

§ 研究简报 §
§ § §

立体化学刚性的七配位环戊二烯基三(二苄基二硫代氨基甲酸)钛、锆、铪配合物的合成和性质

王志强 陆世维 郭和夫

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116012)

关键词: 茂金属 茂钛 茂锆 茂铪 配合物 二硫代氨基甲酸衍生物 合成

二烷基二硫代氨基甲酸盐作为良好的双齿配体较易与过渡金属生成高配位的配合物, 含有环戊二烯基的高配位钛、锆、铪配合物的研究相继出现^[1-5], 这类七配位、18-电子构型的配合物是立体化学刚性, 具有独特的光谱性质和结构行为。选择钛、锆和铪二茂二氯化物与三当量的二苄基二硫代氨基甲酸钠反应合成了五种未见报道的七配位配合物, 讨论了产物的光谱性质和配位结构。

实 验 部 分

红外光谱用 Perkin-Elmer 683 型仪测定, KBr 压片。NMR 用 JNM PMX60 核磁共振谱, CDCl_3 为溶剂, TMS 作内标。碳、氢、氮含量用意大利 1106 型元素分析仪测定。

二苄基二硫代氨基甲酸钠按通常的方法制备, Cp_2TiCl_2 、 Cp_2ZrCl_2 、 $(\text{MeCp})_2\text{TiCl}_2$ 和 $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ 按文献方法^[6,7]制备。 Cp_2HfCl_2 是 Alfa Products 商品。二氯甲烷和正己烷用氢化钙脱水处理。反应操作在氩气保护下进行。

配合物(I-V)的制备:

1mmol 的 $(\text{RCp})_2\text{MCl}_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) 与三当量的无水二苄基二硫代氨基甲酸钠在 60ml 无水二氯甲烷中回流反应 24 小时。过滤除去不溶物, 将滤液减压浓缩至 10ml 左右, 加入适量正己烷, 冷冻结晶。产物纯化可用 CH_2Cl_2 / 正己烷重结晶。

I. $\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{TiN}_3\text{S}_6$, 计算值: C, 64.58; H, 5.06; N, 4.52。实验值: C, 64.41; H, 4.92; N, 4.47。IR: 3040m, 1358m, 1040m, 817m (Cp); 1500s ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1000m ($\text{C}\equiv\text{S}$)。 δ_{H} : 6.18 (5H, s, C_5H_5); 4.90 (12H, s, CH_2); 7.10-7.40 (30H, m, C_6H_5)。m.p. 78-79°C。产率 88%。

II. $\text{C}_{51}\text{H}_{49}\text{TiN}_3\text{S}_6$, 计算值: C, 64.90; H, 5.20; N, 4.45。实验值: C, 64.74; H, 5.14; N, 4.40。IR: 3040m, 1360s, 1020m, 820s (MeCp); 1500s ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1005m ($\text{C}\equiv\text{S}$)。 δ_{H} : 6.14 (2H, m, C_5H_4); 5.78 (2H, m, C_5H_4); 4.92 (8H, s, CH_2); 5.06 (4H, s, CH_2); 7.10-7.32 (30H, m, C_6H_5); 2.32 (3H, s, CH_3)。m.p. 60-62°C; 产率 92%。

本文于1990年8月28日收到。

国家自然科学基金资助。

Ⅲ. $C_{50}H_{47}ZrN_3S_6$, 计算值: C, 61.73; H, 4.84; N, 4.32. 实测值: C, 61.56; H, 4.78; N, 4.09. IR: 3040m, 1362s, 1020m, 810s (Cp); 1502s ($C\equiv N$); 1000m ($C\equiv S$). δ_H : 6.25 (5H, s, C_5H_5); 5.07 (4H, s, CH_2); 4.88 (8H, t, CH_2); 7.10–7.25 (30H, m, C_6H_5). m.p. 195–196°C; 产率 86%.

Ⅳ. $C_{51}H_{49}ZrN_3S_6$, 计算值: C, 62.07; H, 4.97; N, 4.26. 实测值: C, 61.86; H, 4.79; N, 4.14. IR: 3040m, 1360m, 1030m, 810s (MeCp); 1502s ($C\equiv N$); 1002m ($C\equiv S$). δ_H : 6.20 (2H, m, C_5H_4); 5.80 (2H, m, C_5H_4); 5.02 (6H, s, CH_2); 4.92 (6H, s, CH_2); 7.10–7.25 (30H, m, C_6H_5); 2.33 (3H, s, CH_3). m.p. 168–169°C; 产率 89%.

V. $C_{50}H_{47}HfN_3S_6$, 计算值: C, 56.63; H, 4.44; N, 3.96. 实测值: C, 57.13; H, 4.68; N, 4.24. IR: 3040m, 1360m, 1020m, 815s (Cp); 1502s ($C\equiv N$); 994s ($C\equiv S$). δ_H : 6.06 (5H, s, C_5H_5); 4.87 (6H, s, CH_2); 4.76 (6H, s, CH_2); 6.98–7.14 (30H, m, C_6H_5). m.p. 172–174°C; 产率 90%.

结果与讨论

七配位单环戊二烯基钛、锆、铪二硫代氨基甲酸配合物是按下面反应式制备的



I. R = H, M = Ti; II. R = CH_3 , M = Ti; III. R = H, M = Zr;

IV. R = CH_3 , M = Zr; V. R = H, M = Hf.

配合物(I–V)中二苺基二硫代氨基甲酸配体中 $\nu_{C=N}$ 出现在 1500cm^{-1} , 该峰介于 C–N 单键 ($1250\text{--}1350\text{cm}^{-1}$) 和 C=N 双键 ($1640\text{--}1690\text{cm}^{-1}$) 吸收峰之间⁽²⁻⁵⁾, 具有部分双键性质; 配体中 C≡S 键振动吸收峰出现在 $\sim 1000\text{cm}^{-1}$, 仅为单峰, 表明两个 C≡S 基等价地与金属配位⁽⁸⁾. 综合 C=N 部分双键性质和 C≡S 等价部分双键性质推断二苺基二硫代氨基甲酸基是双硫配位于金属钛、锆、铪, 这种 MC_5S_6 配位体系是具有七配位、18-电子构型的配合物. 配合物(IV)的分子结构测定证实其七配位、五角双锥构型⁽⁹⁾.

Fay 等⁽⁵⁾系统地研究了具有五角双锥结构的 $CpM(S_2CNMe_2)_3$ (M = Ti, Zr, Hf) 立体化学重排过程, 认为 Garg 等^(3,4)依赖于低分辨氢核磁共振谱推断配合物 $CpM(S_2CNR_2)_3$ 具有带帽八面体和带帽三角棱锥构型因空间位阻是不可能的. 本文的实验结果与 Fay 的观点相吻合. 配合物(IV)中苺基上的亚甲基在 $^1\text{H-NMR}$ 谱中出现双峰, 积分面积比为 1:1, 按 Garg 等^(3,4)推断应具有带帽八面体结构, 事实上 X-光单晶衍射分析的结果证实是五角双锥的结构⁽⁹⁾. 考虑到空间位阻的因素, 配合物(I–V)都是七配位、五角双锥结构.

参 考 文 献

- [1] Bruder, A.H., Fay, R.C., Lewis, D.F., Saylor, A.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6932(1976).
- [2] Steffen, W.L., Chun, H.K., Fay, R.C., *Inorg. Chem.*, **17**, 3498(1978).
- [3] Foh, R.K., Soni, P., Chandra, X., Sharma, R., Garg, B.S., *Transition Met. Chem.*, **5**, 145(1980).
- [4] Soni, P., Tuli, R.K., Sharma, Chandra, R.K., Garg, B.S., *Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1373(1980).
- [5] Fay, R.C., Weir, J.R., Bruder, A.H., *Inorg. Chem.*, **23**, 1079(1984).
- [6] Samuel, E., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3548(1966).
- [7] Reynolds, L.T., Wilkinson, J., *Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 86(1959).
- [8] Bonati, F., Ugo, R., *J. Organometal. Chem.*, **10**, 257(1967).
- [9] 王志强, 大连化学物理研究所博士论文, 大连, (1990).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF STEREOCHEMICALLY RIGID SEVEN-COORDINATE $(RCp)M(S_2CNBz_2)_3$ ($M = Ti, Zr, Hf$)

Wang Zhiqiang Lu Shiwei Guo Hefu

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian 116012)

Five stereochemically rigid seven-coordinate $(RCp)M(S_2CNBz_2)_3$, where $R = H, CH_3$, $M = Ti, Zr, Hf$; $Bz = PhCH_2$, have been prepared by the reaction of $(RCp)MCl_2$ with 3 equiv. NaS_2CNBz_2 in refluxing CH_2Cl_2 for 24 hrs. The complexes have been characterized by elemental analysis, IR and H-NMR. IR studies show the dithiocarbamate was bidentate coordinated to titanium, zirconium and hafnium. The pentagonal bipyramid structure of the seven-coordinate complexes has been assigned.

Keywords: metallocene titanocene zirconocene hafnocene dithiocarbamate derivative
complex synthesis