

文章编号:1674-2869(2011)08-0001-04

三氟甲磺酸锡酯的晶体结构和催化性能

杜治平^{1,2}, 陈诗锐¹, 沈 忱¹, 王公应²

(1. 绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430074;
2. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041)

摘 要:以甲苯为溶剂, 通过回流反应 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 和 TfOH 得到了三氟甲磺酸锡酯, 并采用红外光谱和 X-射线单晶衍射对其进行了表征. 结果表明: 化合物属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 晶胞参数 $a=0.808\ 3(1)\text{ nm}$, $b=0.868\ 5(1)\text{ nm}$, $c=1.163\ 6(2)\text{ nm}$, $\alpha=90.45(2)^\circ$, $\beta=94.24(1)^\circ$, $\gamma=101.08(1)^\circ$, $V=0.799\ 29(20)\text{ nm}^3$, $Z=2$; 化合物中的锡原子为严重畸变的八面体构型, 且三氟甲磺基的强吸电子效应使 Sn-O (磺基氧)键中 Sn 原子的 Lewis 酸性较强. 当其催化碳酸二甲酯与苯酚酯交换合成碳酸二苯酯时, 催化剂的强 Lewis 酸性有利于碳酸二甲酯转化率的提高, 但过强的 Lewis 酸性易致中间体甲基苯基碳酸酯分解; 降低强 Lewis 酸浓度可以显著抑制甲基苯基碳酸酯分解, 提高酯交换选择性.

关键词:三氟甲磺酸锡酯; 晶体结构; 酯交换; 碳酸二苯酯; 碳酸二甲酯

中图分类号: O614.43⁺2; O643.36⁺1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.08.001

0 引 言

有机锡化合物的空间结构丰富多变, 且对空气和水分稳定. 作为一种新型的 Lewis 酸催化剂, 有机锡化合物不仅催化活性和选择性高、不含腐蚀金属设备的卤离子, 而且还可以通过改变与中心锡原子配位的配体的类型来调整其催化性能^[1], 因而广泛应用于羰基缩醛的保护和脱保护、酯化反应、酯交换反应、开环聚合等领域^[2-5].

碳酸二甲酯碳(DMC)分子中含有甲基、甲氧基、甲氧羰基和羰基, 可以替代光气、硫酸二甲酯、卤代烷烃等, 广泛应用于化工、医药、农药、食品等行业, 被誉为有机合成的“新基块”^[6-7]. 以 DMC 为原料, 经酯交换合成碳酸二苯酯(DPC)是绿色合成 DPC 的最佳工艺^[8]. 研究报道该工艺的催化剂很多^[9-11], 其中 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 具有较高的催化活性和酯交换选择性, 但是就工业化而言, 其催化活性仍然偏低. 笔者的前期研究发现^[12], 将羧酸配位到 $n\text{-BuSn}(\text{O})\text{OH}$ 分子中后, 受羧基吸电子诱导效应的影响, 活性锡的 Lewis 酸性增加, 酯交换反应活性提高, 因此, 本文将吸电子效应比羧基更强的三氟甲磺基配位到 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 分子中, 合成了

$[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$, 测定了其晶体结构和在酯交换反应中的催化活性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二丁基氧化锡(Fluka Co.), 三氟甲磺酸(Acros Co.), 甲基苯基碳酸酯(自制)(MPC), DPC(Aldrich Co.), 其它试剂均为分析纯试剂.

Siemens P4 型全自动四圆衍射仪, Nicolt FTIR-750 型红外光谱仪(KBr 压片), GC-14B(Shimadzu)气相色谱仪(配备有 SE-30 毛细管柱和 FID).

1.2 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$ 的合成

将 15 mmol $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 、15 mmol TfOH 以及 60 mL 甲苯分别加入到 100 mL 锥形瓶中, 采用 Dean-Stark 分水器分水反应 5 h; 反应结束后趁热过滤, 冷却, 结晶, 得白色粉末状固体. IR(KBr, ν/cm^{-1})^[13]: 2 962.7、1 461.5、1 259.1、1 182.1、1 080.9、1 034.4、653.0、583.2、520.5.

1.3 晶体结构分析

白色固体粉末用氯仿—石油醚重结晶. 选取大小为 0.58 mm×0.32 mm×0.14 mm 的晶体于

收稿日期: 2011-05-19

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(No. 20936003); 湖北省自然科学基金重点项目(No. 2008CDA009); 湖北省教育厅科学技术研究项目(No. Q20101511)和武汉工程大学校长基金资助

作者简介: 杜治平(1971-), 男, 湖北仙桃人, 副教授, 博士. 研究方向: 绿色合成及催化研究.

289(2)K 下,以经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 辐射为光源(0.071 073 nm),在 Siemens P4 型四圆衍射仪上测定晶体结构.在衍射角 $1.76\sim 26.50^\circ$ 范围内,以 $\omega/2\theta$ 方式扫描,收集衍射点 3 677 个,其中独立衍射点 3 314 个[R(int)=0.027 6],可观察衍射点 [$I>2\sigma(I)$]2 990 个.全部结构的计算使用 SHELXTL 程序系统完成.

1.4 酯交换反应及产品分析

在氮气保护下,往 100 mL 配备有氮气导管、温度计、分馏柱和恒压滴液漏斗的三口烧瓶中依次加入苯酚和催化剂,并缓慢加热升温.当反应液的温度上升到 175 $^\circ\text{C}$ 时,开始缓缓滴加 DMC,DMC 在 3 h 滴加完毕后,反应液继续反应 5 h 结

束.反应中,不断收集蒸馏出的 DMC 和甲醇共沸物.反应液和共沸物用 GC-14B 进行分析.

2 结果与讨论

2.1 化合物的晶体结构

化合物的分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Sn}_2$,分子量为 834.02,结构属三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$,晶胞参数 $a=0.808\ 3(1)\text{ nm}$, $b=0.868\ 5(1)\text{ nm}$, $c=1.163\ 6(2)\text{ nm}$, $\alpha=90.45(2)^\circ$, $\beta=94.24(1)^\circ$, $\gamma=101.08(1)^\circ$, $V=0.799\ 29(20)\text{ nm}^{-3}$, $Z=2$, $F(000)=416$, $D_c=1.733\ \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\mu=1.771\text{ mm}^{-1}$.化合物的主要键长和键角列于表 1,化合物的分子结构见图 1.

表 1 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$ 的重要键长(nm)与键角($^\circ$)

Table 1 Selected bond lengths(nm)and angles($^\circ$)for $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$

原子	键长或键角	原子	键长或键角	原子	键长或键角
Sn—O(1)	0.206 8(2)	Sn—O(2)	0.239 5(3)	Sn—O(3)	0.263 1(2)
Sn—O(# 1)	0.214 5(2)	O(1)—Sn(# 1)	0.214 5(2)	Sn—C(1)	0.212 0(3)
O(1)—Sn—O(# 1)	70.86(9)	Sn—O(1)—Sn(# 1)	109.14(9)	O(1)—Sn(# 1)—O(# 1)	70.86(9)
Sn—O(# 1)—Sn(# 1)	109.14(9)	O(1)—Sn—O(2)	83.84(9)	O(2)—Sn—O(3)	125.64(9)
O(# 1)—Sn—O(3)	79.65(8)	O(1)—Sn—O(3)	150.51(8)	O(# 1)—Sn—O(2)	154.65(9)
O(1)—Sn—C(1)	103.81(10)	C(5)—Sn—C(1)	149.24(13)	C(5)—Sn—O(# 1)	99.01(11)
C(1)—Sn—O(2)	87.49(11)	C(1)—Sn—O(# 1)	99.94(10)	C(5)—Sn—O(2)	85.65(12)
C(5)—Sn—O(3)	79.30(10)	C(1)—Sn—O(3)	80.54(10)	C(2)—C(1)—Sn	114.2(2)

注: # 1 对称操作: $-x,-y,-z$.

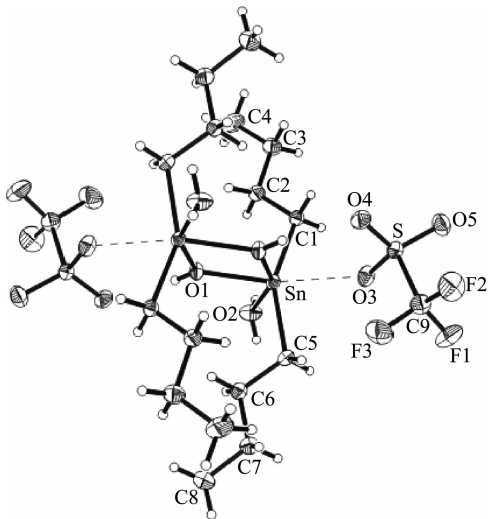


图 1 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$ 的不对称单元结构(# 1: $-x,-y,-z$)

Fig.1 Unsymmetrical structure unit of $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$

图 1 表明,化合物是通过羟基桥联而成的二聚体化合物,其中两个桥羟基 O 原子与两个 Sn 原子构成了 Sn_2O_2 四元环. Sn_2O_2 环中,键角 $\text{O}(1)\text{—Sn—O}(\# 1)(70.86(9)^\circ)$ 和 $\text{Sn—O}(1)\text{—Sn}$

$(\# 1)(109.14(9)^\circ)$ 的和为 180° ,且键角 $\text{O}(1)\text{—Sn—O}(\# 1)$ 和 $\text{O}(1)\text{—Sn}(\# 1)\text{—O}(\# 1)$ 相等,同时 $\text{Sn—O}(\# 1)(0.214\ 5(2)\text{ nm})$ 的键长与 $\text{O}(1)\text{—Sn}(\# 1)(0.214\ 5(2)\text{ nm})$ 的相等,说明 Sn_2O_2 环为平行四边形.化合物中,每个 Sn 原子均形成六配位的八面体结构,其中桥羟基氧原子、配位水和磺基的氧原子与 Sn 所形成的键角总和为 359.99° ,说明四个氧原子处于同一平面.位居 SnO_4 平面两侧的丁基碳原子形成的键角 $\text{C}(5)\text{—Sn—C}(1)$ 仅有 $149.24(13)^\circ$,严重偏离了 180° ,表明六配位的锡原子是畸变的八面体构型.

化合物中, $\text{Sn—O}(3)(0.263\ 1(2)\text{ nm})$ 的键长明显超出了正常的 Sn—O 共价键长 $(0.19\sim 0.21\text{ nm})^{[14]}$,反映出该键具有一定的离子特征,这是由于三氟甲基的强吸电子诱导效应使 Sn—O 键的成键电子云强烈地偏向氧原子所致,同时 Sn—O 键的离子特征使 Sn 的正电性突出,具有较强的 Lewis 性.

2.2 化合物的催化性能

$n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 、 TfOH 和 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$ 对 DMC 与苯酚酯交换合成 DPC 的影响见表 2.在

$n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 催化下,DMC 的转化率为 29.8%,酯交换选择性接近 100%。TfOH 的活性最高,DMC 转化率达 83.0%,但产物中没有 DPC 生成,且中间体 MPC 和副产物苯甲醚(AN)的收率也很低。反应时发现,随 DMC 的加入,甲醇很快就被蒸馏出反应体系,同时伴随有 CO_2 的快速释放,表明 DMC 在 TfOH 催化下发生了分解,因而酯交换反应难以进

行。当使用 Lewis 酸 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$ 为催化剂时,DMC 的转化率也较高,达到了 63.6%,但是酯交换选择性远低于 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 的。可能是三氟甲磺基的强吸电子效应使 Sn 的正电性突出,Lewis 酸性较强,而过强的 Lewis 性使碳酸酯不稳定,发生分解,这一结果与 TfOH 的强酸性易致 DMC 分解一致。

表 2 催化剂对 DMC 与苯酚酯交换反应的影响
Table 2 Effect of different catalysts on the transesterification of DMC and phenol

催化剂	DMC 转化率/%	收率/%			酯交换选择性/% ^①
		AN	MPC	DPC	
$n\text{-Bu}_2\text{SnO}$	29.8	0	27.6	2.2	> 99.9
TfOH	83.0	8.5	2.9	0	3.5
$[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$	63.6	43.3	14.3	6.0	31.9

注:① 酯交换选择性是指 MPC 和 DPC 的选择性之和。AN:苯甲醚;MPC:甲基苯基碳酸酯;DPC:碳酸二苯酯。反应条件: $n(\text{DMC}):n(\text{苯酚})=1:2,n(\text{Sn}):n(\text{DMC}+\text{苯酚})=0.012:1$,反应时间 8 h,反应温度:150~180℃。

2.3 化合物的 Lewis 酸浓度对酯交换反应的影响

研究发现,由等摩尔的 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 与 TfOH 所构成的混合物的催化活性与 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$ 的相当(见表 3),且混合物催化后的析晶体与 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$ 催化反应前后的红外光谱一致,说明混合物能通过原位合成 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$ 而起催化作用,同时催化剂的稳定性也较高。为进一步探讨和改善 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$ 的催化性能,以等摩尔的 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 与 TfOH 所构成的混合物代替 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$,研究其用量,即催化剂的强 Lewis 酸浓度对酯交换反应的影响。

由表 3 可知,随着 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$ 用量的逐渐减少,Lewis 酸浓度下降,即反应液中活性 Sn 的浓度降低,DMC 的转化率随之下降,副产物苯甲醚的收率显著降低,酯交换选择性大幅升高,尤其是催化剂的用量减少至 0.25% 时,酯交换选择性提高到了 80.9%,是催化剂用量为 1.12% 的 2.8 倍。可见,催化剂的用量或催化剂的强 Lewis 酸浓度对酯交换反应有较大的影响。从表 3 还可得出:当减小 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$ 的用量,产物 DPC 的收率变化较小,且反应中没有检测到二苯醚,说明 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$ 的强 Lewis 酸浓度对 DPC 收率的影响较小。表 3 中的数据显示, $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$ 的强 Lewis 酸浓度对中间体 MPC 的收率影响较大,尤其是其用量由 0.5% 减少至 0.25% 时,MPC 的收率几乎提高了一倍。原因是三氟甲磺基的强吸电子效应使 Sn 的 Lewis 性较强,从而活性 Sn 中心更容易与 DMC 的羰基氧配位,增强 DMC 羰基碳的正电性,有利于苯酚的亲核进攻,易于合成 MPC,但由于活性 Sn 中心的 Lewis 酸性太强,当其浓度高时易致 MPC 分解,且浓度越高,MPC 越易分解成副产物苯甲醚。

文献[15]报道,摩尔比不同的 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 与 TfOH 反应可生成如图 3 所示的结构不同的磺酸酯化合物 I、II、III。由图 3 可知,随着 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 与 TfOH 摩尔比的增加,化合物 I、II、III 中配位三氟甲磺基的 Sn 原子越少,则与之相应的强 Lewis 酸的浓度降低,因此,当它们催化酯交换反应时,其规律应与催化剂用量对酯交换反应的影响一致。从表 4 中所示的数据可知,随着 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 与 TfOH 摩尔比的增加,DMC 的转化率和苯甲醚

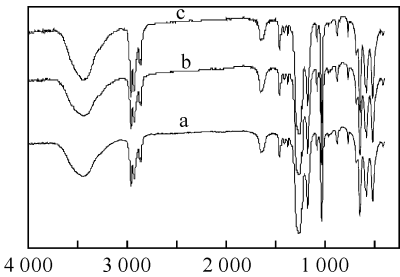


图 2 催化剂的红外光谱图

Fig. 2 The IR spectrum of the different catalysts

注:a: $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$; b: 反应后的 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$; c: 等摩尔的 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 和 TfOH 混合物催化反应后的析晶体。

表 3 催化剂的用量对 DMC 与苯酚酯交换反应的影响

Table 3 Effect of the amount of catalyst on the transesterification of DMC and phenol

催化剂的 用量/%	DMC 转 化率/%	收率/%			酯交换选 择性/%
		AN	MPC	DPC	
1.12	61.5	43.9	13.8	3.8	28.6
0.5	54.1	29.8	17.8	6.5	44.9
0.25	49.2	9.4	30.6	9.2	80.9

的收率逐步降低, MPC 的收率大幅提高, DPC 的收率略有增加, 与催化剂用量对酯交换反应的影

响一致. 这表明强 Lewis 酸浓度的降低的确有利于酯交换反应的进行.

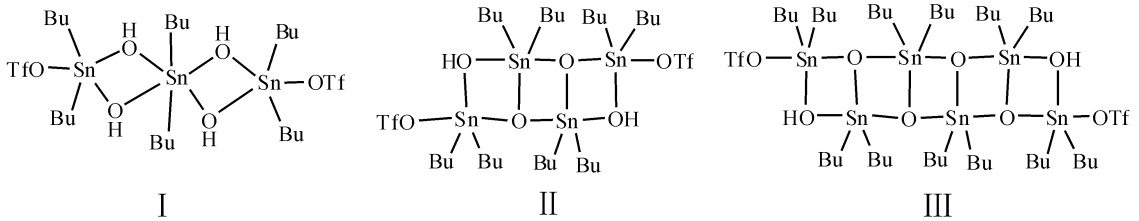


图 3 不同比例的 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 与 TfOH 反应所形成化合物的结构

Fig. 3 The structure of the compounds from the different molar ratio of $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ and TfOH

注: I 为 1.5 : 1, II 为 2 : 1, III 为 3 : 1.

表 4 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 和 TfOH 的摩尔比对酯交换反应的影响

Table 4 Effect of the molar ratio of $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ and TfOH on the transesterification

$n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 与 TfOH 的摩尔比	DMC 转化 率 / %	收率 / %			酯交换 选择性 / %
		AN	MPC	DPC	
1.5 : 1	52.5	20.3	23.5	8.6	62.1
2 : 1	50.0	11.9	26.7	8.5	80.2
3 : 1	47.7	4.6	33.6	9.5	90.4

3 结 语

a. 以等摩尔比的 $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 和 TfOH 为原料, 甲苯为溶剂合成了 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$. 化合物中的锡原子为畸变的八面体构型, 且受三氟甲磺基强吸电子效应的影响, $\text{Sn}-\text{O}$ (磺基氧) 的键长明显长于正常的 $\text{Sn}-\text{O}$ 共价键键长, 显示出强 Lewis 酸性.

b. 当 $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{OTf}(\text{H}_2\text{O})]_2$ 催化 DMC 与苯酚酯交换合成 DPC 时, 催化剂中强 Lewis 酸性有利于 DMC 转化率的提高, 但过强的 Lewis 酸性易使 MPC 分解, 降低酯交换选择性. 同时, 强 Lewis 酸浓度对 DPC 影响较小, 而 MPC 则对强 Lewis 酸浓度敏感, 且该酸浓度越高, MPC 越易分解为苯甲醚.

参考文献:

[1] Durand S, Sakamoto K, Fukuyama T, et al. Cationic organotin clusters for highly efficient alcohol acetylation catalysts[J]. Organometallics, 2000, 19: 3220-3223.

[2] 赵立芳, 王宏社, 苗建英. 二丁基锡(IV)磺酸酯催化合成缩醛(酮)[J]. 有机化学学报, 2008, 28(10): 1792-1796.

[3] 高中军, 牟金秀, 王广辉. 一维链状有机锡配合物 $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{OCOC}_5\text{H}_4\text{NO})]_n$ 的合成和晶体结构[J]. 无机化学学报, 2008, 24(11): 1916-1918.

[4] Wang J Q, Zhang F X, Kang D Z, et al. Synthesis, crystal structure and quantum chemical study of the ladder organotin compound $\{[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Sn}]_2(\text{O})(\text{Cl}_2)\}_2$ [J]. Chin J Struct Chem, 2009, 28(4): 487-492.

[5] 吕妍, 谢庆兰. 有机锡氧簇合物在有机合成中的催化作用[J]. 合成化学, 2001, 9(6): 477-482.

[6] 徐瑞芳, 张军民. 我国碳酸二甲酯生产现状及发展建议[J]. 现代化工, 2010, 30(11): 14-17

[7] 王瑞玉, 郑华艳, 李茜, 等. $\text{Cu}(\text{I})\text{Y}$ 催化剂催化甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯[J]. 现代化工, 29(增): 96-98.

[8] 杜治平, 王公应. 合成碳酸二苯酯的新工艺[J]. 现代化工, 2003(增): 44-47.

[9] 童东绅, 刘良民, 王公应. 合成碳酸二苯酯的多相催化剂研究进展[J]. 现代化工, 2006, 26(3): 28-32.

[10] Du Z P, Xiao Y H, Chen T, et al. Catalytic study on the transesterification of dimethyl carbonate and phenol to diphenyl carbonate [J]. Catal Commun, 2008, 9: 239-243.

[11] 裴志, 王庶, 梅付名, 等. Mg/Al 水滑石对酯交换催化活性的研究[J]. 武汉化工学院学报, 2004, 26(40): 20-23.

[12] Du Z P, Kang W K, Chen T, et al. Novel catalytic systems containing $n\text{-BuSn}(\text{O})\text{OH}$ for the transesterification of dimethyl carbonate and phenol [J]. J Mol Catal A: Chem, 2006, 246: 200-204.

[13] 李庆祥, 沈云军. 二对甲苯磺酸乙二醇酯的合成与表征[J]. 武汉工程大学学报, 2007, 29(4): 8-10.

[14] 杜治平, 袁刚, 王飞, 等. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOS}(\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ 的晶体结构和催化性能[J]. 武汉大学学报, 2010, 32(7): 15-18.

[15] Orita A, Xiang J N, Sakamoto K, et al. Synthesis and characterization of organotin triflate clusters[J]. J Organometal Chem, 2001, 624: 287-293.