

内消旋和外消旋 2,3-二异丁酰氧-2,3-二苯基 丁二腈的晶体结构和分子结构

——受-授取代基效应对分子构象的影响

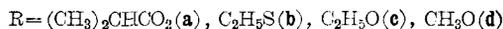
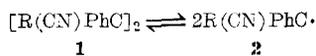
刘中立 王潘奋 吴隆民 刘有成* 孟益民

(兰州大学化学系, 兰州)

王奇光 王欣 祝英

(兰州大学分析测试中心, 兰州)

1979年 Viehe^[1]等人提出了受-授取代基效应 (capto-dative substituent effect) 的概念, 认为在六取代乙烷(**1**)中, 除吸电子取代基 CN 外, 有给电子取代基 R, 则 **1** 比较容易均裂成取代甲基自由基 **2**. 近年来, 受-授取代基效应引起了许多研究者的兴趣^[2-5], 但对具有受-授取代基的多取代乙烷的分子结构和晶体结构, 尚鲜见报道^[6].



本文报道一个新合成的具有受-授取代基的六取代乙烷——2, 3-二异丁酰氧-2, 3-二苯基丁二腈(**1a**)的内消旋及外消旋异构体的单晶 X 射线衍射分析结果, 讨论受-授取代基效应对分子结构的影响.

实 验

1a 由 2, 3-二苯基-2, 3-二羟基丁二腈与异丁酰氯反应制得. 粗产物分别以苯及苯-甲醇混合溶剂分步重结晶, 得纯的内消旋 [**1a**(*meso*)] 及外消旋 [**1a**(*dl*)] 异构体, 并在甲醇中培养制得单晶. 分子的化学结构均经 ¹H NMR, IR 和 MS 确证.

单晶衍射实验在 Enaaf-Nonius CAD 4 四圆单晶衍射仪上进行, 使用经石墨单色化后的 Mo K α 辐射 ($\lambda = 0.711 \text{ \AA}$), 在 $4^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 范围内以 $\omega/2\theta$ 扫描方式进行变速扫描, 扫描速度 $0.96-8.24^\circ/\text{min}$. 对于 **1a**(*dl*) 和 **1a**(*meso*) 单晶, 分别收集到独立的衍射点 4086 和 6476 个.

结构解析在 PDP 11/44 计算机上进行, 使用 SDP 软件包^[7].

结 果

1a(*dl*) 的晶体结构 晶胞参数: $a = 8.987$, $b = 14.449$, $c = 17.985 \text{ \AA}$, $\beta = 102.22^\circ$; $V =$

表 1 非氢原子坐标及偏差

la(<i>dl</i>)				la(<i>meso</i>) (D 组)							
原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O(1)	0.5167 (3)	0.4643 (2)	0.4849 (2)	C(10)	1.0045 (6)	0.2290 (4)	0.8535 (3)	O(1D)	0.1197 (2)	0.4394 (1)	0.5274 (1)
O(2)	0.6647 (3)	0.3100 (3)	0.6692 (2)	C(11)	0.8432 (6)	0.6546 (4)	0.8922 (3)	O(2D)	0.0600 (2)	-0.7415 (2)	0.5360 (2)
O(3)	0.3598 (4)	0.5110 (3)	0.7603 (2)	C(12)	1.1340 (6)	0.2805 (4)	0.8733 (3)	N(1D)	-0.1666 (3)	-0.7095 (2)	0.3885 (2)
O(4)	0.8501 (4)	0.2811 (2)	0.6061 (2)	C(13)	0.7867 (6)	0.6713 (3)	0.8170 (3)	C(1D)	-0.0041 (2)	0.4421 (2)	0.5149 (2)
N(1)	0.5172 (5)	0.3070 (3)	0.8249 (2)	C(14)	1.1447 (5)	0.3644 (4)	0.8415 (3)	C(2D)	-0.0948 (2)	0.3548 (2)	0.4436 (2)
N(2)	0.8317 (5)	0.5057 (3)	0.6185 (2)	C(15)	0.7144 (6)	0.6002 (3)	0.7708 (3)	C(3D)	0.1415 (3)	0.3413 (3)	0.5415 (2)
C(1)	0.6314 (5)	0.4338 (3)	0.7492 (2)	C(16)	1.0212 (5)	0.3993 (3)	0.7879 (3)	C(4D)	0.2808 (3)	0.3622 (3)	0.5685 (3)
C(2)	0.7521 (5)	0.3840 (3)	0.7103 (2)	C(17)	0.3818 (6)	0.5007 (3)	0.6973 (3)	C(5D)	0.3118 (4)	0.2762 (4)	0.6123 (4)
C(3)	0.5634 (5)	0.3631 (3)	0.7920 (2)	C(18)	0.7302 (6)	0.2602 (3)	0.6209 (3)	C(6D)	0.3354 (3)	0.4004 (4)	0.5036 (3)
C(4)	0.7977 (5)	0.4514 (3)	0.6570 (2)	C(19)	0.2731 (6)	0.5193 (4)	0.6225 (3)	C(7D)	-0.0420 (3)	0.4348 (2)	0.5968 (2)
C(5)	0.7019 (5)	0.5128 (3)	0.8003 (2)	C(20)	0.6232 (7)	0.1787 (4)	0.5906 (3)	C(8D)	0.0489 (3)	0.4643 (3)	0.6762 (2)
C(6)	0.8888 (5)	0.3475 (3)	0.7674 (2)	C(21)	0.3429 (9)	0.5816 (4)	0.5766 (4)	C(9D)	0.0123 (4)	0.4590 (3)	0.7498 (2)
C(7)	0.7584 (6)	0.4992 (3)	0.8760 (3)	C(22)	0.5040 (8)	0.2085 (5)	0.5297 (4)	C(10D)	-0.1115 (4)	0.4265 (3)	0.7440 (2)
C(8)	0.8820 (5)	0.2622 (3)	0.8004 (3)	C(23)	0.2134 (7)	0.4319 (4)	0.5863 (3)	C(11D)	-0.2006 (3)	0.3985 (3)	0.6661 (2)
C(9)	0.8302 (6)	0.5693 (4)	0.9232 (3)	C(24)	0.7147 (9)	0.1028 (4)	0.5687 (5)	C(12D)	-0.1660 (3)	0.4013 (2)	0.5922 (2)

2276.78 Å³; $D_c = 1.177 \text{ g/cm}^3$; $Z = 4$; 空间群 $C_{2h}^3 - P2_1/c$. 数据还原后, 利用 Wilson 统计将数据统一到绝对标. 整体标度因子 $K = 0.047$, 温度因子 $B = 5.516$. 经各种校正后数据文件中的反射点数为 3816. 其中强度大于 3.0σ 的反射为 2333 个.

使用 MULTAN 程序, 参与 TANGET 修正的 Σ_2 关系式为 2387 个, PSIZER 品质指标用 82 个弱反射组成的 1756 个相位关系来选择确定. 从一个成功的 E 图中, 一次辨认出全部 30 个非氢原子的位置.

使用块矩阵对粗结构进行六轮最小二乘修正, 并用差值 Fourier 合成找到 15 个氢原子位置, 其余 9 个用理论计算方法加入. 最后使用三轮全矩阵最小二乘修正, 得到一致性因子 $R = 0.061$.

原子坐标参数及其偏差列于表 1.

1a(meso) 的晶体结构 晶胞参数: $a = 11.771$, $b = 12.783$, $c = 16.440 \text{ Å}$, $\alpha = 95.36^\circ$, $\beta = 105.21^\circ$, $\gamma = 106.60^\circ$; $V = 2249.42 \text{ Å}^3$; $D_c = 1.178 \text{ g/cm}^3$; $Z = 4$; 空间群 $C_1 - P\bar{1}$. 每一不对称单元包含 60 个非氢原子, 分属于 A, B, C, D 四组. Wilson 统计的 $K = 0.023$, $B = 4.204$. 写入数据文件的反射点数为 6476 个, 其中强度大于 3.0σ 的为 5191 个.

在 MULTAN 程序中使用了 KARLE 循环技术. 从 E 图中找到了 50 个非氢原子的位置, 其余 10 个由差值 Fourier 给出. 经数轮修正后, 由差值 Fourier 找到 23 个氢原子位置, 其余的用理论计算方法加入. 采用了带约束条件的最小二乘修正, 得到最终的一致性因子 $R = 0.052$.

1a(dl) 和 **1a(meso)** 的分子结构 分子结构示于图 1、图 2 中. 非氢原子间键长列于表 2. **1a(meso)** 晶胞中 A、B、C、D 四个分子的对称中心分别落在 $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$ 和 $(0, 1/2, 1/2)$ 上. 表 1 和表 2 中仅列出 D 组分子的参数.

表 2 键长及偏差

1a(dl)				1a(meso) (D组)	
键	键长(Å)	键	键长(Å)	键	键长(Å)
O(1)—C(1)	1.449(4)	C(6)—C(16)	1.383(6)	O(1D)—C(1D)	1.428(3)
O(1)—C(17)	1.377(6)	C(7)—C(9)	1.391(7)	C(1D)—C(3D)	1.378(4)
O(2)—C(2)	1.436(5)	C(8)—C(10)	1.382(7)	O(2D)—C(3D)	1.186(3)
O(2)—C(18)	1.345(6)	C(9)—C(11)	1.368(8)	N(1D)—C(2D)	1.129(3)
O(3)—C(17)	1.200(6)	C(10)—C(12)	1.364(7)	C(1D)—C(1'D)	1.588(4)
O(4)—C(18)	1.201(6)	C(11)—C(13)	1.361(7)	C(1D)—C(2D)	1.476(3)
N(1)—C(3)	1.133(6)	C(12)—C(14)	1.352(8)	C(17)—C(7D)	1.527(4)
N(2)—C(4)	1.130(6)	C(13)—C(15)	1.392(7)	C(3D)—C(4D)	1.517(5)
C(1)—C(2)	1.583(6)	C(14)—C(16)	1.401(6)	C(4D)—C(5D)	1.449(7)
C(1)—C(3)	1.485(6)	C(17)—C(19)	1.510(7)	C(4D)—C(6D)	1.439(7)
C(1)—C(5)	1.517(6)	C(18)—C(20)	1.516(7)	C(7D)—C(8D)	1.392(4)
C(2)—C(4)	1.484(6)	C(19)—C(21)	1.451(9)	C(7D)—C(12D)	1.378(4)
C(2)—C(6)	1.519(5)	C(19)—C(23)	1.469(8)	C(8D)—C(9D)	1.388(6)
C(5)—C(7)	1.362(6)	C(20)—C(22)	1.459(8)	C(9D)—C(10D)	1.371(7)
C(5)—C(15)	1.385(6)	C(20)—C(24)	1.446(9)	C(10D)—C(11D)	1.361(5)
C(6)—C(8)	1.375(7)			C(11D)—C(12D)	1.380(5)

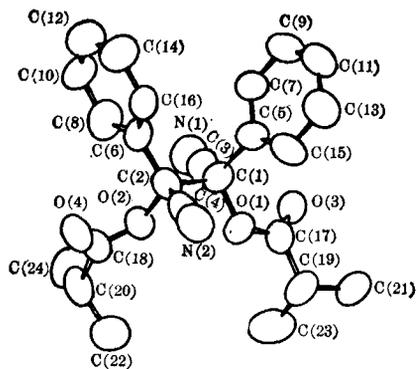


图1 1a(dl)分子结构

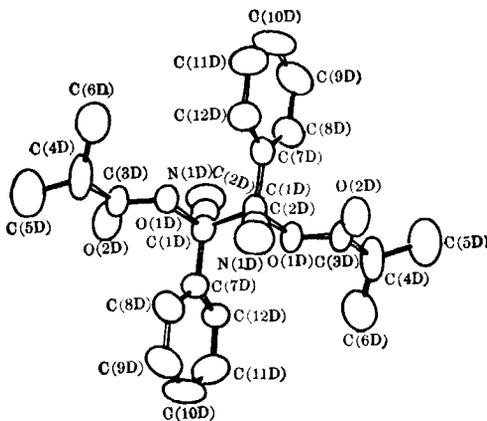


图2 1a(meso)分子结构(D组)

讨 论

Rüchardt 曾详细讨论过取代基的空间效应对多取代乙烷分子结构的影响,指出分子的变形主要发生在最弱的中心碳—碳键上^[8]. 我们在 1a(dl) 和 1a(meso) 中观察到,不仅中心碳—碳键 $C_\alpha-C_\alpha$ 明显增长,而且两个 $C_\alpha-C_\beta$ 键及 $C_\alpha-O_\beta$ 也明显增长,但三个 θ 键角的改变都比较小. 这是由于在季碳上任何一个键角的增加必然伴随着另一个键角的减小,从而产生新的张力.

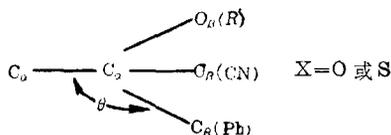


表 3 比较了 1a(dl) 和 1a(meso) 的键长与标准键长的关系,同时列出了 Tinant 等测定的外消旋 2,3-二苯基-2,3-二乙硫基丁二腈 1b(dl) 的结果^[6]. ΔD 表示实测键长与标准键长的相对百分偏差,即键的伸长率. 可以看出,在三个分子中变形最大的键是 $C_\alpha-C_\alpha$ 键,伸长率约为 3%, $C_\alpha-C_\beta$ 键的伸长率约为前者的一半. 这与其它带非极性取代基的六取代乙烷的情况类似^[8,9]. 令人感兴趣的是,在 1a(dl) 中 $C_\alpha-O_\beta$ 键的伸长率很大,甚至超过 $C_\alpha-C_\alpha$ 键的伸长率. 这一点在质谱和红外中也有反映. 在 1a(meso) 的质谱中,质荷比为 317 峰 ($[M-(CH_3)_2CHCO_2]^+$) 的相对强度只有 0.12%,而在 1a(dl) 中该峰的相对强度为 1%,显示出 $C_\alpha-O_\beta$ 键在 1a(dl) 中更容易断裂. 在红外光谱中,1a(dl) 的 C—O 键对称伸展振动频率为 1052 cm^{-1} ,比 1a(meso) 的 1085 cm^{-1} 红移了 33 cm^{-1} . 我们认为,这种明显的差别是由于电子效应及受-授取代基效应使分子采取了特殊的构象而造成的.

1a(dl) 和 1a(meso) 中心碳—碳键的 Newman 投影示于图 3,同时标出了二面角数据.

在 1a(meso) 中,显然对位交叉式 A 是最稳定的构象,这也是分子实际的构象. 在 1a(dl) 中,有三种可能的交叉构象,在每一种中都只能有一种基团处于对位交叉式,其余两种基团处于邻位交叉式. 从空间效应看,应该是两个异丁酰氧基(R) 处于对位交叉时最稳定,两个异丁酰氧基(R) 处于邻位交叉时(B) 最不稳定. 但实际上分子采取的构象是 B. 1b(dl) 的情况与此类似^[6]. 我们认为,这种反常情况是氰基的强吸电子效应及受-授取代基效应引起的. 氰基

表 3 与 C_α 相连的各键的键长 (d) 及其伸长率 (ΔD)

分子	$d_{C_\alpha-C_\beta}$ (Å)	ΔD (%)	$d_{C_\alpha-C_{\beta_1}}$ (Å)	ΔD (%)	$d_{C_\alpha-C_{\beta_2}}$ (Å)	ΔD (%)	$d_{C_\alpha-X_{\beta_2}}$ (Å)	ΔD (%)
1a(<i>dl</i>)	1.583	2.5	1.517	0.5	1.485	1.4	1.499	2.8
1a(<i>meso</i>)	1.588	2.8	1.523	0.8	1.486	1.5	1.428	1.3
1b(<i>dl</i>)	1.597	3.4	1.531	1.4	1.482	1.2	1.842	1.4
标准键长 ^[10]	1.544		1.510		1.464		1.41(C—O) 1.817(C—S)	

C_{β_1} 和 C_{β_2} 分别表示 Ph 和 CN 中的 C; X_{β_2} 表示 CH_3CHCO_2 或 C_2H_5S 中的 O 或 S.

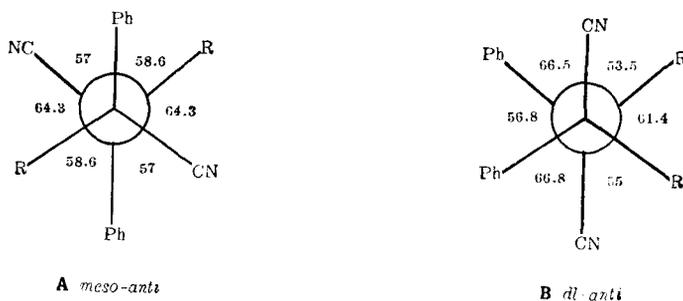


图 3 1a 的构象(角度单位°)

的吸电子效应使氰基带有较多的负电荷, 它们互相接近时的静电排斥作用, 使它们倾向于采取对位交叉式 B. 同时, 我们通过 ESR 证明(另文报道): 在 α -乙氧基或 α -异丁酰氧基苄腈自由基(2c 或 2a)中, 乙氧基或异丁酰氧基与氰基的受-授取代基效应均使氰基上的自旋密度增加^[5]. 因此, 有理由认为, 1a(*dl*)中的受-授取代基效应也可以使氰基上的电子密度增加, 从而增加构象 B 的稳定性. 我们^[5] 和 Röchardt^[6] 曾分别计算出 1c 和 1d 的受-授取代基效应所产生的稳定化能(分别约为 21 和 17 kJ/mol), 而 1d(*dl*)中的构象 B 与另外两个可能的交叉构象之间的能量差都不超过 4 kJ/mol^[5]. 因此, 可以认为, 在 1a(*dl*)中, 电子效应和受-授取代基效应的作用已超过了空间效应, 它迫使两个异丁酰氧基处于空间障碍比较大的邻位交叉位, 并引起 $C_\alpha-O_\beta$ 键的明显伸长.

本文为国家教育委员会科学基金资助课题.

参 考 文 献

- [1] Viehe, H. G.; Merenyi, R.; Stalla, L.; Janousek, Z., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1979**, *18*, 917.
- [2] Korth, H. -G.; Sustmann, R.; Merenyi, R.; Viehe, H. G., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1983**, 67.
- [3] Zamhanei, M.; Kaiser, J. H.; Birkhofer, H.; Beckhaus, H. -D.; Röchardt, C., *Chem. Ber.*, **1983**, *116*, 3216.
- [4] Korth, H. -G.; Lommes, P.; Sustmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 663.
- [5] 刘有成, 刘中立, 吴隆民, 王潘奋, 刘佩琪, *化学学报*, **1986**, *44*, 66.
- [6] Tinant, B.; Arte, E.; Parfonry, A.; Declercq, J. P.; Germain, G.; Van Meerssche, M., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1982**, *91*, 621.
- [7] Structure Determination Package User's Guide, B. A. FRENZ & ASSOCIATES INC., **1982**.
- [8] Röchardt, C.; Beckhaus, H. -D., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1980**, *19*, 429.
- [9] Litke, W.; Drück, U., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1979**, *18*, 406.
- [10] Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Sutton, L. E. Ed., The Chemical Society, Burlington House, London, **1965**.

Crystal and Molecular Structures of *meso*- and *dl*-2, 3-Diisobutyryloxy-2, 3-diphenylsuccinonitriles

—The Influence of Capto-Dative Effect
upon the Conformation of the Molecules

Liu Zhong-Li Wang Pan-Fen Wu Long-Min Liu You-Cheng* Meng Yi-Min

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

Wang Qi-Guang Wang Xin Zhu Ying

(Analytical and Testing Centre, Lanzhou University, Lanzhou)

Abstract

meso- and *dl*-2, 3-Diisobutyryloxy-2, 3-diphenylsuccinonitriles, **1a** (*meso*) and **1a** (*dl*), which are ethane derivatives with capto-dative substituents, have been prepared and their crystal and molecular structures determined by X-ray crystallography. It is found that the chemical bonds attached to the central carbon atoms are all obviously stretched, especially that of the C_α—O_β bond in **1a** (*dl*). The deformation of the molecules is explained by steric, electronic and capto-dative substituent effects through conformational analysis.