

α - (2,5- 二甲基- 3,4- 二乙酰基吡咯基) 萘的合成和晶体结构*

郑品官¹, 朱洪友¹, 杨宗璐¹, 黄坤¹, 刘春¹, 刘复初¹, 郁开北²

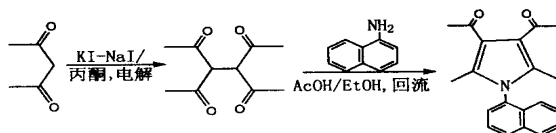
(1. 云南大学 化学系, 云南 昆明 650091; 2. 中国科学院成都分院 分析测试中心, 四川 成都 610041)

摘要: 在酸性介质中, 3,4- 二乙酰基- 2,5- 己二酮与萘胺作用, 合成得到了 α - (2,5- 二甲基- 3,4- 二乙酰基吡咯基) 萘, 用 IR, ¹H- NMR, MS, HRMS 对其进行了表征, 并用 X 射线衍射测定了 α - (2,5- 二甲基- 3,4- 二乙酰基吡咯基) 萘的晶体结构. 该晶体属三斜晶系, Pr 空间群, 晶体学数据为: *a* 是 0.804 5(1) nm, *b* 是 1.001 8(1) nm, *c* 是 2.075 7(2) nm, α 是 80.09(1)°, β 是 82.66(1)°, γ 是 83.81(1)°, *V* 是 1.628 1(3) nm³, *Z* 是 4, *M_r* 是 305.36, *D_c* 是 1.246 × 10³ kg/m³, μ (*M_oK α*) 是 0.080 mm⁻¹, *F*(000) 是 648, 在 1 > 2 θ (1) 的独立可观测衍射点为 3 669 个, 最终偏差因子 *R* 是 0.040 6, *W_R* 是 0.096 2.

关键词: 吡咯; 3,4- 二乙酰基- 2,5- 己二酮; α - 萘胺; 晶体结构

中图分类号: O 741.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258- 7971(2002)05- 0370- 05

含吡咯环的化合物广泛存在于生物碱、蛋白质等天然产物中, 其中一些具有较强的生理活性^[1], 近年来, 发现许多 1- 芳基取代吡咯衍生物在止痛、局部麻醉、降低血液中的胆固醇、抗炎、抗白血病和降血压等方面具有明显的生理活性和可贵的药理性质, 因而合成了一系列的吡咯化合物^[2-4], 对形成吡咯化合物的机制^[5]、波谱结构表征^[6]进行了研究. 为研究该类化合物结构与性能的关系, 我们在研究活性亚甲基化合物电解氧化偶联反应的基础上^[7], 以乙酰丙酮的电解偶联产物 3,4- 二乙酰基- 2,5- 己二酮为原料^[8], 合成了一系列的多取代化合物^[9], 发现一些吡咯化合物具有良好的结晶行为, 并对部分化合物的晶体结构进行了研究^[10,11], 在晶体中均存在一个对称中心. 本文根据前人总结的分子结构与晶体结构之间存在的关系^[12], 以 3,4- 二乙酰基- 2,5- 己二酮为原料与 α - 萘胺反应, 以期在吡咯环的 1- 位引入具有较大空间阻碍的萘环, 以获得有机非线性光学晶体, 本文报道这一研究结果, 标题化合物的合成及其晶体结构属首次报道. 合成路线如下:



1 实验部分

1.1 仪器及试剂 XLC-1 型显微熔点测定仪 (温度计未校正); IR-450s 红外分光光度计; VG Autospec-3000 型质谱仪 (70 eV); DRX-500 核磁共振仪 (CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标); Siemens-P4 四圆衍射仪.

3,4- 二乙酰基- 2,5- 己二酮用电化学的方法自制^[8], α - 萘胺由新中化学股份有限公司生产 (化学纯), 其他试剂均为分析纯.

1.2 实验方法及结构表征 将 4.0 g (20 mmol) 3,4- 二乙酰基- 2,5- 己二酮溶解在 20 mL 冰乙酸和 30 mL 乙醇的混合液中, 在回流状态下逐滴加入 2.86 g (20 mmol) α - 萘胺的饱和乙酸溶液, 然

* 收稿日期: 2002- 04- 11

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目 (97B007M); 云南省中青年学术带头人专项基金资助课题.

作者简介: 郑品官 (1977-), 男, 福建人, 硕士生, 主要从事有机合成方面的研究.

后回流 5 h, 减压蒸去溶剂, 残留物经柱层析 (V (石油醚): V (丙酮) = 5 : 2) 得到淡黄色晶体, 在苯-乙酸中重结晶得白色结晶 4.2 g, 产率 59.1%. m. p. 142~143 °C. IR (ν_{\max}): 3 090, 2 921, 1 672, 1 644, 1 412, 1 339, 776 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (δ): 8.01 (1H, d), 7.98 (1H, d), 7.57 (2H, m), 7.53 (1H, t), 7.38 (1H, d), 7.16 (1H, d), 2.50 (6H, s), 2.01 (6H, s); MS (m/z , EI, %): 305 (M^+ , 78), 290 ($\text{M} - \text{CH}_3$, 100), 272 (6), 262 ($\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}$, 13), 246 (5), 232 (7), 218 (30), 204 (20), 168 (24), 127 (63); HRMS (EI): $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_2$, 测定值: 305.142 1, 计算值: 305.141 6.

1.3 单晶的培养 将纯品配成在 30 °C 左右时的乙酸饱和溶液, 让其缓慢自发结晶, 几天后从中选出透明完整的小晶体作为籽晶. 用恒温蒸发培养单晶, 经过约 20 d 的生长周期, 培养出 0.68 mm \times 0.60 mm \times 0.56 mm 无色透明、外观完整的单晶体.

1.4 晶体结构的测定 选取线度为 0.68 mm \times 0.60 mm \times 0.56 mm 的无色透明单晶置于 Siemens-P₄ 四圆衍射仪上, 用石墨单色器获得 $\lambda = 0.071\ 073$ nm 的 $\text{Mo}_k\alpha$ 辐射线, 在 296(2) K 下由随机寻得的 36

个 $3.37^\circ < \theta < 17.37^\circ$ 的衍射点确定并精修了晶胞参数. 以 ω 扫描方式在 $\theta = 2.07 \sim 25.00^\circ$ 范围内收集到衍射点 6 041 个, 其中 $I > 2\sigma(I)$ 内独立可观测点 3 669 个 ($R_{\text{int}} = 0.012\ 1$) 用于结构计算和修正, 所有强度经 LP 因子校正. 全部氢原子坐标在差值 Fourier 合成中得到, 所有非氢原子、氢原子的坐标及各向异性、各向同性热参数经全矩阵最小乘法修正至收敛, 参加修正的最小二乘参数为 567 个, 末轮修正的最大参数位移 (Δf)_{max} = 0.062, 在 $I > I(2\sigma)$ 内最终偏差因子 $R = 0.040\ 6$, $W_R = 0.096\ 2$, 权重因子 $W = [\sigma^2(F_o^2) + (0.065\ 0\ P)^2]^{-1}$, $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$, $S = 0.895$, 差值 Fourier 残峰 $\Delta Q_{\text{max}} = 172\ \text{e}/\text{nm}^3$, $\Delta Q_{\text{min}} = -162\ \text{e}/\text{nm}^3$, 用于解结构和修正结构的计算程序分别是 SHWLXS-86^[13] 和 SHELXLL-93^[14]. 分子间未发现氢键.

2 结构描述与讨论

标题化合物的晶体结构中非对称单位由 2 个分子组成, 其非氢原子坐标及热参数见表 1, 部分键长和键角见表 2, 非对称单位的 2 个分子的分子结构及晶胞的空间分布图见图 1、图 2.

表 1 原子坐标及其热参数

Tab. 1 The atomic coordinates and the equivalent thermal parameters

原子	$X/\times 10^4\ \text{nm}^2$	$Y/\times 10^4\ \text{nm}^2$	$Z/\times 10^4\ \text{nm}^2$	$U_{\text{eq}}/\times 10\ \text{nm}^2$	原子	$X/\times 10^4\ \text{nm}^2$	$Y/\times 10^4\ \text{nm}^2$	$Z/\times 10^4\ \text{nm}^2$	$U_{\text{eq}}/\times 10\ \text{nm}^2$
O(1)	8 958(2)	12 514(2)	3 500(1)	78(1)	C(18)	6 769(4)	11 142(3)	3 498(1)	77(1)
O(2)	8 590(2)	8 874(1)	4 331(1)	63(1)	C(19)	8 029(2)	9 047(2)	4 891(1)	48(1)
O(3)	- 3 149(2)	10 284(1)	303(1)	66(1)	C(20)	7 633(4)	7 844(2)	5 403(1)	75(1)
O(4)	- 1 617(2)	10 658(2)	1 828(1)	94(1)	C(21)	4 270(3)	6 846(2)	760(1)	63(1)
N(1)	7 436(2)	12 250(1)	5 544(1)	39(1)	C(22)	5 686(3)	5 908(3)	842(1)	76(1)
N(2)	1 266(2)	7 437(1)	930(1)	44(1)	C(23)	5 495(3)	4 624(3)	1 158(1)	73(1)
C(1)	8 554(2)	13 812(2)	6 106(1)	47(1)	C(24)	3 896(3)	4 198(2)	1 408(1)	58(1)
C(2)	8 353(3)	14 777(2)	6 535(1)	52(1)	C(25)	3 667(5)	2 875(2)	1 754(1)	81(1)
C(3)	6 841(3)	15 011(2)	6 887(1)	52(1)	C(26)	2 113(6)	2 500(3)	1 997(1)	95(1)
C(4)	5 446(2)	14 304(2)	6 834(1)	44(1)	C(27)	690(5)	3 414(3)	1 907(1)	83(1)
C(5)	3 856(3)	14 517(2)	7 199(1)	58(1)	C(28)	847(3)	4 705(2)	1 578(1)	60(1)
C(6)	2 544(3)	13 829(2)	7 133(1)	62(1)	C(29)	2 449(2)	5 131(2)	1 327(1)	48(1)
C(7)	2 725(3)	12 899(2)	6 693(1)	54(1)	C(30)	2 713(2)	6 468(2)	998(1)	46(1)
C(8)	4 222(2)	12 670(2)	6 327(1)	44(1)	C(31)	307(2)	7 654(2)	414(1)	44(1)
C(9)	5 629(2)	13 348(2)	6 392(1)	38(1)	C(32)	- 1 041(2)	8 570(2)	564(1)	42(1)
C(10)	7 232(2)	13 135(2)	6 029(1)	38(1)	C(33)	- 865(2)	8 906(2)	1 197(1)	43(1)
C(11)	7 585(2)	12 731(2)	4 874(1)	42(1)	C(34)	563(2)	8 210(2)	1 409(1)	44(1)
C(12)	7 778(2)	11 634(2)	4 557(1)	41(1)	C(35)	1 365(3)	8 172(3)	2 023(1)	60(1)
C(13)	7 721(2)	10 430(2)	5 048(1)	41(1)	C(36)	879(4)	6 985(3)	- 175(1)	66(1)
C(14)	7 535(2)	10 851(2)	5 657(1)	39(1)	C(37)	- 2 291(2)	9 282(2)	143(1)	49(1)
C(15)	7 611(3)	10 123(2)	6 343(1)	53(1)	C(38)	- 2 527(3)	8 813(3)	- 486(1)	67(1)
C(16)	7 434(3)	14 213(2)	4 612(1)	59(1)	C(39)	- 2 069(3)	9 748(2)	1 599(1)	54(1)
C(17)	7 942(2)	11 788(2)	3 825(1)	50(1)	C(40)	- 3 832(3)	9 350(3)	1 764(1)	68(1)

表 2 主要键长和键角

Tab. 2 Selected bond lengths and angles

化学键	键长/nm	化学键	键长/nm	化学键	键角/(°)	化学键	键角/(°)
O(1) - C(17)	0.121 2(2)	O(2) - C(19)	0.122 5(2)	C(14) - N(1) - C(11)	110.26(13)	C(14) - N(1) - C(10)	127.05(13)
O(3) - C(37)	0.122 5(2)	O(4) - C(39)	0.120 7(2)	C(11) - N(1) - C(10)	122.68(13)	C(31) - N(2) - C(34)	110.33(14)
N(1) - C(14)	0.137 6(2)	N(1) - C(11)	0.138 7(2)	C(31) - N(2) - C(30)	125.35(14)	C(34) - N(2) - C(30)	124.13(14)
N(1) - C(10)	0.143 6(2)	N(2) - C(31)	0.137 3(2)	C(10) - C(1) - C(2)	120.6(2)	C(3) - C(2) - C(1)	119.7(2)
N(2) - C(34)	0.139 1(2)	N(2) - C(30)	0.143 8(2)	C(2) - C(3) - C(4)	121.5(2)	C(3) - C(4) - C(5)	122.8(2)
C(1) - C(10)	0.136 1(2)	C(1) - C(2)	0.140 7(3)	C(3) - C(4) - C(9)	119.1(2)	C(5) - C(4) - C(9)	118.1(2)
C(2) - C(3)	0.135 6(3)	C(3) - C(4)	0.141 5(3)	C(6) - C(5) - C(4)	121.2(2)	C(5) - C(6) - C(7)	120.5(2)
C(4) - C(5)	0.141 6(3)	C(4) - C(9)	0.142 1(2)	C(8) - C(7) - C(6)	120.4(2)	C(7) - C(8) - C(9)	120.8(2)
C(5) - C(6)	0.135 5(3)	C(6) - C(7)	0.139 7(3)	C(8) - C(9) - C(4)	119.0(2)	C(8) - C(9) - C(10)	123.2(2)
C(7) - C(8)	0.135 9(2)	C(8) - C(9)	0.141 3(2)	C(4) - C(9) - C(10)	117.7(2)	C(1) - C(10) - C(9)	121.3(2)
C(9) - C(10)	0.142 3(2)	C(11) - C(12)	0.136 1(2)	C(1) - C(10) - N(1)	119.2(2)	C(9) - C(10) - N(1)	119.37(14)
C(11) - C(16)	0.148 9(2)	C(12) - C(13)	0.144 0(2)	C(12) - C(11) - N(1)	107.60(14)	C(12) - C(11) - C(16)	130.7(2)
C(12) - C(17)	0.149 1(2)	C(13) - C(14)	0.138 6(2)	N(1) - C(11) - C(16)	121.6(2)	C(11) - C(12) - C(13)	107.83(14)
C(13) - C(19)	0.146 6(2)	C(14) - C(15)	0.149 0(3)	C(11) - C(12) - C(17)	121.7(2)	C(13) - C(12) - C(17)	130.4(2)
C(17) - C(18)	0.148 8(3)	C(19) - C(20)	0.149 6(3)	C(14) - C(13) - C(12)	107.21(13)	C(14) - C(13) - C(19)	129.0(2)
C(21) - C(30)	0.135 5(3)	C(21) - C(22)	0.140 5(3)	C(12) - C(13) - C(19)	123.4(2)	N(1) - C(14) - C(13)	107.08(13)
C(22) - C(23)	0.135 5(3)	C(23) - C(24)	0.140 7(3)	N(1) - C(14) - C(15)	118.8(2)	C(13) - C(14) - C(15)	133.7(2)
C(24) - C(25)	0.141 3(3)	C(24) - C(29)	0.142 1(3)	O(1) - C(17) - C(18)	120.5(2)	O(1) - C(17) - C(12)	119.5(2)
C(25) - C(26)	0.135 3(4)	C(26) - C(27)	0.139 8(4)	C(18) - C(17) - C(12)	119.9(2)	O(2) - C(19) - C(13)	119.7(2)
C(27) - C(28)	0.136 5(3)	C(28) - C(29)	0.140 9(3)	O(2) - C(19) - C(20)	119.6(2)	C(13) - C(19) - C(20)	120.7(2)
C(29) - C(30)	0.141 9(2)	C(31) - C(32)	0.138 2(2)	C(30) - C(21) - C(22)	120.0(2)	C(23) - C(22) - C(21)	120.0(2)
C(31) - C(36)	0.149 2(3)	C(32) - C(33)	0.143 9(2)	C(22) - C(23) - C(24)	121.4(2)	C(23) - C(24) - C(25)	122.5(2)
C(32) - C(37)	0.146 3(2)	C(33) - C(34)	0.136 0(2)	C(23) - C(24) - C(29)	119.4(2)	C(25) - C(24) - C(29)	118.1(2)
C(33) - C(39)	0.148 4(2)	C(34) - C(35)	0.149 3(3)	C(26) - C(25) - C(24)	121.1(3)	C(25) - C(26) - C(27)	120.6(2)
C(37) - C(38)	0.150 0(3)	C(39) - C(40)	0.149 6(3)	C(28) - C(27) - C(26)	120.4(3)	C(27) - C(28) - C(29)	120.3(3)
				C(28) - C(29) - C(30)	123.4(2)	C(28) - C(29) - C(24)	119.4(2)
				C(30) - C(29) - C(24)	117.2(2)	C(21) - C(30) - C(29)	122.0(2)
				C(21) - C(30) - N(2)	120.1(2)	C(29) - C(30) - N(2)	117.9(2)
				N(2) - C(31) - C(32)	107.22(14)	N(2) - C(31) - C(36)	119.5(2)
				C(32) - C(31) - C(36)	133.2(2)	C(31) - C(32) - C(33)	107.2(2)
				C(31) - C(32) - C(37)	129.0(2)	C(33) - C(32) - C(37)	123.1(2)
				C(34) - C(33) - C(32)	108.0(2)	C(34) - C(33) - C(39)	123.9(2)
				C(32) - C(33) - C(39)	127.9(2)	C(33) - C(34) - N(2)	107.25(14)

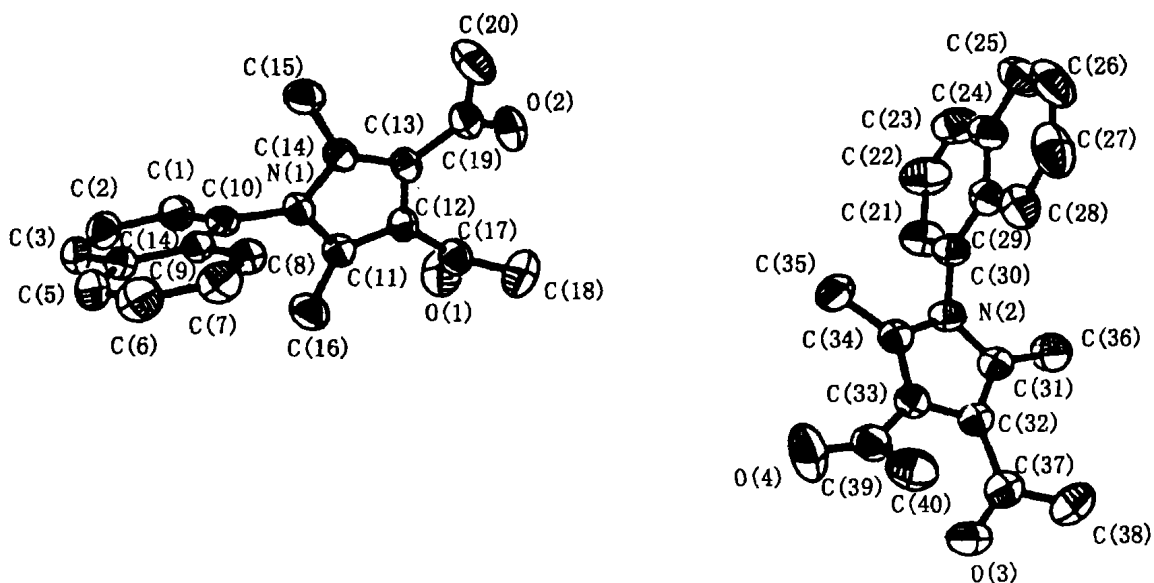


图 1 非对称单位的 2 个分子的分子结构

Fig. 1 Structure of two asymmetric molecular

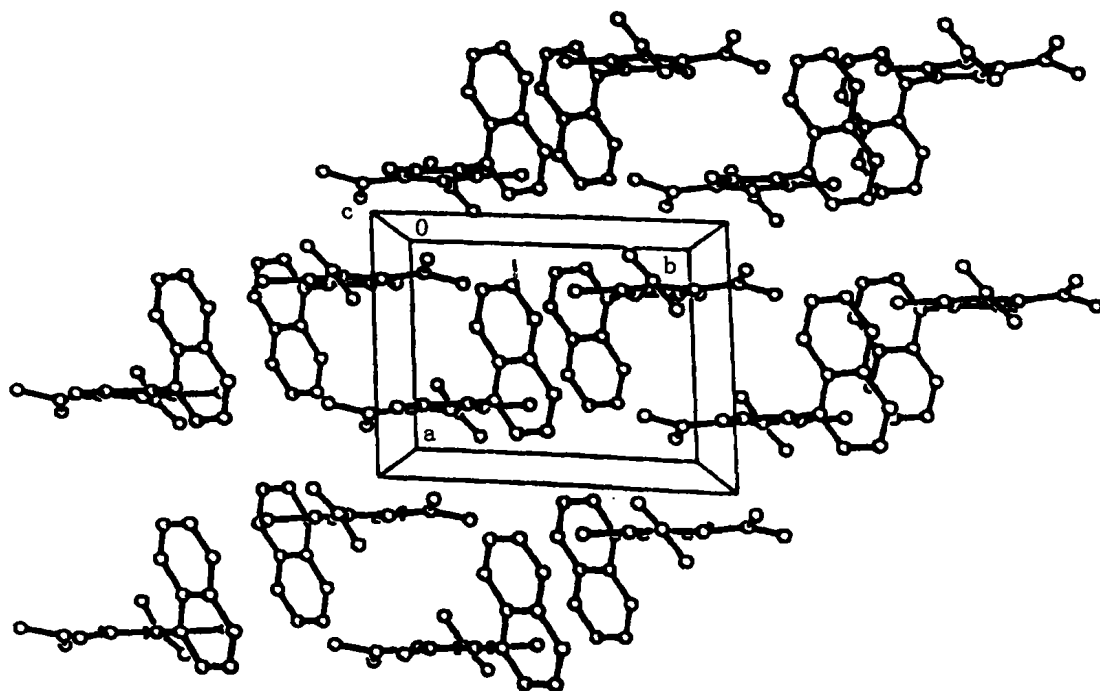


图 2 晶胞的空间分布

Fig. 2 Structure of cell

晶体结构测定表明, 标题化合物的萘环、吡咯环的内角和依次为 719.9° 和 540° , 采用最小乘法拟合了分子 1 的萘环和吡咯环(下称平面 1 和平面 2), 分子 2 的萘环和吡咯环(下称平面 3 和平面 4)

的平面方程, 并计算了参与拟合方程的原子相对平面方程的平均偏差以及部分原子对于平面方程的偏差(见表 3).

表 3 最小二乘平面方程

Tab. 3 Least squares plane equations

NO	平面方程(正交法 ^[15])	平均偏差/ nm	偏差/ nm			
			W_1	C_{10}	N_2	C_{30}
1	$-0.2691X_0 + 0.7158Y_0 - 0.6554Z_0 = -2.2106$	0.00083	0.00929			
2	$0.9929X_0 + 0.049Y_0 + 0.1087Z_0 = 8.0530$	0.00059		0.0017		
3	$0.0854X_0 + 0.3064Y_0 + 0.9481Z_0 = 5.4701$	0.00105			0.0061	
4	$0.5307X_0 + 0.8076Y_0 - 0.2571Z_0 = 5.6775$	0.00031				-0.1158

* : 所有原子的重量为 1.000 0

由平面方程计算出分子 1, 2 中萘环与吡咯环的二面角分别为 107.7° 和 87.2° , 由表 3 可以看出萘环与吡咯环之间的键联原子对于该键的环平面的偏差均不大, 在 $0.00017 \sim 0.01158$ nm 之间, 这有利于 π 电子在环间流动.

与萘^[16]相比较, 标题化合物分子中的萘环的键长、键角均不再呈现左右对称、上下对称, C-C 键的平均键长有所减少, 减少幅度为 0.00067 nm,

键角更加偏离 120° , 平均偏差幅度为 $\pm 1^\circ$. 与吡咯^[17]相比较, 标题化合物的吡咯环及其侧基的键长亦有变化, 吡咯环的键长键角亦不再呈现左右对称(相对于 N 原子), 其中 N-C 键的键长改变不明显, C-C 键的键长平均增加 0.00046 nm, 侧链上所有的 C-C 键的键长均低于 0.154 nm, C-O 键的键长平均减少 0.00728 nm. 以上变化可以归结为 π 电子流动的影响, 从键长改变的趋势还可以

粗略地估计出, 分子中 π 电子流向为从萘环到吡咯环及其侧基。

参考文献:

- [1] 赵雁来, 何森泉, 徐长德. 杂环化学导论[M]. 第 1 版. 北京: 高等教育出版社, 1992.
- [2] 李 葆, 张振礼, 李连忠, 等. 多取代吡咯基脂肪酸的合成[J]. 有机化学, 1990, 10(10): 58—61.
- [3] 花文廷, 朱明英. 多取代空间阻碍吡咯的合成[J]. 化学通报, 1982, (5): 25—28.
- [4] ANGEL A, JOSE M A, ALFONSO G. Some observation on the reactivity of β -aminoenones towards phenacylamine hydrochloride[J]. Heterocycles, 1989, 29(10): 1973—1975.
- [5] 曾广植, 严家_姓, 沈定璋. Knorr- Paal 缩合反应机制的研究(I)[J]. 化学学报, 1981, 39(3): 215—227.
- [6] 赵成志, 李 葆, 张文书. 几种多取代吡咯的 NMR 研究(II)[J]. 高等学校化学学报, 1986, 7(7): 625—628.
- [7] 朱洪友, 张成敏, 刘复初. 活性亚甲基化合物的电解氧化偶联反应[J]. 化学通报, 1999, (7): 46—48.
- [8] 朱洪友, 杨宗璐, 刘复初. 3,4- 二乙酰基- 2,5- 己二酮的 electrochemical synthesis and crystal structure[J]. 人工晶体学报, 1998, 27(1): 100—104.
- [9] 朱洪友, 刘复初, 何红平. 2,5- 二甲基- 3,4- 二乙酰基- 1- 芳基吡咯的合成[J]. 应用化学, 1999, 16(3): 71—72.
- [10] 朱洪友, 谢小光, 杨宗璐, 等. 4- (2,5- 二甲基- 3,4- 二乙酰基)- 1- 吡咯基苯甲胺的合成及晶体结构[J]. 人工晶体学报, 1998, 27(4): 353—357.
- [11] 朱洪友, 杨宗璐, 刘复初. 2,5- 二甲基- 3,4- 二乙酰基- 1- (3- 硝基苯基) 吡咯的合成及晶体结构[J]. 人工晶体学报, 2000, 29(2): 171—175.
- [12] 秦金贵, 刘道玉. 具有特殊电子性能的有机固体[J]. 有机化学, 1991, 11(3): 240—252.
- [13] SHELDRIK G M. SHELXS - 86. A program for crystal structure determination [M]. University of Gottingen, 1990.
- [14] SHELDRIK G M. SHELXL - 93. A program for crystal structure determination [M]. University of Gottingen, 1993.
- [15] 肖序刚. 晶体结构的几何理论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [16] CRUICKSHANK D W J. A detailed refinement of the crystal and molecular structure of naphthalene[J]. Acta Cryst, 1957, (10): 504—508.
- [17] BAK B, CHRISTENSEN D, HANSEN L. Microwave determination of the structure of Pyrrole[J]. J Chem Phys, 1956, 60(24): 720—725.

Synthesis and crystal structure of α - (2,5- dimethyl- 3,4- diacetyl- pyrrol) naphthaline

ZHENG Pir-guan¹, ZHU Hong-you¹, YANG Zong-lu¹, HUANG Kun¹,
LIU Chun¹, LIU Fu-chu¹, YU Kar-bei²

(1. Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. Institute of Center of Analysis and Determination, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: α - (2,5- dimethyl- 3,4- diacetyl- pyrrol) naphthaline was synthesized through the reaction of 3,4- diacetyl- 2,5- hexanedione with α - naphthylamine in acidic medium. The chemical structure was characterized by IR, ¹H- NMR, and HRMS. The crystal structure of the target molecule was determined by X- ray diffraction analysis. The crystal is triclinic with space group $P\bar{1}$. The unit cell parameters are as follow: a is 0.8045(1) nm, b is 1.0018(1) nm, c is 2.0757(2) nm, α is 80.09(1)°, β is 82.66(1)°, γ is 83.81(1)°, V is 1.6281(3) nm³, Z is 4, M_r is 305.36, D_c is 1.246 $\times 10^3$ kg/m³, μ (MoK α) is 0.080 mm⁻¹ and $F(000)$ is 648.

Key words: pyrrol; 3,4- diacetyl- 2,5- hexanedione; α - naphthylamine; crystal structure