

有机配体 Schiff 碱 4-(2-羟基苯基)-亚氨基-戊-2-酮的从头算研究

杨海峰 王 惠* 段锦霞 冉新权 史启祯 文振翼^a

(西北大学化学系, 西安 710069)

(^a 西北大学现代物理研究所, 西安 710072)

本文通过从头算 HF/6-31G(d) 方法, 对 Schiff 碱 4-(2-羟基苯基)-亚氨基-戊-2-酮进行了理论研究, 提供了该化合物两种互变异构体的几何构型参数、电子结构、IR 光谱性质、偶极矩数据, 并借助热、动力学手段, 分析了两种互变异构体的异构平衡过程。计算结果表明: (1) 从几何构型、电子结构和相对能量的角度考虑, 由于较强的分子内氢键作用和较大的共轭体系, 亚胺烯醇式更为稳定。(2) 从分子极性的角度考虑, 烯胺酮式具有较大的偶极矩, 其较强的分子间作用力有利于形成晶体, 因而烯胺酮式以晶体的形式存在。(3) 由烯胺酮式向亚胺烯醇式转化的互变异构反应是热力学自发反应, 但受到较大活化能的控制, 是一个动力学稳定体系。分析了极性溶剂存在将有利于反应发生且标题化合物以亚胺烯醇式存在于极性溶剂中的原因。以上结论均与实验研究结果相符。

关键词: Schiff 碱 4-(2-羟基苯基)-亚氨基-戊-2-酮 从头算 HF/6-31G(d) 互变异构
热力学和动力学
分类号: O611 O641

Schiff 碱是比较有代表性的一类含 N 配体, 在合成上具有极大的灵活性和良好的络合作用。以此类配体合成的配合物具有优秀的磁性性质, 可用于发展新型材料; 其特殊的催化行为, 可用作氧载体和氧化反应催化剂; 利用其杀菌、抗癌等生物活性, 可作为临床用金属螯合剂, 及生物模拟过程的模型分子^[1-4]。近年来, 该领域受到广泛重视, 研究十分活跃。Schiff 碱 4-(2-羟基苯基)-亚氨基-戊-2-酮的合成在本世纪初就有过报道^[5], 其实验方面的研究已有很多^[6-14], 但未见从理论化学角度出发的相关论文。陈振峰等人由邻氨基苯酚和乙酰丙酮缩合, 合成了该化合物, 并获得了单晶, 通过 X-射线衍射、UV-vis、IR、¹H NMR 等实验手段对其进行研究^[14]。研究表明, 该化合物存在烯胺酮式和亚胺烯醇式两种互变异构体, 前者存在于晶体中, 而后者存在于极性溶剂中, 但对于两种互变异构体分别存在且相互转化的原因并未进行详细说明。

本文通过量子化学计算, 获得了该化合物不同互变异构体的几何构型参数、电子结构、IR 光谱、偶极矩, 并借助其热、动力学参数, 从理论上分析两种互变异构体分别存在的原因和异构转化的详细过程。通过此项研究, 我们旨在将先进的量子化学计算方法应用于深入了解有机化学合成中的同分异构现象及异构体相互转化的原因和条件, 为实验研究提供理论依据。

1 计算细节

收稿日期: 2000-08-24。收修改稿日期: 2000-11-24。

陕西省教委专项基金资助项目(No. 99KJ100)。

* 通讯联系人。E-mail: Xb@Pub.xaonline.com

第一作者: 杨海峰, 男, 22 岁, 硕士; 研究方向: 无机材料化学。

首先以半经验分子轨道 AM1 方法对两种互变异构体的构型进行全优化以节省后续时间。在此基础上,采用从头算 HF 方法结合 6-31G(d) 基组重新进行优化。异构平衡反应的过渡态由 QST3 方法获得,确定有唯一虚频,经 IRC 方法验证并确定反应路径。通过频率计算得到各物种的标准热力学函数值,反应的热力学量变为产物热力学量减去反应物热力学量并经零点能校正的差值。各热力学量变 $\Delta E_0^\ominus$ 、 $\Delta E^\ominus$ 、 $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta G^\ominus$ 、 $\Delta S^\ominus$ 、 $K^\ominus$ 及 $\Delta E_0^{\ominus*}$ 、 $\Delta H^{\ominus*}$ 、 $\Delta G^{\ominus*}$ 、 $\Delta S^{\ominus*}$ 的关系式如下:

$$\Delta E_0^\ominus = \Delta E_{\text{elec}}^\ominus (\text{电子能变}) + \text{ZPE} \quad (1)$$

$$\Delta E^\ominus (\text{内能变}) = \Delta E_0^\ominus + \Delta E_{\text{vib}}^\ominus (\text{振动能变}) + \Delta E_{\text{rot}}^\ominus (\text{转动能变}) + \Delta E_{\text{trans}}^\ominus (\text{平动能变}) \quad (2)$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus (\text{平衡常数}) \quad (3)$$

$$\Delta H^{\ominus*} (\text{活化焓}) = \Delta E_0^{\ominus*} + \Delta E_{\text{vib}}^{\ominus*} (\text{振动能}) + \Delta E_{\text{rot}}^{\ominus*} (\text{转动能}) \\ + \Delta E_{\text{trans}}^{\ominus*} (\text{平动能}) + \Delta_n RT \quad (4)$$

$$\Delta G^{\ominus*} (\text{活化自由能}) = \Delta H^{\ominus*} - T \Delta S^{\ominus*} \quad (5)$$

动力学部分的处理方法是以前过渡态理论为基础,位能面上代表活化络合物的鞍点与反应物都处于基态时的最低位能差就是活化能,其速率常数的计算公式如下:

$$k = k' T / h \cdot \exp(-\Delta G^{\ominus*} / RT) = k' T / h \cdot \exp(\Delta S^{\ominus*} / R - \Delta H^{\ominus*} / RT) \quad (6)$$

式中 k' 为 Boltzmann 常数; h 为 Planck 常数。

上述计算均用 Gaussian 98^[15] 程序在西北大学物理无机研究所 Dell Dimension PIII-550 计算机上完成。

2 结果与讨论

2.1 几何构型与电子结构

图 1 中,上图给出了烯胺酮式(S1)和亚胺烯醇式(S2)两种互变异构体的成键布居数,下图给出了相应物种的原子编号及净电荷数;表 1 为两种互变异构体的非氢原子间键长,键角及二面角,并给出了烯胺酮式互变异构体的相应实验数据进行对照。

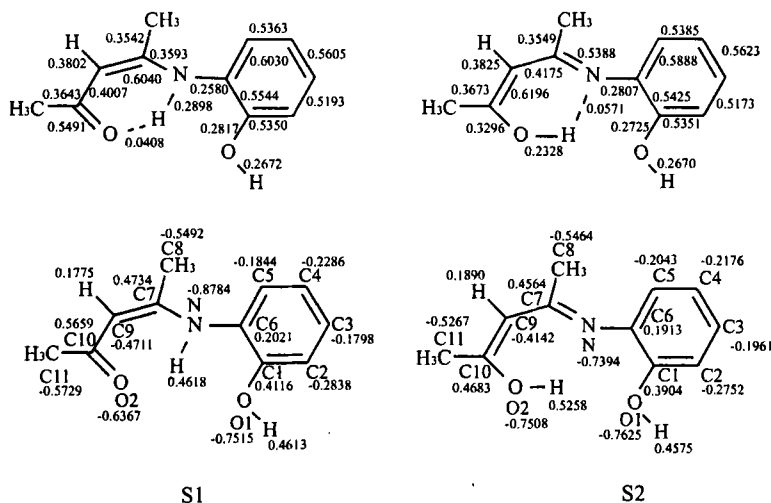


表 1 两种互变异构体非氢原子间的键长、键角及二面角

Table 1 Bond Length(nm), Bond Angle($^{\circ}$) and Dihedral Angle($^{\circ}$) of the two Modes Between Non-Hydrogen Atoms

bond length	S1		S2	bond length	S1		S2
	calc.	exp.	calc.		calc.	exp.	calc.
C1-C2	0.1384	0.1386	0.1384	C7-C9	0.1374	0.1360	0.1463
C2-C3	0.1381	0.1385	0.1386	C9-C10	0.1396	0.1451	0.1343
C3-C4	0.1374	0.1382	0.1382	C10-C11	0.1507	0.1516	0.1497
C4-C5	0.1379	0.1386	0.1386	O1-C1	0.1362	0.1350	0.1356
C5-C6	0.1382	0.1385	0.1387	O2-C10	0.1265	0.1243	0.1321
C1-C6	0.1395	0.1396	0.1397	N-C7	0.1343	0.1351	0.1272
C7-C8	0.1492	0.1506	0.1511	N-C6	0.1417	0.1417	0.1408
bond angle	S1		S2	bond angle	S1		S2
	calc.	exp.	calc.		calc.	exp.	calc.
C7-N-C6	130.9	126.6	123.4	C5-C6-N	124.4	119.9	119.4
O1-C1-C2	123.1	122.1	121.9	C1-C6-N	116.1	121.2	122.2
O1-C1-C6	116.9	117.8	117.8	N-C7-C9	120.4	122.6	119.6
C2-C1-C6	120.0	120.1	120.3	N-C7-C8	119.9	117.3	125.2
C3-C2-C1	119.9	120.2	120.5	C9-C7-C8	119.7	120.1	115.2
C4-C3-C2	120.1	120.3	119.8	C7-C9-C10	125.1	124.2	124.4
C3-C4-C5	120.4	119.1	119.5	O2-C10-C9	122.6	124.1	124.3
C4-C5-C6	120.2	121.5	121.6	O2-C10-C11	117.7	119.6	112.2
C5-C6-C1	119.3	118.8	118.2	C9-C10-C11	119.7	116.3	123.5
dihedral angle	S1		S2	dihedral angle	S1		S2
O1-C1-C6-N	3.2	4.7		C8-C7-N-C6	-7.0	-2.4	
C1-C6-N-C7	-73.5	-67.7		O2-C10-C9-C7	1.4	0.8	
C5-C6-N-C7	109.9	117.9		C8-C7-C9-C11	179.3	178.2	
C10-C9-C7-N	-4.1	-9.0		C11-C10-C9-C7	-178.6	-179.3	

尽管 S1 与 S2 为互变异构体,由图 1 不难看出它们在结构上有类似的地方,即通过氢键的作用在分子内形成稳定的六元环结构。从成键布居数来看, S1 内的 O2-H 键强度(0.0408)较 S2 内的 N-H 键弱(0.0517),这是由成键原子的净电荷数分布造成的。S1 分子内的 O2、H 原子,其净电荷数分别为 -0.6367、0.4618,而 S2 分子内的 N、H 原子,其净电荷数分别为 -0.7508、0.5258。相比之下,后者的原子间静电引力较大,所形成的氢键强度也更大。

对于 S1 分子, O2 与 C1 原子以双键键合,但其键长 0.1243nm 比正常碳氧双键键长 0.1220nm 长; C9 与 C7 原子之间也是以双键键合,其键长 0.1360 比正常碳碳双键键长 0.1340 长^[16]。这说明,其分子内存在 $O2 = C10 - C9 = C7$ 共轭体系,在共轭双键的作用下,三条化学键的键长趋于平均化。对于 S2 分子,分子内支链上的两个双键与苯环形成了更大的共轭体系,这一点也可以从结构参数看出。另外, S2 分子内,苯环中各化学键的成键布居数明显比 S1 分子更为平均,这也说明 S2 分子内的苯环受到共轭效应的作用。

由以上结构参数分析可知,由于 S2 分子内较强的氢键作用以及分子内存在大共轭体系的影响,将使 S2 具有比 S1 分子更低的分子能量。这可由计算的 S1、S2 分子相对能量分别是 -628.030742 Hartree 和 -628.034169 Hartree (1Hartree = 2625.51kJ) 说明。那么为什么实验更容易合成得到以晶体形式存在的烯胺酮式互变异构体 S1 而不是亚胺烯醇式互变异构体 S2 呢。关于这一点我们将在下面的讨论中给予说明。

2.2 偶极矩和振动光谱

表 2 为两种互变异构体的 IR 光谱数据,并给出了烯胺酮式互变异构体的相应实验数据进行对照;表 3 为两种互变异构体的偶极矩参数。

表 2 两种互变异构体的振动光谱数据

Table 2 IR Data of the two Modes (unit: cm^{-1})

vibration type	S1		S2
	calc.	exp.	calc.
O-H vibration	3479	3452	3453
N-H vibration	3325	3330	—
-CH = C and Ar-H vibration overlapping	3020	3049	3052
C = O vibration	1729	1716	—
benzene ring vibration	1588(1447)	1575(1446)	1587(1445)
-CH ₃ bending vibration	1384	1384	1388
arylamine C-N stretching vibration	1307	1298	1294
=C - N stretching vibration	1265	1290	—
benzene ring-CH and C = CH - bending vibration	1173(1082,998)	1187(1076,996)	1189(1073,994)
disubstituent benzene - CH bending vibration	752(695)	766(714)	777(715)

表 3 两种互变异构体的偶极矩参数

Table 3 Dipole Moment Data of the two Modes (unit: D)

molecular	XX	YY	ZZ	total
S1	-2.9192	2.2525	1.7617	4.0865
S2	1.0071	2.3336	0.7873	2.6608

从表 2 可以看出, S1 的实验值和计算值吻合得较好,说明 HF 方法 6-31G(d) 基组计算结果可信。其中微小的差异是由于分子频率的计算对象为气态分子,而实验值并非是在气态条件下获得,两者中化合物的存在状态不同所导致。

由表 3 可知, S1 的极性要比 S2 强得多,这对于形成晶体的分子间作用力有较大的影响。分子间作用力由三部分组成,即色散力,诱导力和取向力。色散力只和分子的分子量有关,由于研究对象 S1、S2 的分子量相同,色散力也相同。而诱导力和取向力则与分子的极性有关,由于 S1 分子具有较大的偶极矩,其分子间的诱导力和取向力将大于 S2^[17]。在较强的分子间作用力影响下, S1 分子的排列将更为紧密有序。这为 S1 以晶体形式存在提供了理论依据。

2.3 异构平衡反应的热力学研究

对标题化合物两种互变异构体的互变异构(烯胺酮式转化为亚胺烯醇式)的化学变化过程进行了热力学研究(如图 2),以便从平衡的角度说明互变异构的方向。由于热力学的研究对象只涉及反应的始态和终态,不考虑中间的过程,因此,我们直接通过两种互变异构体分子的标准热力学量计算出了反应的标准热力学量变及平衡常数,结果列于表 4。

表 4 互变异构平衡的部分热力学参数

Table 4 Parts of the Thermodynamic Parameters of the Isomerization Equilibrium*

$\Delta E_0^\ominus$	$\Delta E^\ominus$	$\Delta H^\ominus$	$\Delta G^\ominus$	$\Delta S^\ominus$	$K^\ominus$
-9.00	-4.11	-4.11	-16.85	4.27×10^{-2}	8.97×10^2

*: Unit of $\Delta E_0^\ominus$, $\Delta E^\ominus$, $\Delta H^\ominus$, $\Delta G^\ominus$: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; unit of $\Delta S^\ominus$: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$

由表 4 可以看出,从 S1 向 S2 转化的过程是一个自发的放热过程。从热力学角度来看,该互变异构的平衡过程有利于向生成 S2 的方向移动,反应物是一个热力学不稳定化合物,表明



图2 异构平衡反应的反应路径设计

Fig. 2 Reaction path of isomerization equilibrium

反应在一定条件下将会发生。但实验表明, S1 是一个可以稳定存在的互变异构体, S2 只在极性溶剂中存在。因此, 有必要进行动力学研究, 以便对互变异构的详细过程作进一步了解。

2.4 异构平衡反应的动力学研究

经过 QST3 方法寻找过渡态, 发现这个互变异构过程是一个经由中间体完成的两步氢转移反应。其具体步骤如图 3, 图中标明了分子的主要结构参数; 图 4 为反应过程中的势能变化示意图 (仅为示意图, 非实际反应坐标所做出); 表 5 给出了反应的部分动力学数据。

表5 互变异构反应的部分动力学参数

Table 5 Parts of the Dynamic Parameters of the Isomerization Equilibrium*

reaction		$\Delta E_0^{\ominus}$	$\Delta H^{\ominus}$	$\Delta G^{\ominus}$	$\Delta S^{\ominus}$	$k(298.15\text{K})$
1	forward	331.94	337.82	319.33	6.20×10^{-2}	7.01×10^{-44}
	reverse	191.16	190.51	191.13	-2.09×10^{-3}	2.03×10^{-21}
2	forward	222.80	222.09	222.24	-7.19×10^{-3}	3.21×10^{-27}
	reverse	372.58	373.52	369.28	1.42×10^{-2}	1.24×10^{-52}

*: Unit of $\Delta E_0^{\ominus}$, $\Delta H^{\ominus}$, $\Delta G^{\ominus}$: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; unit of $\Delta S^{\ominus}$: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$; unit of k : s^{-1}

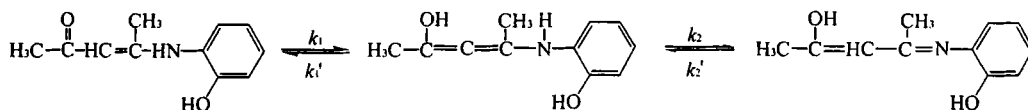


图3 动力学研究得到的反应路径

Fig. 3 Reaction path derived by kinetics research

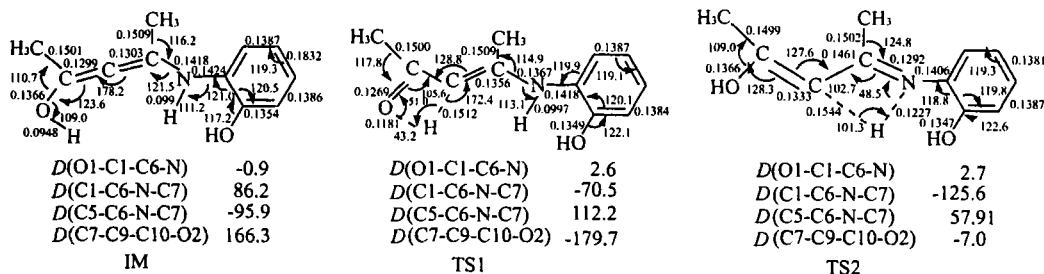


图4 反应过渡态及稳定中间体的构型及结构参数

Fig. 4 Geometries of the transition states and intermediate compounds

(units of the data and the atomic number are the same with Fig. 1)

反应 1 是 C9 原子上所联的氢原子发生 1-3 迁移与羰基形成羟基的过程, 反应的活化能为 $331.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 反应 2 是 N 原子上所联的氢原子发生 1-3 迁移转与 C9 原子相联的过程, 反应的活化能为 $222.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 由图 5 可看出, 反应 1 为整个反应的决速步, 其速率常数为 7.01×10^{-44} , 总反应的表现活化能为 $363.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由以上计算可知, 发生互变异构反应的活化能数值较大, 反应速率常数较小, 按常规, 反应很难在常温下进行, 所以反应物是动力学稳

定化合物^[18]。这为 S1 在无溶剂存在的情况下表现为晶体形式的烯胺酮式互变异构体,从动力学上再一次提供了理论依据。

那么又如何说明前面的热力学研究结果呢,笔者以为两种结果并不矛盾。因为热力学是从反应物与生成物的能量差来考虑的,而动力学是从反应物与活化络合物之间的能量差来考虑的。尽管反应物在热力学上不稳定且变为产物的趋势较强,但实现这一反应所需的活化能却很大。所以,最终结果是互变异构反应很难发生,标题化合物主要以烯胺酮式互变异构体存在^[19]。

由于本文计算均未考虑溶剂效应,可以预见,如果该反应在极性溶剂中进行,由于溶剂化效应将有利于氢迁移反应发生,反应的活化能将会因反应路径的改变而降低,反应速率将加快,反应物 S1 将成为动力学不稳定化合物而以互变异构 S2 的形式存在。

需要指出的是,实验研究通过 ¹H NMR 图谱解析证实,在极性溶剂体系中包含 C=C=C 与 -OH 相联的官能团结构^[14],这与理论计算所得到的中间体结构特征相吻合。说明计算得到的中间体的确稳定存在,我们提出的反应机理合理可信。

3 结 论

本文通过从头算 HF/6-31G(d) 方法,对 Schiff 碱 4-(2-羟基苯基)-亚氨基-戊-2-酮进行了理论研究,结果表明:

(1) 计算的几何构型、电子结构参数和相对能量表明, S2 互变异构体因为较强的分子内氢键作用和较大的共轭体系效应,使其相对能量较低,是较为稳定的互变异构体。这为 S2 在溶剂中能稳定存在提供了理论依据。

(2) 计算的偶极矩表明,相对较大的偶极矩使 S1 互变异构体的分子极性较强,而强极性分子间的强作用力将有利于晶体的形成。这为 S1 互变异构体以晶体形式存在提供了理论依据。

(3) 热力学和动力学计算结果表明, S1 向 S2 转化的互变异构反应是热力学自发反应,但实现这一转化所需的活化能却很大,其最终结果是互变异构反应难以发生,因而 S1 在动力学上是稳定的。

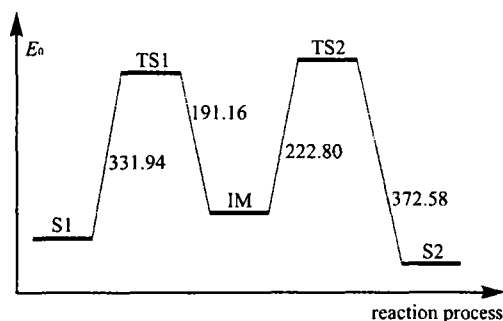


图 5 反应势能变化示意图

Fig. 5 Potential energy profile along the reaction path
(unit of the data in the figure are $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

参 考 文 献

- [1] Michael J. A., Laurence D. H. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1979**, 234.
- [2] Joseph Topich *Inorg. Chem.*, **1981**, **20**, 3704.
- [3] Piero Zanella *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, **77**, 165.
- [4] Neeta Kanoonga, Panvir Singh, Tandon J. P. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, **62**, 1385.
- [5] Wilhelm Suida *J. Prakt. Chem.*, **1909**, **83**, 233.
- [6] Matskevich T. N., Trailina E. P. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1470, **190**(1), 104.

- [7] Liu C. Y., Tang L. S. et al. *Huaxue Shijie*, **1995**, **36**(8), 429.
- [8] Tandon J. P., Gupta S. R., Prasad R. N. *Synth. React. Inorg. Metorg. Chem.*, **1975**, **5**(3), 215.
- [9] Kudryavtsev A. S., Savich I. A., Spitsyn Vikt. I. *Vestn. Mosk Univ., Ser. II, Khim.*, **1965**, **20**(2), 47.
- [10] Gupta S. R., Tandon J. P. *Z. Naturforsch. B.*, **1970**, **525**(11), 1231.
- [11] Vijay R. G., Tandon J. P. *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem., Org. Chem.*, **1976**, **31B**(1), 22.
- [12] Yoneichiro Muto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1960**, **33**, 1242.
- [13] Kudryavtsev A. S., Savich I. A. *Zh. Obshch Khim.*, **1963**, **33**(4), 1351.
- [14] CHEN Zhen-Feng(陈振锋), LI Shu-Ting(李舒婷), WANG Xiu-Jian(王修建) et al *Youji Huaxue*, **1999**, **19**, 513.
- [15] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al *Gaussian 98, Revision A. 6, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA*, **1998**.
- [16] Yao Y. B., Jie T., Gao Y. N. *Physical Chemistry Handbook*, Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, **1985**, **161**, 154.
- [17] CAO Xi-Zhang(曹锡章), SONG Tian-You(宋天佑), WANG Xing-Qiao(王杏乔) *Inorganic Chemistry*(无机化学), High Education Press, **1994**, p201.
- [18] FU Xian-Cai(傅献彩), CHEN Rui-Hua(陈瑞华) *Physical Chemistry*(2)(物理化学(第二册)), Beijing: People Education Press, **1982**, p751.
- [19] TANG Zong-Xun(唐宗薰) *Thermodynamics of Inorganic Chemistry*(无机化学热力学), Northwest University Press, **1990**, p6.

***Ab Initio* Research of Organic Ligand Schiff Base 4-[(2-Hydroxyphenyl)Imino]-2-Pentanone**

YANG Hai-Feng WANG Hui DUAN Jin-Xia RAN Xin-Quan SHI Qi-Zhen WEN Zhen-Yi^{*}
(*Chemistry Department, Northwest University, Xi'an 710069*)
(^{*}*Modern Physics Institute, Northwest University, Xi'an 710069*)

Based on the experiments, using *ab initio* HF/6-31G(d) method, Schiff base 4-[(2-hydroxyphenyl) imino] -2-pentanone was studied theoretically. The geometry, electron structure, IR spectroscopic property and dipole moment were calculated. The isomerization equilibrium was also analyzed with thermodynamics and kinetics. The result shows: (1) As for the geometry and electron, imine-enol mode is more stable than enamine-ketone mode because of stronger hydrogen bond and larger conjugate system. (2) As for the polarity of the molecular, enamine-ketone mode has stronger dipole moment, so it has stronger intermolecular force and can exist in crystal easily. (3) The isomerization equilibrium that enamine-ketone mode changed into imine-enol is supported by thermodynamics, but because of big activation energy, the isomerization equilibrium is a kinetic stable system. Analysis is given to the reason why the existence of polarity solvent can make the isomerization equilibrium process. The above results are all in accord with the experiments.

Keywords: Schiff base 4-[(2-hydroxyphenyl)imino]-2-pentanone
 ab initio HF/6-31G(d) method isomerization equilibrium
 thermodynamics and kinetics