

# ⑦ 芸香酸有机锡酯的红外光谱研究\*

301-302, 305

0627.42

陈景元<sup>1)</sup> 杨秉勤<sup>2)</sup> 马怀让<sup>2)</sup>

(1) 咸阳师范专科学校化学系, 712000, 咸阳; (2) 西北大学化学系, 710069, 西安; 第一作者 50 岁, 男, 讲师)

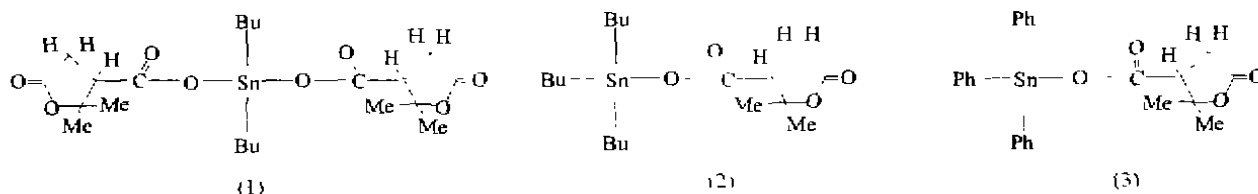
**A 摘要** 合成了二丁基、三丁基和三苯基锡的芸香酸酯, 进行了表征, 并报道红外光谱研究结果。

**关键词** 有机锡; 芸香酸; 红外光谱

**分类号** O626

有机锡酯, 芸香酸二丁锡酯

一些金属有机配合物具有显著的生物活性, 特别是由于它们良好的抗癌活性而吸引着越来越多的人进行开发研究。Gielen 等报道了有机锡的羧酸酯在抗癌方面有十分乐观的前景<sup>[1-3]</sup>。本文合成了 4-甲基-3-羧基-1,4-戊内酯(即芸香酸)的二丁基、三丁基和三苯基锡酯, 进行杀菌和抗癌试验, 剖析这种含有内酯环结构的金属有机化合物结构。



## 1 实验部分

### 试剂和仪器

3 种样品按文献方法制备<sup>[3]</sup>。用乙醇和己烷等溶剂重结晶 3 次并经 <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR 和 Mössbauer 谱鉴定。红外光谱用日本岛津公司 IR-440 型红外分光光度计测量, KBr 压片, 扫描范围为 5 000~300 cm<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酯基的吸收

3 种酯(1), (2), (3)中都含有芸香酸基。在芸香酸的光谱图中, 1 740 cm<sup>-1</sup>处有一强而宽的吸收, 这是内酯中环 C=O 键与羧基 C=O 键伸缩振动的叠加峰。未成酯的芸香酸的五元环内酯的 C=O 吸收应在 1 780 cm<sup>-1</sup>附近, 但由于芸香酸环外羧基的影响, 使内酯的这一吸收向低波数位移。

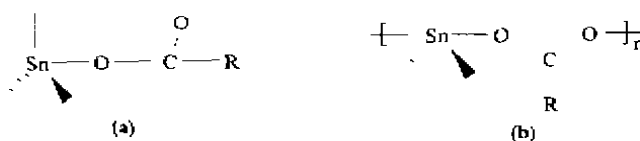
在 3 种芸香酸酯的红外光谱中, 1 780 cm<sup>-1</sup>处均有一最强吸收, 是五元环内酯的 C=O 吸收峰。羧基与锡半体成键后, CO<sub>2</sub> 的不对称和对称伸缩出现在 1 645~1 580 cm<sup>-1</sup>和 1 425~1 380 cm<sup>-1</sup>范围。内酯的 C-O-C 不对称伸缩吸收在 1 265 cm<sup>-1</sup>且对称伸缩在 1 122 cm<sup>-1</sup>附近, 但都不是强峰, C-O-Sn 的吸收在 1 600 cm<sup>-1</sup>和 1 380 cm<sup>-1</sup>处, 为中到弱的吸收。

## 2.2 C—H 吸收

在芸香酸二丁锡酯(1)和芸香酸三丁锡酯(2)的图谱中,2 980~2 850  $\text{cm}^{-1}$ 有一组饱和 C—H 吸收峰,表明分子中  $\text{CH}_3, \text{CH}_2$  的存在。在未成酯芸香酸分子中,由于环效应而使这一区域的吸收向高波数位移,在 3 000~2 960  $\text{cm}^{-1}$  范围内,为很弱的吸收。芸香酸三苯锡酯(3)在 3 000  $\text{cm}^{-1}$  以上有苯环上 C—H 吸收,3 000  $\text{cm}^{-1}$  以下的吸收与芸香酸这一区域的吸收极为相似。苯环骨架振动在 1 590  $\text{cm}^{-1}, 1 480 \text{ cm}^{-1}$ , 单取代的特征吸收在 730  $\text{cm}^{-1}$  和 690  $\text{cm}^{-1}$ 。1 075  $\text{cm}^{-1}$  是 Ph—Sn 键的吸收。

## 2.3 配位特征

锡原子有 5 d 空轨道,因而能同芸香酸羧基氧的孤电子对形成配位键。有文献报道三丁基锡的羧酸酯观察到有单齿四配位(a)和桥式五配位(b)的结构<sup>[3]</sup>:



虽然由于芸香酸和锡酯分子中五元环内酯结构的存在,很难按一般规律算出环外羧基不对称伸缩和对称伸缩的差值比较它们,但 3 种锡酯的  $\Delta\nu(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$  值,与一般羧酸成酯后的  $\Delta\nu$  值的规律有较好的一致性(见表 1)。二丁锡芸香酸酯的  $\Delta\nu$  为 225  $\text{cm}^{-1}$ ,与一般单齿配位(a)的数值范围一致,认为二丁锡芸香酸酯主要以(a)的形式存在;三苯锡芸香酸酯的  $\Delta\nu$  值为 161  $\text{cm}^{-1}$  与一般羧酸形成桥式配合物结构的  $\Delta\nu$  值吻合,从结构看,3 个吸电子苯基使锡原子缺电子程度增加,也易于形成桥式(b)结构。三丁基锡芸香酸酯的光谱在特征吸收区有两组峰,一组的  $\Delta\nu_1$  为 205  $\text{cm}^{-1}$ ,另一组  $\Delta\nu_2$  为 152  $\text{cm}^{-1}$ ,示配合物可能既有单齿(a)的结构又有桥式(b)的配位形式。

## 2.4 Sn—C, Sn—O 键

金属氧键及金属碳键的红外吸收都出现在较低波数,其中 Sn—O 键在 630~540  $\text{cm}^{-1}$  范围,Sn—C 键在 550~440  $\text{cm}^{-1}$  区间(表 2):

表 1 3 种锡酯的  $\nu_{\text{CO}_2}$  值/ $\text{cm}^{-1}$

配合物	$\nu_{\text{asCO}_2}$	$\nu_{\text{sCO}_2}$	$\Delta\nu$
(1)	1 645(m)	1 420(m)	225
(2)	1 595(s)	1 390(s)	205
	1 573(s)	1 421(s)	152
(3)	1 552(s)	1 391(s)	161

表 2 3 种锡酯的 Sn—O 和 Sn—C 键吸收/ $\text{cm}^{-1}$

配合物	Sn—O	Sn—C
(1)	628	482
(2)	598	545
(3)	542	442

从结构分析,Sn—O 键的吸收与 Sn—O 键的强弱有关,三苯基锡芸香酸酯由于苯环吸电子效应使 Sn—O 频率降低。二丁基锡和三丁基锡芸香酸酯中由于丁基的斥电子作用,不管是 Sn—O 键,还是 Sn—C 键都有较高的波数,符合电子效应规律。

这些有机锡的生物活性正在测试中,来自布鲁塞尔自由大学 Gielen 教授的报告说,它们的抗癌活性相当不错。

## 参 考 文 献

- 1 Gielen M, Jacqueline M P, Monique B, et al. Synthesis, spectroscopic characterization and in vitro antitumour activity of di-n-butyltin and diethyltin trimethoxybenzoates; X-ray structure analysis of bis[di-n-butyl(3,4,5-trimethoxybenzoato)tin]oxide. Appl. Organomet. Chem., 1992, 6:59

(下转第 305 页)

醇—盐酸溶液(乙醇与10%盐酸的体积比为1:1)加2.50g邻二硝基苯;电量:理论电量。  
以上述最佳条件进行多次重复电解,邻苯二胺的产率可达97.8%。

### 参 考 文 献

- 1 化学工业部科学技术情报研究所. 化工产品手册(下册). 北京:化学工业出版社, 1982. 320~321
- 2 高全昌, 陈栓虎, 王爱戎. 电化学法还原对硝基氯代苯. 西北大学学报(自然科学版), 1995, 25(2): 107~111

责任编辑 叶亚丽

## The Electrochemical Preparation of 1,2-Diaminobenzene

Gao Quanchang Yang Deyu Chen Shuanhu Ning Fenying

(Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an)

**Abstract** Electrolytic reduction of 1,2-dinitrobenzene (I) to 1,2-diaminobenzene (II) at a lead cathode was conducted in ethylalcohol-HCl solution. A maximum yield of 97.8% of (II) was obtained. Optimum conditions were cathode solution 80 mL ethylalcohol-HCl (ethylalcohol:10% HCl = 1:1 (V/V))+2.50 g (I), temperature  $90 \pm 1^\circ\text{C}$ , cathodic current density  $4.5 \text{ A/dm}^2$  and the theoretical current was passed.

**Key words** 1,2-dinitrobenzene; electrochemical reduction; 1,2-diaminobenzene

(上接第302页)

- 2 Gielen M, Abdelaziz E K, Monique B, et al. (2-Methylthio-3-pyridinecarboxylato)-diethyltin and di-n-butyltin compounds: Synthesis, spectroscopic characterization and in vitro antitumour activity. *Polyhedron*, 1992, 11(15): 1861
- 3 孙丽娟, 刘华, 谢庆兰. 三烷基锡  $\beta$ -2,8,9-三氧杂-5-氮杂-1-噻杂三环[3.3.3.0<sup>1,5</sup>]十一碳烷基( $\beta$ -取代)丙酸酯的研究. *化学学报*, 1994, 52(9): 921

责任编辑 叶亚丽

## A Study on Infrared Spectra of Organotin Esters of Terebic Acid

Chen Jingyuan<sup>1)</sup> Yang Bingqin<sup>2)</sup> Ma Huairang<sup>2)</sup>

(1)Department of Chemistry, Xianyang Teachers College, 712000, Xianyang; (2)Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an)

**Abstract** Three organotin esters of terebic acid have been synthesized and characterized by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{119}\text{Sn}$  NMR and Mössbauer spectra. The infrared spectra of the compounds are contributed here.

**Key words** organotin; terebic acid; infrared spectra