

# 系列双磷维生素 B<sub>1</sub> 离子盐化合物的 合成、结构及分子构象

白凤英<sup>1,3</sup>, 李晓天<sup>1</sup>, 朱广山<sup>2</sup>, 邢永恒<sup>3</sup>, 曾小庆<sup>4</sup>, 葛茂发<sup>4</sup>

(1. 吉林大学材料科学与工程学院, 2. 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012;  
3. 辽宁师范大学生命科学学院, 大连 116029; 4. 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

**摘要** 将 Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 分别与硫胺素焦磷酸在甲醇体系中反应, 得到了两个新的离子盐型化合物 [TPP · ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O] (1) 和 [TPP · PF<sub>6</sub> · CH<sub>3</sub>OH] (2) (TPP 为硫胺素焦磷酸酯). 通过元素分析、红外光谱及 X 射线衍射等方法对它们进行了表征. 结构分析表明, 它们属于离子型化合物, 而且硫胺素焦磷酸与高氯酸根, 六氟磷酸根形成了大量的氢键网络结构. 结合计算结果进一步分析了化合物的活性及电子结构特征.

**关键词** 硫胺素焦磷酸酯; 氢键; 晶体结构; 量子化学计算

**中图分类号** O614      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2009)10-1919-06

硫胺素焦磷酸(Thiamin pyrophosphate, TPP)是生物体内 α-酮酸(丙酮酸和 α-酮戊二酸等)氧化脱羧时的一个重要辅酶. 丙酮酸氧化脱羧是碳水化合物代谢反应中重要的中间过程, 丙酮酸还可以进行催化缩合、失羧和还原反应<sup>[1]</sup>. TPP 的催化作用依赖于噻唑环、嘧啶环及磷酸根 3 部分官能团<sup>[2,3]</sup>. 研究已合成的含有金属与维生素 B<sub>1</sub> 作用的化合物的晶体结构发现, 存在金属直接与维生素 B<sub>1</sub> 配位的配合物和金属未与维生素 B<sub>1</sub> 配位的离子化合物两种类型. 离子型化合物包括金属阴离子, 如 [MCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (M = Co, Cd, Hg 和 Pt), [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [Pt(SCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Pt(SCN)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [SnMe<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 和 [SnPh<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup><sup>[4-9]</sup>, 键合化合物的金属包括 Cd, Cu, Zn, Co 和 Mn 等<sup>[10-13]</sup>. 在这些化合物中, 阴离子和维生素 B<sub>1</sub> 中的噻唑和嘧啶环之间的连接方式有: C2—H…anion…pyrimidine-ring(称为“阴离子孔洞 I”)、N4'1—H…anion…thiazolium-ring(称为“阴离子孔洞 II”)<sup>[14]</sup> 和 C6'—H…anion…thiazolium-ring<sup>[15]</sup>(称为“阴离子孔洞 III”), 阴离子孔洞 III 比阴离子孔洞 I 和 II 出现的几率小一些. 金属阴离子与 TPP 弱的作用方式及金属与 TPP 的键合模式等对 TPP 的分子构象、稳定性以及潜在的生物催化活性可能起到重要的影响. 而目前关于硫胺素焦磷酸-非金属阴离子化合物的合成、晶体结构及其电子结构方面的研究报道很少. 本文报道两个新的非金属离子盐型化合物 [TPP · ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O] (1) 和 [TPP · PF<sub>6</sub> · CH<sub>3</sub>OH] (2) 的合成、晶体结构及电子结构, 通过元素分析、红外光谱及 X 射线衍射等方法对它们进行了表征, 并进一步分析了化合物的活性及电子结构特征.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯. PE 240C 型元素分析仪, JASCO FT/IR-480 型傅里叶变换红外光谱仪 (KBr 压片, 200 ~ 4000 cm<sup>-1</sup>).

### 1.2 TPP · ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (1) 的合成

将 TPP (0.230 g, 0.5 mmol) 及 Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0.179 g, 0.5 mmol) 溶于 10 mL 甲醇-水溶液 (甲醇与蒸馏水体积比为 1:1) 中, 搅拌使之溶解, 于室温下放置 7 d 左右, 得到 0.21 g 无色柱状晶体, 产率 76.8% (基于 TPP). 元素分析实测值 (% , 计算值): C 26.50 (26.58), H 3.61 (3.69), N 10.01

收稿日期: 2009-02-25.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20771051) 和辽宁省创新团队基金 (批准号: 2007T093) 资助.

联系人简介: 李晓天, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事材料化学研究. E-mail: xiaotianli@jlu.edu.cn

(10.34); 红外光谱,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3409, 3239, 3099, 1662, 1629, 1547, 1507, 1413, 1232, 1091, 937, 837, 775, 701, 623, 540, 492, 422, 305.

### 1.3 TPP · PF<sub>6</sub> · CH<sub>3</sub>OH(2)的合成

化合物2的合成方法同化合物1, 只是用NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>代替Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. 于室温下放置7 d左右, 得到无色柱状晶体0.22 g, 产率73.1% (基于TPP). 元素分析实测值(% , 计算值): C 25.10(25.90), H 3.76(3.82), N 9.48(9.30); 红外光谱,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3687, 3129, 1657, 1545, 1483, 1444, 1391, 1226, 1098, 843, 774, 706, 559, 542, 502, 432.

### 1.4 化合物的晶体结构分析

选用大小为0.45 mm × 0.20 mm × 0.10 mm的化合物1和0.20 mm × 0.15 mm × 0.10 mm的化合物2的单晶, 分别在Rigaku AFC 7R衍射仪上于室温下用Mo K $\alpha$ 射线进行衍射数据收集. 化合物1:  $2.60^\circ \leq 2\theta \leq 27.50^\circ$ , 共收集衍射点5680个, 其中独立衍射点5170个, 2886个 $I > 2\sigma(I)$ 可观察点用于结构解析; 化合物2:  $2.60^\circ \leq 2\theta \leq 25.50^\circ$ , 共收集衍射点1919个, 其中独立衍射点1742个, 1092个 $I > 2\sigma(I)$ 可观察点用于结构解析. 衍射强度数据经 $L_p$ 因子校正<sup>[16]</sup>. 晶体结构由直接法和差值Fourier合成法解出, 对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正. 碳上氢原子由理论加氢程序确定, 化合物1中结晶水和化合物2结晶甲醇中氧原子上的氢可在差值傅里叶图中找到. 所有计算均使用SHELX-97程序包<sup>[16]</sup>. 化合物1为单斜晶系,  $P2_1/c$ 空间群,  $a = 0.7637(3)$  nm,  $b = 1.1115(2)$  nm,  $c = 2.6442(3)$  nm,  $\beta = 92.463(19)^\circ$ ,  $V = 2.2424(9)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.605$  g/cm<sup>3</sup>,  $S = 1.031$ ; 最终收敛偏差因子 $R_1 = 0.0544$ ,  $wR_2 = 0.1267$ ,  $\Delta\rho_{\text{max}} = 573$  e/nm<sup>3</sup>,  $\Delta\rho_{\text{min}} = -368$  e/nm<sup>3</sup>. 化合物2为三斜晶系,  $P\bar{1}$ 空间群,  $a = 1.2346(6)$  nm,  $b = 1.2481(6)$  nm,  $c = 0.7854(2)$  nm,  $\alpha = 92.15(5)^\circ$ ,  $\beta = 91.46(5)^\circ$ ,  $\gamma = 77.85(4)^\circ$ ,  $V = 1.1820(11)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.692$  g/cm<sup>3</sup>,  $S = 1.063$ , 最终收敛偏差因子 $R_1 = 0.0596$ ,  $wR_2 = 0.1865$ ,  $\Delta\rho_{\text{max}} = 408$  e/nm<sup>3</sup>,  $\Delta\rho_{\text{min}} = -291$  e/nm<sup>3</sup>. 化合物1和2的主要键长和键角数据列于表1和表2.

Table 1 Selected bond lengths (nm) and bond angles ( $^\circ$ ) for compound 1

Cl—O1	0.1389(4)	Cl—O2	0.1396(5)	Cl—O3	0.1417(5)
Cl—O4	0.1420(4)	O5D1—P5D	0.1569(3)	O5D1—P5D	0.1474(3)
O5D2—P5D	0.1491(3)	O6D1—P6D	0.1514(4)	O6D2—P6D	0.1515(3)
O6D3—P6D	0.1493(3)	P5D—O54	0.1603(3)	P6D—O54	0.1596(3)
O1—Cl—O2	110.6(4)	O1—Cl—O3	107.7(4)	O2—Cl—O3	108.5(4)
O1—Cl—O4	109.4(3)	O2—Cl—O4	110.3(3)	O3—Cl—O4	110.3(3)
C52—O53—P5D	120.1(3)	O5D1—P5D—O5D2	118.18(18)	O5D1—P5D—O53	112.78(19)
O5D2—P5D—O53	105.61(17)	O5D1—P5D—O54	109.51(18)	O5D2—P5D—O54	108.90(17)
O53—P5D—O54	100.33(16)	O6D3—P6D—O6D1	113.8(2)	O6D3—P6D—O6D2	114.2(2)
O6D1—P6D—O6D2	110.0(2)	O6D3—P6D—O54	105.22(18)	O6D1—P6D—O54	106.4(2)
O6D2—P6D—O54	106.56(18)	P6D—O54—P5D	131.55(19)		

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ( $^\circ$ ) for compound 2

P5D—O5D1	0.1446(9)	P5D—O5D2	0.1483(9)	P5D—O53	0.1565(8)
P5D—O54	0.1579(10)	P6D—O6D2	0.1476(9)	P6D—O6D1	0.1501(10)
P6D—O6D3	0.1536(9)	P6D—O54	0.1551(9)	P—F4	0.1514(9)
P—F1	0.1551(9)	P—F5	0.1580(7)	P—F2	0.1599(9)
P—F6	0.1600(7)	P—F3	0.1604(9)		
O5D1—P5D—O5D2	120.3(6)	O5D1—P5D—O53	112.5(5)	O5D2—P5D—O53	104.9(4)
O5D1—P5D—O54	111.1(6)	O5D2—P5D—O54	106.0(7)	O53—P5D—O54	100.0(5)
O6D2—P6D—O6D1	113.8(6)	O6D2—P6D—O6D3	116.3(5)	O6D1—P6D—O6D3	107.7(5)
O6D2—P6D—O54	107.7(6)	O6D1—P6D—O54	104.3(8)	O6D3—P6D—O54	106.0(6)
P6D—O54—P5D	142.9(7)	F4—P—F1	95.7(6)	F4—P—F5	91.7(5)
F1—P—F5	89.6(5)	F4—P—F2	175.5(7)	F1—P—F2	88.8(6)
F5—P—F2	88.4(5)	F4—P—F6	91.0(5)	F1—P—F6	90.7(4)
F5—P—F6	177.2(5)	F2—P—F6	88.8(4)	F4—P—F3	89.1(6)
F1—P—F3	175.1(6)	F5—P—F3	91.0(4)	F2—P—F3	86.4(6)
F6—P—F3	88.4(4)				

## 1.5 计算方法

运用 Gaussian 03 量子化学程序包, 采用 Hartree-Fock 方法, 使用 6-31G 基组对两个分子体系进行计算. 计算中所涉及的主要参数有: 原子数为 47 和 49 个; 原子基函数 482 和 510 个; 初始高斯函数为 1028 和 1084 个. 计算中使用的分子构型参数均取自晶体结构实验数据, 并考虑了分子的对称结构(*C*<sub>s</sub> 点群). 所得计算结果给出了分子轨道的构成和能量、分子中每个原子的电荷密度以及原子之间的 NBO 键级.

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应体系与红外光谱分析

在甲醇体系及室温条件下, 研究化合物 **1** 的反应体系的目的是希望金属离子能够与维生素 B<sub>1</sub> 焦磷酸嘧啶环上的 N1' 配位, 可是最终未得到这样结构的化合物, 而得到了一个阴离子盐型化合物 **1**, 原因可能是金属离子与配体的成键能小于金属离子的溶剂化能所致. 为了进一步研究此类化合物结构及阴离子对其的影响, 我们在类似的反应体系中, 用 NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 代替 Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 又得到了一个对应的化合物 **2**. 化合物 **1** 和 **2** 均为无色固体粉末, 室温放置未发现分解现象, 在正己烷中难溶, 易溶于水、甲醇、乙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺、二甲亚砷及吡啶等溶剂.

化合物 **1** 和 **2** 的红外光谱在 3000 ~ 3500 cm<sup>-1</sup> 区有宽且强的吸收峰, 峰位分别在 3409, 3239, 3099 cm<sup>-1</sup> 和 3687, 3129 cm<sup>-1</sup> 处, 分别为化合物 **1** 和 **2** 的 N—H 和 O—H 特征振动吸收峰. 在 2000 ~ 220 cm<sup>-1</sup> 区段的吸收峰比较多, 而且非常复杂, 主要包括维生素 B<sub>1</sub> 焦磷酸离子中的 C=C, C=N, C—C, C—N 振动吸收峰和阴离子 Cl—O 和 P—F 振动吸收峰.

### 2.2 结构描述

化合物 **1** 由 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, TPPH<sup>+</sup> 和结晶水组成, 属于离子型化合物. 化合物 **1** 的主要键长和键角数据列于表 1 中. Cl—O 键长在 0.1389(4) ~ 0.1420(4) nm 范围内, P—O 键长在 0.1474(3) ~ 0.1603(3) nm 范围内. 在维生素 B<sub>1</sub> 焦磷酸阳离子中, 嘧啶环与哌啶环之间的二面角为 81.6(1)°. 维生素 B<sub>1</sub> 焦磷酸离子中嘧啶和嘧啶环之间的扭曲角度分别是  $\varphi_{\tau} = \text{C5}'\text{—C35}'\text{—N3—C2} = 3.8(6)^\circ$  和  $\varphi_{\rho} = \text{N3—C35}'\text{—C5}'\text{—C4}' = -85.3(5)^\circ$ , 因此该化合物是 F 构型<sup>[1]</sup>. 磷酸基侧链朝向嘧啶环向后折叠的扭曲角度  $\varphi_{\text{sc}} = \text{S1—C5—C51—C52} = -91.44(19)^\circ$ ,  $\varphi_{\text{sb}} = \text{C5—C51—C52—O53} = 179.87(2)^\circ$ <sup>[1]</sup>, O6D3 原子和电正性的 S(1) 原子之间未产生较强的相互作用, 并且化合物中也未发现阴离子空洞. 而且, 维生素 B<sub>1</sub> 焦磷酸离子通过 C6'—H···O6D2#1 氢键形成头尾相联的二聚体. 图 1 为化合物 **1** 的氢键网络图, 由于阴离子的影响, 在维生素 B<sub>1</sub> 焦磷酸离子中焦磷酸侧链朝向嘧啶环发生一定程度的扭曲, 并且形成了大量氢键: (1) 哌啶环上的氨基和高氯酸中的氧原子 [N4'1—H4'2···O3, 0.3129(7) nm, N4'1—H4'1···O2#2, 0.3150(4) nm]; (2) 嘧啶环上的 C2 与高氯酸中的氧原子 [C2—H2···O4#3, 0.3197(0) nm]; (3) 哌啶环上的 C6' 与侧链焦磷酸中的 O6D2 [C6'—H6'···O6D2#1, 0.3229(1) nm]; (4) 结晶水与侧链焦磷酸中的 O5D2#4 和 O5D1#1 [O1W—H1W···O5D2#4, 0.2664(2) nm 和 O1W—H2W···O5D1#1, 0.2597(8) nm].

化合物 **2** 由 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, TPP<sup>+</sup> 及甲醇分子组成, 属于离子型化合物. 图 2 为化合物 **2** 的氢键网络图. 化合物 **2** 的主要键长和键角列于表 2. P—F 键长在 0.1514(9) ~ 0.1604(9) nm 范围内, P—O 键长在 0.1446(9) ~ 0.1579(9) nm 范围内, 在维生素 B<sub>1</sub> 焦磷酸阳离子中, 嘧啶环与哌啶环之间的二面角为 78.37(31)°. 与化合物 **1** 对比发现, 化合物 **2** 的 P—O 键长比化合物 **1** 的短, 嘧啶环与哌啶环之间的二面角比化合物 **1** 的小. 同样, 由于阴离子的影响, 在维生素 B<sub>1</sub> 焦磷酸离子中焦磷酸侧链朝向嘧啶环发生强烈的扭曲, 并且有大量氢键形成: (1) 哌啶环上的氨基和磷酸基中的氧原子 [N4'1—H4'2···O6D2, 0.2726(2) nm]; (2) 哌啶环上的氨基与嘧啶环上的氮原子 [N4'1—H···N3#1, 0.31244 nm]; (3) 桥亚甲基与六氟磷酸中的氟原子 [C3'5—H···F6#2, 0.3112(2) nm]; (4) 桥亚甲基与磷酸中的氧原子 [C3'5—H···O6D2, 0.3094(8) nm]. 化合物 **1** 和 **2** 的氢键数据列于表 3.



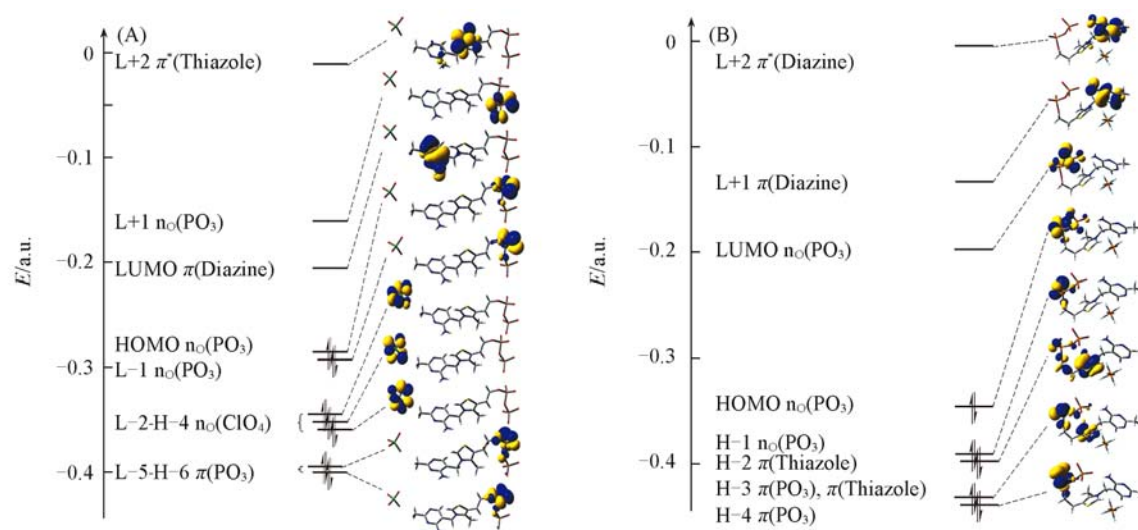


Fig. 3 Energy (a. u.), character, and some contours of the unoccupied (LUMOs) and occupied (HOMOs) molecular orbitals of compounds 1 (A) and 2 (B)

由分子体系中的原子净电荷(表4)数据可以看出,整个化合物的负电荷分布主要集中在侧链磷酸基上.其中氯、磷和硫原子显正电性,其它原子均显负电性.在化合物1中,磷酸基端氧的净电荷范围为 $-0.5206 \sim -1.25963$ ;桥氧的净电荷范围为 $-0.9220 \sim -1.2403$ .在化合物2中,磷酸基端氧的净电荷范围为 $-0.46972 \sim -1.20360$ ;桥氧的净电荷范围为 $-0.94807 \sim -1.20756$ .NBO键级分析(表5)表明,对于化合物1,磷酸基侧链中的P—O<sub>i</sub>键序分为P—O<sub>i</sub>(O6D1, O6D2, O6D3, O5D1, O5D2)和P—O<sub>b</sub>(O54, O53)两类.P—O<sub>i</sub>键序大于P—O<sub>b</sub>,但所有P—O<sub>i</sub>键序又略有不同,这主要是形成氢键的缘故.同样,对化合物2也是如此.说明阴离子对维生素B<sub>1</sub>焦磷酸阳离子的键长影响很小,只对分子中氢键和分子构象产生作用.

Table 4 Some selected atomic net charges for compounds 1 and 2

Compound	P6D	O6D1	O5D2	S1	N3'	O4	O3	O6D2	O54	O5D1
1	2.70623	-0.88432	-1.25963	0.62515	-0.57372	-0.97829	-0.98007	-0.52062	-1.24304	-1.24960
2	2.74171	-1.20360	-1.18420	0.62272	-0.61251			-0.46972	-1.20756	-1.12922
Compound	N3	N4'1	O1	O6D3	P5D	O53	N1'	C1	O2	P
1	-0.38904	-0.51420	-0.98773	-0.73887	2.81769	-0.92204	-0.29693	2.98463	-1.03647	
2	-0.36260	-0.47730		-0.76614	2.83687	-0.94807	-0.34607			3.04088

Table 5 Selected Wiberg bond index and NBO bond order for compounds 1 and 2

Compound	Parameter	Bond							
		P6D—O6D1	P6D—O6D2	P6D—O6D3	P6D—O54	P5D—O5D1	P5D—O54	P5D—O5D2	P5D—O53
1	Wiberg bond index	1.0115	0.8506	0.9166	0.6385	1.0962	0.4951	1.0903	0.5871
	NBO bond order	0.9472	0.8442	0.8846	0.6658	1.0034	0.5872	1.0131	0.6545
2	Wiberg bond index	1.0262	0.8105	0.8878	0.6492	1.0437	0.4945	1.0975	0.6127
	NBO bond order	0.9754	0.7965	0.8771	0.6997	0.9814	0.5946	1.0322	0.6696

## 参 考 文 献

- [1] Louloudi M., Hadjiliadis N.. Coordination Chemistry Reviews[J], 1994, **135/136**: 429—468
- [2] Casas J. S., Castellano E. E., Couce M. D., et al.. J. Inorg. Biochem. [J], 2006, **100**: 124—132
- [3] Aoki K., Salam M. A., Munakata C., et al.. Inorg. Chim. Acta[J], 2007, **360**: 3658—3670
- [4] Richardson M. F., Franklin K., Thompson D. M.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1975, **97**: 3204—3209
- [5] Casas J., Castineiras A., Couce M. D.. Polyhedron[J], 1995, **14**: 1825—1829
- [6] Hadjiliadis N., Yannopoulos A., Bau R.. Inorg. Chim. Acta[J], 1983, **69**: 109—115
- [7] Cramer R. E., Kirkup R. E., Carrie M. J.. J. Inorg. Chem. [J], 1988, **27**: 123—130
- [8] Aoki K., Tokuno T., Takagi K.. Inorg. Chim. Acta[J], 1993, **210**: 17—25

- [ 9 ] Aoki K. , Hu N. H. , Tokuno T. , *et al.* . *Inorg. Chim. Acta*[J] , 1999 , **290** : 145—152
- [10] Casas J. S. , Castineiras A. , Couce M. D. , *et al.* . *J. Organomet. Chem.* [J] , 1996 , **517** : 165—172
- [11] Casas J. S. , Castellano E. E. , Couce M. D. , *et al.* . *Inorg. Chem.* [J] , 1995 , **34** : 2430—2437
- [12] Archibong E. , Adeyemo A. , Aoki K. , *et al.* . *Inorg. Chim. Acta*[J] , 1989 , **156** : 77—83
- [13] Aoki K. , Hu N. H. , Yamazaki H. , *et al.* . *Inorg. Chim. Acta*[J] , 1990 , **175** : 247—254
- [14] Hu N. H. . *Inorg. Chim. Acta*[J] , 1991 , **186** : 209—215
- [15] Aoki K. , Yamazaki H. . *J. Am. Chem. Soc.* [J] , 1980 , **102** : 6878—6880
- [16] Sheidrick G. M. . *Program for Crystal Structure Refinement*[CP] , Göttinger: University of Göttinger, 1997

## Synthesis, Structure and Molecular Configuration of a Series of Ionic Salt Compounds of Pyrophosphate Ester of Thiamine

BAI Feng-Ying<sup>1,3</sup>, LI Xiao-Tian<sup>1\*</sup>, ZHU Guang-Shan<sup>2</sup>, XING Yong-Heng<sup>3</sup>,  
ZENG Xiao-Qing<sup>4</sup>, GE Mao-Fa<sup>4</sup>

- (1. *College of Material Science and Engineering*, 2. *State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China*;  
3. *College of Life Science, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China*;  
4. *Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

**Abstract** Ionic salt compounds [TPP · ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O] (**1**) and [TPP · PF<sub>6</sub> · CH<sub>3</sub>OH] (**2**) (TPP as the pyrophosphate ester of thiamine) were prepared in the methanol system under room temperature, and characterized by elemental analysis, IR spectra, and single X-ray diffraction. Structural analysis shown that they are ionic compounds and there are abundant hydrogen bondings in molecular structures. On the basis of the data of quantum chemical calculation, their potential reaction activity and electronic configuration were also discussed.

**Keywords** Pyrophosphate ester of thiamin; Hydrogen bond; Crystal structure; Quantum chemical calculation  
(Ed. : M, G)