

二苄基锡双(吗啉荒酸酯)的合成、表征及晶体结构

尹汉东* 王传华 王 勇 张如芬 马春林

(聊城师范学院化学系, 聊城 252059)

关键词: 二苄基锡吗啉荒酸酯 合成 晶体结构

分类号: O614.12

自从 Brown^[1]首次发现三苯基锡乙酸酯具有抗癌活性以来, 有机锡衍生物的研究引起了人们的极大兴趣, 相继合成了许多具有较强生物活性的烷基锡羧酸酯、膦酸酯、二硫代磷酸酯^[2-5]等。最近我们合成了一系列烷基锡的荒酸衍生物^[6-8], 研究发现这些化合物具有较强的抗癌活性, 为进一步探讨该类化合物的抗癌活性及其构效关系, 我们以二苄基二氯化锡和吗啉荒酸钠为原料, 合成了二苄基锡双(吗啉荒酸酯)。通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、核磁共振氢谱和质谱对其进行了表征。并利用 X-射线单晶衍射测定了它们的晶体结构。该研究尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

X4 型显微熔点仪 (温度计未经校正), Yanaco MT-3 型元素分析仪 (锡含量采用重量分析法测定), Nicolet-5DX 型红外光谱仪 (KBr 压片), Jeol-FX-90Q 型核磁共振仪 (TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂), UV-365 型紫外分光光度计 (CH₂Cl₂ 为溶剂), HP-5988A 质谱仪 (EI 源)。Bruker Smart-1000 CCD X-射线衍射仪。

吗啉荒酸钠按文献^[9]合成。其他试剂均为分析纯, 溶剂 CH₂Cl₂ 经干燥处理后使用。

1.2 化合物的合成

氮气保护下, 在 Schlenk 管中加入 2.2mmol 吗啉荒酸钠, 1.0mmol 二苄基二氯化锡和 30mL CH₂Cl₂, 30℃ 下搅拌 10h, 过滤, 滤液减压浓缩至 3 ~

5mL, 加入适量乙醚或石油醚, 低温静置, 析出白色固体, 粗产品经二氯甲烷-乙醚重结晶得无色晶体。所得产物的产率、熔点、元素分析、IR、UV、¹H NMR 和 MS 数据如下:

无色晶体, 562mg, 产率: 90%。m. p. 160 ~ 162℃, C₂₄H₃₀N₂O₂S₄Sn (计算值: C, 46.09; H, 4.83; N, 4.48; Sn, 18.98。实测值: C, 46.00; H, 4.89; N, 4.52; Sn, 18.90)。λ_{max}: 222, 258, 285nm。ν_{max}: 3021 (w, Ph-H), 2966, 2854 (m, C-H), 1476 (s, C-N), 1130, 998 (s, CS₂), 544 (s, Sn-C), 444 (s, Sn-S) cm⁻¹。δ H: 2.98 (4H, t, J_{Sn-H} = 85.06Hz, PhCH₂Sn), 3.84 (8H, t, J = 7.26Hz, NCH₂), 3.98 (8H, t, J = 7.26Hz, OCH₂), 7.08 ~ 7.28 (10H, m, Ph-H)。m/z: 535 ([M-Bz]⁺, 14), 464 ([M-S₂CN(CH₂CH₂)₂O]⁺, 18), 444 ([M-2Bz]⁺, 70), 282 ([SnS₂CN(CH₂CH₂)₂O]⁺, 23), 130 ([SCN(CH₂CH₂)₂O]⁺, 25), 91 (PhCH₂⁺, 100)。

1.3 化合物的晶体测定

取 0.45mm × 0.45mm × 0.25mm 无色晶体置于 Bruker Smart-1000 CCD 型衍射仪上, 用石墨单色化的 Mo Kα 辐射为光源, 在 1.80° ≤ θ ≤ 25.03° 范围内, 以 ω/2θ 扫描方式, 在室温 (293 ± 2K) 下收集 13467 个衍射点。其中 3905 个为独立衍射点。全部强度数据均应用 Texsan 程序进行了 Lp 因子校正及经验吸收校正。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进行全矩阵最小二乘法修正。偏差因子 R₁ = 0.0434, w R₂ =

收稿日期: 2001-06-11。收修改稿日期: 2001-09-03。

教育部骨干教师基金和山东省自然科学基金资助项目 (No. Y2000B08)。

* 通讯联系人。

第一作者: 尹汉东, 男, 45 岁, 教授; 研究方向: 金属有机化学。

0.1152。正交晶系, 空间群 $Pca2_1$, $a = 1.8327(3)$ nm, $b = 0.65678(12)$ nm, $c = 2.2583(4)$ nm, $Z = 4$, $V = 2.718(9)$ nm³, $D_c = 1.528$ g · cm⁻³, $\mu = 1.271$ mm⁻¹, $F(000) = 1272$, 差值电子密度最高和最低峰为 653 和 -327 e · nm⁻³。

2 结果与讨论

2.1 紫外光谱

化合物的紫外光谱都有三个吸收带^[10], 222 nm 处的吸收带属化合物中吗啉荒酸基 $N \cdots C \cdots S$ 基团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 与相应的吗啉荒酸盐相比, 该带红移了 5 nm。258 nm 处的紫外吸收归属于化合物中 $S \cdots C \cdots S$ 基团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。而 CS_2 基中硫原子上非键电子向共轭体系的 $n-\pi^*$ 跃迁的紫外吸收出现在 285 nm。与相应的吗啉荒酸盐相比, 化合物的后两个吸收带蓝移 16 nm。其原因可能是吗啉荒酸基通过硫原子与锡原子配位后, 硫原子上的电子云向锡原子的空 $5d$ 轨道转移, 从而降低了生色团 NCS_2 内的 $\pi-\pi^*$ 和 $p-\pi^*$ 共轭效应, 使共轭体系的 $\pi-\pi^*$ 和 $p-\pi^*$ 跃迁能量升高的缘故。

2.2 红外光谱

化合物碳硫键的不对称伸缩振动 (ν_{as}^C) 和对称伸缩振动 (ν_{s}^C) 吸收分别出现在 1005 cm⁻¹ 和 998 cm⁻¹, 其 $\Delta\nu(\nu_{as}^C - \nu_{s}^C)$ 值为 132 cm⁻¹, 与化合物 R_2NCS_2R ^[11] 相比明显减小, 说明化合物中碳硫双键

和碳硫单键发生了一定程度的平均化, 即碳硫双键也与锡原子发生了配位作用, 由此可以推断, 化合物中吗啉荒酸基应是以双齿形式与锡原子配位。但与相应原料吗啉荒酸盐相比^[12], 其 $\Delta\nu$ 值明显增大, 这说明化合物中吗啉荒酸基是以非均性的双齿形式与锡原子配位^[13], 生成了六配位的有机锡化合物。

2.3 核磁共振氢谱

¹H NMR 的化学位移表明, 化合物芳环上的质子在 7.08 ~ 7.28 间呈现多重峰; 吗啉荒酸基中与氮原子相连的亚甲基上的质子在 3.84 处有吸收; 与锡原子相连的苯基的亚甲基氢 δH 为 2.98, 分别是由一个正常的单峰和一对小卫星峰组成。这是由于 ¹¹⁹Sn-H 耦合的结果, 其耦合常数为 85.06 Hz, 表明配体已与 Sn 配位。

2.4 质谱

从化合物质谱数据分析看出, 该化合物未出现分子离子峰, 最大丰度离子峰为 $[M-2Bz]^+$, 基峰为苯基正离子 ($m/z = 91$), 同时, $[M-Bz]^+$ 也具有较高丰度, 说明化合物中 Sn-C 键较易断裂, 去烃基化是质谱裂解的主要机制。此外, $[M-S_2CNC_6H_5O]^+$ 、 $[SCNC_6H_5O]^+$ 以及 $[SnS_2CN(CH_2CH_2)_2O]^+$ 碎片离子均具有较高丰度, 说明化合物中 Sn-S 键也相对较弱。该化合物未检出质量大于 M^+ 和多于一个锡原子的碎片离子, 表明是以单体形式存在。

2.5 晶体结构

化合物的非氢原子坐标和温度参数见表 1, 有

表 1 化合物的非氢原子坐标参数和各向同性热参数

Table 1 Nonhydrogen Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Temperature Factors ($\times 10^4$ nm²)

atom	x	y	z	U _{eq}	atom	x	y	z	U _{eq}
Sn(1)	3754(1)	3174(1)	2524(1)	57(1)	N(1)	5890(5)	1253(10)	1754(6)	106(4)
N(2)	1700(5)	1166(12)	3375(7)	113(4)	O(1)	6995(4)	-114(12)	1027(5)	98(3)
O(2)	545(4)	-369(14)	4077(5)	102(3)	S(1)	5195(1)	4490(3)	2172(1)	73(1)
S(2)	4598(1)	307(3)	2220(1)	62(1)	S(3)	2950(1)	243(3)	2858(1)	65(1)
S(4)	2294(1)	4344(3)	2879(1)	73(1)	C(1)	4159(5)	4418(16)	3354(5)	79(2)
C(2)	3698(4)	4169(17)	3898(6)	68(3)	C(3)	3298(7)	5769(17)	4122(5)	96(3)
C(4)	2844(7)	5500(30)	4605(6)	128(5)	C(5)	2795(8)	3590(30)	4897(7)	128(5)
C(6)	3210(12)	1980(20)	4641(8)	136(5)	C(7)	3679(6)	2290(20)	4173(7)	92(3)
C(8)	3320(5)	4246(18)	1682(5)	90(3)	C(9)	3816(5)	4270(20)	1176(6)	79(3)
C(10)	3996(10)	2550(20)	861(7)	109(4)	C(11)	4477(13)	2630(30)	350(6)	155(8)
C(12)	4769(9)	4550(30)	215(7)	133(5)	C(13)	4574(10)	6260(30)	465(7)	137(6)
C(14)	4095(8)	6225(19)	994(6)	109(4)	C(15)	5295(4)	1968(10)	2022(5)	69(2)
C(16)	6557(7)	2500(20)	1685(8)	125(5)	C(17)	6864(10)	2050(20)	1147(9)	145(7)
C(18)	6418(8)	-1383(18)	1225(9)	133(7)	C(19)	5984(9)	-950(14)	1673(10)	152(8)
C(20)	2249(4)	1895(10)	3075(5)	66(2)	C(21)	1784(6)	-847(16)	3781(7)	103(3)
C(22)	1104(7)	-1810(20)	3843(9)	123(5)	C(23)	537(7)	1583(18)	3797(8)	129(6)
C(24)	1138(7)	2405(19)	3718(11)	156(8)					

表2 化合物的重要键长和键角

Table 2 Selected Bond Distances (nm) and Angles (°)

Sn(1)-S(1)	0.2532(2)	N(1)-C(15)	0.1333(12)	Sn(1)-C(11)	0.2175(9)
Sn(1)-S(2)	0.2890(2)	N(1)-C(16)	0.1482(13)	Sn(1)-C(18)	0.2178(10)
Sn(1)-S(3)	0.2539(2)	O(1)-C(18)	0.1419(14)	S(3)-C(20)	0.1751(7)
Sn(1)-S(4)	0.2896(8)	O(1)-C(17)	0.1466(15)	N(2)-C(20)	0.1303(13)
S(1)-C(15)	0.1700(7)	S(2)-C(15)	0.1738(7)	S(4)-C(20)	0.1641(7)
N(2)-C(21)	0.1617(16)				
S(1)-Sn(1)-S(2)	65.76(6)	S(1)-Sn(1)-S(3)	147.02(6)	Sn(1)-C(8)-C(19)	117.3(7)
S(1)-Sn(1)-S(4)	147.23(4)	S(3)-Sn(1)-S(4)	65.34(6)	S(1)-C(15)-N(1)	121.4(6)
S(1)-C(15)-S(2)	118.7(5)	C(20)-S(4)-Sn(1)	82.2(3)	S(3)-C(20)-N(2)	118.9(6)
C(15)-S(1)-Sn(1)	82.1(3)	C(20)-S(3)-Sn(1)	92.3(2)	C(18)-O(1)-C(1)	112.8(10)
C(15)-S(2)-Sn(1)	93.0(3)	S(3)-Sn(1)-C(8)	107.0(3)	S(2)-Sn(1)-C(8)	103.1(3)
S(1)-Sn(1)-C(1)	79.2(3)	S(3)-Sn(1)-C(1)	103.1(3)	S(4)-Sn(1)-C(8)	79.6(3)
S(1)-Sn(1)-C(8)	89.8(3)	Sn(1)-C(8)-C(19)	117.3(7)	S(2)-Sn(1)-S(4)	146.78(6)
C(1)-Sn(1)-C(8)	139.1(3)	S(3)-C(20)-S(4)	119.1(5)	S(2)-C(15)-N(1)	119.8(5)
S(4)-C(20)-N(2)	122.0(6)	S(1)-C(15)-S(2)	118.7(5)	C(23)-O(2)-C(2)	114.8(10)
S(2)-Sn(1)-C(1)	107.7(3)	S(4)-Sn(1)-C(1)	88.7(3)		

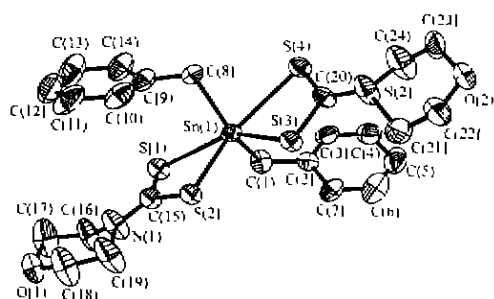


图1 化合物的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of compound

关键长和键角列于表2。

化合物的分子结构如图1所示。该化合物的晶体是由分离的分子组成,锡原子为畸变的八面体构型。在锡原子的配位圈内,Sn(1)与S(1),S(2),S(3),S(4)之间的距离分别为:Sn(1)-S(1),0.2532(2) nm, Sn(1)-S(2),0.22890(2) nm, Sn(1)-S(3),0.2539(2) nm, Sn(1)-S(4),0.2896(8) nm,与化合物 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ ^[14]的Sn-S键长基本一致。并且其值均远小于这两种原子的范德华半径之和(0.4 nm),说明在化合物中吗啉荒酸配体均以非均性的双齿形式与锡原子键合,生成六配位的有机锡化合物。化合物中,锡原子周围的配位环境是:S(1),S(2),S(3),S(4)处于赤道位置,而C(1)和C(8)处于轴向位置,形成了八面体结构。处于轴向位置的苄基亚甲基碳C(1)与处于赤道位置的S(1),S(2),S(3),S(4)的键角数据分别为C(1)-Sn(1)-S(1),79.2(3)°;C(1)-Sn(1)-S(2),107.7(3)°;C(1)-Sn(1)-S(3),

103.1(3)°;C(1)-Sn(1)-S(4),88.7(3)°。只有一个角接近于90°,其它三个角与90°均有较大偏离。处于轴向位置的另一个苄基亚甲基碳C(8)与处于赤道位置的S(1),S(2),S(3),S(4)的键角数据与上述情况类似,其数据分别为89.8(3)°;103.1(3)°;107.0(3)°;79.6(4)°。三对处于对角位置原子的键角数据为:S(1)-Sn(1)-S(3),147.02(6)°;S(2)-Sn(1)-S(4),146.78(6)°;C(1)-Sn(1)-C(8),139.1(3)°。这些数据与180°均有较大偏离,由此可见,该化合物为畸变程度较大的八面体结构。

此外,在化合物的两个吗啉荒酸配体中,吗啉环均以稳定的椅式构象存在,其环内角均接近于正常的四面体角109.5°。

参 考 文 献

- [1] Brown N. M. *Tin-based Antitumour Drugs*, Springer-Verlag: Berlin., 1990, p69.
- [2] Gielen M., Boualam M., Mahieu B. et al *Appl. Organomet. Chem.*, 1994, 8, 19
- [3] YIN Han-Dong(尹汉东), ZHANG Ru-Fen(张如芬), MA Cun-Lin(马春林) *Yingyong Huaxue(Chin. Appl. Chem.)*, 1998, 15(6), 53.
- [4] YIN Han-Dong(尹汉东), ZHANG Ru-Fen(张如芬), MA Cun-Lin(马春林) *Youji Huaxue(Chin. J. Org. Chem.)*, 2000, 20, 108.
- [5] XIE Qing-Lan(谢庆兰), YANG Ying-Huan(杨应怀), ZHANG Zi-Qiang(张自强) *Hecheng Huaxue(Chin. J. Syn.*

- Chem.*), **1996**, **4**, 233.
- [6] YIN Han-Dong(尹汉东), ZHANG Ru-Fen(张如芬), MA Cun-Lin(马春林) *Youji Huaxue(Chin. J. Org. Chem.)*, **1999**, **19**, 413.
- [7] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Chuan-Hua(王传华), ZHANG Ru-Fen(张如芬) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**, 619.
- [8] YIN Han-Dong(尹汉东), MA Cun-Lin(马春林) *Yingyong Huaxue(Chin. Appl. Chem.)*, **2000**, **17**, 375.
- [9] Nair G. G. R., Rao V. R. S., Murthy A. R. V. *Mikrochim. Acta*, **1961**, 741.
- [10] ZHU Hai-Liang(朱海亮) *Master Thesis of Lanzhou University(兰州大学硕士论文)*, **1988**, p49.
- [11] Bonozi F. *J. Organomet. Chem.*, **1967**, **9**, 395.
- [12] YIN Han-Dong(尹汉东), ZHANG Ru-Fen(张如芬), MA Cun-Lin(马春林) *Liaocheng Shiyan Xuebao(J. Liaocheng Teachers University, Natural Science)*, **1999**, **12**, 38.
- [13] YIN Han-Dong(尹汉东), WANG Yong(王勇), ZHANG Ru-Fen(张如芬) et al *Guodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **2000**, **21**, 1231.
- [14] Dakternieks D., Zhu H., Masi D. et al *Inorg. Chem.*, **1992**, **31**, 3601.

Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Dibenzyltin Bis(Dithiomorpholinocarbamate)

YIN Han-Dong* WANG Chuan-Hua WANG Yong ZHANG Ru-Fen MA Chun-Lin

(Department of Chemistry, Liaocheng Teachers University, Liaocheng 252059)

Dibenzyltin bis(dithiomorpholinocarbamate) was synthesized by the reaction of dibenzyltin dichloride with dithiomorpholinocarbamate. The compound was characterized by elemental analysis, IR, ^1H NMR and MS. and the crystal structure was determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to orthorhombic with space group $Pca2_1$, $a = 1.8327(3)$ nm, $b = 0.65678(12)$ nm, $c = 2.2583(4)$ nm, $Z = 4$, $V = 2.718(9)$ nm³, $D_c = 1.528\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 1.271\text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1272$, $R_1 = 0.0434$, $wR_2 = 0.1152$. In the crystals, the structures consist of discrete molecules containing six-coordinate tin atoms in a distorted octahedron configuration.

Keywords: dibenzyltin dithiomorpholinocarbamate synthesis crystal structure