

双(三苯基锡)不饱和烃基膦酸酯的合成和性质

尹汉东* 张如芬 马春林

(聊城师范学院化学系 聊城 252059)

摘 要 三苯基氯化锡和烯(或炔)基膦酸二钠反应,合成了 8 种新的双(三苯基锡)不饱和烃基膦酸酯. 利用元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱和锡谱以及质谱表征了这些化合物的结构. 生物活性测试表明,该类化合物具有很高的杀菌活性.

关键词 三苯基锡,不饱和烃基膦酸酯,合成,生物活性

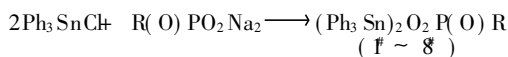
中图分类号: O627.42

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)02-0134-03

有机锡的含磷化合物具有广泛的生物活性,受到人们的极大关注,相继合成了许多具有杀虫、杀菌及除草等性能的烃基锡膦(磷)酸衍生物^[1~3]. 但双(三苯基锡)不饱和烃基膦酸酯类化合物的合成及生物活性研究尚未见文献报道. 考虑到三苯基锡衍生物具有很强的杀菌性能^[4],本文以三苯基氯化锡和烯(或炔)基膦酸二钠为原料,合成了一系列双(三苯基锡)烯(或炔)基膦酸酯,以期获得高生物活性的有机锡化合物.

反应式表示如下:



$\text{R} = \text{CH}=\text{CClPh}$ (1); $n\text{-C}-\text{CC}_6\text{H}_5$ (2);

$n\text{-C}-\text{CC}_6\text{H}_9$ (3); $n\text{-C}-\text{CC}_6\text{H}_{11}$ (4);

$n\text{-C}-\text{CC}_6\text{H}_3$ (5); $\text{C}-\text{CPh}$ (6);

$\text{C}-\text{CC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (7); $\text{C}-\text{CC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ (8)

1 实验部分

1.1 仪器与原料

X4 型显微熔点仪(温度计未校正). Nicolet-460 型红外光谱仪, KBr 压片. Yanaco MT-3 型

元素分析仪,锡含量由质量法测定. JEOL-FX-90Q 型核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标, Me_4Sn 为外标. HP-5988 型质谱仪, EI 源.

三苯基氯化锡按文献[5]方法制备,烯(或炔)基膦酸二钠参考文献[6]合成.

1.2 双(三苯基锡)烯(或炔)基膦酸酯的合成

称取 4.0 mmol 三苯基氯化锡投入 50 mL 圆底烧瓶中,加入 50 mL 无水乙醇,搅拌至溶解,迅速加入 2.0 mmol 烯(或炔)基膦酸二钠,搅拌下回流 5 h,冷却,低温静置,抽滤得粗品,依次用冷乙醇和蒸馏水洗涤,真空干燥得产品.

2 结果与讨论

2.1 化合物的组成及有关性质

化合物 1~8 的元素分析数据及物理常数列于表 1. 化合物的元素分析结果与其化学式相符,它们是三苯基氯化锡与烯(或炔)基膦酸二钠的 2:1 反应产物. 所有化合物均为无色晶体,易溶于二氯甲烷、氯仿、苯等有机溶剂,难溶于水,在空气中具有较大的稳定性.

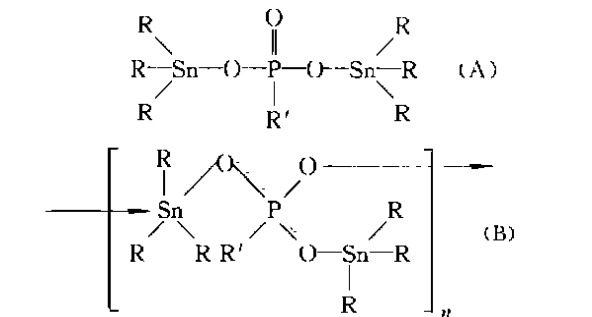
表 1 化合物的物理性质和元素分析数据

Tab. 1 Yield, mp and elemental analysis data of compounds

Compound	Yield %	mp / $^{\circ}\text{C}$	Elemental analysis(calcd) %		
			C	H	Sn
1	76.5	188~190	57.36(57.66)	4.01(3.95)	25.63(25.90)
2	88.3	146~148	58.54(58.20)	4.55(4.41)	28.38(28.06)
3	78.5	139~140	58.27(58.65)	4.59(4.57)	27.22(27.60)
4	70.4	131~133	59.43(59.08)	4.83(4.73)	27.34(27.16)
5	74.2	122~124	59.19(59.50)	4.77(4.88)	26.86(26.73)
6	79.8	210~212	60.37(60.05)	4.14(4.01)	26.78(26.97)
7	77.2	115~117	56.91(56.65)	4.20(4.16)	27.75(27.99)
8	65.4	104~106	56.80(57.12)	4.41(4.33)	27.81(27.54)

2.2 化合物的红外光谱

该类化合物可能的结构为^[7]:



三烷基锡膦酸衍生物的结构与磷酰氧基(PO_3)的不对称伸缩振动和对称伸缩振动之差 $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}^{\text{PO}_3} - \nu_{\text{S}}^{\text{PO}_3})$ 有关^[7]. 从表 2 可以看出, 这些化合物的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收分别为 $1104\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ 和 $1033\sim 1017\text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu$ 为 $65\sim 77$, 表明这些化合物中典型的 $\text{P}=\text{O}$ 双键已不存在, $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}$ 之间发生了一定程度的平均化作用, 由此可推断, 化合物 $\text{1}^{\#}\sim\text{8}^{\#}$ 可能为 (B) 型结构^[2].

2.3 化合物的¹H NMR和¹¹⁹Sn NMR

所有化合物的¹H NMR数据与预定结构相符(见表 3). 苯环上的质子在 δ 6.98~ 8.10处呈现多重峰. 烯键上所连质子在 δ 4.58处有吸收; 与炔基相连的亚甲基质子的化学位移为 δ 2.15~ 4.78, 在化合物 $\text{7}^{\#}$ 和 $\text{8}^{\#}$ 中, 由于烷氧基的吸电子

效应, 使该类质子的共振吸收移向低场. 化合物的¹¹⁹Sn NMR谱在 δ 28.74~ 18.82和 δ 40.69~ 28.58处分别出现吸收峰, 说明在该类化合物中存在两类不同化学环境的锡原子, 由此也证实了该类化合物不是 (A)型结构, 而是以 (B)型结构存在, 这与红外光谱所得推论是一致的.

2.4 化合物的质谱

对化合物 $\text{1}^{\#}$, $\text{3}^{\#}$, $\text{6}^{\#}$ 和 $\text{7}^{\#}$ 样品进行了质谱分析. 所测化合物的质谱图基本相似. 所有化合物基峰均为 Ph_3Sn^+ 峰, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ 和 $\text{M}^+ - 2\text{C}_6\text{H}_5$ 碎片离子具有较高丰度. 没有观察到质量大于分子离子的碎片离子, 说明在质谱条件下, 锡氧配键断裂, 聚合体解离, 化合物以单体形式存在.

2.5 化合物的生物活性

对部分化合物 ($\text{1}^{\#}$, $\text{4}^{\#}$, $\text{6}^{\#}$, $\text{7}^{\#}$) 进行了农药普筛研究, 初步实验结果表明, 该类化合物具有很强的杀菌活性, 其效果明显优于相应双(三苯基锡)不饱和烃基膦酸酯^[7]. 在使用浓度为 $50\mu\text{g/g}$ 时, 除化合物 $\text{7}^{\#}$ 对棉花立枯病菌、小麦赤霉病菌和苹果轮纹病菌的杀灭率分别为 92.5%、87.4% 和 92.8% 外, 其他化合物对上述 3 种病菌的杀灭率均为 100%.

表 2 化合物的主要红外光谱数据 (cm^{-1})
Tab. 1 Major IR spectra of compounds(cm^{-1})

Compound	$\nu_{\text{H}-\text{H}}$	$\nu(\text{C}=\text{C}(\text{G}=\text{C}))$	$\nu_{\text{IO}_3}^{\text{as}}$	$\nu_{\text{PO}_3}^{\text{s}}$	$\nu_{\text{Sn}-\text{O}}$	$\nu_{\text{Sn}-\text{C}}$
$\text{1}^{\#}$	3050m	(1593m)	1090s	1025s	697s	555w
$\text{2}^{\#}$	3048m	2198w	1095s	1026s	695s	557w
$\text{3}^{\#}$	3050m	2202w	1104s	1030s	697s	552w
$\text{4}^{\#}$	3041m	2197w	1103s	1026s	695s	557w
$\text{5}^{\#}$	3045m	2203w	1098s	1023s	692s	554w
$\text{6}^{\#}$	3052m	2205w	1093s	1017s	694s	552w
$\text{7}^{\#}$	3048m	2202w	1104s	1033s	697s	548w
$\text{8}^{\#}$	3051m	2199w	1102s	1030s	695s	559w

表 3 化合物的核磁共振氢谱和锡谱数据
Tab. 3 ¹H NMR and ¹¹⁹Sn NMR data of compounds

Compound	¹ H NMR, δ				¹¹⁹ Sn NMR, δ	
	Ph-H	G-CCH ₂ ($\text{C}=\text{CH}$)	$-\text{C}(\text{CH}_2)_n-$	CH ₃		
$\text{1}^{\#}$	7.15~ 8.08(m, 35H)	4.58(s, 1H)			24.53	33.40
$\text{2}^{\#}$	7.09~ 8.10(m, 30H)	2.17(t, 2H)	1.57(m, 2H)	0.91(t, 3H)	18.82	29.30
$\text{3}^{\#}$	7.12~ 8.03(m, 30H)	2.18(t, 2H)	1.21~ 1.60(m, 4H)	0.88(t, 3H)	19.04	30.15
$\text{4}^{\#}$	7.13~ 8.01(m, 30H)	2.15(t, 2H)	1.17~ 1.60(m, 6H)	0.89(t, 3H)	20.18	28.58
$\text{5}^{\#}$	7.08~ 7.98(m, 30H)	2.18(t, 2H)	1.14~ 1.55(m, 8H)	0.85(t, 3H)	19.47	29.73
$\text{6}^{\#}$	6.98~ 7.91(m, 35H)				22.48	32.50
$\text{7}^{\#}$	7.12~ 7.91(m, 30H)	4.70(s, 2H)		3.31(s, 3H)	28.74	40.69
$\text{8}^{\#}$	7.04~ 8.00(m, 30H)	4.78(s, 2H)	3.92(q, 2H)	1.19(t, 3H)	25.23	38.42

表 4 部分化合物的主要质谱数据 (m/z)

Tab. 4 Intensity of major fragment ions for compound **1** , **3** , **6** , **7** (m/z)

Compound	M ⁺	M ⁺ - C ₆ H ₅	M ⁺ - 2C ₆ H ₅	(C ₆ H ₅) ₃ Sn ⁺	C ₆ H ₅ Sn ⁺	SnOC ₆ H ₅	SnO ₂ ⁺	SnOH ⁺	Sn ⁺
1	918(2.0)	841(45.4)	762(64.3)	351(100)	197(4.2)	213(18.4)	183(6.8)	137(4.4)	120(18.5)
3	862(2.5)	785(50.5)	706(58.9)	351(100)	197(5.3)	213(20.3)	183(10.2)	137(5.4)	120(7.8)
6	882(3.2)	805(59.2)	726(75.4)	351(100)	197(2.5)	213(25.4)	183(14.3)	137(6.2)	120(5.9)
7	850(1.6)	773(43.8)	694(62.5)	351(100)	197(6.4)	213(20.6)	183(10.7)	137(4.5)	120(25.4)

参 考 文 献

1 XIE Qing-Lan(谢庆兰), LUO Ning(罗宁), LI Jing(李靖), *et al.* *Youji Huaxue*(有机化学), 1992, **12** 159

2 YANG Zhi-Qiang(杨志强), XIE Qing-Lan(谢庆兰), ZHOU Xiu-Zhong(周秀中). *Yingyong Huaxue*(应用化学), 1995, **12**(2): 29

3 YIN Han-Dong(尹汉东), MA Chun-Lin(马春林), ZHANG Ru-Fen(张如芬). *Youji Huaxue*(有机化学), 2000, **20** 108

4 XIE Qing-Lan(谢庆兰), HE Xi-Lin(贺晞林), HE Shui-Ji(贺水济), *et al.* *Huaxue Xuebao*(化学学报), 1999, **57**: 210

5 XU Zhong(徐忠). *Huaxue Shiji*(化学试剂), 1991, **13** 254

6 MA Chun-Lin(马春林). Doctoral Dissertation ([博士学位论文]). Lanzhou(兰州): Department of Chemistry, Lanzhou University(兰州大学化学系), 1993

7 YIN Han-Dong(尹汉东), MA Chun-Lin(马春林), ZHANG Ru-Fen(张如芬). *Yingyong Huaxue*(应用化学), 1998, **15**(6): 53

Synthesis and Properties of Bis(triphenyltin)unsaturated Alkylphosphates

YIN Han-Dong^{*}, ZHANG Ru-Fen, MA Chun-Lin
(Department of Chemistry, Liaocheng Normal University, Liaocheng 252059)

Abstract Eight novel bis(triphenyltin)unsaturated alkylphosphates were synthesized by the reacting corresponding triphenyltin chloride with disodium alkenyl or alkynylphosphates. Their structures were characterized by elemental analyses, IR, ¹H NMR, ¹¹⁹Sn NMR and MS. The bioassay tests showed their high fungicidal activity.

Keywords triphenyltin, unsaturated alkylphosphae, synthesis, biological activity