

三水合氯化(2,3-二氨基-5H-吩嗪)的 合成及晶体结构研究^①

侯玉霞^② 张焱

(河南科技学院化学化工学院 河南省新乡市华兰大道东端 453003)

摘要 合成了化合物三水合氯化(2,3-二氨基-5H-吩嗪) [$C_{12}H_{11}N_4Cl \cdot 3(H_2O)$], 采用元素分析、NMR、IR、UV 对其结构进行了表征。并用 X 射线单晶衍射仪确定了它的晶体结构, 化合物属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数 $a = 0.68123(8) \text{ nm}$, $b = 0.98861(11) \text{ nm}$, $c = 1.13066(13) \text{ nm}$, $\alpha = 74.496(2)^\circ$, $\beta = 76.890(2)^\circ$, $\gamma = 82.817(2)^\circ$; $V = 0.71295(14) \text{ nm}^3$, $D_c = 1.401 \text{ g/cm}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 316$, $\mu = 0.281 \text{ mm}^{-1}$ 。

关键词 杂环化合物, 晶体结构, 吩嗪。

中图分类号: O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2007)05-0963-04

1 前言

吩嗪是一类具有重要生物学意义的杂环化合物, 它是含有两个苯环和一个吡嗪环的对称稠环化合物。吩嗪类物质在细胞内可作为电子载体, 传递电子到目标细胞, 从而增加了细胞内的超氧化物自由基, 使目标细胞中毒死亡^[1]。吩嗪类化合物还可用于肺结核、白内障、结核杆菌、非典型耐酸杆菌及麻风病等疾病的治疗, 对小麦全蚀病、水稻枯萎病病原菌也有显著的抑制作用^[2]。早期合成吩嗪类化合物的方法是利用邻苯二胺与邻苯二酚或者儿茶酚直接加成, 然后脱水制得中间体 5, 10-二氢吩嗪, 然后进一步脱氢制得^[3]; 也有用辣根过氧化物酶催化过氧化氢氧化邻苯二胺合成 2, 3-二氨基-5H-吩嗪^[4]。

本文以邻苯二胺为原料在水溶液中酸性条件下合成了标题化合物三水合氯化(2, 3-二氨基-5H-吩嗪), 用元素分析、NMR、IR、UV 表征了其结构。并用 X 射线单晶衍射仪确定了它的晶体结构。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

糠酸、邻苯二胺、无水乙醇等试剂均为国产分析纯, 使用前均未进一步纯化。实验用水为去离子水。Yanaco MP-500 熔点测定仪(日本柳本制造所); 1400C 型元素分析仪(美国 PE 公司); 170SX 傅立叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)(KBr 做压片); AV-400 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司)(DM-SO 做溶剂, TMS 做内标); UV-2500 紫外分光光度计(日本岛津公司); Smart ApexII CCD X-射线单晶衍射仪(德国布鲁克 AXS 有限公司)。

① 基金项目: 河南科技学院重点科研项目资助基金

② 联系人, 电话: (0373) 7026289; E-mail: yxhou@163.com

作者简介: 侯玉霞(1978—), 女, 河南省新乡市人, 讲师, 主要从事配位化学的研究工作。

收稿日期: 2007-07-30; 接受日期: 2007-08-07

2.2 标题化合物的合成

糠酸 4.4830g (0.04mol), 邻苯二胺 4.3259g (0.04mol) 溶于 150mL 热水中, 用盐酸调节 pH 至 3。加热回流 5h, 溶液由橙黄色变至橙红色, 最后变至深蓝色。停止加热, 将反应液在冰水中冷却, 然后滴加饱和的 Na_2CO_3 溶液, 立即有大量气泡产生。溶液中出现絮状悬浮物, 过滤出悬浮固体。滤液静置 3 天, 烧杯中有晶体出现, 过滤得深红色针状晶体 4.5g, 产率 75%。元素分析 (%), $[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{Cl} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ 实测值(计算值): C, 47.89(47.92); H, 3.93(3.99); N, 18.66(18.63)。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO): δ 7.01(2H, s), 7.71(2H, m), 7.91(5H, s), 8.01(2H, m)。IR(KBr, cm^{-1}): 3309, 3149, 1691, 1633, 1572, 1530, 1378, 1241, 772, 612。UV(nm): 263, 455。

2.3 晶体结构测定

将大小为 $0.52 \times 0.10 \times 0.07\text{mm}$ 的化合物 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{Cl} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ 单晶放置在 Smart Apex II CCD 衍射仪上, 用单色化的石墨 $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.071073\text{nm}$) 在 $3.08^\circ < \theta < 25.49^\circ$ 范围内, 以 ω 扫描方式, 共收集 4018 个衍射点, 独立衍射点 2624 个 ($R(\text{int}) = 0.0093$), 收集衍射数据并用 SADABS^[5] 程序进行经验吸收校正。晶体结构用 SHELXTL^[6] 程序由直接法解出。所有的非氢原子都进行了各向异性修正, 配合物中氢原子的位置通过计算确定。由最小二乘法修正的最后一轮数据分别为 $R = 0.0365$, $W_r = 0.1011$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0551P)^2 + (0.2182P)]$, 其中 $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ 。GOF = 1.050, 最终差值残余电子密度的最高峰为 $267\text{e}^-/\text{nm}^3$, 最低峰 $-294\text{e}^-/\text{nm}^3$ 。晶体属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数 $a = 0.68123(8)\text{nm}$, $b = 0.98861(11)\text{nm}$, $c = 1.13066(13)\text{nm}$, $\alpha = 74.496(2)^\circ$, $\beta = 76.890(2)^\circ$, $\gamma = 82.817(2)^\circ$; $V = 0.71295(14)\text{nm}^3$, $D_c = 1.401\text{g}/\text{cm}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 316$, $\mu = 0.281\text{mm}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

图 1 为标题化合物的分子结构图; 图 2 为标题化合物中溶剂分子的氢键网络结构; 图 3 为标题化合物的晶胞堆积图。标题化合物的选择的部分键长键角见表 1。

3.1 标题化合物的谱学特征

由化合物的红外谱图分析, $3309, 3149\text{cm}^{-1}$ 中等强度的谱带归属于化合物中伯胺的特征谱带, 1633cm^{-1} 处的吸收峰归属于伯胺的变形振动, $1530, 772, 612\text{cm}^{-1}$ 这三个谱带为吩嗪的特征谱带, 1378cm^{-1} 处的吸收峰归属为 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动, 1241cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\nu_{\text{C}(\text{Ar})-\text{N}}$ 。

由化合物的紫外-可见光谱图可见 2 个特征峰, 波长分别是 263nm 和 455nm, 其中波长 263nm 的峰是产物中苯环 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁而产生的, 而波长 455nm 的峰则是由 $n\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁产生的, 这说明产物中有供电子基团, 这 2 个峰的位置与文献报道基本一致^[7]。

3.2 标题化合物的单晶结构描述

从表 1 可知, 苯环上的键长键角基本上正常, $\text{N}(1)-\text{C}(11)$, $\text{N}(2)-\text{C}(10)$, $\text{N}(3)-\text{C}(7)$, $\text{N}(3)-\text{C}(5)$, $\text{N}(4)-\text{C}(12)$, $\text{N}(4)-\text{C}(4)$ 键长分别为 $0.1344(2)$, $0.1335(2)$, $0.1343(2)$, $0.1361(2)$, $0.1330(2)$, $0.1365(2)\text{nm}$, 比典型的双键 $\text{C}=\text{N}$ (0.127nm) 键长稍长, 但又比典型的单键 $\text{C}-\text{N}$ (0.147nm) 稍短, 表明两个氨基上的氮与整个吩嗪环形成了大的离域体系。键角 $\text{N}(1)-\text{C}(11)-\text{C}(10)$, $\text{N}(1)-\text{C}(11)-\text{C}(9)$, $\text{N}(2)-\text{C}(10)-\text{C}(8)$, $\text{N}(2)-\text{C}(10)-\text{C}(11)$ 分别为 $119.18(16)^\circ$, $121.90(16)^\circ$, $120.98(16)^\circ$, $119.42(15)^\circ$, 接近 120° 。说明 $\text{N}(1)$, $\text{N}(2)$ 与整个吩嗪环共平面。

由图 1 可知, 标题化合物由一个质子化的 2,3-二氨基-吩嗪阳离子与一个氯离子和三个溶剂水分子组成。如图 2 所示, 氯离子和溶剂水分子通过 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 氢键形成规律的六边形网状结构, 有

有趣的是, 这些网状结构与我们合成的化合物在结构上非常相似, Cl 原子相当于 N 原子所在的位置, 水分子则相当于吩嗪环上的 C 原子; 由图 3 可知, 溶剂分子、Cl 离子及主体分子通过分子间氢键和吩嗪环间强烈的 π - π 堆积作用形成了三维网状结构。

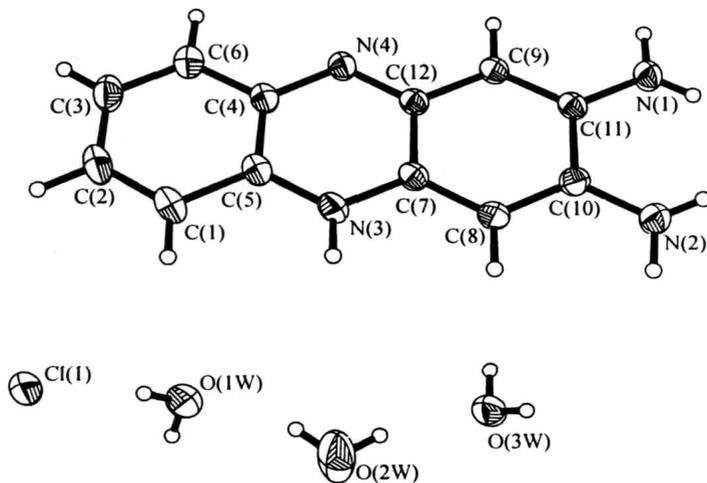


图 1 标题化合物的分子结构图

表 1 部分键长和键角

键长		键角		键角	
C(1) — C(2)	1.356(3)	C(7) — N(3) — C(5)	122.07(15)	N(4) — C(4) — C(6)	120.04(17)
C(1) — C(5)	1.411(2)	N(2) — C(10) — C(8)	120.98(16)	N(4) — C(12) — C(7)	121.16(14)
C(2) — C(3)	1.402(3)	C(12) — N(4) — C(4)	119.26(15)	C(5) — C(4) — C(6)	118.75(16)
C(3) — C(6)	1.368(3)	N(2) — C(10) — C(11)	119.42(15)	C(9) — C(12) — C(7)	117.88(15)
C(4) — C(5)	1.406(3)	C(2) — C(1) — C(5)	119.3(2)	N(3) — C(5) — C(4)	118.58(15)
C(4) — C(6)	1.411(3)	N(1) — C(11) — C(9)	121.90(16)	N(3) — C(7) — C(12)	117.71(15)
N(1) — C(11)	1.344(2)	C(1) — C(2) — C(3)	121.01(19)	N(3) — C(5) — C(1)	121.00(17)
N(2) — C(10)	1.335(2)	N(1) — C(11) — C(10)	119.18(16)	N(3) — C(7) — C(8)	121.99(16)
N(3) — C(7)	1.343(2)	C(6) — C(3) — C(2)	120.7(2)	N(4) — C(4) — C(5)	121.21(16)
N(3) — C(5)	1.361(2)	C(9) — C(11) — C(10)	118.92(14)	N(4) — C(12) — C(9)	120.96(15)
N(4) — C(12)	1.330(2)				
N(4) — C(4)	1.365(2)				

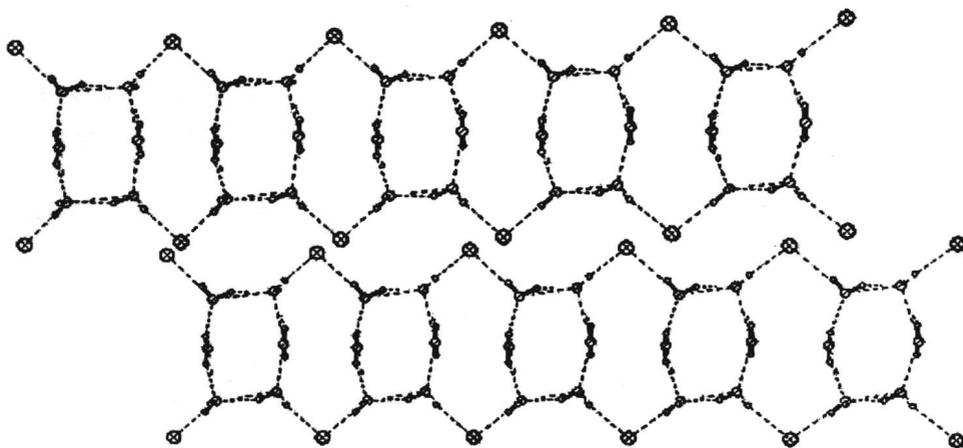


图 2 标题化合物中溶剂分子的氢键网络结构

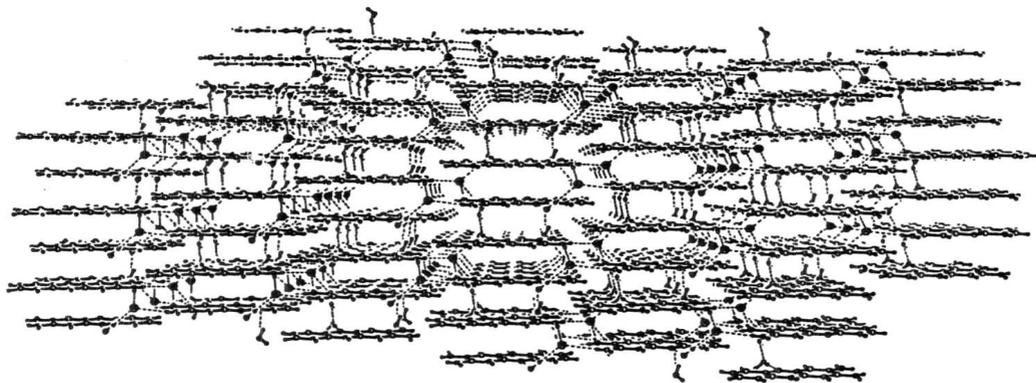


图 3 标题化合物的晶胞堆积图

参考文献

- [1] Hassett D J, Woodruff W A. Cloning of Soda and SodB Genes Encoding Manganese and Iron Superoxide Dismutase Activity in Alginate-Producing Bacteria [J]. *J Bacteriol*, 1993, **175**: 7658—7665.
- [2] 罗鹏, 许煜泉, 陈峰. 荧光假单胞菌株 M18 产吩嗪 212 羧酸的条件[J]. 上海交通大学学报, 2003, **37**(5): 650—653.
- [3] Theophil Eichler Siegfried hauptmann 著. 杂环化学[M]. 李润涛译. 北京: 化学工业出版社, 2006. 360—376.
- [4] 姜远良, 冯春梁. 辣根过氧化物酶催化合成 2,3-二氨基吩嗪及其光谱表征[J]. 光谱实验室, 2001, **18**(1): 112—116.
- [5] Sheldrick G M. Phase Annealing in SHELX-90: Direct Methods for Larger Structures[J]. *Acta Cryst.*, 1990, **A46**: 467—473.
- [6] Sheldrick G M. SHELXTL97. Program for X-Ray Crystal Structure Solution Refinement[R]. Germany: University of Göttingen, 1993.
- [7] Okuda S, Ito T, Ito K. Pyocyanine as a Potent Inhibitor for the Growth of Rhodospseudomonas Sphaeraides B5[J]. *Current Microbiol.*, 1987, **16**(2): 167—169.

Synthesis and Crystal Structure of 2-3-Diamino-5-Hydrophenazium Chloride Trihydrate

HOU Yu-Xia ZHANG Yan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang, Henan 453003, P. R. China)

Abstract 2-3-diamino-5-hydrophenazium chloride trihydrate was synthesized and characterized by elemental analysis, ^1H NMR, IR and UV. The crystal belongs to monoclinic, space group $P\bar{1}$ with $a = 0.68123(8)$ nm, $b = 0.98861(11)$ nm, $c = 1.13066(13)$ nm, $\alpha = 74.496(2)^\circ$, $\beta = 76.890(2)^\circ$, $\gamma = 82.817(2)^\circ$; $V = 0.71295(14)$ nm 3 , $D_c = 1.401$ g/cm 3 , $Z = 2$, $F(000) = 316$, $\mu = 0.281$ mm $^{-1}$.

Key words Heterocyclic Compound, Crystal Structure, Phenazine.

本刊可上网查阅

由于本刊在 2001—2009 年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录, 全文上网, 因此, 读者、作者均可直接上网查阅。网址:

<http://www.periodicals.net.cn>

<http://www.wanfangdata.com.cn>

<http://gpsys.periodicals.net.cn>

<http://gpsys.chinajournal.net.cn>