芳香酸环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡酯的合成及结构

龚根飞 宋冉 邹引波 林森*

(南昌大学化学系 南昌 330031)

摘要 合成了 11 个芳香酸环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡酯, 并通过 ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR 和元素分析对目标化合物结构进行了表征. 生物活性测试的初步结果表明, 该类化合物具有一定的杀螨活性.

关键词 混合三烷基锡化合物; 合成; 结构; 杀螨活性

Syntheses and Characterization of Cyclohexyl(phenyl)-[(trimethylsilyl)methyl]stannyl Aromatic Carboxylates

Gong, Genfei Song, Ran Zou, Yinbo Lin, Sen*

(Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031)

Abstract Eleven cyclohexyl(phenyl)[(trimethylsilyl)methyl]stannyl aromatic carboxylates were synthesized and characterized through ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR spectra and elemental analysis. The preliminary bioassay tests demonstrated that these compounds have a high acaricidal activity.

Keywords mixed trialkyltin; synthesis; characterization; acaricidal activity

许多三烷基锡化合物由于具有一定的生物活性, 已被广泛作为杀螨剂、杀虫剂和杀菌剂应用于农业生产中. 如杀菌剂薯瘟锡(三苯基醋酸锡)、毒菌锡(三苯基氢氧化锡), 以及果树杀螨剂三环己基氢氧化锡、螨烷锡 $[(\text{PhC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)_3\text{Sn}]_2\text{O}$ 等. 大量的研究表明, 三烷基锡化合物的生物活性与锡原子上烷基的种类有关^[1-3]; 并且对于分子中同时含有环己基、丁基或苯基的混合三烷基锡化合物, 则可能既有杀菌活性, 又有杀螨活性^[4,5]. 杨志强等在对 $\text{Bu}_n\text{Cy}_{3-n}\text{SnX}$ 类化合物研究中, 发现其杀虫和杀菌随着 n 的变化而变化, 当 $n=2$ 时, 这类化合物同时兼有较高的杀菌和杀螨活性^[6]. 另一方面, 由于有机锡化合物在实际应用过程中表现一定程度的毒副作用^[7,8], 因此, 人们合成了各种不同结构的有机锡化合物, 并对它们的结构和生物活性作了广泛的研究, 得到了很多有意义的结果^[9-11]. 谢庆兰等^[12]合成了一系列含硅三烷基锡化合物并对其进行研究, 发现该类化合物在保留较强杀螨活性的同时, 还可能减少其副作用. 我们^[13]曾报道过芳香酸二丁基[(三甲基硅基)甲基]锡酯,

生物活性实验结果表明, 该类化合物同时具有较好的杀螨活性和杀菌活性. 为了进一步探讨混合三烷基锡化合物的结构与生物活性之间的联系, 本文将(三甲基硅基)甲基、苯基和环己基引入同一有机锡分子, 合成了 11 个新的含硅混合三烷基锡化合物——芳香酸环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡酯, 生物活性测定的初步结果表明, 该类化合物具有较好的杀螨活性. 合成反应方程式如 Scheme 1 所示.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker Avance 400 型核磁共振仪, Bruker Avance 600 型核磁共振仪 (CDCl_3 , TMS), Nicolet 460 型 FT 红外光谱仪(液膜法), Vario EL III 型有机元素分析仪; 桂林光学仪器厂 X-5 型显微熔点测定仪(温度未经校正), 南京江南永新光学有限公司 XTB-1 型连续变倍体视显微镜.

$\text{Ph}_2(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{SnI}$ 参照文献[4]合成. 其他试剂均为

* E-mail: senlin@ncu.edu.cn

Received February 1, 2013; revised March 18, 2013; published online March 28, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20762006), the Natural Science Foundation of Jiangxi Province (No. 2007JZH2103.)

国家自然科学基金(No. 20762006)、江西省自然科学基金(No. 2007JZH2103)资助项目.

Scheme 1

国产市售 AR 或 CP 级。

1.2 中间体 1 和 2 的合成

1.2.1 环己基(二苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡(1)的合成

在 250 mL 三颈瓶中加入 2.92 g (0.12 mol) 镁屑, 接上回流冷凝管和恒压滴液漏斗, 将 14.23 g (0.12 mol) CyCl 和 30 mL 无水四氢呋喃的混合液于滴液漏斗中; 往三颈瓶中先加入少量混合液, 待反应引发后, 加入 10 mL 四氢呋喃, 搅拌, 并继续滴加剩下混合液, 保持回流; 滴加完毕后继续加热回流, 至镁屑基本反应完全 (约 1 h)。然后向三颈瓶中滴加 Ph₂(Me₃SiCH₂)SnI 48.70 g (0.10 mol) 和 120 mL 无水甲苯的混合液, 控制滴加速度保持反应回流, 大约 1 h 内滴加完毕, 继续加热回流 5 h, 停止反应, 冷却后, 在冰水浴冷却下加入 5% 盐酸水解, 分液, 水相用 30 mL 乙醚萃取 2 次, 合并有机相, 用无水 MgSO₄ 干燥, 过滤, 旋去溶剂, 减压蒸馏, 收集 b.p. 190 ~ 192 °C/150 Pa 的馏份 34.45 g, 产物 CyPh₂(Me₃SiCH₂)Sn 为无色液体, 产率 77.7%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 0.09 (s, 9H, SiCH₃), 0.33 (s, 2H, SiCH₂); 1.45~2.12 (m, 11H, Cy-H); 7.43~7.47 (m, 6H), 7.65~7.66 (m, 4H) (Ph-H)。¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: -8.6 (SiCH₃), 0.3 (SiCH₂); 25.3, 26.7, 27.3, 29.9 (Cy-C); 126.5, 126.7, 135.4, 138.8 (Ph-C)。

1.2.2 环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]碘化锡(2)的合成

在接有回流冷凝管和滴液漏斗的 1000 mL 的三颈瓶中, 加入 17.73 g (0.04 mol) CyPh₂(Me₃SiCH₂)Sn 和 100 mL 氯仿, 冰水浴冷却下, 滴加 10.15 g (0.04 mol) I₂ 和 400 mL 氯仿的混合液, 搅拌, 控制滴加速度使反应液保持无色状态, 滴完后继续搅拌 2 h, 旋去溶剂, 减压

蒸馏, 收集 b.p. 169~172 °C/100 Pa 的馏份 17.78 g, 产物 CyPh(Me₃SiCH₂)SnI 为无色液体, 产率为 90.1%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 0.06 (s, 9H, SiCH₃), 0.54 (s, 2H, SiCH₂); 1.33~1.96 (m, 11H, Cy-H); 7.36~7.40 (m, 3H, Ph-H), 7.50~7.61 (m, 2H) (Ph-H)。¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 1.5 (SiCH₃), 0.6 (SiCH₂); 26.5, 28.5, 31.1, 34.0 (Cy-C); 128.4, 129.4, 135.8, 139.0 (Ph-C)。

1.3 目标化合物 CyPh(Me₃SiCH₂)SnOCOA_R 的合成

在 100 mL 锥形瓶中加入 1.97 g (4 mmol) CyPh(Me₃SiCH₂)SnI 和 30 mL 乙醚, 再加入 10 mL 10% NaOH 水溶液, 接上回流冷凝管, 搅拌, 加热回流 2 h, 冷却至室温后, 分液, 有机相用水洗 3 次, 旋去溶剂; 所得剩余物移入 100 mL 锥形瓶中, 再加入 0.49 g (4 mmol) 苯甲酸和 30 mL 甲苯, 接上回流冷凝管, 搅拌, 加热回流 3 h 后, 旋去甲苯, 加入 20 mL 石油醚(沸程 60~90 °C)溶解, 再分别用 15 mL 饱和 NaHCO₃ 溶液和 10 mL 水各洗涤 1 次, 有机相加入无水 MgSO₄ 干燥, 过滤, 旋干溶剂, 得到无色粘稠液体 3a。参照上述方法制得目标化合物 3b~3k。

苯甲酸环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡酯(3a): 无色粘稠液体, 产率 89.4%。¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 0.06 (s, 9H, SiCH₃), 0.43 (d, J=13.2 Hz, 1H), 0.51 (d, 1H, J=13.2 Hz) (SiCH₂); 1.36~2.15 (m, 11H, Cy-H); 7.36~7.43 (m, 5H), 7.51 (t, J=7.2 Hz, 1H), 7.66 (d, J=7.2 Hz, 2H, Ph-H), 8.09 (d, J=6.9 Hz, 2H) (Ph-H)。¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ: 1.9 (SiCH₃), 0.5 (SiCH₂); 27.1, 29.1, 30.8, 36.0 (Cy-C); 128.6, 129.8, 130.8, 132.3, 132.6, 136.4, 137.4, 142.5 (Ph-C); 172.2 (C=O); IR (film) ν: 2925, 2849, 1639, 1339, 1254, 843, 711, 584, 514, 446. Anal. calcd for C₂₃H₃₂O₂SiSn: C 56.69, H 6.62; found C

56.24, H 6.71.

对甲基苯甲酸环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡酯(**3b**): 无色粘稠液体, 产率为 82.8%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 0.05 (s, 9H, SiCH_3), 0.42 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 0.50 (d, $J=13.2$ Hz, 1H) (SiCH_2); 1.34~2.01 (m, 11H, Cy-H); 2.40 (s, 3H, CH_3); 7.23 (d, $J=7.8$ Hz, 2H, ArH), 7.36~7.42 (m, 3H), 7.65 (d, $J=6.6$ Hz, 2H), 7.98 (d, $J=7.8$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 1.8 (SiCH_3), 0.1 (SiCH_2); 27.1, 29.0, 30.8, 36.0 (Cy-C); 22.1 (CH_3), 128.8, 129.2, 129.8, 130.3, 130.8, 136.6, 142.7, 143.2 (Ar-C); 172.4 (C=O); IR (film) ν : 2924, 2851, 1636, 1338, 1250, 835, 727, 586, 514, 442 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{SiSn}$: C 57.50, H 6.84; found C 57.07, H 6.86.

对甲氧基苯甲酸环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡酯(**3c**): 无色粘稠液体, 产率为 85.6%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 0.05 (s, 9H, SiCH_3), 0.41 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 0.49 (d, $J=13.2$ Hz, 1H) (SiCH_2); 1.36~2.13 (m, 11H, Cy-H); 3.85 (s, 3H, OCH_3); 6.91 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.36~7.41 (m, 3H), 7.66 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 8.06 (d, $J=8.4$ Hz, 2H) (Ar-H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 2.0 (SiCH_3), 0.5 (SiCH_2); 27.2, 29.1, 30.9, 36.0 (Cy-C); 55.9 (OCH_3); 113.9, 124.8, 129.0, 129.8, 132.8, 136.7, 142.8, 163.4 (Ar-C); 172.1 (C=O); IR (film) ν : 2927, 2846, 1636, 1343, 1253, 837, 708, 583, 514, 442 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{SiSn}$: C 55.72, H 6.62; found C 55.41, H 6.71.

邻甲氧基苯甲酸环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡酯(**3d**): 无色粘稠液体, 产率为 78.4%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 0.06 (s, 9H, SiCH_3), 0.43 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 0.53 (d, $J=13.2$ Hz, 1H) (SiCH_2); 1.23~2.16 (m, 11H, Cy-H); 3.89 (s, 3H, OCH_3); 6.95~6.97 (m, 2H), 7.36~7.44 (m, 4H), 7.53 (d, $J=6.0$ Hz, 1H), 7.66 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.89~7.90 (m, 1H) (Ar-H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 1.9 (SiCH_3), 0.3 (SiCH_2); 27.0, 28.9, 30.6, 35.7 (Cy-C); 56.2 (OCH_3); 112.2, 120.2, 122.0, 128.7, 129.5, 132.7, 136.5, 137.2, 142.7, 159.6 (Ar-C); 171.8 (C=O); IR (film) ν : 2925, 2849, 1637, 1343, 1254, 841, 712, 582, 510, 447 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{SiSn}$: C 55.72, H 6.62; found C 55.29, H 6.47.

对氟苯甲酸环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡酯(**3e**): 无色粘稠液, 产率为 81.2%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 0.06 (s, 9H, SiCH_3), 0.43 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 0.51 (d, $J=13.2$ Hz, 1H) (SiCH_2); 1.36~2.15 (m, 11H, Cy-H); 7.08 (t, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.26~7.45 (m, 3H), 7.65

(d, $J=6.6$ Hz, 2H), 8.09 (d, $J=6.0$ Hz, 2H) (Ar-H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 2.0 (SiCH_3), 0.4 (SiCH_2); 27.1, 28.1, 30.8, 36.0 (Cy-C); 115.6, 129.0, 129.9, 133.1, 136.5, 142.3, 165.0, 166.7 (Ar-C); 171.2 (C=O); IR (film) ν : 2925, 2850, 1642, 1335, 1240, 845, 712, 581, 509, 444 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{FO}_2\text{SiSn}$: C 54.67, H 6.18; found C 54.39, H 6.42.

对氯苯甲酸环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡酯(**3f**): 无色粘稠液体, 产率为 86.0%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 0.11 (s, 9H, SiCH_3), 0.50 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 0.55 (d, $J=13.2$ Hz, 1H) (SiCH_2); 1.40~2.23 (m, 11H, Cy-H); 7.43~7.47 (m, 5H), 7.69 (d, $J=6.6$ Hz, 2H), 8.07 (d, $J=8.4$ Hz, 2H) (Ar-H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 1.9 (SiCH_3), 0.4 (SiCH_2); 27.0, 28.9, 30.7, 36.0 (Cy-C); 128.8, 129.2, 129.9, 130.8, 132.1, 136.5, 138.9, 142.2 (Ar-C); 171.1 (C=O); IR (film) ν : 2926, 2850, 1642, 1332, 1253, 842, 714, 591, 523, 454 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{ClO}_2\text{SiSn}$: C 52.95, H 5.99; found C 52.48, H 6.04.

对氨基苯甲酸环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡酯(**3g**): 白色晶体, 产率为 64.6%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 0.05 (s, 9H, SiCH_3), 0.39 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 0.47 (d, $J=13.2$ Hz, 1H) (SiCH_2); 1.33~2.11 (m, 11H, Cy-H); 3.98 (s, 2H, NH_2); 6.63 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.36~7.41 (m, 3H), 7.65 (d, $J=6.6$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J=8.4$ Hz, 2H) (Ar-H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 2.0 (SiCH_3), 0.5 (SiCH_2); 27.2, 29.09, 30.9, 35.9 (Cy-C); 114.3, 121.9, 128.9, 129.7, 132.9, 136.5, 143.1, 150.8 (Ar-C); 172.4 (C=O); IR (KBr) ν : 3449, 3354, 2921, 2847, 1594, 1350, 1250, 838, 707, 582, 509, 438 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{SiSn}$: C 55.00, H 6.62, N 2.79; found C 54.95, H 6.57, N 2.93.

邻氨基苯甲酸环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡酯(**3h**): 无色粘稠液体, 产率为 91.1%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 0.05 (s, 9H, SiCH_3), 0.40 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 0.48 (d, $J=13.2$ Hz, 1H) (SiCH_2); 1.23~2.10 (m, 11H, Cy-H); 5.75 (s, 2H, NH_2); 6.64~6.66 (m, 2H), 7.24 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.36~7.43 (m, 3H), 7.64 (d, $J=6.6$ Hz, 2H), 7.98 (d, $J=7.2$ Hz, 1H) (Ar-H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 1.7 (SiCH_3), 0.2 (SiCH_2); 26.9, 28.8, 30.6, 35.7 (Cy-C); 112.8, 116.4, 116.6, 128.7, 129.5, 133.1, 133.8, 136.3, 142.7, 150.6 (Ar-C); 173.6 (C=O); IR (film) ν : 3480, 3365, 2925, 2849, 1624, 1347, 1254, 842, 746, 587, 524, 440 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{SiSn}$: C 55.00, H 6.62, N 2.79; found C 54.68,

H 6.72, N 2.51.

对硝基苯甲酸环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡酯(**3i**): 浅黄色粘稠液体, 产率为 77.9%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 0.06 (s, 9H, SiCH_3), 0.50 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 0.54 (d, $J=13.2$ Hz, 1H) (SiCH_2); 1.38~2.20 (m, 11H, Cy-H); 7.35~7.43 (m, 3H), 7.52~7.65 (m, 2H), 8.22~8.27 (m, 4H) (Ar-H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 1.8 (SiCH_3), 0.0 (SiCH_2); 26.9, 28.8, 30.6, 36.0 (Cy-C); 123.4, 128.9, 129.6, 131.5, 136.3, 137.1, 141.6, 150.4 (Ar-C); 169.7 (C=O); IR (film) ν : 2925, 2850, 1649, 1333, 1250, 833, 725, 595, 516, 450 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{SiSn}$: C 51.90, H 5.87, N 2.63; found C 51.63, H 5.68, N 2.68.

间硝基苯甲酸环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡酯(**3j**): 浅黄色粘稠液体, 产率为 84.6%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 0.11 (s, 9H, SiCH_3), 0.52 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 0.55 (d, $J=13.2$ Hz, 1H) (SiCH_2); 1.41~2.05 (m, 11H, Cy-H); 7.39~7.47 (m, 3H), 7.61~7.68 (m, 3H), 8.37~8.43 (m, 2H), 8.93 (s, 1H) (Ar-H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 1.6 (SiCH_3), 0.2 (SiCH_2); 26.8, 28.6, 30.6, 36.0 (Cy-C); 125.5, 126.8, 128.6, 129.5, 130.4, 134.2, 136.1, 137.1, 141.6, 148.5 (Ar-C); 169.5 (C=O); IR (film) ν : 2923, 2850, 1619, 1351, 1252, 841, 717, 581, 516, 449 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{SiSn}$: C 51.90, H 5.87, N 2.63; found C 51.66, H 5.76, N 2.52.

邻硝基苯甲酸环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡酯(**3k**): 浅黄色粘稠液体, 产率为 84.2%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 0.05 (s, 9H, SiCH_3), 0.53 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 0.60 (d, $J=13.2$ Hz, 1H) (SiCH_2); 1.23~2.23 (m, 11H, Cy-H); 7.36~7.41 (m, 4H), 7.53~7.56 (m, 2H), 7.59~7.61 (m, 2H), 7.78 (d, $J=7.8$ Hz, 1H) (Ar-H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 1.5 (SiCH_3), 0.2 (SiCH_2); 26.7, 28.6, 30.3, 35.9 (Cy-C); 123.4, 128.4, 129.3, 130.3, 130.9, 132.3, 135.6, 136.0, 136.9, 149.0 (Ar-C); 169.6 (C=O); IR (film) ν : 2925, 2850, 1655, 1343, 1253, 842, 714, 584, 520, 448. Anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{SiSn}$: C 51.90, H 5.87, N 2.63; found C 51.63, H 5.92, N 2.67.

1.4 杀螨活性测定

参照联合国粮农组织(FAO)推荐的测定螨类抗药性的标准方法-玻片浸渍法进行试验, 供试虫源为柑橘全爪螨(*Panonychus citri* mcg), 采自柑橘树叶片. 将目标化合物 **3a**, **3c**, **3f** 分别配制成 100, 50, 10, 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度待用. 挑取柑橘叶片上健康的成螨, 背部朝上黏在双面胶的一侧, 用显微镜检查, 剔除死亡和不活泼的个体, 记载活螨数. 将带螨的一端浸入事先配好的药液中, 10

s 后取出, 迅速用吸水纸吸干螨体及其周围多余的液体, 在温度(25 ± 1) $^{\circ}\text{C}$, 60%~80%湿度的环境下培养 24 h 检查结果. 用毛笔轻触螨体, 以螨足不动者为死亡. 试验重复 3 次. 用杀螨剂三唑锡作为对照品, 以清水为对照, 计算校正死亡率. 测定结果见表 1.

表 1 部分目标化合物的杀螨活性
Table 1 The acaricidal activity of some of title compounds

化合物	测试浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	死亡率/%	校正死亡率 ^a /%
3a	100	80.49	79.34
	50	63.89	61.76
	10	41.86	38.44
	1	20.00	15.29
3c	100	83.33	82.35
	50	75.00	73.53
	10	42.11	38.70
	1	28.21	23.98
3f	100	82.61	81.59
	50	69.29	67.42
	10	41.03	37.56
	1	28.13	23.90
三唑锡	100	95.24	94.98
清水对照		5.26	

^a校正死亡率=(死亡率-清水对照死亡率)/(1-清水对照死亡率) $\times 100\%$.

2 结果与讨论

2.1 含硅混合三烷基碘化锡的合成

混合三烷基卤化锡通常由相应的四烷基锡来制备, 常用的方法有浓盐酸法和卤素法^[4,14]. 浓盐酸法的优点是反应时间短, 易操作. 但在本文中间体的合成中, 浓盐酸与连有 2 个苯环的 $\text{CyPh}_2(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Sn}$ 反应时, 有可能将 $\text{CyPh}_2(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Sn}$ 中的 2 个苯基全部取代下来, 很难控制反应只取代 1 个苯基, 得到的是 $\text{CyPh}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{SnCl}$ 和 $\text{Cy}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{SnCl}_2$ 的混合物, 并且二者不易分离提纯. 本文采用单质 I_2 与 $\text{CyPh}_2(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Sn}$ 反应制备相应的三烷基碘化锡, 具有反应条件温和、易操作和副反应少等特点, 得到了高纯度的 $\text{CyPh}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{SnI}$.

2.2 结构表征

通过 IR, NMR 和元素分析的测定, 确定了目标化合物 $\text{CyPh}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{SnOCOAr}$ 的结构. 从 ^1H NMR 谱图可以看到, 环己基上的 11 个 H 在化学位移 δ 1.23~2.23 之间以多重峰出现; 苯基及芳基上 H 的化学位移均出现在正常范围, 与分子结构相符. Me_3SiCH_2 上甲基都是单峰, 出现在高场位置, 化学位移在 δ 0.05~0.11 之间; 而亚甲基氢的氢谱则出现了裂分, 均为四重峰, 化学位移在 δ 0.39~0.60 之间. 出现四重峰的原因是由于目标化

合物 $\text{CyPh}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{SnOCOAr}$ 中, Sn 原子连有 4 个不同的基团, 为一个手性 Sn 原子, 使与之相连的亚甲基上的两个 H 原子始终处在不同的化学环境当中, 产生不同的化学位移, 并且由于自旋偶合产生裂分, 在 ^1H NMR 谱中形成了一个典型的 A-B 体系, 出现四重峰, 即二个双峰. 在 ^{13}C NMR 谱图中, Me_3SiCH_2 上甲基和亚甲基上碳原子都出现在高场位置, 环己基上 C 原子化学位移出现在 δ 26.7~36.0 之间, 苯基上的碳原子化学位移均在 δ 112.2~166.7 之间, 羰基碳原子的化学位移出现在 δ 169.5~173.6, 这些测定结果进一步验证了目标化合物的结构.

在三烷基锡羧酸酯的红外光谱中, 羧基不对称伸缩振动 ν^{as} 与对称伸缩振动 ν^{s} 频率的差值 $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ 与其 Sn 的配位情况有着密切的关系^[4,15]. 由目标化合物的红外光谱谱图可以看到, 羧基的不对称伸缩振动(ν^{as})与对称伸缩振动(ν^{s})在 1619~1655 和 1332~1347 cm^{-1} 之间, 它们的差值 $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ 为 267~317 cm^{-1} , 与四配位的三[(三甲基硅基)甲基]锡取代苯甲酸酯的 $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ 值^[12]相近, 这表明在芳香酸环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡酯的分子中, 羧基的氧没有与锡原子配位, 中心锡原子为四配位的结构. 没有形成高配位结构的原因, 可能与硅烷基、环己基和苯基的空间位阻有关. 在 581~595 和 509~524 cm^{-1} 之间出现的两个峰, 分别归属于 Sn—C 键的不对称伸缩振动吸收和对称伸缩振动吸收^[4], 440~450 cm^{-1} 出现的峰为 Sn—O 的不对称伸缩振动吸收^[10], 它们为有机锡化合物的主要结构信息; 833~845 和 707~746 cm^{-1} 为 Si—C 的 ν^{as} 和 ν^{s} , 1250~1254 cm^{-1} 为 SiCH_3 的 $\delta_{\text{C-H}}$, 它们是有机硅化合物的主要结构信息^[12].

2.3 生物活性

采用浸渍法对柑桔全爪螨进行室内毒力测定, 初步实验结果表明, 目标化合物有较好的杀螨活性, 在浓度为 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, **3a**, **3c**, **3f** 对螨的杀死率均在 80% 左右, 即使在 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度, 杀螨率也在 61% 以上. 但是, 与 $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{SnOCOAr}$ ^[12] 或三唑锡(三环己基锡化合物)相比较, 目标化合物的杀螨活性有所降低. 三苯基氢氧化锡和三苯基醋酸锡是很好的杀菌剂. 可以认为, 由于苯基的引入, 目标化合物 $\text{CyPh}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{SnOCOAr}$ 的杀螨活性有所降低, 但正是因为如此, 它们可

能会具有一定的杀菌活性. 目标化合物详细的生物活性情况还有待进一步研究.

3 结论

以二苯基[(三甲基硅基)甲基]锡碘化物为原料, 经环己基(二苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡和环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡碘化物等中间体, 合成得到 11 个新的含硅混合三烷基锡化合物——芳香酸环己基(苯基)[(三甲基硅基)甲基]锡酯, 采用 ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR 等方法对目标化合物结构进行了分析和表征. 初步的生物活性测试表明, 目标化合物具有较好的杀螨活性.

References

- [1] Kapoor, R. N.; Apodaca, P.; Montes, M.; Fabiola, D. C.; Keith, H. P. *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 518.
- [2] Basu Baul, T. S. *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, *22*, 195.
- [3] Hadjikakou, S. K.; Hadjiliadis, N. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 235.
- [4] Amini, M. M.; Azadmehr, A.; Alijani, V.; Khavasi, H. R.; Hajiahsrafi, T.; Kharat, A. N. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 355.
- [5] Yuan, F.; Huang, Y.; Xie, Q. *Appl. Organomet. Chem.* **2002**, *16*, 660.
- [6] Yang, Z.-Q.; Xie, Q.-L.; Zhou, X.-Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **1995**, *16*, 59 (in Chinese).
(杨志强, 谢庆兰, 周秀中, 高等学校化学学报, **1995**, *16*, 59.)
- [7] Nath, M. *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, *22*, 598.
- [8] Fargašová, A. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **1997**, *36*, 38.
- [9] Khan, M. I.; Baloch, M. K.; Ashfaq, M.; Stoter, G. J. *Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2554.
- [10] Tzimopoulos, D.; Sanidas, I.; Varvogli, A.; Czapiak, A.; Gdaniec, M.; Nikolakaki, E.; Akrivos, P. D. *J. Inorg. Biochem.* **2010**, *104*, 423.
- [11] Eng, G.; Song, X.; Zapata, A.; de Dios, A. C.; Casabianca, L.; Pike, R. D. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1398.
- [12] Xie, Q.-L.; Lin, S.; Sha, Y.-L. *Chem. J. Chin. Univ.* **1994**, *15*, 1477 (in Chinese).
(谢庆兰, 林森, 沙印林, 高等学校化学学报, **1994**, *15*, 1477.)
- [13] He, X.-L.; Li, F.; Lu, L.-D.; Lin, S.; Yang, X.-J.; Wang, X. *Chem. Reag.* **2009**, *31*, 164 (in Chinese).
(何小立, 李飞, 陆路德, 林森, 杨绪杰, 汪信, 化学试剂, **2009**, *31*, 164.)
- [14] Gitlitz, M. H. *Main Group Met. Chem.*, **1999**, *22*, 641.
- [15] Kamruddin, S. K.; Chattopadhyaya, T. K.; Roy, A. *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 513.

(Li, L.; Lu, Z.)