

Comparative Analysis of UV-Vis Spectra of 3,4-Dichloroisoithiazole and 3,5-Dichlorotoluene Derivatives

Yue Li, Bei Wang, Dan Su, Aiquan Jia, Qianfeng Zhang

Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Ma'anshan Anhui
Email: 707880438@qq.com

Received: Jul. 30th, 2020; accepted: Aug. 12th, 2020; published: Aug. 19th, 2020

Abstract

Isothiazole ring is a kind of aromatic heterocyclic which is different from phenyl ring. In this paper, 3,4-dichloroisoithiazole and 3,5-dichlorotoluene derivatives were synthesized. Their electronic spectra had been determined that absorption wavelength was compared and analyzed. Furthermore, in order to explore the structures and properties of these heterocyclic aromatic derivatives with pesticide function, the research in the paper investigated the influence of different functional groups on maximum absorption.

Keywords

3,4-Dichloroisoithiazole Derivatives, 3,5-Dichlorotoluene Derivatives, UV-Vis Spectrum, Structure and Property

3,4-二氯异噻唑及3,5-二氯甲苯衍生物的紫外-可见光谱对比分析

李悦, 王蓓, 苏丹, 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
Email: 707880438@qq.com

收稿日期: 2020年7月30日; 录用日期: 2020年8月12日; 发布日期: 2020年8月19日

摘要

异噻唑环是一种不同于苯环的芳香类杂环, 本文通过合成3,4-二氯异噻唑和3,5-二氯甲苯两类衍生物, 并

对它们的紫外-可见光谱进行对比分析, 比较其吸收波长的特征, 探究其紫外吸收波长因结构功能基团的改变而产生的变化, 进一步地分析探索这类具有农药功能异环芳香类衍生物的结构与性质。

关键词

3,4-二氯异噻唑衍生物, 3,5-二氯甲苯衍生物, 紫外-可见光谱对比, 结构与性质

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

异噻唑(Isothiazole)是 1,3-噻唑的异构体, 是含有一个硫原子和一个氮原子的五元杂环化合物[1], 氮原子与硫原子相连形成的 σ 键易于断裂, 各提供两个电子在 p 轨道上, 环内的碳原子以 sp^2 轨道方式杂化成环, 形成一个含有大 π 键的五中心六电子的芳香体系。异噻唑环上各原子之间的键长有一定程度的平均化, 但不像苯环那样完全平均化, 因此异噻唑具有一定的不饱和性及环不稳定性, 并且, 其芳香性明显比苯环差[2]。

异噻唑衍生物具有广谱性, 有些具有较好的抗癌[3]、抗病毒[4]等活性, 现已广泛地应用于新型医药的开发。在农药领域, 其除了可用作植物激活剂[5]外, 还有杀菌[6]、抗病毒[7]、除草和杀虫[8]等活性, 异噻唑衍生物已成为各大公司和医药行业关注和投资的主要趋向之一。

紫外-可见光谱是利用物质的分子或离子对紫外可见光的吸收及吸收程度所产生的光谱图对物质的组成、含量和结构进行分析、测定、推断。本文通过使用紫外-可见光谱分析 3,4-二氯异噻唑和 3,5-二氯甲苯两类衍生物紫外吸收峰的特征, 进一步地探究这类异环芳香类衍生物化合物的结构与性质。

2. 试验部分

2.1. 主要仪器

日本岛津 UV-2600 紫外可见分光光度计。

2.2. 主要试剂

实验室所用水均为纯水设备系统制取的去离子水。实验中用到的常规有机试剂如四氢呋喃等在使用前均需要进一步纯化除水除氧, 其他溶剂如乙酸乙酯、二甲基亚砜、*N,N*-二甲基甲酰胺等均为分析纯, 从南京化学试剂有限公司购买, 未作进一步纯化处理, 可以直接使用。氢氧化钠(97%), 氯化亚砷(1.0 mol/L in Thionyl chloride), 三乙胺(99.5%), 3-氯苯胺(99%), 2-氯苯胺(98%), 2,6-二异丙基苯胺(92%), 2,4,6-三甲基苯胺(98%), 购于阿拉丁试剂有限公司。

2.3. 样品制备

在氢氧化钠的水溶液中缓慢加入 3,4-二氯异噻唑-5-甲腈后, 加热回流 6 小时, 期间用 TLC 检测反应完全。反应结束, 冷却至室温, 加入盐酸调节其 pH 值, 有米白色固体析出。减压抽滤, 水洗滤出物并干燥得米白色粉末。滤液用乙酸乙酯萃取, 有机相减压浓缩得米白色粉末。将两步得到的米白色粉末用去离子水重结晶, 趁热过滤, 冷却后析出类白色粉末即 3,4-二氯异噻唑-5-甲酸。

室温下用恒压滴液漏斗逐滴滴加氯化亚砷至 3,4-二氯异噻唑-5-甲酸后, 再加入 *N,N*-二甲基甲酰胺, 期间剧烈搅拌至反应物全部溶解, 加热回流 2 小时。TLC 检测 3,4-二氯异噻唑-5-甲酸反应完全后, 停止反应, 将反应体系冷却到室温后减压浓缩, 得到淡黄色粉末 3,4-二氯异噻唑-5-甲酰氯。

调节反应温度为 5°C~10°C, 在氮气保护下向 3,4-二氯异噻唑-5-甲酰氯中逐滴加入含有胺类化合物的无水四氢呋喃/三乙胺溶液, 温热至室温后搅拌 2 小时。TLC 检测胺类化合物反应完全后, 停止反应。将混合物减压浓缩, 在残余物中加入大量去离子水并搅拌 1 小时, 过滤, 滤出物用乙酸乙酯洗涤并干燥得到目标产物。滤液用乙酸乙酯萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥并浓缩, 在浓缩液中边搅拌边逐滴滴加适量石油醚, 静置后析出大量固体, 过滤得到产物后用乙酸乙酯洗涤并干燥, 得目标产物。

与之相似, 3,5-二氯苯基衍生物也使用与以上相同的方法合成。

2.4. 样品的紫外光谱测试

采用日本岛津 UV-2600 紫外-可见分光光谱仪对样品进行紫外测试, 测试前用适量乙腈将样品溶解, 待用。取一定量溶解后的样品, 待仪器运行稳定后, 以乙腈作为空白样, 再对样品进行紫外测试。

3. 结果与分析

从图 1 中我们可清晰的看出, 在相同的浓度下, 3,4-二氯异噻唑-5-甲腈的最大吸收波长在 257 nm, 且吸收峰宽而强。可能是由于 π 电子处在离域的分子轨道上。与定域轨道相比, 占有电子的成键轨道的最高能级与未占有电子的反键轨道的最低能量差减小, 使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需的能量减少, 五元环电子离域的 π 键作用很强, 与氯相作用, 因而使其吸收峰为宽峰。3,4-二氯异噻唑-5-甲酸的最大吸收波长在 307 nm, 由于羧基为生色团, 具有助色效应[9], 导致最大吸收波长较 3,4-二氯异噻唑-5-甲腈发生红移, 红移 54 nm, 且变成窄峰, 相对强度明显减弱。

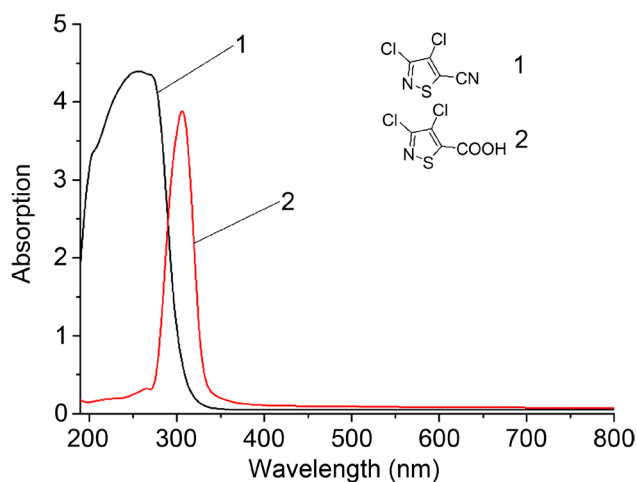


Figure 1. UV spectra of 3,4-dichloroisothiazole-5-formonitrile (1) and 3,4-dichloroisothiazole-5-formic acid (2)

图 1. 3,4-二氯异噻唑-5-甲腈(1)与 3,4-二氯异噻唑-5-甲酸的 UV 谱图

由图 2 可知, 在相同的浓度下, 3,4-二氯异噻唑-5-甲腈的最大吸收峰为 257 nm, 吸收峰宽而强, 是 K 吸收带的特征峰。3,5-二氯苯甲腈的最大吸收峰为 297 nm, 吸收峰窄而弱, 由于苯环内共轭基团引起共轭效应, 使其较 3,4-二氯异噻唑-5-甲腈发生明显的红移。3,4-二氯异噻唑-5-甲酸的最大吸收峰为 307 nm, 且吸收较强, 而 3,5-二氯苯甲酸的最大吸收峰为 289 nm, 有两个相距较近的尖峰, 但吸收较为低弱。与 3,4-二氯异噻唑-5-甲酸相比发生了红移。对比分析可知, 由于苯环的共轭效应使电子离域到两个氯原子

之间,使得 3,4-二氯异噻唑环衍生物的吸收度比 3,5-二氯苯环衍生物的吸收强度明显增强,而同样带有脞基基团的 3,4-二氯异噻唑-5-甲脞比 3,5-二氯苯甲脞的吸收谱带宽,则是因为异噻唑环内共轭的两个不饱和键与环外的脞基发生相互作用而导致。

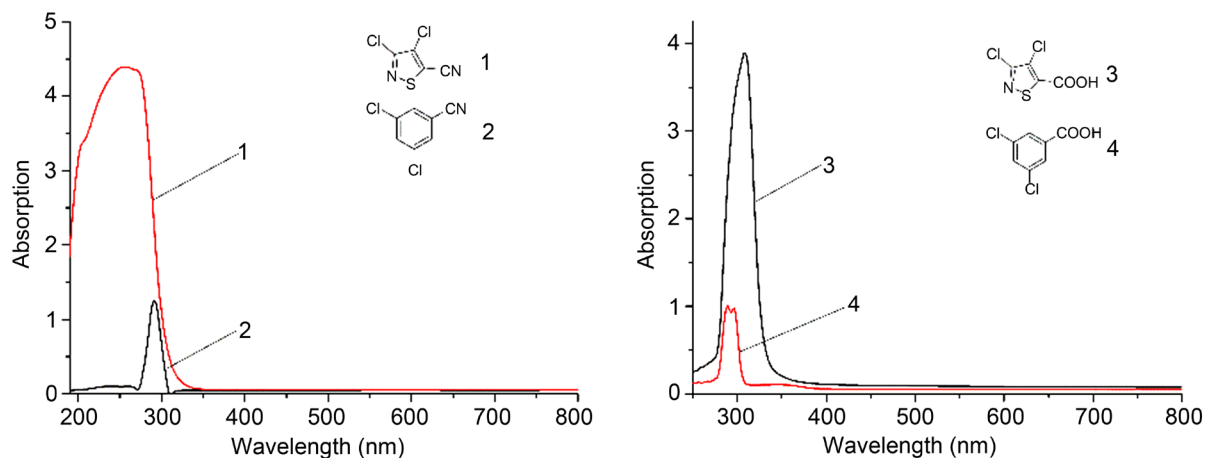


Figure 2. UV spectra of 3,4-dichloroisothiazole-5-formonitrile (1) and 3,5-dichlorobenzonitrile (2) (left); UV spectra of 3,4-dichloroisothiazole-5-formic acid (3) and 3,5-dichlorobenzoic acid (4) (right)

图 2. 3,4-二氯异噻唑-5-甲脞(1)与 3,5-二氯苯甲脞(2)的 UV 谱图(左); 3,4-二氯异噻唑-5-甲酸(3)与 3,5-二氯苯甲酸(4)的 UV 谱图(右)

由图 3 可知,在相同的浓度下,3,4-二氯-*N*-(2,6-二异丙基苯基)异噻唑-5-甲酰胺和 3,4-二氯-*N*-(2,4,6-三甲基苯基)异噻唑-5-甲酰胺均有两个较强的吸收峰,且最大吸收波长分别在 291 nm、411 nm 和 257 nm、411 nm 处,由于甲基的存在,含有 $n \rightarrow \sigma^*$ 的吸收谱带,且化合物中引入的苯环、酰胺均为生色基团,使得取代苯的吸收谱带进行红移。而 3,5-二氯-*N*-(2,6-二异丙基苯基)苯甲酰胺和 3,5-二氯-*N*-(2,4,6-三甲基苯基)苯甲酰胺的吸收峰均为单峰,最大吸收波长分别在 287 nm 和 289 nm 处,可能是由于 3,5-二氯-*N*-(2,6-二异丙基苯基)苯甲酰胺的空间位阻较大,共轭程度降低,吸收峰短移,吸收强度降低。

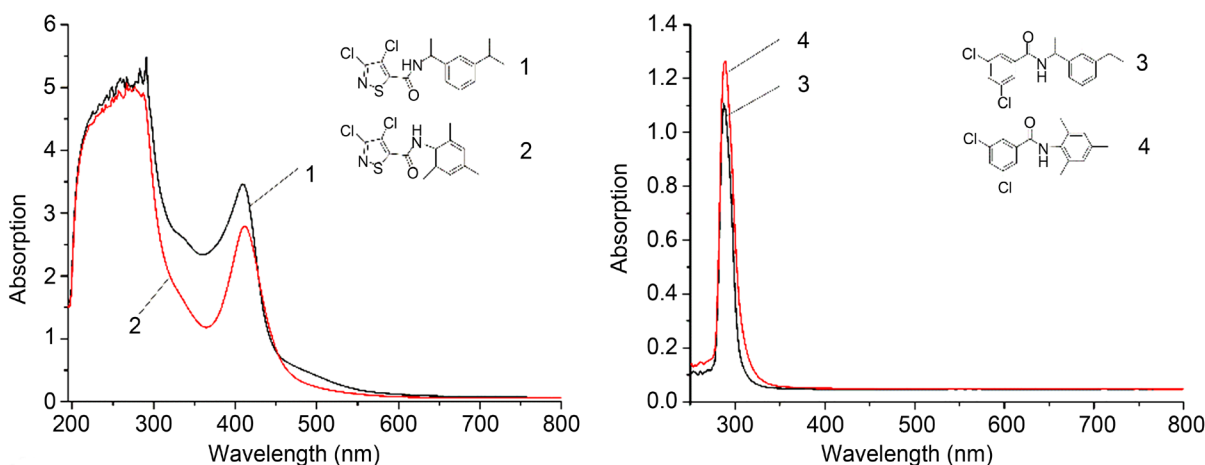


Figure 3. UV spectra of 3,4-dichloro-*N*-(2,6-diisopropyl phenyl) isothiazole-5-formamide (1) and 3,4-dichloro-*N*-(2,4,6-trimethyl phenyl) isothiazole-5-formamide (2) (left); UV spectra of 3,5-dichloro-*N*-(2,6-diisopropyl phenyl) benzamide (3) and 3,5-dichloro-*N*-(2,4,6-trimethyl phenyl) benzamide (4) (right)

图 3. 3,4-二氯-*N*-(2,6-二异丙基苯基)异噻唑-5-甲酰胺(1)和 3,4-二氯-*N*-(2,4,6-三甲基苯基)异噻唑-5-甲酰胺(2)的 UV 谱图(左); 3,5-二氯-*N*-(2,6-二异丙基苯基)苯甲酰胺(3)和 3,5-二氯-*N*-(2,4,6-三甲基苯基)苯甲酰胺(4)的 UV 谱图(右)

由图4可知,在相同的浓度下,3,4-二氯-N-(3-氯苯基)异噻唑-5-甲酰胺和3,4-二氯-N-(2-氯苯基)异噻唑-5-甲酰胺的最大吸收波长均为263 nm,吸收强度宽而强,且在382 nm处也均有较弱的吸收峰,此应为苯环的特征谱带。而3,5-二氯-N-(3-氯苯基)苯甲酰胺和3,5-二氯-N-(2-氯苯基)苯甲酰胺的最大吸收波长均为289 nm。

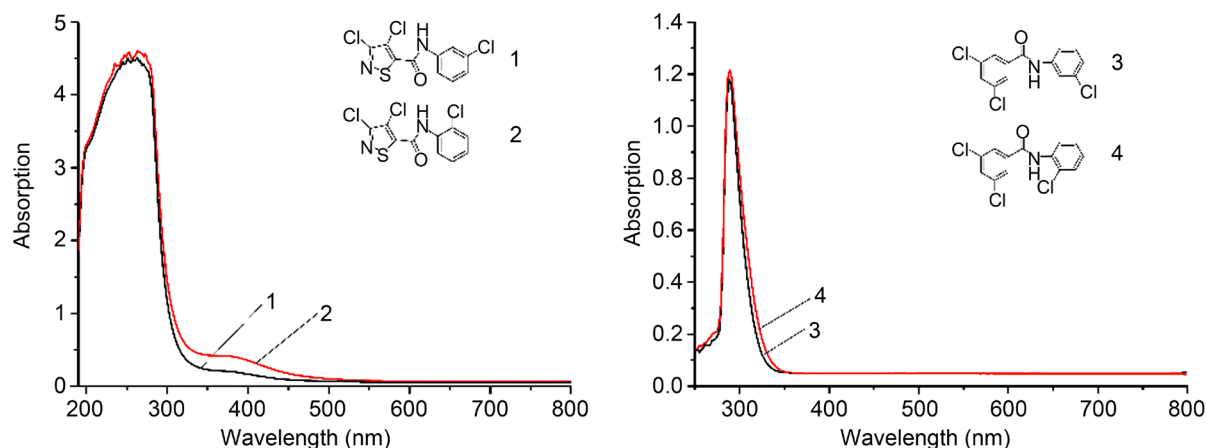


Figure 4. UV spectra of 3,4-dichloro-*N*-(3-chlorophenyl) isothiazole-5-formamide (1) and 3,4-dichloro-*N*-(2-chlorophenyl) isothiazole-5-formamide (2) (left); UV spectra of 3,5-dichloro-*N*-(3-chlorophenyl) benzamide (3) and 3,5-dichloro-*N*-(2-chlorophenyl) benzamide (4) (right)

图4. 3,4-二氯-*N*-(3-氯苯基)异噻唑-5-甲酰胺(1)和3,4-二氯-*N*-(2-氯苯基)异噻唑-5-甲酰胺(2)的UV谱图(左); 3,5-二氯-*N*-(3-氯苯基)苯甲酰胺(3)和3,5-二氯-*N*-(2-氯苯基)苯甲酰胺(4)的UV谱图(右)

4. 结论

综上所述,3,4-二氯异噻唑衍生物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收峰较宽,且吸收强度较大,可能是由于异噻唑环内共轭体系与杂原子共同形成了一个大的 π 键,又与相邻取代位的两个氯共同作用,两个氯对氮原子和硫原子的作用力均不同导致两个吸收峰较近无法分开形成一个大而宽的吸收谱带;而3,5-二氯甲苯衍生物的吸收峰相对是窄而弱的,可能是由于苯环分子内是一个均匀的大 π 键,间位上的取代基氯原子对整个分子的作用力相同,因而其紫外可见吸收光谱只显示一个窄而弱的吸收谱带。含异噻唑环的衍生物在紫外可见光谱中都具有强而宽的吸收峰,与之相比,含苯环的衍生物在紫外可见光谱中的吸收峰是窄而弱的。通过对两种系列化合物紫外可见光谱的对比分析,说明异噻唑环衍生物具有强的宽范围光相互作用,这对其杀菌效果具有明显光响应效应。

参考文献

- [1] 赵雁来, 何森泉, 徐长德. 杂环化学导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992: 8-9.
- [2] Joule, J.A. and Mills, K. (2004) *The Chemistry of Heterocycles*. Chemical Industry Press, Beijing, 495-506.
- [3] Yoshika, K., Nakashita, H., Klessig, D.F., *et al.* (2001) Probenazole Induces Systemic Acquired Resistance in Arabidopsis with a Novel Type of Action. *Plant Journal*, **25**, 149-157. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3113.x.2001.00952.x>
- [4] Garozzo, A., Stivala, A., Tempear, G., *et al.* (2010) Antipoliiovirus Activity and Mechanism of Action of 3-Methylthio-5-Phenyl-4-Isothiazolecarbonitrile. *Antiviral Research*, **88**, 325-328. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2010.10.003>
- [5] Kagabu, S., Makino, T., Miyake, Y., *et al.* (2012) New bis(benzoisothiazole) Derivative Used as Microbicide in Agricultural Fields for Controlling Soybean Rust Disease Caused by *Phakopsora pachyrhizi*, and Rice Blight Disease Caused by *Pyricularia grisea*. JP 2012001443, 2012-01-06.
- [6] Amin, K.M., Georgey, H.H., Awadllah, F.M., *et al.* (2011) Egfrtyrosine Kinase Targeted Compounds: Synthesis,

Docking Study, and *in Vitro* Antitumor Activity of Some New Quinazoline and Benzo [d] Isothiazole Derivatives. *Medicinal Chemistry Research*, **20**, 1042-1053. <https://doi.org/10.1007/s00044-010-9437-8>

- [7] Hueter, O.F., Mainfisch, P., Pitterna, T., *et al.* (2009) New 3-Amino-Benzo (d) Isothiazole Dioxide Derivatives Used in a Composition for Controlling a Pest e.g. *Athalia Rosae*, *Myzus persicae*, in Crop Protection or for Protecting a Seed, a Plant, Parts of a Plant and/or Plant Organs. WO 2009141305, 2009-09-26.
- [8] 杨子辉, 周波, 田俊生. 具有杀菌和除草活性的异噻唑类化合物研究进展[J]. 中国农药, 2017, 1(1): 43-47.
- [9] 邢其毅. 基础有机化学上册[M]. 北京: 人民教育出版社, 1984.