

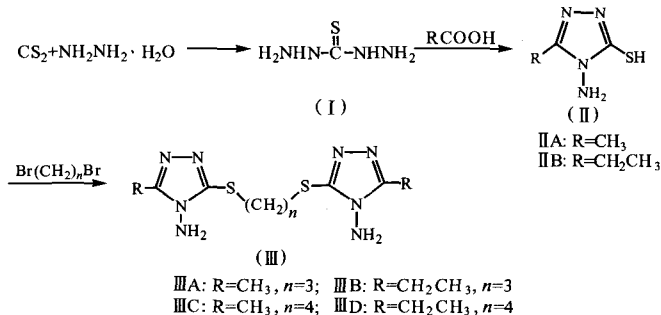
## 含 1,2,4-三唑二氨化合物的合成与表征

张军<sup>1,2,3,4</sup>, 赵斌<sup>2</sup>, 秦伟<sup>1</sup>

(1. 曲阜师范大学化学科学学院, 山东 曲阜 273165; 2. 中国科学院烟台海岸带可持续发展研究所, 山东 烟台 264003; 3. 中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071; 4. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 设计合成了 4 种新型含 1,2,4-三唑的二氨化合物, 并用 IR、MS、<sup>1</sup>HNMR 对其结构进行了表征与确定。**关键词:** 二氨; 1,2,4-三唑; 生物活性**中图分类号:** O 626.26 O 621.29**文献标识码:** A**文章编号:** 1672-5425(2008)06-0067-02

1,2,4-三唑类杂环化合物具有广泛的配位活性<sup>[1]</sup>和生物活性<sup>[2]</sup>, 能以多种形式参与化合物形成<sup>[3]</sup>, 如单独作为配体与金属离子络合形成化合物, 或作为大环体系的一部分参与化合物的形成<sup>[4]</sup>。作者在此设计合成了 4 种新型含 1,2,4-三唑的二氨化合物, 并用 IR、MS、<sup>1</sup>HNMR 表征了其结构。合成路线如下:



## 1 实验

## 1.1 主要试剂与仪器

1,3-二溴丙烷、1,4-二溴丁烷为化学纯, 其余试剂均为分析纯。

Nicolet Nexus 470 FTIR 型红外光谱仪 (KBr 压片, 波数范围 4000~400  $\text{cm}^{-1}$ ), Carlo Erba 1106 型元素分析仪, Avance DMX400 型超导核磁共振仪 ( $\text{D}_2\text{O}$  作溶剂、TMS 作内标), Agilent 1100 型 LC/MSD Trap 质谱仪 (美国 Agilent 公司), T4-100XA 型熔点仪 (温度计未校正)。

## 1.2 方法

## 1.2.1 反应中间体的合成

双氨基硫脲 (I) 参照文献 [5] 合成。产率 85%, m. p. 172~173 $^{\circ}\text{C}$  (文献值 172~173 $^{\circ}\text{C}$ )。

3-甲基-4-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑 (II A) 参照文献 [5] 合成。产率 65%, m. p. 199~201 $^{\circ}\text{C}$  (文献值 199~201 $^{\circ}\text{C}$ )。

3-乙基-4-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑 (II B) 参照文献 [5] 合成。产率 58%, m. p. 153~155 $^{\circ}\text{C}$  (文献值 149~150 $^{\circ}\text{C}$ )。

## 1.2.2 二(4-氨基-1,2,4-三唑-3-巯基)烷烃的合成

向含 2 g (0.05 mol) NaOH 的 50% 乙醇水溶液中加入 6.5 g (0.05 mol) 3-烷基-4-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑 (II A 或 II B), 充分搅拌后, 加入 0.025 mol 二溴丙烷或二溴丁烷, 加热回流 1 h。反应物冷却后真空抽干, 剩余物用 DMF 重结晶, 得到白色固体, 分别为 III A、III B、III C、III D。

III A 产率 72%, m. p. 154~156 $^{\circ}\text{C}$ , MS ( $m/z$ ): 301.0 ( $M^+ + 1$ )。

III B 产率 60%, m. p. 191.6~192.5 $^{\circ}\text{C}$ , MS ( $m/z$ ): 329.1 ( $M^+ + 1$ )。

III C 产率 65%, m. p. 217~218 $^{\circ}\text{C}$ , MS ( $m/z$ ): 315.2 ( $M^+ + 1$ )。

III D 产率 55%, m. p. 203~204.3 $^{\circ}\text{C}$ , MS ( $m/z$ ): 343.4 ( $M^+ + 1$ )。

## 2 结果与讨论

## 2.1 红外光谱与质谱

3-烷基-4-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑 (II) 的特征吸收为:  $-\text{NH}_2$  (3120~3188  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{S}-\text{H}$  (2715~2780  $\text{cm}^{-1}$ ) 和  $\text{C}=\text{N}$  (1602~1623  $\text{cm}^{-1}$ )。4 种化合物 III A~III D 的红外光谱数据见表 1。

基金项目: 山东省科技发展计划资助项目 (2006GG2205033)

收稿日期: 2008-02-21

作者简介: 张军 (1979-), 男, 山东德州人, 博士研究生, 研究方向: 化学及生物传感器; 通讯联系人: 赵斌, 教授。E-mail: jzhang@yic.ac.cn。

表 1 化合物的红外光谱数据/cm<sup>-1</sup>Tab. 1 IR data of the compounds/cm<sup>-1</sup>.

化合物	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{S-H}}$
Ⅲ A	3112	1599	2780
Ⅲ B	3136	1640	2720
Ⅲ C	3156	1658	2768
Ⅲ D	3148	1630	2715

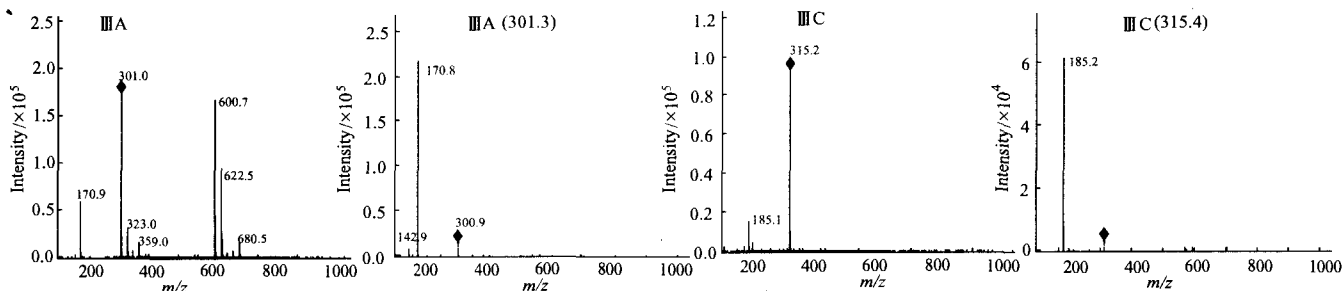


图 1 化合物 Ⅲ A、Ⅲ C 的质谱图

Fig. 1 MS spectra of compounds Ⅲ A, Ⅲ C

## 2.2 核磁共振氢谱

4 种化合物 Ⅲ A~Ⅲ D 的核磁共振氢谱数据见表 2。

表 2 化合物 Ⅲ A~Ⅲ D 的核磁共振氢谱数据

Tab. 2 <sup>1</sup>H NMR spectrum data of compounds Ⅲ A~Ⅲ D

化合物	N-H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> C-	CH <sub>2</sub> -C=N	S-CH <sub>2</sub>	S-C-CH <sub>2</sub>
Ⅲ A	5.92(4H, s)	2.82(6H, s)	-	-	3.24(4H, brs)	1.92(2H, brs)
Ⅲ B	6.12(4H, s)	-	1.67(6H, brs)	2.76(2H, brs)	3.15(4H, brs)	1.79(4H, brs)
Ⅲ C	5.98(4H, s)	2.79(6H, s)	-	-	3.16(4H, brs)	1.87(2H, brs)
Ⅲ D	6.14(4H, s)	-	1.72(6H, brs)	2.73(2H, brs)	3.14(4H, brs)	1.76(4H, brs)

由于 CH<sub>3</sub> 或 CH<sub>2</sub> 直接与三唑环相连,故化学位移出现在 2.76~2.82 附近,与 S 相连的 CH<sub>2</sub> 的化学位移出现在 3.14~3.24 之间,而一般的 CH<sub>3</sub> 或 CH<sub>2</sub> 在 0.8~2.10 范围内有吸收。

## 3 结论

以二硫化碳、冰醋酸、丙酸及水合肼为原料,合成了尚未见文献报道的 4 种含 1,2,4-三唑的二氮化合物。IR、MS、<sup>1</sup>H NMR 谱图分析表明,这 4 种化合物

由表 1 可见,化合物 Ⅱ 在与二溴代物反应后,2715~2780 cm<sup>-1</sup> 左右 S-H 伸缩振动吸收峰消失,而 3150 cm<sup>-1</sup> 左右仍存在 -NH<sub>2</sub> 强伸缩吸收峰。说明只有巯基参与取代反应。

化合物 Ⅲ A、Ⅲ C 的质谱图见图 1。

结构与设计合成物质一致。由于该类化合物具有两个活性氨基,可进一步研究其作为配体与金属离子络合的性能,还可以以其合成具有特殊性能的杂环化合物及多核配合物,进而研究含三唑大环化合物及其过渡金属配合物的性质。

### 参考文献:

- [1] Haasnoot J G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands [J]. *Coord Chem Rev*, 2000, 200-202: 131-185.
- [2] 史海健,王忠义,史好新. 3-芳基/芳氧甲基-6-芳基-1,2,4-三[3,4-b]-1,3,4-噻二唑衍生物的合成及生物活性[J]. *药学报*, 1999, 34(2): 151-152.
- [3] Xue Hong, Twamley Brendan, Shreeve Jean'ne M. Energetic quaternary salts containing bi(1,2,4-triazoles) [J]. *Inorg Chem*, 2005, 44(20): 7009-7013.
- [4] Depree Craig V, Beckmann Udo, Katie Heslop, et al. Monomeric, trimeric and polymeric assemblies of dicopper(II) complexes of a triazolate-containing Schiff-base macrocycle [J]. *Dalton Trans*, 2003, (15): 3071-3081.
- [5] 柳翠英,赵全芹,李娟. 新含硫席夫碱——3-烷基-4-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑衍生物的合成研究[J]. *化学试剂*, 2001, 23(6): 344-345.

## Synthesis and Characterization of Diamine Compounds Containing 1,2,4-Triazole

ZHANG Jun<sup>1,2,3,4</sup>, ZHAO Bin<sup>2</sup>, QIN Wei<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry Science, Qufu Normal University, Qufu 273165, China; 2. Yantai Institute of Coastal Zone Research for Sustainable Development, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China;

3. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;

4. School of Graduate, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** Four new diamine compounds containing 1,2,4-triazole have been synthesized, and their structures were determined and characterized by IR, MS, <sup>1</sup>H NMR.

**Keywords:** diamine; 1,2,4-triazole; biological activity