

文章编号: 1673-3851 (2015) 05-0724-05

2-氨基-5-甲硫基-1,3,4-噻二唑的 FT-IR, FT-Raman 和共振拉曼光谱指认

兰娅星, 赵彦英, 薛佳丹

(浙江理工大学理学院化学系, 杭州 310018)

摘要: 利用共振拉曼光谱技术以及密度泛函理论(DFT)计算对 2-氨基-5-甲硫基-1,3,4-噻二唑(5-AMTT)在 Franck-Condon 区域的光诱导激发态短时动力学进行了研究。通过实验获得了 5-AMTT 固体的 FT-IR 和 FT-Raman 光谱,并结合量子化学计算确认了 5-AMTT 的稳定构型。获得了 5-AMTT 在乙腈、甲醇和水溶剂中 309.1 nm 激发波长下的共振拉曼光谱图。共振拉曼光谱可以被指认为 9 个 Frank-Condon 活性振动模的基频、倍频和它们的组合频,其中 5-AMTT 环上 $C_5=N_4$ 的伸缩振动、 CH_3 上 C—H 的振动以及 NH_2 的振动的基频、倍频和组合频占据了其主要吸收带共振拉曼光谱强度的绝大部分,表明 5-AMTT 激发态结构动力学主要沿着这些反应坐标展开。

关键词: 2-氨基-5-甲硫基-1,3,4-噻二唑; 密度泛函理论计算; FT-IR; FT-Raman; 共振拉曼光谱

中图分类号: O643.12

文献标志码: A

0 引言

含氮的杂环化合物,如烷基取代咪唑啉、苯并三氮唑、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑及与其相关的衍生物都是人们熟知的润滑油防锈剂、防腐蚀剂和抗氧化剂,有些衍生物还具有良好的抗挤压耐磨性能^[1]。研究曾报道含氮杂环衍生物分子可作为多功能润滑油添加剂的有效成分,如在含氮杂环母核的侧基上引入具有分散性能的官能团(如聚烯基丁二酰亚胺基团)或者抗挤压耐磨活性的元素(如硫、磷、硼、氯和氟等),就能制备出具有多功能的含氮杂环衍生物润滑油添加剂^[2]。2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑衍生物和相关的化合物已经被广泛用作生物活性物质,金属螯合剂,抗氧化剂和耐磨剂^[3]。噻二唑含有两个 N 原子和一个 S 原子,是一类广泛又重要的五元杂环体系,由于环上 N 原子的吸电子作用和具有相对的情性,使环显示出缺电子性,不容易发生亲电取代,容易发生亲核反应。因此在 2,5 位引入取代基

可以生成不同的衍生物。基于这些特性,1,3,4-噻二唑衍生物广泛应用在医药、农业和材料化学中^[4]。特别是在抗菌、抗炎^[5-7]、抗氧化剂和抗癌^[8-9]、抗高血压^[10]、抗真菌活性^[11-12]等方面显示了广泛的生物活性。

作为金属螯合剂,目前分子式为 $C_2H_2S_3N_2$ 的杂环 1,3,4-噻二唑化合物的衍生物,由于这类分子与金属形成复合物的能力较强,使得其具有很多工业应用和特殊的化学性质^[13],日益得到了广泛的研究。如 2-氨基-5-甲硫基-1,3,4-噻二唑在形成偶氮染料中具有良好的特性,环状噻二唑和 2-氨基-5-甲硫基-1,3,4-噻二唑衍生物仍在被积极研究^[14-22]。近年来发光材料的理论研究也取得了很大成就,分子结构的对称性、取代基的性质(卤素或碳基的引入)对化合物的发光行为有重大影响。通过对噻二唑衍生物的基态和激发态结构的优化研究,发现化合物的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)之间的能量差(能隙)是反映物质导电性

收稿日期: 2014-12-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(21273202)

作者简介: 兰娅星(1986—),女,河北邯郸人,硕士研究生,主要从事物理化学方面的研究。

通信作者: 赵彦英, E-mail: yyzhao@zstu.edu.cn

质和发光性质的一个重要参数^[23]。通过对分子中前线轨道能量的计算,揭示了不同取代基的影响,如选择合适的取代基可调节材料的电学性能。因此,研究噻二唑类化合物被不同取代基取代后的衍生物的动力学特征也具有了新的意义。

目前对于 2-氨基-5-甲基硫代-1,3,4-噻二唑(5-AMTT)振动光谱的实验测定和振动归属及光谱指认、相关的理论计算等研究尚无文献报道。本文采用共振拉曼光谱技术,结合量子化学计算,研究了 2-氨基-5-甲基硫代-1,3,4-噻二唑(5-AMTT)的基态几何结构,探究了 309.1 nm 激发波长下 Frank-Condon 区域的短时动力学信息及其反应坐标。

1 实验部分

1.1 实验试剂

2-氨基-5-甲基硫代-1,3,4-噻二唑(分析纯,99.0%,日本东京化成工业株式会社公司);乙腈试剂(光谱纯,99.9%,TEDIA 公司);纯净水(分析纯,99.0%,杭州娃哈哈集团有限公司);甲醇试剂(光谱纯,99.9%,天津市永大化学试剂有限公司)。

1.2 实验仪器

Cary 50 型紫外可见分光光度计(美国 Varian 公司);Nicolet 960 型傅立叶变换拉曼光谱仪(美国 Thermo 公司);Nicolet Avatar 370 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Thermo 公司);共振拉曼光谱仪(自制)。

1.3 实验方法

用乙腈、甲醇和水做溶剂,所配样品浓度约为 6.00~7.00 mmol/L(根据不同的激发波长调整样品浓度,获得更强的拉曼信号)。共振拉曼的实验方法参考了文献^[24]。通过四倍频激光线(266.0 nm 激发波长)和氢气受激拉曼位移管产生 252.7、266.0、282.4、299.1 nm 和 309.1 nm 激发波长,将配好的样品溶液放置在 100 mL 锥形瓶中,采用流动样品装置循环的方式进样(样品通过导管在循环泵的抽

动下输送到喷嘴处成液膜状流出,经过导管再流回至锥型瓶)。拉曼散射信号采用 CCD 检测器搜集。每张谱图是由拉曼信号经过 80~120 s 的时间收集的,通过多次累加(20~60 次)得到拉曼信号,最后得到共振拉曼光谱。通过 Origin 软件处理把得到的样品溶液的共振拉曼光谱减去纯溶剂的共振拉曼光谱,得到了 5-AMTT 分别在乙腈、甲醇和水溶剂中的共振拉曼光谱(5 个激发波长下)。具体的校正过程都是通过 Origin 软件的自编程序完成的。

2 理论计算

根据密度泛函(DFT)理论,采用 B3LYP/6-311++G(*d*, *p*)的计算方法获得了 2-氨基-5-甲基硫代-1,3,4-噻二唑(5-AMTT)的电子基态几何构型和简谐振动频率,证实 5-AMTT 分子属于 C_1 点群。

3 结果与讨论

3.1 5-AMTT 的基态几何结构

根据密度泛函(DFT)理论,采用 B3LYP/6-311++G(*d*, *p*)的计算方法对 2-氨基-5-甲基硫代-1,3,4-噻二唑(5-AMTT)的分子结构进行了优化,计算结果表明,基态时 5-AMTT 的分子结构呈非平面型(如图 1 所示),其构象异构体 b 与构象异构体 c 较构象异构体 a 的能量分别高 16.88、26.70 kJ/mol。构象异构体 a 主要是通过氨基($-NH_2$)上 N 的孤对电子与噻二唑五元环形成了大 π 键,由于 N 上孤对电子的排斥作用使得 $-NH_2$ 与噻二唑五元环不能共面,这也进一步说明了 5-AMTT 分子以非平面型的 C_1 点群构象异构体 a 的形式稳定存在。d 是在 PCM 溶剂化模型条件下计算的 5-AMTT 分子结构,计算结果表明 5-AMTT 分子在溶剂中也是以非平面型的 C_1 点群构型存在的。

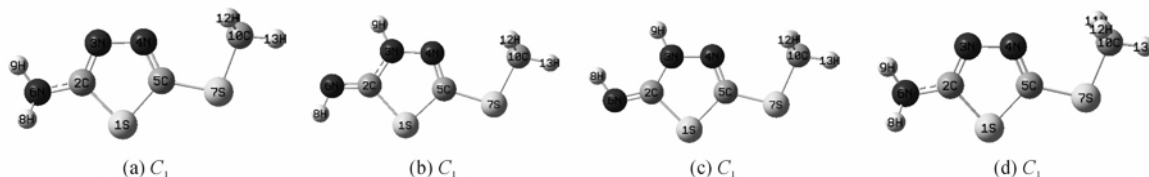


图 1 5-AMTT 的构象异构体结构示意图

3.2 5-AMTT 的振动光谱

目前,对 5-AMTT 的结构、振动光谱的实验测定和光谱指认及相关的理论计算等尚无文献报道。结合 5-AMTT 的计算拉曼光谱和实验的 FT-Raman

光谱对比(如图 2),发现计算的拉曼光谱和实验的拉曼光谱非常吻合,这进一步证明了 5-AMTT 的稳定存在构型,属于 C_1 点群。为了更好地开展共振拉曼光谱指认和反应坐标的研究,笔者测定了 5-AMTT

的 FT-IR 光谱(如图 3 所示)。根据计算的振动频率及红外和拉曼活性,并对照 FT-IR 和 FT-Raman 的

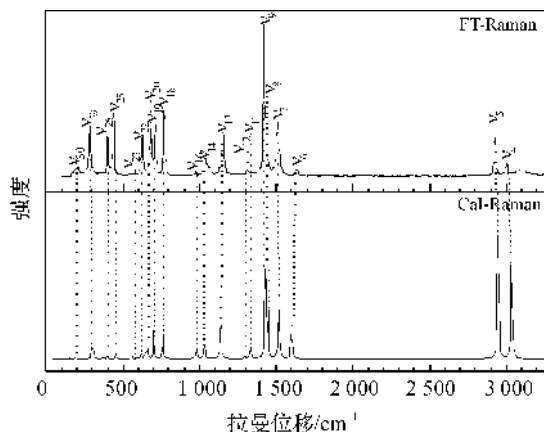


图 2 5-AMTT 纯物质在 B3LYP/6-311++G(d,p)理论计算水平下的拉曼谱图与实验 FT-Raman 的比较

实验值,对 5-AMTT 的振动光谱进行了指认,结果见表 1。表 1 列出了 5-AMTT 的实验(FT-IR、FT-Raman)和计算所得的振动频率及其光谱指认。

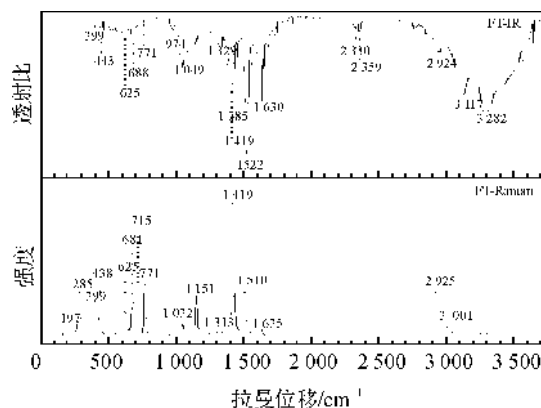


图 3 5-AMTT 实验的 FT-IR 与 FT-Raman 的对比

表 1 5-AMTT 计算的结构振动频率以及实验的 FT-IR、FT-Raman 的振动频率及其相应的振动归属

模式 (C_1)	计算频率校正		实验		振动归属	指认(PED%)
	a	b	FT-Raman	FT-IR		
ν_7	1 556	1 519	1 510 s	1 522 vs	$C_2N_3N_6$ asym. stretch/ $N_6H_8H_9$ scissor	$\nu C_2N_3N_6$ (27.9)/ $\rho_s N_6H_8H_9$ (23.2)
ν_9	1 462	1 429	1 419 vs	1 419 m	N_4C_5 stretch/ $C_{10}H_{11}H_{12}$ scissor	νN_4C_5 (14.9)/ $\rho_s C_{10}H_{11}H_{12}$ (29.1)
ν_{12}	1 322	1 296	1 313 w	1 329 w	$S_1C_2N_6$ asym. stretch/ $N_6H_8H_9$ rocking/ $C_2N_3N_6$ sym. stretch	$\nu S_1C_2N_6$ (25.4)/rocking $N_6H_8H_9$ (9.4)/ $\nu C_2N_3N_6$ (35.3)
ν_{13}	1 156	1 139	1 151 s		$C_2N_3N_4$ asym. stretch/ $N_6H_8H_9$ twist	$\nu C_2N_3N_4$ (28.1)/ $\rho_t N_6H_8H_9$ (31.5)
ν_{14}	1 044	1 032	1 032 m	1 049 m	$N_4C_5S_7$ asym. stretch/ $N_3N_4C_5$ scissor/ $N_6H_8H_9$ rocking	$\nu N_4C_5S_7$ (17.4)/ $\rho_s N_3N_4C_5$ (18.9)/rocking $N_6H_8H_9$ (15.6)
ν_{16}	993	984	974 w	974 m	$CH_3(C_{10}H_{11}H_{12}H_{13})$ rocking	rocking CH_3 (34.8)
ν_{18}	758	761	771 s	771 w	$S_1C_5S_7$ asym. stretch/ $C_2N_3N_4$ sym. stretch	$\nu S_1C_5S_7$ (23.7)/ $\nu C_2N_3N_4$ (14.1)
ν_{22}	610	620	625 s	625 w	$S_1C_5S_7$ sym. stretch/ $N_6H_8H_9$ methyl wag/ $C_2S_1C_5$ asym. stretch	$\nu S_1C_5S_7$ (16.9)/ $\rho_w N_6H_8H_9$ (24.1)/ $\nu C_2S_1C_5$ (23.8)
ν_{25}	436	455	438 s	443 w	C_5S_7 stretch	νC_5S_7 (12.7)

3.3 5-AMTT 的共振拉曼光谱

图 4 所示为 309.1 nm 激发波长下 5-AMTT 在乙腈、甲醇和水溶剂中的共振拉曼光谱图(*表示溶剂扣减的位置),根据表 1 中的振动频率的归属对共振拉曼光谱的振动模进行指认分析。

5-AMTT 分子的电子吸收跃迁主体是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁,是环上的原子形成的大 π 键的作用。图 4 所示的 309.1 nm 激发波长刚好位于 5-AMTT 分子的共振吸收带上,由图 4 所示的 5-AMTT 在乙腈、甲醇和水中的共振拉曼光谱,可以发现 $C_5=N_4$ 的伸缩振动(ν_9)是很强的,共振拉曼光谱中也看到了环上 $C_2N_3N_4$ 的不对称伸缩振动(ν_{13})和环上 $C_2N_3N_4$ 的对称伸缩振动及 $S_1C_5S_7$ 不对称伸缩振动(ν_{18})的组合频,这说明 ν_{13} 和 ν_{18} 的强度是增大的,只是增大的程度是不一样的,而 5-AMTT 分子环上

的振动刚好在这个吸收带上。

5-AMTT 在乙腈溶液中激发波长为 309.1 nm 下的共振拉曼光谱可以被指认为 9 个 Frank-Condon 活性振动模的基频、倍频和它们的组合频: ν_7 ($C_2N_3N_6$ 不对称伸缩振动+ $N_6H_8H_9$ 剪式振动)、 ν_9 ($C_5=N_4$ 伸缩振动+ $C_{10}H_{11}H_{12}$ 剪式振动)、 ν_{12} ($S_1C_2N_6$ 不对称伸缩振动+ $C_2N_3N_6$ 对称伸缩振动+ $N_6H_8H_9$ 面内摆动)、 ν_{13} ($C_2N_3N_4$ 不对称伸缩振动+ $N_6H_8H_9$ 扭转伸缩振动)、 ν_{14} ($N_4C_5S_7$ 不对称伸缩振动+ $N_3N_4C_5$ 剪式振动+ $N_6H_8H_9$ 面内摆动)、 ν_{16} ($CH_3(C_{10}H_{11}H_{12}H_{13})$ 面内摆动)、 ν_{18} ($S_1C_5S_7$ 不对称伸缩振动+ $C_2N_3N_4$ 对称伸缩振动)、 ν_{22} ($C_2S_1C_5$ 不对称伸缩振动+ $S_1C_5S_7$ 对称伸缩振动+ $N_6H_8H_9$ 摇摆振动)、 ν_{25} (C_5-S_7 伸缩振动)。这说明 5-AMTT 的激发态结构动力学主要沿环上 $C_5=N_4$

的伸缩振动、CH₃ 上 C—H 的振动以及 NH₂ 的振动等反应坐标展开。

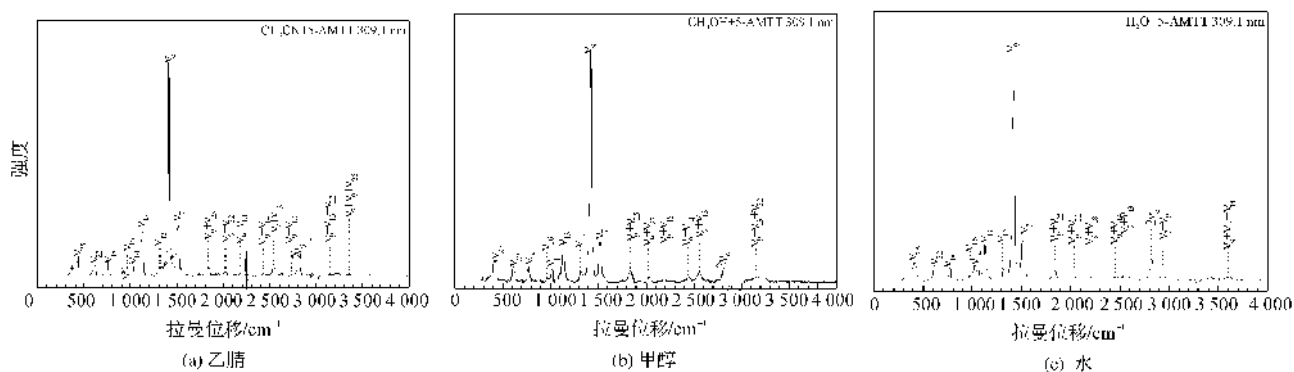


图 4 5-AMTT 在 309.1 nm 激发波长为下乙腈、甲醇和水中共振拉曼光谱指认

4 结 论

a) 5-AMTT 在气相条件下的基态稳定构型是非平面型的, 计算结果显示 5-AMTT 属于 C₁ 点群, 通过 PCM 溶剂化模型计算, 5-AMTT 的分子结构在溶剂中也是以非平面型的 C₁ 点群构型存在的。量子化学计算结合傅里叶红外和傅里叶拉曼光谱实验结果的对比都证实了这一点。

b) 5-AMTT 主要吸收带的共振拉曼光谱可以被指认为 9 个 Franck-Condon 区域振动模的基频、倍频和它们的组合频, 其中 5-AMTT 环上 C₅=N₄ 的伸缩振动、CH₃ 上 C—H 的振动以及 NH₂ 的振动的基频、倍频和组合频占据了其主要吸收带共振拉曼光谱强度的绝大部分, 表明 5-AMTT 激发态结构动力学主要沿着这些反应坐标展开。

参考文献:

- [1] Zhang J H, He Y F, Gong Y S, et al. Modern Lubricating Oil and Fuel Additive[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 1991, 135-143.
- [2] Li J, Ren T H. The tribochemical study of two triazine derivatives as additives in rapeseed oil[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 2008, 222(7): 917-923.
- [3] Shouji E, Buttry D A. An investigation of the effect of pyridine derivatives on the oxidative polymerization process of 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole and its disulfide dimer[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(8): 1444-1449.
- [4] Hassaneen H M, Shawali A S, Abdallah T A, et al. Synthesis and cycloaddition reactions of 4, 4-dimethyl-2, 6-dioxocyclohexane-thiocarboxamides with nitrile-mines[J]. Arkivoc, 2014, 6: 155-169.
- [5] Gharu C P. Green and efficient microwave assisted synthesis of schiff bases and hydroxyl derivatives of 1, 3, 4-thiadiazole containing N-methyl piperazine moiety and their antimicrobial and antioxidant potential [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2014, 7, 181-187.
- [6] Hu Y, Li C Y, Wang X M, et al. 1, 3, 4-Thiadiazole: synthesis, reactions, and applications in medicinal, agricultural, and materials chemistry [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(10), 5572-5610.
- [7] Alagawadi K R, Alegaon S G. Synthesis, characterization and antimicrobial activity evaluation of new 2, 4-thiazolidinediones bearing imidazo[2, 1-b][1, 3, 4]thiadiazole moiety[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2011, 4(4): 465-472.
- [8] Sunil D, Isloor A M, Shetty P, et al. Synthesis, characterization, antioxidant, and anticancer studies of 6-[3-(4-chlorophenyl)-1H-pyrazol-4-yl]-3-[(2-naphthyl-oxy) methyl][1, 2, 4] triazolo[3, 4-b][1, 3, 4]thiadiazole in HepG2 cell lines[J]. Medicinal Chemistry Research, 2011, 20(7): 1074-1080.
- [9] Khan I, Ali S, Hameed S, et al. Synthesis, antioxidant activities and urease inhibition of some new 1, 2, 4-triazole and 1, 3, 4-thiadiazole derivatives[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2010, 45(11): 5200-5207.
- [10] Hasui T, Matsunaga N, Ora T, et al. Identification of benzoxazin-3-one derivatives as novel, potent, and selective nonsteroidal mineralocorticoid receptor antagonists [J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2011, 54(24): 8616-8631.
- [11] Xu W M, Li S Z, He M, et al. Synthesis and bioactivities of novel thioether/sulfone derivatives containing 1, 2, 3-thiadiazole and 1, 3, 4-oxadiazole/thiadiazole moiety [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2013, 23(21): 5821-5824.
- [12] Zoumpoulakis P, Camoutsis C, Pairas G, et al. Synthesis

- of novel sulfonamide-1, 2, 4-triazoles, 1, 3, 4-thiadiazoles and 1, 3, 4-oxadiazoles, as potential antibacterial and antifungal agents. Biological evaluation and conformational analysis studies[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2012, 20(4): 1569-1583.
- [13] Ortega-Luoni P, Vera L, Astudillo C, et al. Synthesis of metallic azoderivatives of 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole[J]. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2007, 52(1): 1120-1122.
- [14] Xu Y, Li B L, Liu H B, et al. Liquid crystalline thiadiazole derivatives; new ferroelectric thiadiazole derivatives[J]. *Liquid Crystals*, 2002, 29(2): 199-202.
- [15] Kolavi G, Hegde V, Ahmed Khazi I. Heterocycles derived from dimethyldithioimidocarbonates of thiadiazole and thiazole[J]. *Journal of Sulfur Chemistry*, 2006, 27(3): 225-231.
- [16] Abdel-Rahman T M. Synthesis reactions and anticancer activity of some 1, 3, 4-thiadiazole/thiadiazine derivatives of carbazole[J]. *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 2006, 181(8): 1737-1754.
- [17] Maradiya H R, Patel V S. Thiadiazole-based monomeric and polymeric dyes for cellulose triacetate fiber[J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2002, 7(4): 314-330.
- [18] Li D, Long D, Fu H. Synthesis of 1, 3-Bis[(3-aryl)-S-triazolo[3, 4-b]-[1, 3, 4] thiadiazole-6-yl] benzenes [J]. *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 2006, 181(3): 519-526.
- [19] Spalińska K, Foks H, Kedzia A, et al. Synthesis and antibacterial activity of substituted thiosemicarbazides and of 1, 3, 4-thiadiazole or 1, 2, 4-triazole derivatives [J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2006, 181(3): 609-625.
- [20] Lai L L, Yang Y G, Chen J J, et al. Mesogenic study of the H-bonded complexes of N, N-disubstituted aminophenylazo-(4)-1, 3, 4-thiadiazole with p-alkoxybenzoic acids[J]. *Liquid Crystals*, 2002, 29(7): 985-988.
- [21] Tzeng B C, Huang Y C, Wu W M, et al. Crystal engineering of luminescent gold (I) compounds of 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole and 6-amino-2-Mercaptobenzothiazole[J]. *Crystal Growth & Design*, 2004, 4(1): 63-70.
- [22] Tzeng B C, Schier A, Schmidbaur H. Crystal engineering of gold (I) thiolate based compounds via cooperative aurophilic and hydrogen-bonding interactions [J]. *Inorganic Chemistry*, 1999, 38(18): 3978-3984.
- [23] 范建训, 任爱民, 封继康, 等. 7-氮杂呋啉衍生物分子基态和激发态性质的理论研究[J]. *高等学校化学学报*, 2006, 27(6): 1091-1095.
- [24] 李少鹏, 吴光明, 郑旭明. I₂-环己烯复合物的共振拉曼光谱和密度泛函理论计算研究[J]. *高等学校化学学报*, 2004, 25(8): 1495-1498.

The Identification of 2-Amino-5-(Methylthio)-1, 3, 4-Thiadiazole Through FT-IR, FT-Raman and Resonance Raman Spectra

LAN Ya-xing, ZHAO Yan-ying, XUE Jia-dan

(Department of Chemistry, Zhenjiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, the short-time dynamics of 2-Amino-5-(methylthio)-1, 3, 4-thiadiazole (5-AMTT) in photo-induced excited state have been investigated in the Franck-Condon region by resonance Raman spectra and density functional theoretical (DFT) calculation. FT-IR and FT-Raman spectra of 5-AMTT solid are gained through experiments, and the stable form of 5-AMTT was also calculated and confirmed in combination of quantum chemical calculations. Meanwhile, resonance Raman spectra of 5-AMTT at 309.1 nm excitation wavelength in acetonitrile, methanol and water was gained. Resonance Raman spectrum can be assigned to fundamental frequency and doubling frequency of 9 Franck-Condon active vibration modes as well as their combined frequency, where fundamental frequency, frequency doubling and combined frequency of C₅=N₄ stretching vibration on 5-AMTT, C—H vibration on CH₃ and NH₂ vibration occupy the vast majority of main absorption band-resonance Raman spectrum intensity. This indicates structural dynamics of 5-AMTT in excited state mainly spreads along these reaction coordinates.

Key words: 2-amino-5-(methylthio)-1, 3, 4-thiadiazole; density functional theory calculation; FT-IR; FT-Raman; resonance Raman spectra

(责任编辑: 许惠儿)