

研究简报

N,N-二甲酰基二硫代氨基甲酸根金属配合物的研究

贺玲 史清芳 苟少华* 方江邻 龚雁**

(南京大学配位化学研究所配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

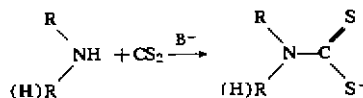
本文首次报道了一系列 N,N-二甲酰基二硫代氨基甲酸根为配体的过渡金属配合物, 对它们进行了化学分析、光谱表征和磁性质研究。研究表明, 在配合物中, 配体二硫代氨基甲酸根一般为较弱的双齿配位。

关键词:

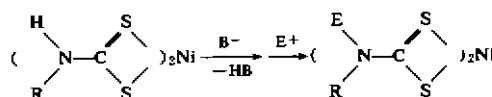
过渡金属配合物
1,1-二硫代氨基配体

N,N-二甲酰基二硫代氨基甲酸根配合物

多年来, 二硫代氨基甲酸根及其 N-取代和 N,N-二取代衍生物为配体的配合物已得到深入研究和广泛应用^[1,2]。但以往的研究仅局限于在 N-取代衍生物中, 取代基 R 为烷基或烷氧基等推电子基团, 采用的反应一般为胺同二甲酰基二硫化碳在碱存在下的亲核加成反应:



式中 B⁻ 大多采用 OH⁻, 若把 R 换成拉电子基(E), 则势必减弱 N 的亲核能力而使反应难以进行。1985 年, Gattow 等^[3]通过增加反应体系的碱性, 在 NaH 存在下, 首次使甲酰胺同二硫化碳相接成功, 得到了 N-二甲酰基甲酸的碱金属盐, 但他们没进行配合物方面的研究。以后又有人通过间接的方法合成了一系列含有一个拉电子基团(E)的二硫代氨基甲酸根的 Ni(II) 的配合物^[4]。



但是迄今尚无含有两个 N-取代 E 基团的 N,N-二甲酰基二硫代氨基甲酸根配体及其配合物合成的报道。我们通过 NaN(CHO)₂ 和 CS₂ 的亲核加成, 利用原地反应成功地获得了一系列 N,N-二甲酰基二硫代氨基甲酸根配体(L)的过渡金属配合物 ML_n, 我们就这些配合物的谱学性质进行了研究。

收稿日期: 1998-01-09。 收修改稿日期: 1998-03-11。

* 通讯联系人。

** 现在江南学院化学系。

第一作者: 贺玲, 女, 34 岁, 讲师, 研究方向: 有机化学。

1 实验

1.1 试剂和测试仪器

二甲酰亚胺钠根据文献^[5]合成,二硫化碳依文献^[6]方法提纯,以除去硫化物和水,N,N-二甲基甲酰胺(DMF)用硫酸镁干燥24小时,减压蒸出,所有金属氯化物均为无水盐,所有反应器皿均保持干燥,在制备Mn(Ⅰ)、Fe(Ⅰ)和Co(Ⅰ)配合物时,在干N₂气氛下进行。

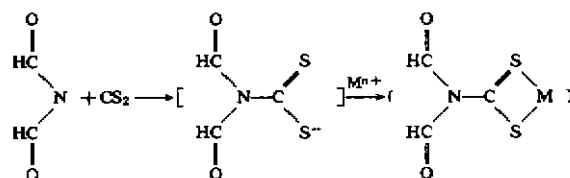
红外光谱用Nicolet-170x红外光谱仪记录(100-4000 cm⁻¹),KBr压片。固态电子光谱用Shimadzu-240分光光度计测试(200-700 nm)。磁化率用CAHN-2000磁强计于H=7000Gs,290K下测试,并经Pascal常数校正。质谱用ZAB-HS质谱仪记录,离子源采用快原子轰击(FAB),摩尔质量用DMSO溶液的冰点降低法测量。

1.2 配合物的合成

将二甲酰亚胺钠(1.9g, 20 mmol)加到DMF(40 ml)中,搅拌成悬浊溶液,于10℃下将CS₂(1.52g)的DMF(20 ml)溶液在30 min内滴加到上述浑浊液中,滴完后继续搅拌1 h,升温到30℃搅拌1 h,升温到60℃搅拌30 min,向形成的黄色澄清溶液中加入金属氯化物(10 mmol)的DMF(20 ml)溶液,在60℃下搅拌1.5 h,冷却到室温。过滤,用DMF洗涤二次,再用无水乙醇洗涤二次,置于P₂O₅上真空干燥48 h,产率55-70%。所得的配合物除DMSO外不溶于任何有机溶剂。

2 结果与讨论

合成路线如下:



2.1 元素分析

由于在质子溶剂中,反应会得到二硫代原甲酸根(ROCS₂⁻),因此所有反应必须在非质子溶剂中进行。这是因为在(HCO)₂N⁻和ROH之间很容易发生质子的快速转移,生成的RO⁻更容易与CS₂,而不是(HCO)₂N⁻发生亲核反应。因此所有试剂必须除水。Fe(Ⅰ)配合物的合成在N₂保护下进行,但所得到的仍是Fe(Ⅱ)配合物。

对C、H和N含量通过仪器进行的元素分析,结果不能重复。原因可能是硫含量太高和样品的不稳定性。但是利用化学分析法对硫和金属的含量进行测试,结果与理论值十分接近。同时利用冰点降低法测试摩尔质量的结果也证实了配合物的组成。元素分析数据列于表1。

N,N-二甲酰基二硫代氨基甲酸根配体不同以往的二硫代氨基甲酸根衍生物,因为N,N-二甲酰基二硫代氨基甲酸根在分子内存在着一个大的共轭体系。

表 1 配合物的产率和元素分析数据(括号内为理论值)

Table 1 Yields and Analytical Data with Theoretical Values in Parentheses

complex	formula	yield(%)	S%	M%	formula weight
$[\text{MnL}_2]_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_4\text{Mn}_2$	70.1	35.7 (36.5)	15.2 (15.6)	660.1 (702.6)
FeL_3	$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_4\text{Fe}$	55.0	38.2 (38.4)	11.0 (11.2)	485.4 (500.4)
CoL_2	$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4\text{Co}$	61.4	36.0 (36.1)	15.9 (16.6)	340.1 (355.3)
NiL_2	$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4\text{Ni}$	68.8	35.8 (36.1)	16.1 (16.5)	346.3 (355.0)
PdL_2	$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4\text{Pd}$	63.0	31.4 (31.8)	24.8 (26.4)	415.3 (402.8)
CuL_2	$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4\text{Cu}$	58.9	35.5 (35.6)	17.5 (17.6)	369.8 (359.9)
ZnL_2	$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4\text{Zn}$	60.7	35.5 (35.4)	18.3 (18.1)	(361.7)
CdL_2	$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4\text{Cd}$	60.9	30.9 (31.4)	27.1 (27.5)	430.0 (408.8)

2.2 红外光谱

所研究的配合物的主要 IR 吸收及其可能的归属列于表 2。

表 2 红外光谱主要吸收峰及其归属

Table 2 Principal IR Absorption (cm^{-1}) and Their Assignments

complexes	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{N}-\text{CHO})$	$\nu(\text{N}-\text{CS}_2)$	$\nu(\text{CS}_2)$	$\delta(\text{N}-\text{CO})$	$\nu(\text{S}-\text{M})$
$[\text{MnL}_2]_2$	1629s, 1591vs		1376vs	999m	785s	362m
FeL_3	1591vs	1436sh	1684s	1031w, 1020m	780s	
CoL_2	1601vs	1423sh	1364s	1021m	773m	364m
NiL_2	1589vs	1423sh	1368s	1025m	769m	398m, 360m
PdL_2	1628vs	1412m, 1431m	1385s	1007s	775m	343m, 323w
CuL_2	1603vs	1430s	1381vs	1021m	767m	358m, 336w
ZnL_2	1591vs	1425s	1367s	1047w, 1014m	770s	370m
CdL_2	1610vs	1434m, 1412s	1387s	1007s	770m	344s

在新配合物的 IR 谱中,发现在 $1590\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ 区域内均出现强吸收,这归属于 $\text{C}=\text{O}$ 伸展振动,同类似配体^[3,4]相比,这里的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 明显发生红移,这是由于在两个甲酰基和 N 原子之间存在着共轭作用。在 $1425\text{--}1435\text{ cm}^{-1}$ 和 $1365\text{--}1385\text{ cm}^{-1}$ 区的两条强吸收带可归属于 $\nu(\text{C}-\text{N})$, 前者以 $\text{N}-\text{CHO}$ 为主,后者以 $\text{N}-\text{CS}_2$ 为主,这与文献报道的结果相吻合^[3]。需要指出的是 $\text{N}-\text{CS}$ 是二硫代氨基甲酸根配合物的特征峰,它证明了胺同二硫化碳相连。 $\text{N}-\text{CS}_2$ 振动吸收一般位于 $1450\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$,但在我们的新配合物中,由于两个强拉电子的甲酰基的存在削弱了 N 原子同 CS_2 的共轭能力,使得这个吸收峰发生了红移。Kaul 等^[7]对 N-取代苯基二硫代氨基甲酸的 $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物的研究中也发现由于苯环同 N 的共轭,使得 $\nu(\text{N}-\text{CS})$ 红移至 $1370\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 。

在 1000 cm^{-1} 附近出现的中、强吸收,也是 1,1-二硫配合物中 $\nu(\text{CS}_2)$ 的红外特征峰之一。在我们所研究的配合物中, $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 的配合物在该区域出现双峰,且峰差分别为 33 和 11 cm^{-1} ,其余配合物均为单峰。根据 Banati 成键理论^[8]除 $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 之外的配合物配体对金属均为严格对称的双齿螯合。按 Brawn 等^[9]的研究,在 1000 cm^{-1} 出现双峰的峰差大于 20 cm^{-1} 时,配体对金属为单齿成键;当峰差小于 20 cm^{-1} 时,配体对金属可能为不对称的双齿成键。故 $\text{Zn}(\text{II})$ 配合物中,N,N-二甲酰基二硫代氨基甲酸根配体应当为单齿配位,而 $\text{Fe}(\text{II})$ 配合物则可能为不对称双齿配位。在各配合物的远红外谱中,在 $330\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收,归属于配合物的 $\nu(\text{S}-\text{M})$ ^[9]。

2.3 电子光谱和室温磁化率

配合物的固体电子光谱和室温磁化率数据列于表3。

表3 室温磁化率和电子光谱数据

Table 3 Magnetic Moments at Room Temperature and Electronic Spectral Data

complexes	μ_{eff} (B. M.)	$L(\pi^*) \leftarrow L(\pi)$	$L(\pi^*) \leftarrow L(\pi)$	$L(\pi^*) \leftarrow M(d)$
			$M(d) \leftarrow L(\pi)$	$M(d) \leftarrow L(\pi)$
$[\text{MnL}_2]_2$	5.40	238s	306s	458ms
FeL_3	5.50	332s	310s	
CoL_2	1.84	235s	314s, 298s	460m
NiL_2	diamagnetic	230s	306s	460ms
PdL_2	diamagnetic	230s	315s	470s
CuL_2	1.86	228s	306s	451m
ZnL_2	diamagnetic	232s	294s	448m
CdL_2	diamagnetic	232s	308s	452m

所有配合物的固体电子光谱都在 235、300 和 460 nm 左右显示强、中吸收,而且这些吸收峰都发生不同程度的重迭。由于配体中硫原子的电荷转移吸收峰较强,使得金属离子的 $d-d$ 跃迁带无法指认。Hadjikostas 等^[10]通过 EHMO-SCCC 量子化学算法对配合物 $\text{Ni}[\text{S}_2\text{CN}(\text{COMe})\text{Bz}]_2$ 的电子光谱作出了解释,他们将观察到的吸收带同能量上最接近的跃迁相结合作出了可能的归属。我们所研究的配体 $[\text{S}_2\text{CN}(\text{CHO})]^-$ 同 $[\text{S}_2\text{CN}(\text{COMe})\text{Bz}]^-$ 在结构上有相似之处,因此我们对配合物的吸收给出同样的归属:235 nm 的吸收带为配体跃迁 $L(\pi^*) \leftarrow L(\pi)$;300 nm 为配体跃迁和配体向金属的电荷转移跃迁 $L(\pi^*) \leftarrow L(\pi)$ 和 $M(d) \leftarrow L(\pi)$;460 nm 为金属向配体的电荷转移跃迁 $L(\pi^*) \leftarrow M(d)$ 。

从 $\text{Mn}(\text{I})$ 配合物的磁矩(5.40 B. M.)来看, $\text{Mn}(\text{I})$ 是高自旋的,摩尔质量测量说明它具有二聚体结构。其结构很可能同 $\text{Mn}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]_2$ 的结构^[11]相似,呈五配位四方锥构型。 $\text{Cu}(\text{I})$ 配合物的磁矩(1.86 B. M.),即 $\text{Cu}(\text{I})$ 含有一个未成对电子,其结构可能是平面四方构型。但我们不能完全排除在固态时,该配合物是二聚分子,事实上 $\text{Cu}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]_2$ 在溶液中是单分子的,但在固态时却是二聚的^[12]。 $\text{Ni}(\text{I})$ 、 $\text{Pd}(\text{I})$ 和 $\text{Cd}(\text{I})$ 配合物的反磁性说明它们为平面四方构型,与 $\text{Ni}(\text{I})$ 和 $\text{Pd}(\text{I})$ 的 1,1-二硫配合物相似^[13]。IR 数据也表明,反磁性的 $\text{Zn}(\text{II})$ 是线性结构的单齿配位。 $\text{Co}(\text{I})$ 配合物也应是平面结构,但 $\text{Co}(\text{I})$ 的磁矩为 1.84 B. M.,是低自旋。 $\text{Fe}(\text{II})$ 配合物中 $\text{Fe}(\text{II})$ 为高自旋,考虑到配体对 Fe 可能呈不对称双齿成键,所以该配合物的结构可能为扭曲八面体。Ewald 等^[4]曾发现,在配合物 $\text{Fe}[\text{S}_2\text{CNR}_2]_3$ 中,配体的 $\text{R}_2\text{N}^+ = \text{CS}_2^{2-}$ 共振态对自旋的高低有很大影响。这一共振态的稳定将导致低自旋,因为推电子基团使 S 原子上电子密度增大,使得 S-M 配体场分裂能 Δ 增大。在配合物 FeL_3 中,由于配体中含有两个吸电子基,使得共振态不稳定,因而 $\text{Fe}(\text{II})$ 呈高自旋态。

2.4 质谱

配合物 ML_2 [$\text{M} = \text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{I})$ 、 $\text{Cu}(\text{I})$ 和 $\text{Zn}(\text{II})$] 的主要质谱峰及其丰度列于表4。

表4 FAB 质谱主要离子峰(括号内为相对强度)

Table 4 Main FAB Mass Spectral Peaks (m/z) and Their Relative Intensities (%) in Parentheses

	M_w^+	L_2^+	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4^+$	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^+$	$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^+$	CS^+	NCS_2^+	$\text{N}(\text{CHO})_2^+$	NCS^+
CoL_2	354(3)	296(18)	238(50)		130(100)	108(37)	90(94)	72(47)	58(51)
NiL_2	354(9)	296(22)	238(77)	188(32)	130(100)	108(31)	90(86)	72(51)	58(41)
CuL_2		296(16)	238(55)	188(31)	130(100)	108(31)	90(88)	72(41)	58(41)
ZnL_2		296(25)	238(35)	188(25)	130(100)	108(30)	90(69)	72(55)	58(40)

在四个配合物的谱图中,只有 Ni(Ⅰ)和 Co(Ⅰ)配合物出现弱的分子离子峰。同时四个谱图中,除金属离子峰外,其余主要碎片峰的位置和丰度几乎都相同,说明所有配合物的断裂方式都相同。 m/z 为 296 的碎片峰是二硫代氨基甲酸根配体的二聚体,说明不稳定分子在 FAB 条件下很快失去金属离子而形成二聚体。图中还发现配体的 $N(CHO)_2^+$ ($m/z=72$) 和 NCS_2^- ($m/z=90$),这种断裂方式与 Hadjikostas 等报道的 $Ni[S_2CN(COMe)Me]_2$ 断裂方式不同。文献报道后者存在三种断裂方式:失去一个乙酰基;失去一个 N-甲基乙酰胺基和失去一个配体。这种不同是因为我们所合成的配合物由于二硫代氨基甲酸根配体与两个酰基基团连接而导致 S-M 键相当弱。

3 结 论

本文首次就一系列过渡金属的 N,N-二甲酰基二硫代氨基甲酸根配合物进行了报道。研究表明,在这些配合物中,配体二硫代氨基甲酸根一般是双齿配位,但在 ZnL_2 中是单齿配位。由于有两个拉电子的酰基存在。配合物中的 M-S 键都相当弱。

参 考 文 献

- [1] Thorw, G. D.; Ludwig, R. A. *The Dithiocarbamates and Related Compounds*. Elsevier Publishing Company: Amsterdam-New York, 1962.
- [2] Coucouranis, D. *Prog. Inorg. Chem.*, 1970, 11, 233, 1980, 20, 301.
- [3] Gattow, G.; Strum, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1985, 26, 122.
- [4] Hadjikostas, C. C.; Katsoulos, G. A.; Sigalas, M. P.; Tsipis, C. A. *Inorg. Chim. Acta.*, 1980, 183, 173.
- [5] Han, Y.; Hu, H. *Synthesis*, 1990, 122.
- [6] Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*, Second Edition, Pergamon Press, 1980.
- [7] Kaul, B. B.; Pandeya, K. B. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1978, 40, 229.
- [8] Brawn, D. A.; Glass, W. K.; Burke, M. A. *Spectrochim. Acta*, 1970, 32A, 137.
- [9] Watt, G. W.; McCormick, B. J. *Spectrochim. Acta*, 1965, 21, 753.
- [10] Hadjikostas, C. C.; Katsoulos, G. A.; Sigalas, M. P.; Tsipis, C. A. *Can. J. Chem.*, 1989, 67, 902.
- [11] Hill, D. M.; Larkworthy, L. F.; O'Donoghue, M. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1975, 1726.
- [12] Bonamico, M.; Dessy, G.; Mngnoti, A.; Vacilago, A.; Zambonelli, L. *Acta Cryst.*, 1965, 19, 886.
- [13] Willmse, J.; Cras, J. A.; Steggerda, J. J.; Keijzers, C. P. *Structure and Bonding*, Vol. 28, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1970, 101-102.
- [14] Ewald, A. H.; Martin, R. L.; Sinn, E.; White, A. H. *Inorg. Chem.*, 1960, 8, 1837.

STUDY ON THE TRANSITION METAL COMPLEXES OF N,N-DIFORMYLDITHIOCARBAMATE

He Ling Shi Qingfang Gou Shaohua* Fang Jianglin Gong Yan

(*Coordination Chemistry Institute and State Key Laboratory of Coordination Chemistry,
Nanjing University, Nanjing 210093*)

A series of novel transition metal complexes of N,N-diformyldithiocarbamate, the first example of a dithiocarbamate with two N-substituted electron-withdrawing groups, have been prepared and characterized by chemical analysis as well as spectral and magnetic studies. A thorough inspection of the spectroscopic and magnetic data of these novel compounds demonstrates the weakly bidentate bonding mode of the carbodithioato ligand in the complexes.

Keywords: transition metal complex complexes of N,N-diformyldithiocarbamate
1,1-carbodithioato ligand