

三环己基羧酸锡的分子结构和晶体结构

王如骥* 王宏根 姚心侃

(南开大学测试计算中心, 天津)

谢庆兰 王明德 陈立

(南开大学元素有机化学研究所, 天津)

用单晶 X 射线衍射技术测定了三个三环己基羧酸锡化合物——三环己基丁酸锡 (**1**), 三环己基-间氯代苯甲酸锡(**2**), 三环己基-间溴代苯甲酸锡(**3**)的分子和晶体结构。三种化合物均属正交晶系, 空间群分别为: $P2_12_12_1$ (**1**), $Pnaa$ (**2**), $Pnaa$ (**3**)。 **1** 的晶胞参数为: $a=9.963(2)$, $b=11.004(3)$, $c=20.144(6)$ Å, $Z=4$ 。 **2** 的晶胞参数为: $a=8.135(2)$, $b=16.716(3)$, $c=36.426(6)$ Å, $Z=8$ 。 **3** 的晶胞参数为: $a=8.165(1)$, $b=16.714(3)$, $c=36.710(4)$ Å, $Z=8$ 。在 **1** 的晶体中, 锡原子呈五配位的三角双锥构型。桥联的羧基使其结构成为含有两种不同 Sn—O 键(2.198(4)和 2.427(3) Å)的线型聚合物。 **2** 和 **3** 的晶体则是由孤立的分子所组成。在每个分子中, 四配位的锡原子呈畸变的四面体构型。羧基不能象在化合物 **1** 中那样在锡原子之间成桥, 可能主要是由于环己基与卤代苯甲酸根之间的空间位阻效应所致。

三环己基锡化合物作为杀螨剂具有活性好、选择性高、残留量小、对生态平衡影响小等特点, 已日益得到人们的重视。早期对甲基乙酸硅和甲基羧酸锡红外光谱的研究, 发现它们的吸收光谱有明显的差异^[1]。这些差异最初用固体中存在着 Me_3Sn^+ 和 Me_2Sn^{2+} 离子来解释。而 Beattie 和 Gilson^[2] 则建议用桥联的羧酸根或其它基团使锡形成五或六配位环境来解释这些差异。近年来, 许多有机锡化合物的 X 射线结构分析已经证明了这一看法: 锡不仅能象与它同族的碳、硅那样形成四配位化合物^[3, 4], 而且也能广泛地形成五配位^[5-8]或六配位^[7, 8]的化合物。

我们合成了一系列未见报道的三环己基羧酸锡^[9], 并使用 X 射线单晶结构分析技术测定了其中三种化合物——三环己基丁酸锡(**1**), 三环己基-间氯代苯甲酸锡(**2**), 和三环己基-间溴代苯甲酸锡(**3**)的分子结构和晶体结构。

实 验

样品的制备 令三环己基锡氯化物与氢氧化钠水溶液及相应的羧酸反应, 可生成白色的固体, 将产物用乙醇重结晶数次, 取适量晶体溶于乙醇中, 静置数天, 即可得到无色透明, 适合于进行 X 射线结构分析的单晶样品。

晶体结构的测定及修正 在装有石墨单色器的 Enraf-Nonius CAD4 四圆衍射仪上, 以 $Mo K_{\alpha}$ 辐射($\lambda=0.71073$ Å)为入射辐射, 实验温度为 $23 \pm 1^\circ C$, 扫描方式为 $\omega-2\theta$, 分别收集化合物 **1**, **2**, **3** 的衍射强度数据。表 1 所列为三种化合物的结晶学数据和收集衍射强度数据的条件。测得的衍射强度数据经 Lp 校正和经验吸收校正后, 被还原为结构振幅数据。三者均是首先用 Patterson 法确定了重原子锡的坐标, 并在其后的几轮差值 Fourier 合成中陆续找

表 1 化合物 1, 2, 3 的结晶学参数及强度数据的收集条件

化合物:	1	2	3
分子式:	$(C_6H_{11})_3SnO_2CC_3H_7$	$(C_6H_{11})_3SnO_2CC_6H_4Cl-m$	$(C_6H_{11})_3SnO_2CC_6H_4Br-m$
M_r :	455.25	523.72	568.16
晶系, 空间群:	正交 $P2_12_12_1$	正交 $Pnca$	正交 $Pnca$
晶胞参数:	$a(\text{Å})$: 9.963(2)	8.135(2)	8.165(1)
	$b(\text{Å})$: 11.004(3)	16.716(3)	16.714(3)
	$c(\text{Å})$: 20.144(6)	36.426(6)	36.710(4)
	$V(\text{Å}^3)$: 2208.5	4953.0	5009.8
	Z : 4	8	8
	$D(\text{g/cm}^3)$: 1.37	1.41	1.51
2θ 范围:	$4^\circ < 2\theta < 56^\circ$	$4^\circ < 2\theta < 56^\circ$	$4^\circ < 2\theta < 50^\circ$
独立衍射点数:	3012	6514	4996
可观察衍射点数目 ($F_0^2 > 3\sigma(F_0^2)$):	2367	1773	984
偏差因子 R :	0.024	0.023	0.083
R_w :	0.025	0.032	0.093
最后一轮差值 Fourier 最高峰 ($e/\text{Å}^3$)	0.72	0.36	1.02

到其余所有的非氢原子坐标, 以及 1, 2 中的全部氢原子坐标, 对 3 则未进一步确定氢原子的位置. 在全矩阵最小二乘修正中, 对所有的非氢原子采用各向异性热振动参数, 对氢原子采用各向同性热振动参数. 这三种化合物最终的偏差因子 R 值见表 1.

表 2 是化合物 1, 2, 3 的非氢原子坐标参数及等同温度因子 (B_{eq}) 值. 表 3, 4 分别是三种化合物中重要的键长和键角值. 图 1, 2, 3 则分别是化合物 1, 2, 3 的结构透视图.

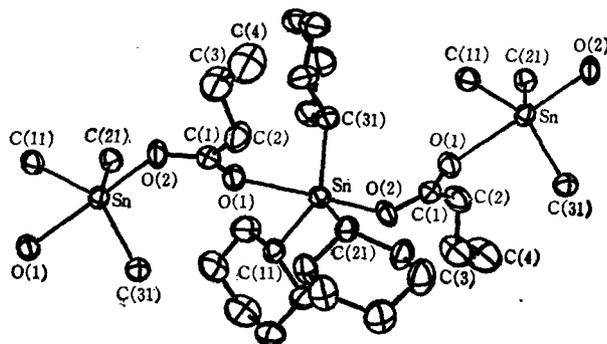


图 1 化合物 1 的分子结构

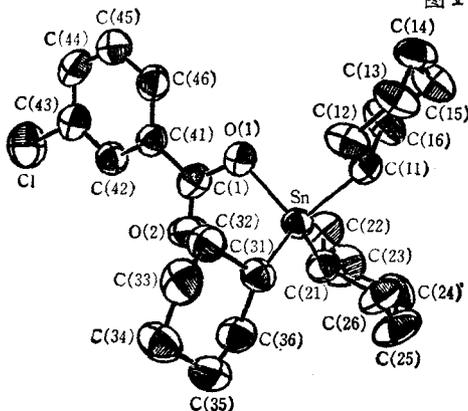


图 2 化合物 2 的分子结构

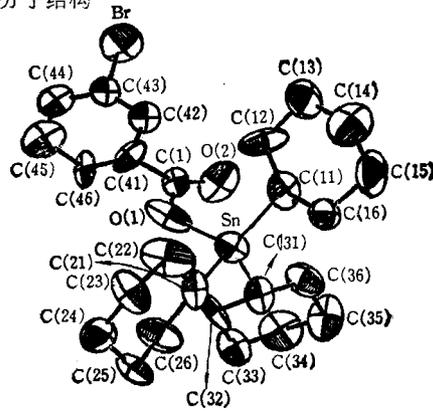


图 3 化合物 3 的分子结构

表 2 化合物 1, 2, 3 的非氢原子坐标参数及等同温度因子

原子	1				2			
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq}^*	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq}
Sn	0.01518(3)	0.07735(3)	0.21903(2)	2.153(4)	0.05731(7)	0.01964(3)	0.14041(2)	3.921(9)
C(11)	0.0860(6)	0.2035(5)	0.1448(3)	2.9(1)	-0.120(1)	-0.0529(5)	0.1695(2)	4.4(2)
C(12)	0.2206(6)	0.2568(6)	0.1586(3)	4.3(1)	-0.211(1)	-0.1111(6)	0.1443(3)	6.5(2)
C(13)	0.2657(6)	0.3503(6)	0.1070(4)	4.3(1)	-0.336(1)	-0.1607(6)	0.1674(3)	6.6(3)
C(14)	0.2504(7)	0.3019(7)	0.0375(3)	5.4(1)	-0.253(1)	-0.2027(5)	0.1990(3)	6.2(3)
C(15)	0.1161(7)	0.2501(6)	0.0238(3)	4.6(1)	-0.164(1)	-0.1458(5)	0.2231(3)	6.4(2)
C(16)	0.0742(6)	0.1565(6)	0.0741(3)	3.8(1)	-0.043(1)	-0.0949(5)	0.2009(2)	5.7(2)
C(21)	-0.1968(5)	0.0383(4)	0.2065(3)	2.54(9)	-0.047(1)	0.0916(5)	0.0977(2)	5.0(2)
C(22)	-0.2261(5)	-0.0729(6)	0.1638(3)	3.6(1)	-0.090(1)	0.0479(6)	0.0627(3)	6.4(3)
C(23)	-0.3767(6)	-0.0958(6)	0.1579(4)	4.9(1)	-0.165(2)	0.1064(7)	0.0343(3)	7.8(3)
C(24)	-0.4489(6)	0.0144(6)	0.1313(4)	4.8(2)	-0.305(1)	0.1520(7)	0.0497(3)	7.0(3)
C(25)	-0.4210(6)	0.1265(6)	0.1714(4)	4.3(1)	-0.264(1)	0.1949(6)	0.0838(3)	8.2(3)
C(26)	-0.2696(5)	0.1510(5)	0.1783(3)	3.3(1)	-0.193(1)	0.1395(5)	0.1120(3)	6.6(3)
C(31)	0.1366(5)	0.0213(5)	0.2032(3)	2.8(1)	0.215(1)	0.0785(5)	0.1788(2)	4.5(2)
C(32)	0.2832(5)	0.0519(5)	0.2910(3)	3.7(1)	0.359(1)	0.0259(6)	0.1921(2)	5.4(2)
C(33)	0.3748(7)	0.0027(7)	0.3462(4)	4.8(1)	0.458(1)	0.0682(6)	0.2216(3)	6.7(3)
C(34)	0.3283(7)	0.0414(6)	0.4143(3)	4.6(1)	0.521(1)	0.1476(6)	0.2089(3)	6.7(3)
C(35)	0.1820(7)	0.0096(6)	0.4257(3)	4.8(1)	0.382(1)	0.2003(6)	0.1963(3)	6.3(3)
C(36)	0.0927(6)	0.0621(6)	0.3715(3)	3.7(1)	0.279(1)	0.1590(5)	0.1674(3)	5.3(2)
C(1)	-0.1096(5)	0.3133(5)	0.3212(3)	2.7(1)	0.305(1)	-0.0481(5)	0.0971(2)	4.6(2)
O(1)	0.1000(3)	-0.0756(4)	0.1627(2)	2.91(6)	0.1848(8)	-0.0753(4)	0.1175(2)	5.2(2)
O(2)	-0.0401(3)	0.2644(3)	0.2767(2)	2.88(6)	0.3343(8)	0.0234(4)	0.0944(2)	6.0(2)
Cl	—	—	—	—	0.7196(4)	-0.1122(2)	-0.00583(8)	8.32(3)
Br	—	—	—	—	—	—	—	—
C(2)	-0.2161(7)	0.2413(6)	0.3572(3)	3.8(1)	—	—	—	—
C(3)	-0.2208(7)	0.2652(6)	0.4312(3)	5.3(1)	—	—	—	—
C(4)	-0.3318(8)	0.1940(7)	0.4655(4)	6.5(2)	—	—	—	—
C(41)	—	—	—	—	0.402(1)	-0.1099(5)	0.0765(2)	4.1(2)
C(42)	—	—	—	—	0.503(1)	-0.0866(5)	0.0482(2)	4.6(2)
C(43)	—	—	—	—	0.593(1)	-0.1430(6)	0.0302(2)	5.0(2)
C(44)	—	—	—	—	0.581(1)	-0.2217(5)	0.0385(2)	5.4(2)
C(45)	—	—	—	—	0.480(1)	-0.2464(7)	0.0663(3)	6.0(2)
C(46)	—	—	—	—	0.389(1)	-0.1911(6)	0.0854(3)	5.2(2)

原子	3				原子	3			
	x	y	z	B _{eq}		x	y	z	B _{eq}
Sn	0.4567 (3)	0.4808 (2)	0.14123 (7)	4.82 (4)	C(35)	0.142 (4)	0.294 (2)	0.198 (1)	8 (1)
C(11)	0.634 (3)	0.553 (2)	0.1688 (9)	3.9 (8)	C(36)	0.240 (5)	0.340 (2)	0.169 (1)	7 (1)
C(12)	0.730 (4)	0.603 (3)	0.145 (1)	9 (1)	C(1)	0.211 (4)	0.550 (2)	0.0969 (8)	4.9 (7)
C(13)	0.854 (4)	0.667 (2)	0.167 (1)	6 (1)	O(1)	0.330 (2)	0.570 (1)	0.1206 (6)	6.1 (6)
C(14)	0.765 (5)	0.708 (2)	0.198 (1)	6 (1)	O(2)	0.177 (3)	0.477 (2)	0.0965 (7)	7.5 (7)
C(15)	0.682 (5)	0.645 (2)	0.2239 (9)	6 (1)	Cl	—	—	—	—
C(16)	0.552 (5)	0.598 (2)	0.203 (1)	7 (1)	Br	-0.2247 (6)	0.6099 (3)	-0.0051 (1)	8.7 (1)
C(21)	0.569 (4)	0.412 (2)	0.099 (1)	5.8 (9)	C(2)	—	—	—	—
C(22)	0.601 (4)	0.449 (2)	0.0644 (9)	7 (1)	C(3)	—	—	—	—
C(23)	0.670 (6)	0.396 (3)	0.084 (1)	8 (1)	C(4)	—	—	—	—
C(24)	0.817 (6)	0.341 (3)	0.051 (1)	9 (1)	C(41)	0.112 (4)	0.617 (2)	0.0790 (8)	4.8 (8)
C(25)	0.778 (6)	0.301 (2)	0.084 (1)	11 (1)	C(42)	0.003 (2)	0.585 (2)	0.050 (1)	6 (7)
C(26)	0.709 (5)	0.364 (2)	0.114 (1)	7 (1)	C(43)	-0.085 (3)	0.644 (2)	0.032 (1)	5 (5)
C(31)	0.304 (3)	0.420 (2)	0.179 (1)	4.6 (9)	C(44)	-0.073 (3)	0.725 (2)	0.0393 (9)	4.8 (9)
C(32)	0.160 (3)	0.478 (2)	0.1933 (8)	6.0 (7)	C(45)	0.037 (4)	0.750 (3)	0.068 (1)	7.1 (9)
C(33)	0.050 (5)	0.434 (2)	0.223 (1)	6.0 (9)	C(46)	0.128 (4)	0.689 (2)	0.089 (1)	4.5 (9)
C(34)	0.000 (3)	0.352 (3)	0.211 (1)	8 (1)					

$$*B_{eq} = \frac{4}{3} [a^2 \cdot B_{11} + b^2 \cdot B_{22} + c^2 \cdot B_{33} + ab(\cos \gamma) B_{12} + ac(\cos \beta) B_{13} + bc(\cos \alpha) B_{23}]$$

表 3 化合物 1, 2, 3 中与 Sn, O, Cl, Br 原子有关的键长(Å)

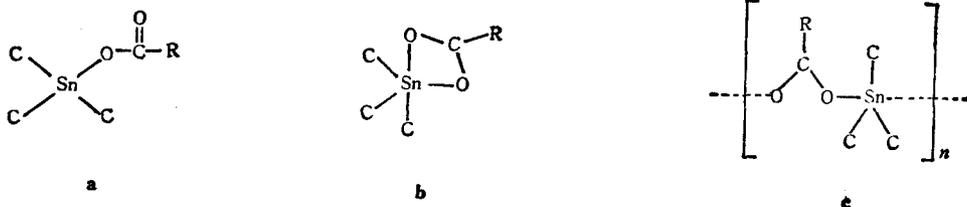
	1	2	3		1	2	3
Sn—C(11)	2.158 (5)	2.162 (5)	2.138 (10)	C(1)—O(1)	1.268 (7)	1.312 (6)	1.344 (14)
Sn—C(21)	2.170 (4)	2.142 (5)	2.136 (11)	C(1)—O(2)	1.254 (6)	1.221 (6)	1.143 (12)
Sn—C(31)	2.173 (5)	2.139 (5)	2.114 (11)	Cl—C(43)	—	1.746 (5)	—
Sn—O(1)	2.198 (4)	2.072 (3)	1.965 (9)	Br—C(43)	—	—	1.853 (12)
Sn—O(2)	2.427 (3)	2.810 (7)	2.811 (23)				

表 4 化合物 1, 2, 3 中与 Sn, O 原子有关的键角(°)

	1	2	3		1	2	3
C(11)—Sn—C(21)	111.4 (2)	114.0 (2)	110.9 (4)	O(1)—Sn—O(2)	169.6 (1)	51.3 (2)	50.4 (9)
C(11)—Sn—C(31)	122.8 (2)	109.8 (2)	111.3 (4)	O(1)—C(1)—O(2)	123.7 (5)	122.0 (5)	114 (1)
C(11)—Sn—O(1)	90.6 (2)	95.9 (2)	96.5 (3)	O(1)—C(1)—C(41)	—	115.9 (6)	118 (1)
C(11)—Sn—O(2)	82.0 (2)	146.1 (3)	147 (1)	O(2)—C(1)—C(41)	—	122.2 (6)	126 (1)
C(21)—Sn—C(31)	125.2 (2)	117.0 (2)	117.7 (5)	O(1)—C(1)—C(2)	115.8 (5)	—	—
C(21)—Sn—O(1)	99.3 (2)	109.6 (2)	110.6 (4)	O(2)—C(1)—C(2)	120.4 (4)	—	—
C(21)—Sn—O(2)	90.2 (1)	82.6 (3)	85 (1)	Sn—O(1)—C(1)	129.4 (3)	109.7 (3)	116.2 (8)
O(31)—Sn—O(1)	88.3 (2)	108.3 (2)	107.7 (3)	Sn—O(2)—C(1)	146.3 (3)	77.0 (5)	78 (2)
O(31)—Sn—O(2)	89.6 (2)	84.2 (3)	83 (1)				

结果与讨论

当三环己基锡氢氧化物与一分子羧酸发生反应生成三环己基羧酸锡时,因参加反应的羧基上存在着两个可配位的氧原子,从而可能与三环己基锡生成四或五配位的有机锡化合物.根据文献[10]总结的规律,在五配位锡的三角双锥构型中,电负性高的原子优先占据轴向位置.因此,所生成的三环己基羧酸锡可能具有以下三种结构:



其中结构 a 为四面体形配位^[3,4],而结构 b, c 则为三角双锥构型.

经结构分析确定, **1** 的结构与推测的结构 c 相符. 通过羧基的桥联作用, 化合物 **1** 中形成线型的聚合物. 在中心原子锡的周围, 三个来自环己基的碳原子和两个来自不同的丁酸根的氧原子形成五配位的三角双锥结构. 三个碳原子占据了三角双锥赤道平面上的三个位置, 锡原子偏离三个碳原子所在的赤道平面之距离为 0.099 Å, 两个氧原子则占据了位于该平面两侧的轴向位置. 在这个五配位化合物中, 轴向的 Sn—O 键长于赤道平面上的 Sn—C 键. 与标准的三角双锥配位结构(六个 90° 夹角, 三个 120° 夹角, 一个 180° 夹角)相比较, 偏离最大的是 O(1)—Sn—O(2) 键角 [169.6(1)°].

化合物 **2**, **3** 的晶体都是由孤立的分子所组成. 在锡原子的配位圈内, **2**, **3** 中 Sn 与 O(2) 的距离分别是 2.810(7) 和 2.81(2) Å. 其值已大大超过两种原子的共价半径和 (2.16 Å), 即: Sn 与 O(2) 原子间的键合作用甚弱. 在锡原子的配位圈内, 如不考虑 O(2) 原子, 则所有键角中与标准四面体几何相差最大的键角为 C(11)—Sn—O(1) [分别是 95.9(2)° (**2**) 和 96.5(3)° (**3**)]. 相反, 若将 O(2) 原子考虑在内, 则所有键角中与标准三角双锥几何相差最大的键角为 C(11)—Sn—O(2) [分别是 146.1(3)° 和 147.1(1)°], 与标准值相差有 33° 之多. 因此, 我们认为化合物 **2**, **3** 的结构基本符合推测的结构式 a, 在锡原子周围形成了四配位的畸变四面体结构.

表 5 几种有机锡化合物中的配位键长(Å)

	1	2	3	4	5	6
Sn—O(1)	2.198	2.072	1.965	2.12	2.08	2.14
Sn—O(2)	2.427	2.810	2.811	2.95	3.11	2.65
Sn—C 平均	2.167	2.148	2.129	2.19	2.27	2.17
锡原子的配位情况	五配位 三角双锥	四配位 四面体	四配位 四面体	四配位 四面体	四配位 四面体	五配位 三角双锥

表 5 所列是化合物 **1**, **2**, **3** 和三环己基乙酸锡(**4**)^[3], 三环己基三氟乙酸锡(**5**)^[4], 三苄基乙酸锡(**6**)^[5] 中的配位键长. Alcock 和 Timms^[3] 在测定了化合物 **4**, **6** 的结构之后, 认为阻止第二个乙酸分子接近锡原子, 而使化合物 **4** 不能象化合物 **6** 那样形成线型聚合物的原因是庞

大的环己基的空间位阻作用。但是,若将化合物 **1** 与 **4** 的结构相比较,可以看到同是三环己基羧酸锡,丁酸盐可以形成与 **6** 相似的链式结构,而空间位阻相对较小的乙酸盐却不能。这说明阻止这类化合物形成线型聚合物的原因并不仅仅是空间位阻效应,它与相应羧酸自身的性质也有关系。但是,鉴于卤代苯甲酸根是一个很大的基团,因而我们相信化合物 **2**, **3** 不能形成线型聚合物的主要原因仍是空间位阻作用。

在 **1** 中,由于羧基在两个锡原子之间成桥,且两种 Sn—O 键强度接近,使羧基上两个氧原子周围的环境基本上相同,因而与 **2—6** 相比, **1** 中的两种 C—O 键有明显的平均化趋势。与 **1** 相比,化合物 **6** 虽有相似的线型聚合物结构,但其两种 Sn—O 键强度相差悬殊,因此,乙酸根上的 C—O 键长(1.31 和 1.21Å)仍然分别是典型的碳—氧单键和双键的长度。

参 考 文 献

- [1] Okawara, R.; Webster, D. E.; Rochow, E. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 3287.
- [2] Beattie, I.R.; Gilson, T., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2585.
- [3] Alcock, N. W.; Timms, R. E., *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 1876.
- [4] Calogero, S.; Ganis, P.; Peruzzo, V.; Tagliavini, G., *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *191*, 381.
- [5] Alcock, N. W.; Timms, R. E., *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 1873.
- [6] Harrison, P. G.; Philips, R. C., *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 37.
- [7] Einstein, F. W. B.; Penfold, B. R., *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 3019.
- [8] Harrison, P. G.; King, T. J.; Healy, M. A., *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *182*, 17.
- [9] 谢庆兰,王明德,陈立,申洋文, *化学学报*, **1988**, *46*, 831.
- [10] Nardelli, M.; Pelizzi, C.; Pelizzi, G., *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *112*, 263.

The Crystal and Molecular Structures of Tricyclohexyltin Carboxylates

Wang Ru-Ji* Wang Hong-Gen Yao Xin-Kan

(Test and Computer Center, Nankai University, Tianjin)

Xie Qing-Lan Wang Ming-De Chen Li

(Institute of Elemento-organic Chemistry, Nankai University, Tianjin)

Abstract

The crystal and molecular structures of tricyclohexyltin butyrate (**1**), tricyclohexyltin *m*-chlorobenzoate (**2**), and tricyclohexyltin *m*-bromobenzoate (**3**) have been determined by three-dimensional X-ray method. Crystals of **1** are orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, with $a=9.963(2)$, $b=11.004(3)$, $c=20.144(6)$ Å, $Z=4$, those of **2** are orthorhombic, space group $Pnaa$, with $a=8.135(2)$, $b=16.716(3)$, $c=36.426(6)$ Å, $Z=8$, those of **3** are orthorhombic, space group $Pnaa$, with $a=8.165(1)$, $b=16.714(3)$, $c=36.710(4)$ Å, $Z=8$. In the crystals of **1**, the tin atoms rendered five-coordinate in a trigonal bipyramidal structure by bridging carboxyl group. The resulting structure is a linear polymer containing two different Sn—O bond lengths of 2.198(4) and 2.427(3) Å. In the crystals of **2** and **3**, the structures consist of discrete molecules containing four-coordinate tin atoms in a distorted tetrahedral configurations. The bridging carboxyl groups are prevented from approaching the tin atoms probably by steric repulsion between the cyclohexyl groups and the halobenzoate.