

# Synthesis and Crystal Structure of Dibutyltin Esters of P-Nitrobenzoic Acid

Wenbin Lv, Xiaowen Wu, Yan Yan, Zhongjun Gao\*

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jining University, Qufu Shandong  
Email: \*zhongjungao@sina.com

Received: May 6<sup>th</sup>, 2018; accepted: May 22<sup>nd</sup>, 2018; published: May 30<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

The title organotin (IV) compound  $\text{Bu}_2\text{Sn}[\text{OOC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2\text{-p})]_2$  has been synthesized by the reaction of dibutyltin oxide with p-nitrobenzoic acid in 1:2 molar ratio. The compound was characterized by elemental analysis, FT-IR,  $^1\text{H}$ NMR spectra and X-ray crystallography. The crystal belongs to triclinic space group Cc,  $a = 1.5604(5)$  nm,  $b = 0.7007(2)$  nm,  $c = 2.2816(7)$  nm;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 103.599(5)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $V = 2.4247(13)$  nm<sup>3</sup>,  $D_c = 1.548$  mg/m<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.102$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1144$ ,  $R = 0.0373$ ,  $wR = 0.0964$ . In the compound Sn atom exhibited six-coordinate with four oxide atoms on the orbital panel and two butyls in symmetry distribution against the plain, which result in compressed tetrahedron bipyramidal geometry.

## Keywords

P-Nitrobenzoic Acid, Synthesis, Crystal Structure

# 对硝基苯甲酸二丁基锡酸酯的合成与晶体结构

吕文斌, 吴晓文, 燕艳, 高中军\*

济宁学院化学与化工系, 山东 曲阜  
Email: \*zhongjungao@sina.com

收稿日期: 2018年5月6日; 录用日期: 2018年5月22日; 发布日期: 2018年5月30日

## 摘要

我们利用二丁基氧化锡、对硝基苯甲酸在摩尔比1:2下进行反应合成了化合物 $\text{Bu}_2\text{Sn}[\text{OOC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2\text{-p})]_2$ 。通过元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱以及X-射线单晶衍射测定了化合物的结构。该化合物晶体属单\*通讯作者。

斜晶系, 空间群Cc,  $a = 1.5604(5)$  nm,  $b = 0.7007(2)$  nm,  $c = 2.2816(7)$  nm;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 103.599(5)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $V = 2.4247(13)$  nm<sup>3</sup>,  $D_c = 1.548$  mg/m<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.102$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1144$ ,  $R = 0.0373$ ,  $wR = 0.0964$ 。该化合物中与锡原子键连的四个氧原子占据了四角双锥的赤道平面, 两个丁基碳原子占据轴向位置。其几何形状是变形的四角双锥结构。

## 关键词

对硝基苯甲酸, 合成, 晶体结构

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

有机锡羧酸酯化合物因具有较强的抗肿瘤活性和多变的空间构型而日益受到人们的重视[1] [2] [3]。细胞毒性实验证明, 这些化合物的抗肿瘤活性与中心锡原子的配位状态有关[4] [5]。而中心锡原子的配位形式取决于直接与锡原子相连的烃基的结构和羧酸基配体的类型[6] [7]。近年来合成了许多不同结构类型的二丁基有机锡的羧酸酯化合物, 为进一步探索有机锡羧酸酯的结构类型, 羧酸中的杂原子与锡原子的作用方式, 开发有机锡抗肿瘤药物提供理论。我们以对硝基苯甲酸作为配体, 与二丁基氧化锡反应, 合成了有机锡羧酸酯  $\text{Bu}_2\text{Sn}[\text{OOC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2\text{-p})]_2$ , 利用元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱表征了其结构, 用 X-射线衍射单晶法测定了它的晶体结构。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂与仪器

二丁基氧化锡、对硝基苯甲酸等均为分析纯。

Nicolet-460 型红外光谱仪(KBr 压片)、Mercury Plus-400 型核磁共振仪(TMS 为内标,  $\text{CDCl}_3$  为溶剂)、PE-2400II 型元素分析仪、Bruker Smart Apex II 型 X-射线衍射仪、X-6 显微熔点测定仪。

### 2.2. 化合物的合成

在 50 mL 蒸馏烧瓶中加入对硝基苯甲酸 0.1337 g (0.8 mmol), 二丁基氧化锡 0.0996 g (0.4 mmol)。20 mL 无水乙醇作溶剂, 搅拌下加热回流 5 小时, 冷却至室温后过滤。将溶液旋转蒸干, 用二氯甲烷-正己烷重结晶后得到无色块状晶体。产率 73%, 熔点 133 °C。<sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 0.88~0.91 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.19~1.71 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 7.57~8.83 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 1620, 1434 ( $\text{CO}_2$ ), 576 (Sn-C), 471 (Sn-O)  $\text{cm}^{-1}$ 。Anal. Calcd. (%) for  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8\text{Sn}$ : C, 46.75; H, 4.64; N, 4.96. Found (%): C, 46.69; H, 4.71; N, 5.01。反应方程式如图 1。

### 2.3. X-射线晶体结构的测定

取化合物  $0.25 \times 0.18 \times 0.15$  mm 的无色晶体置于 Bruker SmartApex II X-射线单晶衍射仪上, 用石墨单色化的 MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$  Å) 辐射为光源, 在  $(298 \pm 2$  K) 下, 以  $\omega$  扫描方式, 在  $1.84^\circ \sim 25.05^\circ$  范围内收集 6069 个强衍射数据。其中独立衍射点 2149 个 ( $R_{\text{int}} = 0.0344$ )。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 F2 进行精修。最终一致性因子为  $R = 0.0373$ ,  $R_w = 0.0964$  ( $w = 1/[\sigma_2(\text{Fo}_2) + (0.0520\text{P})^2 + 4.1101\text{P}]$ )。差值电子密度在  $P = (\text{Fo}_2 + 2\text{Fc}_2)/3$ ,  $S = 1.058$ , 最高和最低峰  $0.781 \times 103$  和  $-0.588 \times 103 \text{ e}/\text{nm}^3$ 。具体数据见表 1。

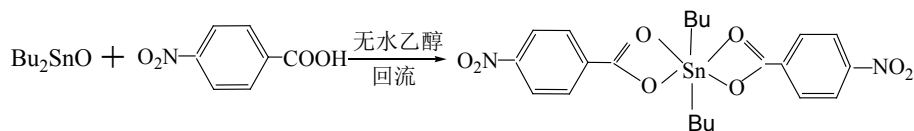


Figure 1. Reaction equation

图 1. 反应方程式

Table 1. Crystallographic data and structure refinement parameters for the complex

表 1. 化合物的晶体学数据

晶体参数	晶体数据
Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8\text{Sn}$
Formula weight	565.14
Temperature	273(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, Space group	Monoclinic, Cc
Unit cell dimensions	$a = 15.604(5) \text{ Å}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.007(2) \text{ Å}$ , $\beta = 103.599(5)^\circ$ $c = 22.816(7) \text{ Å}$ , $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2424.7(13) \text{ Å}^3$
Z, Calculated density	4, 1.548 $\text{Mg}/\text{m}^3$
Absorption coefficient	$1.102 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1144
Crystal size	$0.15 \times 0.10 \times 0.06 \text{ mm}$
Theta range for data collection	$1.84^\circ \sim 25.05^\circ$
Limiting indices	$-18 \leq h \leq 16$ , $-7 \leq k \leq 8$ , $-19 \leq l \leq 27$
Total/Independent reflections	6069/2149 [R(int) = 0.0219]
Completeness to theta = 25.02	99.9%
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9368 and 0.8522
Refinement method	Full-matrix least-squares on F3
Data/restraints/parameters	2149/162/152
Goodness-of-fit	1.058
Final R indices [I > 2sigma(I)]	$R1 = 0.0373$ , $wR2 = 0.0964$
R indices (all data)	$R1 = 0.0419$ , $wR2 = 0.1006$
Largest diff. Peak and hole	0.781 and $-0.588 \text{ e. Å}^3$

**Table 2.** Selected bond lengths (nm) and angles (°) for the complex  
**表 2.** 化合物的主要键长(Å)和键角(°)

Bond	Dist.	Bond	Dist.
Sn(1)-O(1)	2.633(3)	Sn(1)-O(2)	2.070(3)
Sn(1)-C(8)	2.104(5)	Sn(1)-C(8)#1	2.104(5)
O(1)-C(11)	1.227(5)	O(2)-C(1)	1.284(4)
O(3)-N(1)	1.206(5)	O(4)-N(1)	1.210(5)
N(1)-C(5)	1.458(5)	C(1)-C(2)	1.476(5)
Angle	(°)	Angle	(°)
O(1)-Sn(1)-C(8)	89.4(2)	O(2)-Sn(1)-C(8)	107.6(2)
O(1)#1-Sn(1)-C(8)	105.1(2)	O(2)-Sn(1)-C(8)#1	105.0(2)
O(1)-Sn(1)-C(8)#1	86.9(2)	C(8)-Sn(1)-C(8)#1	136.1(4)
O(1)-Sn(1)-O(2)	53.76(10)	O(2)#1-Sn(1)-O(1)	136.35(10)
O(1)-Sn(1)-O(1)#1	169.92(12)	O(2)-Sn(1)-O(2)#1	82.60(15)

Symmetry transformations #1 - x + 2, y, -z + 1/2.

### 3. 结果与分析

#### 3.1. 谱学分析

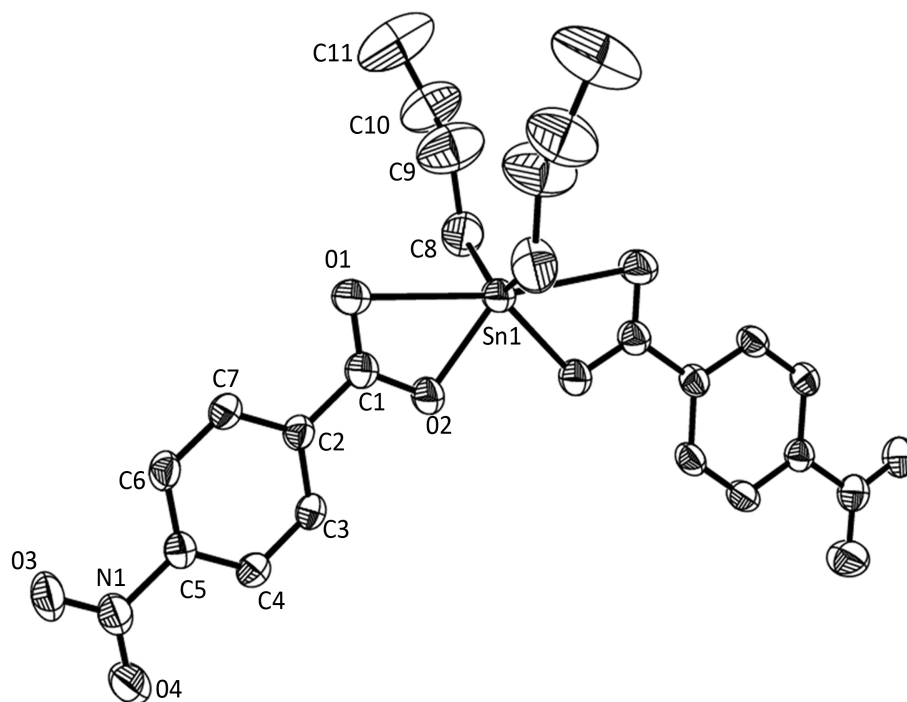
通过比较合成化合物和相应原料的红外光谱, 归属了该化合物的特征红外吸收带。红外光谱中, 471  $\text{cm}^{-1}$  处出现新的吸收峰, 表明化合物中 Sn-O 键的形成[4]。化合物酰氧基不对称伸缩振动( $\nu_{\text{asCOO}}$ )出现在 1620  $\text{cm}^{-1}$ , 而对称伸缩振动( $\nu_{\text{sCOO}}$ )出现在 1434  $\text{cm}^{-1}$  处, 其差值  $\Delta\nu(\nu_{\text{asCOO}}-\nu_{\text{sCOO}})$  为 186  $\text{cm}^{-1}$ , 表明这个化合物中对硝基苯甲酸的羧基应是以双氧形式与锡原子配位[5]。

$^1\text{H}$  NMR 的化学位移表明, 化合物苯环上质子的核磁共振在 7.57~8.83 ppm 出现吸收峰, 与游离的相应对硝基苯甲酸相比, 化学位移值变化不大, 这说明硝基中的氮原子与锡原子之间没有发生配位作用。

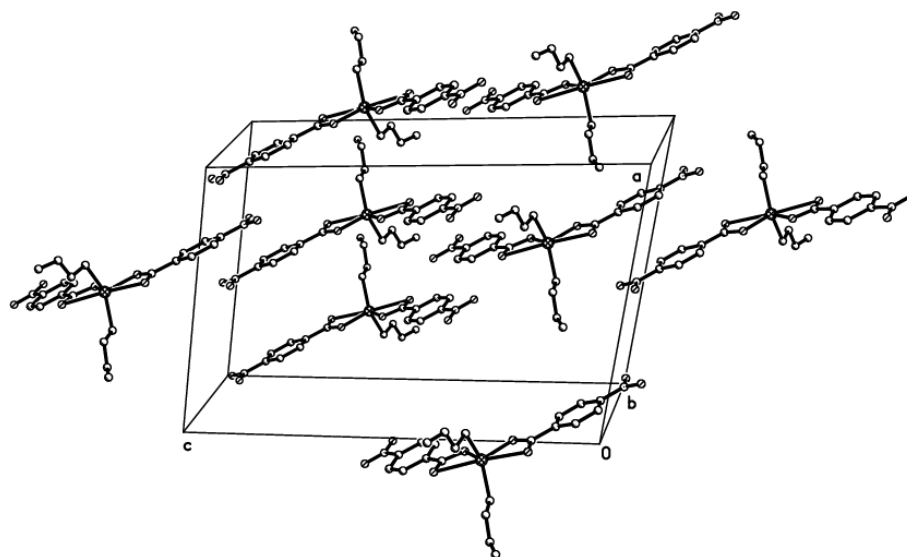
#### 3.2. 晶体结构

所合成化合物主要的键长及键角如表 2 所示, 图 2 和图 3 分别为化合物的分子结构和分子晶胞图。

由图 2 和图 3 以及表 2 数据可知, 标题化合物不同于  $\{[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(0.5\cdot\text{O}_2\text{CC}_{12}\text{H}_{10}\text{N})(0.5\cdot\text{CH}_3\text{O})]_2\text{O}\}_2$  [8]。本次所合成化合物只是单体, 而不是二聚体。在反应中, 二丁基氧化锡中的锡氧双键断裂, 丢失的氧原子与两个的羧基氢生成水。四个羧基氧原子和两个丁基  $\alpha$ -碳原子与中心原子锡呈六配位的四角双锥构型, 其中四个羧基氧原子占据了四角双锥的赤道面。在 Sn(1)原子的配位圈内, Sn(1)与 O(1), O(2), 之间的距离分别为: Sn(1)-O(1) 2.633(4) Å, Sn(1)-O(2) 2.070(3) Å, 其值均远小于这两种原子的范德华半径之和(0.37 nm [9]), 说明在化合物中对硝基苯甲酸配体是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。在该化合物中, Sn(1)原子的配位构型为歪斜的四角双锥结构, 来自于两个双齿对硝基苯甲酸配体的 4 个氧原子 O(1), O(2), O(1)#1, O(2)#1 处于赤道位置, 处于分子平面上的键角 [O(1)-Sn(1)-O(2), 53.76(16)°; O(2)-Sn(1)-O(2)#1, 82.60(15)°; O(1)#1-Sn(1)-O(2)#1, 53.76(16)°; O(1)-Sn(1)-O(1)#1, 169.92(12)°] 四角之和为 360.04°, 与预期的 360°基本上是一致的, 说明 O(1), O(2), O(1)#1, O(2)#1 和 Sn(1)处于同一个平面上。而 2 个丁基碳原子 C(8)和 C(8)#1 处于轴向位置。而 C(8)-Sn(1)-C(8)#1 的值 136.0(4)°, 该值偏离 180°也较多, 说明两个丁基并不在同一直线上。因此该分



**Figure 2.** Molecular structure of the complex  
**图 2.** 化合物分子结构图



**Figure 3.** Crystal packing diagram of the complex  
**图 3.** 化合物的晶胞图

子的几何形状是畸变的四角双锥构型。

#### 4. 结论

我们在实验室中利用二丁基氧化锡和对硝基苯甲酸进行脱水反应，得到了对硝基苯甲酸二丁基锡化合物，并且确定了它的分子结构，测试结果表明羧酸是以双齿形式与金属原子配位，中心锡原子为六配位的变形的四角双锥构型。

## 基金项目

2016年济宁学院国家级大学生创新创业训练计划(201610454022)和济宁学院2017年大学生研究性学习与创新性实验计划(cx1737)项目资助。

## 参考文献

- [1] 李忠芳, 傅芳信, 潘华德, 邢彦, 林永华.  $\beta$ -烷氧拨乙基三氯化锡与 Schiff 碱配合物的合成、表征与结构[J]. 化学学报, 1999, 57(7): 820-830.
- [2] Sedaghat, T., Aminian, M., Rudbari, H.A., *et al.* (2014) Dinuclear Organotin (IV) Complexes with Bis-acyl-hydrazones Containing Flexible Linker: Synthesis, Spectroscopic Investigation and Crystal Structure of Dimethyl- and Diphenyltin (IV) Complexes with Succinic Dihydrazones. *Journal of Organometallic Chemistry*, **754**, 26-31. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.12.034>
- [3] Hong, M., Yang, Y.G., Li, C., *et al.* (2015) Study of the Effect of Molecular Structure and Alkyl Groups Bound with Tin (IV) on Their Cytotoxicity of Organotin (IV) 2-Phenyl-4-Selenazole Carboxylates. *RSC Advances*, **5**, 102885-102894. <https://doi.org/10.1039/C5RA18445B>
- [4] 高中军, 刘广军, 赵广旺. 氧化-4-吡啶甲酸桥联的一维链状三丁基锡配合物的合成与晶体结构[J]. 无机化学学报, 2012, 28(2): 386-390.
- [5] 郑建华, 刘俊, 肖尧, 等. 基于水杨酰脲配体的二丁基锡配合物的合成、晶体结构、热稳定性及与 DNA 相互作用[J]. 应用化学, 2015, 32(5): 562-569.
- [6] 张志坚, 邝代治, 张复兴, 等. 三(2-甲基-2-苯基)丙基锡(IV)三氯乙酸酯的合成、结构和生物活[J]. 应用化学, 2014, 31(9): 1058-1062.
- [7] 张复兴, 王剑秋, 邝代治, 等. 二正丁基锡二(邻氯苯甲酸)酯配合物  $\{[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]\text{O}\}_2$  的微波固相合成、结构及体外抗癌活性[J]. 应用化学, 2012, 29(25): 519-522.
- [8] 高中军, 赵广旺, 尹汉东. 有机锡(IV)配合物  $\{[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(0.5\text{-O}_2\text{CC}_{12}\text{H}_{10}\text{N})(0.5\text{-CH}_3\text{O})_2]\text{O}\}_2$  的合成、表征和晶体结构[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2010, 49(3): 75-78.
- [9] 尹汉东, 王传华, 洪敏. 丙酮酸异烟酰脲合锡(IV)配合物  $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$  的合成、性质和晶体结构[J]. 应用化学, 2007, 24(10): 1124-1127.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2330-5231, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>  
期刊邮箱: [jocr@hanspub.org](mailto:jocr@hanspub.org)