

(CH₃)₂S与HOCl分子间的卤键和氢键相互作用

袁焜; 刘艳芝; 吕玲玲; 马伟超

天水师范学院生命科学与化学学院, 甘肃 天水 741001

摘要:

在DFT-B3LYP/6-311++G**水平上分别求得(CH₃)₂S...ClOH卤键复合物和(CH₃)₂S...HOCl氢键复合物势能面上的稳定构型. 频率分析表明, 与单体HOCl相比, 在两种复合物中, 10Cl—11O和12H—11O键伸缩振动频率发生显著的红移. 经MP2/6-311++G**水平计算的含基组重叠误差(BSSE)校正的气相中相互作用能分别为-11.69和-24.16 kJ·mol⁻¹. 自然键轨道理论(NBO)分析表明, 在(CH₃)₂S...ClOH卤键复合物中, 引起10Cl—11O键变长的因素包括两种电荷转移: (i) 孤对电子LP(1S)1→σ*(10Cl—11O); (ii) 孤对电子LP(1S)2→σ*(10Cl—11O), 其中孤对电子LP(1S)2→σ*(10Cl—11O)转移占主要作用, 总的结果是使σ*(10Cl—11O)的自然布居数增加0.14035e, 同时11O原子的再杂化使其与10Cl成键时s成分增加, 即具有与电荷转移作用同样的“拉长效应”; 在(CH₃)₂S...HOCl氢键复合物中也存在类似的电荷转移, 但是11O原子的再杂化不同于前者. 自然键共振理论(NRT)进行键序分析表明, 在卤键复合物和氢键复合物中, 10Cl—11O和12H—11O键的键序都减小. 通过分子中原子理论(AIM)分析了复合物中卤键和氢键的电子密度拓扑性质.

关键词: 二甲基硫 次氯酸 卤键复合物 自然键轨道理论 分子中原子理论

收稿日期 2008-01-29 修回日期 2008-03-11 网络版发布日期 2008-04-16

通讯作者: 袁焜 Email: yuankun@mail.tsnc.edu.cn

本刊中的类似文章

1. 袁焜; 刘艳芝; 吕玲玲. 气相中开壳型(CH₃)₂S(O)...HOO红移氢键复合物的结构与性质[J]. 物理化学学报, 2008, 24(05): 861-867

扩展功能

本文信息

PDF(710KB)

服务与反馈

把本文推荐给朋友

加入我的书架

加入引用管理器

引用本文

Email Alert

文章反馈

浏览反馈信息

本文关键词相关文章

▶ 二甲基硫

▶ 次氯酸

▶ 卤键复合物

▶ 自然键轨道理论

▶ 分子中原子理论

本文作者相关文章

▶ 袁焜

▶ 刘艳芝

▶ 吕玲玲

▶ 马伟超