

希夫氏碱 2-(1-亚异丙基)硫代氨基脲的合成、晶体结构*

Synthesis and Crystal Structure of Schiff Base 2-(1-methylethylidene)-hydrazinecarbothioamide

李舒婷 陈振锋 刘斌 于青 王修建
Li Shuting Chen Zhenfeng Liu Bin Yu Qing Wang Xiuqian

(广西师范大学化学化工系 桂林市育才路3号 541004)

(Dept. of Chem. and Chemical Eng., Guangxi Normal Univ., 3 Yucailu, Guilin, Guangxi, 541004)

摘要 由丙酮与硫代氨基脲在乙醇中反应得到 2-(1-亚异丙基)硫代氨基脲,并培养得到无色单晶。用 X 射线衍射法测定了化合物的单晶结构。晶体属于三斜晶系,空间群 $\bar{P}1$, 晶胞参数: $a = 6.2100(10) \text{ \AA}$, $b = 7.8530(10) \text{ \AA}$, $c = 7.9660(10) \text{ \AA}$, $T = 85.300(10)^\circ$, $U = 68.560(10)^\circ$, $V = 70.240(10)^\circ$, $V = 339.92(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $Mr = 131.20$, $D_c = 1.282 \text{ mg/m}^3$, $\rho = 0.378 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 140$, 在 $5.50^\circ \leq 2\theta \leq 57.98^\circ$ 范围内用 $\omega - 2\theta$ 扫描方式进行扫描共收集到 2032 个衍射点,其中 1458 个 ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) 可观察点用于结构解析和修改。 $R = 0.0303$, $wR = 0.0876$ ($\Delta \rho$) $_{\text{max}} = -0.002$, $W = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0620P)^2]$, $P = (\max(F_0^2, 0) + 2F_c^2)/3$, $S = 1.009$

关键词 2-(1-亚异丙基)硫代氨基脲 合成 晶体结构

中图分类号 O 623.664; O 723.6

Abstract Schiff base 2-(1-methylethylidene) hydrazinecarbothioamide was synthesized from the reaction of acetone with hydrazine carbothioamide in ethanol and its colorless single crystals were obtained. The crystal structure was determined by X-ray diffraction method. The crystal is included in the triclinic system. space group is $\bar{P}1$, unit cell data: $a = 6.2100(10) \text{ \AA}$, $b = 7.8530(10) \text{ \AA}$, $c = 7.9660(10) \text{ \AA}$, $T = 85.300(10)^\circ$, $U = 68.560(10)^\circ$, $V = 70.240(10)^\circ$, $V = 339.92(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $Mr = 131.20$, $D_c = 1.282 \text{ mg/m}^3$, $\rho = 0.378 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 140$, In the range of $5.50^\circ \leq 2\theta \leq 57.98^\circ$, using $\omega - 2\theta$ scanning mode, a total of 2032 reflections are collected, in which 1458 independent observed reflections ($F_0 > 4\sigma(F_0)$) are used for structure analysis and modification. Final $R = 0.0303$, $wR = 0.0876$, ($\Delta \rho$) $_{\text{max}} = -0.002$, $W = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0620P)^2]$, $P = (\max(F_0^2, 0) + 2F_c^2)/3$, $S = 1.009$

Key words 2-(1-methylethylidene)-hydrazinecarbothioamide, synthesis, crystal structure

硫代氨基脲及其衍生物如 2-(1-亚异丙基)硫代氨基脲等具有生物活性及其在合成和分析上的应用已经引起了化学工作者相当的兴趣^[1,2]。它们是为化学工作者所熟知的金属螯合剂;可用于醛、酮和多糖的鉴定。人们对希夫氏碱 2-(1-亚异丙基)硫代氨基脲的反应、分析及其对金属离子的配位行为等进行了较多的研究。Talegaonkar 等^[3]利用它与 k-溴代苯乙酮的反应, Suman 等人^[4]利用它与甲醇钠的反应对 2-

(1-亚异丙基)硫代氨基脲进行分析测定。Paradhasaradi 等人^[5]对希夫氏碱 2-(1-亚异丙基)硫代氨基脲被溴酸氧化的动力学和反应机理进行了研究。希夫氏碱 2-(1-亚异丙基)硫代氨基脲对 Sn(II) ^[6] W(VI) ^[7] Sn(IV) ^[8] Ni(II) ^[9] 等金属离子的配位行为已被化学工作者进行了研究。含有 2-(1-亚异丙基)硫代氨基脲的七配位的 $\text{W}^{[10]}$ 、 $\text{Mo}^{[10]}$ 、 $\text{Fe}^{[11]}$ 的羰基化合物已见报道。最近 Sang-Guan Teoh 等人^[12]报道了一个具有生物活性的锡的配合物 $\text{Snph}_2\text{Cl}_2(\text{atsc})$ 的晶体结构。Thimmaiah^[13] 等人利用 2-(1-亚异丙基)硫代氨基脲与钼的反应性,对钼钢中 Mo 的抽样光谱进行测定。

1998-07-17 收稿 $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 29761002)和广西自然科学基金(青 9515005)资助项目。

本文报道了希夫氏碱 2-(1-亚异丙基)硫代氨基脲的合成、晶体结构

1 实验部分

1.1 合成

5 mmol 丙酮滴加到溶有 5 mmol 硫代氨基脲的 20 无水乙醇溶液中, 50°C 下搅拌反应 2 h, 停止反应, 过滤, 得到无色溶液, 放在三角瓶中, 室温下自然挥发溶剂, 数天后得到无色块状单晶。分子式: C₄H₈N₃S, 元素分析, 计算值: C, 36.62; H, 6.91; N, 32.03; 实验值: C, 36.75; H, 6.99; N, 32.15

1.2 结构测定

选取大小为 0.40 mm × 0.40 mm × 0.20 mm 的单晶置于玻璃毛上, 在 Siemens P4 四圆衍射仪上, 用经石墨单色化的 MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 收集衍射数据。用 25 个 $2.75^\circ \leq \theta \leq 16.8^\circ$ 的反射点确定晶胞, 结构由直接法解出, 全部 H 原子由差值 Fourier 合成得到, 用全矩阵最小二乘法进行结构修正, 所有计算均在 IBM486/PC 机上用 Siemens SHELXTL5.03-PC 程序包完成。化合物的晶体属于三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数: $a = 6.2100(10) \text{ \AA}$, $b = 7.8530(10) \text{ \AA}$, $c = 7.9660(10) \text{ \AA}$, $T = 85.300(10)^\circ$, $U = 68.560(10)^\circ$, $V = 70.240(10)^\circ$, $V = 339.92(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $Mr = 131.20$, $D_c = 1.282 \text{ mg/m}^3$, $\rho = 0.378 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 140$, 在 $5.50^\circ \leq \theta \leq 57.98^\circ$ 范围内, 以 $\omega - \theta$ 扫描方式于 295(2) K 下共收集到 2032 个衍射点, 其中 1458 个 ($F^0 > 4\sigma(F_0)$) 可观察点用于结构分析。最后, $R = 0.0303$, $wR = 0.0876$, $(\Delta \sigma)_{\text{max}} = -0.002$, $W = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0620P)^2]$, $P = (\text{max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$, $S = 1.009$

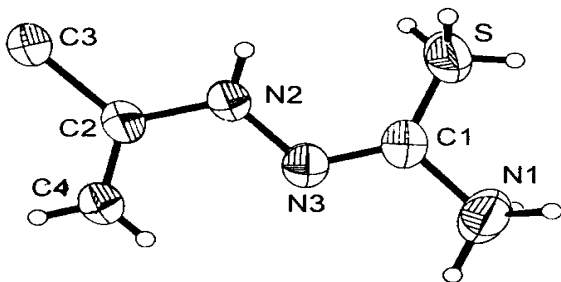


图 1 希夫氏碱 2-(1-亚异丙基)硫代氨基脲的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of Schiff base 2-(1-methylthylidene)-hydrazinecarbothioamide

2 结果与讨论

图 给出了希夫氏碱 2-(1-亚异丙基)硫代氨基脲的分子结构图, 图 所示为化合物的晶胞结构图。表 1 列出了化合物原子坐标和热参数, 表 2 列出了化合物

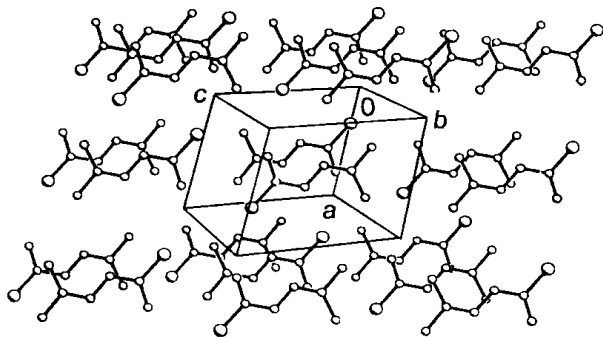


图 2 希夫氏碱 2-(1-亚异丙基)硫代氨基脲的晶胞结构

Fig. 2 Structure of unit cell of Schiff base 2-(1-methylthylidene)-hydrazinecarbothioamide

表 1 原子坐标 ($\times 10^4$) 和热参数 ($\text{\AA} \times 10^3$)

Table 1 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and thermal parameters ($\text{\AA} \times 10^3$)

	X	Y	Z	U (eq)
S	1859(1)	4443(1) _s	2144(1)	50(1)
N(1)	6449(2)	3654(2)	1963(2)	51(1)
N(2)	3803(2)	3014(2)	4582(1)	45(1)
N(3)	5758(2)	2380(1)	5180(1)	46(1)
C(1)	4206(2)	3685(2)	2920(1)	40(1)
C(2)	5400(3)	1635(2)	6699(1)	45(1)
C(3)	3087(3)	1368(2)	7912(2)	59(1)
C(4)	7544(4)	962(3)	7303(3)	68(1)

U (ep) is defined one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

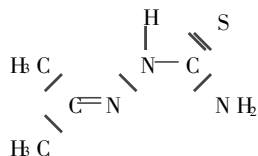
表 2 非氢原子间的键长 (\AA) 和键角 ($^\circ$)

Table 2 Bond distances (\AA) and angles ($^\circ$) between non-hydrogen atoms

键 Bond	键长 Bond distances (\AA)	键角 Bond angle	键角值 Degree of angle ($^\circ$)
S-C(1)	1.696 4(13)	C(1)-N(2)-N(3)	118.15(11)
C(1)-N(1)	1.314(2)	C(2)-N(3)-N(2)	117.61(11)
C(1)-N(2)	1.351 2(14)	N(1)-C(1)-N(2)	117.40(11)
N(2)-N(3)	1.387(2)	S-C(1)-N(1)	123.40(9)
C(2)-N(3)	1.277(2)	S-C(1)-N(2)	119.16(9)
C(2)-C(3)	1.482(2)	C(3)-C(2)-N(3)	126.65(13)
C(2)-C(4)	1.495(2)	C(4)-C(2)-N(3)	116.32(13)
C(3)-C(2)-C(4)	117.03(12)		

从表 2 得知, C(2)-N(3) ($1.277(2) \text{ \AA}$) 比 C(1)-N(1) ($1.314(2) \text{ \AA}$) 短 0.0378 \AA , 表明 C(2)=N(3) 为双键, 以亚胺的形式存在。C(1)-S 为 $1.6949(13) \text{ \AA}$, 比一般的 C-S 单键 1.84 \AA 缩短了 0.145 \AA , 表明在希夫氏碱 2-(1-亚异丙基)硫代氨基脲中 C-S 键是具有双键性质。N(2)-N(3) 为 $1.387(2) \text{ \AA}$, 属单键, 另外从键角看 $\angle \text{S-C(1)-N(1)} = 123.40^\circ$, $\angle \text{S-C(1)-N(2)}$

(1) $\angle N(2) - C(1) - N(1)$ 为 119.60° , $\angle N(2) - C(1) - N(1)$, 为 117.40° , 均与理想的 120° 接近, 表明 C(1) sp^2 杂化成键, 但 C(1) - S 为双键, 由于电子排斥作用使 $\angle N(2) - C(1) - N(1)$ 的键角变小。对于 C(2) 进行同样的比较也可得出 C(2) 为 sp^2 杂化成键的结论。另外 S 原子是处在关于 C(1) - N(2) 键的 N(3) 的反位。综上所述化合物在晶体中是以如下形式存在:



参考文献

- 1 F. Duus, Inr Barton SD, Ollis W D. Comprehensive organic chemistry. Oxford Pergamon, 1979, 3 452.
- 2 Campbell M JM. Copper(II) complexes with 2-aminobenzimidazole and 2-(aminomethyl-benzimidazole). Coord Chem Rev, 1975, 15: 279.
- 3 Talegaonkar Jyoti, Mukhija Suman, Boparai KS. Determination of thiosemicarbazones by reaction with ω -bromoacetophenone. Talanta, 1982, 29 327.
- 4 Mukhija Suman, Talegaonkar Jyoti, Boparai KS. Determination of thiosemicarbazones with sodium methoxide. Natt Acad Sci Lett, 1982, 5(2): 231.
- 5 Pardhasardi V, Gonda B Thimme. Kinetics and mechanism of oxidation of thiosemicarbazone by acid bromate. Indian J Chem Sed A: Inorg Bio-inorg Phys Theor Anal Chem, 1992, 31A(3): 175.

- 6 Varshney AK, Varshney Sarita. Coordination behavior of semicarbazones and thiosemicarbazones towards stannous ion. Bull Pd Acad Sci Chem, 1989, 37(1-2): 1.
- 7 Kanoongo Netta, Singh RV et al. Coordination behavior of thiosemicarbazones toward tungsten(VI). J Prakt Chem, 1990, 332(5): 815.
- 8 Saxena A K, Koacher J K, Tandon J P. Structural features of some organotin(IV) complexes of semi- and thio-semicarbazones. Polyhedron, 1984, 3 681.
- 9 Sulekh Chandra. Reactions of coordinated mercaptide group -III. Reactions of acyl chlorides on bis(thiosemicarbazono) chelates of nickel(II). Polyhedron, 1985, 4(4): 663.
- 10 Baker P K, Ridyard S D. The reactions of the bis(but-2-yne) complex $[W(E)(Co)(NCME)(\eta^2-MeC_2Me_2)]$ with benzaldehyde semicarbazone and thiosemicarbazones. Polyhedron, 1993, 12(17): 2105.
- 11 Campbell M JM, Morrison E et al. The synthesis and X-ray crystal structure of the monodentate(s) thiosemicarbazide and thiosemicarbazone complexes $[Fe(CO)_2L(\eta^2-C_5H_5)][PF_6]$. Polyhedron, 1989, 8 2371.
- 12 Siang-Guan Teoh, Show-Hing Ang et al. Synthesis, crystal structure and biological activity of bis(acetone thiosemicarbazones) dichlorodiphenyltin(IV). J Chem Soc, Dalton Trans. 1997, (4): 465.
- 13 Thimmaiah KN, Lloyd WD et al. Extractive spectrophotometric determination of molybdenum(V) in molybdenum steels. Microchem J, 1985, 32(3): 281.

(责任编辑: 蒋汉明 黎贞崇)

(上接第 2 页 Continue from page 21)

3.3 计算结果

对 $0 \leq X \leq 0.85$ (20 个实验点) 的 10 组数据进行一元线性回归, 结果见表 1

计算结果表明, 在给定条件下, 按式 (20) 进行线性回归, 线性化程度是很显著的, 相关系数均在 0.99 以上, 而且 $n = m = 1$, 符合酯化反应的一般特点。对计算结果进行平均, 可得给定实验条件下硫酸钛催化乙酸正丁酯合成反应的表观活化能为 $197.94 \text{ J mol}^{-1}$, 指前因子为 $4.265 \times 10^{25} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。计算结果的一致性充分说明将非等温动力学分析法应用于外加催化剂的液-固酯化反应的动力学研究是

简便、可行的

参考文献

- 1 赵继芳. 偏苯三甲酸酐与 α -乙基己醇非酸催化酯化合成偏苯三甲酸三(α -乙基己)酯. 石油化工, 1993, 22(7): 461.
- 2 Falconer J L. Temperature-programmed desorption and reaction applications to supported catalysts. Catal Rev Sci Eng, 1983, 25: 141.
- 3 段雪等. 非等温硼酸酯化反应动力学研究. 化学学报, 1992, 50(11): 1051.
- 4 尹元根. 多相催化剂的研究方法. 北京: 化学工业出版社, 1988, 313.

(责任编辑: 蒋汉明 邓大玉)