

# 碱催化合成 4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮及其晶体结构

刘存芳\*, 王俊宏, 邵先钊, 吴睿

陕西理工大学 陕西省催化基础与应用重点实验室, 汉中 723000

**摘要:** 探讨超声波辅助下用碱催化合成查尔酮的方法。常温超声波辅助下用碱催化使丹皮酚和 4-甲基苯甲醛发生克莱森-斯密特反应, 生成一种含有 1,3-二苯基丙烯酸酮结构的丹皮酚衍生物: 4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮, 产率高达 71.57%, 经过现代光谱学技术紫外、红外、质谱并结合核磁的氢谱、碳谱以及  $135^\circ$  DEPT 谱表征其结构。用 X 射线衍射技术分析该丹皮酚衍生物的单晶结构并确定其分子的构型和构象, 4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮属于单斜晶系中的  $P2_{(1)}/n$  空点群, 晶胞参数:  $a = 1.1288(10)$  nm,  $b = 0.6916(6)$  nm,  $c = 2.0509(4)$  nm,  $\alpha = 90.0(8)^\circ$ ,  $\beta = 109.8(8)^\circ$ ,  $\gamma = 90(8)^\circ$ , 晶胞体积  $V$  为  $1.4056(5)$  nm<sup>3</sup>, 密度  $D_c$  为  $1.272$  mg/cm<sup>3</sup>。在超声波辅助下用碱催化可使丹皮酚和 4-甲基苯甲醛通过克莱森-斯密特反应来合成含有 1,3-二苯基丙烯酸酮结构的丹皮酚衍生物。

**关键词:** 丹皮酚; 合成; 克莱森-斯密特反应; 查尔酮; 晶体结构

中图分类号: O625.42

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.9.021

## Alkali-catalyzed Synthesis of 4-Methyl-2'-hydroxyl-4'-methoxychalcone and Its Crystal Structure

LIU Cun-fang\*, WANG Jun-hong, SHAO Xian-zhao, WU Rui

Shaanxi Key Laboratory for Catalysis, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China

**Abstract:** The synthesis method of chalcone was investigated under the assistance of ultrasonic irradiation with alkali as the catalyst. A novel paeonol derivative named 4-methyl-2'-hydroxyl-4'-methoxychalcone was synthesized in alkaline medium under the assistance of ultrasonic irradiation, the reaction of paeonol and 4-methylbenzaldehyde was by Claisen-Schmidt condensation reaction at room temperature, its yield reached 71.57%, its structure existing 1,3-diphenyl acrylic ketone was characterized by UV, IR, MS,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and  $135^\circ$  DEPT. The crystal structure of 4-methyl-2'-hydroxyl-4'-methoxychalcone was also characterized by X-ray structure analysis, its crystal belonged to space group  $P2_{(1)}/n$  in triclinic crystallographic system, and its cell parameters:  $a = 1.1288(10)$  nm,  $b = 0.6916(6)$  nm,  $c = 2.0509(4)$  nm,  $\alpha = 90.0(8)^\circ$ ,  $\beta = 109.8(8)^\circ$ ,  $\gamma = 90(8)^\circ$ ,  $V = 1.4056(5)$  nm<sup>3</sup>,  $D_c = 1.272$  mg/cm<sup>3</sup>. The novel paeonol derivative existing 1,3-diphenyl acrylic ketone in the molecular structure was synthesized through the reaction of paeonol and 4-methylbenzaldehyde under the assistance of ultrasonic irradiation with alkali as the catalyst.

**Key words:** paeonol; synthesis; Claisen-Schmidt condensation reaction; chalcone; crystal structure

丹皮酚的化学名是 2-羟基-4-甲氧基苯乙酮, 又称为芍药醇、牡丹酚<sup>[1]</sup>, 是从毛茛科植物牡丹 (*Paeonia Suffruticosa* Andr.) 干燥根皮中提取的一种天然产物<sup>[2]</sup>, 结构独特, 生物活性显著, 能清热凉血、活血化瘀、消炎止痒, 有热入营血、温毒发斑、吐血衄血、跌扑伤痛、痈肿疮毒等医药功效<sup>[3,4]</sup>, 还可治疗

湿疹和皮炎, 在精细化工、医药治疗、香料工业、食品加工等行业中用途广泛, 人们不断地将丹皮酚作为先导化合物制备出了一系列新型的希夫碱 (Schiff base)<sup>[5]</sup>、查尔酮<sup>[6]</sup>以及其他丹皮酚衍生物<sup>[7]</sup>, 并进行药理活性的初步研究<sup>[8]</sup>, 开发丹皮酚应用的新途径<sup>[9]</sup>。其中查尔酮类化合物广泛地存在于自然界中, 其结构的基本碳母核是 1,3-二苯基丙烯酸酮, 是生物体内合成黄酮类化合物的重要中间体, 也是一种在草豆蔻、镰形棘豆、明日叶、甘草等药用植物中有较高含量的天然有机化合物<sup>[10]</sup>, 从天然产物中分

收稿日期: 2017-03-14 接收日期: 2017-06-08

基金项目: 陕西省科技厅社会发展科技攻关项目 (2015SF270); 陕西省教育厅服务地方专项项目 (15JF013)

\* 通信作者 Tel: 86-916-2641660; E-mail: liucf@snut.edu.cn

离提取查尔酮的文献报道较多<sup>[11]</sup>。查尔酮有抗过敏、抗炎、抗氧化、抗癌、抗菌、抗溃疡等药理活性,特别是对胃癌 BGC823 细胞生长抑制、细胞周期阻滞、诱导细胞凋亡及细胞毒性等研究工作的开展<sup>[12]</sup>,从查尔酮中筛选预防和治疗肿瘤的药物<sup>[13]</sup>,合成新型结构的查尔酮,可丰富查尔酮化合物的种类,为药物筛选提供一些前体。在文献资料基础上<sup>[7]</sup>,探讨超声波辅助以天然产物丹皮酚和芳香醛用碱催化通过克莱森-斯密特反应常温下来合成查尔酮类化合物,主要以丹皮酚和 4-甲基苯甲醛反应合成 4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮,合成过程见图 1,该产物结构用现代光谱学方法进行表征,并用 X 射线衍射(X-ray diffraction)技术分析单晶结构来确定产物的构型和构象,为其开发利用可提供技术支持。

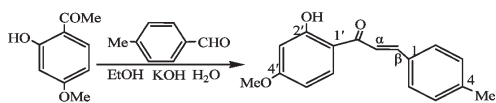


图 1 丹皮酚和 4-甲基苯甲醛的反应

Fig. 1 The reaction of paeonol and 4-methylbenzaldehyde

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器、试剂与材料

#### 1.1.1 仪器

UV-2600 型紫外-可见分光光度计(日本岛津); 170SX 型傅立叶红外光谱仪(美国 Nicolet); Bruker AM-400 超导核磁共振仪(瑞士 Bruker); Agilent6500 型质谱仪(美国安捷伦); Smart 1000 CCD 型 X-射线单晶衍射仪(德国 Bruker); X-6 型显微熔点测定仪(北京华威兴业科技有限公司); 85-2B 型智能恒温磁力搅拌器(无锡实验设备仪器有限公司); PHS-25C 型数字酸度计(上海大普仪器有限公司); KQ-400KDB 型高功率数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); ZF-6 型三用紫外线分析仪(上海嘉鹏科技有限公司); GR-200 型分析天平(广州市艾安得仪器有限公司); LABSJB-120 型电动搅拌机(常州励岸宝机械设备科技有限公司)。

#### 1.1.2 试剂

无水乙醇、氢氧化钾,分析纯,西安化学试剂厂; 乙酸乙酯、4-甲基苯甲醛,分析纯,天津化学试剂厂; 氯仿、丙酮、盐酸和 95% 的乙醇,分析纯,成都科龙化学试剂厂; 层析硅胶,化学纯,青岛海洋化工厂; 氘代氯仿,色谱纯,美国 Sigma 公司。

### 1.1.3 材料

丹皮酚购置于汉中天然谷生物科技股份有限公司,化学物质登记号 CAS NO: 552-41-0, 分子式:  $C_9H_{10}O_3$ , 纯度为 98.5%, 熔点  $49.3 \sim 51.2 \text{ }^\circ\text{C}$ , 外形为白色粉晶, 气味独特, 微辣, 易溶于乙醇、乙酸和甲醇, 可溶于丙酮、氯仿、吡啶, 难溶于冷水, 可溶于热水, 能同水蒸汽一起蒸馏挥发。用 95% 乙醇重结晶后干燥, 密封避光、低温保存。滴管、试管、三颈烧瓶、移液管、薄层板、薄层层析缸(天津化玻科技有限公司)。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 合成 4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮

精确称取丹皮酚 1.6620 g 于试管中, 用移液管移取乙醇 6.00 mL 加入试管, 溶解丹皮酚。准确移取 4-甲基苯甲醛 1.24 mL 于另一试管中, 加入乙醇 5.00 mL 混合均匀。称取氢氧化钾固体 1.025 g 放入 50 mL 三颈烧瓶中, 将三颈烧瓶固定于超声波清洗器的水浴中, 烧瓶中间口颈上安装聚四氟乙烯搅拌桨, 从侧口颈中加入蒸馏水 6 mL 搅拌溶解氢氧化钾, 进行搅拌, 启动超声波清洗器输出功率为 240 W<sup>[14]</sup>, 水浴为常温。将丹皮酚溶液慢慢移入烧瓶中, 用滴管缓慢地将 4-甲基苯甲醛溶液滴入烧瓶中, 刚开始溶液呈淡黄色无固形物析出, 随着反应的进行, 溶液颜色逐渐加深并转变为橘色, 溶液浑浊。每隔 5 min 用薄层色谱法(TLC 法)测试反应的进度, 展开剂为石油醚和乙酸乙酯按体积比 9:1, 显色剂为质量分数 10% 的浓硫酸乙醇溶液。反应 50 min 后原料点消失, 再反应 10 min 后停止, 取出烧瓶, 用滴管向溶液中滴加质量分数为 8% 的盐酸溶液, 将溶液 pH 值调节至 6~7, 此时有大量的浅黄色固形物析出, 静置后抽滤。用乙醇和乙酸乙酯(体积比为 2:8)的混合溶液进行重结晶, 冷却溶液, 析出浅黄色的晶体, 干燥后称重, 测定熔点。实验重复 7 次, 结果取平均值。

### 1.2.2 表征 4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮的结构

紫外光谱用 UV-2600 型紫外-可见分光光度计测定, 以无水乙醇为溶剂。红外光谱在 170SX 型傅立叶红外光谱仪中用 KBr 压片法进行测定。核磁共振氢谱<sup>1</sup>H NMR、碳谱<sup>13</sup>C NMR 以及 135°DEPT 谱用 Bruker AM-400 超导核磁共振仪以 TMS 作为内标进行测定。分子离子峰和碎片离子峰经过 Agilent6500 型质谱仪分析检测。

### 1.2.3 测定4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮的晶体结构

选取大小为0.36 mm×0.27mm×0.16mm的一粒晶体置于Smart 1000 CCD型X-射线单晶衍射仪上,以石墨单色化的Mo/K $\alpha$ (波长 $\lambda = 0.071073$  nm)为辐射光源,用 $\omega$ 扫描方式,室温下在 $2.22 \leq \theta \leq 25.10^\circ$ 共收集3090个衍射点,其中独立衍射点2498个,用1574个 $I > 2\delta(I)$ 可观察点进行结构解析以及最小二乘修正,有203个参数进行精确修正,全部强度数据用LP因子校正<sup>[1,2]</sup>,结构经直接法解出,由可观察点计算的最终残差因子,计算采用SHELXTL程序完成<sup>[15]</sup>。

表1 4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮的产率  
Table 1 The yield of 4-methyl-2'-hydroxyl-4'-methoxychalcone

合成次数 Synthesis number	1	2	3	4	5	6	7
产物重量 Product weight	1.925	1.918	1.927	1.922	1.915	1.912	1.914
产率 Yield	71.8%	71.5%	71.9%	71.7%	71.4%	71.3%	71.4%
方差分析 Variance analysis	S=0.00194						
极差分析 Range analysis	R=0.015						
产率平均值 Average yield	71.57%						

### 2.2 4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮的结构表征

#### 2.2.1 紫外光谱和红外光谱

以无水乙醇为溶剂,在200~500 nm范围内扫描的紫外光谱见图2,UV-vis中 $\lambda_{\max}(\text{nm})$ :230.0 nm和241.0 nm处出现特征吸收峰,且在310.0~360.0出现宽峰,说明分子中有多个共轭双键存在。

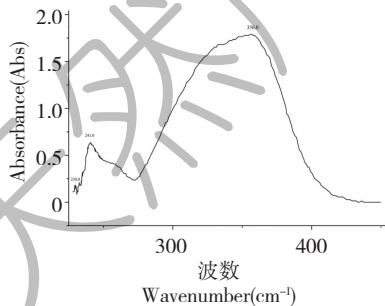


图2 4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮的紫外光谱

Fig.2 UV-Vis spectrum of 4-methyl-2'-hydroxyl-4'-methoxychalcone

用KBr压片法测定的红外光谱见图3,IR( $\nu$ ): 3461.10, 1642.28, 1558.79, 1486.57, 1422.36, 1387.29, 1285.51, 1214.33, 1010.58, 962.63,

## 2 结果与讨论

### 2.1 4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮的产率

4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮的熔点 m. p. 111.8 °C ~ 112.9 °C,浅黄色长方体结晶物,易溶于氯仿、乙醇、二甲亚砜、吡啶和乙酸乙酯,微溶于甲醇、丙酮,不溶于水。合成4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮的实验结果如表1所示,平均收率为71.57%,经过方差和极差分析,S和R值均很小,实验数据集中,说明碱催化可在常温下用超声波辅助法合成4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮。

859.68,775.65,660.32,611.34,417.84  $\text{cm}^{-1}$ 。

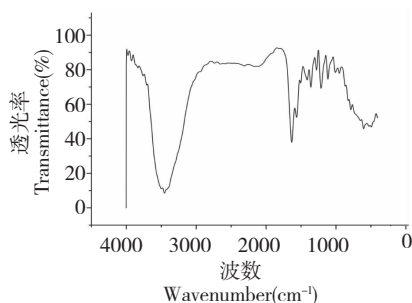


图3 4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮的红外光谱

Fig.3 IR spectrum of 4-methyl-2'-hydroxyl-4'-methoxychalcone

#### 2.2.2 核磁数据和质谱数据

4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ :13.50 (酚羟基的H),7.90、7.82(d,  $J = 32$ , 6'-H),7.79(1H,  $\beta$ -H),7.66(1H,  $\alpha$ -H),7.55、7.52(d,  $J = 12$ , 2-H, 6-H),7.23、7.21(d,  $J = 8$ , 3-H, 5-H),6.51、6.49(d,  $J = 8$ , 5'-H),6.50(s, 3'-H),3.90(甲氧基上的3H),2.40(甲基上的3H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ :114.1(C-

1'), 166.3 (C-2'), 101.0 (C-3'), 166.6 (C-4'), 107.6 (C-5'), 131.2 (C-6'), 132.2 (C-1), 128.5 (C-2), 129.7 (C-3), 141.2 (C-4), 129.7 (C-5), 128.6 (C-6), 193.3 (C=O), 144.5 和 119.2 (C=C), 55.5 (甲氧基上的碳), 21.5 (甲基上的碳);  $^{135}\text{C}$  DEPT( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 144.5 (C- $\beta$ ,  $3^\circ$ ), 131.2 (C-6',  $3^\circ$ ), 129.7 (C-3,  $3^\circ$ ), 141.2 (C-4,  $3^\circ$ ), 129.7 (C-5,  $3^\circ$ ), 128.5 (C-6,  $3^\circ$ ), 119.2 (C- $\alpha$ ,  $3^\circ$ ), 107.6 (C-5',  $3^\circ$ ), 101.0 (C-3',  $3^\circ$ ), 55.6 (甲氧基上的碳,  $1^\circ$ ), 21.5 (甲基上的碳,  $1^\circ$ ); MS (70 eV)  $m/z$ : 268.3。

### 2.3 4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮的晶体结构

4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮的晶体学数据见表2, 分子结构中的键长见表3, 键角数据见表4, 其他非氢原子坐标、等效温度因子等数据均以 CIF-file 文件存放于剑桥晶体学数据库(The Cambridge crystallographic Data Center)。4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮的晶体结构见图4, 是一种含有1,3-二苯基丙烯酮结构的丹皮酚衍生物, 两个苯环通过 $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和酮基相连接, 除了甲基上的部分氢原子而外, 整个分子所有的碳原子和氧原子均处于同一个

平面上, 碳碳双键形成了较为稳定的 E 构型, 苯环和酮基两个较优基团分居于碳碳双键的两侧。4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮的晶胞堆积见图5, 属于单斜晶系中的  $P2_{(1)}/n$  空点群, 晶胞参数:  $a = 1.1288(10)$  nm,  $b = 0.6916(6)$  nm,  $c = 2.0509(4)$  nm,  $\alpha = 90.0(8)^\circ$ ,  $\beta = 109.8(8)^\circ$ ,  $\gamma = 90(8)^\circ$ , 晶胞体积  $V$  为  $1.4056(5)$  nm<sup>3</sup>, 晶胞个数4个, 密度  $D_c$  为  $1.272$  mg/cm<sup>3</sup>。4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮分子中存在分子内作用力, C2'上羟基和酮基通过 C2'-O-H $\cdots$ O=C 形成分子内氢键: H $\cdots$ O 间键长  $0.179$  nm, O $\cdots$ O 间键长  $0.252$  nm, O-H $\cdots$ O 之间的夹角为  $147.49^\circ$ ; 同时存在分子间作用力, C2'上的 O-H 同另外一个分子中 C6'上氢原子通过 C2'-O $\cdots$ H-C6'形成分子间氢键: H $\cdots$ O 间键长  $0.256$  nm, C $\cdots$ O 间键长  $0.328$  nm, O-H $\cdots$ O 之间的夹角为  $135.61^\circ$ , 同时 C2 上的羟基和另一分子 C6 上的氢形成 C6-H $\cdots$ O-C2 分子间氢键, 其参数 H $\cdots$ O 键长  $0.256$  nm, C $\cdots$ O 键长  $0.328$  nm, O-H $\cdots$ O 的夹角  $135.62^\circ$ , 分子之间通过分子间作用力见图6, 形成了紧密排布的网状空间结构。

表2 晶体数据及结构精修参数

Table 2 Crystal data and structural refinement details

化合物 Compound	4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮 4-Methyl-2'-hydroxyl-4'-methoxychalcone
分子式 Chemical formula	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>
分子质量 Formula weight	268.18
检测温度 Temperature	296(2) K
衍射波长 Wavelength	0.071073 nm
晶系 Crystal system	Monoclinic
空间群 Space group	$P2_{(1)}/n$
晶胞参数 Unit cell dimensions	$a = 1.1288(10)$ nm, $\alpha = 90.0(8)^\circ$ $b = 0.6916(6)$ nm, $\beta = 109.8(8)^\circ$ $c = 2.0509(4)$ nm, $\gamma = 90(8)^\circ$
晶体体积 Volume	$1.4056(5)$ nm <sup>3</sup>
晶胞个数和晶体密度 Z, Calculated density	4, $1.272$ mg $\cdot$ cm <sup>-3</sup>
吸收系数 Absorption coefficient	$0.079$ mm <sup>-1</sup>
单胞中电子的数目 $F(000)$	622
大小尺寸 Crystal size	$0.36$ mm $\times$ $0.27$ mm $\times$ $0.16$ mm
$\theta$ 范围内数据收集 $\theta$ range for data collection	$2.21$ - $25.12^\circ$
限定指数 Limiting indices	$-11 \leq h \leq 13$ , $-11 \leq k \leq 11$ , $-18 \leq l \leq 22$
衍射点收集 Reflections collected/unique	6864/2912 [ $R(\text{int}) = 0.0217$ ]
收集完整程度 Completeness to $\theta = 25.12^\circ$	99.5%
吸收校正 Absorption correction	多方式扫描 Multi-scan

续表 2(Continued Tab. 2)

化合物 Compound	4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮 4-Methyl-2'-hydroxyl-4'-methoxychalcone
最大和最小传输值 Max. and min transmission	0. 9852, 0. 9692
精修方式 Refinement method	全矩阵最小二乘法 Full-matrix least-squares on $F^2$
数据限制性参数 Data/restraints/parameters	2496/0/183
$F^2$ 的 Goodness 值 Goodness-of-fit on $F^2$	1. 022
可观察衍射点的残差因子 $R$ 值 Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0. 0564, \omega R_2 = 0. 1336$
全部衍射点的残差因子 $R$ 值 $R$ indices (all data)	$R_1 = 0. 0710, \omega R_2 = 0. 1530$
精修后残余电子密度的峰和谷值 Largest diff. peak and hole	0. 192 和 -0. 121 e. $\text{\AA}^{-3}$

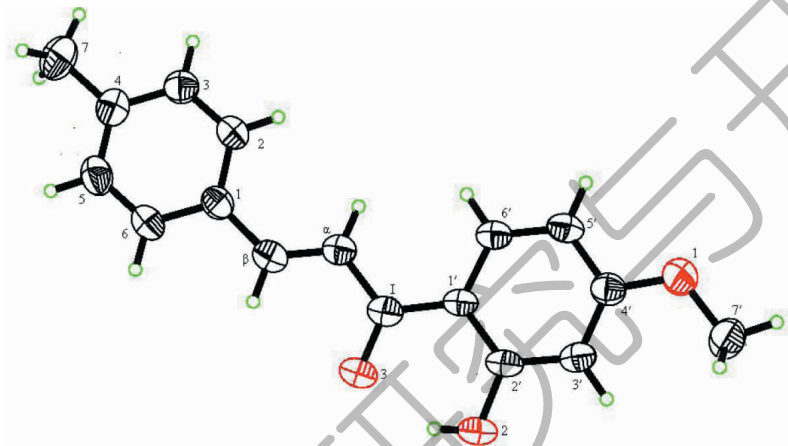


图 4 4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮的晶体结构

Fig. 4 The crystal structure of 4-methyl-2'-hydroxyl-4'-methoxychalcone

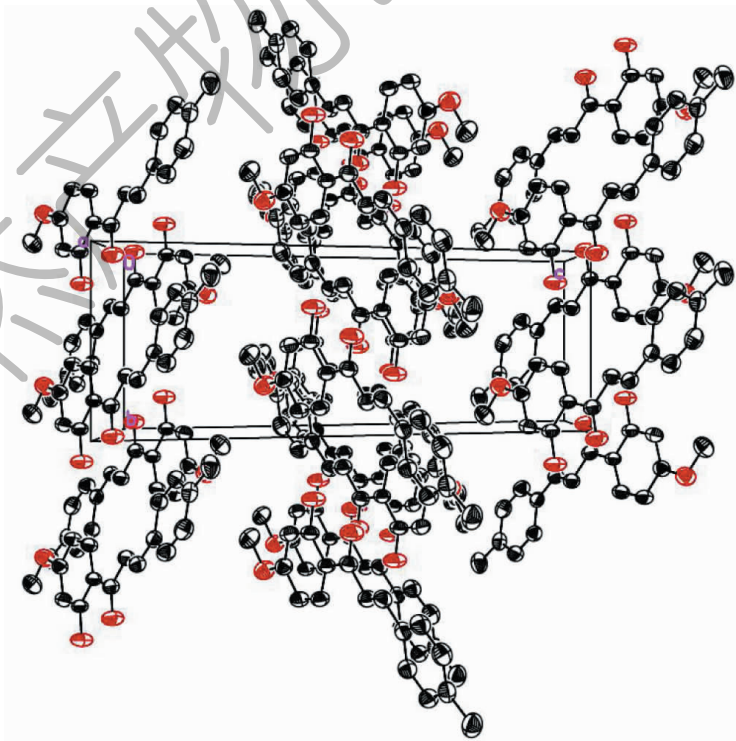


图 5 4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮的晶胞堆积

Fig. 5 The cell accumulation of 4-methyl-2'-hydroxyl-4'-methoxychalcone

表3 4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮分子中的键长

Table 3 The bond length of 4-methyl-2'-hydroxyl-4'-methoxychalcone in molecule

键长 Bond length	参数 Parameters	键长 Bond length	参数 Parameters
O(1)-C(4')	1.357(2)	C(1)-C( $\alpha$ )	1.470(3)
O(1)-C(7')	1.425(3)	C( $\alpha$ )-C( $\beta$ )	1.329(3)
O(2)-C(7')	1.347(2)	C( $\beta$ )-C(1)	1.455(3)
O(3)-C(1)	1.254(2)	C(1)-C(6)	1.386(3)
C(4')-C(3')	1.378(3)	C(1)-C(2)	1.395(3)
C(4')-C(5')	1.396(3)	C(2)-C(3)	1.375(3)
C(3')-C(2')	1.386(3)	C(3)-C(4)	1.391(3)
C(2')-C(1')	1.408(3)	C(4)-C(5)	1.378(3)
C(1')-C(6')	1.404(3)	C(4)-C(7)	1.505(3)
C(1')-C(1)	1.451(3)	C(5)-C(6)	1.374(3)
C(6')-C(5')	1.362(3)		

表4 4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮分子中的键角

Table 4 The bond angle of 4-methyl-2'-hydroxyl-4'-methoxychalcone in molecule

键角 Bond angle	参数 Parameters	键角 Bond angle	参数 Parameters
C(4')-O(1)-C(7')	118.00(18)	O(3)-C(1)-C( $\alpha$ )	118.68(19)
O(1)-C(4')-C(3')	124.19(19)	C(1')-C(1)-C( $\alpha$ )	121.36(18)
O(7')-C(4')-C(5')	115.89(18)	C( $\beta$ )-C( $\alpha$ )-C(1)	120.88(19)
C(3')-C(4')-C(5')	119.9(2)	C( $\alpha$ )-C( $\beta$ )-C(1)	128.97(19)
C(4')-C(3')-C(2')	119.46(18)	C(6)-C(1)-C(2)	117.25(19)
O(2)-C(2')-C(3')	116.94(18)	C(6)-C(1)-C( $\beta$ )	119.02(19)
O(2)-C(2')-C(1')	121.12(19)	C(2)-C(1)-C( $\beta$ )	123.73(18)
C(3')-C(2')-C(1')	121.93(17)	C(3)-C(2)-C(1)	120.51(19)
C(6')-C(1')-C(2')	116.47(19)	C(2)-C(3)-C(4)	121.8(2)
C(6')-C(1')-C(1)	123.40(18)	C(5)-C(4)-C(3)	117.4(2)
C(2')-C(1')-C(1)	120.11(17)	C(5)-C(4)-C(7)	121.3(2)
C(5')-C(6')-C(1')	122.04(19)	C(3)-C(4)-C(7)	121.3(2)
C(6')-C(5')-C(2)	120.18(19)	C(6)-C(5)-C(4)	121.1(2)
O(3)-C(1)-C(1')	119.96(18)	C(5)-C(6)-C(1)	121.8(2)

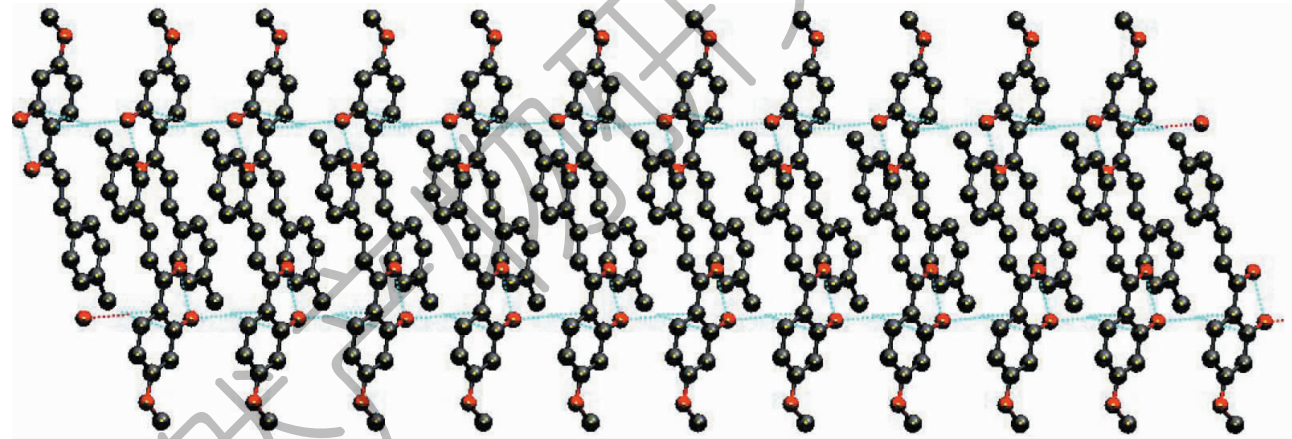


图6 4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮分子间的作用力

Fig. 6 The intermolecular forces of 4-methyl-2'-hydroxyl-4'-methoxychalcone

### 3 结论

用超声波辅助技术在常温下能使丹皮酚和4-甲基苯甲醛用碱催化发生克莱森-斯密特反应,生成一种含有1,3-二苯基丙烯酮结构的丹皮酚衍生物,借助紫外、红外、质谱、核磁共振谱来表征其结构,确定出该丹皮酚衍生物是4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮,这可为通过天然产物丹皮酚和芳香醛发生反应来制备另一类天然产物查尔酮类化合物提供了一种思路,相对于文献报道<sup>[7]</sup>,采用超声波辅助合成

能缩短反应时间和提高产率。

4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮的收率平均为71.57%,其熔点 mp. 111.8 ~ 112.9 °C,呈浅黄色长方体结晶,易溶于氯仿、乙醇、二甲亚砜、吡啶和乙酸乙酯,微溶于甲醇、丙酮,不溶于水,这为其工业化生产提供一些技术参数。

用X射线衍射技术分析4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮的单晶结构并确定了其分子的构型和构象,分子中的两个苯环通过 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和酮基相连接,整个分子所有的碳原子和氧原子均处于同一个

平面上,碳碳双键形成了较稳定的 E 构型,苯环和酮基两个较优基团分居于碳碳双键的两侧。4-甲基-2'-羟基-4'-甲氧基查尔酮属于单斜晶系中的  $P2_{(1)}/n$  空点群,晶胞参数: $a = 1.1288(10)$  nm,  $b = 0.6916(6)$  nm,  $c = 2.0509(4)$  nm,  $\alpha = 90.0(8)^\circ$ ,  $\beta = 109.8(8)^\circ$ ,  $\gamma = 90(8)^\circ$ , 晶胞体积  $V$  为  $1.4056(5)$  nm<sup>3</sup>, 晶胞个数 4 个, 密度  $D_c$  为  $1.272$  mg/cm<sup>3</sup>。有机化合物分子的构型和构象分析对进一步研究该分子的理化性质和生物活性可提供参考,有独特生物活性的分子必然有特殊的空间结构。

#### 参考文献

- 1 Tian GH(田光辉). Study of crystal structure and antimicrobial activities of paeonol-ethanolamine. *J Shaanxi Univ Tech, Nat Sci Ed*(陕西理工学院学报, 自科版), 2012, 28(2): 72-78.
- 2 Liu CF(刘存芳). Synthesis and antimicrobial activity of a paeonol derivative: 3-hydroxy-1-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-3-(2'-bromophenyl)-1-acetone. *Chin J Pestic Sci* (农药学学报), 2016, 18: 119-123.
- 3 Meng L, Xu WD, Guo LH, et al. Paeonol inhibits the proliferation, invasion, and inflammatory reaction induced by TNF- $\alpha$  in vascular smooth muscle cells. *Cell Biochem Biophys*, 2015, 73: 495-503.
- 4 Wang JH(王俊慧), Song P(宋攀), Liu WL(刘瓦利). Effects of paeonol on the proliferation and apoptosis of Haca1 cells. *Chin J Tradit Chin Med Pharm* (中华中医药杂志), 2016, 31: 4003-4005.
- 5 Qin DD, Yang ZY, Qi GF, et al. Crystal structure and biological activities of water-soluble nickel(II) and copper(II) complexes of a Schiff-base derived from paeonol. *Transition Metal Chem*, 2009, 34: 499-505.
- 6 Lai PH(赖普辉), Tian GH(田光辉), Ji XH(季晓晖), et al. Synthesis and antimicrobial activity of novel 2'-hydroxy-4'-methoxy-3-nitrochalcone. *Chin J Synth Chem* (合成化学), 2010, 18: 465-467.
- 7 Lai PH(赖普辉), Tian GH(田光辉), Liu CF(刘存芳). Synthesis and characterization of novel paeonol derivative. *Chin J Exp Tradit Med Form* (中国实验方剂学杂志), 2011, 17: 95-100.
- 8 He LX, Tong XY, Zeng J, et al. Paeonol suppresses neuroinflammatory responses in LPS-activated microglia cells. *Inflammation*, 2016, 39: 1904-1917.
- 9 Geng S(耿帅), Zhao YL(赵育林), Zeng K(曾凯), et al. Research progress of paeonol. *Chin J New Drugs Clini Rem* (中国新药与临床杂志), 2016, 35: 310-313.
- 10 Zhao TJ(赵唐娟), Shi YP(师彦平), Chen J(陈娟). Preparation and elucidation of 2', 4'-dihydroxychalcone from oxytropis falcate bunge as a tibetan herbal medicine. *Chin J Anal Lab* (分析实验室), 2016, 35: 722-725.
- 11 Chen XH(陈欣华), Wang MM(王曼曼), Ning HZ(宁鸿珍), et al. Comparative study on the three extraction methods of chalcone from the *Angelica keiskei*. *Food Ind* (食品工业), 2014, 35(6): 91-94.
- 12 Jin L(金磊), Yan CY(闫聪彦), Gan LL(甘淋玲), et al. New progress in study on biological activities of chalcones. *Chin J Biochem Pharm* (中国生化药物杂志), 2010, 31: 358-361.
- 13 Chen JZ(陈建忠). Research progress on antitumor activities and its structure-activity relationship of chalcone derivatives. *China Pharm* (中国药房), 2014, 25: 467-470.
- 14 Yang J(杨洁), Li LZ(李立忠), Shen FS(申凤善), et al. Ultrasound-assisted Synthesis of 3, 4-Dimethoxy-4'-hydroxychalcone. *Chin J Appl Chem* (应用化学), 2012, 29: 724-726.
- 15 Liu CF(刘存芳), Wang Q(王芹), Shi J(史娟), et al. Study on crystal structure of 6-methylene progesterone acetate. *J Shaanxi Univ Tech, Nat Sci Ed* (陕西理工学院学报, 自然科学版), 2015, 31(1): 42-48.