

海南大学

2006届本科优秀毕业论文(设计)选编

HAINAN UNIVERSITY

海南大学教务处编
二〇〇六年九月

7
6

海南大学

2006 届本科优秀毕业论文(设计)选编

期限

海南大学教务处编
二〇〇六年九月

前 言

毕业论文(设计)作为高等教育实践教学的重要环节,是对大学生的学习能力、实践能力和创新能力的检验,也是高等教育教学水平的重要标志之一。

为了促进毕业论文(设计)工作的不断完善,进一步提高毕业论文(设计)的质量,学校自2002年起,从应届本科毕业生中评选优秀毕业论文(设计)并汇编成册,供有关管理部门、教学单位参考。

2006年全校共评出优秀毕业论文(设计)85篇,涵盖22个本科专业,其中通信工程、园林、动物科学是有首届毕业生的新办本科专业。

在学院推荐的基础上,收录了21篇本科优秀毕业论文(设计)全文(其中1篇毕业设计只刊登了题目,1篇毕业设计只刊登了中文摘要),64篇本科优秀毕业论文(设计)中文摘要(其中2篇毕业设计只刊登了题目)。

限于篇幅选编略去了毕业论文(设计)中的英文摘要(英语专业除外)、附件及致谢部分;编辑中,由于时间紧迫收录文稿未经本人校核,可能尚有错漏,对此表示歉意。选编为内部资料,仅供参考,如有疑义以原文为准;若有引用或发表应征得作者本人授权。选编排名不分先后。

文稿由指导教师协助校对,编者仅作了少量的文字订正。在编排过程中,得到了各教学单位和相关人员的大力支持,在此一并表示感谢。

海南大学教务处

2006年9月

目 录

一、毕业论文(设计)全文

理工学院

- 1 办公楼设计 张 驰(1)
- 2 嘧霉胺及其衍生物的合成研究 杨仕权(2)

信息科学技术学院

- 3 基于 USB 接口的 PC 红外遥控器的设计 许元统(23)
- 4 信息隐藏技术的探究与实现 柏 强(51)
- 5 数字传真机数据采集模块研究与设计 尧鹏飞(70)
- 6 Gauss 整环的若干结构性质之算法实现 张卫霞(82)

生命科学与农学院

- 7 采后香蕉果实糖代谢相关酶活性的研究 黄碧玉(93)
- 8 应用 ELISA 方法检测猪瘟免疫抗体 王 轶(103)
- 9 CCTV Media Park 高 飞(109)

海洋学院

- 10 方斑东风螺上与摄食相关的几种器官的组织学初步观察 韦 丹(110)

经济管理学院

- 11 关于我国企业核心竞争力的探讨 谷兆虎(118)
- 12 论汇率制度对货币政策传导机制的影响 何建勇(127)
- 13 中制造业的 OEM 之路——对家电产业的 SWOT 分析 肖 静(136)

法学院

- 14 论高校学生管理纠纷的司法介入 陈 依(147)

人文传播学院

- 15 清真词与北宋文人音乐 黄 慧(162)

外国语学院

- 16 A Thematic Study of Alienation in *Million Dollar Baby* 李 达(170)

艺术学院

- 17 剖析格雷高利圣咏 侯 英(182)
- 18 色变——从现代室内装饰现状谈健康色彩 赵 果(190)
- 19 当代美术教育“艺考热”现象之剖析 盖 宇(197)

政治与公共管理学院

- 20 关于中国救助管理主体选择的问题的探讨 钟 洁(203)

旅游学院

- 21 旅游产业链的构建与运营管理 张婷婷(214)

二、毕业论文(设计)中文摘要

理工学院

- 22 某宿舍楼施工图设计 许 振(224)
23 年产 2000 吨醋酸乙酯生产车间工艺设计 杨发禄(225)
24 新型 schiff 碱配合物的合成与表征 周 壁(226)

信息科学技术学院

- 25 利用 VC++ 实现计算机与单片机之间的数据通信 刘召飞(227)
26 基于主题词的图像检索 欧 飞(227)
27 结合 MATLAB 的自动控制原理多媒体课件制作 吴淑真(228)
28 网络数据的多四季传输和转发 廖双平(228)
29 数据挖掘技术及基在信用卡业务中的应用 彭荟吉(229)
30 海南大学网站站内搜索引擎设计与实现 王启冬(229)
31 JPEG 格式图像文件的研究 杨 涛(230)
32 基于图像内容的信息检索算法 杜永成(230)
33 传染. com 文件的病毒程序及其杀素程序 吴圣文(231)
34 移动通信在交通干线覆盖解决方案 常 成(231)
35 使用 UDP 协议进行通信 邓正虹(232)
36 基于 CPLD 的智能密码锁设计 王 辉(232)
37 基于 PMP 上嵌入式 Linux 的 GUI 系统的软件与实现 杨元永(233)
38 大学生就业竞争力的综合评价模型 付师斌(233)

生命科学与农学院

- 39 壳聚糖处理对三月红荔枝贮藏性的影响 侯晓妮(234)
40 水稻高温雄性不育相关基因 H1 蛋白原核表达、纯化与抗体制备 邓书冬(234)
41 “都市‘乡’居——湖滨花园居住小区”环境设计 沈 宁(235)
42 海南乐东监狱园林景观设计 郝安云(235)

海洋学院

- 43 点带石斑鱼野生和养殖群体遗传结构的微卫星分析 姚 舒(236)
44 方斑东风螺对几种常用卤素消毒剂的药物耐受性研究 姜芳燕(236)

经济管理学院

- 45 海南琼中绿橙营销战略研究 王红玉(237)

- 46 我国中小高科技企业人力资源管理的研究 黄 超(237)
- 47 我国上市公司融资结构研究 谭超平(238)
- 48 试论我国商业银行的内部控制与外部监管 文 琦(238)
- 49 浅析保险资金入市的投资风险及收益 王保兴(239)
- 50 浅析房地产企业融资渠道 刘巍巍(239)
- 51 在华外资银行监管的市场准入问题研究 张佳佳(240)
- 52 我国发展企业年金存在的税惠难题与对策分析 温素慧(240)
- 53 我国中小企业担保公司信用担保风险研究 梁元硕(241)
- 54 中国——东盟自由贸易区和中国农产品贸易 胡 影(241)

法学院

- 55 隐名合伙的认定及隐名合伙人的权利保护 蔡 婧(242)
- 56 论我国一人公司人格否认制度 陈 琳(242)
- 57 论无权处分合同的效力 钟 星(243)
- 58 我国居住权制度构建探讨 陈彦婷(243)
- 59 论高校学生教育消费权的法律保护 黄绿云(244)
- 60 论高校规章制度的规范化 杨 曦(244)
- 61 论高校学生权利非诉救济及其制度构建 陈楠楠(245)
- 62 惩罚何以正当——刑罚根据重构 朱小宇(245)
- 63 生育权问题探析 龚军民(246)

人文传播学院

- 64 临高语中的同义词辨析 林晓来(246)
- 65 中国大陆张爱玲传记写作研究 刘 磊(247)
- 66 试论中国传统动画片的意境美 毕小静(247)

外国语学院

- 67 An Initial Probe into Fuzzy Language 赵 冲(248)
- 68 Translating Chinese Culture - bound Terms into English 陈 鹏(248)

艺术学院

- 69 贝多芬第二十一号钢琴奏鸣曲《黎明》的演奏及风格研究 李 颖(249)
- 70 黎族传统文化对室内设计的启示 姜婷婷(250)
- 71 论现代重彩画的表现材料——金铂的运用 谢二兰(250)
- 72 从“视觉真实”到“心灵真实” 边曦卓(251)

政治与公共管理学院

- 73 当前我国公共行政合法性危机及其合法性建构 王一凡(251)
- 74 浅析我国政策执行中的变形现象 刘 军(252)

旅游学院

- 75 海南省环境质量与经济发展关系研究 王玉玲(252)

76	海南铜鼓岭自然保护区旅游资源开发可行性研究	曾文佳(253)
77	恐怖袭击对旅游业影响的研究	胡晓君(253)
78	海口市旅游竞争力分析与评价	邓雨风(254)
79	职场新人的生存方式研究	马宇翔(254)
80	中外旅行社业发展的比较研究——以中青旅和美国运通的发展为例	徐丽海(255)
81	学籍管理系统设计实现	刘洪文(255)
82	试析海南民俗文化旅游的开发	范 玮(256)
83	中国旅游客源市场的季节变化研究	俞项燕(256)
84	导游人员与饭店服务人员心理健康对比研究	邱 雪(257)
85	能本管理——旅游企业人力资源管理的新方向	王军涛(257)

三、附录

2006 届本科专业目录	(258)
--------------------	-------

主编:程立生 副主编:于文霞 编辑:梁玉玮 潘学松

办公楼设计

张 驰

土木工程专业

指导教师:杨竹鹂副教授 吉志伟讲师

摘 要:此工程主体为六层钢筋混凝土框架结构房屋。依据地质报告,场地类别为Ⅱ类;文昌市抗震设防烈度为 8 度(0.2g),依据《建筑抗震设计规范》,结构抗震等级为二级。毕业设计主要进行了结构方案中 6 轴横向框架的抗震设计。在确定框架布局之后,先进行了层间荷载代表值的计算,接着利用顶点位移法求出自振周期,进而按底部剪力法计算水平地震荷载作用效应,验算框架层间侧移,并求出在水平地震荷载作用下的结构内力(弯矩、剪力、轴力)。接着计算竖向荷载(恒载及活荷载)作用下的结构内力。选取各构件的控制截面并进行内力组合。各控制截面按最不利内力进行配筋计算并绘制结构施工图。此外还进行了结构方案中的楼(屋)面板、楼梯、阳台、过梁、雨篷的设计,完成了其内力分析及配筋计算,并绘制了施工图。基础设计部分,依据现有地质资料,选用桩基础,并进行了承台、桩身、连系梁的设计。建筑设计部分主要完成建筑施工图的平面、立面设计,以及屋盖做法、卫生间布置、楼梯设计等大样,从保温、隔热、防水方面解决建筑的构造问题。

关键词:框架;结构设计;抗震设计;建筑施工图;构造

(毕业设计,略)

嘧霉胺及其衍生物的合成研究

杨仕权

化学工程与工艺专业

指导教师:李嘉诚讲师

摘要:本文首先对杀菌剂的发展状况作了介绍,紧接着介绍了嘧霉胺(嘧啶胺类杀菌剂)的合成方法,但由于其蒸气压高,易挥发,从而减小了其对作物作用的持久性,在一定程度上限制了它的使用,然而由于它的结构特性,使其能与某些酸或碱形成盐,从而改变其原有的理化性质,但其生物活性依旧。为了改善嘧霉胺的性能,探寻新的优良杀菌剂。本实验选择一些已知具有生物活性的酸和嘧霉胺为原料。室温下反应 1h。本次实验中共合成了 9 个嘧霉胺盐,嘧霉胺及其衍生物结构组成经 IR、¹H NMR、X 衍射等检测。实验结果证实,由于嘧霉胺分子结构中有可接受质子的基团(NH)。所以,能与某些酸反应成盐并改善其易挥发的弱点。且反应条件温和、加工工艺简单、产率高,具有广阔的市场发展前景,社会效益显著。

关键词:嘧霉胺;结构;合成;生物活性

1 前言

大多数嘧啶胺类化合物具有良好的生物活性^[1~3],它们在生物体内有很重要的生理作用,所以被广泛应用于医药及农药合成中^[4~8]。N-(4,6-二甲基嘧啶-2-基)苯胺(嘧霉胺)是一种高效、低毒、广谱、内吸性嘧啶胺类杀菌剂,对发生在葡萄、草莓和蔬菜上的灰霉病以及苹果、梨上的黑星病具有显著的效果。其作用机制独特,它通过病原体抑制蛋白质的分泌,降低某些水解酶的含量,然后渗透到寄主组织中使之坏死,因而与现有的杀菌剂无交互抗性,在作物发病的早、中、晚期任何时间内使用均具有显著疗效,特别是对黑星病具有出色的防治作用。但是,嘧霉胺的蒸气压较高,为 $2.2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ (25℃)^[9],对作物持久作用的时间较短,从而限制了其广泛使用。研究发现一些农药分子的结构特殊,能与某些酸或碱反应成盐,不但改变了其原有的理化性质,还保持了其原有的生物活性(如杀虫杀螨剂克死螨不溶于水,与盐酸作用成盐后成为易溶于水的杀虫咪^[10])。据报道嘧霉胺与酸结合成盐后,不但同样具有其抑制、杀灭一些植物病菌(如葡萄孢菌)的性能,而且还表现出比嘧霉胺更优良的理化性质^[4]:(1)与嘧霉胺相比,其盐的蒸气压较低,在作物表面的留存期较长,使药效能够持久发挥;(2)较低的蒸气压降低了杀菌剂在空气中的浓度,从而减小了对环境的污染;(3)大多数情况下,嘧霉胺盐对植物的光毒性较小;(4)嘧霉胺盐可将嘧霉胺的杀菌谱扩大到霉菌。为了进一步研究嘧霉胺盐的杀菌性能,寻找更为高效、广谱的杀菌剂,本文选择一些已知具有生物活性的有机酸与嘧霉胺反应合成了 9 个嘧霉胺盐,实验证实^[11],由于嘧霉胺分子结构中有可接受质子的基团(NH)。所以,能与某些酸反应成盐并改善其易挥发的弱点。

2 文献综述

2.1 杀菌剂发展史

杀菌剂的发展史,大致可分为四个时期^[12~15]:

第一个时期,是指上古时期到 1882 年。该时期主要是以元素硫为主的无机杀菌剂时期,故也称之为硫杀菌剂时期。在古希腊时期,人们就知道把元素硫作为杀菌药物来使用。1802 年,William Forsyth 首次制备出石灰-硫磺合剂,并应用于防治果树白粉病。此后,各种元素硫和石硫合剂在欧洲和美国进一步得到应用。在此期间,无机汞和无机铜也开始用作杀菌,只是没有硫那样广泛。例如,1705 年,升汞(HgCl_2)开始用于木材防腐和种子消毒。1761 年,Schultness 首次将硫酸铜用于防治小麦黑穗病。

第二个时期,是指 1882 年至 1934 年。这个时期主要应用的杀菌剂是无机铜,所以也称之为铜时期。该时期因为已有少数有机杀菌剂出现,所以又被说成是无机杀菌剂向有机杀菌剂的过渡时期。该时期主要应用的杀菌剂有波尔多液(Bordeaux)、固体碱性铜以及再次复兴的硫磺、石硫合剂和种子处理剂等,其中波尔多液占有重要的地位,当时它主要用于防治葡萄霜霉病。

第三个时期(1934~1966 年),是保护性的有机杀菌剂大量使用时期。为了寻找原料丰富、高效、便宜以及对植物安全的铜、汞代用品,人们开始致力于有机杀菌剂的研究。1934 年,一类结构全新的化合物,即二巯氨基甲酸衍生物(福美类)的出现。1942 年出现了有效的种子处理剂四氯苯醌,随后又出现了更为有效的 2,3-二氯奈醌。1943 年,另一类二硫代氨基甲酸类,即乙撑双二硫代氨基甲酸衍生物(代森类)和福美类一起作为广谱、防效稳定、价格低廉的保护性杀菌剂,在相当长的一段时间里居于有机杀菌剂的主导地位,至今仍为世界上生产吨位最大的有机杀菌剂。1952 年,含有三氯甲基($-\text{SCCl}_3$)杀菌剂,如克菌丹问世,随后又出现了灭菌丹。此外,还发现了 8-羟基喹啉铜以及某些抗菌素,如稻瘟散、放线菌铜、灰黄霉素、链霉素等。上述这些保护性杀菌剂的缺点是缺乏或没有内吸性。

第四个时期,是指 1966 年到现在。这一时期的特点是内吸性有机杀菌剂的出现和广泛应用。根据本类杀菌剂的发展,大致又分为三个阶段:

(1)探索阶段(1966 年以前)。这一时期中,提出了内吸性杀菌剂发展的可能性和问题,也有少数获得可供大田使用的化合物。其中 8-羟基喹啉盐类、磺胺类和某些抗菌素可作为代表性的内吸性杀菌剂。

(2)突破阶段(1966~1970 年)。远在 50 年代就进行了有机内吸性杀菌剂的研究,但是较长的一段时间里,内吸性杀菌剂的研究仍远远落后于内吸杀虫剂。60 年代中期是杀菌剂发展史上的一个转折点。这一时期涌现出许多有使用价值的内吸性杀菌剂新品种,如以萎锈灵为代表的丁烯酰胺类,以本菌灵为代表的苯并吡唑类,以甲菌啉、乙菌啉为代表的嘧啉类等。这个时期内吸性杀菌剂大都为上行性的,大都对藻菌纲真菌无效。

(3)进展阶段(1970 年至今)。该时期不论在防治谱的扩大方面,还是在防治水平的提高以及更优良性的品种出现方面,都有了较大的进展。归纳起来,有五个特点:①出现了不少防治藻菌纲真菌病害的品种,如甲霜灵、卵菌灵、吡氯灵、霜脲氰等;②出现了下行和双向内吸性杀菌剂,如吡氯灵(下行),乙磷铝(双向)等;③出现了长效品种,如三唑铜(16 周)、甲霜灵(24 周);④居于手性的内吸性杀菌剂增多,如甲霜灵、三唑醇、多效唑、苄氯三唑醇、烯唑醇、烯效唑等。⑤涌现出了一大批麦角甾醇生物合成抑制剂,如敌灭啉、丙环唑、丙菌灵、三唑铜、三唑醇、烯唑醇等。其中,最引人注目的是三唑类化合物。

三唑类是内吸性杀菌剂中品种最多、发展最迅速的一类杀菌剂,最主要归因于它们的优异的生物活性。从应用角度上看,这类杀菌剂大都具有高效、广谱、内吸、长效等优良特性,同时又都有程度不同的植物生长调节作用。这对实现扩大杀菌剂的防治范围,降低用药量的发展目标是十分有益的。从化学组成和化学结构上看,许多三唑类杀菌剂除了原有的碳、氢、氧、氮元素之外,还把卤素、硫、磷、硅等元素引入分子结构中,从而使三唑类杀菌剂具有更高的生物活性和新的防治谱。例如,含硅的氟硅唑杀菌剂就是其中一例。

由于优良内吸性杀菌剂的出现,使得某些曾经无能为力的难治病害得到了有效防治,并且

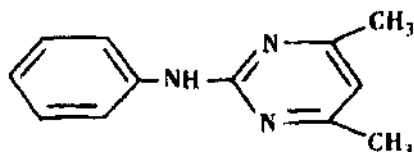
防治的对象和应用的范围也大大扩大了;多年盼望的代汞种子处理剂问题基本上得到了解决;杀菌剂的用量、用药次数、使用方式和方法都得到了相应的改善,整个植物病害的防治能力和水平都得到较大的提高,整个杀菌剂研究与开发更加趋于精细化、合理化。也正是由于上述原因,内吸性杀菌剂在整个杀菌剂发展过程中占有十分重要的地位。

2.2 嘧霉胺的概况

嘧霉胺类化合物作为杀菌剂^[12]近几年有较大的发展,由于其具有新型的结构和独特的作用方式,因此不仅具有广谱的杀菌活性,而且对已产生抗性的菌株有高效。嘧霉胺(pyrimethanil)化学名称:N-(4,6-二甲基嘧啶-2-基)苯胺,商品名称为 Scala(施佳乐)、是由艾格福公司开发的嘧霉胺类杀菌剂。

2.2.1 嘧霉胺的物性

其纯品为无色晶体,熔点 96.3°C ^[16];相对密度 $1.15(20^{\circ}\text{C})$;蒸气压 $2.2 \times 10^{-3}\text{Pa}(25^{\circ}\text{C})$;分配系数(25°C) $\lg P = 2.84$;水中溶解度为 $0.121\text{g/L}(25^{\circ}\text{C})$;丙酮 389,醋酸乙酯 617,甲醇 176,二氯甲烷 1000,正己烷 23.7,甲苯 412 ($\text{g/L}, 20^{\circ}\text{C}$)。水稳定性与 PH 有关, 54°C 保存 14 天稳定,离解常数 $\text{pKa} = 3.52(20^{\circ}\text{C})$ 。分子式: $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3$,相对分子质量:199.3;结构式:



2.2.2 嘧霉胺的毒性

大鼠急性经口 $\text{LD}_{50} 4159 \sim 5971\text{mg/kg}$;小鼠急性经口 $\text{LD}_{50} 4665 \sim 5359\text{mg/kg}$,大鼠急性经皮 $\text{LD}_{50} > 5000\text{mg/kg}$;大鼠急性吸入 $\text{LC}_{50}(4\text{h}) > 1.98\text{mg/L}$ 。本品对兔眼睛和皮肤无刺激。野鸭急性经口 $\text{LD}_{50} > 2000\text{mg/kg}$,鱼毒 LC_{50} 虹鳟鱼 10.6mg/L ,鲤鱼 35.5mg/L ,水蚤 $\text{LC}_{50}: 2.29\text{mg/L}$ ^[17]。Ames 试验呈阴性,微核及细胞体外试验呈阴性。

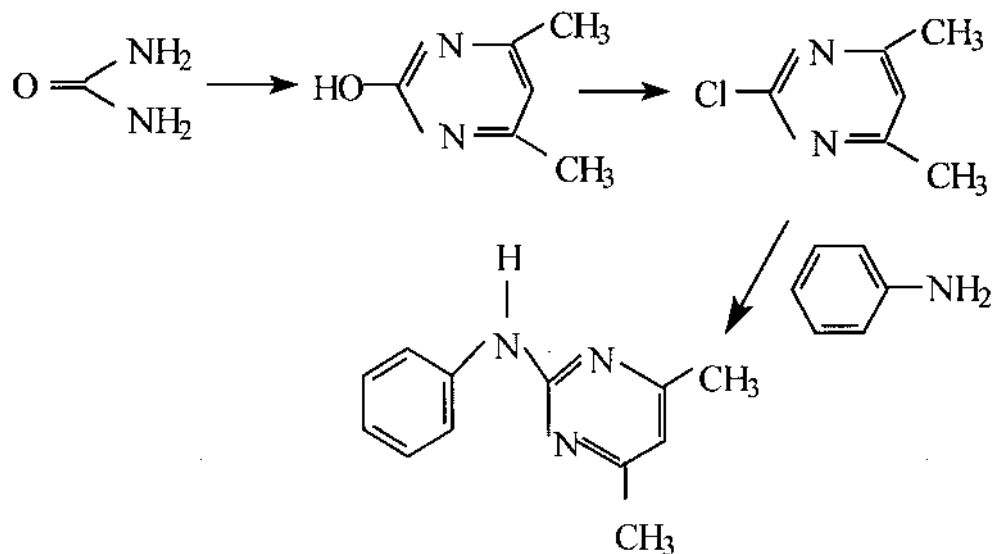
2.2.3 嘧霉胺的作用机理

抑制病原菌蛋白质分泌,包括降低一些水解酶水平,据推测这些酶与病原菌进入寄主植物并引起寄主组织的坏死有关。

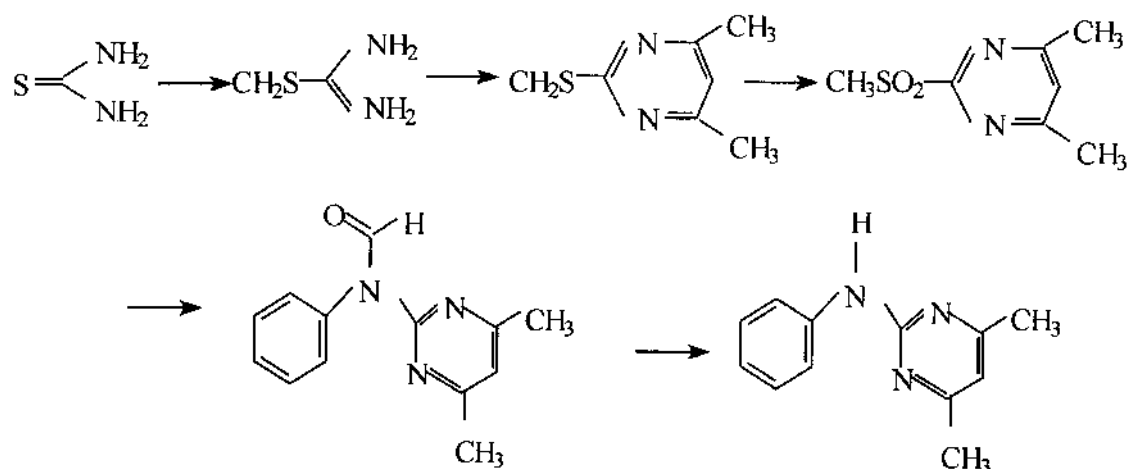
2.2.4 嘧霉胺的合成方法

嘧霉胺的合成方法主要有如下三种:

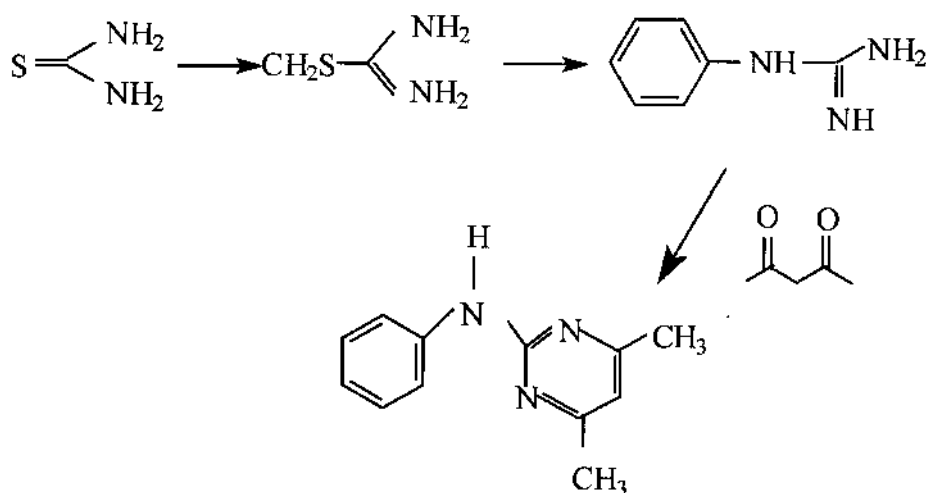
(1)以脲、乙酰丙酮为起始原料,经两步反应即得目的物。反应式为^[17]:



(2) 以硫脲为起始原料, 经甲基化、氧化、取代、水解制得目的物。反应式为:

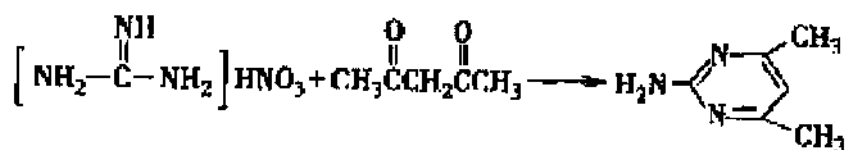


(3) 以硫脲为起始原料, 经甲基化、取代、环合即得目的物。反应式为



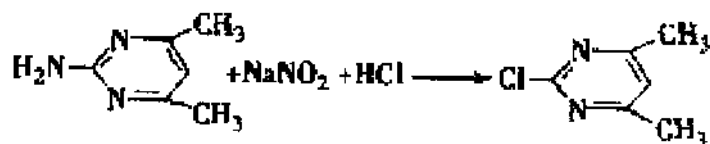
考虑生产成本和我国实际情况, 在国内常采用的合成路线如下^[4]:

(1) 2-氨基-4,6-二甲基嘧啶的合成



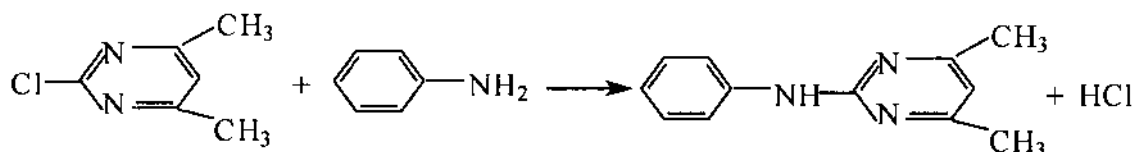
依次将 60g (0.49mol) 硝酸胍, 100g (1.0mol) 乙酰丙酮, 以及 400ml 10% 碳酸钾溶液, 加入到 1000ml 三口烧瓶中, 室温下混合搅拌约 1h 后反应液变浑浊, 继续反应 10h 后抽滤得白色晶体, 干燥称重得 55g, 收率 92.0%。GC: 95%, m. p. 153 ~ 154°C (文献 152.4 ~ 153.9°C)。

(2) 2-氯-4,6-二甲基嘧啶的合成



2-氨基-4,6-二甲基嘧啶 35g(0.28mol)加入到 1000ml 三口烧瓶中,冷至 -5°C ,缓慢滴入亚硝酸钠水溶液 300ml,反应液迅速由无色变为黄色,然后棕黄色,橘红色,同时伴有棕色气体产生。当全部滴加完毕,反应液成绿色。用氢氧化钠水溶液慢慢中和,然后用乙醚萃取,旋转蒸发得黄色液体,冷却后固化为黄色针状晶体,干燥后称重得 36.5g,收率为 89.5%。GC: 93%, m. p. $14 \sim 15^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 嘧霉胺的合成



将 300ml 乙腈, 15g(0.11mol) 2-氯-4,6-二甲基嘧啶, 30 缚酸剂 A 加入到 1000ml 三口烧瓶中,在 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 下滴加 19g(0.2mol) 苯胺,滴加完毕后回流反应 5h, TLC 跟踪直至原料消失。然后降温至 30°C 以下,过滤,干燥得白色晶体 18g,收率为 88%。GC: 97%, m. p. $92 \sim 93^{\circ}\text{C}$ (文献 $93 \sim 94^{\circ}\text{C}$)。

3 实验部分

3.1 药品、试剂与仪器

3.1.1 药品与试剂

嘧霉胺	工业品	
氯乙酸	分析纯(A. R.)	天津市福晨化学试剂厂
山梨酸	分析纯(A. R.)	汕头市西陇化工厂
对甲苯磺酸	分析纯(A. R.)	天津市福晨化学试剂厂
丁二酸	分析纯(A. R.)	天津市福晨化学试剂厂
月桂酸	分析纯(A. R.)	天津市福晨化学试剂厂
肉豆蔻酸	分析纯(A. R.)	天津市福晨化学试剂厂
反丁烯二酸	分析纯(A. R.)	天津市福晨化学试剂厂
肉桂酸	分析纯(A. R.)	天津市光复精细化工研究所
柠檬酸	分析纯(A. R.)	天津市福晨化学试剂厂
甲醇	分析纯(A. R.)	汕头市光华化学厂
乙醇	分析纯(A. R.)	广州化学试剂厂
丙酮	分析纯(A. R.)	广州化学试剂厂
乙酸乙酯	分析纯(A. R.)	广州化学试剂厂
四氢呋喃	分析纯(A. R.)	广州化学试剂厂
环己烷	分析纯(A. R.)	广州化学试剂厂
正己烷	分析纯(A. R.)	广州化学试剂厂
石油醚	分析纯(A. R.)	天津市化学试剂一厂
苯	分析纯(A. R.)	天津市恒心化学试剂制造有限公司
甲苯	分析纯(A. R.)	广州化学试剂厂

3.1.2 仪器

KDM 型调温加热套	山东省鄞城永兴仪器厂
------------	------------

79—1 型磁力搅拌器

上海讯大机电仪器仪表有限公司

XT4—100A 型显微熔点测定仪

北京市科仪电光仪器厂

YS100 型显微镜

南京江南光电股份有限公司

FA—N/JA—N 型电子天平

上海民桥精密科学仪器有限公司

400MHZ 型核磁共振波谱仪

瑞士 Bruker

Bruker T27 型傅立叶红外光谱仪

德国 Bruker

D8 Advance 多晶 X 射线衍射仪

德国 Bruker—AXS

3.2 实验流程图

整个实验的流程见图 1

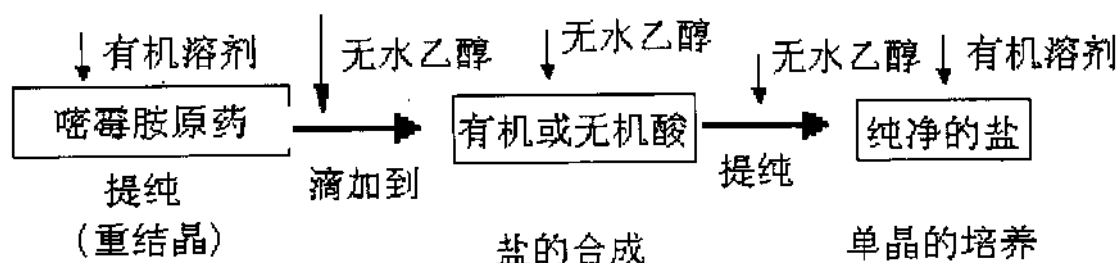


图 1 实验流程图

3.3 实验方法

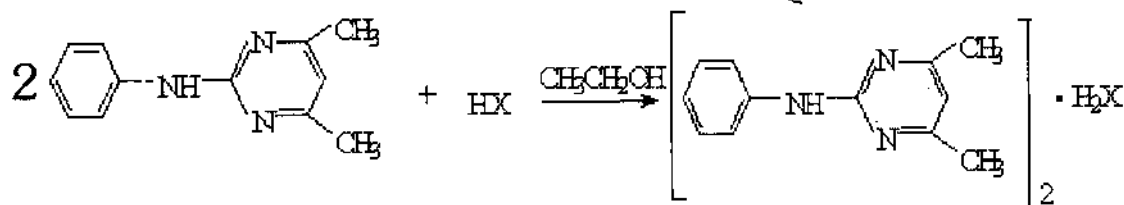
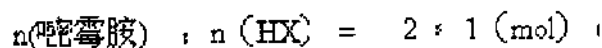
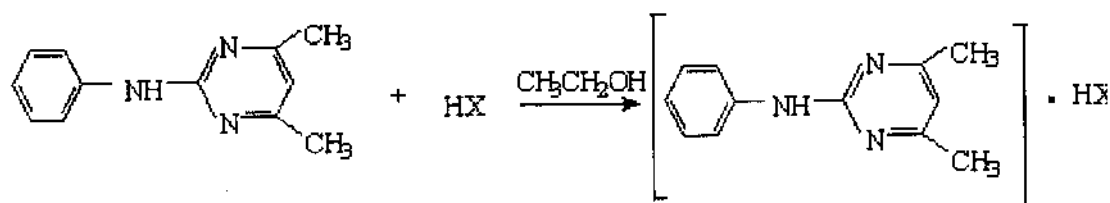
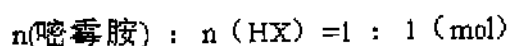
3.3.1 咪霉胺原药的提纯

取几只小试管,各放入约 0.1g 咪霉胺,用滴管慢慢滴加溶剂,加入溶剂量约达 1~4mL,用重结晶的方法对咪霉胺原药进行提纯。

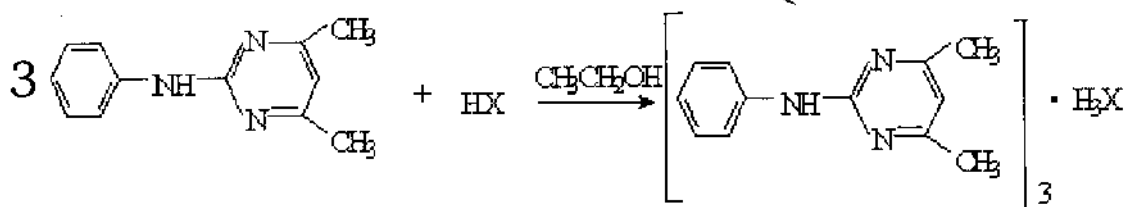
3.3.2 咪霉胺盐的合成

咪霉胺与有机酸或无机酸按摩尔比等于 1:1 (以二元酸制备时摩尔比等于 2:1;三元酸制备时等于 3:1) 的量加入到放有有机溶剂的单口烧瓶中,在电磁搅拌,室温下反应 1h,即有产物生成。抽滤,滤渣用少量无水乙醇洗涤,得粗品。粗品在经三次重结晶得产品。并测其收率。

反应原理为含氮有机碱与酸结合成盐的反应,其反应方程式如下:



$$n(\text{嘧霉胺}) : n(\text{HX}) = 3 : 1 (\text{mol})$$



3.3.3 嘧霉胺及其衍生物单晶的制备

用嘧霉胺(或其衍生物)的良溶剂将他们分别溶解在小烧杯中,烧杯用滤纸或塑料薄膜封口防止灰尘落入,同时减慢挥发速度,在室温 20℃ 下静置。直至发现有晶体析出,用 YS100 型显微镜观察晶体的形状。

3.3.4 嘧霉胺盐的结构分析

用 XT4—100A 型显微熔点测定仪测定其熔点;400MHZ 型核磁共振波谱仪制备氢谱;Bruker T27 型傅立叶红外光谱仪制备红外图谱;D8 Advance 多晶 X 射线衍射仪制备衍射图谱。

4 结果与讨论

4.1 溶剂对嘧霉胺的产率的影响

取几只小试管,各放入约 0.1g 嘧霉胺,用滴管慢慢滴加溶剂,加入溶剂量约达 1~4mL,最终的产率见表 1。

表 1 嘧霉胺在各种有机溶剂里的收率

溶剂	甲醇	乙醇	丙酮	乙酸乙酯	四氢呋喃	苯	正己烷	石油醚
收率(%)	94.1	95.7	65.8	32.9	38.4	40.6	95	—

注:—表示微溶或不溶;

从表 1 可见,溶剂不同,其最终的收率也不同,极性大的乙醇比非极性的正己烷或极性较大的甲醇相比,收率最高。这可能与嘧霉胺的极性有关,故本实验选择乙醇作为重结晶的溶剂。

4.2 溶剂对嘧霉胺盐产率的影响

经过三次重结晶后,合成的各种嘧霉胺盐的收率见表 2。

表 2 嘧霉胺盐在各种溶剂中的收率(%)

名称	甲醇	乙醇	丙酮	乙酸乙酯	四氢呋喃	苯	正己烷	石油醚
氯乙酸嘧霉胺盐	85.2	92.5	76.5	68.3	78.4	76.9	91.3	—
山梨酸嘧霉胺盐	86.3	94.9	77.9	66.4	81.9	79.7	92.1	86.1
对甲苯磺酸嘧霉胺盐	77.2	89.8	86.3	76.5	79.5	76.9	87.4	—
肉桂酸嘧霉胺盐	88.6	91.9	69.8	66.6	76.5	73.9	87.6	74.3
月桂酸嘧霉胺盐	84.3	90.0	83.2	82.4	85.3	79.9	85.7	77.6
肉豆蔻酸嘧霉胺盐	83.6	94.4	86.5	88.8	85.6	83.7	88.9	75.9
反丁烯二酸二嘧霉胺盐	67.9	79.1	66.9	69.5	77.2	75.1	—	—
丁二酸二嘧霉胺盐	69.7	78.5	73.2	73.5	66.7	63.9	—	—
柠檬酸三嘧霉胺盐	87.9	97.0	93.4	91.5	89.6	87.5	—	—

注:—表示微溶或不溶。

从表 2 可见,溶剂不同,其最终的收率也不同,在极性大的乙醇中的收率相对要高。这可能与嘧霉胺和有机酸或无机酸在各种溶剂中的溶解度;合成的盐的极性有关。所以在嘧霉胺盐的合成以及重结晶过程中均使用乙醇作溶剂。

4.3 溶剂对单晶的影响

嘧霉胺衍生物的结晶在显微镜下观察到的形状见表 3。

表 3 嘧霉胺衍生物晶型

名称	甲醇	乙醇	丙酮	乙酸 乙酯	四氢 呋喃	苯	正己烷	石油醚
氯乙酸嘧霉胺盐	柱型	柱型	针状	针状	针状	针状	方形	粉末
山梨酸嘧霉胺盐	针状	柱型	方形	片状	针状	针状	针状	针状
对甲苯磺酸嘧霉胺盐	块状	柱型	方形	针状	片状	片状	针状	针状
肉桂酸嘧霉胺盐	块状	柱型	块状	块状	粉末	块状	块状	块状
月桂酸嘧霉胺盐	块状	柱型	片状	块状	块状	颗粒	颗粒	颗粒
肉豆蔻酸嘧霉胺盐	块状	块状	块状	块状	颗粒	颗粒	颗粒	柱型
反丁烯二酸二嘧霉胺盐	粉末	粉末	粉末	粉末	柱型	粉末	粉末	粉末
丁二酸二嘧霉胺盐	颗粒	块状	片状	颗粒	柱型	粉末	粉末	粉末
柠檬酸三嘧霉胺盐	块状	柱型	块状	片状	片状	针状	针状	针状

在显微镜下观察的结果表明只有柱型才是较好晶型,其它的都或多或少存在有缺陷:表面色泽暗、表面不平整、内部有气泡、无规则的形状。所有这些可能与结晶容器(烧杯太新,不利于单晶的形成;烧杯太旧,形成的晶核太多,不利于单晶的生长。)、溶剂的选择(合适的溶剂将物质溶解,溶解性不能太好也不能太差,且有一定的挥发性,不能挥发太慢也不能太快。)、结晶速度(尽量慢的让溶剂挥发,一旦析出结晶,过滤,可能得到单晶也可能得到混晶,千万不能用母液洗涤晶体。)、环境好坏(放在一个平稳的地方,不能有一丝一毫的震动,否则即使得到单晶也不尽如意。)等因素有关。

4.4 嘧霉胺衍生物的图谱解析

嘧霉胺及其盐的熔点、红外光谱(TR)、氢谱(^1H NMR)的数据见表 4。

表 4 化合物的红外光谱(TR)、氢谱(^1H NMR)的数据

名 称	熔点/℃	IR(kBr) γ/cm^{-1}	^1H NMR
1 氯乙酸嘧霉胺盐	122 ~ 123	3435(vs, —NH—); 2920(vs, —CH ₃); 2378(br vs, —NH ₂ ⁺); 1663(vs, —C=O); 1598(—ph)	2.31(s, 6H); 4.28(t, 2H); 6.61(s, 1H); 6.88 ~ 7.82(m, 5H); 9.44(brs, 1h)
2 山梨酸嘧霉胺盐	96 ~ 97	3443(vs, —NH—); 3129(=CH); 2922(vs, —CH ₃); 2378(br vs, —NH ₂ ⁺); 1679(vs, —C=O); 1561(—ph)	1.81(d, 3H); 2.31(s, 6H); 5.75 ~ 6.61(m, 4H); 6.90(s, 1H); 7.12 ~ 7.82(m, 4H); 9.44(brs, 1h)
3 对甲苯磺酸嘧霉胺盐	198 ~ 200	3425(vs, —NH—); 2923(vs, —CH ₃); 2544(br vs, —NH ₂ ⁺); 1568(—ph)	2.30(s, 6H); 2.40 ~ 2.61(t, 3H); 6.86(s, 1H); 7.10 ~ 7.69(m, 5H); 9.83(brs, 1h)

续表 4

名 称	熔点/℃	IR(kBr) γ/cm^{-1}	^1H NMR
4 丁二酸二 嘧霉胺盐	167 ~ 168	3425(vs, —NH—); 2924(vs, —CH ₃); 2366(br vs, —NH ₂ ⁺); 1683(vs, —C=O); 1559(—ph)	2.31(s, 6H); 2.22 ~ 2.51(t, 4H); 6.60(s, 1H); 6.89 ~ 7.83(m, 5H); 9.45(brs, 1H)
5 嘧霉胺	96 ~ 97	3426(vs, —NH—); 2922(vs, —CH ₃); 1615(vs, —C=N); 1701(vs, —C=O); 1566(—ph)	2.30(s, 6H); 6.59(s, 1H); 6.88 ~ 7.82(m, 5H); 9.44(brs, 1h)
6 肉豆蔻酸 嘧霉胺盐	48 ~ 49	3441(vs, —NH—); 2922(vs, —CH ₃); 2359(br vs, —NH ₂ ⁺); 1668(vs, —C=O); 1562(—ph)	—
7 反丁烯二酸 二嘧霉胺盐	206 ~ 207	3444(vs, —NH—); 2924(vs, —CH ₃); 2338(br vs, —NH ₂ ⁺); 1701(vs, —C=O); 1590(—ph)	—
8 柠檬酸三 嘧霉胺盐	146 ~ 147	3436(vs, —NH—); 2923(vs, —CH ₃); 2364(br vs, —NH ₂ ⁺); 1690(vs, —C=O); 1591(—ph)	—
9 肉桂酸 嘧霉胺盐	118 ~ 119	3444(vs, —NH—); 3137(=CH); 2923(vs, —CH ₃); 2366(br vs, —NH ₂ ⁺); 1682(vs, —C=O); 1556(—ph)	—
10 月桂酸 嘧霉胺盐	49 ~ 50	3437(vs, —NH—); 2921(vs, —CH ₃); 2545(br vs, —NH ₂ ⁺); 1701(vs, —C=O); 1561(—ph)	—

下面是每种化合物的结构及其图谱解析。

(1) 嘧霉胺

氢谱: 见图 2, 嘧霉胺分子中嘧啶环上的两个对称—CH₃(a)在 δ 2.30 处出现 1 个单峰、芳环上的 5 个氢(d)的化学位移在 δ 6.88 ~ δ 7.82; 嘧啶环上的一个氢(b)由于环中两个氮原子的供电子作用而使其化学位移向高场移动、出现在 δ 6.59 ~ δ 6.61; 亚氨基氢(c)的化学位移在 δ 9.44 处。