

3-溴-6-甲基哒嗪的结构、光谱和热力学性质*

徐友辉

(四川职业技术学院 建筑与环境工程系, 四川 遂宁 629000)

【摘要】3-溴-6-甲基哒嗪是一种新近合成的哒嗪重要衍生物,从理论上对其结构、光谱和热力学性质的研究还未见报道。采用 Gaussian03 计算程序在 B3LYP/6-311++G**水平对 3-溴-6-甲基哒嗪进行结构优化和频率、热力学性质计算,得到它们的红外光谱以及热容、熵、焓等热力学性质与温度之间的函数关系式,有助于哒嗪类化合物的合成及其它性质研究。

【关键词】3-溴-6-甲基哒嗪;结构;光谱;热力学性质;密度泛函理论

【中图分类号】TQ463 **【文献标识码】**A **【文章编号】**1673-1891(2009)03-0060-03

1 引言

哒嗪是一类重要的芳香杂环化合物,是农药、医药等具有生物活性化合物的重要结构单元,具有较强的降压、强心、抗病毒、抗癌等生理活性。将不同基团引入到哒嗪结构中,能产生具有杀菌活性的哒嗪类衍生物,使其在新型高效药物研制中起着重要作用^[1]。近年来对哒嗪类化合物的研究已成为一个重要的领域^[2-3],人们在哒嗪类化合物的合成及生物活性研究等方面取得了许多成果^[4-8]。

3-溴-6-甲基哒嗪是一种重要的哒嗪类衍生物,最近被辛炳炜等人合成出来^[9],从理论上对其结构、光谱和热力学性质的研究还未见报道,应用量子化学的理论方法对 3-溴-6-甲基哒嗪的结构、光谱进行理论计算,进而获得无实验数据的热力学函数,显得很有必要。

密度泛函理论 B3LYP 方法被广泛用于化学问题的计算研究^[9-13]。本文采用 Gaussian03 计算程序在 B3LYP/6-311++G**水平对 3-溴-6-甲基哒嗪进行几何结构优化和频率、热力学性质计算,得到它们的红外光谱以及热容、熵、焓等热力学性质与温度之间的函数关系式,有助于哒嗪类化合物的合成及其它性质研究。

2 结果和讨论

2.1 平衡结构分析

在 B3LYP/6-311++G**水平对 3-溴-6-甲基哒嗪分子进行几何结构优化和频率计算,得到它的稳定构像,如图 1 所示,其结构参数见表 1。

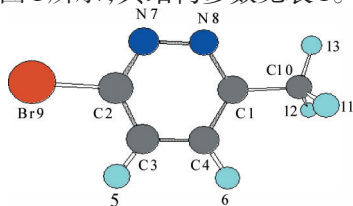


图 1 3-溴-6-甲基哒嗪的稳定结构

由图 1 和表 1 可以看出,3-溴-6-甲基哒嗪分子中 Br 与六元环处于同平面内,整个分子具有 Cs 对称性。

分子的电子结构与分子的稳定性密切相关,特别是最高占据 HOMO 轨道和最低空 LUMO 轨道的成键方式与形状直接反映化学键的结构特点,通过分析可以得到分子几何结构信息。分子前线轨道的能隙(LUMO 轨道与 HOMO 轨道能量差)越大,分子稳定性越高^[9]。B3LYP/6-311++G**水平计算得到 3-溴-6-甲基哒嗪基态¹A 分子的前线轨道的能隙为 474.848 kJ/mol,能隙较大,说明 3-溴-6-甲基哒嗪基态分子进行电子跃迁较难,稳定性较高。

2.2 红外光谱分析

对 3-溴-6-甲基哒嗪分子进行红外光谱计算,计算结果如图 2 所示。

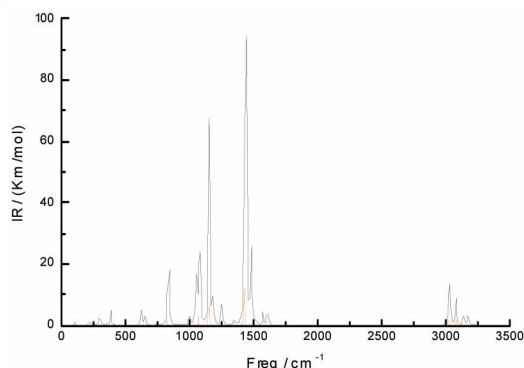


图 2 3-溴-6-甲基哒嗪分子的红外光谱

图 2 显示的 3-溴-6-甲基哒嗪分子的红外光谱图中,振动频率在 800~1100 cm^{-1} 范围为弱峰,频率为 837 cm^{-1} 的弱峰是由哒嗪环上的两个 C-H 键发生面外摇摆产生,频率为 1076 cm^{-1} 的弱峰是由 N-N 键和 C2-C3 键发生伸缩引起哒嗪环呼吸收缩产生;振动频率为 1151 cm^{-1} 的中强峰是由哒嗪环收缩振动产生;振动频率为 1436 cm^{-1} 的强峰是由哒嗪环两个 C-H 键面内摇摆和哒嗪环两个 C=N 键伸缩振动产生。

收稿日期:2009-06-06

*基金项目:四川省教育厅自然科学基金资助项目(项目编号:08ZC017)。

作者简介:徐友辉(1964-),男,副教授,主要从事有机分子结构、性质的理论研究。

表1 3-溴-6-甲基吡嗪分子的结构参数

| 键长(Å) | | 键角(°) | | 二面角(°) | |
|----------|--------|-------------|----------|--------------|-----------|
| R(1,4) | 1.4073 | A(4,1,8) | 121.5913 | D(8,1,4,3) | -0.0048 |
| R(1,8) | 1.3342 | A(4,1,10) | 121.8942 | D(8,1,4,6) | -180.0083 |
| R(1,10) | 1.5032 | A(8,1,10) | 116.5145 | D(10,1,4,3) | -179.9892 |
| R(2,3) | 1.4004 | A(3,2,7) | 124.2965 | D(10,1,4,6) | 0.0073 |
| R(2,7) | 1.3138 | A(3,2,9) | 119.362 | D(4,1,8,7) | 0.0232 |
| R(2,9) | 1.9156 | A(7,2,9) | 116.3415 | D(10,1,8,7) | 180.0084 |
| R(3,4) | 1.3757 | A(2,3,4) | 115.9502 | D(4,1,10,11) | -59.6223 |
| R(3,5) | 1.0819 | A(2,3,5) | 121.3949 | D(4,1,10,12) | 59.852 |
| R(4,6) | 1.0845 | A(4,3,5) | 122.655 | D(4,1,10,13) | -179.8854 |
| R(7,8) | 1.3378 | A(1,4,3) | 118.381 | D(8,1,10,11) | 120.3926 |
| R(10,11) | 1.0941 | A(1,4,6) | 120.5812 | D(8,1,10,12) | -120.1332 |
| R(10,12) | 1.0941 | A(3,4,6) | 121.0378 | D(8,1,10,13) | 0.1295 |
| R(10,13) | 1.0892 | A(2,7,8) | 119.4749 | D(7,2,3,4) | -0.0228 |
| | | A(1,8,7) | 120.3061 | D(7,2,3,5) | -180.0279 |
| | | A(1,10,11) | 110.9668 | D(9,2,3,4) | 180.036 |
| | | A(1,10,12) | 110.9666 | D(9,2,3,5) | 0.0309 |
| | | A(1,10,13) | 109.6205 | D(3,2,7,8) | 0.0417 |
| | | A(11,10,12) | 107.5173 | D(9,2,7,8) | -180.0155 |
| | | A(11,10,13) | 108.852 | D(2,3,4,1) | 0.0038 |
| | | A(12,10,13) | 108.8517 | D(2,3,4,6) | 180.0073 |
| | | | | D(5,3,4,1) | 180.0089 |
| | | | | D(5,3,4,6) | 0.0124 |
| | | | | D(2,7,8,1) | -0.0408 |

2.3 热力学性质

在振动分析的基础上,基于统计热力学计算得到3-溴-6-甲基吡嗪分子在不同温度下的标准摩尔热容 C_{pm} 、标准摩尔熵 S_m 、标准摩尔焓 H_m 和标准摩尔自由能 G_m ,如表2所示。

由表2可以看出,随着温度的升高,3-溴-6-甲基吡嗪分子的标准摩尔热容 C_{pm} 、标准摩尔熵 S_m 、标准摩尔焓 H_m 的数值增大,这是由于随温度升高而分子振动加剧所致。这些热力学性质与温度之间存在着一定的函数关系。

表2 3-溴-6-甲基吡嗪分子的热力学性质

| 温度 T/K | 298.15 | 398.15 | 498.15 | 598.15 | 698.15 | 798.15 | 898.15 | 998.15 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| $C_{pm}/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ | 117.80 | 146.65 | 171.28 | 191.31 | 207.49 | 220.70 | 231.64 | 240.81 |
| $S_m/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ | 370.07 | 408.30 | 443.88 | 477.03 | 507.85 | 536.51 | 563.20 | 588.14 |
| $H_m/(kJ \cdot mol^{-1})$ | 264.89 | 278.19 | 294.12 | 312.28 | 332.25 | 353.69 | 376.32 | 399.96 |
| $G_m/(kJ \cdot mol^{-1})$ | 154.55 | 115.63 | 77.00 | 26.94 | -22.31 | -74.53 | -129.52 | -187.09 |

分别以3-溴-6-甲基吡嗪分子的标准摩尔热容 C_{pm} 、标准摩尔熵 S_m 和标准摩尔焓 H_m 为纵坐标、以温度为横坐标作出如图3、图4、图5所示的热力学关系图。

采用正规方程组进行数据拟合,得到3-溴-6-甲基吡嗪分子的标准摩尔焓 H_m 、标准摩尔热容 C_{pm} 和标准摩尔熵 S_m 与温度之间的函数关系式。

C_{pm} 与温度的关系图和关系式(图3):

$$C_{pm} = 17.47311 + 0.38979T - 1.67488 \times 10^{-4} T^2$$

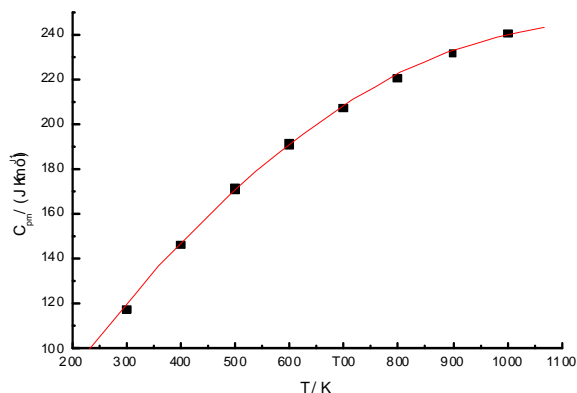
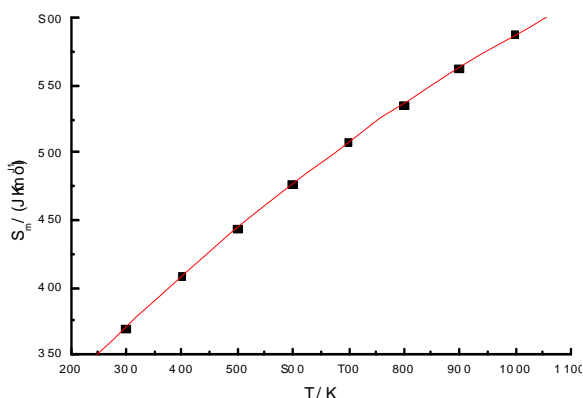
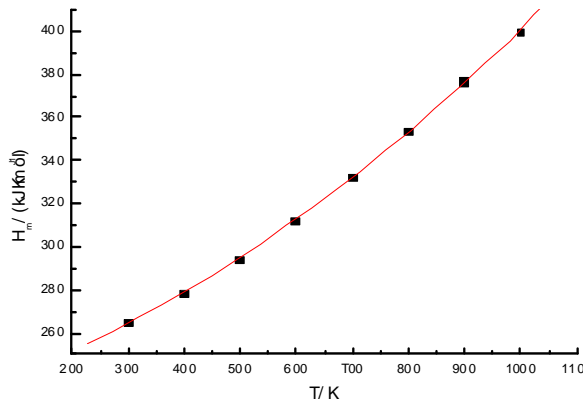
S_m 与温度的关系图和关系式(图4):

$$S_m = 244.6765 + 0.45466T - 1.11071 \times 10^{-4} T^2$$

H_m 与温度的关系图和关系式(图5):

$$H_m = 231.47259 + 0.08476T + 8.475 \times 10^{-5} T^2$$

3 结论

图3 3-溴-6-甲基吡嗪分子 C_{pm} -T关系图图4 3-溴-6-甲基吡嗪分子 S_m -T关系图图5 3-溴-6-甲基吡嗪分子 H_m -T关系图

本文采用密度泛函理论B3LYP方法和6-311++G**基函数对3-溴-6-甲基吡嗪分子的基态结构进行优化,得知3-溴-6-甲基吡嗪分子呈平面构型,具有 C_s 对称性,同时获得了该分子的结构基本参数。在此基础上采用密度泛函理论B3LYP方法和6-311++G**基函数对3-溴-6-甲基吡嗪分子的频率和热容、熵、焓、自由能等热力学性质进行计算,得到了这种分子的红外光谱图和标准摩尔热容 C_{pm} 、标准摩尔熵 S_m 、标准摩尔焓 H_m 与温度之间的关系图以及函数关系式,对该分子的实验数据进行了补充并促进它们其它性质的研究。

注释及参考文献:

- [1]吴剑,宋宝安,胡德禹,等.吡嗪类衍生物杀菌活性研究进展[J].农药,2008(9):625-628.
- [2]樊东波,戴立言,王晓钟,等.吡嗪合成工艺的改进[J].化学世界,2007(9):549-552.
- [3]周子彦,谢玉忠,苏忠民,等.3-羟基吡嗪及其 CH_3 , NO_2 和 C_1 取代衍生物质子转移过程的理论研究[J].化学学报,2006(12):1228-1236.
- [4]辛炳炜.3-溴-6-甲基吡嗪的合成[J].化学试剂,2008,30(2):143-144.
- [5]胡方中,母昭德,刘卓,等.新型1-芳氧基-4-氯吡嗪的合成及除草活性[J].应用化学,2006(3):5-6.
- [6]辛炳炜.3,6-二甲基吡嗪的合成[J].德州学院学报,2007,(06):37-38.
- [7]胡方中,张桂峰,邹小毛,等.3-取代芳氧基-6-(取代-1H-吡唑-1-基)吡嗪的合成与生物活性[J].有机化学,2008(7):1227-1232.
- [8]熊俊如,陈稼轩,向清祥,等.手性方酰胺吡嗪衍生物的合成及荧光特性研究[J].有机化学,2008,28(1),137-140.
- [9]黄辉,李权.PdH₂和YH₂分子结构与分子光谱[J].四川师范大学学报(自然科学版),2006,29(4):481-484.

The Conformation, Spectroscopy and Thermodynamic Properties of the 3-bromo-6-methyl Pyridoxine

XU You-hui

(Department of Architectural and Environmental Engineering,
Sichuan Vocational and Technical College, Suining, Sichuan 629000)

Abstract: The 3-bromo-6-methyl pyridoxine is a new derivative of the pyridoxine, and there is no report on the research of the conformation, spectrum and thermodynamic properties. Using the Gaussian03 computational procedures in the B3LYP/6-311 ++ G** level to optimize and calculate the frequency and the thermodynamic properties, we get their infrared spectroscopy, heat capacity, entropy, enthalpy and other relationship function

端、非门IV的输入端均为“1”电平,非门IV的输出端输出“0”电平,驱动器未被启动。

从延时器输出的电平为“1”时,非门III的输出端、非门IV的输入端均为“0”电平,非门IV的输出端均输出“1”电平,驱动器已被启动。

5.6 驱动器

由 Q_2 、 R_6 、 R_7 、 Y 组成,为 R_6 冲电阻、 R_7 为限流电阻、 Y 蜂鸣器。

隔离器输出电平为“0”时, Q_2 截止, Y 不发声报警。

隔离器输出电平为“1”时, Q_2 导通,导通电流 I_c 经 R_7 使 Y 发声报警。

6 使用方法

6.1 充电

注释及参考文献:

[1]童诗白.模拟电子技术基础[M].北京:清华大学出版社,2001.

[2]康华光,邹寿彬.电子技术基础[M].北京:高等教育出版社,2001.

系统选用三只锂离子电池,持续使用一个月后需要对其进行充电。充电时(该项目应请视觉正常的人进行)将专用充电器一端插入杯底部的充电插孔,充电器的另一端插入220V电源插头,充电3~5小时即可。

6.2 使用

将杯底部的电源开关开启,此时LED发光管点亮,表示系统处待使用状态。

(1)在水杯附近击掌,系统发出“叮、叮”的报警声,用以提示盲人水杯的位置所在。

(2)用水杯接水时,在水杯内的水即将溢出的瞬间,系统将发出“叮、叮”的报警声,用以提示盲人水杯里水已满。

The Application of the Sensor Technology in Daily Life

——Alarming Cup for the Blind

WU Ming-rui

(Xichang No.1 Middle School, Xichang, Sichuan 615000)

Abstract: The sensor technology and the digital technology are widely used in our daily life. The writer makes a profound research on the application of the sensor technology and tries to give a model for the students taking part in the adolescent's science technology invention contest to write their reports.

Key words: Sensor; Logic gate; Alarm

(上接62页)

between the thermodynamic properties and the temperature. It is helpful to synthesis the Pyridoxine compounds and to research other characteristics.

Key words: 3-bromo-6-methyl pyridoxine; Conformation; Spectroscopy; Thermodynamic properties; Density functional theory