

DOI: 10.3969/j.issn.1003-0972.2012.02.015

有机胺存在下烷基卤化锡与 巯基乙酸 Sn—Ph 键断裂反应机理研究

钟桂云^{1,2*}, 孙丽娟¹

(1. 南开大学 元素有机化学国家重点实验室 天津 300071;
2. 江门职业技术学院 材料技术系 广东 江门 529090)

摘 要: 研究了在有机胺存在下烷基卤化锡与巯基乙酸的反应特性. 烷基卤化锡中烷基的种类和数目对产物结构有很大的影响, 当三烷基卤化锡中含有苯基时, 得到了 Sn—Ph 键断裂产物. 对 Sn—Ph 键断裂反应机理进行了推理和验证.

关键词: 反应机理; 离子型有机锡; Sn—Ph 键断裂

中图分类号: O621.3 文献标志码: A 文章编号: 1003-0972(2012)02-0197-05

Sn—Ph Cleavage Reaction Mechanism of Alkyl Organotin Halide with Mercaptoacetic Acid in the Presence of Organic Amines

ZHONG Gui-yun^{1,2*}, SUN Li-juan¹

(1. Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry of Nation, Nankai University, Tianjin 300071, China;
2. Department of Materials Technology, Jiangmen Polytechnic, Jiangmen 529090, China)

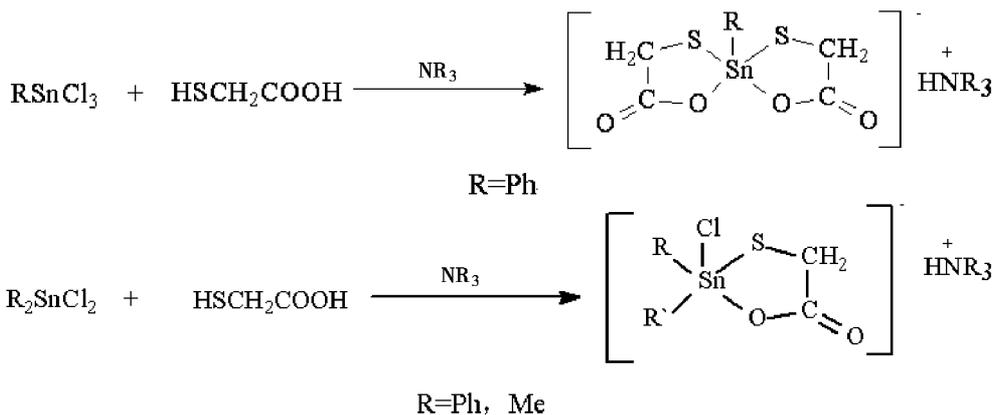
Abstract: The characteristics of the reaction of alkyl organotin halide with mercaptoacetic acid in the presence of organic amines was studied. The alkyl type and number had a great impact for the structure of the product. A Sn—Ph bond cleavage occurred in the reaction when the three alkyl organotin halide containing phenyl. The mechanism for Sn—Ph bond cleavage was reasoned and verified.

Key words: reaction mechanism; ionic organotin; Sn—Ph cleavage

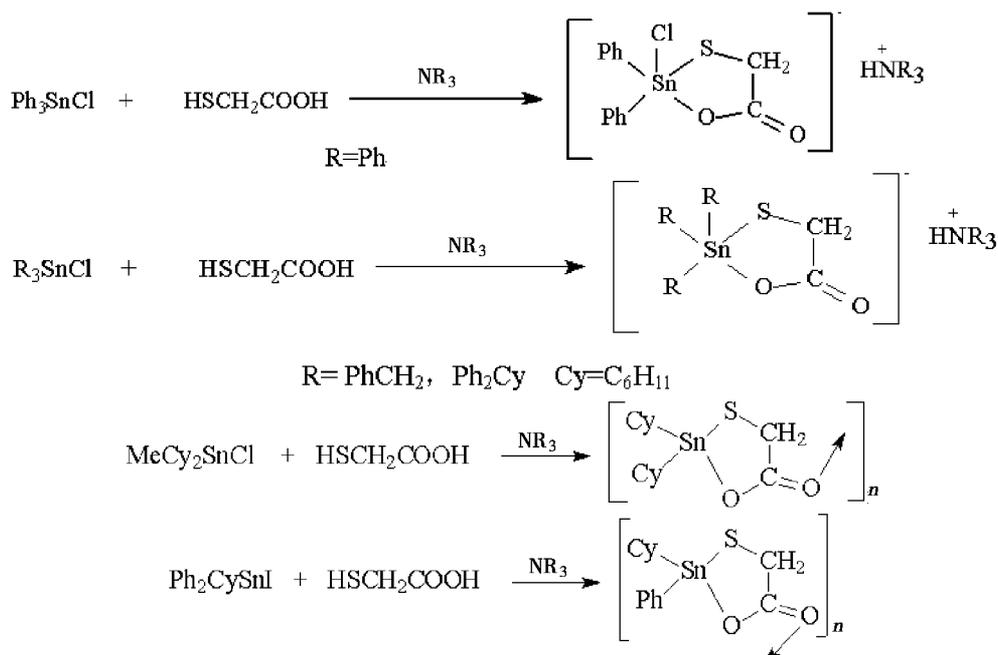
0 引言

近年来由于离子型有机锡化合物的分子结构的多样性、较好的生物活性以及在有机合成上的应用, 因而引起了人们的广泛注意^[1-6]. 在先前的研究中, 利用有机锡卤化物与巯基乙酸在有机胺的存

在下反应合成了一系列的离子型有机锡化合物, 并对该反应中发生的 Sn—Ph 键断裂反应机理进行深入的探讨. 本文总结了课题组在这方面近年的研究成果. 在有机胺存在下烷基卤化锡与巯基乙酸反应的基本情况如下所示^[7-12]:



收稿日期: 2011-09-13; 修订日期: 2011-11-02; * . 通讯联系人, E-mail: zhongcancan@126.com
基金项目: 国家自然科学基金项目(20372035)
作者简介: 钟桂云(1973-), 女, 内蒙古赤峰人, 副教授, 博士, 主要从事金属有机化学研究.



1 Sn—Ph 键断裂的反应机理研究

最初,在试图用三苯基氯化锡与巯基乙酸在有机胺存在下合成离子型有机锡 $[\text{Ph}_3\text{SnSCH}_2\text{COO}]^-\text{HNR}_3^+$ 的过程中,意外地发生了 Sn—Ph 键断裂,得到二苯基锡的离子型有机锡化合物,即 $[\text{Ph}_2\text{ClSnSCH}_2\text{COO}]^-\text{HNR}_3^+$ ^[10]. 为了进一步了解 Sn—Ph 键断裂的反应机理,课题组做了一系列实验,对 Sn—Ph 键断裂的反应机理进行全面的推理和验证. 以下是 Sn—Ph 键断裂反应机理的研究结果.

1.1 Sn—Ph 键断裂的反应机理推理

在有机胺存在下, Ph_3SnCl 与 HSCH_2COOH 反应可能生成 A、B 和 C 等 3 种产物,如图 1 所示.

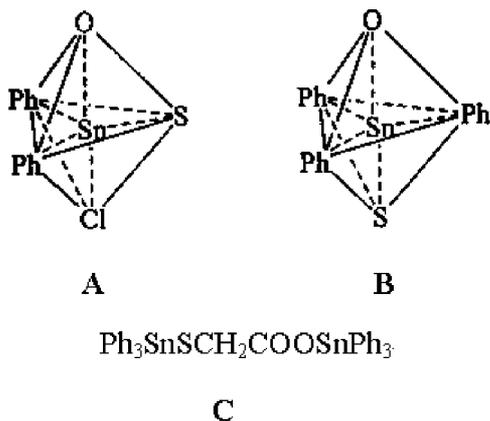


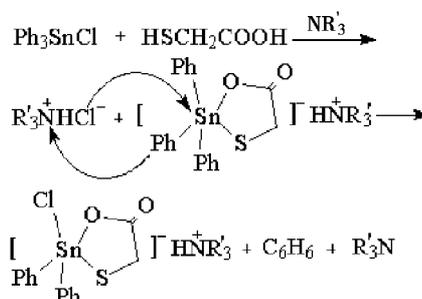
图 1 Ph_3SnCl 与 HSCH_2COOH 反应可能的产物结构

Fig. 1 The probable product structure of the reaction of Ph_3SnCl with HSCH_2COOH

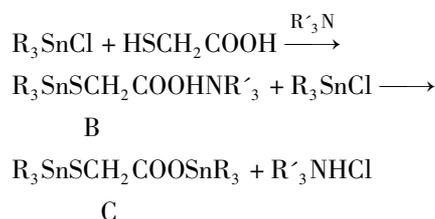
B 类化合物 $\text{Ph}_3\text{SnSCHCOO}^-$ 的三角双锥构型以 3 个苯基为赤道平面,电负性较大的 O 和 S 原

子处于直立位置,位于平面的上下(见图 1 B). 当 O、Sn、S 原子形成五元环时,由于 O—Sn—S 键角不能满足五元环结构而使环的张力较大. 在 A 类化合物中,当锡原子上的 1 个苯基被 Cl 原子取代后,电负性较大的 Cl 取代 S 成为直立键,2 个苯基和 S 原子处于平面位置(见图 1 A),O—Sn—S 键角更能满足五元环结构. 因此构型 B 不如 A 稳定.

当锡原子上连有易离去基团(如苯基),反应中生成的 R_3NHCl 催化亲电进攻,使 Sn—Ph 断裂,生成离子型有机锡化合物 A 和苯,如下式所示:

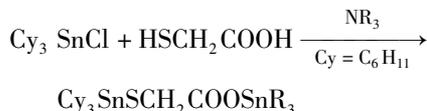


当 R(如环己基)为不易离去基团时,继续进行 R_3SnCl 的取代反应,生成化合物 C,如下所示:



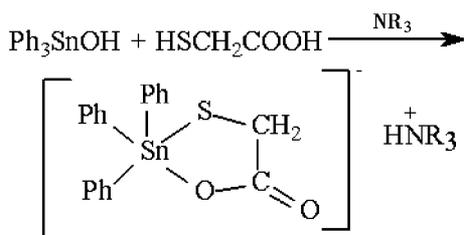
文献中报道^[15], Cy_3SnCl 与 HSCH_2COOH 在有机胺的存在下反应,不会发生 Sn—C 键断裂反应,得到的产物不是离子型的化合物,而是

HSCH₂COOH 中的两个酸性质子分别被 Cy₃Sn 取代的产物,如下所示:



1.2 Sn—Ph 键断裂的反应机理验证

为了验证所推测机理的合理性,我们进行了如下反应.用 Ph₃SnOH 与 HSCH₂COOH 在有机胺的存在下反应,反应方程式如下所示:



NR₃ = NEt₃ (1), HNEt₃ (2), HN(*i*-Pr)₂ (3), HN(*n*-Pr)₂ (4), HN(*n*-Bu)₂ (5), HN(C₆H₁₂)₂ (6).

1.2.1 实验部分

1.2.1.1 仪器

Vario EL 型元素分析仪; BRUKER AC-P 200 型核磁共振仪,DCCl₃ 作溶剂.

1.2.1.2 产物合成

在 100 mL 锥形瓶中,加入 1.83 g (5 mmol) Ph₃SnOH, 0.4 g (5 mmol) HSCH₂COOH 和 5.1 mmol 的有机胺,加入 40 mL 乙醇,搅拌下回流 4 h,趁热过滤,滤液静止过夜,析出块状无色晶体,用甲苯、丙酮(体积比 1:1)溶解,在冰箱中放置数天,析出白色固体.所得化合物的物理常数、产率及元素分析列于表 1 中,¹H NMR 数据见表 2.

表 1 产物的熔点、产率和元素分析数据

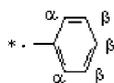
Tab. 1 The melting point, yield and elemental analysis of products

No.	Physical state	产率/%	熔点/°C	质量分数(计算值)/%		
				C	H	N
1	White crystal	78.6	128 ~ 131	57.70(57.58)	6.42(6.13)	2.55(2.58)
2	White crystal	74.1	120 ~ 124	66.03(56.06)	5.52(5.68)	2.72(2.72)
3	White crystal	64.1	130 ~ 132	58.03(57.58)	6.29(6.13)	2.57(2.58)
4	White crystal	77.3	141 ~ 143	57.62(57.58)	6.20(6.13)	2.43(2.58)
5	White crystal	70.6	178 ~ 181	58.69(58.96)	6.51(6.54)	2.45(2.46)
6	White crystal	72.4	180 ~ 183	62.04(61.75)	6.56(6.64)	2.38(2.25)

表 2 产物的主要¹H NMR 数据(δ)

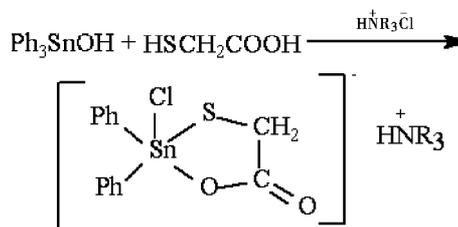
Tab. 2 Main ¹H NMR data of products (δ)

No.	SCH ₂	Ph*		R
		H _α	H _β	
1	3.34(s)	7.52 ~ 7.57(m, 6H)	7.25 ~ 7.78(m, 9H)	0.96(t, 3CH ₃), 2.65(q, 3CH ₂)
2	3.30(s)	7.56 ~ 7.61(m, 6H)	7.28 ~ 7.33(m, 9H)	1.06(t, 2CH ₃), 2.53(m, 2CH ₂)
3	3.30(s)	7.57 ~ 7.61(m, 6H)	7.24 ~ 7.30(m, 9H)	1.15(d, 4CH ₃), 3.06(m, 2CH)
4	2.98(s)	7.72 ~ 7.78(m, 6H)	7.26 ~ 7.30(m, 9H)	0.85(t, 2CH ₃), 1.50(m, 2CH ₂), 2.68(t, 2CH ₂)
5	3.28(s)	7.56 ~ 7.60(m, 6H)	7.27 ~ 7.32(m, 9H)	0.81(t, 2CH ₃), 1.13(m, 4CH ₂), 2.41(t, 2CH ₂)
6	3.02(s)	7.47 ~ 7.51(m, 6H)	7.21 ~ 7.24(m, 9H)	

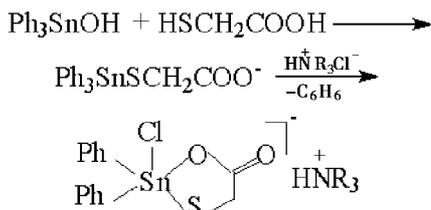


1.2.1.3 Sn—Ph 键断裂的反应机理验证讨论

Ph₃SnOH 与 HSCH₂COOH 在有机胺的存在下反应,由于反应中不产生具有催化能力的 HCl 或 R₃NHCl,因而不能发生 Sn—Ph 键断裂反应.而当我们将改变实验条件,在体系中加入与 Ph₃SnOH 摩尔比为 1:2 的胺盐取代有机胺时,便得到了 Sn—Ph 键断裂的产物.反应方程式如下所示:



其反应进行的机理如下所示:



由此可见,在条件允许的情况下,不稳定的 B 构型会尽可能向稳定的 A 构型转化. 以上实验结果更加有力地验证了我们推测的 Sn—Ph 键断裂反应机理的合理性.

2 反应结果讨论

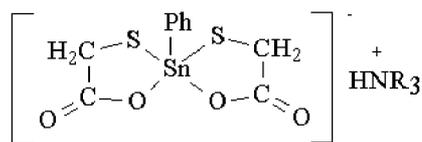
通过改变烃基卤化锡的类型,我们对在有机胺存在下烃基卤化锡与巯基乙酸反应情况进行了进一步的研究. 在选择烃基的类型时,主要集中在易发生 Sn—C 键断裂的烃基,如苯基、苄基、甲基等. 反应方程式及产物结构如图 1 中所示. 根据反应产物的特点,分以下几种情况进行讨论.

2.1 Ph_2SnCl_2 和 Me_2SnCl_2 在有机胺的存在下与 HSCH_2COOH 的反应

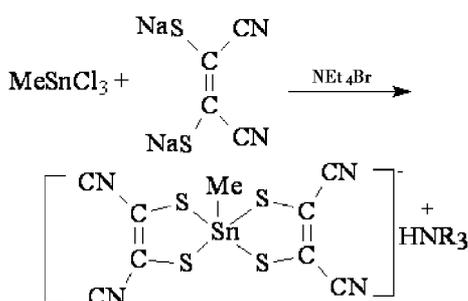
当用 Ph_2SnCl_2 代替 Ph_3SnCl 进行反应时,Sn—C 断裂没有继续发生,而是直接得到了与 Ph_3SnCl 反应具有同样结构的稳定构型 A 结构的化合物^[8]. 同样对于 Me_2SnCl_2 来说,Sn—C 断裂没有继续发生,反应产物构型与 Ph_2SnCl_2 反应产物构型一样^[9].

2.2 PhSnCl_3 在有机胺的存在下与 HSCH_2COOH 的反应

在 PhSnCl_3 与 HSCH_2COOH 的反应中,产物是两分子巯基乙酸与一分子苯基锡三氯配位的化合物^[7],如下所示:

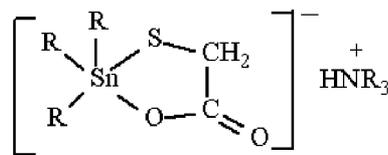


全部氯原子都从产物中脱去,形成了胺盐. 类似的反应在以前的文献中也有报道,例如下面这个反应^[16],如下所示:

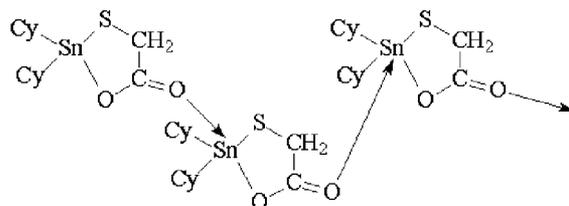


2.3 $(\text{PhCH}_2)_3\text{SnCl}$ 、 Ph_2CySnI 和 MeCy_2SnCl 在有有机胺的存在下与 HSCH_2COOH 的反应

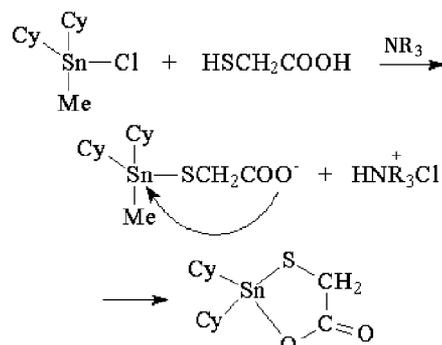
当用 $(\text{PhCH}_2)_3\text{SnCl}$ 代替 Ph_3SnCl 与 HSCH_2COOH 进行反应时,Sn—C 键断裂反应仍然没有发生,这说明有机锡化合物上所连的 R 基团对于 Sn—C 键断裂有很大的影响,只有极易离去的苯基才能发生上述反应,而离去能力稍差的苄基却不能发生类似的反应. 三烃基卤化锡中,锡原子上所连有的不易离去基团一般不发生 Sn—C 键的断裂,直接得到离子型的有机锡化合物(例如 $\text{R} = \text{PhCH}_2$)^[11],结构如下所示:



在混合三烃基卤化锡 Ph_2CySnI 和 MeCy_2SnCl 与 HSCH_2COOH 反应中,得到的产物为非离子型的有机锡聚合物,含有易离去基团苯基和甲基从反应物中离去,其结构如下所示^[12]:



对于上述反应机理,我们做了如下推测:当锡原子上所连有的取代基体积较大(例如 $\text{R} = \text{Cy}$)时,由于空间位阻大,锡原子不易形成五配位,而是得到四配位的有机锡羧酸酯,例如 Cy_3SnCl . 而当分子中含有易离去的苯基或甲基时,在有机胺的作用下,直接发生分子内羧基对锡原子的亲核进攻,促使易离去基团离去,生成稳定的四配位有机锡化合物,如下所示:



由于分子中存在有配位能力的羰基氧原子,因此该类化合物通过羰基氧与锡原子形成配位键,以聚合物的形式存在.

3 结语

通过卤化锡与巯基乙酸在有机胺存在下的反应情况的研究,探讨了发生 Sn—Ph 键断裂的反应

机理和条件,对参与反应的卤化锡中锡原子上所连有的烷基数目和类型对反应产物结构的影响进行了全面研究,总结了该类反应的反应特性。

参考文献:

- [1] Willem R, Biesemans M, Boualam M. *Tetraethylammonium (diorgano) halogeno-(2,6-pyridinedicarboxylato) stannates: Synthesis, characterization and in vitro antitumour activity* [J]. *Appl Organomet Chem*, 1993, 7: 311-317.
- [2] Ng S W, Kumar Das V G, Holecek Gielen M, et al. *Organostannate derivatives of dicyclohexylammonium hydrogen 2,6-Pyridinedicarboxylate: Solution/Solid-state ^{13}C , ^{119}Sn NMR and in vitro antitumour activity of bis(dicyclohexylammonium) bis(2,6-pyridinedicarboxylato) dibutylstannate and the crystal structure of its monohydrate* [J]. *J Appl Organomet Chem*, 1997, 11(12): 39-45.
- [3] Willem R, Biesemans M, Kayser F. *Tetraethylammonium(diorgano) halogeno(thiosalicylato) stannates: synthesis, characterization and in vitro antitumor activity* [J]. *Inorg Chim Acta*, 1992, 197(1): 25-30.
- [4] Durand S, Sakamoto K, Fukuyama T, et al. *Cationic organotin clusters for highly efficient alcohol acetylation catalysts* [J]. *Organometallics*, 2000, 19: 3220-3223.
- [5] 尹汉东, 王传华, 王勇, 等. 新型离子型有机锡化合物 $[\text{Ph}_2\text{Sn}]_2 [2,6\text{-Py}(\text{CO}_2)_3\text{H}_2\text{O}]^{2-} \cdot \text{HNEt}_3^+$ 的合成、表征、性质及晶体结构 [J]. *化学学报*, 2002, 60(1): 143-149.
- [6] 钟桂云, 孙丽娟. 离子型有机锡化合物合成及其生物活性 [J]. *应用化学*, 2011, 28(4): 287-293.
- [7] Zhong G Y, Song H B, Sun L J, et al. *Synthesis of five-coordinated anionic tin(IV) complexes and crystal structure of $[(i\text{-Pr})_2\text{NH}_2][\text{PhSn}(\mu^2\text{-SCH}_2\text{COO})_2]$* [J]. *Chem Res Chinese Universities*, 2004, 20(3): 274-276.
- [8] 钟桂云, 宋海斌, 谢庆兰, 等. 五配位阴离子型有机锡化合物的合成及 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}][\text{Ph}_2\text{Sn}(\mu^2\text{-SCH}_2\text{COO})\text{Cl}]$ 和 $[\text{CH}_3\text{PhNH}_2][\text{Ph}_2\text{Sn}(\mu^2\text{-SCH}_2\text{COO})\text{Cl}]$ 晶体结构研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2004, 25(12): 2287-2289.
- [9] Zhong G Y, Liu Q F, Song X Q, et al. *Studies of the reaction of dimethyltin dichloride with mercaptoacetic acid in the presence of amines and crystal structure of $[(n\text{-Pr})_3\text{NH}][\text{Me}_2\text{Sn}(\mu^2\text{-SCH}_2\text{COO})\text{Cl}]$* [J]. *J Organomet Chem*, 2005, 690(6): 3405-3409.
- [10] 孙丽娟, 宋雪清, 陈建新, 等. 离子型有机锡化合物的研究(II): 在有机胺存在下三烷基氯化锡和三苯基氢氧化锡同巯基乙酸的反应 [J]. *高等学校化学学报*, 2004, 25(4): 646-649.
- [11] 钟桂云, 孙丽娟, 谢庆兰. 新型离子型有机锡化合物的合成及 $[(i\text{-Pr})_2\text{NH}_2][(\text{PhCH}_2)_3\text{Sn}(\mu^2\text{-SCH}_2\text{COO})]$ 晶体结构研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(11): 2218-2221.
- [12] 钟桂云, 刘清福, 孙丽娟, 等. 混合三烷基氯化锡二苯基环己基氯化锡和甲基二环己基氯化锡与巯基乙酸在有机胺存在下的反应产物及生物活性研究 [J]. *有机化学*, 2011, 31(5): 728-732.
- [13] Day R O, Holmes J M, Shafieezad S, et al. *Pentacoordinated molecules. 74. Distortion coordinate for five-coordinated tin. A model for nucleophilic substitution. Synthesis and structure of hypervalent anionic (cyanoethylenedithiolato) stannates* [J]. *J Am Chem Soc*, 1988, 110(16): 5377-5383.
- [14] Vollano J F, Day R O, Holmes R R. *Pentacoordinated molecules. 55. new five-coordinated anionic tin(IV) complexes. Synthesis and molecular structure of halodimethylstannoles containing rings with mixed ligands* [J]. *Organometallics*, 1984, 3(5): 750-755.
- [15] 宋雪清. 有机碱 NR_3 存在下 Ph_3SnCl 与 HSCH_2COOH 的断裂反应研究 [J]. *厦门大学学报: 自然科学版*, 1999, 38(S1): 303.
- [16] Okawara R, Yasuda K. *Occurrence of dimeric trimethyltin hydroxide* [J]. *J Organomet Chem*, 1964, 1(4): 356-359.

责任编辑: 张建设