

1,4-二哌啶基-2,3-二(4-甲基苯基)-2,3-丁二醇 的结构研究

尹湛峰

王国雄 周兆林 冯骏材

(南京化工学院应用化学系)

(南京大学化学系)

周忠远 郁开北

(中国科学院成都分院分析测试中心)

摘要 测定了1,4-二哌啶基-2,3-二(4-甲基苯基)-2,3-丁二醇(*dl*)的晶体结构,并在此基础上用半经验分子轨道理论方法研究了该分子的电子结构,讨论了分子结构的一些特征。

关键词 二氨基哌啶醇 晶体结构 分子轨道

氨基醇类化合物具有解痉镇静作用^[1],双氨基醇的合成也很活跃^[2~4]。陈伟兴等用 TiCl_3 水溶液与 α -和 β -氨基酮反应,合成了二氨基哌啶醇化合物^[5]。本文在此基础上测定了标题化合物(PTB)的晶体结构,为研究二氨基哌啶醇的生理作用提供了结构依据;进一步研究了其电子结构,并用分子轨道理论结合原子之间的重叠集居数讨论了分子结构的一些特征。

实 验

选取 $0.4\text{ mm} \times 0.1\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ 的无色透明晶体置于R3M/E四圆X射线衍射仪上,用 $\text{MoK}\alpha$ 射线,以 ω - 2θ 扫描方式,在 $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ 范围内收集到独立衍射点3735个,其中可观察点2159个。由强度数据确定该晶体属单斜晶系,空间群 $P2_1/n$ 。经自编CHDU和P3程序确定晶体学数据为: $a = 12.869(3)\text{ \AA}$, $b = 16.253(5)\text{ \AA}$, $c = 12.949(4)\text{ \AA}$, $\beta = 110.90(0.02)^\circ$; $V = 2530.3\text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $F(000) = 951.8(e)$ 。

分析由直接法算出的 E 图,并经Fourier合成得到全部非氢原子坐标,其坐标参数及各向同性、各向异性温度参数经最小二乘修正后,再加入由差值Fourier合成找出的全部氢原子坐标及各向同性温度参数进行最小二乘修正直至收敛,最终偏差因子 $R = 0.0643$ 。所得全部非氢原子坐标和热振动参数、部分键长、部分键角分别列于表1、表2、表3中,分子结构示于图1。

CNDO/2计算工作在美国产的Honeywell计算机上进行,量化参数选自文献[6]。

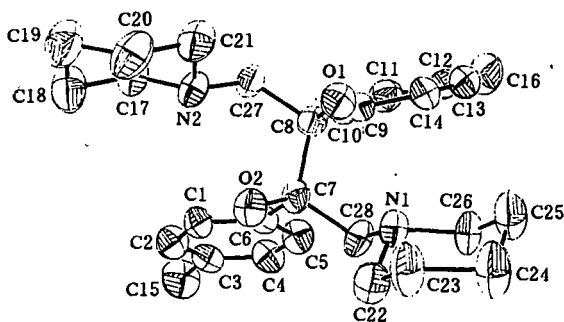


图1 PTB的分子结构

表 1 非氢原子坐标($\times 10^4$)及其热振动参数($\text{\AA} \times 10^3$)

原子	x	y	z	U^*	原子	x	y	z	U^*
O(1)	2832(2)	2390(1)	3963(2)	51(1)	C(13)	1666(3)	425(2)	5218(3)	63(2)
O(2)	2395(2)	2503(1)	1726(2)	46(1)	C(14)	1990(3)	1071(2)	4711(3)	54(2)
N(1)	670(2)	2658(2)	2586(2)	42(1)	C(15)	2248(3)	-925(2)	-838(3)	76(2)
N(2)	4547(2)	2143(2)	2965(2)	44(1)	C(16)	1463(4)	-1090(3)	5567(5)	92(3)
C(1)	2806(3)	1080(2)	777(3)	48(2)	C(17)	5438(4)	1790(3)	2633(4)	58(2)
C(2)	2863(3)	448(2)	82(3)	52(2)	C(18)	5878(3)	2426(3)	2035(3)	75(2)
C(3)	2210(3)	-238(2)	-45(3)	47(2)	C(19)	6289(3)	3186(3)	2732(3)	78(2)
C(4)	1506(3)	-283(2)	535(3)	55(2)	C(20)	5403(3)	3505(2)	3142(3)	70(2)
C(5)	1466(3)	342(2)	1250(3)	50(2)	C(21)	5009(3)	2844(2)	3730(3)	57(2)
C(6)	2114(3)	1047(2)	1386(3)	38(1)	C(22)	319(3)	3345(2)	1794(3)	52(2)
C(7)	2065(3)	1764(2)	2132(3)	39(1)	C(23)	212(3)	4138(2)	2364(3)	63(2)
C(8)	2864(3)	1645(2)	3384(3)	40(1)	C(24)	-600(3)	4032(2)	2971(3)	72(2)
C(9)	2522(3)	921(2)	3954(3)	41(2)	C(25)	-306(3)	3283(2)	3699(3)	65(2)
C(10)	2730(3)	104(2)	3777(3)	51(2)	C(26)	-185(3)	2523(2)	3080(3)	54(2)
C(11)	2403(3)	-532(2)	4301(3)	59(2)	C(27)	4082(3)	1507(2)	3486(3)	44(2)
C(12)	1858(3)	-385(2)	5032(3)	59(2)	C(28)	849(3)	1901(2)	2046(3)	45(2)

* 等价各向同性 U 定义为正交的 U_{ij} 张量迹的 1/3.表 2 键长($\text{\AA}$)

O(1)—H	0.855(28)	C(9)—C(14)	1.402(6)	C(3)—C(15)	1.529(5)
O(2)—H	0.899(30)	C(12)—C(16)	1.517(7)	C(7)—C(8)	1.592(4)
N(1)—C(26)	1.474(5)	C(17)—C(18)	1.517(7)	C(8)—C(9)	1.535(5)
N(2)—C(17)	1.477(6)	C(19)—C(20)	1.511(7)	C(9)—C(10)	1.391(5)
N(2)—C(27)	1.473(5)	C(22)—C(23)	1.516(5)	C(10)—C(11)	1.383(5)
C(1)—C(6)	1.386(6)	C(24)—C(25)	1.503(5)	C(11)—C(12)	1.386(6)
C(2)—C(3)	1.371(5)	O(1)—C(8)	1.433(4)	C(12)—C(13)	1.376(5)
C(3)—C(4)	1.370(6)	O(2)—C(7)	1.435(4)	C(13)—C(14)	1.380(6)
C(4)—C(5)	1.388(5)	N(1)—C(22)	1.474(4)	C(18)—C(19)	1.511(6)
C(5)—C(6)	1.391(5)	N(1)—C(28)	1.473(4)	C(20)—C(21)	1.506(6)
C(6)—C(7)	1.528(5)	N(2)—C(21)	1.488(4)	C(23)—C(24)	1.525(7)
C(7)—C(28)	1.544(5)	C(1)—C(2)	1.385(5)	C(25)—C(26)	1.510(6)
C(8)—C(27)	1.542(5)				

表 3 键角($^\circ$)

C(8)—O(1)—H	107.5(20)	C(7)—C(8)—C(9)	113.0(2)	C(6)—C(7)—C(8)	113.2(2)
C(1)—C(6)—C(7)	120.6(3)	C(7)—C(8)—C(27)	111.9(3)	C(8)—C(7)—C(28)	111.1(3)
O(2)—C(7)—C(6)	108.8(3)	C(8)—C(9)—C(10)	123.2(3)	O(1)—C(8)—C(9)	109.2(3)
O(2)—C(7)—C(28)	106.1(2)	C(7)—O(2)—H	106.6(19)	O(1)—C(8)—C(27)	107.3(2)
C(6)—C(7)—C(28)	109.5(2)	C(5)—C(6)—C(7)	123.4(3)	C(9)—C(8)—C(27)	107.7(2)
O(1)—C(8)—C(7)	107.6(2)	O(2)—C(7)—C(8)	107.8(2)	C(8)—C(9)—C(14)	119.9(3)

结构描述与讨论

从图 1 看出 PTB 分子中 C_7 、 C_8 为 2 个手性碳原子, 各自连接了对甲苯基、哌啶-N-亚甲基和羟基, 可以形成 meso 和 *dl* 异构体. 本文测定的 *dl* 异构体的晶体结构中, 有 2 个由异侧羟基与哌啶基上的氮原子形成的氢键. 根据结构数据, 分子中的 O_1 与 O_2 、 O_1 与 N_1 、 O_2 与 N_2 都有形成氢键的可能, 它们之间的距离分别为: $O_1 \sim O_2$ 2.75 $\text{\AA}$; $O_1 \sim N_1$ 2.75 $\text{\AA}$; $O_2 \sim N_2$ 2.72 $\text{\AA}$. 实际上是在 O_1 与 N_1 、 O_2 与 N_2 之间生成了 2 个分子内氢键, 构成 2 个六员环. 若在 O_1 与 O_2 之间只生成 1 个氢键^[7], 从能量上看, 显然不及生成 2 个氢键来得稳定.

通过结构分析, 还发现 C₇—C₈ 键长为 1.592 Å, 比正常 C—C 键长 1.54 Å^[8] 长, 除了因所连基团位阻较大从而产生排斥的空间因素之外, 还有其它因素. 为探讨 C—C 键增长的其它因素, 用 CNDO/2 方法研究了 PTB 分子的电子结构.

进行计算时, 原点取在 C₇—C₈ 键的中点, X 轴取在 C₈ 的延长线上, Z 轴取在 C₇ 到 O₁ 和 O₂ 间连线中点的延长线上. 结果表明, 没有发现贯穿全分子的共轭体系, 但有许多局部 π 键, 这和预期的结果一致, 因为整个分子并不共平面.

在图 2 的 ψ_{31} 中 C₇、C₈ 的 p_z 轨函形成 σ 键, C₇ 与 O₂、C₈ 与 O₁ 又参与 x 方向的 π 键, 故轨函的分布就不能完全集中在 C₇—C₈ 之间的 σ 键上, 即 C₇、C₈ 间的部分电子通过形成 π 键转移到 O₁ 与 C₈、O₂ 与 C₇ 之间, 从而削弱了 C₇—C₈ σ 键的强度, 表现出 C₇—C₈ 比一般 C—C 键要长. 从原子之间的重叠集居数也可看出, C₇—C₈ 的集居数为 1.29, 而 C₆—C₇、C₈—C₉、C₇—C₂₈ 和 C₈—C₂₇ 的集居数分别为 1.43、1.42、1.38 和 1.39, 此弱彼强, 比较明显.

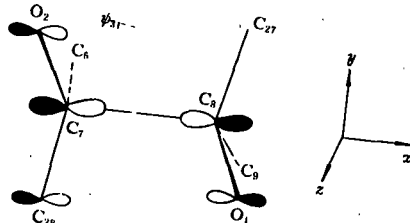


图 2 分子轨道示意图

参 考 文 献

- 1 Denton J J, Lawson V A, Neier W B, Turner R J. J Am Chem Soc, 1949, 71, 2050
- 2 Mannich C, Heilner G. Ber, 1922, 55B, 356
- 3 Allen M J, Fearn J E, Levine H A. J Chem Soc, 1952, 2220
- 4 Andrieux C P, Saveant J M. Bull Soc Chim Fr, 1972, 3281
- 5 陈伟兴, 周兆林, 冯骏材. 高等学校化学学报, 1989, 10(9): 1207
- 6 波普尔 J A, 贝弗里奇 D L 著. 江元生译. 分子轨道近似方法理论. 北京: 科学出版社, 1978, 74
- 7 Stocker J H, Kern D H. J Org Chem, 1968, 33, 291
- 8 Dunitz J D. X-Ray Analysis and Structure of Organic Molecules. Ithaca and London: Cornell Univ Press, 1979, 338

Studies on the Structure of

1, 4-Dipiperidiny1-2, 3-bis(4-methylphenyl)-2, 3-Butanediol (*dl*)

Yin Zhanfeng

(Department of Applied Chemistry, Nanjing Institute of Chemical Technology, Nanjing)

Wang Guoxiong, Zhou Zhaolin, Feng Juncai

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing)

Zhou Zhongyuan, Yu Kaibei

(Chengdu Center of Analysis and Determination, Academia Sinica, Chengdu)

Abstract The crystal structure of 1, 4-dipiperidiny1-2, 3-bis(4-methylphenyl)-2, 3-butanediol (*dl*) was determined. Its electronic structure was studied by CNDO/2 method. Some structural characters were discussed.

Keywords Diaminopinacol, Crystal structure, Molecular orbital

(X, G)