

有机锡(IV)配合物 $\{[(n-C_4H_9)_2Sn(0.5 \cdot O_2CC_{12}H_{10}N)(0.5 \cdot CH_3O)]_2O\}_2$ 的合成、表征和晶体结构*

高中军¹, 赵广旺¹, 尹汉东²

(1. 济宁学院化学与化工系, 山东 曲阜 273155;
2. 聊城大学化学化工学院, 山东 聊城 252059)

摘要: 以 *N*-苯基邻氨基苯甲酸与二丁基氧化锡反应, 制得新配合物 $\{[(n-C_4H_9)_2Sn(0.5 \cdot O_2CC_{12}H_{10}N)(0.5 \cdot CH_3O)]_2O\}_2$ 。通过元素分析、红外光谱和核磁共振氢谱对其结构进行了表征, 用 X-射线单晶衍射测定了配合物的晶体结构。该配合物晶体属于三斜晶系, 空间群为 P_{-1} , 晶胞参数 $a = 1.173(2)$ nm, $b = 1.256(2)$ nm, $c = 1.329(2)$ nm, $\alpha = 82.29(3)^\circ$, $\beta = 71.83(3)^\circ$, $\gamma = 65.36(3)^\circ$, $V = 1.690(5)$ nm³, $Z = 1$, $\mu = 1.509$ mm⁻¹, $D_c = 1.425$ Mg · m⁻³, $F(000) = 736$, $R = 0.0569$, $wR = 0.1589$, $GOF = 1.074$ 。测试结果表明, 它是以 Sn₂O₂ 四元环为中心, 中心对称的二聚体结构。内、外环锡原子均为五配位的畸变三角双锥构型。

关键词: 有机锡(IV)配合物; *N*-苯基邻氨基苯甲酸; 合成; 晶体结构

中图分类号: O626 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2010)03-0075-04

Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Organotin (IV) Compound $\{[(n-C_4H_9)_2Sn(0.5 \cdot O_2CC_{12}H_{10}N)(0.5 \cdot CH_3O)]_2O\}_2$

GAO Zhongjun¹, ZHAO Guangwang¹, YIN Handong²

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jining University, Qufu 273155, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract: Organotin (IV) compound $\{[(n-C_4H_9)_2Sn(0.5 \cdot O_2CC_{12}H_{10}N)(0.5 \cdot CH_3O)]_2O\}_2$ was synthesized by the reaction of *n*-dibutyltin oxide with *N*-phenylanthranilic acid. The compound was characterized by elemental analysis, IR and ¹H NMR analyses. The crystal structure was determined by X-ray single crystal diffraction method. The result indicates that crystal belongs to triclinic, space group P_{-1} with $a = 1.173(2)$ nm, $b = 1.256(2)$ nm, $c = 1.329(2)$ nm, $\alpha = 82.29(3)^\circ$, $\beta = 71.83(3)^\circ$, $\gamma = 65.36(3)^\circ$, $V = 1.690(5)$ nm³, $Z = 1$, $\mu = 1.509$ mm⁻¹, $D_c = 1.425$ Mg · m⁻³, $F(000) = 736$, $R = 0.0569$, $wR = 0.1589$, $GOF = 1.074$. The complex is a centrosymmetric structure mode with a four-member central *endo*-cyclic Sn₂O₂ unit in which two bridged oxygen atoms both connect with an *exo*-cyclic tin atom. The *endo*-cyclic tin atoms and the *exo*-cyclic tin atoms are all five-coordination and have coordination geometry of distorted trigonal bipyramid.

Key words: organotin (IV) compound; *N*-phenylanthranilic acid; synthesis; crystal structure

* 收稿日期: 2009-07-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20771053); 济宁学院青年科研基金资助项目(2009QNKJ05)

作者简介: 高中军(1972年生), 男, 硕士; E-mail: zhongjungao@sina.com

二有机锡羧酸酯因其具有广泛的生物活性而日益受到人们的重视^[1-4]。实验证明, 它们的生物活性与锡的配位状态有关^[5-8], 而中心锡原子的配位形式决定于直接与锡原子相连的烃基的结构和羧酸基配体的类型。为了研究这类化合物的生物活性及其结构关系, 近年来合成了许多不同类型的有机锡羧酸配合物, 并揭示其生物活性及其结构的关系。为了进一步探索烃基羧酸衍生物的结构类型、羧酸配体与锡原子的作用方式以及分子结构与其生物性的关系, 本文合成了一种新的有机锡配合物: $\{ [(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn} (0.5 \cdot \text{O}_2\text{CC}_{12}\text{H}_{10}\text{N}) (0.5 \cdot \text{CH}_3\text{O})]_2\text{O} \}_2$, 并利用元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱表征了它们的结构, 用 X 射线单晶衍射确定了该配合物的分子结构。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

N-苯基邻氨基苯甲酸、二丁基氧化锡和其他试剂均为分析纯。

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-1000 CCD X-射线衍射仪。

1.2 化合物的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 *N*-苯基邻氨基苯甲酸 (2.0 mmol), 二丁基氧化锡 (2.0 mmol) 和 30 mL 无水甲醇, 在搅拌下, 加热回流 5 h, 减压蒸馏除去溶剂, 得白色固体, 用二氯甲烷-甲醇重结晶, 得无色晶体。产率: 72%; θ_{mp} 120 ~ 122 °C; IR (KBr), ν/cm^{-1} : 3 302, 2 922, 2 852, 1 630, 1 381, 1 577, 1 556, 1 429, 624, 534, 482。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 0.91 ~ 1.82 (m, 72H, CH₃CH₂CH₂CH₂), 4.16 (m, 6H, SnOCH₃), 5.14 (s, 2H, NH), 7.14 ~ 8.51 (m, 18H, Ar-H)。C₆₀H₉₈N₂O₈Sn₄ ($M_r = 1 450.16$) 的元素分析, 实测值 (计算值), $w/\%$: C, 49.64 (49.69); H, 6.77 (6.81); N, 1.96 (1.93)。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 0.15 mm × 0.12 mm × 0.10 mm 的配合物单晶置于 Bruker Smart-1000 CCD 型衍射仪上, 用石墨单色化的 Mo K α 辐射为光源, 在 $1.61^\circ \leq \theta \leq 25.05^\circ$ 范围内, 以 φ - ω 扫描方式, 在 273 (2) K 下收集 10 556 个衍射点。其中 5 182 个为独立衍射点 ($R_{\text{int}} = 0.0353$)。晶体结构由直接

法解出, 所有的计算均使用 SHELXTL-97 程序, 非氢原子的坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的。对全部非氢原子的坐标及各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正。最终偏差因子 $R_1 = 0.069$, $wR_2 = 0.1589$, GOF = 1.074, 差值电子密度最高和最低峰分别为 1 667 和 -659 e · nm⁻³。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱和核磁共振谱

通过比较目标化合物和相应原料的红外光谱, 归属了该配合物的特征红外吸收带。在 IR 中 482 和 624 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰, 表明了化合物中有 Sn-O 和 Sn-O-Sn 键的生成^[9]。配合物中羧基的反对称伸缩振动峰于 1 630 cm⁻¹ 处, 而对称伸缩振动峰在 1 381 cm⁻¹ 处, 反对称伸缩振动频率和对称伸缩振动频率之差为 249 cm⁻¹, 表明配合物中的羧基是以单齿形式与锡原子配位^[10-11]。该结果与 X-射线单晶衍射结果是一致的。

核磁共振谱中丁基质子表现为多重峰, 位移 0.91 ~ 1.82; 苯环质子也为多重峰, 位移 7.14 ~ 8.51, 比未配位时略向高场位移^[12]。

2.2 晶体结构

标题配合物的配位结构如图 1 所示, 其晶体堆积结构如图 2 所示。其主要键长、键角数据见表 1。

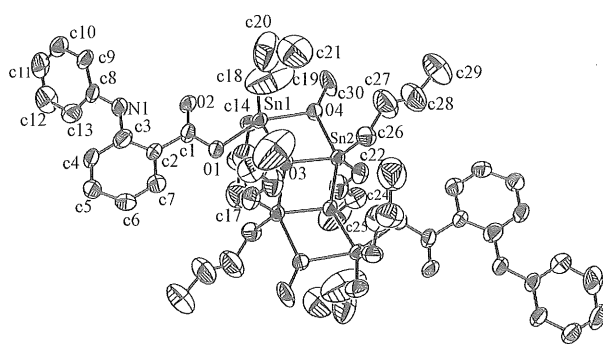


图 1 $\{ [n\text{Bu}_2\text{Sn} (0.5 \cdot \text{O}_2\text{CC}_{12}\text{H}_{10}\text{N}) (0.5 \cdot \text{CH}_3\text{O})]_2\text{O} \}_2$ 的晶体结构

Fig. 1 Coordination structure of $\{ [n\text{Bu}_2\text{Sn} (0.5 \cdot \text{O}_2\text{CC}_{12}\text{H}_{10}\text{N}) (0.5 \cdot \text{CH}_3\text{O})]_2\text{O} \}_2$

晶体结构分析表明, 目标配合物的晶体属于三斜晶系, 空间群为 $P-1$, 晶胞参数为: $a = 1.173(2)$ nm, $b = 1.256(2)$ nm, $c = 1.329(2)$ nm, $\alpha = 82.29(3)^\circ$, $\beta = 71.83(3)^\circ$, $\gamma = 65.36(3)^\circ$, $V = 1.690(5)$ nm³, $Z = 1$, $\mu = 1.509$

mm^{-1} , $D_c = 1.425 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $F(000) = 736$, $R = 0.0569$, $wR = 0.158$, $GOF = 1.074$ 。配合物的晶体结构见图1, 分子在晶胞中的排列见图2。

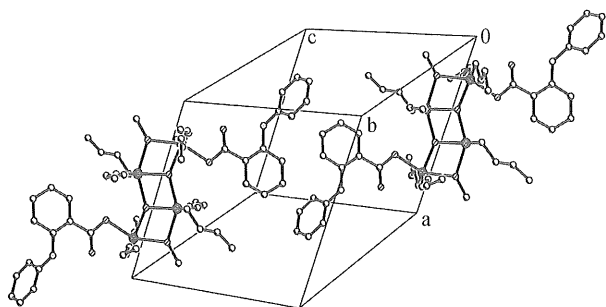


图2 $\{ [^nBu_2Sn (0.5 \cdot O_2CC_{12}H_{10}N) (0.5 \cdot CH_3O)]_2O \}_2$ 的晶体堆积图

Fig. 2 Crystal packing diagram of

$\{ [^nBu_2Sn (0.5 \cdot O_2CC_{12}H_{10}N) (0.5 \cdot CH_3O)]_2O \}_2$

从分子结构图可以看出, 该配合物分子呈中心对称, 在分子结构中含有一个以 Sn (2), O (3), Sn (2) #1, O (3) #1 组成的 Sn_2O_2 平行四边形中心内环, 该环的中心就是分子的对称中心, 其中 O (3) - Sn (2) - O (3) #1 为 $73.8(3)^\circ$, 两个外环锡 Sn (1) 和 Sn (1) #1 通过 Sn_2O_2 环的桥氧原子相连. 两个甲醇配体通过 O (4) 原子以桥式双齿配位方式与一个外环锡和一个内环锡相连, 键长 Sn (1) - O (4) 为 $0.2221(8) \text{ nm}$, Sn (2) - O (4) 为 $0.2152(8) \text{ nm}$; 两个羧酸配体则是利用 O (1) 原子以单齿配位方式与一个外环锡相连, 键长 Sn (1) - O (1) 为 $0.2133(7) \text{ nm}$, 而 Sn (1) - O (2) 键长为 0.2880 nm , 其值远大于 Sn 和 O 的共价半径之和 0.207 nm , 说明 Sn (1) 和 O (2) 没有发生键合作用, 羧基是以单氧

表1 配合物的重要键长和键角

Table 1 Selected bond lengths and angles for the complex

| 键 | R/nm | 键 | R/nm |
|--------------------------|--------------|----------------------------|--------------|
| Sn (1) - C (18) | 0.211 0 (16) | Sn (2) - O (4) | 0.215 2 (8) |
| Sn (1) - C (14) | 0.213 6 (16) | Sn (2) - O (3) #1 | 0.213 8 (7) |
| Sn (1) - O (3) | 0.203 3 (7) | Sn (2) - O (3) | 0.204 3 (7) |
| Sn (1) - O (1) | 0.213 3 (7) | O (1) - C (1) | 0.130 0 (12) |
| Sn (1) - O (4) | 0.222 1 (8) | O (2) - C (1) | 0.121 2 (14) |
| Sn (2) - C (22) | 0.211 1 (14) | N (1) - C (8) | 0.139 1 (14) |
| Sn (2) - C (26) | 0.210 6 (13) | N (1) - C (3) | 0.138 2 (16) |
| 键角 | 键角/ (°) | 键角 | 键角/ (°) |
| O (3) - Sn (1) - C (18) | 112.1 (6) | O (3) - Sn (2) - C (26) | 115.9 (5) |
| O (3) - Sn (1) - O (1) | 82.6 (3) | O (3) - Sn (2) - C (22) | 120.7 (4) |
| C (18) - Sn (1) - O (1) | 97.7 (6) | C (26) - Sn (2) - C (22) | 123.4 (6) |
| O (3) - Sn (1) - C (14) | 112.3 (5) | O (3) - Sn (2) - O (3) #1 | 73.8 (3) |
| C (18) - Sn (1) - C (14) | 134.4 (7) | C (26) - Sn (2) - O (3) #1 | 96.8 (5) |
| O (1) - Sn (1) - C (14) | 97.7 (4) | C (22) - Sn (2) - O (3) #1 | 97.5 (5) |
| O (3) - Sn (1) - O (4) | 71.7 (3) | O (3) - Sn (2) - O (4) | 73.0 (3) |
| C (18) - Sn (1) - O (4) | 92.3 (6) | C (26) - Sn (2) - O (4) | 99.3 (5) |
| O (1) - Sn (1) - O (4) | 154.3 (3) | C (22) - Sn (2) - O (4) | 97.6 (5) |
| C (14) - Sn (1) - O (4) | 92.0 (5) | O (3) #1 - Sn (2) - O (4) | 146.7 (3) |

1) Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 - $x+1, -y+2, -z+1$

形式与锡原子配位。并且以 Sn (1)、O (3)、Sn (2) 和 O (4) 以及 Sn (1) #1、O (3) #1、Sn (2) #1 和 O (4) #1 构成了另一类 Sn_2O_2 平面四元环, 这两个四元环和中心四元环成梯形排列, 该结构类型明显不同于二丁基锡(IV)二噻唑甲酸酯^[13]。

在分子结构中, 内环锡原子 Sn (2) 周围, 两

个正丁基的碳原子 C (22) 和 C (26) 与两个桥氧原子 O (3) 和 O (3) #1 以及一个甲醇配体中的氧原子 O (4) 围绕 Sn (2) 形成了五配位的三角双锥结构, 其中 O (3) #1 与 O (4) 占据了位于该平面两侧的轴向位置, 轴向角 O (3) #1 - Sn (2) - O (4) 为 $146.7(3)^\circ$, 与线形角 180° 偏离了 33.3° 。而 C (22)、C (26) 和 O (3) 则占据了

三角双锥赤道平面上的三个位置, 它们之间的夹角分别为 $O(3) - Sn(2) - C(22)$ $120.7(4)^\circ$, $O(3) - Sn(2) - C(26)$ $115.9(5)^\circ$, $C(26) - Sn(2) - C(22)$ $123.4(6)^\circ$, 它们均与 120° 存在较大偏差, 说明该锡原子为畸变的三角双锥构型, 但处于赤道平面的三角之和为 360.0° , 说明 $C(22)$ 、 $C(26)$ 和 $O(3)$ 和 $Sn(2)$ 处于一个平面上。在外环锡原子 $Sn(1)$ 周围, 两个正丁基的碳原子 $C(14)$ 和 $C(18)$ 与一个桥氧原子 $O(3)$ 以及羧酸配体中的羧基氧原子 $O(1)$ 和甲醇配体中的羟基氧原子 $O(4)$ 围绕 $Sn(1)$ 形成了五配位的三角双锥结构, 其中 $C(14)$ 、 $C(18)$ 和 $O(3)$ 组成了三角形赤道平面, $O(3) - Sn(1) - C(14)$ 为 $112.3(5)^\circ$, $O(3) - Sn(1) - C(18)$ 为 $112.1(6)^\circ$, $C(18) - Sn(1) - C(14)$ 为 $134.4(7)^\circ$, 三角之和为 358.8° , 说明 $C(14)$ 、 $C(18)$ 、 $O(3)$ 和 $Sn(1)$ 四个原子基本上处于同一赤道平面上。 $O(1) - Sn(1) - O(4)$ 构成三角双锥的轴, 其轴向角为 $154.3(3)^\circ$, 比线形角 180° 偏小了 25.7° , 可见外环锡 $Sn(1)$ 也为畸变的三角双锥构型。

参考文献:

- [1] 杨志强, 宋雪清, 谢庆兰. 具有实验抗癌活性的二烷基锡衍生物的研究进展 [J]. 有机化学, 1996, 16 (2): 111 - 120.
- [2] 尹汉东, 高中军. 有机锡化合物 $(o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2$ 的合成, 表征及晶体结构 [J]. 化学试剂, 2006, 28 (1): 39 - 40.
- [3] YIN H D, WANG C H, MA C L, et al. Synthesis, characterization and of heteroaromatic carboxylic acid and crystal structure of tri (*o*-fluorobenzyl) tin ester of 4-pyridinecarboxylic acid and 3-pyridinecarboxylic acid [J]. J Organometal Chem, 2004, 689 (1), 246 - 250.
- [4] GAO Z J, YIN H D, KONG Y J. Synthesis and structure characterization of some triorganotin esters of heteroaromatic carboxylic acid and crystal structure of triphenyltin esters of 6-hydroxynicotinic acid and 5-chloro-6-hydroxynicotinic acid [J]. J Inorg Organomet Polym, 2008 (18): 391 - 398.
- [5] 尹汉东, 马春林, 王勇, 等. 双核有机锡(IV)配合物 $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_3\text{OH})\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2(\text{CH}_3\text{OH})\text{SnPh}_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{O}$ 和 $[\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCS}_2\text{Sn-Ph}_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 的合成、表征和晶体结构 [J]. 化学学报, 2002, 60 (5): 897 - 903.
- [6] 尹汉东, 高中军, 李刚, 等. Synthesis and crystal structure of the one-dimensional infinite chain organotin complex $[(n\text{-Bu})_3\text{Sn}(\text{OCOC}_5\text{H}_4\text{NO})]_n$ [J]. 结构化学, 2006, 24 (11): 1324 - 1327.
- [7] JAIN W K. Mono-, bi-and high-nuclearity organotin complexes [J]. J Chem Sci, 1996, 108 (3): 165 - 174.
- [8] 尹汉东, 高中军. 有机锡化合物 $(o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2$ 的合成, 表征及晶体结构 [J]. 化学试剂, 2006, 28 (1): 39 - 40.
- [9] 尹汉东, 高中军, 李刚, 等. 有机锡配合物 $\{[(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CS}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})]_2\text{O}\}_2$ 的合成, 表征及晶体结构 [J]. 无机化学学报, 2006, 22 (1): 157 - 160.
- [10] ZHANG R F, TIAN G R, MA C L. Synthesis and crystal structure of some diorganotin(IV) moieties with 3-hydroxy-2-pyridinecarboxylic acid [J]. J Organometal Chem, 2005, 690 (17): 4049 - 4057.
- [11] YIN H D, WANG H Y, WANG D Q. Synthesis, characterization and crystal structure of a novel 3D network triorganotin(IV) polymer containing two types of macrocycles [J]. J Organometal Chem, 2008, 693 (4): 585 - 589.
- [12] 高中军, 牟金秀, 王广辉. 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 [J]. 无机化学学报, 2008, 24 (11): 1916 - 1918.
- [13] YIN H D, GAO Z J, WANG C H. Synthesis, characterization and properties of organotin complexes dibutyltin(IV) bis(heteroaromatic carboxylate) and crystal structure of dibutyltin bis(2-thiazolylcarboxylate) [J]. Chin J Chem, 2005, 23 (7): 928 - 932.