

71: 2 331

8 Xiong G C. Transport property and magnetoresistance behavior in $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ films. Solid State Communi, 1996, 97: 777

9 Chen B X. Large magnetothermopower in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films. Physical Rev B, 1996, 53: 5 094

(1997-10-30 收稿, 1998-02-15 收修改稿)

手性 α -硝基酯, α -亚硝基酯和 α -羰基酯的异构化及分子内氢键

康富安 冯志强 尹承烈

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

摘要 报道了手性 α -硝基酯 **1**, α -亚硝基酯 **2** 和 α -羰基酯 **3** 有趣并各具特色的异构化及分子内氢键现象, 并对此予以合理的解释.

关键词 异构化 分子内氢键 α -羰基酯 γ -丁内酯

异构化和分子内氢键是某些化合物特殊而又重要的特征, 因为这些特征通常能对这些化合物的物理化学性质及生物活性产生显著的影响^[1]. 最近, 我们合成了稳定的且为对映体纯的手性氮酸, α -硝基酯 **1** (图 1). 对于其衍生物的研究取得了一些有意义的结果^[2~4]. 本文将报道手性 α -硝基酯 **1**, 及其 2 个衍生物手性 α -亚硝基酯 **2** 和手性 α -羰基酯 **3** 各具特色的发生异构化及形成分子内氢键的现象 (图 1).

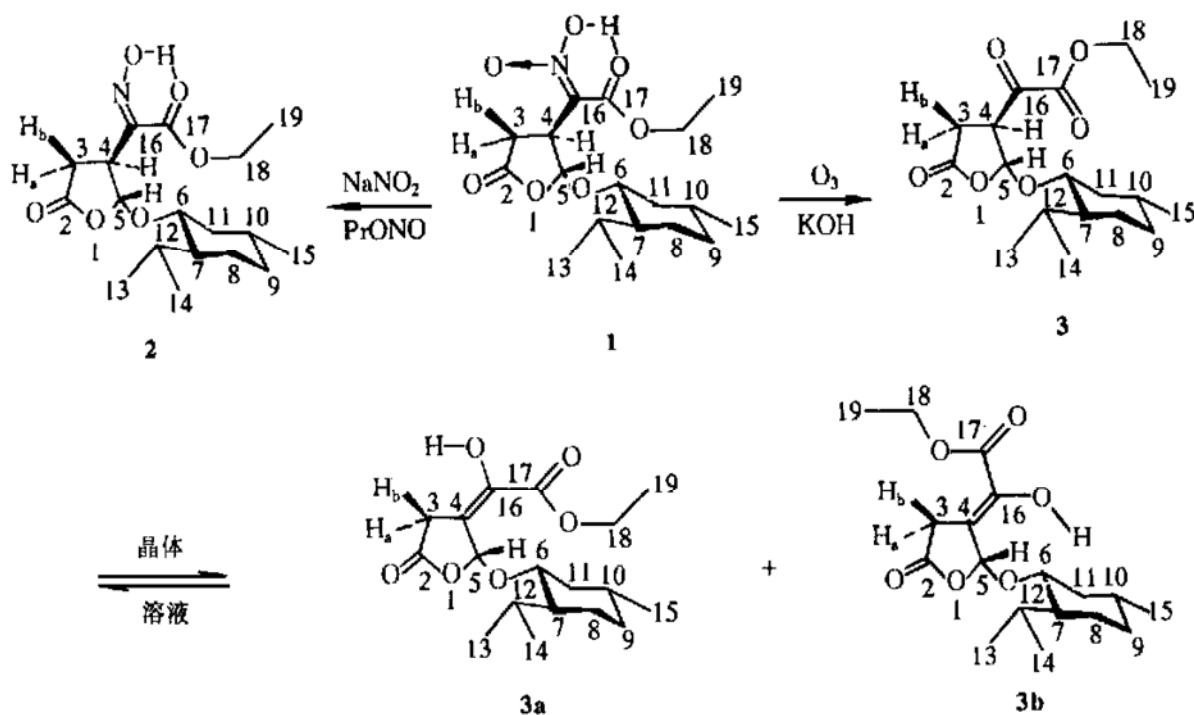


图 1 化合物 **1**~**3** 的异构化和分子内氢键

1 实验

元素分析在 Perkin_Elmer 240C 分析仪上测定. IR 谱在 Hitachi 260_50 光谱仪上测定. ^1H 和 ^{13}C NMR 谱在 Varian 200 光谱仪上测定(溶剂 CDCl_3 , 内标 TMS). 旋光度在 Perkin_Elmer 241 MC 旋光仪上测定. 熔点(未校正)在 Yanaco MP_500 熔点仪上测定. 化合物 **1** 的合成及表征见文献[2].

1.1 (4S*, 5R)_(+)_4[1'-(酸式)亚硝基_1'-乙氧羰基甲基]_5[(1R)-孟氧基]- γ -丁内酯 **2**

化合物 **1** (5.4 g, 15 mmol), 亚硝酸钠(10 g, 0.15 mol) 和亚硝酸丙酯(12 g, 0.15 mol) 在氮气下溶于 DMSO (40 mL). 在 23~28 °C 避光搅拌 2 d 后, 将反应混合物倒入冰水中(400 mL) 得粗产品. 用乙醚_石油醚重结晶得到 **2** 的白色晶体 4.0 g (78%): m. p. 121~122 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 118^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); IR (KBr) 3 250, 1 745, 1 725, 1 688, 1 590 cm^{-1} ; ^1H NMR $\delta = 0.66 \sim 1.14$ (m, 14H), 1.29 (t, 3H), 1.55 (m, 2H), 2.11 (m, 2H), 2.36 (dd, 1H, $J = 17.2, 11.5$), 2.88 (dd, 1H, $J = 17.2, 3.2$), 3.35 (dd, 1H, $J = 10.5, 4.1$), 3.53 (dd, 1H, $J = 11.5, 3.2$), 4.26 (q, 2H), 5.74 (s, 1H), 11.35 (br s, 1H); ^{13}C NMR $\delta = 14.2, 16.2, 21.2, 22.4, 23.4, 25.7, 31.9, 32.5, 34.7, 43.5, 46.8, 50.1, 62.1, 81.6, 111.4, 153.9, 160.3, 171.7$; 元素分析 $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NO}_6$, 计算值: C, 60.81; H, 8.23; N, 3.94. 实测值: C, 60.92; H, 8.26; N, 3.95.

1.2 (4R*, 5R)_(-)_4-乙氧基草酰基_5[(1R)-孟氧基]- γ -丁内酯 **3**

化合物 **1** (2.0 g, 5.4 mmol) 和氢氧化钾(0.33 g, 5.9 mmol) 溶于甲醇中(25 mL). 搅拌 5 min 后, 将反应混合物冷至 0 °C, 并通入臭氧(需要指出的是, 在 -78 °C^[5,6] 至 -20 °C 时此反应不能发生). 反应的进程用 TLC 来监测. 反应结束后, 旋去溶剂. 将残留物溶于乙醚(50 mL), 依次用 20% NaOH, 水和盐水洗涤, 用 Na_2SO_4 干燥. 旋去溶剂后得粗品, 用石油醚_二氯甲烷重结晶得到 **3** 的白色晶体 1.5 g (83%): m. p. 58~61 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 134^\circ$ (c 0.83, CH_2Cl_2); IR (CHCl_3) 1 790, 1 760, 1 750, 1 730 cm^{-1} ; ^1H NMR $\delta = 0.7 \sim 1.3$ (m, 14H), 1.40 (t, 3H), 1.65 (m, 2H), 2.10 (m, 2H), 2.78 (dd, 1H, $J = 18.0, 4.8$), 2.97 (dd, 1H, $J = 18.0, 9.4$), 3.55 (dd, 1H, $J = 10.6, 4.2$), 3.93 (ddd, 1H, $J = 9.4, 4.8, 2.2$), 4.38 (q, 2H), 5.86 (d, 1H, $J = 2.2$); ^{13}C NMR $\delta = 13.9, 15.5, 20.8, 22.1, 22.9, 25.3, 29.2, 31.2, 34.1, 39.6, 47.5, 50.4, 63.3, 77.8, 99.4, 159.6, 173.5, 189.5$; 元素分析 $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{NO}_6$, 计算值: C, 63.53; H, 8.24. 实测值: C, 63.48; H, 8.21.

2 结果和讨论

化合物 **1**~**3** 的部分 IR, ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据列于表 1~3. 其中, 化合物 **1**~**3** 的 H_{3a} 和 H_{3b} 的化学位移发生次序颠倒的现象(表 2) 意味着其内酯环采取了不同的构象^[3].

表 1 部分 IR 谱数据

化合物	O—H	$\text{C}_2=\text{O}$	$\text{C}_{16}=\text{N}$	$\text{C}_{17}=\text{O}$	$\text{C}_{16}=\text{O}$	$\text{C}_4=\text{C}_{16}$
1	3 225	1 745, 1 725	1 635	1 680		
2	3 250	1 745, 1 725	1 590	1 688		
3		1 790, 1 760		1 730	1 750	
3a+ 3b	3 500, 3 375	1 770		1 725		1 630

表2 部分 ^1H NMR 谱数据

化合物	H ₅	H ₄	H ₆	H _{3a}	H _{3b}
1	5.37	3.73	3.38	2.64	2.94
2	5.48	3.54	3.37	2.38	2.88
3	5.87	3.94	3.55	2.97	2.78

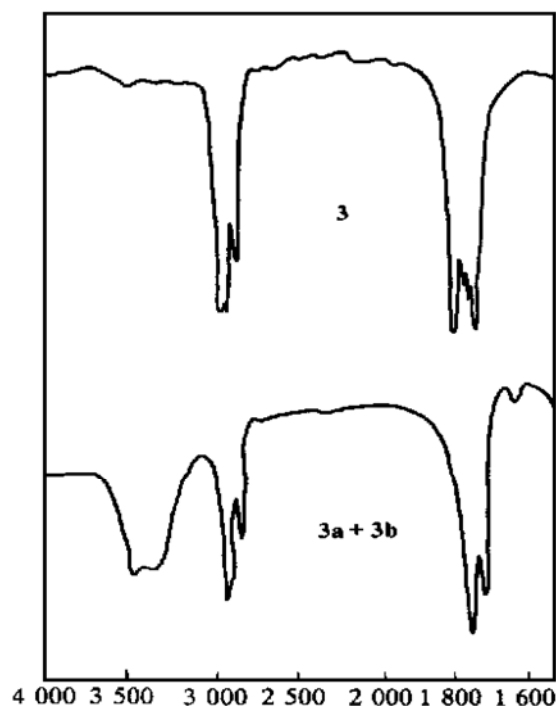
表3 部分 ^{13}C NMR 谱数据

化合物	C ₂	C ₁₇	C ₅	C ₁₆	C ₆	C ₁₈
1	176.5	158.7	109.3	103.4	82.3	62.0
2	171.7	160.3	111.4	153.9	81.6	62.1
3	173.5	159.6	99.4	189.5	77.8	63.3

根据下列特征光谱数据: IR $3\,225\text{ cm}^{-1}$ ($\text{O}-\text{H}$), $1\,635\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}_{16}=\text{N}$), $1\,680\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}_{17}=\text{O}$), ^1H NMR $\delta=9.70$ ($\text{O}-\text{H}$), ^{13}C NMR $\delta=103.4$ (C_{16}), 可以得出: 化合物 **1** 中的硝基完全异构化为酸式硝基, 并形成一个六元环分子内氢键^[2]. 同样, 根据下列特征光谱数据: IR $3\,250\text{ cm}^{-1}$ ($\text{O}-\text{H}$), $1\,590\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}_{16}=\text{N}$), $1\,688\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}_{17}=\text{O}$), ^1H NMR $\delta=11.35$ ($\text{O}-\text{H}$), ^{13}C NMR $\delta=153.9$ (C_{16}), 也可以得出: 化合物 **2** 中的亚硝基完全异构化为酸式亚硝基, 并形成一个六元环分子内氢键. 尽管化合物 **1** 在晶体状态时相当的稳定, 但其在溶液中长期放置时会自发地异构化为硝基化合物^[2]. 相反, 化合物 **2** 在各种溶剂中均未发现异构化现象. 显然, 这与以往的观测结果相符, 即在硝基化合物_氮酸^[7]和亚硝基化合物_肟的“平衡体系”中, 硝基化合物和肟是更稳定的存在形式, 原因是硝基存在共振杂化体可被稳定化, 而亚硝基则不存在共振杂化体^[1].

出乎意料的是, 当化合物 **3** 从一种状态(溶液)变为另一种状态(晶体)时, 发生了酮式结构完全异构化为烯醇式结构的奇特现象. 化合物 **3** 在溶液中是完全以酮式结构存在的, 这可由下列光谱数据证明: IR (CHCl_3): $1\,745\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}_{16}=\text{O}$), $1\,730\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}_{17}=\text{O}$) (图2), ^1H NMR (CDCl_3) $\delta=3.93$ (ddd, 1H, $J=9.4, 4.8, 2.2$; H_4), ^{13}C NMR (CDCl_3) $\delta=189.5$ (C_{16}). 然而, 在晶体状态时化合物 **3** 却完全异构化为烯醇式结构 **3a** 和 **3b** 的混合物, 这可由其红外光谱数据证明: IR (KBr) $3\,500\text{ cm}^{-1}$ ($\text{O}-\text{H}$), $3\,375\text{ cm}^{-1}$ ($\text{O}-\text{H}$), $1\,630\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}_4=\text{C}_{16}$) (图2).

众所周知, $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 在形成分子内氢键后, 其红外吸收峰总是向低频方向移动(对于化合物 **1** 和 **2**, 其 $\text{O}-\text{H}$ 吸收峰出现在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 以下, 而 $\text{C}_{17}=\text{O}$ 吸收峰则出现在 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 以下). 根据 **3a** 和 **3b** 中 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{C}_{17}=\text{O}$ 分别出现在 $3\,300$

图2 酮式结构 **3** 和烯醇式结构 **3a+ 3b** 的 IR 谱

和 1700 cm^{-1} 以上高频区的事实, 可以断定在 **3a** 和 **3b** 中不存在分子内氢键. 这可能是因为五元环分子内氢键因存在较大的键角张力而一般难以稳定存在^[1]. 此外, 根据有机官能团的立体电子效应理论^[8], **3a** 和 **3b** 中的 O—H 应与 $\text{C}_4=\text{C}_{16}$ 呈顺式共平面的关系, 这样一来 O—H 中氧原子上的孤对电子的空间取向才可能与 $\text{C}_4=\text{C}_{16}$ 呈反式共平面的关系. 类似这样的空间取向据认为是一种更为稳定的结构^[8]. 显然, 这种空间取向抑制了 **3a** 和 **3b** 中 O—H 和 $\text{C}_{17}=\text{O}$ 形成分子内氢键的可能.

3a 和 **3b** 的结构分析被某一相似化合物的结构分析所佐证. 据报道, 化合物 **4** 不论在晶体状态还是在溶液状态均完全以烯醇式结构 **4a** 的形式存在^[9] (图3). **4a** 的 O—H 与 $\text{C}_2=\text{O}$ 形成六元环分子内氢键, 而没有与 $\text{C}_7=\text{O}$ 形成五元环分子内氢键, 这可由下列光谱数据^[9]

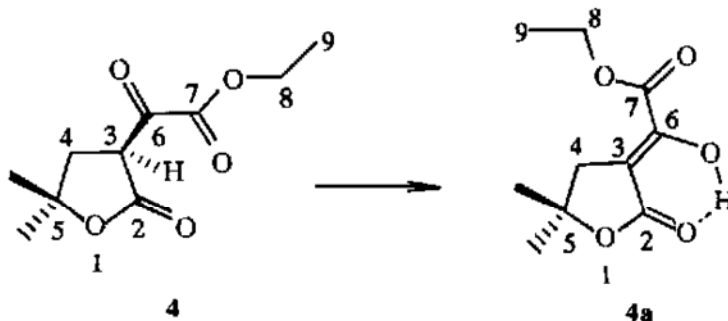


图3 化合物 **4** 的异构化和分子内氢键

得到说明: IR (KBr): 3400 cm^{-1} (O—H), 1725 cm^{-1} ($\text{C}_7=\text{O}$), 1695 cm^{-1}

($\text{C}_2=\text{O}$), 1650 cm^{-1} ($\text{C}_3=\text{C}_6$), $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta=10.6$ (O—H). 考虑到前面提到的2个解释, 这一结果显得并不奇怪, 即六元环分子内氢键要比五元环分子内氢键更稳定, 同时 O—H 中氧原子的孤对电子的空间取向与 $\text{C}_3=\text{C}_6$ 呈反式共平面的关系.

对于化合物**3**所发生的酮式和烯醇式之间的完全异构化现象, 则认为是源于其本身的特殊结构和其所受到的溶剂化效应. 尽管在 **3a** 和 **3b** 中不存在分子内氢键, 但完全有可能通过分子间 O—H 与 O—H 的偶极缔合作用形成分子间氢键, 其结果有利于饱和溶液中分子的聚集状态即晶体的形成. 但是, 由于严重的空间位阻作用, **3a** 和 **3b** 分子间的氢键作用毕竟较弱. 这样, 当 **3a** 和 **3b** 溶于溶剂中时, 松散的分子间的氢键作用即被溶剂化作用所破坏, 使 **3a** 和 **3b** 分别成为孤立的分子. 这时, $\text{C}_4=\text{C}_{16}$ 上的 O—H 成为极不稳定的结构单元, 它马上会异构化为酮式结构 **3**.

综上所述, 本文报道了手性 α -硝基酯 **1**, α -亚硝基酯 **2** 和 α -羰基酯 **3** 有趣并各具特色的异构化及分子内氢键现象, 并对此予以合理的解释.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 29372038), 国家教委博士点基金和北京中关村地区联合测试基金(批准号: 96J56GP-235)资助项目.

参 考 文 献

- 1 March J. Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure. New York: Wiley, 1985. 66~74
- 2 Kang F A, Yin C L, She S W. Synthesis and characterization of chiral nitronic esters via O -alkylation of $(4S^*, 5R)$ -4-(1'-nitro-1'-carbethoxymethyl)-5-(1R)-menthyloxy]-3, 4-dihydro-2(5H)-furanone with alkyl halides. J Org Chem, 1996, 61: 5523~5527
- 3 Kang F A, Yin C L. Correlation between optical rotation sign and conformation of γ -butyrolactones. J Chem Soc, Chem Commun, 1997: 579~580

- 4 Kang F A, Yin C L. First completely stable axial conformers of monosubstituted cyclohexanes at room temperature. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 8 562~ 8 563
- 5 McMurry J E, Melton J, Padgett H. A new method for converting nitro compounds into carbonyls: ozonolysis of nitronates. *J Org Chem*, 1974, 39: 259~ 260
- 6 Lehr F, Gonnermann J, Seebach D. Reactions of dilithio_nitroalkanes and dilithio_allylnitroalkanes with carbonyl compounds. *Helv Chim Acta*, 1979, 62: 2 258~ 2 275
- 7 Kohler E P, Stone J F. Some highly phenylated aliphatic nitro compounds. *J Am Chem Soc*, 1930, 52: 761~ 768
- 8 Deslongchamps P. *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*. Oxford: Pergamon Press, 1983. 54~ 56
- 9 黄量, 席与珪, 郭积玉, 等. 三尖杉酯碱的半合成. *中国科学*, 1979(11): 1 028~ 1 037

(1997-06-17 收稿, 1998-01-24 收修改稿)

含氮的氢键团簇(Me_2NH) $_n$ 的量子化学 从头计算研究

吴国胜 邹鹏 陈文武 杨达林* 严继民

(中国科学院化学研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080. * 联系人)

摘要 选择氢键团簇(Me_2NH) $_n$ 作为模型研究体系, 采用量子化学从头计算方法(HF/3-21G)对(Me_2NH) $_n$ ($n=1\sim 4$) 体系进行了结构优化. (Me_2NH) $_n$ 团簇有链状和环状两种构型, 环状构型由于多形成一个氢键, 能量更低, 结构更为稳定. 另外比较(Me_2NH) $_n$ 与(NH_3) $_n$ 团簇, 两者结构相似, 但由于甲基的给电子作用, 使(Me_2NH) $_n$ 中的氢键增强.

关键词 (Me_2NH) $_n$ 氢键 从头计算 团簇的链状和环状结构

由于激光、同步辐射、分子束和飞行时间质谱等实验技术的应用, 分子间通过氢键形成团簇的研究已成为非常活跃的领域. (NH_3) $_n$ 是研究最为广泛的一种团簇, 实验^[3] 和理论计算^[1, 2] 都已十分深入. 相对而言, 含取代基的有机胺的氢键团簇的研究较少. 我们曾用同步辐射光电离的方法研究了六氢吡啶分子形成的氢键团簇^[4], 并结合质谱对团簇的可能结构做了推测, 本文从理论上验证其合理性. 六氢吡啶团簇的结构几何参量较多, 为简化计算, 我们选择(Me_2NH) $_n$ 作为模型研究体系.

在保证精确性的情况下, 参考文献趋势采用 HF/3_21G 基组. 先对 Me_2NH 的结构做 HF/3_21G 水平的全优化, 结果 $R_{\text{C-H}} = 0.1106 \text{ nm}$, $R_{\text{N-C}} = 0.1471 \text{ nm}$, $R_{\text{N-H}} = 0.1006 \text{ nm}$, $\angle\text{HNC} = 110.7^\circ$, $\angle\text{CNC} = 113.4^\circ$ 分子具有 C_s 的对称性, 能量为 -133.4931 a.u. . 由于团簇体系变量较多, 我们仅优化表征团簇主体结构的参数(与 N 原子, H 原子有关的所有参数), 以及与 C 原子有关的键角和二面角, 其余采用单体结构参数. 我们对个别团簇结构也进行过参数全优化, 所得结果与部分优化相比没有明显改变, 因此, 本文选择表征团簇主体结构的参数优化其结果是可靠的. 对环状体系, 采用 C_{nh} 的对称性. 对比不加对称性的计算结果, 两者结构参数、能量基本一致. 因此, 在讨论中我们仅提供有对称性限制的数据.

在 HF/3_21G 的水平下各氢键团簇的计算结果见图 1. 形成氢键后, 对于氢键之中