

三苯基锡 4-吡啶甲酸酯的合成和晶体结构研究

田春良^① 高中军 陈万东 孙丽^a

(济宁师范专科学校化学系 山东省济宁市 273155)

a(济宁市高新区柳行中学 山东省济宁市 272100)

摘 要 利用三苯基氢氧化锡与 4-吡啶甲酸在乙醇溶液中以摩尔比 1:1 反应, 合成了有机锡化合物 $[\text{Ph}_3\text{SnO}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{NH}_2\text{O}]_n$ 。通过元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱和 X-射线单晶衍射对其结构进行了表征。该化合物为正交晶系, 空间群 $P2_12_12_1$, $a = 1.22176(19)$, $b = 1.4971(2)$, $c = 2.4313(4)$ nm, $Z = 8$, $V = 4.4471(12)$ nm³, $D_c = 1.464$ g/cm³, $\mu = 1.172$ mm⁻¹, $F(000) = 1968$, $R = 0.0437$, $wR = 0.0674$ 。该化合物中心锡原子为五配位三角双锥构型, 并且通过 4-吡啶甲酸配体的氮原子桥联作用形成一维无限链状结构。

关键词 有机锡化合物, 4-吡啶甲酸, 合成, 晶体结构。

中图分类号: O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)05-1050-04

1 前言

有机锡的羧酸化合物因具有很强的生物活性以及多变的结构类型受到人们广泛的关注^[1-3], 它可以作为杀虫剂、杀菌剂以及均相催化剂。有关该化合物的结构研究表明, 中心锡原子的配位形式决定于直接与锡原子相连接的烃基的结构和羧基配体的类型^[4], 为了探讨该类化合物的生物活性与其结构之间的关系, 近年来合成了许多不同类型的有机锡的羧酸衍生物, 尤其是对羧酸配体中具有额外孤对电子对的有机锡羧酸酯的研究, 导致了許多新型结构的有机锡化合物的发现, 为了进一步探索有机锡羧酸酯的结构类型、羧酸配体中带额外孤电子对杂原子与锡原子的作用方式, 本文合成了化合物 $[\text{Ph}_3\text{SnO}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$, 利用元素分析、红外光谱和核磁共振氢谱表征了它的结构, 并用 X 射线单晶衍射确定了它的晶体结构。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

X₄ 型显微熔点仪(温度未校正)(北京第三光学仪器厂), PE-2400II 型元素分析仪(美国 PE 公司), 460 型红外光谱仪(KBr 压片)(美国 Nicolet 公司), Metcurey Plus-400 型核磁共振仪(TMS 内标, CDCl₃ 为溶剂)(美国 Varian 公司)。Bruker Smart-1000 CCD X-射线衍射仪(美国 Smart 公司)。

所用试剂均为分析纯。

2.2 化合物的合成

在 50mL 圆底烧瓶中, 依次加入 2.0mmol 4-吡啶甲酸和 2.0mmol 三苯基氢氧化锡和 30mL 无

① 联系人, 电话: (0537) 2343770; E-mail: chunliangtian@163.com

作者简介: 田春良(1959—), 男, 山东省济宁市人, 副教授, 主要从事金属有机化学和精细化工的研究。

收稿日期: 2006-06-30; 接受日期: 2006-07-19

水乙醇, 加热回流 6h, 减压蒸馏除去溶剂, 粗产品用无水甲醇重结晶, 得无色晶体。产率 85%, m. p. 208—210℃。元素分析(%), C₂₄H₂₁NO₃Sn 实测值(计算值): C, 58.81(58.77); H, 4.32(4.37); N, 2.86(2.84)。IR (KBr, cm⁻¹): ν_{as}(COO), 1643; ν(COO), 1342; ν(Sn—C), 561; ν(Sn—N), 491; ν(Sn—O), 466cm⁻¹。¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ 8.78(2H, d, 2, 6-pyridine-H), 7.83(2H, s, 3, 5-pyridine-H), 7.21—7.64(m, 15H, Ar—H)。

2.3 晶体结构的测定

取 0.49mm×0.47mm×0.39mm 的无色晶体置于 Bruker Smart 1000 CCD X-射线单晶衍射仪上, 用石墨单色化的 MoKα 辐射为光源, 以 ω2θ 扫描方式, 在 1.87≤θ≤25.01°范围内收集 23384 个强反射数据, 其中 7823 个为独立衍射点(*R*_{int}= 0.0513), 其中 *I*> 2σ(*I*) 的可观察点 6015 个。晶体结构由直接法解出, 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参数用 SHELXL-97 程序以最小二乘法修正对 *F*² 进行精修。最终偏差因子为 *R*= 0.0437, *wR*= 0.0674。差值电子密度最高和最低峰 1029 和 -533e/nm³。

3 结果与讨论

3.1 化合物的谱学特征

在新合成的化合物中, 羧基不对称性伸缩吸收的频率(ν_{as}COO) 出现在 1643cm⁻¹, 对称性伸缩吸收的频率(ν_sCOO) 出现在 1342cm⁻¹, 其差值在 301cm⁻¹ 以上, 这表明羧基中只有一个氧参与配位^[1]。Sn—N 键的吸收峰出现在 491cm⁻¹处, Sn—O 键的吸收峰出现在 466cm⁻¹处。

¹H NMR 的化学位移表明, 配合物吡啶环上质子的核磁共振在二个位置出现吸收峰, 其化学位移值分别为和 8.78 和 7.83, 与自由配体 4-吡啶甲酸相比向低场发生了位移, 这与吡啶环上的氮原子与锡原子之间的配位作用有关。

3.2 晶体结构

化合物的晶体结构见图 1, 一维链状图见图 2。化合物的部分键长和键角列于表 1。

表 1 化合物的主要键长(nm) 和键角(°)

Sn(1)—C(19)	0.2130(8)	Sn(2)—C(31)	0.2128(8)
Sn(1)—C(25)	0.2131(7)	Sn(2)—C(37)	0.2136(8)
Sn(1)—C(13)	0.2147(8)	Sn(2)—C(43)	0.2146(8)
Sn(1)—O(1)	0.2160(4)	Sn(2)—O(3)	0.2153(5)
Sn(1)—N(2)# 1	0.2578(5)	Sn(2)—N(1)	0.2536(6)
C(19)—Sn(1)—C(25)	126.2(3)	C(31)—Sn(2)—C(37)	125.4(3)
C(19)—Sn(1)—C(13)	113.3(3)	C(31)—Sn(2)—C(43)	122.6(3)
C(25)—Sn(1)—C(13)	118.7(3)	C(37)—Sn(2)—C(43)	111.1(3)
C(19)—Sn(1)—O(1)	98.3(2)	C(31)—Sn(2)—O(3)	92.6(3)
C(25)—Sn(1)—O(1)	96.3(2)	C(37)—Sn(2)—O(3)	97.0(2)
C(13)—Sn(1)—O(1)	88.1(2)	C(43)—Sn(2)—O(3)	90.0(3)
C(19)—Sn(1)—N(2)# 1	86.2(2)	C(31)—Sn(2)—N(1)	83.9(3)
C(25)—Sn(1)—N(2)# 1	85.1(2)	C(37)—Sn(2)—N(1)	87.8(2)
C(13)—Sn(1)—N(2)# 1	85.3(2)	C(43)—Sn(2)—N(1)	89.0(3)
O(1)—Sn(1)—N(2)# 1	173.11(19)	O(3)—Sn(2)—N(1)	175.1(2)

在该化合物中存在两类不同的锡原子。每个中心锡原子的周围, 来自于苯基的三个碳原子和来自于 4-吡啶甲酸基的一个羧基氧原子以及来自于吡啶环的氮原子, 形成了五配位的畸变三角双锥结构。其中三个苯基碳原子占据了三角双锥赤道平面上的三个位置, 一个吡啶氮原子和一个羧基氧原子则占据了位于该平面两侧的轴向位置。

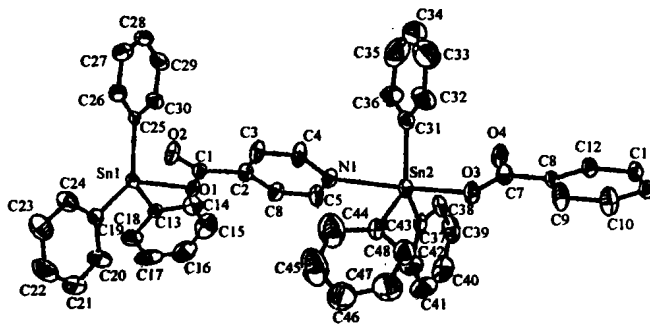


图 1 化合物的分子结构图

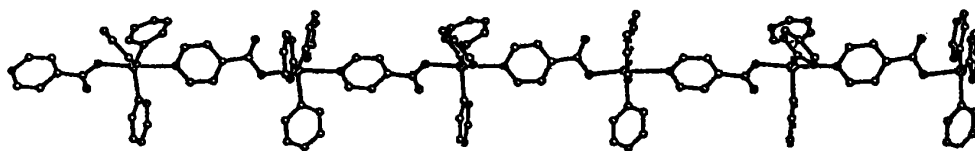


图 2 化合物的一维链状图

Sn(1)—O(1) 键长为 0.2160(4) nm, Sn(1)—O(3) 键长为 0.2153(5) nm 均接近于锡氧键的平均键长, Sn(1) 与 O(2) 原子之间的距离为 0.3098 nm, Sn(2) 与 O(4) 原子之间的距离为 0.3108 nm。其值接近于锡原子和氧原子的范德华半径之和 0.368 nm, 可以认为 O(2) 和 Sn(1) 以及 Sn(2) 与 O(4) 原子之间没有明显的相互作用^[5]。化合物中 Sn(1)—N(2)#1, Sn(2)—N(1) 键长分别为 0.2578(5) nm 和 0.2536(6) nm, 大于锡原子和氧原子的共价半径之和 0.215 nm, 但是却远远小于锡原子和氧原子的范德华半径之和 0.375 nm, 所以它们之间的作用可以被看作是配位键作用^[3]。

该化合物中 6 个苯基分别处于赤道位置, 其键角数据分别为: C(19)—Sn(1)—O(1) 98.3(2)°, C(25)—Sn(1)—O(1) 96.3(2)°, C(13)—Sn(1)—O(1) 88.1(2)°, C(19)—Sn(1)—N(2)#1 86.2(2)°, C(25)—Sn(1)—N(2)#1 85.1(2)°, C(13)—Sn(1)—N(2)#1 85.3(2)°; C(31)—Sn(2)—O(3) 92.6(3)°, C(37)—Sn(2)—O(3) 97.0(2)°, C(43)—Sn(2)—O(3) 90.0(3)°, C(31)—Sn(2)—N(1) 83.9(3)°, C(37)—Sn(2)—N(1) 87.8(2)°, C(43)—Sn(2)—N(1) 89.0(3)°, 除 C(43)—Sn(2)—O(3) 外, 均偏离正常的三角双锥的角度 90°。处于轴向上的 O(1)—Sn(1)—N(2)#1, O(3)—Sn(2)—N(1) 键角分别为 173.11(19)° 和 175.1(2)° 也偏离直线角 (180°), 这就使得锡原子的周围的构型在一定程度上偏离了正常的三角双锥结构, 这样在中心锡原子周围就形成了畸变的三角双锥结构。

另外该化合物中, C(19)—Sn(1)—C(25) 126.2(3)°, C(7)—Sn(1)—C(21) 113.3(3)° 和 C(25)—Sn(1)—C(13) 118.7(3)° 键角数据之和为 358.2°; C(31)—Sn(2)—C(37) 125.4(3)°, C(31)—Sn(2)—C(43) 122.6(3)° 和 C(37)—Sn(2)—C(43) 111.1(3)° 键角数据之和为 359.1°。这说明化合物的分子中 Sn(2)、C(31)、C(37)、C(43) 四个原子几乎处于同一个平面上, 而 Sn(1)、C(7)、C(19)、C(25) 偏离同一平面的程度要比它们大。

参考文献

[1] 尹汉东, 高中军, 李刚, 徐浩龙, 洪敏. 一维无限链状有机锡化合物 $[(n\text{-Bu})_3\text{Sn}(\text{OCOC}_5\text{H}_4\text{NO})]_n$ 的合成和晶体结构[J]. 结构化

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- 学, 2006, **24**(11): 1324—1327.
- [2] Ma C L, Han Y F, Zhang R F. Synthesis Characterizations and Crstal Structure of Di-*n*-Butyl(IV) Complexes with Heteroatom-ic(N, O or S) Acid[J]. *Organomet. Chem.*, 2004, **689**: 1675—1683.
- [3] 尹汉东, 马春林, 张如芬, 张立云. 线性聚合物 3-吡啶乙酸基三丁锡的合成及结构研究[J]. 无机化学学报, 2000, **16**(1): 97—102.
- [4] 尹汉东, 王传华, 马春林, 王勇. 一维链状 3-吡啶甲酸三苯基锡的合成和晶体结构[J]. 结构化学, 2003, **22**(2): 211—214.
- [5] 尹汉东, 高中军, 徐浩龙, 李刚, 洪敏. 有机锡配合物 $[(n-C_8H_{17})_2Sn(O_2CCH_2CS_2NC_4H_8O)]_2O$ 的合成, 表征及晶体结构[J]. 无机化学学报, 2006, **22**(1): 157—160.

Synthesis and Crystal Structure of Tribenzyltin Ester of 4-Pyridinecarboxylic Acid

TIAN Chun-Liang GAO Zhong-Jun CHEN Wan-Dong SUN Li^a
(Department of Chemistry, Jining Teacher's College, Jining, Shandong 273155, P. R. China)
^a(Department of Biology, Liuhan Middle School, Jining, Shandong 272100, P. R. China)

Abstract Tribenzyltin Ester of 4-Pyridinecarboxylic Acid has been synthesized by the reaction of 4-pyridinecarboxylic acid with Ph_3SnOH in 1 : 1 molar fraction and characterized by elemental analysis, IR and 1H NMR. The crystal structure was determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to Orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, $a = 1.22176(19)$, $b = 1.4971(2)$, $c = 2.4313(4)$ nm, $Z = 8$, $V = 4.4471(12)$ nm³, $D_c = 1.464$ g/cm³, $\mu = 1.172$ mm⁻¹, $F(000) = 1968$, $R = 0.0437$, $wR = 0.0674$. In the crystal, the tin atoms are five-coordinated in trigonal bipyramidal structure by bridging pyridine N atoms, resulting in the chain organotin compound.

Key words Organotin Compound, 4-Pyridinecarboxylic Acid, Synthesis, Crystal Structure.

廉价光谱分析资料讯息

1. 《光电光谱分析》, 周开亿主编, 4 册, 16 开, 1236 页, 《光谱实验室》编辑部增刊, 每套 55 元。
2. 《光谱实验室》2004 年 1—6 期, 16 开, 1248 页, 每套 75 元。
3. 《数理统计在化学、光谱分析中的应用》, 纳利莫夫著, 余生等译, 《光谱实验室》编辑部编, 16 开, 396 页, 每册 10 元。
4. 《邮票上的光谱学和化学史》, 周开亿等编, 《科学出版社》出版, 16 开, 158 页, 每册 10 元。
5. 《空心阴极放电及其应用》, 周开亿主编, 《真空科学与技术》杂志社出版, 32 开, 798 页, 上下册, 每套 10 元。
6. 《邮票上的化学、光学和光谱学史》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2006 年第 1 期彩色抽印本(收藏本), 16 开, 64 页, 每册 30 元。

以上各书售价中均含普通印刷品邮费。

联系地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 光谱实验室编辑部联络处 刘建林,
邮编: 100095