

سنتز و شناسایی ساختار بلوری کمپلکس چهار هسته‌ای قلع تهیه شده از دی کلرید دی متیل قلع

غلامحسین محمدنژاد*، سعید آباد

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

(دریافت مقاله: ۹۴/۹/۱، نسخه نهایی: ۹۴/۱۱/۲۷)

چکیده: همبافت چهار هسته‌ای قلع با نام {بیس (۱۱۳-اکیسو)- بیس (۱۱-ایزوپروپوکسو)- دی کلرو- اکتا کیس (۴-متیل)- تترا قلع} با استفاده از دی کلرید دی متیل قلع و در حضور پتاسیم ایزوپروپوکسید تهیه شد. این ترکیب با فرمول $\{(CH_3)_8Sn_4Cl_2(C_3H_7O)_2O_2\}$ در دسته تترا ارگانو دی استنوکسان‌ها رده بندی می شود. ساختار حالت جامد بلور این ترکیب به روش بلورشناسی پراش پرتو ایکس تعیین شد. همبافت تهیه شده به صورت یک مولکول چهار هسته‌ای با سه حلقه‌ی پله مانند با هسته‌ی Sn_4O_4 است. واحد بی تقارن این ترکیب شامل چهار اتم قلع (IV) است. از برهم کنش‌های C-H...Cl بین این واحدهای چهار هسته‌ای، یک ساختار زنجیره‌ای نامتناهی دویعدی ایجاد شده است. با بررسی ساختار ملاحظه می شود که دو نوع اکسیژن در این ترکیب وجود دارد. یک اکسیژن که ماهیت آلکوکسیدی دارد و اکسیژن دیگر (اکیسو) به صورت پل با سه اتم قلع در ارتباط است. نتایج سرشتی‌های سیستم‌های آلی فلزی چند هسته‌ای قلع نشان داده است که علاوه بر حجم، اندازه و ماهیت گروه‌های آلی متصل به قلع، ماهیت لیگاندهای شرکت کننده در همارایی نیز در ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی این ترکیب‌ها موثر است.

واژه‌های کلیدی: ترکیب‌های آلی قلع؛ ایزوپروپوکسید؛ ساختار بلوری؛ چهار هسته‌ای.

مقدمه

هسته‌ای قلع بیشتر مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. این ترکیبات نه تنها کاربردهای صنعتی مختلفی از قبیل ویژگی‌های کاتالیستی، به عنوان تثبیت کننده‌ی مواد پلیمری از جمله PVC دارند، بلکه فعالیت‌های ضدتوموری و زیستی نیز از خود نشان می‌دهند. در این نوع از سیستم‌های آلی فلزی لیگاندها با همارایی چندگانه اتم دهنده و شیمی فضایی خاص خود منجر به طراحی ساختار ویژه و متفاوت از همبافت چند هسته‌ای می‌شوند [۱، ۲].

تترا ارگانودی استنوکسان‌ها یکی از مهمترین رده بندی‌های ترکیبات آلی قلع به شمار می‌روند که بررسی‌های گسترده‌ای

ترکیبات آلی قلع ترکیباتی شیمیایی هستند که از یک اتم قلع به عنوان فلز مرکزی و یک استخلاف آلی تشکیل شده‌اند که آن‌ها را به شکل Sn-C نمایش می‌دهند. شیمی آلی قلع بخشی از رشته‌ی گسترده‌ی شیمی آلی فلزی است. اولین ترکیب آلی فلزی قلع دی اتیل دی کلرید قلع است که ادوارد فرانکلاند در سال ۱۸۴۹ میلادی تهیه کرد. تحولات اخیر در همارایی شیمی منجر به تهیه‌ی ترکیب‌هایی از قبیل ابرمولکول‌ها شده است که برای تهیه آن‌ها با روشی مناسب، ترکیبات آلی فلزی و لیگاندهای آلی مختلف با یکدیگر وارد واکنش می‌شوند که در بین ترکیب‌های آلی فلزی چند

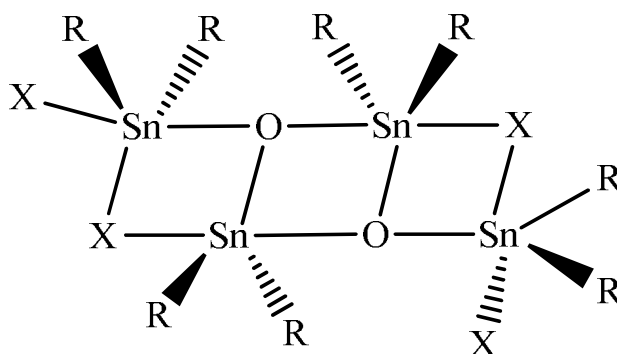
آبکافت شود، آبکافت ترکیبات آلی قلع از جمله R_2SnCl_2 باعث تشکیل همبافت‌های چهار عضوی قلع می‌شود. باید توجه داشت که فعالیت بیولوژیکی این ترکیبات، به گروه‌های آلی متصل به اتم قلع وابسته‌اند. برای مثال، پیوند بین قلع و گروه بوتیل، فعالیت بالاتری نسبت به گروه متیل از خود نشان می‌دهد [۲، ۴].

نمای کلی و ساختار همبافت‌های چهار هسته‌ای قلع را می‌توان در شکل (۱) مشاهده کرد [۵-۷]. در شکل (۲) دو نمونه از ترکیب‌های چهار هسته‌ای قلع که در سال‌های قبل تهیه شده‌اند نشان داده شده است. در همبافت‌های (الف) و (ب) از دی‌کلرید دی‌متیل قلع به‌عنوان ترکیب آلی قلع استفاده شد [۸، ۹]. در این پژوهش، روشی برای تهیه همبافت آلی-فلزی چهار هسته‌ای قلع با استفاده از دی‌کلرید دی‌متیل قلع ارائه شده، و ویژگی‌ها و ساختار بلوری همبافت مورد بررسی قرار گرفته است.

روش بررسی

دی‌کلرید دی‌متیل قلع از شرکت آلدریچ و مواد دیگر از شرکت مرک خریداری شدند. همه حلال‌های مورد استفاده از جمله هگزان نرمال و تولوئن قبل از استفاده به روش‌های مرسوم با استفاده از معرف‌های مناسب، نخست خشک و سپس در جو ازت تقطیر شدند [۱۰]. برای تعیین ساختار بلوری از پراش سنج تک‌بلور مدل Bruker SMART CCD استفاده

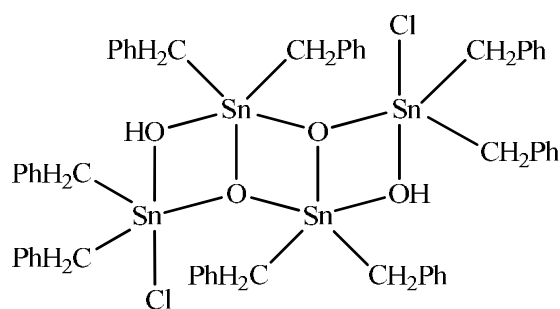
در این زمینه انجام گرفته است که علت این تمایل را می‌توان به روش سنتز ساده آن‌ها ارتباط داد، این ترکیبات دارای فرمول عمومی $Sn_4O_2X_2Y_2$ هستند که در آن‌ها $X = Y = Cl, Br, I, OCH_3$ است. این ترکیبات عموماً می‌توانند به صورت ساختارهای پله مانند یا نردبانی باشند. همچنین در ساختار این ترکیبات یک مرکز سطح ۴ عضوی Sn_2O_2 وجود دارد که بیشتر موقعیت و شکل همارایی شده‌ی اطراف اتم قلع به‌صورت هشت وجهی یا دو هرمی مثلث القاعده دیده می‌شود. باید توجه داشت که موقعیت فضایی گروه‌های آلی نقش موثری در تعیین شکل هندسی هسته‌ی مرکزی در این نوع از همبافت‌ها ایفا می‌کنند [۲، ۳]. یکی از کاربردهای همبافت‌های آلی قلع برهم‌کنش با سیستم‌های بیولوژیکی به روش‌های مختلف است، برای نمونه، در باکتری‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها و آفت‌کش‌های کشاورزی بیشتر از مشتقات آلی قلع استفاده می‌شود. برتری چشمگیر این ترکیبات، انتخاب پذیری آنهاست که خطر کمی برای پستانداران دارد [۳]. در مورد سمیت این ترکیبات اطلاعات کاملاً دقیقی در دسترس نیست ولی آنچه که در مقاله‌های علمی بیان شده است این است که همبافت‌های سه هسته‌ای قلع، سمیت بالایی از خود به نمایش می‌گذارند. بنابراین، از آن‌ها نمی‌توان در کشاورزی استفاده کرد. در مقابل ترکیبات چهار، دو و تک هسته‌ای عموماً سمیت کمتری از خود نشان می‌دهند. برای فعالیت ضد توموری این همبافت‌ها می‌توان سازوکاری را نام برد که موجب انتقال همبافت آلی قلع به سمت یاخته‌های توموری، می‌شود که محصول در مکان فعال



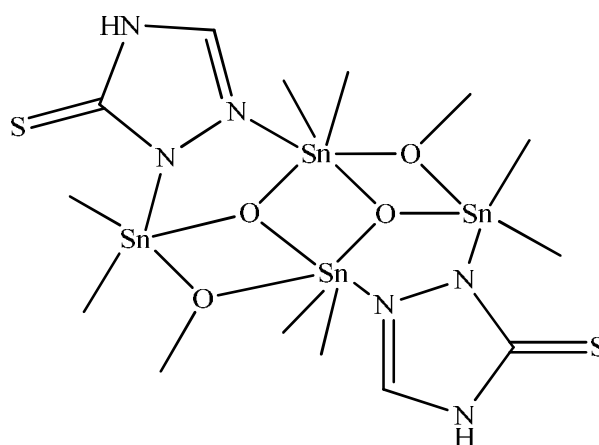
$R = Bu, Me$

$X = Cl, OH, NCS, OMe, OAC$

شکل ۱ ساختار کلی تترا ارگانو دی‌استنوکسان‌ها.



(ب)



(الف)

شکل ۲ الف) ساختار های شیمیایی $[(CH_3)_8Sn_4(C_3H_4N_3S)_2(CH_3O)_2O_2]$ (ب) $[(CH_2Ph)_8Sn_4Cl_2(OH)_2]$

نشان داده شده است. این نوع ترکیبها را می توان به راحتی و با کنترل فرایند هیدرولیز تهیه کرد [۱۱، ۱۲]. یکی از مهمترین ویژگی های همبافت های تهیه شده با این روشها این است که محصول بدون هیچ واکنش جانبی بدست می آید. همچنین، ترکیب های همبافت شده در دمای اتاق پایدار بوده و می توانند به مدت طولانی در دمای محیط قرار گیرند. این پایداری را می توان به وجود پیوند Sn-O موجود در ساختار همبافت نسبت داد که موجب پایداری ترمودینامیکی ترکیب در حالت جامد می شود [۱۳، ۱۴].

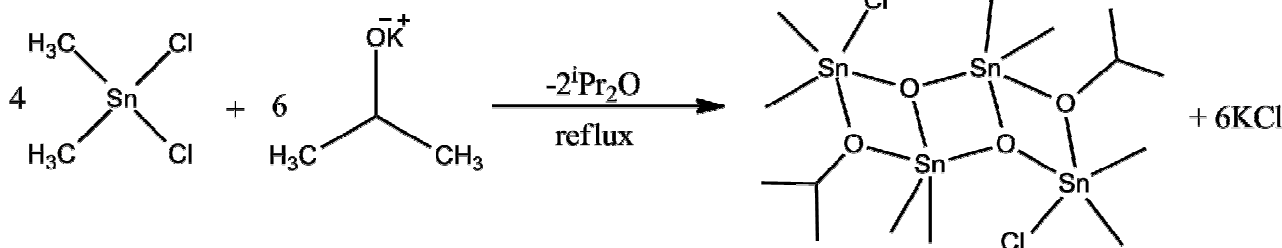
ساختار بلوری ترکیب μ_3 -اکسو- بیس (۴-متیل)-تترا تین μ_4 -ایزوپروپوکسو- دی کلرو- اکتا کیس (۴-متیل)-تترا تین { در شکل (۴) نشان داده شده است. همچنین اطلاعات بلوری این ترکیب، طول و زاویه های پیوندی انتخابی، به ترتیب در جدول های ۱ و ۲ آورده شده اند. نتایج حاصل نشان می دهد که این ترکیب در سیستم بلوری تک میل با گروه فضایی $P2_1/c$ متبلور شده است.

شد. برای تهیه همبافت مورد نظر، دی کلرید دی متیل قلع (۱۴ میلی مول) در تولوئن (۵۰ میلی لیتر) به طور کامل حل شد. محلول دیگری از واکنش پتاسیم فلزی (۲۸ میلی مول) با ۲- پروپانول (۱۰ میلی لیتر) در حلال تولوئن (۳۰ میلی لیتر) نیز تهیه شد. این محلول با سرنگ به محلول اولیه اضافه و به مدت ۲۴ ساعت پس کنش شد.

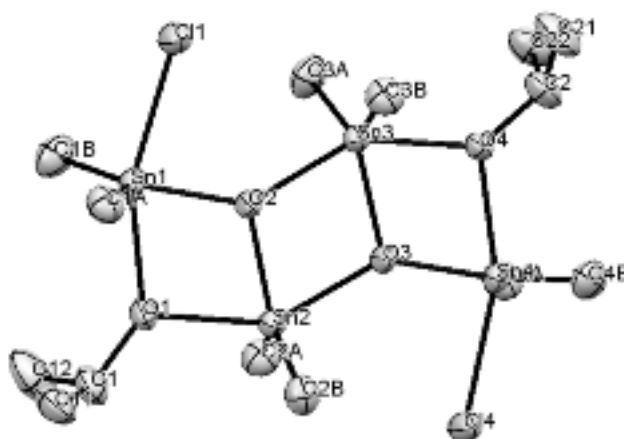
سیس، در خلأ حلال پرانی صورت گرفت و به جامد سفید حاصل ۲- پروپانول و تولوئن اضافه شد. رسوب های باقیمانده با استفاده از صافی جدا شدند و با تغلیظ محلول حاصل و قرار دادن آن در دمای $5^\circ C$ ، بلورهای مناسبی برای بررسی پرتو- X حاصل شد. دمای ذوب: $225^\circ C$.

بحث و بررسی

در این مقاله با استفاده از یک روش ساده ترکیبی از خانواده ی تترارگانودی استنوکسانها (ترکیب های چهار هسته ای قلع با لیگاند اکسو) همبافت و ویژگی های ساختاری و بلوری آنها مورد بررسی قرار گرفت که شمایی از این واکنش در شکل ۳



شکل ۳ شمایی از روش همبافتی کمپلکس μ_3 -اکسو- بیس (۴-متیل)-تترا قلع.



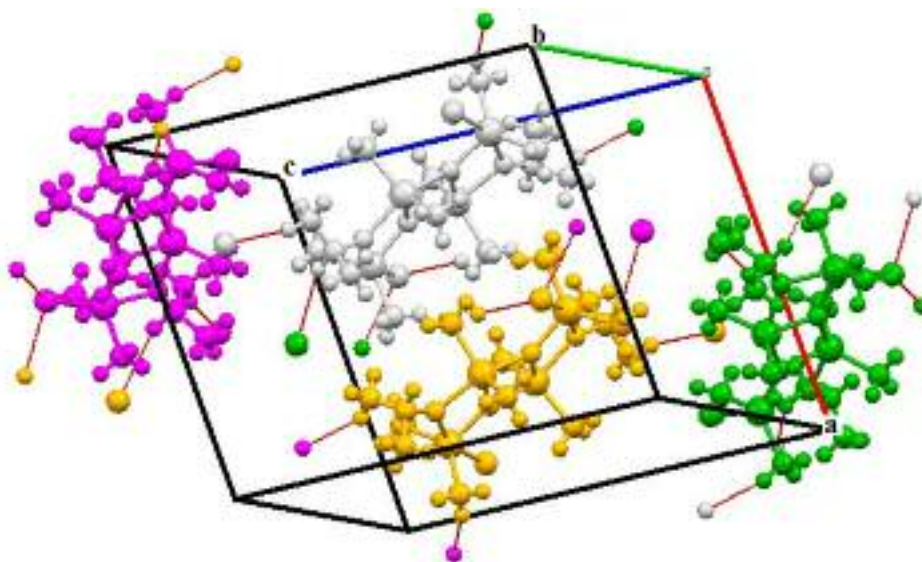
شکل ۴ ساختار ORTEP همبافت {بیس (μ₃-اکسو)- بیس (μ-ایزوپروپوکسو)- دی کلرو- اکتا کیس (۴-متیل)- تترا قلع}.

جدول ۱ داده‌های بلوری {بیس (μ₃-اکسو)- بیس (μ-ایزوپروپوکسو)- دی کلرو- اکتا کیس (۴-متیل)- تترا قلع}.

Empirical formula	Sn ₄ Cl ₂ O ₄ C ₁₄ H ₃₈
Formula weight	۸۱۶٫۱۰
Temperature (K)	۱۵۳(۲)
Wavelength (Å)	۰٫۷۱۰۷۳
Crystal system	تک میل
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	۱۴٫۴۸۷۴(۶)
<i>b</i> (Å)	۹٫۹۸۷۹(۴)
<i>c</i> (Å)	۱۹٫۴۰۹۱(۸)
<i>V</i> (Å ³)	۲۶۷۰٫۱۲(۱۹)
<i>Z</i>	۴
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	۳٫۹۱۲
<i>F</i> (000)	۱۵۵۲
Crystal size (mm)	۰٫۱۴ × ۰٫۲۲ × ۰٫۴۶
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	۲٫۰۳۰
range(°) θ for data collection	۲٫۲۴ - ۳۲٫۹۹
Index ranges	-۲۱ ≤ <i>h</i> ≤ ۲۱, -۱۵ ≤ <i>k</i> ≤ ۱۴, -۲۸ ≤ <i>l</i> ≤ ۲۸
Reflections collected	۹۴۹۵
Unique reflections [<i>R</i> (int)]	۸۲۶۷
Data/restraints/parameters	۸۲۶۷/۰/۲۲۹
Goodness-of-fit	۱٫۰۴۱
diffraction density max/min	۱٫۲۴۶, -۲٫۷۷۵
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^a	<i>R</i> ₁ = ۰٫۰۴۴۲
	<i>wR</i> ₂ = ۰٫۱۰۵۱
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = ۰٫۰۳۸۲
	<i>wR</i> ₂ = ۰٫۱۰۱۱
CCDC No.	۱۴۴۸۱۸۴
^a <i>R</i> ₁ = Σ <i>F</i> _o - <i>F</i> _c /Σ <i>F</i> _o , <i>wR</i> ₂ = [Σ(<i>w</i> (<i>F</i> _o ² - <i>F</i> _c ²) ²)/Σ <i>w</i> (<i>F</i> _o ²) ²] ^{1/2}	

جدول ۲ طول‌ها (Å) و زاویه‌های (°) پیوندی انتخابی.

طول‌های پیوندی			
Cl1-Sn1	۲,۵۲۷۴(۹)	C1A-H1A1	۰,۹۸۱
O1-Sn2	۲,۱۵۹(۲)	H1B1-C1B	۰,۹۷۹
O2-Sn3	۲,۰۴۲(۲)	C2A-H2A1	۰,۹۸۰
Cl4-Sn4	۲,۵۱۳۸(۹)	H1-C1	۱,۰۰۰
C1-O1	۱,۴۴۹(۴)	C12-C1	۱,۴۹(۱)
C2-O4	۱,۴۳۷(۴)	H21B-C21	۰,۹۸۰
زاویه‌های پیوندی			
O1-Sn1-Cl1	۱۵۷,۶۴(۷)	O4-Sn4-O3	۷۲,۸۲(۹)
O2-Cl1-Sn1	۸۵,۱۱(۷)	Sn2-O1-Sn1	۱۰۱,۳(۱)
O2-Sn1-O1	۷۲,۵۳(۹)	Sn2-O2-Sn1	۱۱۳,۰(۱)
C1B-Sn1-O1	۹۵,۳(۱)	Sn3-O2-Sn2	۱۰۶,۳(۱)
C1A-O1-Sn1	۹۴,۲(۱)	O4-C2-Sn3	۱۳۵,۸(۲)
C1B-Sn1-C1A	۱۳۱,۵(۲)	-C1B-Sn1 H1B1	۱۰۹,۴
O3-Sn2-O2	۷۳,۳۱(۹)	-C2A-Sn2 H2A1	۱۰۹,۴



شکل ۵ سلول واحد همبافت {بیس (μ3-اکسو)-بیس (μ-ایزوپروپوکسو)-دی‌کلرو-اکتاکیس (۴-متیل)-تتراقلع}.

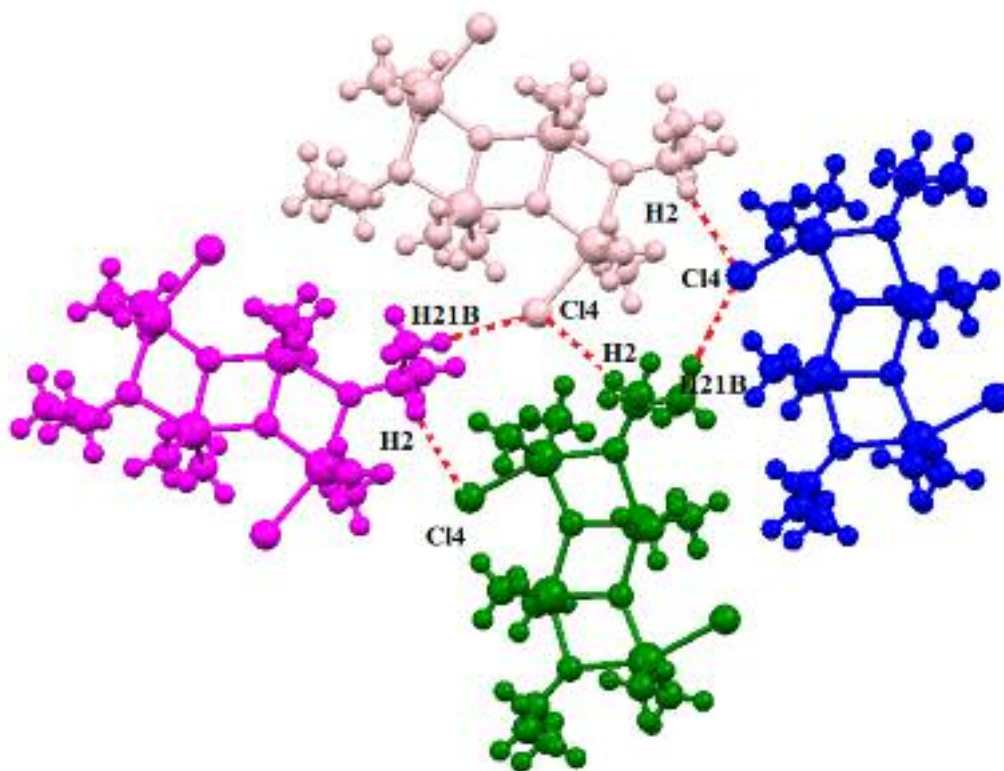
ساختار مولکول و سلول واحد به روش بلورشناسی پراش پرتو ایکس تعیین شد (شکل‌های ۴ و ۵). ساختار مولکولی

ترکیب را می‌توان به صورت یک تترامر که از واحدهای دیمری Sn_2O_2 تشکیل شده است در نظر گرفت.

عبارت است از: $O4-Sn3-O3 = 72.73(9)^\circ$.

طول پیوند هیدروژنی اتم کلر با یک هیدروژن مولکول دیگر حدود 2.88 \AA است که بنابر منابع اعلام شده یک پیوند هیدروژنی با قدرت ضعیف است [۱۷-۱۵] که به ترتیب فاصله‌ی بین آنها $Sn1 - Sn2 = 3.385 \text{ \AA}$ و $Sn3 - Sn4 = 3.382 \text{ \AA}$ است. نکته‌ی مهم این است که با بررسی ساختار ترکیب مشخص شد که اتم $Cl(1)$ با مولکول‌های دیگر وارد برهم‌کنش نمی‌شود و از طرفی اتم $Cl4$ با دو اتم هیدروژن گروه ایزوپروپوکسید وارد برهم‌کنش می‌شود به این صورت که فاصله‌ی $Cl4 - H2 = 2.891 \text{ \AA}$ و $Cl4 - H21H = 2.887 \text{ \AA}$ است. یکی از مهمترین ویژگی ساختاری ترکیب این است که در حلال‌هایی نظیر تولوئن و کلروفرم انحلال‌پذیری خوبی دارد. اما چنانکه انتظار می‌رفت، طول همه‌ی پیوندهای $Sn-C$ در ترکیب تقریباً یکسان است. پیوند هیدروژنی بین اتم‌های هیدروژن و اتم‌های کلر باعث شده است که ساختار ترکیب به صورت یک شبکه‌ی ابر مولکول سه بعدی رشد کند (شکل ۶).

در این ترکیب اتم قلع دارای هندسه‌ی هماری دو هرمی مثلثی است که در آن همه‌ی اتم‌های اکسیژن در موقعیت پل قرار می‌گیرند با این تفاوت که اکسیژن‌های اکسو به صورت پل بین ۳ اتم قلع و اکسیژن‌های ایزوپروپوکسو بین دو اتم قلع قرار گرفته‌اند. چنانکه انتظار می‌رود اکسیژن‌هایی که با سه یون قلع به صورت پل پیوند برقرار کرده‌اند، طول پیوند کوچکتر و در پیکربندی چهار وجهی قرار می‌گیرند. در این ترکیب زاویه‌ی پیوندی بین $Cl(1)-Sn1-O1$ برابر با 157.64° ، $Sn1-O1-Sn2$ برابر با 101.3° و $Sn3-O2-Sn2$ برابر با 106.3° است (جدول ۲) طول پیوند بین اتم قلع با اکسیژن اکسو $Sn3-O2$ برابر با 2.128 \AA و برای اتم قلع با اکسیژن ایزوپروکسو $Sn1-O1$ برابر با $2.219(2) \text{ \AA}$ است (جدول ۲). اتم مرکزی $Sn3$ به وسیله دو اتم کربن $C3A$ و $C3B$ احاطه شده است که طول پیوندها عبارتند از: $Sn3 - C3A = 2.119(5) \text{ \AA}$ و $Sn3 - C3B = 2.113(3) \text{ \AA}$ همچنین زاویه‌ی پیوندی بین اتم مرکزی قلع با اکسیژن $O2$ با ایجاد سه پل و اکسیژن $O4$ با ایجاد دو پل



شکل ۶ ساختار همبافت {بیس(μ_3 -اکسو)-بیس(μ -ایزوپروپوکسو)-دی کلرو-اکتا کیس(۴-متیل)-تترا قلع} در حالتی که بین اتم‌های کلر و هیدروژن، پیوند هیدروژنی برقرار شده است.

برداشت

در این مقاله با استفاده از یک ترکیب آلی قلع، یعنی دی کلرید دی متیل قلع، و سدیم ایزوپروپوکسید یک همبافت چهار هسته ای قلع تهیه، و با استفاده از بلورشناسی پرتو ایکس ساختار بلوری آن تشخیص داده شد. در این پژوهش ماهیت پیوند گروه‌های آلی با قلع و لیگاندهای دیگر شرکت کننده در ساختار همارایی همبافت مورد ارزیابی قرار گرفت. واضح است که امروزه پژوهش‌ها بر روی ترکیباتی از این دست در حال رشد است زیرا فعالیت‌های بالایی را به‌عنوان ضد تومور از خود نشان می‌دهند. به عنوان آینده نگری و با توجه به ترکیبات مشابه تهیه شده، می‌توان انتظار داشت که همبافت محصول فعالیت ضد توموری را از خود نشان دهد.

مراجع

- [6] Chandrasekhar V., Nagendran S., Baskar V., "Organotin Assemblies Containing Sn/O Bonds", *Coordination Chemistry Reviews* 235(1) (2002) 1-52.
- [7] Meneghetti M. R., Meneghetti S. M. P., "Sn(IV)-Based Organometallics as Catalysts for the Production of Fatty Acid Alkyl Esters", *Catalysis Science & Technology* 5 (2015) 765-771.
- [8] Najafi E., Amini M., Salarian A. H., Khavasi H. R., "Synthesis, Structural Characterization and Toxicity Studies of Three new Tetraorganodistannoxanes", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 23 (2013) 1318-1324.
- [9] Puff H., Bung I., Friedrichs E., Jansen A., "Crystal Structures of Isopropyl- and Tri methylsilylmethyl-Substitutedchloro-Hydroxo-Tetraorganyl-Distannoxanes", *Journal of Organometallic Chemistry* 254 (1983) 23-32.
- [10] Perrin D. D., Armarego W., "Purification of Laboratory Chemicals", Australian National University, Canberra 2nd Ed 20 (1980) 270.
- [11] Pfeiffer P., Brack O., "Basische Dialkylzinnsalze", *Zeitschrift für Anorganische Chemie* 87 (1914) 229-234.
- [12] Okawara R., Wada M., "Preparation and Properties of Dimeric Tetra-Alkyldistannoxane Derivatives: $XR_2SnOSnR_2OH$ and $XR_2SnOSnR_2OR$ ", *Journal of Organometallic Chemistry* 1 (1963) 81-88.
- [13] Wang Q., Ding R., Wang N., Zhang D., Li J., "Synthesis and Characterization of Diorganotin(IV) Complexes Bearing Binary Schiff-Bases and Crystal Structure of nBu_2SnL_1 ", *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 636 (2010) 861-864.
- [14] Yan-hua W. A. N. G., Da-feng D. U., Chao-guang Z. H. U., Xi-guang D. U., Dong-sheng Z. H. U., "Synthesis, Crystal Structure and Biological Activities of Novel Di-n-butyl Tin Di-carboxylate", *Chemical Research in Chinese Universities* 25(6) (2009) 851-855.
- [1] Chandrasekhar V., Thirumoorthi R., "Synthesis and Structure of Diorganotin Dibromides, R_2SnBr_2 ($R = 2, 4, 6$ -trimethylphenyl or $2, 4, 6$ -trimethylbenzyl): Hydrolysis of $(2, 4, 6-Me_3C_6H_2)_2SnBr_2$ ", *Journal of Chemical Sciences* 122(5) (2010) 687-695.
- [2] Considine W. J., Baum G. A., Jones R. C., "Organotin Chemistry: VII. The NMR Spectra of a Distannoxane", *Journal of Organometallic Chemistry* 3(4) (1965) 308-313.
- [3] Beswick M., Mosquera M. G., Palmer J., Wright D. E. G., Palmera J. S and Wright D. S., "Synthesis and Structure of the Heterobimetallic Oxo Complex $[(thf)(Me_2NH)_2Cl_2Cr(III)]_2\{ClSnII(m-O)\}_2$ ", *Chemical Communications* 13 (1998) 1341-1342.
- [4] Anaconda J. R., Rivas C., de Delgado G. D., "The Crystal Structure of Tetraphenyldichloro(μ -hydroxo)-Distannate•Quinoline", *Journal of Coordination Chemistry* (56)4 (2003) 245-252.
- [5] Lustig C., Scharfe S., "Cocrystallisation of Trimethylchlorostannane with a Distannoxane", *Zeitschrift für Naturforschung B* 56(4-5) (2001) 440-442.

[17] Tian L. J., Sun Y. X., Zheng X. L., Liu X. J., Yu Y., Liu X. L., Qian B. C., "Synthesis, Characterization and Biological Activity of Diorganotin(IV) Complexes of N-(3,5-Dibromosalicylidene)- α -amino Acid", Chinese Journal of Chemistry 3 (2007) 312-318.

[15] Jeffrey G. A., "An Introduction to Hydrogen Bonding", Journal of Chemical Education 76 (1999) 759-759.

[16] Crowe A. J., Smith P. J., Atassi G., "Investigations into the Antitumour Activity of Organotin Compounds.I. Diorganotin Dihalide and Di-pseudohalide Complexes", Chemico-Biological Interactions 32 (1980) 171-178.