

乙酰丙酮和1-萘甲酸甲酯加成物 $C_{17}H_{18}O_4$ 的晶体结构和分子力学计算

胡盛志* 陈明旦

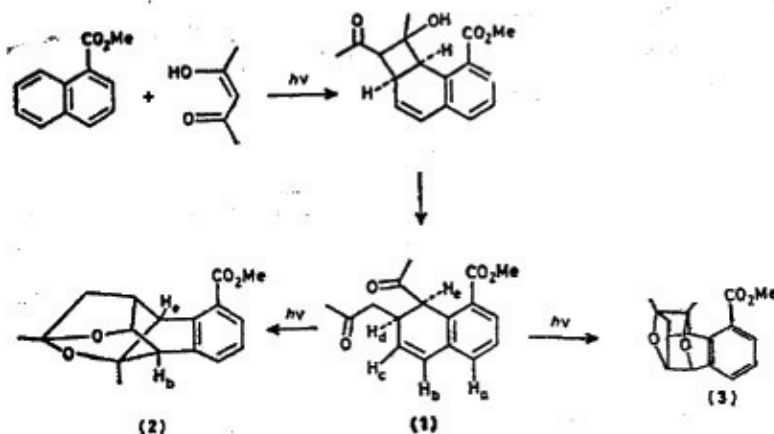
刘晓云 周原朗

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

(加拿大 Simon Fraser 大学化学系)

关键词 乙酰丙酮 1-萘甲酸甲酯 加成物 晶体结构和分子力学计算

[2+2]环加成反应在有机合成中具有重要应用价值, 其反应机理研究早已受到重视。现在在 β -二酮类的烯醇光环加成(即 de Mayo 反应)研究已从链烯扩展到芳核^[1]。乙酰丙酮和1-萘甲酸甲酯的光环加成的机理研究表明, 这个反应不是一步完成的^[2]。光谱和¹H NMR 数据基本确定中间体(1)的构型, 但无法指定它的最终产物结构。X光单晶结构分析证明产物为具有张力的特殊碳架结构(2), 而分子力学计算证明另一可能结构(3)具有更高的立体能。现在全面报导晶体结构和分子力学分析结果, 从而揭示反应的全过程。



晶体结构测定与分子力学计算

1. 晶体结构测定 反应物经光化反应^[2], 从二氯甲烷反应液中得到适用于 X 光衍射的单晶, 熔点 $117 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。在 CAD-4 四园衍射仪上测量晶胞参数和衍射强度。晶体大小为 $0.28 \times$

1989年10月4日收到初稿, 1990年3月10日收到修改稿。

0.35 × 0.60 mm, 经石墨单色化的 Mo K_α 射线 (λ = 0.71073 Å), 以 ω-2θ 扫描方式, 在 2θ ≤ 52° 范围内收集到 2879 个独立衍射, 其中 I > 3σ(I) 的可观察衍射 2442 个。强度数据经 Lρ 因子和经验吸收校正。

初步估算单胞中有 40 个左右非氢原子^[3], 投入假想分子式 C₂₀O₄H 并运行 MULTAN-82 程序, 成功地求出全部非氢原子坐标。采用理论值加氢后, 对标度因子、非氢原子坐标和各向异性热参数以及氢原子坐标和各向同性热参数进行全矩阵最小二乘修正, 得到偏离因子 R = 0.049, 最大参数漂移误差比为 0.16, 最高残余电子密度 0.24e·Å⁻³。全部计算在 PDP11/44 计算机上用 SDP 程序包完成。

2. 分子力学计算 采用 MMPM 程序^[4]在 Micro VAX II 计算机上运算。结构(2)的初始坐标取自晶体结构, 结构(3)则来自手搭模型。氢原子的初始坐标利用理论值加入, 力学参数均采用程序值。

结果和讨论

1. 分子结构 晶体数据: C₁₇H₁₈O₄,

三斜晶系, 空间群 P1̄, a = 7.401(1),

b = 7.656(1), c = 13.882(1) Å, α =

84.75(1), β = 86.49(1), γ = 65.08

(1)°, V = 710.2 Å³, Z = 2, D_c = 1.339

g·cm⁻³, μ(Mo K_α) = 1.0 cm⁻¹, F(000)

= 304。非氢原子坐标和热参数见表 1,

键长键角分别见表 2 和表 3。分子立体

构型见图 1 (全部氢原子从略)。三个五

元环均呈信封构型, C(1)-C(2)-C(3)-

C(6)面与 C(4)-C(5)-O(1)-C(10)面相

交仅 2.8°, 从而形成台阶, C(11)-C(9)

-O(2)-C(7)-C(8)最小二乘平面与该台阶基本垂直。由 C(9)-O(2)-C(7)为边的两个六元环

均呈椅式, 而六元环 C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)呈典型船式构型。从表 2 看出, 五元环

C(3)-C(4)-C(5)-C(6)-C(7)中除 C(5)-C(6)外键长均超过 1.54 Å, 其中尤以 C(4)-C(5)

(1.580 Å)为甚。苯环与 C(1)-C(2)-C(3)-C(6)共面, 与酯基 C(13)O(3)O(4)C(12)平面相

相交约 14°, 它们的键长和键角值均在正常值范围。

2. 分子力学计算 能量优化最后结果见表 4。可以看出, 除键角曲变能外, 结构(3)具有

较高的能量项, 导致最终约高出 3.2 kcal·mol⁻¹ 的立体能。还应指出, 结构(3)经能量优化后,

最长的 C-C 键长 1.562 Å 较结构(2)优化构型中最长的 C-C 键长 1.557 Å 还长, 表明结构(3)

是一能量更高的呈张力分子异构体, 因此这些张力分子的计算看来是成功的。

总之, 反应物进行 [2+2] 环加成后, 继而进行有三个 π 键参加的 [2+2+2] 分子内环加

成。后者可有不同的反应模式, 其中结构(2)能量更低。

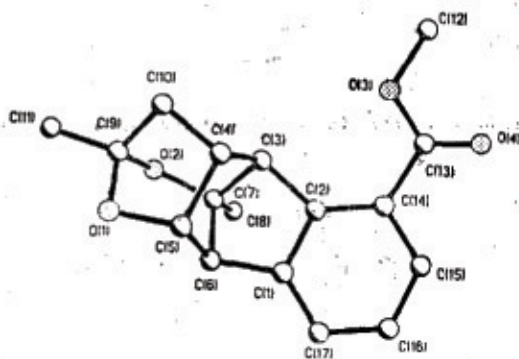


图 1 分子 C₁₇H₁₈O₄ 的构型
Fig.1 Configuration of the molecule C₁₇H₁₈O₄.

表1 原子坐标和热参数

Table 1 Atomic coordinates and thermal parameters

Atom	x	y	z	B _{eq}
O(1)	0.2332(2)	-0.2646(2)	0.4093(1)	4.71(4)
O(2)	0.2906(2)	0.0126(2)	0.3913(1)	3.21(3)
O(3)	0.1730(3)	0.1689(3)	0.0159(1)	4.65(4)
O(4)	-0.1053(3)	0.3150(3)	-0.0567(1)	5.43(5)
C(1)	-0.1705(3)	0.1219(3)	0.2657(2)	3.27(5)
C(2)	-0.0709(3)	0.1456(3)	0.1880(2)	3.04(4)
C(3)	0.1592(3)	0.0626(3)	0.2251(2)	2.90(4)
C(4)	0.2332(3)	-0.1596(3)	0.2401(2)	3.40(5)
C(5)	0.0994(3)	-0.1828(3)	0.3292(2)	3.68(5)
C(6)	-0.0382(3)	0.0265(3)	0.3506(2)	3.27(5)
C(7)	0.1181(3)	0.1139(3)	0.3326(2)	2.89(4)
C(8)	0.0469(4)	0.3234(3)	0.3512(3)	4.22(6)
C(9)	0.3818(3)	-0.1921(3)	0.3871(2)	3.42(5)
C(10)	0.4400(3)	-0.2416(3)	0.2831(2)	3.67(5)
C(11)	0.5426(4)	-0.2724(4)	0.4615(2)	4.82(7)
C(12)	0.2825(5)	0.2018(4)	-0.0689(2)	5.48(8)
C(13)	-0.0241(4)	0.2672(3)	0.0117(2)	3.89(5)
C(14)	-0.1330(3)	0.2315(3)	0.0994(2)	3.43(5)
C(15)	-0.3409(3)	0.2971(3)	0.0917(2)	4.24(6)
C(16)	-0.4579(3)	0.2755(4)	0.1685(2)	4.46(6)
C(17)	-0.3744(3)	0.1852(3)	0.2567(2)	3.97(6)

表2 重要键长/Å

Table 2 Selected bond lengths /Å

O(1)-C(5)	1.447(1)	C(1)-C(8)	1.504(1)	C(5)-C(6)	1.539(1)
O(1)-C(9)	1.433(1)	C(1)-C(17)	1.387(1)	C(6)-C(7)	1.560(1)
O(2)-C(7)	1.440(1)	C(2)-C(3)	1.509(1)	C(7)-C(8)	1.505(1)
O(2)-C(9)	1.427(1)	C(2)-C(14)	1.387(1)	C(9)-C(10)	1.516(1)
O(3)-C(12)	1.452(1)	C(3)-C(4)	1.550(1)	C(9)-C(11)	1.510(1)
O(3)-C(13)	1.332(1)	C(3)-C(7)	1.556(1)	C(13)-C(14)	1.487(1)
O(4)-C(13)	1.206(1)	C(4)-C(5)	1.580(1)	C(14)-C(15)	1.411(1)
C(1)-C(2)	1.405(1)	C(4)-C(10)	1.525(1)	C(15)-C(16)	1.373(1)
				C(16)-C(17)	1.392(1)

表3 重要键角/度

Table 3 Selected bond angles/deg.

C(6) O(1) C(9)	103.10(5)	C(5) C(4) C(10)	102.44(6)	O(1) C(9) C(10)	102.36(6)
C(7) O(2) C(9)	115.43(5)	O(1) C(5) C(4)	105.51(6)	O(1) C(9) C(11)	110.54(7)
C(12) O(3) C(13)	114.48(7)	O(1) C(5) C(6)	106.94(6)	C(2) C(9) C(10)	109.57(6)
C(2) C(1) C(6)	107.63(6)	C(4) C(5) C(6)	103.84(6)	O(2) C(9) C(11)	107.26(7)
C(2) C(1) C(17)	121.33(7)	C(1) C(6) C(5)	108.75(6)	C(10) C(9) C(11)	118.16(7)
C(6) C(1) C(17)	131.02(7)	C(1) C(6) C(7)	100.45(5)	C(4) C(10) C(9)	99.48(6)
C(1) C(2) C(3)	106.04(6)	C(5) C(6) C(7)	97.91(5)	O(3) C(13) O(4)	122.89(8)
C(1) C(2) C(14)	120.40(6)	O(2) C(7) C(3)	112.51(5)	O(3) C(13) C(14)	113.52(6)
C(3) C(2) C(14)	133.56(7)	O(2) C(7) C(6)	112.03(5)	O(4) C(13) C(14)	123.52(6)
C(2) C(3) C(4)	108.02(6)	C(3) C(7) C(8)	105.28(5)	C(2) C(14) C(13)	126.10(7)
C(2) C(3) C(7)	101.04(5)	C(5) C(7) C(3)	93.91(5)	C(2) C(14) C(15)	117.61(7)
C(4) C(3) C(7)	89.40(5)	C(3) C(7) C(8)	116.85(7)	C(13) C(14) C(15)	116.26(7)
C(3) C(4) C(5)	102.22(6)	C(6) C(7) C(8)	116.23(6)	C(14) C(15) C(16)	121.58(7)
C(3) C(4) C(10)	107.80(6)	O(1) C(9) O(2)	108.62(5)	C(15) C(16) C(17)	120.93(7)
				C(1) C(17) C(16)	118.12(8)

表4 分子力学计算结果(kcal·mol⁻¹)Table 4 Results of the molecular mechanics calculations(kcal·mol⁻¹)

	(2)	(3)
Compress	1.409	1.983
Bending	24.784	19.636
Stretch-bend	-0.388	-0.309
van der Waals 1,4	12.174	16.462
van der Waals other	-4.109	-3.082
Torsion	8.863	10.724
Dipole/Charge	-1.731	-1.228
Steric energy	41.002	44.186

参 考 文 献

- [1] Chow, Y. L., Buono-Core, G. E., Liu, X. Y., Itoh, K., Qian, P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 913
- [2] Chow, Y. L., Liu, X. Y., Hu, S. Z., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 1047
- [3] 胡盛志, 陈俊欣, 厦门大学学报(自然科学版), 1984, 23, 200
- [4] Allinger, N. L. et al, MM2/MMP1 Program Manuals. 1985

**CRYSTAL STRUCTURE AND MOLECULAR MECHANICS
CALCULATIONS OF THE ADDITION PRODUCT OF
ACETYLACETONE AND METHYL 1-NAPHTHOATE, C₁₇H₁₈O₄**

Hu Shengzhi* Chen Mingdan

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Xiao-yun Liu Yuan Lang Chow

(Department of Chemistry, Simon Fraser University, Burnaby, B.C. Canada)

ABSTRACT

The structure of the product from the [2+2] photocycloaddition of acetylacetone to methyl 1-naphthoate was determined by X-ray crystallography. Crystal data, C₁₇H₁₈O₄, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.401(1)$, $b = 7.656(1)$, $c = 13.882(1)$ Å, $\alpha = 84.75(1)$, $\beta = 86.49(1)$, $\gamma = 65.08(1)^\circ$, $V = 710.2$ Å³, $Z = 2$, $D_o = 1.339$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 1.0$ cm⁻¹, $F(000) = 304$. The structure was solved by direct methods and refined to final $R = 0.049$ for 2442 MoK α reflections. The particular bridged structure of the product molecule indicates a [2+2+2] intramolecular cycloaddition in succession to the primary [2+2] photocycloaddition. Molecular mechanics calculations confirmed further that the molecular structure of the ultimate product takes a configuration of comparatively favourable steric energy even though the bridged structure itself is rather strained.

Keywords: Acetylacetone, Methyl 1-naphthoate, Addition product, Crystal structure and molecular mechanic calculation