

溶剂分子对甲酰胺及其衍生物 分子内氢转移催化作用的研究*

金艳玲^{a, b}, 牟晓兰^b, 张柏林^b, 王秀岩^{b**}

(a. 辽宁师范大学化学系, 大连 116029 ;

b. 中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

摘要: 在 B3LYP/6-311 ++ G** 水平下, 通过计算所形成二元团簇的能量来研究水、氨、甲醇、氟化氢等溶剂分子对甲酰胺及其衍生物分子内氢原子转移的催化作用. 简单描绘了在有水、氨、甲醇和氟化氢等溶剂分子存在时, 甲酰胺及其衍生物分子内氢原子转移的过程. 结果表明, 当有水、氨、甲醇、氟化氢等溶剂分子存在时, 从甲酰胺 \leftrightarrow 甲酰胺酸转变的能垒会降低. 而且不同的溶剂分子对甲酰胺(FA)、N-甲基甲酰胺(MF)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的催化能力各不相同. 在这四种溶剂分子中, 氟化氢的催化作用最强.

关键词: 甲酰胺; 催化作用; 氢转移

中图分类号: O643.1 文献标识码: A

Ab initio Study of the Catalytic Effect of Solvent Molecule in Intramolecular Hydrogen Transfer in Formamide and Its Derivatives*

Jin Yanling^{a, b}, Mu Xiaolan^b, Zhang bailin^b, Wang Xiuyan^{b**}

(a. Department of Chemistry, Liaoning Normal University, Dalian 116029 ;

b. State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract The intramolecular hydrogen transfer of formamide and its derivatives in the presence of water, ammonia, methanol and hydrogen fluoride was studied by the hybrid functional method (B3LYP) in conjunction with 6-311 ++ G** basis set, and the progress of proton transfer in the presence of water, ammonia, methanol and hydrogen fluoride was focused. The energy barriers for formamide \leftrightarrow formamidic acid isomerization were reduced when it was catalyzed with a solvent molecules (water, ammonia, methanol or hydrogen fluoride). The catalytic effect of different solvent molecules to formamide, N-methyl formamide and N,N-methyl formamide was different. Among the four molecules, the catalytic effect of hydrogen fluoride was most effective.

Key words Formamide, Catalytic effect, Hydrogen transfer

1 引言

甲酰胺(FA)、N-甲基甲酰胺(MF)和 N,N-二

甲基甲酰胺(DMF)都是重要的生物分子, 这些分子都含有肽键, 而分子量在一万以上的肽, 通常被看作为蛋白质, 所以, 研究这些分子对于了解蛋白质的化

* Project supported by NKBRFSF and NSCF(20073044).

** Corresponding author, E-mail: wangxy@dicp.ac.cn Received 2 December 2002; in final form 15 March 2003.

学和物理性质有很重要的生物学意义^[1,2]. 由于甲

酰胺分子是包含肽键($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$)的最简单的分子, 所以常被作为研究包含肽键物质的模型. 又由于甲酰胺分子是同时含有两个官能团(羰基 $\text{C}=\text{O}$ 和氨基 —NH_2)的最简单的分子, 因而对甲酰胺分子性质的了解, 有助于人们深入理解有机物和物理化学中结构和活性的关系^[3]. 对于甲酰胺分子已经有许多理论和实验的研究^[4-19]. 例如蛋白质中的质子转移, 生物体系中肽键的水解, 而质子转移又是最简单和最基本的化学反应之一, 在许多化学和生物反应中有着很重要的作用. 不同分子间或同一分子内部的质子转移, 无论在酸碱中和反应, 生物上的发酵反应, 还是在 DNA 上碱基的互变异构中, 都扮演着十分重要的角色^[20,21]. 无疑, 这些分子的质子转移过程和机理的研究, 是了解上述重要现象的基础.

在水溶液或似水的溶液中, 一些物质借助溶剂分子使得分子内氢原子转移得以实现, 即溶质上的氢原子转移到溶剂分子上, 溶剂分子上的氢原子再转移给溶质分子, 从而发生同分异构互变现象.

溶质分子一侧的氢原子转移给邻近的溶剂分子(如水分子), 溶剂分子(如水分子)再将它的一个氢原子转移到溶质分子的另一侧^[22], 在水溶液或类似水溶液的环境中, 这种结构的变化是很容易发生的. 即在溶剂分子的协助下, 完成了分子内的氢原子转移. 这种协助也被称作“催化作用”. 最近, Guo 等人用 MP2/6-311++G**//MP2/6-31+G** 和 G2 的理论计算方法, 对甲酰胺及 N 取代的甲酰胺衍生物分子的分子内氢原子转移进行了研究^[23]. 同时, 研究了水分子和氨分子对这些分子内氢原子转移反应的影响, 简单论述了溶剂分子的催化作用.

本工作采用密度泛函的计算方法, 对水、氨、甲醇和氟化氢四种溶剂分子在甲酰胺及其衍生物分子氢原子转移过程中的催化作用进行了更进一步的系统研究, 从而对它们的催化能力做出比较.

2 计算方法

在研究氢键的过程中, B3LYP 方法很容易被用到^[24-26]. 在相同大小的基组下, 包含梯度校正的非局域密度泛函方法, 特别是 B3LYP 方法, 其计算结果^[27]可以与 MP2 方法的计算结果相媲美.

本工作采用 B3LYP/6-311++G** 的方法对甲酰胺及其衍生物、过渡态的几何构型进行全优化, 并通

过相应的频率计算来判定稳定构型或过渡态, 同时获得零点校正能(ZPE). 对于甲酰胺及其衍生物与溶剂分子所形成团簇的稳定构型、过渡态的几何构型也在此水平上进行全优化. 计算中所用电荷为零, 自旋多重度为 1. 所有的计算都是在 Gaussian98 (A.9)^[28]程序上完成.

3 结果与讨论

为了简化表达和与其它结果相比较, 我们采用一些与文献^[23]相似的符号. FA 表示甲酰胺分子, MF 表示 N-甲基甲酰胺, DMF 表示 N,N-二甲基甲酰胺, W 表示水分子, A 表示氨分子, M 表示甲醇分子, F 表示氟化氢分子; 甲酰胺中氮原子上的一个氢原子转移到羰基上氧原子的过程表示为途径 FA_N , 类似地, 氢原子从碳原子转移到羰基上氧原子的过程表示为 FA_C ; 下标 Z 代表 Z 型的 N-甲基甲酰胺分子, 下标 E 代表 E 型的 N-甲基甲酰胺分子, 符号#代表氢原子转移的过渡态结构, 符号*代表氢原子转移到氧原子上的终态结构.

首先对甲酰胺的稳定构型分别采用 MP2/6-311++G** 和 B3LYP/6-311++G** 的方法进行优化, 并将得到结果与实验值和文献值相比较(见表 1), 再对甲酰胺的稳定构型在 B3LYP/6-311++G** 水平下优化, 所得结果与文献值相比较(见表 1). 可以看出, 用 B3LYP/6-311++G** 方法得到的结果与实验结果和一些文献值符合的很好. 在此基础上, 对于甲酰胺分子通过 FA_C 和 FA_N 途径的分子内氢原子转移反应及其衍生物分子的分子内氢原子转移反应的各种构型也在相同水平上进行了计算.

3.1 结 构

首先考虑没有溶剂分子作用时的情况, 并把所得的能量值作为一个参照点, 再考虑一个溶剂分子与溶质分子作用的情况, 以此为基础来考虑溶剂的催化作用^[22]. 图 1~图 6 分别给出了两种氢原子转移途径过程中, 甲酰胺及其衍生物分子以及甲酰胺酸等与水、氨、甲醇和氟化氢分子所形成二元团簇的稳定构型和氢原子转移的过渡态结构, 并在相应图下给出了总能量(经过零点能校正). 从图上可见, 溶质甲酰胺分子及其衍生物分子上的氢原子转移到溶剂水、氨、甲醇、氟化氢分子上, 同时, 溶剂分子上的一个氢原子再转移给溶质分子. 这样, 在溶剂的协助下, 完成了分子内的氢原子转移. 在氢原子转移过程中, 溶质分子和溶剂分子之间有微弱的氢键形成.

表 1 分别用 MP2 和 B3LYP 方法计算甲酰胺和甲酰胺酸分子的稳定构型以及与文献值的比较

Table 1 Geometries of formamide and formamidic acid calculated at MP2 and B3LYP methods are compared with the references data

	Formamide			Formamidic acid			
	MP2/6-311 ++ G **	B3LYP/6-311 ++ G **	Exp ^[17]	Ref ^[23]	B3LYP/6-311 ++ G **	Ref ^[23]	Ref ^[6]
N ₂ - H ₁	1.010	1.009	1.002	1.008	2.311		
N ₂ - H ₆	1.008	1.007	1.002	1.005	1.017	1.017	1.021
N ₂ - C ₃	1.369	1.361	1.360	1.363	1.263	1.277	1.275
C ₃ - O ₄	1.216	1.212	1.219	1.229	1.346	1.352	1.352
C ₃ - H ₅	1.104	1.106	1.098	1.099	1.091	1.087	1.092
O ₄ - H ₁	2.538	2.554	2.547		0.970	0.973	0.960
N ₂ - O ₄	2.292	2.282	2.283				
H ₁ - N ₂ - C ₃	117.4	119.5	121.4	118.8			
H ₁ - O ₄ - C ₃	52.6	52.5	51.5		107.3	106.4	105.4
H ₆ - N ₂ - C ₃	119.2	121.4	118.8	120.9	111.6	110.3	110.4
O ₄ - C ₃ - N ₂	124.8	124.9	124.5	124.5	122.1	121.7	
H ₅ - C ₃ - N ₂	112.4	112.4	112.7	112.8	127.6	127.8	128.3

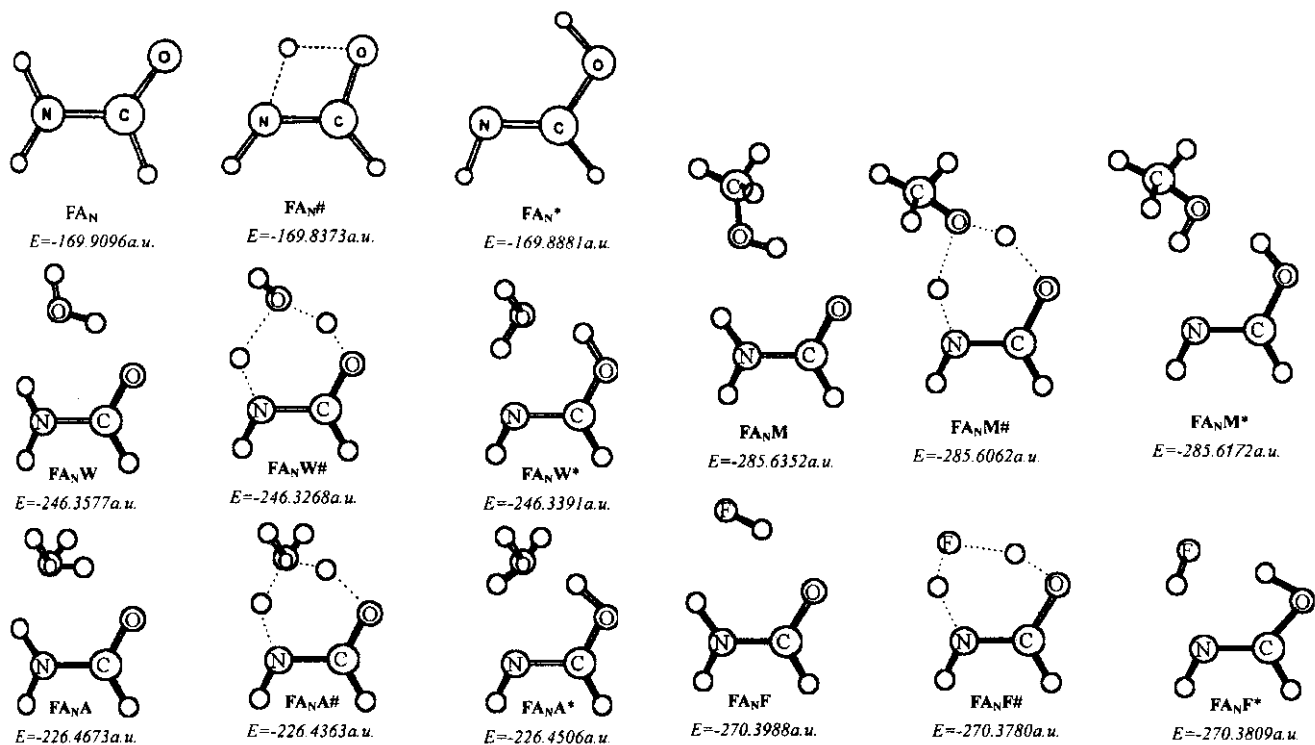


图 1 FA_N - X 和稳定构型 (X = W(H₂O), A(NH₃), M(CH₃OH), F(HF))

Fig. 1 The geometric diagram of FA_N - X (X = W(H₂O), A(NH₃), M(CH₃OH), F(HF))

从上述计算结果可以看出,对于甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺,而且无论是 Z 型的 N-甲基甲酰胺,还是 E 型的 N-甲基甲酰胺,只要是经历相同途径的氢原子转移,那么它们的过渡态都具

有相似的结构.从图 3 ~ 图 5 中可以看出,对于 Z 型 N-甲基甲酰胺,在氢原子转移过程中,甲基发生了旋转,因为在过渡态结构中,甲基上的一个氢原子与 N-甲基甲酰胺分子内的氧原子之间可以有微弱的氢键

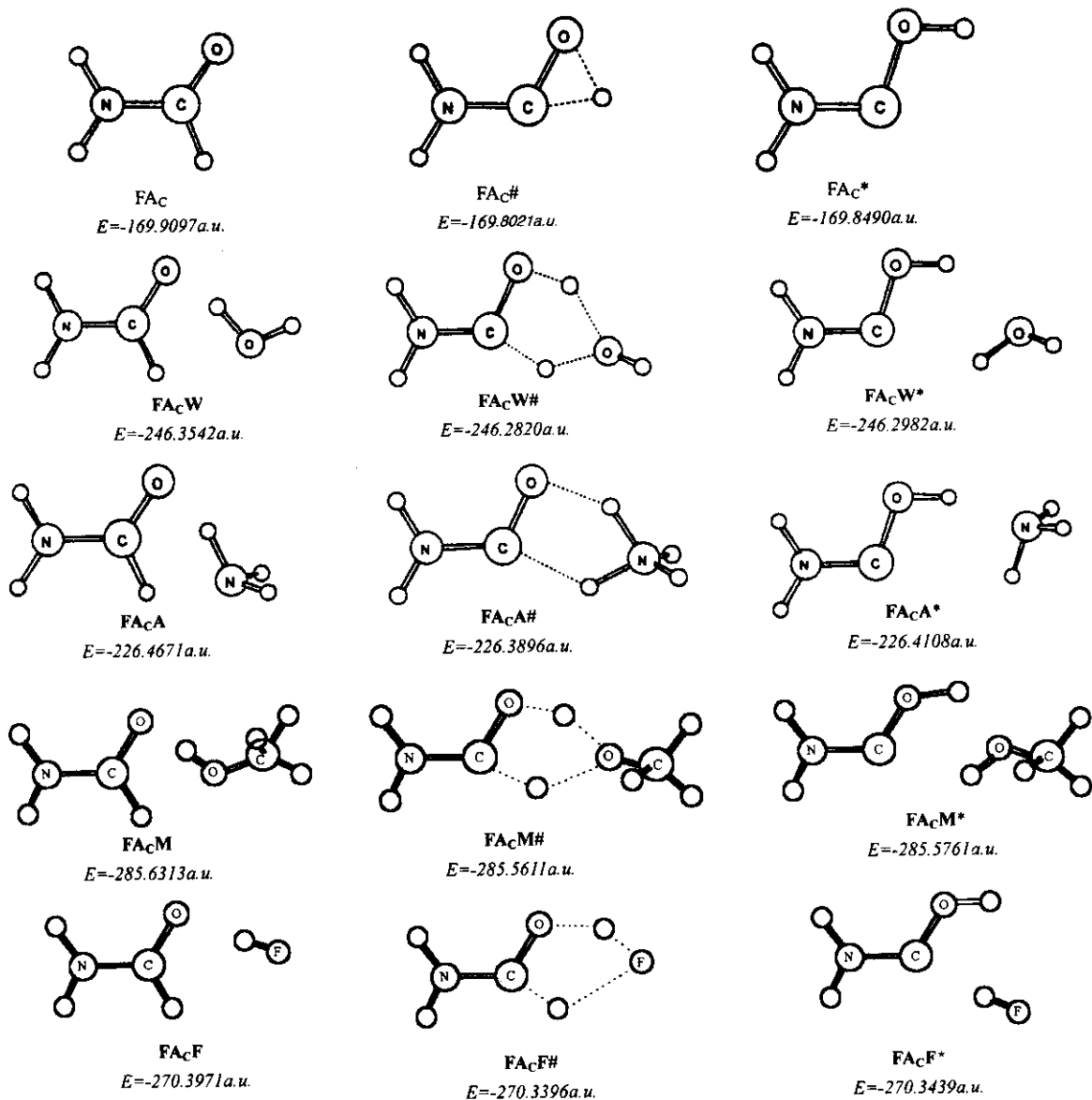


图2 FA_C-X 和稳定构型 ($X = W(H_2O)$, $A(NH_3)$, $M(CH_3OH)$, $F(HF)$)

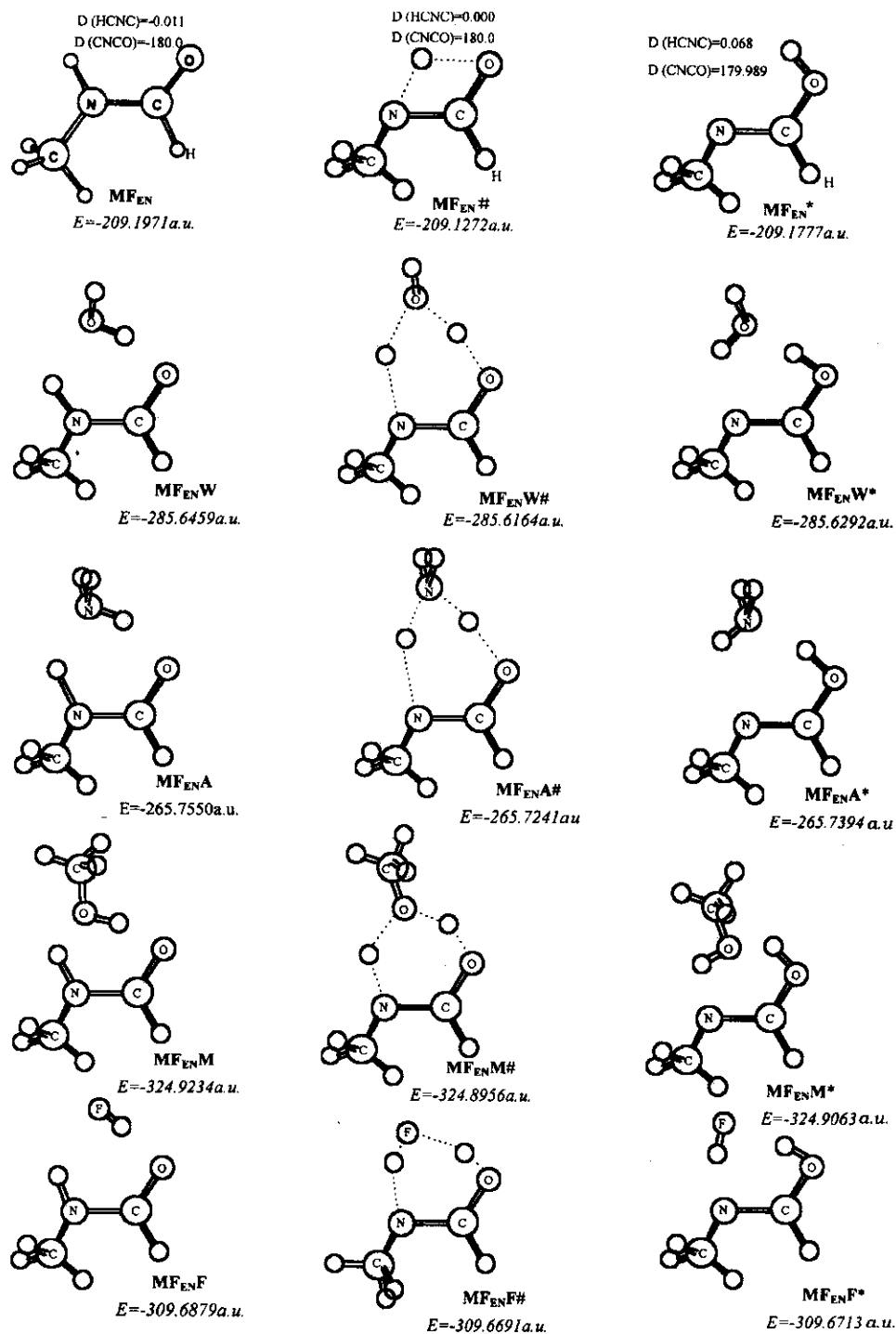
Fig. 2 The geometric diagram of FA_C-X ($X = W(H_2O)$, $A(NH_3)$, $M(CH_3OH)$, $F(HF)$)

形成, 这样使得结构更稳定, 从而导致甲基旋转的发生. 而对于 E 型 N-甲基甲酰胺, 无论是 MF_{EN} 途径还是 MF_{EC} 途径, 甲基都没有发生旋转, 因为甲基和氧原子相距较远, 它们之间不能形成任何形式的氢键. 但是, 当有氟化氢参加氢原子转移过程时, 经由 MF_{EN} 途径的过渡态中甲基会发生类似的旋转. 在 Z 型 N-甲基甲酰胺氢原子转移过程中, 因为甲基旋转需要克服转动能垒, 所以, 途径 MF_{ZC} 的分子内氢原子向前转移反应的能垒降低值比途径 MF_{EC} 和 MF_{EN} 的降低值多. 从表 3 的数据可以看出, 在 MF_{ZC} 途径中, 溶剂氟化氢分子使得氢原子向前转移能垒降低

153.70 kJ/mol, 在 MF_{EN} 途径, 溶剂氟化氢分子使得氢原子向前转移能垒降低 134.28 kJ/mol, 在 MF_{EC} 途径中, 溶剂氟化氢分子使得氢原子向前转移能垒降低 153.45 kJ/mol. 对于 N,N-二甲基甲酰胺, 在有水存在时, 其中的一个甲基在氢原子转移的过程中发生了旋转.

3.2 溶剂分子的催化作用

表 2 给出了甲酰胺分子和 E 型 N-甲基甲酰胺分子不同途径氢原子转移反应的能垒. 从表 2 中的数据可以看出, 途径 FA_C 要克服比途径 FA_N 更高的能垒, 途径 MF_{EC} 要克服比途径 MF_{EN} 更高的能垒, 而

图 3 $MF_{EN}-X$ 和稳定构型 ($X=W(H_2O)$, $A(NH_3)$, $M(CH_3OH)$, $F(HF)$)Fig. 3 The geometric diagram of $MF_{EN}-X$ ($X=W(H_2O)$, $A(NH_3)$, $M(CH_3OH)$, $F(HF)$)

且能垒值之间相差很多,所以氮原子上的氢原子应该更容易发生转移,即氮原子上的氢原子转移反应更容易发生。

表 3 和表 4 分别给出了各种物质氢原子向前转移反应和向后转移反应的能垒。其中,以甲酰胺及其

衍生物分子在没有溶剂分子参加时的氢原子转移反应的能垒作为能量的零点,则在有溶剂分子存在的情况下,相应的氢原子转移反应的能垒值均为相对值。由于溶剂分子的存在,分子内氢原子转移反应的能垒明显降低。从表中的数值可以看出,对于甲酰胺

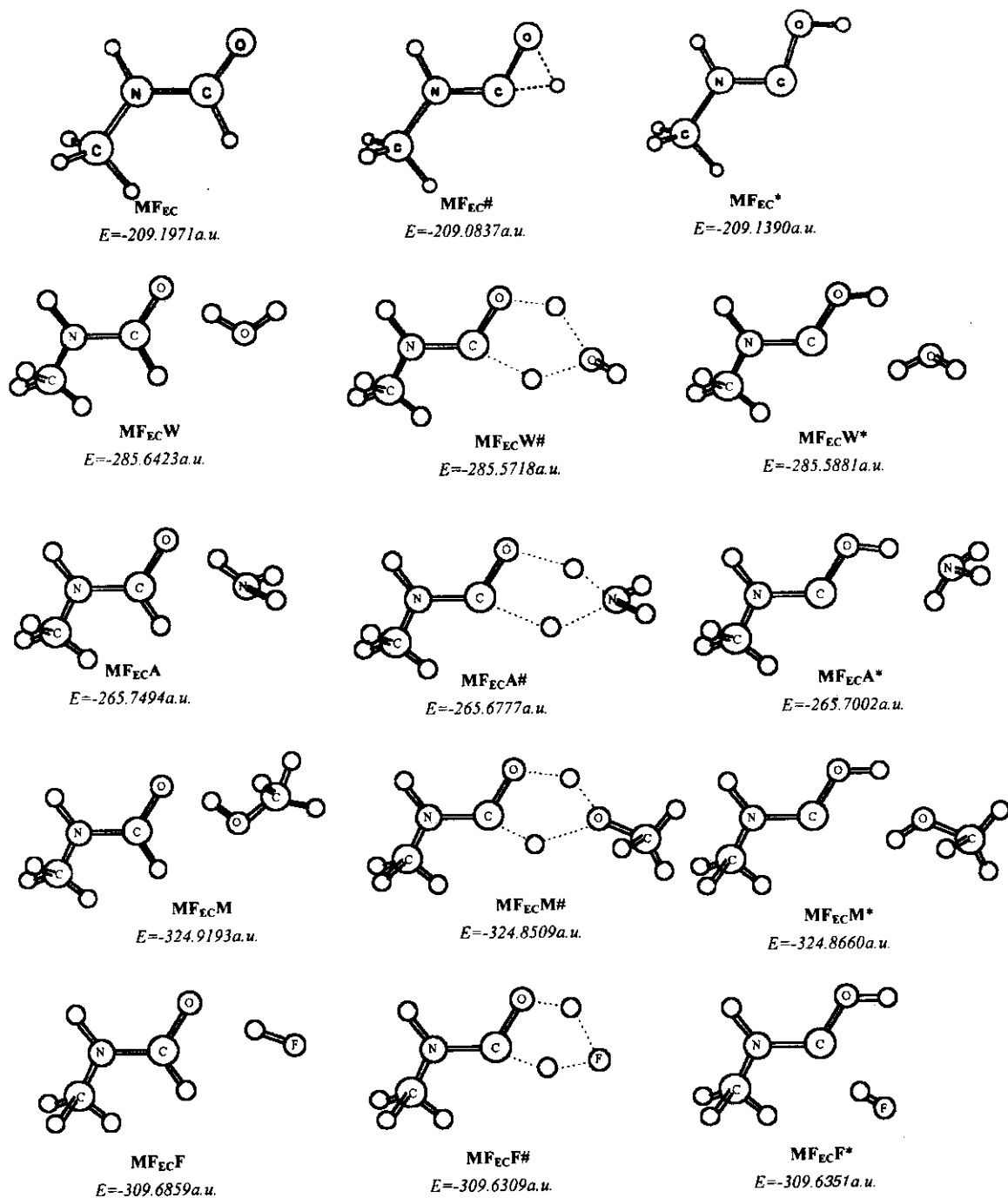


图 4 $\text{MF}_{\text{EC}} - \text{X}$ 和稳定构型 ($\text{X} = \text{W}(\text{H}_2\text{O}), \text{A}(\text{NH}_3), \text{M}(\text{CH}_3\text{OH}), \text{F}(\text{HF})$)

Fig. 4 The geometric diagram of $\text{MF}_{\text{EC}} - \text{X}$ ($\text{X} = \text{W}(\text{H}_2\text{O}), \text{A}(\text{NH}_3), \text{M}(\text{CH}_3\text{OH}), \text{F}(\text{HF})$)

的 FA_{N} 氢原子转移途径和 N-甲基甲酰胺的 MF_{ZC} 、 MF_{EC} 和 MF_{EN} 的氢原子转移途径, 溶剂分子的催化能力强弱排序均为氟化氢分子的催化能力最强, 其次是甲醇分子, 再次为水分子, 最后为氨分子。水分子催化能力比氨分子强这一结论与文献 [23] 是不一致的。这种差别的产生, 应该是计算方法不同所引起的。我们认为需要采用更高水平的化学模型和基组

的计算来进一步确定两者催化能力。对于甲酰胺的 FA_{C} 氢原子转移途径, 氟化氢分子的催化能力最强, 甲醇分子的催化能力次之, 不同的是氨分子的催化作用比水分子强。这一结论与文献 [23] 是一致的。对于 N,N-二甲基甲酰胺, 氟化氢分子的催化能力最强, 氨分子的催化能力最弱, 发生变化的是水分子的催化能力变得比甲醇分子强。这可能是因为在水

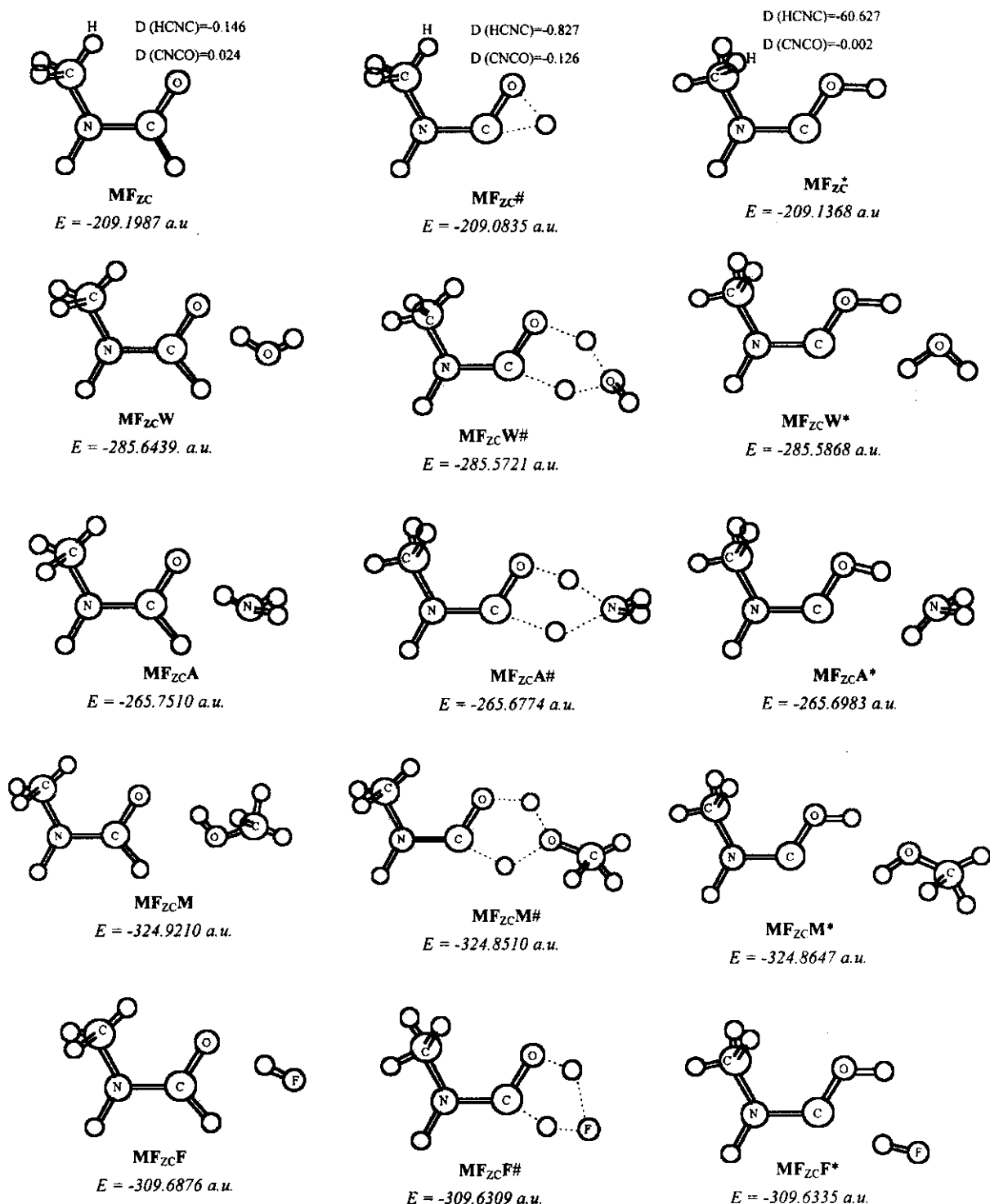


图 5 $MF_{ZC}-X$ 和稳定构型 ($X = W(H_2O), A(NH_3), M(CH_3OH), F(HF)$)

Fig. 5 The geometric diagram of $MF_{ZC}-X$ ($X = W(H_2O), A(NH_3), M(CH_3OH), F(HF)$)

存在的氢转移过渡态中甲基发生旋转而引起的。对比表 3 和表 4, 可以看出, 氢原子向前转移反应的能垒值比氢原子向后转移反应的能垒值降低得更多。因此, 在有溶剂分子存在的条件下, 这种从甲酰胺及

其衍生物变成甲酰胺酸的同分异构更容易发生。

从溶剂分子的偶极作用出发, 氟化氢分子的偶极矩为 1.92D, 水分子的为 1.84 D, 甲醇分子的为 1.69 D, 氨分子的为 1.46 D^[29]。对于氟化氢分子, 它

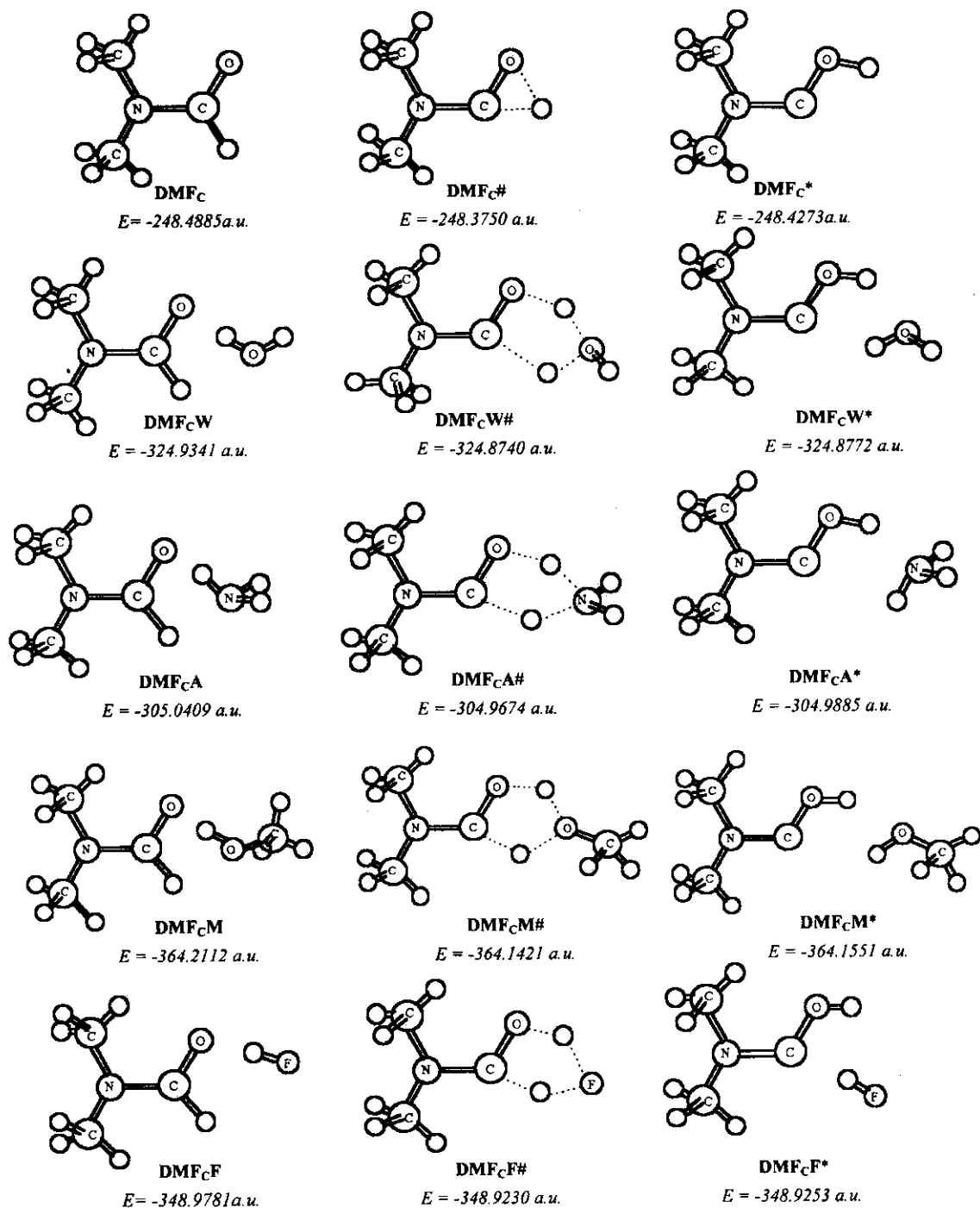


图6 $\text{DMF}_C\text{-X}$ 和稳定构型 ($X = \text{W}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{A}(\text{NH}_3)$, $\text{M}(\text{CH}_3\text{OH})$, $\text{F}(\text{HF})$)

Fig. 6 The geometric diagram of $\text{DMF}_C\text{-X}$ ($X = \text{W}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{A}(\text{NH}_3)$, $\text{M}(\text{CH}_3\text{OH})$, $\text{F}(\text{HF})$)

表2 甲酰胺和E型N-甲基甲酰胺不同途径氢原子转移反应的能垒(kJ/mol)

Table 2 Calculated energy barriers (kJ/mol) of formamide and E-form N-methyl formamide for the hydrogen transfer following the different paths

FA_N	FA_C	MF_{EN}	MF_{EC}
$E(\text{FA}_N\# - \text{FA}_N)$ 190.22	$E(\text{FA}_C\# - \text{FA}_C)$ 282.71	$E(\text{MF}_{\text{EN}}\# - \text{MF}_{\text{EN}})$ 183.64	$E(\text{MF}_{\text{EC}}\# - \text{MF}_{\text{EC}})$ 297.95
$E(\text{FA}_N^* - \text{FA}_N)$ 56.48	$E(\text{FA}_C^* - \text{FA}_C)$ 159.48	$E(\text{MF}_{\text{EN}}^* - \text{MF}_{\text{EN}})$ 50.96	$E(\text{MF}_{\text{EC}}^* - \text{MF}_{\text{EC}})$ 152.66

表 3 甲酰胺及其衍生物在水、氨、甲醇和氟化氢协助下氢原子向前转移反应的能垒

(甲酰胺及其衍生物氢原子向前转移反应的能垒作为能量零点 χ kJ/mol)

Table 3 Calculated energy barriers of the hydrogen transfer of formamide and its derivatives assisted by the water, ammonia, methanol and hydrogen fluoride in forward reaction

(the energy barriers of the hydrogen transfer in formamide and its derivatives are set to be zero χ kJ/mol)

Formamide (FA _N)		Formamide (FA _C)		N,N-methyl formamide (DMF _C)	
$E(\text{FA}_{\text{N}\#} - \text{FA}_{\text{N}})$	0	$E(\text{FA}_{\text{C}\#} - \text{FA}_{\text{C}})$	0	$E(\text{DMF}\# - \text{DMF})$	0
$E(\text{FA}_{\text{N}A\#} - \text{FA}_{\text{N}A})$	-108.78	$E(\text{FA}_{\text{C}A\#} - \text{FA}_{\text{C}A})$	-93.29	$E(\text{DMFA}\# - \text{DMFA})$	-105.09
$E(\text{FA}_{\text{N}M\#} - \text{FA}_{\text{N}M})$	-114.01	$E(\text{FA}_{\text{C}M\#} - \text{FA}_{\text{C}M})$	-98.27	$E(\text{DMFM}\# - \text{DMFM})$	-116.65
$E(\text{FA}_{\text{N}W\#} - \text{FA}_{\text{N}W})$	-109.03	$E(\text{FA}_{\text{C}W\#} - \text{FA}_{\text{C}W})$	-92.99	$E(\text{DMFW}\# - \text{DMFW})$	-140.31
$E(\text{FA}_{\text{N}F\#} - \text{FA}_{\text{N}F})$	-135.58	$E(\text{FA}_{\text{C}F\#} - \text{FA}_{\text{C}F})$	-131.64	$E(\text{DMFF}\# - \text{DMFF})$	-153.45
Z-form N-methyl formamide			E-form N-methyl formamide		
MF _{ZC}		MF _{EN}		MF _{EC}	
$E(\text{MF}_{\text{ZC}\#} - \text{MF}_{\text{ZC}})$	0	$E(\text{MF}_{\text{EN}\#} - \text{MF}_{\text{EN}})$	0	$E(\text{MF}_{\text{EC}\#} - \text{MF}_{\text{EC}})$	0
$E(\text{MF}_{\text{ZC}A\#} - \text{MF}_{\text{ZC}A})$	-109.28	$E(\text{MF}_{\text{EN}A\#} - \text{MF}_{\text{EN}A})$	-102.46	$E(\text{MF}_{\text{EC}A\#} - \text{MF}_{\text{EC}A})$	-109.57
$E(\text{MF}_{\text{ZC}M\#} - \text{MF}_{\text{ZC}M})$	-118.74	$E(\text{MF}_{\text{EN}M\#} - \text{MF}_{\text{EN}M})$	-110.62	$E(\text{MF}_{\text{EC}M\#} - \text{MF}_{\text{EC}M})$	-118.24
$E(\text{MF}_{\text{ZC}W\#} - \text{MF}_{\text{ZC}W})$	-114.01	$E(\text{MF}_{\text{EN}W\#} - \text{MF}_{\text{EN}W})$	-106.14	$E(\text{MF}_{\text{EC}W\#} - \text{MF}_{\text{EC}W})$	-112.97
$E(\text{MF}_{\text{ZC}F\#} - \text{MF}_{\text{ZC}F})$	-153.70	$E(\text{MF}_{\text{EN}F\#} - \text{MF}_{\text{EN}F})$	-134.28	$E(\text{MF}_{\text{EC}F\#} - \text{MF}_{\text{EC}F})$	-153.45

Note : The progress of transferring a hydrogen : FA_N : from a nitrogen atom to the carbonyl oxygen of formamide ; FA_C : from a carbon atom to the carbonyl oxygen of formamide ; DMF_C : from a carbon atom to the carbonyl oxygen of N,N-methyl formamide ; MF_{ZC} : from a carbon atom to the carbonyl oxygen of Z-form N-methyl formamide ; MF_{EN} : from a nitrogen atom to the carbonyl oxygen of E-form N-methyl formamide ; MF_{EC} : from a carbon atom to the carbonyl oxygen of Z-form N-methyl formamide.

表 4 甲酰胺及其衍生物在水、氨、甲醇和氟化氢协助下氢原子向后转移反应的能垒

(甲酰胺及其衍生物氢原子向后转移反应的能垒作为能量零点 χ kJ/mol)

Table 4 Calculated energy barriers of the hydrogen transfer of formamide and its derivatives assisted by the water, ammonia, methanol and hydrogen fluoride in backward reaction (the energy barriers of the hydrogen

transfer in formamide and its derivatives are set to be zero, unit : kJ/mol)

Formamide (FA _N)		Formamide (FA _C)		N,N-methyl formamide (DMF _C)	
$E(\text{FA}_{\text{N}\#} - \text{FA}_{\text{N}}^*)$	0	$E(\text{FA}_{\text{C}\#} - \text{FA}_{\text{C}}^*)$	0	$E(\text{DMF}\# - \text{DMF}^*)$	0
$E(\text{FA}_{\text{N}A\#} - \text{FA}_{\text{N}A}^*)$	-96.18	$E(\text{FA}_{\text{C}A\#} - \text{FA}_{\text{C}A}^*)$	-67.54	$E(\text{DMFA}\# - \text{DMFA}^*)$	-82.23
$E(\text{FA}_{\text{N}M\#} - \text{FA}_{\text{N}M}^*)$	-104.84	$E(\text{FA}_{\text{C}M\#} - \text{FA}_{\text{C}M}^*)$	-88.82	$E(\text{DMFM}\# - \text{DMFM}^*)$	-103.25
$E(\text{FA}_{\text{N}W\#} - \text{FA}_{\text{N}W}^*)$	-101.41	$E(\text{FA}_{\text{C}W\#} - \text{FA}_{\text{C}W}^*)$	-80.64	$E(\text{DMFW}\# - \text{DMFW}^*)$	-129.00
$E(\text{FA}_{\text{N}F\#} - \text{FA}_{\text{N}F}^*)$	-126.11	$E(\text{FA}_{\text{C}F\#} - \text{FA}_{\text{C}F}^*)$	-111.92	$E(\text{DMFF}\# - \text{DMFF}^*)$	-131.39
Z-form N-methyl formamide			E-form N-methyl formamide		
MF _{ZC}		MF _{EN}		MF _{EC}	
$E(\text{MF}_{\text{ZC}\#} - \text{MF}_{\text{ZC}}^*)$	0	$E(\text{MF}_{\text{EN}\#} - \text{MF}_{\text{EN}}^*)$	0	$E(\text{MF}_{\text{EC}\#} - \text{MF}_{\text{EC}}^*)$	0
$E(\text{MF}_{\text{ZC}A\#} - \text{MF}_{\text{ZC}A}^*)$	-85.12	$E(\text{MF}_{\text{EN}A\#} - \text{MF}_{\text{EN}A}^*)$	-92.49	$E(\text{MF}_{\text{EC}A\#} - \text{MF}_{\text{EC}A}^*)$	-86.17
$E(\text{MF}_{\text{ZC}M\#} - \text{MF}_{\text{ZC}M}^*)$	-104.05	$E(\text{MF}_{\text{EN}M\#} - \text{MF}_{\text{EN}M}^*)$	-104.55	$E(\text{MF}_{\text{EC}M\#} - \text{MF}_{\text{EC}M}^*)$	-105.64
$E(\text{MF}_{\text{ZC}W\#} - \text{MF}_{\text{ZC}W}^*)$	-101.41	$E(\text{MF}_{\text{EN}W\#} - \text{MF}_{\text{EN}W}^*)$	-101.66	$E(\text{MF}_{\text{EC}W\#} - \text{MF}_{\text{EC}W}^*)$	-102.75
$E(\text{MF}_{\text{ZC}F\#} - \text{MF}_{\text{ZC}F}^*)$	-133.19	$E(\text{MF}_{\text{EN}F\#} - \text{MF}_{\text{EN}F}^*)$	-126.91	$E(\text{MF}_{\text{EC}F\#} - \text{MF}_{\text{EC}F}^*)$	-134.28

Note : The progress of transferring a hydrogen : FA_N : from a nitrogen atom to the carbonyl oxygen of formamide ; FA_C : from a carbon atom to the carbonyl oxygen of formamide ; DMF_C : from a carbon atom to the carbonyl oxygen of N,N-methyl formamide ; MF_{ZC} : from a carbon atom to the carbonyl oxygen of Z-form N-methyl formamide ; MF_{EN} : from a nitrogen atom to the carbonyl oxygen of E-form N-methyl formamide ; MF_{EC} : from a carbon atom to the carbonyl oxygen of Z-form N-methyl formamide.

的偶极矩最大,所以它的催化能力最强,对于氨分子,它的偶极矩最小,所以它的催化能力最弱,而水分子和甲醇分子的偶极矩对它们的催化能力影响与溶质分子有关.只有在 N,N-二甲基甲酰胺的氢原子转移中,其催化能力的强弱与其偶极矩大小的排序是一致的.

4 结 论

在 B3LYP/6-311 ++ G** 水平下,计算得到了甲酰胺、Z 型 N-甲基甲酰胺、E 型 N-甲基甲酰胺和 N,N-二甲基甲酰胺四种分子分别与水、氨、甲醇和氟化氢所形成二元团簇的稳定构型,它们各自对应的酸式结构分别与水、氨、甲醇和氟化氢所形成二元团簇的稳定构型,以及过渡态的结构.简单描绘了在有水、氨、甲醇和氟化氢溶剂分子存在时,甲酰胺及其衍生物分子内氢原子转移的过程.在这种氢原子循环转移的过程中,溶剂分子的存在使得氢原子转移的反应更容易发生.在水、氨、甲醇、氟化氢这四种溶剂分子中,氟化氢分子的催化能力最强.

参 考 文 献

- [1] Gingell J M , Mason N J , Zhao H , Walker I C , Siggel M R F. *Chem. Phys.* , 1997 , **220** : 191
- [2] Zhang Bailin (张柏林) , Mu Xiaolian (牟晓兰) , Wang Xiuyan (王秀岩) , Lou Nanquan (楼南泉). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2002 , **15** : 181
- [3] Kwiatkowski J S , Jozef S , Leszczynski J. *J. Mol. Struct.* , 1993 , **297** : 277
- [4] Waugh J S , Loehlin J H , Cotton F A , Shoemaker D P. *J. Chem. Phys.* , 1959 , **31** : 1435
- [5] Costain C C , Dowling J M. *J. Chem. Phys.* , 1960 , **32** : 158
- [6] Tortajada J , Leon E , Morizur J P , Luna A , Mo O , Yanez M. *J. Phys. Chem.* , 1995 , **99** : 13890
- [7] Alcamí M , Mo O , Yanez M. *J. Phys. Chem. A* , 1998 , **102** : 4652
- [8] Wong M W , Wiberg K B , Frisch M J. *J. Am. Chem. Soc.* , 1992 , **114** : 1645
- [9] Ventura O N , Rama J B , Turi L , Dannenberg J J. *J. Phys. Chem.* , 1995 , **99** : 131
- [10] Ou M C , Chu S Y. *J. Phys. Chem.* , 1995 , **99** : 556
- [11] Desfrancois C , Periquei V , Carles S , Schermann J P , Smith D M A , Adamowicz L. *J. Chem. Phys.* , 1999 , **110** : 40309
- [12] Florian J , Johnson B G. *J. Phys. Chem.* , 1994 , **98** : 3681
- [13] Hirota E , Sugisaki R , Nielsen C J , Sorensen G O. *J. Mol. Spectrosc.* , 1974 , **49** : 251
- [14] Fogarasi G , Szalay P G. *J. Phys. Chem. A* , 1997 , **101** : 1400
- [15] Liu D , Fang W H , Fu X Y. *Chem. Phys. Lett.* , 2000 , **318** : 291
- [16] Jasien P G , Stevens W J. *J. Chem. Phys.* , 1986 , **84** : 3271
- [17] Adamo C , Cossi M , Barone V. *J. Comput. Chem.* , 1997 , **18** : 1993
- [18] Kim Y , Lim S , Kim H J , Kim Y. *J. Phys. Chem. A* , 1999 , **103** : 617
- [19] Adamo C , Cossi M , Barone V. *J. Comput. Chem.* , 1997 , **18** : 1993
- [20] Robinson G W , Thistlethwaite P J , Lee J. *J. Phys. Chem.* , 1986 , **90** : 4224
- [21] Jeffrey G A , Saenger W. *Hydrogen Bonding in Biological Structures* , Springer , Berlin , 1991.
- [22] Wang X C , Nichols J , Feyereisen M , Gutowski M , Boatz J , Haymet A D J , Simons J. *J. Phys. Chem.* , 1991 , **95** : 10419
- [23] Guo J X , Ho J J. *J. Phys. Chem. A* , 1999 , **103** : 6433
- [24] Zhang Chong (张翀) , Bu Yuxiang (步宇翔). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2001 , **14** : 75
- [25] Ai Hongqi (艾洪奇) , Bu Yuxiang (步宇翔). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2001 , **14** : 275
- [26] Li Ping (李平) , Bu Yuxiang (步宇翔). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2002 , **15** : 412
- [27] Beke A D. *J. Chem. Phys.* , 1993 , **98** : 5648
- [28] Gaussian 98 , Revision A. 9 , Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B , Scuseria G E , Robb M A , Cheeseman J R , Zakrzewski V G , Montgomery J A , Jr. , Stratmann R E , Burant J C , Dapprich S , Millam J M , Daniels A D , Kudin K N , Strain M C , Farkas O , Tomasi J , Barone V , Cossi M , Cammi R , Mennucci B , Pomelli C , Adamo C , Clifford S , Ochterski J , Petersson G A , Ayala P Y , Cui Q , Morokuma K , Malick D K , Rabuck A D , Raghavachari K , Foresman J B , Cioslowski J , Ortiz J V , Baboul A G , Stefanov B B , Liu G , Liashenko A , Piskorz P , Komaromi I , Gomperts R , Martin R L , Fox D J , Keith T , Al-Laham M A , Peng C Y , Nanayakkara A , Challacombe M , Gill P M W , Johnson B , Chen W , Wong M W , Andres J L , Gonzalez C , Head-Gordon M , Replogle E S , and Pople J A. Gaussian, Inc. , Pittsburgh PA , 1998.
- [29] Gu Qingchao (顾庆超) , Lou Shucong (楼书聪) , Dai Qingping (戴庆平) , et al. *Handbook of Chemistry (化学用表)*. Nanjing (南京) : Jiangsu Science and Technology Press (江苏科学技术出版社) , 1979.