

## 3-取代苯基-5-(3-吡啶基)-异噁唑啉衍生物的谱学研究

郭晓河<sup>1</sup>, 常俊标<sup>1,2</sup>, 程森祥<sup>3</sup>, 王强<sup>3</sup>

1. 中国科学技术大学化学系, 安徽 合肥 230026

2. 新乡医学院药学院, 河南 新乡 453003

3. 河南省分析测试中心, 河南 郑州 450002

**摘要** 现代红外光谱技术以其分析速度快、重现性好、成本低、且不消耗样品等特点正得到越来越广泛的应用, 文章利用傅里叶红外技术, 研究了9种含有吡啶基和苯基的3-取代苯基-5-(3-吡啶基)-异噁唑啉衍生物的红外光谱的特征吸收规律, 指出了这类化合物不同取代基对红外吸收谱带的影响; 同时, 利用核磁共振技术, 对3-取代苯基-5-(3-吡啶基)-异噁唑啉衍生物的<sup>1</sup>H NMR的共振谱带做了全面的归属, 其化学位移的变化规律与红外光谱一致, 为这类化合物的结构与谱学研究提供了一条很好的途径。

**关键词** 异噁唑啉衍生物; 红外光谱; 核磁共振波谱

**中图分类号:** O626 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)01-0070-04

### 引言

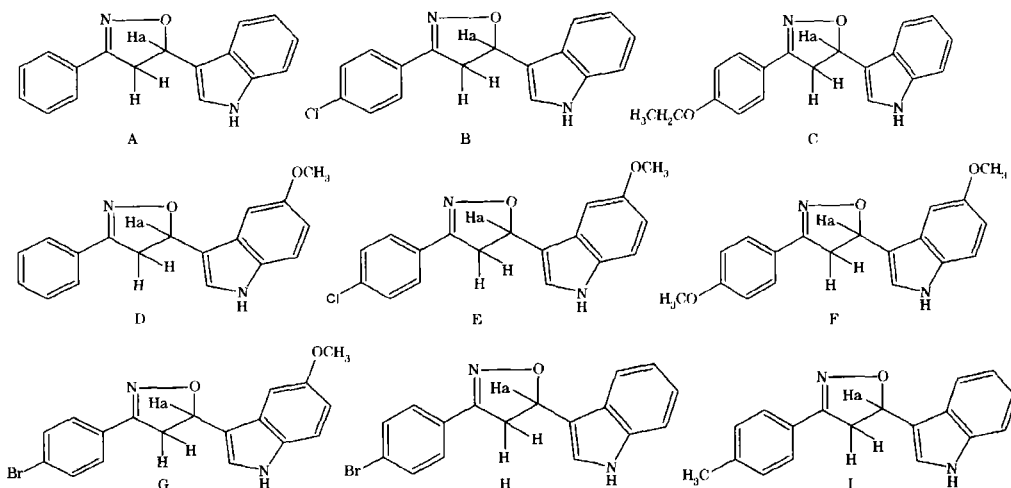
在现有的众多杂环化合物中, 异噁唑啉类化合物由于其广泛的生物活性如杀虫<sup>[1]</sup>、杀菌<sup>[2,3]</sup>、抗艾滋病毒<sup>[4]</sup>和抗惊厥<sup>[5]</sup>等生物活性及其广阔的应用前景一直颇受人们的青睐。但对于这类化合物的谱学研究较少。而近红外光谱(780~2526 nm)主要是由分子振动的倍频与和频产生, 其信息量远比紫外谱区大<sup>[6]</sup>。因此, 本文利用傅里叶红外技术, 系统的讨论了9种含有吡啶基和苯基的异噁唑啉衍生物的红外光

谱的特征吸收规律, 并且对<sup>1</sup>H NMR的共振谱带做了全面的归属, 指出了结构对其共振峰的影响规律, 为以后进一步研究这类化合物的谱学规律提供了很好的思路。

### 1 实验部分

#### 1.1 样品

按照文献[7]的方法合成, 样品的纯度大于99%。经MS, IR, <sup>1</sup>H NMR等方法综合测定, 确认所合成的9种化合物的结构如下:



收稿日期: 2005-10-19, 修订日期: 2006-01-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(20672030), 教育部新世纪人才支持计划(NCET050613)和河南省自然科学基金项目(0411023200, 0423031300)资助

作者简介: 常俊标, 1965年生, 郑州大学教授

e-mail: guoxiaohecn@126.com

## 1.2 仪器

IR 采用 IFS25FTIR 红外光谱仪, KBr 压片制样; 质谱仪为岛津 QP-5000 型(日本); 核磁共振仪为 Bruker AV-300

型(瑞士), TMS 为内标。

表 1 为 9 种化合物的有关特征红外光谱数据。

Table 1 IR data of nine compounds ( $\text{cm}^{-1}$ )

特征谱带	A	B	C	D	E	F	G	H	I
(NH)	3 419	3 419	3 415	3 412	3 323	3 430	3 323	3 428	3 417
C—Ha 伸缩振动	2 919		2 978	2 934	2 942	2 957	2 938 2 938	2 997	
	1 618	1 621	1 609	1 623	1 626	1 607	1 626	1 638	1 619
C=N, 苯环	1 592	1 596	1 556	1 588	1 595	1 583	1 588	1 592	1 554
C=C 伸缩振动	1 523	1 543	1 515	1 488	1 547	1 515	1 547	1 547	1 514
		1 595			1 489	1 485	1 488	1 490	1 488
苯环面	900	899	908	909	910	896	908	824	908
外振动	744	828	828	799	831	833	827	802	815
	687		739	692	794	804	793		739
CH <sub>2</sub> 弯曲	1 456	1 458	1 432	1 446	1 442	1 454	1 440	1 426	1 458
振动	1 358	1 351	1 394	1 356	1 401	1 354	1 397	1 350	1 427 1 353

## 2 结果与讨论

## 2.1 红外光谱

在 9 种化合物中, 每一个化合物的 (NH) 的伸缩振动频率都不一样, 而化合物 E, G 的 NH 的振动频率向低波数移动, 这两个化合物的分子中均含有甲氧基和卤素原子, 且取代基的位置一样。

由于每个化合物中含有不同的取代基, C—Ha 的伸缩振动的频率相差较大。

对每个化合物的苯环面外振动的特征吸收峰来说, 由于分子中含有的取代基不同, 该化合物的特征吸收明显不同; 并且含有不同取代基的特征吸收, 具体如下:

化合物 A, 在 900  $\text{cm}^{-1}$  出现的尖而强的峰为苯环一取代的特征 (CH) 振动; 744  $\text{cm}^{-1}$  尖而强的峰为苯环上有 4 个或 5 个相邻氢的特征吸收峰; 686.5  $\text{cm}^{-1}$  尖而强的峰为苯环一取代的特征峰。

化合物 B, 899  $\text{cm}^{-1}$  尖而强的峰为苯环 =C—H 的面外弯曲振动; 828  $\text{cm}^{-1}$  尖而强的峰为苯环二个相邻氢的特征峰; 581~422  $\text{cm}^{-1}$  为 C—Cl 的特征峰。

化合物 C, 在 908, 828 和 739  $\text{cm}^{-1}$  出现的 3 个尖而强的吸收峰为苯环的特征吸收峰; 其中 828  $\text{cm}^{-1}$  为苯环对位二取代的特征吸收峰; 在 1 258  $\text{cm}^{-1}$  出现的尖而强的峰为 C—O—C 的特征吸收峰。

化合物 D, 909, 799 和 692  $\text{cm}^{-1}$  为苯环的特征吸收峰, 其中 692  $\text{cm}^{-1}$  为苯环一取代的特征吸收峰; 在 1 211  $\text{cm}^{-1}$  出现的尖而强的吸收峰为 C—O—C 的特征吸收峰。

化合物 E, 910, 831 和 794  $\text{cm}^{-1}$  为苯环的特征吸收峰; 在 1 218  $\text{cm}^{-1}$  出现的尖而强的吸收峰为 C—O—C 的特征吸收峰; 638~493  $\text{cm}^{-1}$  为 C—Cl 的特征峰。

化合物 F, 896, 833 和 804  $\text{cm}^{-1}$  为苯环的特征吸收峰;

833  $\text{cm}^{-1}$  为苯环对位二取代的特征吸收峰; 在 1 247, 1 216 和 1 179  $\text{cm}^{-1}$  出现的尖而强的峰为 C—O—C 的特征吸收峰;

化合物 G, 3 908, 827 和 793  $\text{cm}^{-1}$  为苯环的特征吸收峰; 在 1 217  $\text{cm}^{-1}$  出现的尖而强的吸收峰为 C—O—C 的特征吸收峰; 636~430  $\text{cm}^{-1}$  为 C—Br 的特征吸收峰。

化合物 H, 在 824 和 802  $\text{cm}^{-1}$  出现的峰为苯环对位二取代的特征吸收峰; 581~423  $\text{cm}^{-1}$  为 C—Br 的特征吸收峰。

化合物 I, 908, 815 和 739  $\text{cm}^{-1}$  为苯环的特征吸收峰; 其中, 815 和 739  $\text{cm}^{-1}$  尖而强的 2 个吸收峰为苯环上 2 个相邻氢的特征吸收峰。在 1 458, 1 427 和 1 353  $\text{cm}^{-1}$  为 —CH<sub>3</sub>, —CH<sub>2</sub>— 的弯曲振动。

对于 C=C, C=N 的特征吸收, 化合物 C 中 C=C, C=N 的伸缩振动在 1 609, 1 556 和 1 515  $\text{cm}^{-1}$  出现的尖而强的峰; 化合物 F 中 C=C, C=N 的伸缩振动在 1 607~1 485  $\text{cm}^{-1}$  出现的尖而强的峰, 但强度比化合物 C 中要小一点; 其他化合物的吸收更弱一些。

综上所述, 对于这一类化合物, 我们归纳了含有不同取代基的化合物的特征吸收频率, 取代基对整个化合物的特征吸收峰的位置和强度都有影响, 对强度影响更大。

2.2 <sup>1</sup>H NMR 和 MS

9 种化合物的有关 <sup>1</sup>H NMR 和 MS 谱归属见表 2。

从表 2 的数据可以看出, 异噻唑啉衍生物中, 给电子基团 (—CH<sub>3</sub>, —OCH<sub>3</sub>, —OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 大都造成含该取代基芳环的邻、间、对位化学位移 (化学移位以  $\delta$  表示, 单位为 ppm) 值的减少, 即通过  $n$ — 共轭使相关位置上 <sup>1</sup>H 核周围的电子云密度增加; 相反, 吸电子基团则一般使化学位移值增大。而且在苯环的邻位和对位造成的影响远比在间位要明显。卤素的影响较小, 是因为它的诱导效应 (吸电子) 和共轭效应 (给电子) 的影响互相抵消的缘故。

另一方面, 由表 2 可以证明, 每个化合物的特征氢的位

移数都显示出来,更进一步验证了所合成的化合物结构的正确。但取代基对 CH 和 CH<sub>2</sub> 的化学位移的数值影响不大。每一个化合物均有稳定的分子离子峰,说明这类化合物的分子是稳定的,具有一定的实用价值。

的特征吸收谱带的影响规律,以及<sup>1</sup>H NMR 的共振谱带与结构的关系,为以后进一步研究这类化合物的结构与谱学规律提供了启发性的思路。

### 3 结 论

系统地讨论了 9 种化合物中,不同取代基对其红外光谱

Table 2 <sup>1</sup>H NMR and MS spectra data of the compounds

Compd	<sup>1</sup> H NMR and MS
A	<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) 6.03(1H, dd, $J_1=9.09$ Hz, $J_2=10.77$ Hz), 3.54~3.77(2H, dddd, $J_1=10.86$ Hz, $J_2=16.62$ Hz, $J_3=27.51$ Hz), 6.00~7.76(10H, m), 8.19(1H, br s, NH). MS $m/z$ : 262(M <sup>+</sup> ), 245, 244, 230, 202, 169, 154, 143(100), 130, 115, 91, 77, 63, 51, 39
B	<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) 6.07(1H, dd, $J_1=9.00$ Hz, $J_2=10.80$ Hz), 3.52~3.76(2H, dddd, $J_1=10.80$ Hz, $J_2=16.50$ Hz, $J_3=11.10$ Hz), 7.10~7.69 (9H, m), 8.15(1H, br s, NH). MS $m/z$ : 296 (M <sup>+</sup> ), 279, 145, 143 (100), 117, 115, 89, 75, 63, 51, 39
C	<sup>1</sup> H NMR(300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) 6.07(1H, dd, $J_1=9.03$ Hz, $J_2=10.8$ Hz), 3.52~3.76(2H, dddd, $J_1=10.8$ Hz, $J_2=10.80$ Hz, $J_3=16.50$ Hz), 4.08(2H, —CH <sub>2</sub> —, dd, $J_1=7.02$ Hz, $J_2=14.04$ Hz), 1.42~1.46(3H, t, —CH <sub>3</sub> , $J_1=6.96$ Hz, $J_2=7.02$ Hz), 6.92~6.95(Ar H, 2H, dd, $J_1=2.10$ Hz, $J_2=6.78$ Hz), 7.66~7.68(Ar H, 2H, dd, $J_1=16.98$ Hz, $J_2=6.72$ Hz), 7.12~7.62 (Ar H, 5H, m), 8.15(1H, br s, NH). MS $m/z$ : 306 (M <sup>+</sup> ), 289, 276, 261, 246, 217, 189, 161, 145, 143(100), 117, 115, 89, 77, 63, 51, 39
D	<sup>1</sup> H NMR(300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) 3.72(3H, s, CH <sub>3</sub> ) 6.02(1H, dd, $J_1=8.66$ Hz, $J_2=10.79$ Hz), 3.53~3.77 (2H, dddd, $J_1=10.95$ Hz, $J_2=4.30$ Hz, $J_3=23.06$ Hz), 6.86~7.77 (Ar H, 9H, m), 8.10 (1H, br s, NH). MS $m/z$ : 292(M <sup>+</sup> ), 275, 260, 232, 217, 202, 173(100), 158, 130, 91, 77, 63, 51, 39
E	<sup>1</sup> H NMR(300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) 3.75(3H, —CH <sub>3</sub> , s), 6.04(1H, dd, $J_1=8.81$ Hz, $J_2=10.76$ Hz), 3.50~3.75(2H, dddd, $J_1=9.42$ Hz, $J_2=10.85$ Hz, $J_3=15.32$ Hz), 6.87~7.70 (Ar H, 8H, m), 8.06 (1H, br s, NH). MS $m/z$ : 326(M <sup>+</sup> ), 328(M+2), 309, 294, 189, 173(100), 158, 130, 103, 90, 77, 63, 51, 39
F	<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) 3.74(3H, —CH <sub>3</sub> , s), 3.86 (3H, —CH <sub>3</sub> , s), 5.99(1H, dd, $J_1=8.58$ Hz, $J_2=10.68$ Hz), 3.50~3.75 (2H, dddd, $J_1=10.77$ Hz, $J_2=10.77$ Hz, $J_3=16.44$ Hz), 6.86~7.71 (Ar H, 8H, m), 8.05 (1H, br s, NH). MS $m/z$ : 322(M <sup>+</sup> ), 305, 290, 274, 262, 247, 217, 189, 173(100), 158, 130, 103, 102, 77, 63, 51, 39
G	<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, d <sub>6</sub> -DMSO) 3.62 (3H, —CH <sub>3</sub> , s), 5.99 (1H, dd, $J_1=8.88$ Hz, $J_2=10.74$ Hz), 3.54~3.82 (2H, dddd, $J_1=10.95$ Hz, $J_2=11.01$ Hz, $J_3=17.01$ Hz), 6.74~7.77 (Ar H, 8H, m), 11.1(1H, br s, NH). MS $m/z$ : 370(M <sup>+</sup> ), 353, 338, 173(100), 159, 158, 132, 130, 103, 90, 77, 63, 51, 39
H	<sup>1</sup> H NMR(300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) 6.06(1H, dd, $J_1=9.09$ Hz, $J_2=10.89$ Hz), 3.51~3.75 (2H, dddd, $J_1=10.89$ Hz, $J_2=10.95$ Hz, $J_3=16.56$ Hz), 7.12~7.63(ArH, 9H, m), 8.15(1H, br s, NH). MS $m/z$ : 340(M <sup>+</sup> ), 323, 224, 228, 197, 169, 155, 143(100), 130, 115, 90, 89, 63, 50, 39
I	<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) 2.39 (3H, s), 6.02(1H, dd, $J_1=9.03$ Hz, $J_2=10.71$ Hz), 3.52~3.76(2H, dddd, $J_1=10.86$ Hz, $J_2=10.83$ Hz, $J_3=16.56$ Hz), 7.09~7.64 (Ar H, 9H, m), 8.15(1H, br s, NH). MS $m/z$ : 276 (M <sup>+</sup> ), 260, 259, 244, 202, 154, 143(100), 131, 115, 102, 89, 77, 63, 39

## 参 考 文 献

- [1] Edwards L H. US 4500539(Patent) , 1985.  
[2] Edwards L H. US 4592828(Patent) , 1986.  
[3] Sevim R, Nehir G, Habibe E. *Farmaco* , 2002 , 57 : 171.  
[4] Vigorita M G, Ottana R, Zappala C. *Farmaco* , 1995 , 50 : 783.  
[5] Dogan H N, Duran A, Rollas S, et al. *Med. Sci. Res.* , 1998 , 26 : 775.  
[6] LIU Rong, L ÜLi-na, CHEN Wen-liang, et al(刘 蓉, 吕丽娜, 陈文亮, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)* , 2004 , 24(9) : 1042.  
[7] David G Powers, David S Casebier, Demosthenes Fokas, et al. *Tetrahedron* , 1998 , 54 : 4085.

## Study on Spectroscopy of 3-Substituted Phenyl-5-(3-Indolyl)-Isoxazoline Derivatives

GUO Xiao-he<sup>1</sup> , CHANG Jun-biao<sup>1,2</sup> , CHEN G Sen-xiang<sup>3</sup> , WANG Qiang<sup>3</sup>

1. Chemistry Department , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China

2. School of Pharmaceuticals , Xinxiang Medical College , Xinxiang 453003 , China

3. Henan Research Center of Henan Academy of Science , Zhengzhou 450002 , China

**Abstract** FTIR has been used broadly for its quick analytical rate , good reproducibility , low cost and no waste sample. The rule of infrared spectroscopic characteristics of nine 3-substituted phenyl-5-(3-indolyl)-isoxazoline derivatives (containing phenyl and indolyl) was studied , and the influence of the substituted groups on the IR was indicated. All the <sup>1</sup>H NMR chemical shifts of the nine novel compounds were discussed. The rule of change in chemical shifts is the same as that of IR. The study will provide a new way of elicitation for studies on the spectroscopy of this kind of compounds.

**Keywords** Isoxazoline derivatives ; Infrared spectrum ; NMR spectra

(Received Oct. 19 , 2005 ; accepted Jan. 21 , 2006)