

文章编号:1008-1542(2012)01-0006-05

## 2-氨基-6-二茂铁基-4-(2,4-二氯苯基)吡啶-3-腈类化合物的微波合成和结构表征

贾润红<sup>1</sup>, 彭菊花<sup>1</sup>, 屠树江<sup>2</sup>

(1. 连云港师范高等专科学校初等教育系, 江苏连云港 222006; 2. 徐州师范大学化学化工学院, 江苏徐州 221116)

**摘要:**标题化合物  $C_{24}H_{20}Cl_2FeN_2O_2$  是由 2,4-二氯苯甲醛、乙酰二茂铁、氰乙酸乙酯、醋酸铵在水相中微波辐射下反应制得。结构通过单晶 X 射线衍射法测定, 其晶体属单斜晶系、空间群  $P2_1/n$ ,  $a=0.749(3)$  nm,  $b=1.136(3)$  nm,  $c=2.577(3)$  nm,  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ,  $\beta=94.021(2)^\circ$ ,  $V=2.188(1)$  nm<sup>3</sup>, 相对分子质量  $M_r=495.17$ , 晶胞密度  $D_c=1.503$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $\lambda=0.071\ 073$  nm, 吸收系数  $\mu(\text{Mo } K\alpha)=0.958$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000)=1\ 016$ , 最终偏离因子  $R=0.079\ 7$ ,  $\omega R=0.161\ 6$ 。

**关键词:**微波辐射; 二茂铁取代吡啶; 晶体结构

中图分类号: O624.12 文献标志码: A

## Synthesis of 2-amino-6-ferrocenyl-4-(2,4-dichlorophenyl)pyridine-3-carbonitrile under microwave irradiation and its crystal structure

JIA Run-hong<sup>1</sup>, PENG Ju-hua<sup>1</sup>, TU Shu-Jiang<sup>2</sup>

(1. Elementary Education Department, Lianyungang Teacher's College, Lianyungang Jiangsu 222006, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xuzhou Normal University, Xuzhou Jiangsu 221116, China)

**Abstract:** The title compound  $C_{24}H_{20}Cl_2FeN_2O_2$  was synthesized by the reaction of 2,4-dichlorobenzaldehyde, acetylferrocene, ethyl cyanoacetate, and ammonium acetate in aqueous medium under microwave irradiation. Its crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction. The crystal is of monoclinic and space group  $P2_1/n$ ,  $a=0.749(3)$  nm,  $b=1.136(3)$  nm,  $c=2.577(3)$  nm,  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ,  $\beta=94.021(2)^\circ$ ,  $V=2.188(1)$  nm<sup>3</sup>,  $M_r=495.17$ ,  $D_c=1.503$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $\lambda=0.071\ 073$  nm,  $\mu(\text{Mo } K\alpha)=0.958$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000)=1\ 016$ ,  $R=0.079\ 7$ , and  $\omega R=0.161\ 6$ .

**Key words:** microwave irradiation; ferrocenyl-pyridine derivatives; crystal structure

微波辐射技术因具有反应时间短、产率高等特点, 在有机合成领域得到广泛应用<sup>[1-3]</sup>。二茂铁由于具有热力学稳定性、光化学稳定性、低毒性和易修饰性, 而被应用于各个方面, 如: 不对称催化、分子探针、电化学传感器、光学器件、非线性光学。近年来, 许多报道中显示二茂铁类化合物还具有重要生物活性, 如: 二茂铁修饰吡啶并杂环酮类小分子化合物对人肺癌细胞生长具有良好的抑制作用<sup>[4]</sup>。研究还表明二茂铁基化合物能够清除·OH 自由基, 从而达到抑制癌细胞增殖的作用<sup>[5]</sup>, 程明等利用二茂铁酰胺基衍生物特殊的生物活

收稿日期: 2011-11-01; 责任编辑: 王海云

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20672090); 江苏省自然科学基金资助项目(BK2006033)

作者简介: 贾润红(1980-), 女, 江苏连云港人, 讲师, 硕士, 主要从事有机合成方面的研究。

性,合成了含二茂铁基新型的  $A\beta$  阻断肽,对老年性痴呆具有很强的抑制作用<sup>[6]</sup>。因此,研究二茂铁类化合物的合成具有很重要的意义<sup>[7]</sup>。

吡啶类化合物呈现出诱人的生物活性和药理活性<sup>[8]</sup>,引起科学家的注意并广泛被合成<sup>[9-10]</sup>。其中,含有 2(1H)-吡啶酮结构单元的化合物具有抗菌<sup>[11]</sup>、抗真菌<sup>[12]</sup>、抗癌<sup>[13]</sup>等药理学性质,被作为强心剂<sup>[14]</sup>、心理治疗药剂<sup>[15]</sup>、潜在的 HIC-1 转录酶抑制剂<sup>[16]</sup>;2(1H)-吡啶酮衍生物还被认定为有效的肽模拟物,如凝血酶抑制剂、人类鼻病毒 3C 蛋白酶抑制剂<sup>[17]</sup>和组织因子 VIIa 抑制剂<sup>[18]</sup>。由于 2(1H)-吡啶酮环体系具有的显著生物和药理活性,目前已成为农药化学和医药化学研究的重要中间体<sup>[15-17]</sup>,也是天然产物合成中有价值的结构单元合成子<sup>[18-19]</sup>。因此,对这类化合物的合成已经引起了有机化学家的注意。笔者曾经报道了用苯甲醛、乙酰二茂铁、腈基取代化合物、醋酸铵在水相中经微波辐射下反应<sup>[20-21]</sup>,为了进一步分析与确定该类化合物的结构,笔者合成并测定了其晶体结构。在水相中进行的有机反应,替代了传统反应中的有机溶剂,避免了有毒原料的使用,符合绿色化学的原则。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

使用了 Emrys<sup>TM</sup> Creator 微波合成仪(瑞典 Personal Chemistry 公司提供)进行微波实验;用 Bruker DPX 400 MHz 或 Inova-400 MHz 型光谱仪测定核磁共振谱,以 DMSO- $d_6$  为溶剂,内标 TMS;红外光谱用 Tensor 27 型红外光度仪(KBr 压片);用 XT-5 型显微熔点测定仪测定化合物的熔点,温度计未经校正。X 射线衍射分析在 Siemens P4 型四圆衍射仪上进行;实验所用的 2,4-二氯苯甲醛、氰乙酸乙酯、乙酰二茂铁、醋酸铵均为分析纯试剂。

### 1.2 标题化合物的合成

标题化合物合成路线如图 1 所示。

在 10 mL Emrys<sup>TM</sup> Creator 微波合成仪专用反应容器中分别放入 2,4-二氯苯甲醛(1 mmol)、乙酰二茂铁(1 mmol)、氰乙酸乙酯(1 mmol)、醋酸铵(2 mmol),在加入 2 mL 水,充分混匀后,放入 Emrys<sup>TM</sup> Creator 微波合成仪中。仪器先自动预搅拌混合物 10 s 后,在功率为 200 W,温度为 120 °C 的条件下,辐射 6 min,取出反应容器,在空气中冷却至室温后,静置,抽滤,得到的粗产品用 95%乙醇重结晶后,得到红色菱形单晶,用于 X 射线衍射分析该单晶的结构。该化合物产率 95%,熔点 195~197 °C。

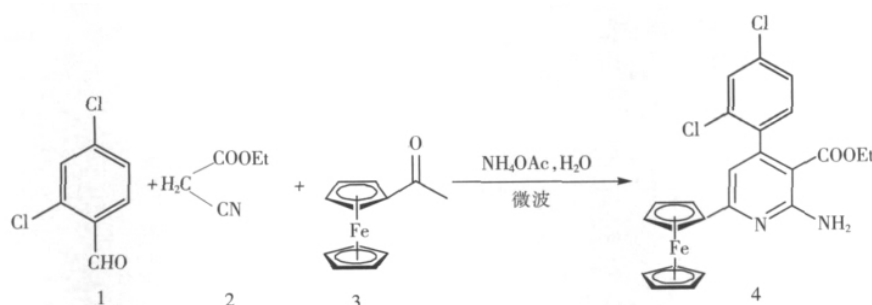


图 1 标题化合物的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of title compound

### 1.3 X 射线衍射实验与晶体结构分析

该晶体的结构在 Siemens P4 型四圆衍射仪上测定。将 0.33 mm×0.09 mm×0.07 mm 红色菱形单晶置于四圆衍射仪上,石墨单色器单色化的 MoK $\alpha$ ( $\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$ )对单晶进行辐射,以  $\omega/2\theta$  扫描方式在  $1.580 < \theta < 25.01^\circ$  范围内收集了 10 266 个衍射点,其中可观测衍射点 1 853 个( $I > 2\sigma(I)$ ),独立衍射点 3 786 个( $R_{\text{int}}=0.084\ 5$ )。该化合物晶体属单斜晶系,空间群  $P2_1/n$ , $a=0.749(3)\ \text{nm}$ , $b=1.136(3)\ \text{nm}$ , $c=2.577(3)\ \text{nm}$ , $\alpha=\gamma=90^\circ$ , $\beta=94.021(2)^\circ$ , $V=2.188(1)\ \text{nm}^3$ ,相对分子质量  $M_r=495.17$ ,晶胞密度  $D_c=1.503\ \text{g/cm}^3$ , $Z=4$ , $\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$ ,吸收系数  $\mu(\text{MoK}\alpha)=0.958\ \text{mm}^{-1}$ , $F(000)=1\ 016$ ,晶体结构用直接法解得,使用全矩阵最小二乘法对原子参数进行修正,最终偏离因子  $R=0.079\ 7$ , $wR=0.161\ 6$ ,最终差值电

子云密度的最高峰为  $563 \text{ nm}^{-3}$ , 最低峰为  $-690 \text{ nm}^{-3}$ 。最后精修过程中的最大移动值  $(\Delta/\sigma)_{\max}=0$ ,  $S=1.095$ 。

## 2 结果与讨论

目标化合物是在水相中由 2,4-二氯苯甲醛、氰乙酸乙酯、乙酰二茂铁、醋酸铵经微波辐射反应制得。反应在 6 min 内完成, 机理可能经历了缩和、加成、成环和消除的过程。产物的结构经核磁、红外和元素分析证实, 单晶 X 射线分析更进一步确证了目标化合物的结构。IR(KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3 421, 3 303, 3 266, 1 682, 1 589, 1 476, 1 287, 1 265, 1 103, 822。 $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) ( $\delta$ ,  $\times 10^{-6}$ ): 7.71(*d*, 1H, ArH,  $J=1.6$  Hz), 7.51(*dd*, 1H, ArH,  $J_1=8.0$  Hz,  $J_2=1.6$  Hz), 7.36(*d*, 1H, ArH,  $J=8.8$  Hz), 7.11(*s*, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.67(*s*, 1H, ArH), 5.00(*s*, 2H, ferrocenyl), 4.47(*s*, 2H, ferrocenyl), 4.08(*s*, 5H, ferrocenyl), 3.88(*q*, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J=6.8$  Hz), 0.73(*t*, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J=6.8$  Hz), 与其结构相吻合。分子式  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{FeN}_2\text{O}_2$  计算值为(%): C 58.21; H 4.07; N 5.66, 实验值为 C 58.13; H 4.16; N 5.78。

在红外光谱中, 3 421  $\text{cm}^{-1}$  和 3 303  $\text{cm}^{-1}$  出现氨基( $\text{NH}_2$ )的特征吸收峰, 同时在 2 200 附近没有出现氰基(CN)的特征吸收峰。在 1 682  $\text{cm}^{-1}$  出现羰基伸缩振动吸收峰。在氢核磁共振谱中, 在  $\delta=7.11 \times 10^{-6}$  范围内出现宽的单峰, 2 个氢, 为氨基的吸收峰; 在  $\delta=5.00 \times 10^{-6}$  出现 1 个单峰, 2 个氢, 为二茂铁基上氢的吸收峰; 在  $\delta=4.47 \times 10^{-6}$  范围内出现 1 个单峰, 2 个氢, 为二茂铁基上氢的吸收峰; 在  $\delta=4.08 \times 10^{-6}$  范围内出现 1 个单峰, 5 个氢, 为二茂铁基上氢的吸收峰; 在  $\delta=3.88 \times 10^{-6}$  范围内出现 1 个四重峰, 2 个氢, 为酯基上  $\text{CH}_2$  的吸收峰; 在  $\delta=0.73 \times 10^{-6}$  出现 1 个三重峰, 3 个氢, 为酯基上  $\text{CH}_3$  的吸收峰; 在  $\delta=6.67 \times 10^{-6} \sim 7.71 \times 10^{-6}$  时出现芳氢的多重峰, 氢原子个数与其结构相吻合。

为更明确地确定产物结构, 笔者进行了 X 射线单晶衍射分析。表 1 为非氢原子坐标及热参数, 表 2 为主要键长值、键角值, 表 3 中列出了平面方程和原子与平面的距离, 表 4 中列出了 4 个平面的二面角值, 图 2 为分子结构透视图, 图 3 为分子的晶胞堆积图。

表 1 非氢原子坐标( $\times 10^4$ )和热参数( $10^{-2} \text{ nm}^2$ )

Tab. 1 Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and thermal parameters ( $10^{-2} \text{ nm}^2$ )

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$	原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Fe(1)	0.912 1(1)	0.425 7(1)	0.703 8(1)	0.046(1)	C(9)	1.132 5(10)	0.519 8(8)	0.726 2(3)	0.059(2)
Cl(1)	0.667 6(4)	0.951 2(2)	0.551 6(2)	0.096(1)	C(10)	1.006 6(10)	0.593 3(7)	0.698 5(3)	0.052(2)
Cl(2)	0.186 0(30)	1.129 0(17)	0.642 2(7)	0.090(2)	C(11)	0.772 3(14)	0.275 2(9)	0.694 1(4)	0.074(3)
Cl(1')	0.313 0(20)	0.659 1(11)	0.640 1(7)	0.096(1)	C(12)	0.859 0(13)	0.280 4(9)	0.743 1(5)	0.081(3)
Cl(2')	0.091 0(9)	1.080 0(6)	0.647 1(1)	0.090(2)	C(13)	0.799 2(15)	0.377 1(10)	0.769 1(4)	0.079(3)
N(1)	0.859 8(7)	0.548 5(4)	0.558 7(2)	0.032(1)	C(14)	0.673 0(12)	0.432 5(9)	0.736 2(4)	0.073(3)
N(2)	0.766 5(8)	0.543 3(5)	0.473 1(2)	0.044(2)	C(15)	0.654 9(12)	0.368 8(10)	0.688 9(4)	0.073(3)
O(1)	0.321 8(6)	0.741 4(4)	0.502 7(2)	0.045(1)	C(16)	0.470 8(9)	0.694 5(6)	0.487 2(3)	0.038(2)
O(2)	0.488 6(7)	0.678 5(5)	0.441 1(2)	0.069(2)	C(17)	0.176 3(10)	0.764 4(7)	0.464 8(3)	0.053(2)
C(1)	0.743 1(9)	0.587 5(6)	0.520 7(2)	0.031(2)	C(18)	0.032 0(10)	0.821 8(7)	0.493 1(4)	0.066(3)
C(2)	0.599 7(9)	0.663 7(6)	0.529 5(3)	0.035(2)	C(19)	0.467 3(10)	0.798 3(7)	0.595 8(3)	0.048(2)
C(3)	0.591 1(10)	0.707 4(6)	0.580 0(3)	0.041(2)	C(20)	0.492 0(11)	0.915 4(8)	0.584 4(3)	0.062(2)
C(4)	0.711 1(9)	0.666 8(6)	0.618 4(3)	0.045(2)	C(21)	0.378 3(13)	1.0057(8)	0.600 0(3)	0.068(3)
C(5)	0.844 0(9)	0.588 0(6)	0.606 8(3)	0.035(2)	C(22)	0.234 8(14)	0.977 5(9)	0.627 5(4)	0.077(3)
C(6)	0.969 8(9)	0.539 8(6)	0.648 2(3)	0.040(2)	C(23)	0.203 1(13)	0.860 6(10)	0.639 0(3)	0.084(3)
C(7)	1.078 2(10)	0.438 3(7)	0.645 1(3)	0.051(2)	C(24)	0.320 3(10)	0.777 4(9)	0.623 5(3)	0.068(3)
C(8)	1.176 9(10)	0.428 7(9)	0.694 1(3)	0.065(3)					

在晶体结构中, 有 4 个平面: 平面 1(C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), N(1)), 平面 2(C(19), C(20), C(21), C(22), C(23), C(24)), 平面 3(C(11), C(12), C(13), C(14), C(15)), 平面 4(C(6), C(7), C(8), C(9), C(10))。4 个平面均共平面。生成的吡啶环与平面 2 之间的二面角为  $76.34^\circ$ , 与平面 4 之间

的二面角为  $17.82^\circ$ , 平面 3 与平面 4 之间的二面角为  $1.508^\circ$ , 这 2 个二茂铁的平面几乎平行。生成的吡啶环 C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), N(1) 形成共轭体系, C(1)—C(2), C(2)—C(3) 键长分别为  $0.1411(8)$ ,  $0.1398(9)$  nm, 较一般的 C—C 单键 ( $0.154$  nm) 略短, 较一般的 C=C 双键 ( $0.134$  nm) 略长, N(1)—C(6) 键长为  $0.1341(8)$  nm, 较一般的 C—N 单键 ( $0.147$  nm) 略短, 考虑可能是因为形成了共轭体系, 键长趋于平均化的缘故。

表 2 主要键长值和键角值

Tab. 2 Selected bond lengths and bond angles

共价键	距离/nm	共价键	距离/nm	共价键	距离/nm
C(13)—C(14)	0.137 7(1)	C(18)—H(18A)	0.096 0	C(21)—C(22)	0.136 8(1)
C(13)—H(13)	0.093 0	C(19)—C(24)	0.137 4(9)	C(21)—H(21)	0.093 0
C(14)—C(15)	0.141 7(1)	C(19)—C(20)	0.137 8(1)	C(22)—C(23)	0.138 5(1)
C(17)—C(18)	0.149 6(1)	C(20)—C(21)	0.140 9(1)	C(23)—C(24)	0.136 8(9)
C(17)—H(17A)	0.097 0	C(20)—H(20)	0.093 0		
键角	键角值/( $^\circ$ )	键角	键角值/( $^\circ$ )	键角	键角值/( $^\circ$ )
C(18)—C(17)—H(17B)	110.4	C(19)—C(20)—H(20)	118.3	Cl(2)—C(22)—Cl(2)	30.4(7)
H(17A)—C(17)—H(17B)	108.6	Cl(1)—C(20)—H(20)	1.2	C(24)—C(23)—C(22)	118.5(10)
C(17)—C(18)—H(18A)	109.5	C(22)—C(21)—C(20)	119.3(9)	C(24)—C(23)—H(23)	120.7
C(24)—C(19)—C(20)	113.6(7)	C(22)—C(21)—H(21)	120.4	C(23)—C(24)—C(19)	125.9(10)
C(24)—C(19)—C(3)	124.7(8)	C(21)—C(22)—C(23)	119.2(8)	C(23)—C(24)—Cl(1)	122.0(10)
C(20)—C(19)—C(3)	121.7(7)	C(21)—C(22)—Cl(2)	122.3(9)	C(19)—C(24)—Cl(1)	111.8(8)
C(19)—C(20)—C(21)	123.4(8)	C(23)—C(22)—Cl(2)	118.4(9)	C(23)—C(24)—H(24)	117.1
C(19)—C(20)—Cl(1)	117.8(6)	C(21)—C(22)—Cl(2)	93.5(11)	Cl(1)—C(24)—H(24)	8.2
C(21)—C(20)—Cl(1)	118.8(8)	C(23)—C(22)—Cl(2)	146.2(11)		

表 3 最小二乘平面和原子与平面距离

Tab. 3 Least squares plane equations and deviations of the atoms

平面	平面方程与距离					
	$0.6158x + 0.7667y - 0.1816z = 1.4156$					
1	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	N(1)
	0.020 1	-0.028 3	0.020 8	-0.001 4	-0.007 9	-0.001 1
	$-0.5044x - 0.1057y - 0.8570z = -17.8817$					
2	C(19)	C(20)	C(21)	C(22)	C(23)	C(24)
	-0.001 2	0.005 6	-0.002 8	-0.007 6	0.009 7	-0.005 8
	$0.7452x + 0.5598y - 0.3623z = -1.3406$					
3	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	
	0.002 8	-0.002 6	0.001 6	0.000 3	-0.001 7	
	$0.7605x + 0.5486y - 0.3474z = 2.2203$					
4	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	
	-0.010 4	0.006 2	0.003 7	-0.012 1	0.014 5	

### 3 结 论

在微波辐射条件下, 以 2,4-二氯苯甲醛、乙酰二茂铁、醋酸铵、氰乙酸乙酯为原料, 以水为溶剂, 实现了 2-氨基-6-二茂铁基-4-(2,4-二氯苯基)吡啶-3-腈类化合物的合成, 并对其结构进行了分析。以吡啶类化合物为底物可以合成多种药物, 具有重要的生物活性, 本方法形成了生产该类化合物的有效方法, 同时为合成新的类似化合物提供了参考。该方法

表 4 平面之间的两面角

Tab. 4 Dihedral angles between the planes

平面	平面	角度/( $^\circ$ )
1	2	76.340
1	3	18.248
1	4	17.822
2	3	89.646
2	4	88.316
3	4	1.508

具有产率高(95%),反应时间短(6 min),操作简单,后处理方便的优点,同时以水为反应溶剂,实现了该类化合物的绿色合成,具有重要意义。

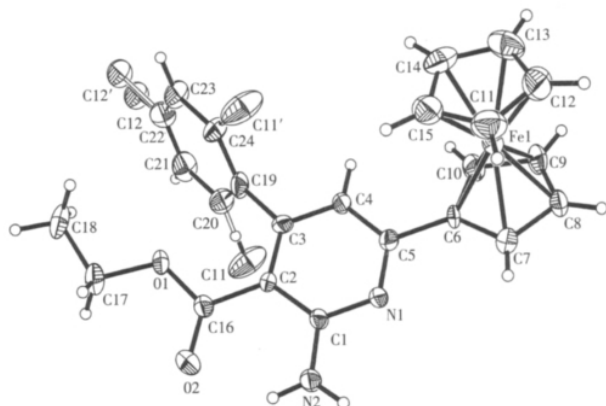


图2 标题化合物的分子结构透视图

Fig. 2 Structure of the title compound

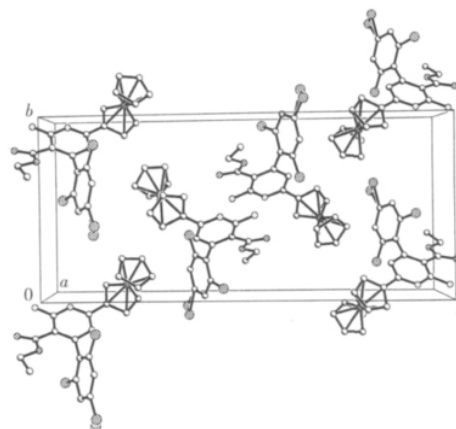


图3 标题化合物的晶胞堆积图

Fig. 3 Packing arrangement in a unit cell of the title compound

#### 参考文献:

- [1] WANG S L, WU F Y, CHENG C, et al. Multicomponent synthesis of poly-substituted benzo[a]pyrano[2,3-c]phenazine derivatives under microwave heating[J]. ACS Comb Sci, 2011, 13: 135-139.
- [2] 赵地顺, 鲍晓磊, 闪俊杰, 等. 微波合成配位离子液体[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2010, 31(2): 128-131.
- [3] 张欣, 刘霞, 冯国良, 等. 四组分一锅法合成三苯胺吡啶衍生物[J]. 河北工业科技(Hebei Journal of Industrial Science and Technology), 2011, 28(3): 142-145.
- [4] 谢永生. 二茂铁修饰吡唑并杂环酮类小分子化合物的设计、合成、结构与生物活性研究[D]. 济南: 山东大学, 2009.
- [5] 邱潇, 詹冬梅, 周文涓, 等. 二茂铁衍生物清除自由基的构效关系[J]. 华东理工大学学报(自然科学版)(Journal of East China University of Science and Technology(Natural Science Edition)), 2009, 35(6): 878-880.
- [6] 程明, 魏传晚, 郝远强, 等. 二茂铁修饰的A $\beta$ 抑制剂的合成与性质[J]. 中国科技论文在线(Sciencepaper Online), 2000, 4(6): 431-434.
- [7] 梁盛宗, 忻鼎丞, 龙伯华, 等. 异维A酸二茂铁衍生物的合成及其细胞毒活性的研究[J]. 有机化学(Chinese Journal of Organic Chemistry), 2009, 29(7): 1 092-1 095.
- [8] JIA Run-hong, YAN Shu, JIANG Bo, et al. Extension of a cascade reaction: Microwave-assisted synthesis of the GFP chromophore derivatives[J]. J Heterocyclic Chem, 2007, 47: 354-357.
- [9] 牛效迪, 付强, 潘亚茹, 等. 酞菁钴吡啶轴向配合物的合成及表征[J]. 分子科学学报(Journal of Molecular Science), 2005, 21(3): 25-28.
- [10] 钮倩倩, 潘利华, 李珍, 等. 2,4-二溴-4-氨基吡啶的合成[J]. 分子科学学报(Journal of Molecular Science), 2006, 22(6): 401-404.
- [11] LI Q, MITSCHER L A, SHEN L L. The 2-pyridone antibacterial agents: Bacterial topoisomerase inhibitors[J]. Med Res Rev, 2000, 20: 231-293.
- [12] COX R J, O'HAGAN D. Synthesis of isotopically labeled 3-amino-2-phenylpropionic acid and its role as a precursor in the biosynthesis of tenellin and tropic acid[J]. J Chem Soc Perkin Trans, 1991, 15: 2 537-2 540.
- [13] NAGARAIJAN M, XIAO X S, ANTONY S, et al. Design, synthesis, and biological evaluation of indenoisoquinoline topoisomerase inhibitors featuring polyamine side chains on the lactam nitrogen[J]. J Med Chem, 2003, 46: 5 712-5 724.
- [14] DESHANG P, CIPOLLINA J A, LOWMOSTER N K. A general method for the synthesis of tetramic acid derivatives[J]. J Org Chem, 1988, 53: 1 356-1 364.
- [15] KOZIKOWSKI A, CAMPANI G, SUN L Q, et al. Identification of a more potent analogue of the naturally occurring alkaloid huperzine; Predictive molecular modeling of its interaction with AChE[J]. J Am Chem Soc, 1996, 118: 11 357-11 362.
- [16] BECKMAN R K, POTENZA J C, ENHOLM E J. Synthetic studies directed toward naturally occurring tetramic acids: Synthesis of (-)-methylidiginate and the tetramic acid subunit for streptolydigin[J]. J Org Chem, 1987, 52: 469-472.
- [17] DRAGOVICH P S, PRINS T J, ZHOU R, et al. Structure-based design, synthesis, and biological evaluation of irreversible human rhinovirus 3C protease inhibitors: Structure-activity studies of orally bioavailable, 2-pyridone-containing peptidomimetics[J]. J Med Chem, 2002, 45: 1 607-1 623.

(下转第 13 页)

### 3 对极距离正则图相关联的认证码

此处,总假定  $\Gamma=(X,R)$  是  $n$  个点的直径为  $d$  的对极距离正则图。

构造 II 设信源集  $S$  是  $\Gamma$  中的  $k_d$  个点,设  $E=M=X$ ,对每一个点  $x \in X$ ,设  $e_x$  是一个从  $S$  到  $\Gamma_d(x)$  的双射,对任意一个信源  $s$  和一个编码规则  $x$ ,定义  $f(s,x)=e_x(s)$ ,那么  $(S,E,M;f)$  是一个认证码。

定理 3 构造 II 是一个认证码。

证明:

根据以上的构造可知  $f(s,x)=e_x(s)$ ,  $s \in S, x \in E$  是一个映射。

对任意  $y \in M$ ,取  $x \in E$ ,得到一个双射  $e_x: S \rightarrow \Gamma_d(x)$ ,那么存在  $s \in S$ ,使得  $e_x(s)=x$ ,所以  $f$  是一个满射。

对于任意  $x_1, x_2 \in M$  和  $y \in E$ ,如果  $s_1, s_2 \in S$ ,使得  $f(s_1, y)=f(s_2, y)$ ,即  $e_y(s_1)=e_y(s_2)$ ,这里  $s_1, s_2 \in S$ ,因为  $e_y$  是一个双射,所以  $s_1=s_2$ ,于是  $(S,E,M;f)$  是一个认证码。

定理 4 以上构造 II 得到一个认证码,其参数分别为  $|S|=k_d, |E|=|M|=n$ 。成功地模仿攻击概率和成功地替换攻击概率分别为

$$P_1 = \frac{k_d}{n}, P_s = \frac{k_d - 1}{k_d}.$$

证明:

根据  $\Gamma=(X,R)$  的定义可知  $|S|=k_d, |E|=|M|=n$ 。成功地模仿攻击概率为

$$P_1 = \frac{k_d}{n}.$$

成功地替换攻击概率为

$$P_s = \frac{\max_{1 \leq j \leq d} P_{dd}^j}{k_d},$$

如果  $1 \leq j \leq d-1$ ,那么  $P_{dd}^j=0$ ,若  $j=d$ ,那么  $P_{dd}^d=k_d-1$ ,于是

$$P_s = \frac{P_{dd}^d}{k_d} = \frac{k_d - 1}{k_d}.$$

在此利用距离正则图的子图构造了 2 类较优的认证码,丰富和发展了距离正则图的应用。

#### 参考文献:

- [1] WAN Z. Further construction of cartesian authentication codes from symplectic geometry[J]. Northeastern Mathematical Journal, 1992, 8: 4-20.
- [2] GAO S, GAO Y. Using a class of 1-dimensional non-isotropic subspaces in pseudo-symplectic geometry over a finite field to construct PBIB designs[J]. Northeastern Mathematical Journal, 1996, 2: 34-42.
- [3] WAN Z. Construction of cartesian authentication codes from unitary geometry[J]. Designs, Codes and Cryptology, 1992, 2: 333-356.
- [4] YOU H, GAO Y. Some new construction of Cartesian authentication codes from symplectic geometry[J]. System Sciences and Mathematical Sciences, 1994, 4: 317-327.
- [5] 高锁刚. 利用有限域上酉几何构造两类 Cartesian 认证码[J]. 高校应用数学学报 A 辑(中文版)(Applied Mathematic-A Journal), 1996, 11(3): 343-345.
- [6] BROUWER A E, COHEN A M, NEUMAIER A. Distance-Regular Graphs[M]. Berlin: Springer Verlag, 1989.

#### (上接第 10 页)

- [18] PARLOW J J, KURUMBAIL R G, STEGEMAN R A, et al. Design, synthesis, and crystal structure of selective 2-pyridone tissue factor VIIa inhibitors [J]. J Med Chem, 2003, 46: 4 696-4 701.
- [19] CARLES L, NARKUNAN K, PENLOU S, et al. 2-Pyridones from cyanoacetamides and enecarbonyl compounds: Application to the synthesis of nothapodytine B [J]. J Org Chem, 2002, 66: 4 304-4 308.
- [20] ZHUANG Qi-ya, JIA Run-hong, TU Shu-jiang, et al. Green chemistry approach to the synthesis of 2-amino-4-aryl-6-ferrocenyl-pyridine derivatives by a one-pot reaction in aqueous medium[J]. J Heterocyclic Chem, 2007, 44: 895-900.
- [21] JIA Run-hong, TU Shu-jiang. 2-Amino-4-(4-bromophenyl)-6-ferrocenylpyridine-3-Carbonitrile [J]. Acta Cryst, 2008, E64, m135.