



N, N-二(N-亚甲基-2-吡咯烷酮)丙氨酸 ($C_{13}H_{21}N_3O_4$) 的结构和配位性能

孙成科^{1,2} 李夏¹ 梁燕¹ 金林培^{*,1} 李宗和¹

(¹ 北京师范大学化学系, 北京 100875)

(² 曲靖师范高等专科学校化学系, 曲靖 655000)

关键词: AM1 N, N-二(N-亚甲基-2-吡咯烷酮)丙氨酸 分子结构 配位性能
分类号: O623.626

N, N-二(N-亚甲基-2-吡咯烷酮)丙氨酸是我们最近合成的一个新化合物(如图1所示), 经X-射线衍射实验测定了它的晶体结构, 得到了其结构数据。实验结果表明它与稀土离子及其邻菲咯啉形成的配合物具有光致变色的性能。针对该柔性分子具有较复杂的三维构型结构, 为了更好地研究该化合物与金属离子的配位性能, 我们基于量子化学AM1方法的计算结果, 从标题化合物分子的几何构型、能量特性、电荷布居、前线分子轨道特征等方面研究了该化合物的配位性能, 并与实验进行了比较。

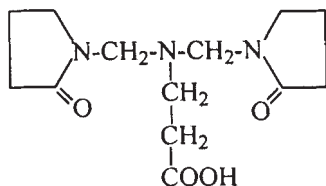


图1 $C_{13}H_{21}N_3O_4$ 的结构

Fig. 1 Structural formula of $C_{13}H_{21}N_3O_4$

1 计算方法

本文根据常见的键长键角数据作为初始化参数, 用 Chem. 3D^[1]作出几种差异较大的分子构型, 并用 Chem. 3D 的 Analyze 中的 Minimize Energy 功能进行最低能量构型校正, 找出了 $C_{13}H_{21}N_3O_4$ 分子的最低能量构型后, 用量子化学 AM1^[2]方法优化了分子及其离子的几何构型(几何构型经 Berny^[3]方法做振动分析确认为平衡构型), 在此基础上计算了分子的电离能、亲合能、前线轨道和电荷布居。全部计算工作使用 Gaussian 94 程序^[4], 在 P II-400 微机上完成。

2 结果和讨论

2.1 分子的几何构型

AM1 计算所得标题物分子的几何构型参数如表1所示, 经 Chem. 3D 转化得该分子的构型和原子编号如图2所示。由表1的数据比较可见, AM1 计算所得几何构型参数与实验测定值吻合较好, 说明计算结果是可靠的。计算结果还说明, 该分子的基态($S=1$)稳定构型中的两个

收稿日期 2000-03-02。收修改稿日期: 2000-04-03。

国家重点基础研究发展规划项目(No. G1998061322)和国家自然科学基金资助项目(No. 29971005)。

* 通讯联系人。

第一作者 孙成科, 男, 41岁, 副教授, 曲靖师专化学系 研究方向: 化学反应机理。

表 1 AM1 计算所得该分子的几何构型参数与实验值的比较

Table 1 Comparison of Experimental Results and Calculated Geometry by AM1

obs. AM1 calc.			obs. AM1 calc.			obs. AM1 calc.		
selected bond distances/Å			selected bond angles/(°)			selected dihedral angles/(°)		
C (2) -O (1)	1. 233 (5)	1. 241	C (3) -C (2) -O (1)	126. 0 (4)	125. 661	C (4) -C (3) -C (2) -O (1)	168. 5 (4)	175. 620
C (3) -C (2)	1. 505 (6)	1. 524	C (4) -C (3) -C (2)	105. 0 (4)	105. 413	C (5) -C (4) -C (3) -C (2)	22. 4 (5)	1. 154
C (4) -C (3)	1. 507 (6)	1. 526	C (5) -C (4) -C (3)	104. 4 (3)	105. 864	N (6) -C (2) -C (3) -C (4)	- 13. 2 (5)	- 6. 288
C (5) -C (4)	1. 523 (6)	1. 544	N (6) -C (2) -C (3)	107. 8 (4)	109. 917	C (7) -N (8) -C (6) O- (1)	0. 4 (7)	20. 058
N (6) -C (2)	1. 454 (6)	1. 403	C (7) -N (6) -C (2)	124. 7 (3)	122. 314	N (8) -C (7) -N (6) -C (2)	- 113. 0 (4)	- 107. 519
C (7) -N (6)	1. 451 (5)	1. 446	N (8) -C (7) -N (6)	110. 1 (3)	116. 822	C (9) -N (8) -C (7) -N (6)	76. 8 (4)	88. 680
N (8) -C (7)	1. 462 (5)	1. 456	C (9) -N (8) -C (7)	111. 9 (3)	116. 423	N (10) -C (9) -N (8) -C (7)	- 141. 5 (3)	- 128. 517
C (9) -N (8)	1. 451 (5)	1. 458	N (10) -C (9) -N (8)	110. 3 (3)	116. 458	C (11) -N (10) -C (9) -N (8)	62. 5 (5)	84. 857
N (10) -C (9)	1. 451 (5)	1. 446	C (11) -N (10) -C (9)	120. 8 (3)	120. 620	C (12) -C (11) -N (10) -C (9)	- 178. 5 (4)	- 163. 381
C (11) -N (10)	1. 460 (5)	1. 456	C (12) -C (11) -N (10)	103. 3 (4)	107. 254	C (13) -C (12) -C (11) -N (10)	- 10. 6 (5)	3. 793
C (12) -C (11)	1. 512 (7)	1. 544	C (13) -C (12) -C (11)	106. 8 (4)	105. 824	C (14) -N (10) -C (9) -N (8)	- 123. 7 (4)	- 111. 526
C (13) -C (12)	1. 491 (7)	1. 526	C (14) -N (10) -C (9)	114. 3 (3)	123. 688	C (15) -C (14) -N (10) -C (9)	4. 1 (7)	- 18. 029
C (14) -N (10)	1. 323 (6)	1. 397	O (15) -C (14) -N (10)	124. 5 (4)	124. 512	C (16) -N (8) -C (7) -N (6)	- 153. 5 (3)	- 127. 719
C (15) -C (14)	1. 234 (5)	1. 245	C (16) -N (8) -C (7)	113. 2 (3)	116. 449	C (17) -C (16) -N (8) -C (7)	79. 6 (4)	75. 445
C (16) -N (8)	1. 472 (5)	1. 440	C (17) -C (16) -N (8)	110. 9 (3)	114. 575	C (18) -C (17) -C (16) -N (8)	61. 7 (5)	59. 321
C (17) -C (16)	1. 526 (6)	1. 531	C (18) -C (17) -C (16)	112. 6 (4)	113. 611	O (19) -C (18) -C (17) -C (16)	- 120. 9 (5)	- 119. 146
C (18) -C (17)	1. 496 (6)	1. 498	O (19) -C (18) -C (17)	124. 7 (4)	124. 137	O (20) -C (18) -C (17) -C (16)	60. 4 (5)	59. 319
C (19) -C (18)	1. 198 (4)	1. 279	O (20) -C (18) -C (17)	112. 4 (4)	120. 445			
C (20) -C (18)	1. 310 (6)	1. 363						

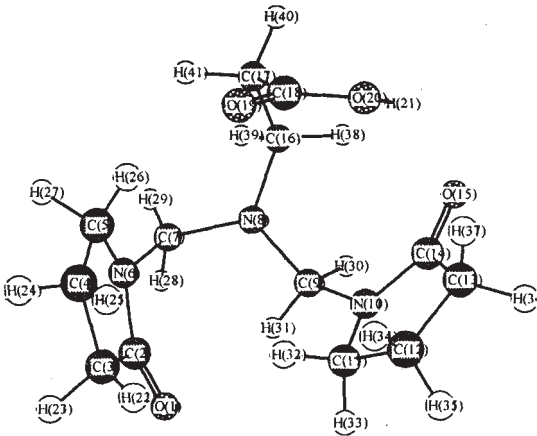


图 2 C₁₃H₂₁N₃O₄ 分子的构型和原子编号

Fig. 2 Spatial configuration and atomic numbering of C₁₃H₂₁N₃O₄ molecule

吡咯环平面接近相互垂直,羧基是向内扣的,整个分子趋向球形结构。导致这一结构的部分原因是羧基上的 H(21)可与 O(15)形成氢键 (O(15)-O(20)间距为 2. 877 Å 可证实氢键的存在),这与实验结果一致。

2. 2 分子的能量特性与分子的稳定性

为了了解标题物分子的稳定性,用 AM1 方法优化了正、负离子的构型基础上计算了离子的总生成焓 (ΔH₊、ΔH₋),减去中性分子优化后的总生成焓 (ΔH₀),得到该分子的电离能

$E_{\text{电离能}} = 7.9346\text{eV}$ 和电子亲合能 $E_{\text{亲合能}} = -0.5162\text{eV}$ 。由此可见该分子有较大的电离能和较小的电子亲合能,说明此化合物比较稳定。

2.3 前线分子轨道特征与性质的关系

用 AM1 方法对标题化合物分子进行了布居分析,得到了分子的前线轨道和本征值,见表 2。由表 2 的本征向量数据可见,最高占据轨道(56)主要由 N(6)、N(8)、N(10) 的孤电子对占据的 p 轨道构成,其次为氧原子。由于 N 原子的电负性较大,且处于分子内部,失去电子困难,从而使得该分子有较高的电离能。另一方面,最低空轨道(57)主要是吡咯环上的 O(1) = C(14)、O(15) = C(14) 的 π^* 轨道构成,具有接受电子的趋势,故电子亲合能为负值。

表 2 前线分子轨道和本征值

Table 2 Frontier Orbitals and Eigenvalues of the Molecule / (a. u)

56(HOMO)				57(LUMO)			
eigenvalues				eigenvalues			
O(1) 2s	-0.35367	2p _x	0.01137	O(1) 2p _x	0.03621	2p _x	-0.02912
2p _y	-0.00345	2p _y	0.12767	2p _y	-0.33751	2p _y	-0.1206
2p _z	-0.05086	2p _z	0.26667	2p _z	0.07714	2p _z	-0.18758
2p _x	-0.07031	O(15) 2s	0.00194	2p _x	-0.16461	N(10) 2s	0.20403
2p _y	0.08703	2p _x	0.14959	C(2) 2p _x	0.48673	C(14) 2p _x	-0.18511
N(6) 2s	-0.08574	2p _y	-0.10406	2p _y	-0.12543	2p _y	0.42393
2p _x	-0.06114	2p _z	0.06270	2p _z	0.22127	2p _z	0.27170
2p _y	-0.06484	O(19) 2s	0.00647	N(6) 2s	0.21247	O(15) 2p _x	0.13000
2p _z	0.12277	2p _x	0.02233	C(7) 2s	-0.23190	2p _y	-0.27432
N(8) 2s	0.10203	2p _y	-0.06041	2p _x	-0.10017	2p _z	-0.18940
2p _x	-0.01516	2p _z	0.05220	2p _y	0.07930	C(16) 2s	-0.09673
2p _y	0.01452	O(20) 2s	0.00282	2p _z	-0.17920	2p _x	0.14064
2p _z	0.76524	2p _x	0.02139	N(8) 2s	0.34182	2p _y	0.12834
N(10) 2s	-0.13620	2p _y	-0.02209	C(9) 2s	-0.19327	2p _z	-0.02434
		2p _z	0.01222				

2.4 电荷布居规律与配位性能的关系

AM1 计算所得标题物分子的原子净电荷布居如表 3。由表可见,具有较高负电荷分布的是 O 原子和 N 原子,这些原子有利于提供电子与稀土金属原子形成配位键。但从空间距离与位阻看,N 原子处于分子内部,难以成键。即使是单个的吡咯烷酮配位体其氮原子也不参与稀土离子的配位^[5]。O(1) 和 O(15) 能形成单齿配位键,羧基 O(19) 和 O(20) 虽可形成螯合双齿配位,但四元环张力大不稳定,所以通常可形成桥联双齿。这与稀土离子和 α - 丙氨酸形成的配合物类似^[6]。因此分子中的四个氧原子都适合与稀土金属离子形成配位键^[7]。

表 3 标题物分子的原子净电荷布居

Table 3 Net Atomic Charges for the Compounds (H Atoms Not Listed) / (e)

atoms	charges	atoms	charges	atoms	charges	atoms	charges
O(1)	-0.388969	N(6)	-0.421290	C(11)	-0.115374	C(16)	-0.110401
C(2)	0.351896	C(7)	0.054685	C(12)	-0.276666	C(17)	-0.330984
C(3)	-0.298400	N(8)	-0.481914	C(13)	-0.299810	C(18)	0.357793
C(4)	-0.274786	C(9)	0.041420	C(14)	0.365912	O(19)	-0.357472
C(5)	-0.135557	N(10)	-0.421097	O(15)	-0.422607	O(20)	-0.359401

3 结 论

用 AM1 方法对新化合物 N,N- 二(N- 亚甲基 -2- 吡咯烷酮)丙氨酸进行了分子结构和性质

的研究,结果表明标题化合物较稳定,AM1 计算此化合物的几何构型参数与实验测定结果一致,从计算所得前线分子轨道性质和电荷布居等分析及位阻效应得出,标题化合物配位原子 O(1)、O(15)、O(19)、O(20) 容易与稀土离子成键而形成稳定的配合物。

参 考 文 献

- [1] *CS Chem. 3D Pro*TM, *Vision 3.2*, Cambridge Soft Co., Cambridge, Massachusetts, USA, **1995**.
- [2] Dewar M. K. S., Zoehisch E. G. F., Stewart J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, **107**, 3029.
- [3] Schlegel H. B. *J. Comp. Chem.*, **1982**, **3**, 214.
- [4] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. *Gaussian 94. Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA*, **1995**.
- [5] GAN Liang-Bing 甘良兵, HUANG Chun-Hui 黄春辉, PENG Sheng-Peng 彭生鹏, HE Yun-Ying 何云英, XU Guang-Xian 徐光宪 et al *Progress in Nature Science.*, **1993**, **3**(5), 417.
- [6] Glowiak T., Legendziewicz J., Dao C. N., Huskowska E. *J. Less Common Metals*, **1991**, **168**(2), 237
- [7] Lide D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 7rd Edition, CRC Press: Boca Raton Ann Arbor London, **1992 ~ 1993**, p4.

Study on Structure and Coordination Properties of N, N-Bis(N-Methylene-2-PyrrolidinyI) Alanine

SUN Cheng-Ke^{1,2} LI Xia¹ LIANG Yan¹ JIN Lin-Pei¹ LI Zong-He¹

(¹ Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

(² Department of Chemistry, Qujing Normal College, Qujing 655000)

The structure and coordination properties of N, N-bis(N-methylene-2-pyrrolidinyI) alanine have been studied. The results show that the title compound is stable, the geometry calculated by AM1 is in good agreement with experimental results. The atoms of O(1), O(15), O(19), O(20) in the molecule bond easily with metallic atoms. So the title compound can form stable complex with rare earth metal ions.

Keywords: AM1 method N, N-bis(N-methylene-2-pyrrolidinyI) alanine
molecular structure coordination properties