

# 代森锰锌的结构分析与鉴定

李啸风

(浙江大学理学院化学系, 杭州 310027)

## 1 引言

代森锰锌, 即  $Mn^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  与亚甲基双二硫代氨基甲酸阴离子的混配化合物 ( $Mn_xZn_y(Hbisdtc)_{x+y}$ ), 是一种有效的杀菌剂, 本研究对代森锰锌的分子结构进行了研究。

## 2 实验部分

**2.1 仪器与试剂** Avance DMX500 核磁共振谱仪 (Bruker 公司); 古埃磁力天平 (浙江大学化学系自制); 180-50AAS 原子吸收光谱仪 (日本日立公司); FT-IR Nexus470 红外光谱仪 (Nicolet 公司)。代森锰锌 (原药, 东阳市东农化工有限公司); 硫化钠、摩尔盐、硝酸均为分析纯。

**2.2 实验方法** 称 250 mg 代森锰锌 (精确至 1/10000 g) 至坩埚中, 滴加 10 mL 浓硝酸, 缓缓加热至近干, 加蒸馏水溶解, 然后移入 250 mL 容量瓶, 加蒸馏水稀释至刻度, 用原子吸收光谱仪测定代森锰锌的  $Mn^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  含量。用古埃磁力天平测定代森锰锌的磁矩, 精确至 1/1000 g。测定代森锰锌的固体红外光谱。另称等摩尔代森锰锌和  $Na_2S$ , 加蒸馏水反应制得钠盐, 测其固体红外光谱。用  $C_5D_5N$  作溶剂, 测定代森锰锌的核磁共振谱。另称约 100 g 代森锰锌和适量  $Na_2S$  一起移入装有 0.5 mL  $D_2O$  的安瓿瓶中, 待反应溶出钠盐后, 取清液测其核磁共振谱。

## 3 结果与讨论

**3.1 代森锰锌分子结构的鉴定** 本实验采用原子吸收光谱测得代森锰锌中 Mn 含量为 17.14% wt, 结合古埃磁力天平称量结果, 测得样品的磁矩为  $5.921 \mu_B$ , 从而可推知  $Mn^{2+}$  的 3d 轨道排列有 5 个自旋平行电子 (理论值  $5.916 \mu_B$ )。由于氨基为强场配位体, 故可推知 Hbisdtc 的两个 N 原子并不参与配位, 这一点与文献的结论一致。又已知 MnS 晶体和 ZnS 晶体中  $Mn^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  分别与  $S^{2-}$  形成四面体配位, 故可能由此推测, 代森锰锌中的  $Mn^{2+}$  或  $Zn^{2+}$  也与 Hbisdtc 的 4 个 S 原子形成四面体配位。若这一推测成立, 则由于 C=S 和 C-S 键未平均化,  $\angle S-C-N$  和  $\angle S=C-N$  均应接近  $120^\circ$ , S、C、S、N 4 个原子应共平面, 两个亚甲基之间将产生巨大拉伸张力, 因此该结构应该是不稳定的。相反, 代森锰锌的一个  $Mn^{2+}$  或  $Zn^{2+}$  若与两分子 Hbisdtc 的 4 个 S 原子形成四面体配位, 则产生一种链状高分子结构, 两个亚甲基之间不存在这种拉伸张力。已知的六水代森钠 ( $Na_2(Hbisdtc) \cdot 6H_2O$ ) 晶体结构即为链状高分子型: 一种由四分子桥连水、一分子 Hbisdtc 的一个 S 原子和另一分子水与一个  $Na^+$  形成八面体配位的无穷链状结构。比较代森锰锌和代森钠的红外光谱, 发现代森锰锌的  $\nu_{N-C(S)}$  中心位置 ( $3297 \text{ cm}^{-1}$ ) 与代森钠的  $\nu_{N-C(S)}$  ( $3291 \text{ cm}^{-1}$ ) 十分接近, 可知代森锰锌的键角  $\angle S-C-N$  和  $\angle S=C-N$  确实接近  $120^\circ$ , 因而暗示代森锰锌也是一种链状聚合物。与代森钠相比略有不同的是, 代森锰锌的红外吸收峰均分裂成两组峰, 这可能与代森锰锌中硫代酰胺基团存在顺反异构有关。Kabayashi 等针对 Hbisdtc 盐常在  $1500 \text{ cm}^{-1}$  附近出现  $\nu_{N-C(S)}$  强吸收峰的现象, 还提出了 N-C(S) 键含部分双键的假设。依据这一假设, 顺式结构将产生较稳定的 S-H-N 氢键 ( $\nu_{N-H}$   $3154$ ,  $\nu_{C=S}$   $948 \text{ cm}^{-1}$ ), 反式结构将不形成 S-H-N 氢键 ( $\nu_{N-H}$   $3297$ ,  $\nu_{N=S}$   $966 \text{ cm}^{-1}$ ), N-C 键也将因形成氢键和不形成氢键产生两个分裂峰 ( $\nu_{N-C}$   $1527$ ,  $1511 \text{ cm}^{-1}$ )。代森锰锌以链状高分子形式存在的另一理由是: 根据 Sarjas 和 Gengely 等均从 X-射线粉末衍射分析得出的代森锰锌不是代森锰和代森锌的简单混合物。假若代森锰锌以螯合结构存在, 则应等同于代森锰和代森锌的加合。本实验原子吸收光谱测得代森锰锌中 Zn 含量为 2.10% (wt), 从而可知在代森锰锌的链状聚合物中  $Mn:Zn = 101$  (mol/mol)。

**3.2 核磁共振谱分析** 未见文献报道代森锰锌的核磁共振谱数据的原因可能是: (1) 代森锰锌不溶于水及大多数有机溶剂, 很难找到适用的氘代溶剂; (2) 代森锰锌是强顺磁性物质, 易发生谱峰宽化。作者测得了代森锰锌、代森钠分别以  $C_5D_5N$ 、 $D_2O$  作溶剂的  $^1H$  NMR 和  $^{13}C$  NMR 数据。代森锰锌在  $C_5D_5N$  中测得的  $^1H$  NMR 谱谱峰弱而宽, 但可以确认亚甲基氢和仲氨基氢的化学位移分别为 3.4 和 4.6; 代森锰锌在  $C_5D_5N$  中测得的  $^{13}C$  NMR 谱谱峰更弱, 但可以确认亚甲基  $^{13}C$  化学位移为 46.4, 而硫代羰基的  $^{13}C$  谱峰则不可辨认。以上归属得到代森钠在  $D_2O$  中的  $^1H$  NMR 和  $^{13}C$  NMR 谱支持, 后两者谱峰均很强。可以确认代森钠的亚甲基氢化学位移为 3.6, 仲氨基氢则与  $D_2O$  交换质子而淹没于溶剂峰中; 亚甲基碳和硫代羰基的  $^{13}C$  化学位移分别为 46.4 和 211.8。据此推测, 代森锰锌的硫代羰基的  $^{13}C$  化学位移也在 211 左右。