

◆ 加工与分析 ◆

苯菌酮的谱学分析与结构特征

苏丹, 张均, 李悦, 贾爱铨, 张千峰*

(安徽工业大学 分子工程与应用化学研究所, 安徽马鞍山 243002)

摘要:以3,4,5-三甲氧基甲苯和5-溴-2-甲氧基-6-甲基苯甲酰氯为原料,在氯苯溶液中,无水三氯化铁的催化下,合成并分离出苯菌酮(3'-溴-2,3,4,6'-四甲氧基-2',6-二甲基二苯酮)。通过红外光谱(FT-IR)、氢谱核磁共振谱(¹H NMR)、紫外-可见光谱(UV-Vis)、高效液相色谱(HPLC)以及单晶X-射线衍射分析(X-ray)等表征手段,对产物苯菌酮进行了详细的谱学分析与结构特征的讨论。

关键词:苯菌酮;杀菌剂;晶体结构;谱学分析

中图分类号:TQ 455.4 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2021.02.006

Spectroscopic Properties and Structural Characterization of Metrafenone

SU Dan, ZHANG Jun, LI Yue, JIA Aiquan, ZHANG Qianfeng

(Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Anhui Ma'anshan 243002, China)

Abstract: Treatment of 3,4,5-trimethoxytoluene and 5-bromo-2-methoxy-6-methyl benzoyl chloride in chlorobenzene solvent in the presence of anhydrous ferric chloride as a catalyst gave the product metrafenone (3'-bromo-2,3,4,6'-tetramethoxy-2',6-dimethylbenzophenone) which was well characterized by FT-IR, ¹H NMR, UV-Vis spectroscopies and HPLC analysis along with single crystal X-ray diffraction, and its spectroscopic properties and crystal structure were discussed in detail.

Key words: metrafenone; fungicide; crystal structure; spectroscopic analysis

苯菌酮(3'-溴-2,3,4,6'-四甲氧基-2',6-二甲基二苯酮)是一种重要的二苯甲酮类杀菌剂,主要用于防治麦类和瓜果类等农作物的白粉病^[1]及眼点病^[2],兼顾预防和治疗的两用杀菌剂,并且作用机制很特别,其作用方式和潜在靶点参与了粒状芽孢杆菌的菌丝形态发生、极化的菌丝生长以及细胞极性的建立和维持,可能会干扰建立和维持极性肌动蛋白组织必不可少的过程。它是1998年由美国氰胺公司(巴斯夫公司)研发^[3]。在2004年,苯菌酮以“Vivando”名称第一次在英国上市,其自上市以来市场销售额逐步扩大。截至目前,除巴斯夫欧洲公司一家在中国获得正式登记外,暂无其他家获得正式登记,因此,未来苯菌酮在中国的市场前景可期^[4]。

笔者通过红外光谱(FT-IR)、氢谱核磁共振谱

(¹H NMR)、紫外-可见光谱(UV-Vis)等主要谱学测试,对苯菌酮的谱学性质进行了详细分析,用高效液相色谱(HPLC)分析其纯度,通过单晶X-射线衍射测定了苯菌酮的分子结构并分析分子结构特征与单胞分子堆积的情况。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: Nicolet 6700 FT-IR红外光谱仪(溴化钾压片),美国尼高力仪器公司; Bruker UltraSgiedld 400 MHz核磁共振仪(氘代氯仿作溶剂,四甲基硅烷为内标)、Bruker SMART APEX 2000 CDD面探测仪,布鲁克(北京)科技有限公司;岛津UV-2600紫外可见分光光度计、岛津UFLC-2010 PLUS高效液相色谱

收稿日期:2020-07-08

基金项目:安徽省自然科学基金(2008085MB58)

作者简介:苏丹(1994—)女,安徽泗县人,硕士研究生,研究方向为有机合成。E-mail:1104921339@qq.com

通信作者:张千峰(1966—)男,安徽和县人,博士,教授,主要从事应用化学研究。E-mail:zhqkang@yahoo.com

谱仪,日本岛津公司。

试剂:甲醇、二氯甲烷、丙酮、四氢呋喃,南京化学试剂有限公司;氯苯、过硫酸钾、氨基磺酸、五水合硫酸铜、没食子酸、无水碳酸钾、四丁基碘化铵、无水三氯化铁、氯化亚砷,上海麦克林生化科技有限公司;水合肼、铁氰化钾、硫酸二甲酯、溴素,萨恩化学技术(上海)有限公司。以上购买试剂均为分析纯。3,4,5-三甲氧基甲苯的制备依照参考文献第5条、2-甲氧基-6-甲基苯甲酸的制备依照参考文献第6条、5-溴-2-甲氧基-6-甲基苯甲酰氯由2-甲氧基-6-甲基苯甲酸经溴素溴化后与氯化亚砷进行酰氯化制得^[7]。

1.2 苯菌酮的合成

苯菌酮的合成请参照参考文献^[7],其结构式如图1。

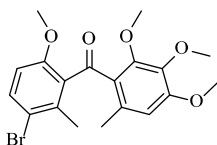


图1 苯菌酮结构式

1.3 晶体结构的测定

在室温下,选取一颗外观良好的苯菌酮单晶体固定在架上,调整好适宜的角度,使用光源为 $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ 的单色化Mo-K α 射线,选择扫描方式在适当范围进行衍射,测试出晶胞参数。测得的晶体数据使用SAINT程序还原,通过SADABS程序积分处理后,使用直接法解出晶体数据,得出的晶体数据使用Lp因子和经验吸收进行校正,在F2的全矩阵最小二乘法基础上处理数据,最后用SHELXTL软件分析得到晶体数据,使用理论加氢方式添加氢原子,无需精修,使用各向异性修正所有非氢原子^[8]。

苯菌酮的晶体结构属三斜晶系,空间点群 $P\bar{1}$,晶胞参数 $a=9.287(5) \text{ \AA}$, $b=10.146(6) \text{ \AA}$, $c=11.698(6) \text{ \AA}$, $\alpha=72.574(7)^\circ$, $\beta=70.360(7)^\circ$, $\gamma=67.466(7)^\circ$, $V=940.3(9) \text{ \AA}^3$, $Z=2$, $D_c=1.446 \text{ g/cm}^3$, $\mu=2.211 \text{ mm}^{-1}$, $F(000)=420$ 。温度 $296(2) \text{ K}$,在 $2.665 < \theta < 25.000^\circ$,从衍射区 $h=-11 \sim 10$, $k=-12 \sim 11$, $l=-13 \sim 8$ 共收集衍射点4889个,其中独立衍射点3248个($R_{\text{int}}=0.0263$),参与精确修正的参数为232。对所有非氢原子及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正,最终偏差因子(对 $I > 2\sigma(I)$ 的衍射点) $R_1=0.0694$, $wR_2=0.1438$ 和 $R_1=0.1030$, $wR_2=0.1546$ (对所有的衍射点),残余的电子密度的最大正负值分别为 $0.385 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 和 -0.727

$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ (CCDC号2014542)。

2 结果与讨论

2.1 傅里叶变换-红外光谱(FT-IR)分析

苯菌酮的FT-IR谱图如图2。

如图2所示,在 3085 cm^{-1} 处的吸收峰归属于芳基C-H伸缩振动峰;在 2981 、 2930 和 2850 cm^{-1} 处的吸收峰归属于甲基的伸缩振动峰;在 1665 cm^{-1} 处的强吸收峰归属为酮中羰基C=O的特征伸缩振动峰;在 1598 和 1459 cm^{-1} 处的双重吸收峰归属于苯环上C=C键骨架振动;在 1264 和 1037 cm^{-1} 处的吸收峰归属于C-O-C中的不对称伸缩振动峰和伸缩振动峰;在 583 cm^{-1} 处的强吸收峰应归属于与苯环相连的C-Br键^[9]。

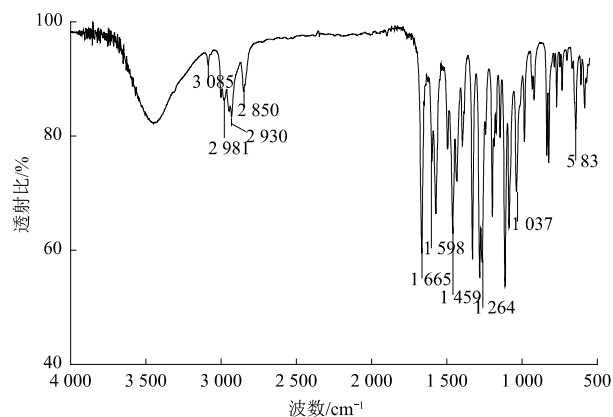


图2 苯菌酮红外光谱图

2.2 核磁共振氢谱(¹H NMR)分析

苯菌酮的¹H NMR谱图如图3。

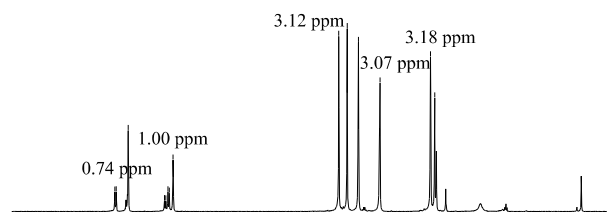


图3 苯菌酮的氢谱核磁共振谱图

在图3苯菌酮的核磁共振谱图中,我们可以看到在 $\delta=7.46 \text{ ppm}$ 、 $\delta=6.64 \text{ ppm}$ 、 $\delta=6.54 \text{ ppm}$ 处均有1个氢原子的吸收峰,都为苯环上的氢原子,分别为3,4,5-三甲氧基甲苯中苯环上被取代后剩余的1个氢和5-溴-2-甲氧基-6-甲基苯甲酸中的苯环上的氢。在 $\delta=3.88 \text{ ppm}$ 、 $\delta=3.75 \text{ ppm}$ 、 $\delta=3.57 \text{ ppm}$ 、 $\delta=3.22 \text{ ppm}$ 处的吸收峰分别属于为4个甲氧基,在 $\delta=2.41 \text{ ppm}$ 、

$\delta=2.35$ ppm处的吸收峰分别归属于2个甲基。

2.3 紫外-可见光谱(UV-Vis)分析

在图4中,我们将苯菌酮分别溶解在二氯甲烷、甲醇、乙醇、四氢呋喃、1,2-二氯乙烷和乙腈中,测试其最大吸收波长的变化差异,最大吸收波长在289 nm左右,说明苯菌酮没有明显的紫外可见光谱的溶剂效应,从而可以初步证明苯菌酮在不同溶剂条件下相对的光稳定性。

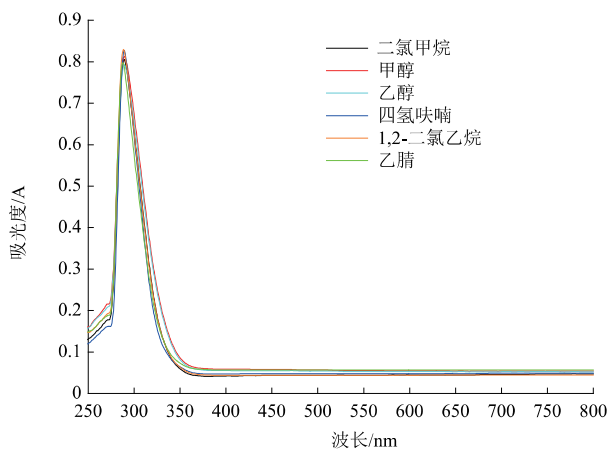


图4 苯菌酮在不同有机溶剂中的紫外-可见光谱图

2.4 高效液相色谱(HPLC)分析

在图5中,采用定量方法为面积归一化法,以乙腈为流动相,柱箱温度为40℃,流动相速度为1.0 mL/min,保留时间为19.92 min,测定苯菌酮的纯度为98.65%。

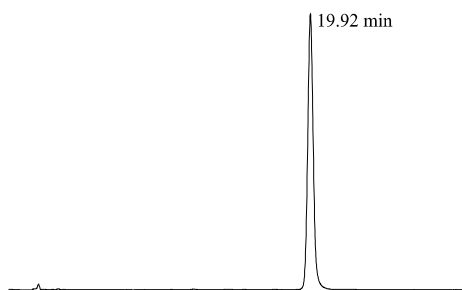


图5 苯菌酮高效液相色谱图

2.5 晶体结构分析

苯菌酮属于三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$,其分子结构图如图6。从图中可以看出,羰基C=O的键长为1.207(5) Å,其2端各连接1个苯环基团,并且C6-C9-C10的键角为117.7°,由于空间位阻效应,造成键角稍小于其他羰基化合物[2-(4-溴-2-(4-(羧基甲氧基)苯甲酰基)苯氧基)乙酸](119.61°)^[10]。2个苯环为稍微扭曲的平面环,其标准偏差分别为0.008 6 Å和0.003 7 Å

并且2个苯环的二面角为85.46(2)°,在左边的苯环中其中C-Br的键长为1.862 Å,在右边苯环中的3个甲氧基中的C-O-C键的键角分别为116.5(4)°、115.3(3)°、119.7(3)°且3个甲氧基没有在同一平面上。

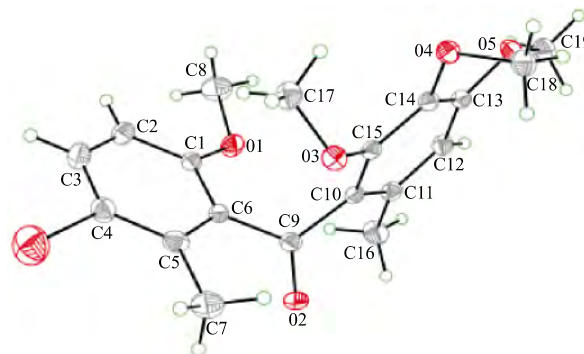


图6 苯菌酮分子结构

在苯菌酮的单胞堆积中(图7),我们可以看到,在单胞中苯环的环面彼此平行,且平行环面的中心-中心距离为3.817(3) Å,因此存在明显的面对面 π - π 堆积相互作用。另外存在甲基与苯环间的C-H... π 弱作用(3.690(3) Å),而在晶体中每个单胞分子中没有分子间氢键的存在。

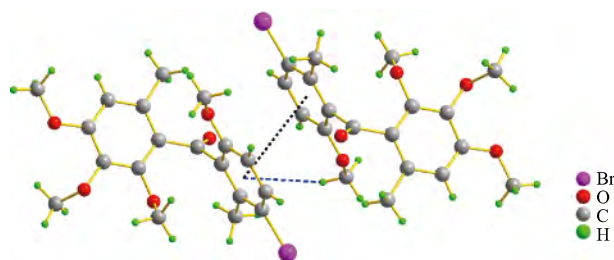


图7 苯菌酮的单胞堆积图

3 结论

笔者以3,4,5-三甲氧基甲苯和5-溴-2-甲氧基-6-甲基苯甲酰氯为原料,无水三氯化铁为催化剂,合成分离出化合物苯菌酮。首次比较详细地提供了苯菌酮的谱学分析与纯度分析,并用单晶X-射线衍射测定了苯菌酮的分子结构,发现与C=O相连的2个苯环成稍微扭曲的平面环,其二面角为85.46(2)°。由于空间位阻效应,C6-C9-C10的键角稍小于其他标准的羰基化合物,由晶体单胞堆积图可以看出其存在明显的面对面 π - π 堆积相互作用。通过FT-IR和¹H NMR这2种谱学表征手段,了解其谱学性质,由UV-Vis证实了苯菌酮在不同溶剂中的相对光稳定性,最后通过HPLC分析表征手段,确定了苯菌酮的纯度。这为

下一步苯醌酮的应用性质分析提供了谱学依据与结构特征分析依据。

参考文献

- [1] 谢丹. 小麦主要虫害发生症状、特点及防治方法[J]. 农家科技旬刊, 2016, 3: 51.
- [2] 陈浩梁. 小麦纹枯病的发生与危害探析[J]. 农业灾害研究, 2011, 1(2): 7-12.
- [3] 秦恩昊. 苯醌酮市场调研初步分析报告[J]. 农药市场十日讯, 2018, 22: 50-55.
- [4] 辉胜. 白粉病防治利器-苯醌酮有望迎来登记热潮[J]. 农药市场信息, 2019, 2: 33.
- [5] CHIDA A S, VANI P V S N, et al. Synthesis of 2,3-dimethoxy-5-methyl-1,4-benzoquinone: a key fragment in coenzyme-q series[J]. Synthetic Communications, 2001, 31(5): 657-660.
- [6] HAUSER F M, ELLENBERGER S R. Regiospecific oxidation of methyl groups in dimethylanisoles[J]. Synthesis, 1987 (8): 723-724.
- [7] 陈一芬, 万欢, 臧佳良, 等. 苯醌酮的合成[J]. 合成化学, 2009, 17(3): 390-391.
- [8] JI J, CHEN X, LIN H, et al. Ruthenium (II) complexes with substituted 2-(methylthio)-phenylsalicylaldehyde Schiff-base ligands [J]. Inorganica Chimica Acta, 2019, 494: 105-111.
- [9] 帅翔, 孙长明. 免疫调节剂4-乙酰氨基苯磺酰-4'-氟苯类似物的合成[J]. 氨基酸和生物资源, 1996, 18(3): 28-29.
- [10] LEROY M, MELIN L, et al. Synthesis of NSC 106084 and NSC 14778 and evaluation of their DNMT inhibitory activity[J]. Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, 2019, 29(6): 826-831.

(责任编辑:高蕾)

《现代农药》投稿简则

《现代农药》(双月刊)是由国家新闻出版总署批准在国内外公开发行的中国农药行业技术类期刊,并入选“中国科技核心期刊”。本刊主要报道未曾发表过的、具有新颖性的农药研究成果,分综述、研究论文和试验简报三个类型。投稿方式分为邮箱(agrochem@263.net)或投稿系统(<http://xdnyqk.com/>)。现将有关稿件要求禀告如下:

题名 文章应主题鲜明,内容新颖,条理清晰,文字简洁,数据可靠。题名应简明、具体、确切,概括文章的要旨。中文题名一般不超过20个汉字,英文题名一般不超过10个实词。

摘要与关键词 正文前有100~200字的摘要及3~5个关键词,中英文摘要均采用第三人称书写,应包括目的、方法、结果和结论,突出创新性。简报可省略英文摘要和关键词。

作者与单位 按排名先后顺序,用中英文写出全部作者及工作单位全称、所在城市和邮政编码,以*标明通信作者。第一作者简介包括:姓名、出生年份、性别、籍贯(某省某市/县人)、职称或学位、从事专业或研究方向、联系方式。

字体及格式 正文用5号宋体,每段首行缩进2字,标题一律左顶格排,层次划分不超过4级。正确使用简化汉字和标点符号。采用国家规定的统一计量单位与符号。

图表 文中图表力求精简,内容不应重复。图、表题、注释和图、表中文字均用中文,图题和表题用小5号黑体、居中;图、表中文字用6号宋体。表格采用国际通用的3线表。插图要绘制清晰,色谱图要附原图。表、图内数据须标明计量单位。

农药名称 应使用农药通用名称,制剂需注明含量和剂型,可在正文中首次出现时用括号标注英文通用名、商品名(注册商标)及生产厂家。

参考文献 参考文献只列作者阅读过、与文章内容密切相关、正式发表的主要文献资料,一般在20篇以内为宜。按正文中引用先后顺序编号,采用6号宋体,并在正文中引用处用方括号作上标加以标注,即……[1],……[2-4],……[3,5]。参考文献作者仅列前3名,3名后加“等”。作者姓名一律姓在前,名在后;外国人名可缩写为首字母(大写),但不加缩写点(.)。

电话 025-86581148

传真 025-86581147

邮编 210046

地址 南京经济技术开发区恒竞路31-1号