)	C22-Sn1-C16	115.0(6)	C10-Sn1-C16	125.1(5)

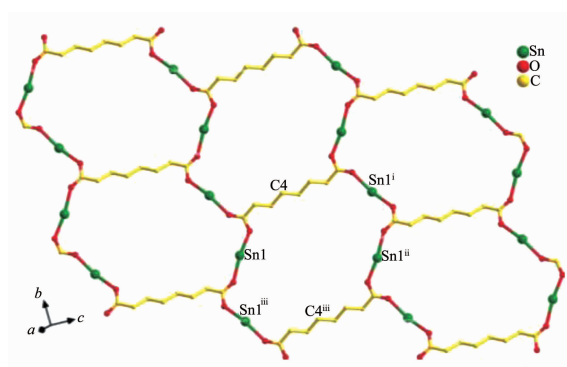
Symmetry codes: $^i1.5-x, 0.5+y, 1.5-z$ for **1**; $^i1-x, -0.5+y, 0.5-z$ for **2**



H atoms are omitted for clarity; Symmetry code: **1**: $1.5-x, 0.5+y, 1.5-z$; **2**: $1-x, -0.5+y, 0.5-z$

图 1 化合物的分子结构图(椭球率 5%)

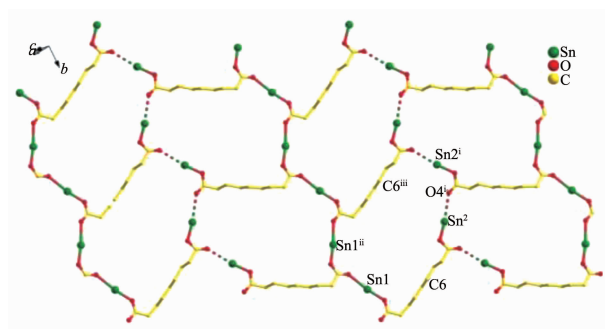
Fig.1 Molecular structure of the complexes with 5% probability ellipsoids



H atoms and cyclohexyl groups are omitted for clarity; Symmetry code: $i: -0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$; $ii: 1-x, -y, 2-z$; $iii: x, -1+y, z$; $iv: 1.5-x, -0.5+y, 1.5-z$

图 2 化合物 1 的二维网状结构

Fig.2 2D network of complex 1



H atoms and cyclohexyl groups are omitted for clarity; Symmetry code: $i: -x, -0.5+y, -0.5-z$; $ii: 1-x, -0.5+y, 0.5-z$; $iii: x, -1+y, z$

图 3 化合物 2 的二维网状结构

Fig.3 2D network of complex 2

结构,2个锡原子的配位环境相同。中心锡原子分别与3个Cy、2个羧基氧原子形成五配位三角双锥构型。3个Cy的碳原子C5、C17和C11分别占据三角双锥的赤道位置,来自羧基的2个氧原子O1和O2则占据轴向位置。Sn1-O1为0.222 6(3) nm, Sn1-O2为0.235 9(3) nm,与Sn和O原子共价键半径之和0.215 6 nm很接近^[31],与中心锡相连的3个Sn-C键

长和键角C-Sn1-C和C-Sn2-C相互之间均不相等,因此,中心Sn原子与配基原子构成变形三角双锥。化合物2中,存在2种配位环境不同的Sn原子,由于Sn与它周围的配基原子所构成的键长、键角不等,Sn1为变形三角双锥构型,Sn2为变形四面体构型。

值得一提的是,化合物1和2都通过羧基与锡

的作用形成了大环结构。化合物 **1** 以(III)式桥联形成了四锡核 30 元环状化合物,如图 2 所示。化合物 **2** 中壬二酸的 2 个羧基与锡的作用形式不同,其中一个羧基与锡原子之间靠 $\text{Sn}2\cdots\text{O}4^i$ (0.310 32(93) nm) 弱作用,其 $\text{Sn}2\cdots\text{O}4^i$ 距离小于 Sn 和 O 范德华半径之和 0.368 nm^[31],化合物 **2** 通过 $\text{Sn}-\text{O}$ 和 $\text{Sn}\cdots\text{O}$ 弱作用,形成 32 元二维大环网状结构,如图 3 所示。在 **1** 和 **2** 组成网络的每个大环中存在一个对称中心,对应原子间有较大的距离而形成“空隙”,可能成为某些具有特殊用途的新型材料。

2.3 生物活性

2.3.1 抑菌活性

以 DMSO 为空白,受试细菌抑制作用的实验结果显示,DMSO 对这 4 种细菌无抑制作用,化合物 **1**、**2** 对受试细菌表现出良好的抑菌活性。在化合物浓度 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,只对金黄色葡萄球菌具有良好的选择抑制作用;在化合物浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,**1**、

2 对革兰氏阳性细菌(金黄色葡萄球菌、枯草杆菌)有良好的抑制活性,与三(2-甲基-2-苯基)丙基锡(IV)三氯乙酸酯的作用几乎相同^[31],但 **1** 对革兰氏阴性细菌大肠埃希菌、**2** 对革兰氏阴性细菌伤寒杆菌相互具有良好的选择抑制作用。这一性质可能与中心锡原子的配位形式有关。

2.3.2 体外抗肿瘤活性

以卡铂为对照药物,对化合物 **1**、**2** 进行体外抗癌活性测试,结果于表 4。比较发现,化合物 **1** 和 **2** 对这 5 种人体癌细胞作用的 IC_{50} 值均明显小于卡铂的 IC_{50} 值,表明 **1** 和 **2** 对人癌细胞 HeLa、MCF-7、HepG2、Colo205、NCI-H460 增殖抑制活性均明显高于临床使用的卡铂药物,与三环己基锡羧酸酯抑制活性相当^[32-34],说明这类有机锡羧酸酯具有一定的药用价值。比较 **1** 和 **2** 对这 5 种癌细胞的 IC_{50} 值,**2** 的抑制活性明显大于 **1** 的抑制活性,这可能是 **1** 与 **2** 在结构上存在一定差异导致性能变化的原因。

表 3 化合物的抑菌性能(以抑菌圈直径表示)

Table 3 Antibacterial activity of complex (diameter of antibacterial ring)

$c / (\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$	<i>B. Subtilis</i>		<i>S. Aureus</i>		<i>E. Coli</i>		<i>S. Typhi</i>	
	1	0.1	1	0.1	1	0.1	1	0.1
Diameter / mm	1	7.4	0	8.3	8.0	8.9	0	0
	2	12.7	0	11.5	6.3	0	0	7.4
								0

表 4 化合物**1**、**2**和卡铂对肿瘤细胞的半抑制率

Table 4 IC_{50} of complexes **1**, **2** and carboplatin on tumor cells

Complex	HeLa	MCF-7	HepG2	Colo205	NCI-H460
1	5.068	5.409	3.465	0.859 2	1.483
2	0.821 8	3.232	1.469	0.154 5	0.596 6
Carboplatin	22.56	34.76	25.93	3.883	21.87

$\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

3 结 论

本文合成了 2 个双(三环己基锡)二元酸酯化合物,在 **1** 和 **2** 的晶体中,**1** 通过 $\text{Sn}-\text{O}$ 共价键,**2** 通过 $\text{Sn}-\text{O}$ 和 $\text{Sn}\cdots\text{O}$ 弱作用,分别形成了四锡核 30 元(1)和 32 元(2)二维大环网状结构。化合物 **1** 和 **2** 均具有较好的杀菌、抗癌活性,可能成为药物和某些用途的新型材料。

参考文献:

[1] Yin H D, Dong L, Hong M, et al. *J. Organomet. Chem.*,

2011,**696**(9):1824-1833

[2] Deblitz R, Hrib C G, Plenikowski G, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**,**18**:57-60

[3] Du D F, Jiang Z J, Liu C L, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**,**696**(13):2549-2558

[4] Chandrasekhar V, Thirumoorathi R, Metre R K, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**,**696**(2):600-606

[5] Sirajuddin M, Ali S, Haider A, et al. *Polyhedron.*, **2012**,**40**(1):19-31

[6] Affan M A, Salam M A, Ahmad F B, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**,**366**(1):227-232

[7] Yin H D, Hong M, Yang M L, et al. *J. Mol. Struct.*, **2010**, **984**:383-388

- [8] Deblitz R, Hrib C G, Plenikowski G, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, **18**:57-60
- [9] Ng S W, Das V G K. *J. Organomet. Chem.*, **1993**, **456** (2): 175-179
- [10] Ng S W, Das V G K. *J. Organomet. Chem.*, **1990**, **390** (1): 19-28
- [11] Ng S W, Das V G K, Gielen M, et al. *Appl. Organomet. Chem.*, **1992**, **6**(1):19-25
- [12] Ng S W, Das V G K. *J. Organomet. Chem.*, **1994**, **467** (1):47-49
- [13] Gueye N, Diop L, Molloy K C K, et al. *Acta Cryst.*, **2010**, E66:m1645-m1646
- [14] Ng S W, Das V G K. *J. Organomet. Chem.*, **1992**, **430** (2): 139-148
- [15] Anjorin C, Song X Q, Kumar D, et al. *J. Coord. Chem.*, **2010**, **63**(23):4031-4040
- [16] Ng S W. *Acta Cryst. E.*, **1998**, **C54**:1368-1389
- [17] Ng S W. *Acta Cryst. E.*, **1998**, **C54**:745-750
- [18] CAO Hui (曹慧), LI Dong-Liang (李东亮), Yu You (于游), et al. *J. Jinggangshan University: Nat. Sci.* (井冈山大学学报), **2012**, **33**(4):30-33
- [19] Ibrahim C, Omar G, Bernard M, et al. *Appl. Organomet. Chem.*, **2003**, **17**(10): 821-822
- [20] YIN Han-Dong (尹汉东), WANG Chuan-Hua (王传华), MA Chun-Lin (马春林), et al. *Chinese J. Struct. Chem.* (结构化学), **2003**, **22**(4): 387-390
- [21] Alejandro R R, Masood P, Viqar U A, et al. *Acta Cryst. E.*, **2002**, **58**:278-280
- [22] MA Chun-Lin (马春林), ZHANG Ru-Fen (张汝芬), ZHU De-Zhong (朱德中), et al. *Chinese J. Struct. Chem.* (结构化学), **2002**, **21**(6):659-662
- [23] YIN Han-Dong (尹汉东), WANG Chuan-Hua (王传华), WANG Yong (王勇), et al. *Chin. J. Org. Chem.* (有机化学), **2002**, **22**(7):489-495
- [24] TAN Yu-Xing (谭宇星), FENG Yong-Lan (冯泳兰), YIN Du-Lin (尹笃林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2014**, **30**(12):2781-2788
- [25] YAN Wen-Hua (闫文华), KANG Wan-Li (康万利), LI Jin-Hua (李金环). *Chemistry* (化学通报), **2007**, (4):313-316
- [26] Sheldrick G M. *SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Gttingen, Germany, **1997**.
- [27] Tian L J, Cao H, Wang S X, et al. *J. Coord. Chem.*, **2013**, **66** (4):624-637
- [28] YIN Han-Dong (尹汉东), CUI Ji-Chun (崔继春), LI Jing (李静). *J Liao Cheng University: Nat. Sci.* (聊城大学学报), **2009**, **22** (3):66-68
- [29] WENG Shi-Fu (翁诗甫). *Fourier Translation Infrared Spectroscopy Analysis. 2nd Ed* (傅里叶变换红外光谱分析. 2 版). Beijing: Chemical Industry Press, **2005**:305-306
- [30] XIE Qin-Lan (谢庆兰), HE Xi-Lin (贺烯林), HE Shui-Ji (贺水济), et al. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), **1999**, **57**:210-218
- [31] ZHANG Zhi-Jian (张志坚), KUANG Dai-Zhi (邝代治), ZHANG Fu-Xing (张复兴), et al. *Chinese J. Appl. Chem.* (应用化学), **2014**, **31**(9):1058-1062
- [32] KUANG Dai-Zhi (邝代治), FENG Yong-Lan (冯泳兰), YU Jiang-Xi (庾江喜), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2014**, **35**(8):1629-1634
- [33] YU Jiang-Xi (庾江喜), FENG Yong-Lan (冯泳兰), KUANG Dai-Zhi (邝代治), et al. *Chinese J. Appl. Chem.* (应用化学), **2014**, **31**(8):937-942
- [34] 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