

• 研究论文 •

(CH₂)₂O, (CH₂)₂S 与双卤分子间卤键的理论研究

张雪英 曾艳丽 李晓艳 孟令鹏 郑世钧*

(河北师范大学 计算量子化学研究所 石家庄 050016)

摘要 运用量子化学密度泛函 B3LYP 方法, 采用 6-311++G(d,p)及 aug-cc-pVDZ 基组, 通过 CP 校正的几何梯度优化对(CH₂)₂O 和(CH₂)₂S 与双卤分子 XY (XY=Cl₂, Br₂, ClF, BrF, BrCl)形成的卤键复合物的几何构型、振动频率和相互作用能等进行了研究. 利用电子密度拓扑分析理论方法对卤键复合物的拓扑性质进行了分析研究, 探讨了该类分子间卤键的作用本质. 结果表明, (CH₂)₂O 和(CH₂)₂S 与双卤分子间的卤键介于共价键与离子键之间, 偏于静电作用成分为主. 形成卤键后, 双卤分子的键长增加, 振动频率减小, 原子积分性质发生改变. 卤键键长的变化、键能的强弱、键鞍点处的电子密度值与双卤分子的电负性有关.

关键词 分子间相互作用; 卤键; B3LYP; 电子密度拓扑分析

Theoretical Studies on the Halogen Bond between Oxirane or Thiirane and Dihalogen Molecules

Zhang, Xueying Zeng, Yanli Li, Xiaoyan Meng, Lingpeng Zheng, Shijun*

(Institute of Computational Quantum Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

Abstract Geometries, vibrational frequencies and interaction energies of the complexes oxirane...XY and thiirane...XY (XY=Cl₂, Br₂, ClF, BrF, BrCl) were examined by the counterpoise-corrected (CP-corrected) gradient optimization that explicitly corrects the basis set superposition error (BSSE) at the B3LYP/6-311++G(d,p) and B3LYP/aug-cc-pVDZ levels of theory, respectively. The topological properties of halogen-bonded complexes were investigated by the topological analysis of electron density. The nature of halogen bond was investigated, indicating that this kind of halogen bond is between covalent and ionic bonds, with the electrostatic interaction being dominant. The formation of halogen bonds results in an elongation of X—Y bonds, red-shift of vibrational frequencies, which is accompanied by the changes of the integration over atomic basin. The change of bond length, the energy of a halogen bond and the electron density of a critical bond are related to the electronegativity of dihalogen molecules.

Keywords intermolecular interaction; halogen bond; B3LYP; topological analysis of electron density

卤键作用是一种类似于氢键的分子间相互作用, 通常表达为 D...X—Y, 其中 X 是卤元素, D 是 N, O, S, 卤元素或 π 电子等, X—Y 称为电子受体, D 是电子供体. 近年来, 人们从实验和理论方面对卤键进行了研究^[1-11], 发现卤键作用在晶体工程学、新超分子结构、

高价值材料以及药物设计、超分子化学和物理有机化学中起着非常重要的作用. 为了进一步了解卤键的作用本质, 本文以(CH₂)₂O 和(CH₂)₂S 为电子供体, 双卤分子 Cl₂, Br₂, ClF, BrF, BrCl 为电子受体, 运用量子化学密度泛函和电子密度拓扑分析方法, 从几何参数、相互作用

* E-mail: sjzheng@mail.hebtu.edu.cn; Tel.: 0311-86268143

Received July 25, 2008; revised October 31, 2008; accepted December 15, 2008.

国家自然科学基金(Nos. 20573032, 20801017)、河北省自然科学基金(Nos. B2006000137, B2008000138)、河北省教育厅(No. 2007123)和河北师范大学青年基金(No. L2007Q18)资助项目.

能、电子密度、拉普拉斯量、原子积分性质等方面对卤键进行深入的理论研究,探讨分子间卤键的作用本质。

1 计算方法

采用量子化学密度泛函理论中的 B3LYP 方法及 6-311++G(d, p)和 aug-cc-pVDZ 基组,使用 CP 校正的梯度优化计算对(CH₂)₂O 和(CH₂)₂S 与双卤分子 XY (XY=Cl₂, Br₂, ClF, BrF, BrCl)形成的卤键复合物及单体的几何构型、振动频率和分子间相互作用能等进行研究,基组重叠误差 BSSE 采用完全均衡法(Counterpoise Procedure)^[12,13]来校正.根据 Bader 等^[14]提出的“分子中的原子(AIM)理论”,对卤键体系进行电子密度拓扑分析,讨论电子密度、拉普拉斯量及原子积分性质等,探讨卤键的存在和作用本质.所有的几何构型优化、频率以及能量的计算都采用 Gaussian 03 量子化学软件包^[15],电子密度拓扑分析使用 AIM2000 程序^[16]和我们课题组自行编写的电子密度拓扑分析程序 GTA 2000^[17].

2 结果和讨论

2.1 几何构型、频率和分子间相互作用能

在 B3LYP/6-311++G(d, p), B3LYP/aug-cc-pVDZ 水平上,采用 CP 校正的梯度优化计算对所研究的卤键体系进行了几何构型全优化,并在相同水平上进行了频率计算,所得构型均没有虚频,证明是基态稳定构型.图 1 为计算得到的(CH₂)₂O···ClF 及(CH₂)₂S···ClF 复合物的基态稳定构型示意图,(CH₂)₂O···XY 和(CH₂)₂S···XY 卤键复合物具有类似的构型,都具有 C_s对称性,与实验测得的构型^[18,19]一致.表 1 列出了计算得到的(CH₂)₂O···ClF 及(CH₂)₂S···ClF 的构型数据及实验数据,可以看出本文使用的计算方法和基组适宜.表 2 给出了计算得到的(CH₂)₂O···XY 和(CH₂)₂S···XY 10 种复合物的 O···X, S···X 之间相互作用距离与相应两原子的范德华半径之和的差值Δ*d*(O···X), Δ*d*(S···X),复合物中 C—O 键键长、C—S 键键长、X—Y 键键长、X—Y 键振动频率与单体相比的差值,以及经过 BSSE 校正后的分子间相互作用能等数据,比较发现,复合物中 O···X, S···X 之间相互作用距离均小于相应两原子的范德华半径之和,可见(CH₂)₂O, (CH₂)₂S 分别与双卤分子间存在分子间的相互作用.形成卤键后,C—O, C—S 及 X—Y 键长都有不同程度的增加,这说明卤键的形成削弱了 C—O, C—S 及 X—Y 键的强度;形成卤键后,X—Y 键的伸缩振动频率与单体相比减小,发生红移.

从表 2 还可看出,对于(CH₂)₂O 与 Cl₂, ClF 形成的复

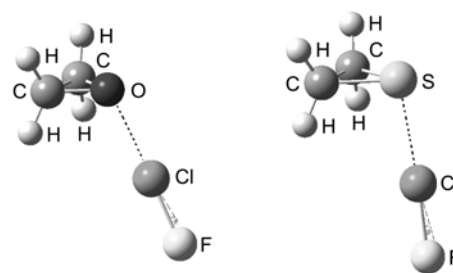


图 1 B3LYP/6-311++G(d,p)水平优化得到的(CH₂)₂O···ClF 及(CH₂)₂S···ClF 复合物的几何构型

Figure 1 Optimized geometries of (CH₂)₂O···ClF and (CH₂)₂S···ClF complexes by B3LYP/6-311++G(d,p) method

表 1 复合物(CH₂)₂O···ClF 及(CH₂)₂S···ClF 的构型数据及实验值

Table 1 Calculated and experimental geometrical parameters of (CH₂)₂O···ClF and (CH₂)₂S···ClF

	(CH ₂) ₂ O···ClF		(CH ₂) ₂ S···ClF	
	<i>d</i> (O···X)/Å	<i>θ</i> (°)	<i>d</i> (S···X)/Å	<i>θ</i> (°)
6-311++G(d,p)	0.2378	3.1	0.2549	2.8
aug-cc-pVDZ	0.2364	2.3	0.2503	2.9
Experiment ^[18,19]	0.2437(2)	2.9(1)	0.2542(3)	3.5(2)

合物,(CH₂)₂O 与 Br₂, BrCl, BrF 形成的复合物,卤键形成前后 O···X 键长的改变值Δ*d*(O···X), C—O 及 X—Y 键长改变值Δ*d*(C—O), Δ*d*(X—Y), X—Y 键振动频率改变值Δ*ν*(X—Y), 卤键键能 Δ*E* 的大小均与双卤分子的电负性强弱有关.电负性越强,上述Δ*d*(O···X), Δ*d*(C—O), Δ*d*(X—Y), Δ*ν*(X—Y) 改变值越大,键能越强,即(CH₂)₂O···ClF > (CH₂)₂O···Cl₂, (CH₂)₂O···BrF > (CH₂)₂O···BrCl > (CH₂)₂O···Br₂. 在(CH₂)₂S···XY 体系中具有相似的结论.

从表 2 列出的分子间相互作用能的数据可看出,能量在-65.0~-15.0 kJ/mol 之间,与氢键键能大小相近,通过对卤键键能的比较可看出,(CH₂)₂S 分子与双卤分子间的相互作用大于(CH₂)₂O 分子与双卤分子间的相互作用.

2.2 电子密度拓扑分析

Bader 教授及其研究组^[20,21]创建并发展了“分子中的原子”(AIM)理论,通过对电子密度进行拓扑分析,把分子的性质与构成它的原子的性质联系起来.Popelier 等^[22,23]以“分子中的原子”理论为基础,提出了氢键存在的拓扑指标判据,并在对各种类型、不同强度的氢键研究中成功地运用了这一理论.比较前面的数据,发现采用 6-311++G(d,p)基组更接近实验值,因此本文在 B3LYP/6-311++G(d,p)水平上对(CH₂)₂O···XY 及(CH₂)₂S···XY 体系中的各复合物进行电子密度拓扑分

表 2 复合物中的键长、振动频率的变化值以及分子间相互作用能^a

Table 2 The differences of bond lengths and vibrational frequencies and interaction energies for all of complexes

Complex	B3LYP/6-311++G(d, p)					B3LYP/aug-cc-pVDZ				
	$\Delta d(\text{O}\cdots\text{X})^b$	$\Delta d(\text{C}-\text{O})^c$	$\Delta d(\text{X}-\text{Y})^c$	$\Delta\nu(\text{X}-\text{Y})^c$	ΔE	$\Delta d(\text{O}\cdots\text{X})^b$	$\Delta d(\text{C}-\text{O})^c$	$\Delta d(\text{X}-\text{Y})^c$	$\Delta\nu(\text{X}-\text{Y})^c$	ΔE
(CH ₂) ₂ O \cdots Cl ₂	-0.0616	0.0008	0.0031	-88	-14.9651	-0.0601	0.0008	0.0030	-55	-14.4080
(CH ₂) ₂ O \cdots ClF	-0.0822	0.0013	0.0045	-101	-32.2932	-0.0836	0.0013	0.0043	-108	-30.5902
(CH ₂) ₂ O \cdots Br ₂	-0.0696	0.0009	0.0031	-45	-18.9033	-0.0714	0.0010	0.0032	-27	-19.1590
(CH ₂) ₂ O \cdots BrCl	-0.0763	0.0010	0.0036	-66	-23.8917	-0.0786	0.0011	0.0039	-43	-23.4209
(CH ₂) ₂ O \cdots BrF	-0.0925	0.0015	0.0042	-65	-41.7449	-0.0940	0.0016	0.0041	-78	-39.8051
	$\Delta d(\text{S}\cdots\text{X})^b$	$\Delta d(\text{C}-\text{S})^c$	$\Delta d(\text{X}-\text{Y})^c$	$\Delta\nu(\text{X}-\text{Y})^c$	ΔE	$\Delta d(\text{S}\cdots\text{X})^b$	$\Delta d(\text{C}-\text{S})^c$	$\Delta d(\text{X}-\text{Y})^c$	$\Delta\nu(\text{X}-\text{Y})^c$	ΔE
(CH ₂) ₂ S \cdots Cl ₂	-0.0942	0.0004	0.0123	-186	-30.2558	-0.0956	0.0004	0.0121	-160	-30.3982
(CH ₂) ₂ S \cdots ClF	-0.1101	0.0005	0.0124	-218	-54.1929	-0.1147	0.0006	0.0121	-242	-55.7222
(CH ₂) ₂ S \cdots Br ₂	-0.0914	0.0005	0.0099	-90	-33.2531	-0.0946	0.0006	0.0107	-74	-36.0593
(CH ₂) ₂ S \cdots BrCl	-0.0983	0.0006	0.0111	-126	-40.7334	-0.1006	0.0007	0.0116	-104	-43.0181
(CH ₂) ₂ S \cdots BrF	-0.1120	0.0007	0.0102	-147	-64.8511	-0.1138	0.0008	0.0098	-166	-64.7615

^a All distances are in nm, frequencies are in cm⁻¹, energies are in kJ·mol⁻¹; ^b Δd represents the differences between the halogen-bonded length and the sum of van der Waals radius; ^c Δd , $\Delta\nu$ represent the differences of the properties between the complexes and the monomer molecules.

析, 以进一步了解卤键的作用本质.

2.2.1 AIM 分子图和拉普拉斯量等值线图

根据 Bader 等提出的分子中原子的电子密度拓扑分析理论, 一个分子的电子密度分布的拓扑性质取决于电荷密度的梯度矢量场 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ 和 Laplacian (拉普拉斯) 量 $\nabla^2\rho$. $\nabla^2\rho$ 是 $\rho(\mathbf{r}_c)$ 的二阶导数, 并且有 $\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, 此处 λ_i 为键鞍点处电荷密度 Hessian 矩阵的本征值. 如果 Hessian 矩阵的三个本征值为一正两负, 记作 (3, -1) 关键点, 称为键鞍点 (BCP), 表明两原子间成键. 如果相邻的两个原子之间存在着成键作用, 那么一定有一条从键鞍点出发连接两原子的键径存在. 如果 Hessian 矩阵的三个本征值为两正一负, 记作 (3, +1) 关键点, 称为环鞍点 (RCP), 表明体系中存在环状结构. AIM 分子图是体系电荷分布拓扑性质的直接表现, 能准确地显示体系中的化学键结构.

本文用 AIM2000 程序绘制了卤键体系中 (CH₂)₂O \cdots XY 及 (CH₂)₂S \cdots XY 复合物的分子图, 图 2 显示了 (CH₂)₂O \cdots ClF 及 (CH₂)₂S \cdots ClF 的分子图. 从图 2 中可以看出, 在 (CH₂)₂O \cdots ClF 复合物中, (CH₂)₂O 分子中的 O 原子与 ClF 分子中的 Cl 原子之间存在一个键鞍点, 且由两条键径分别与 O, Cl 两原子相连接, 说明 O 与 Cl 之间存在成键作用, 形成了 O \cdots Cl 卤键. 在 (CH₂)₂S \cdots ClF 中, (CH₂)₂S 分子中的 S 原子与 ClF 分子中的 Cl 原子间存在一个键鞍点, 且由两条键径分别与 S, Cl 两原子相连接, 说明形成了 S \cdots Cl 卤键. 可见 (CH₂)₂O 和 (CH₂)₂S 分子与双卤分子之间具有分子间相互作用, 存在一种类型的卤键, 即 O(S) \cdots X-Y 型卤键, 称之为 n 型卤键.

本文用我们课题组自行编写的电子密度拓扑分析程序 GTA2000^[17] 绘制了 Laplacian 量等值线图, 如图 3

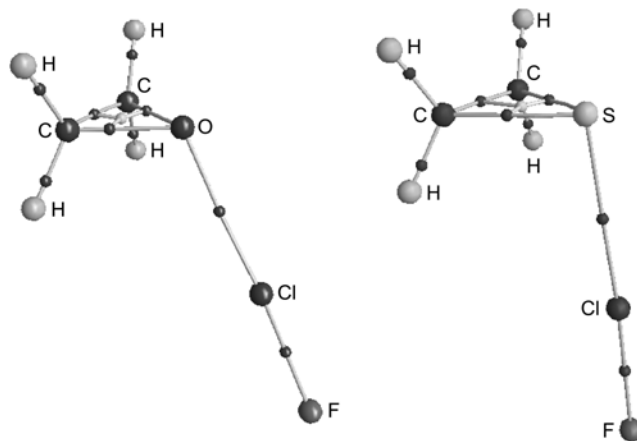


图 2 卤键复合物 (CH₂)₂O \cdots ClF, (CH₂)₂S \cdots ClF 的 AIM 分子图
 Figure 2 The molecular graphs of halogen-bonded complexes (CH₂)₂O \cdots ClF, (CH₂)₂S \cdots ClF (small points represent bond critical points and ring critical points)

所示. 根据 Popelier 的观点^[22,23], 满足 X-H \cdots Y 型的结构就是氢键的几何结构特征, 即 H 原子核、H 原子核外电子发散点、Y 原子核外电子浓集点和 Y 原子核在一条直线上, 以此来进一步确定氢键的存在. 电子密度 Laplacian 量 $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ 等值线图是这一标准的直观表现, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ 的极值点位置确定了电子密度的浓集点和发散点, 其物理意义是描述孤对电子的位置和伸展方向. 从图 3 的 Laplacian 量等值线图的标注可以看出, 卤键复合物 (CH₂)₂O \cdots ClF 中 O 原子核、O 原子的核外电子浓集点、Cl 原子核外电子发散点以及 Cl 原子核都在一条直线上, 可以认为两分子中 O, Cl 之间形成了卤键. 类似地, 复合物 (CH₂)₂S \cdots ClF 中 S, Cl 之间也形成了卤键. 卤键的形成方向主要是电子供体的电子浓集区 (孤对电子) 的伸展方向.

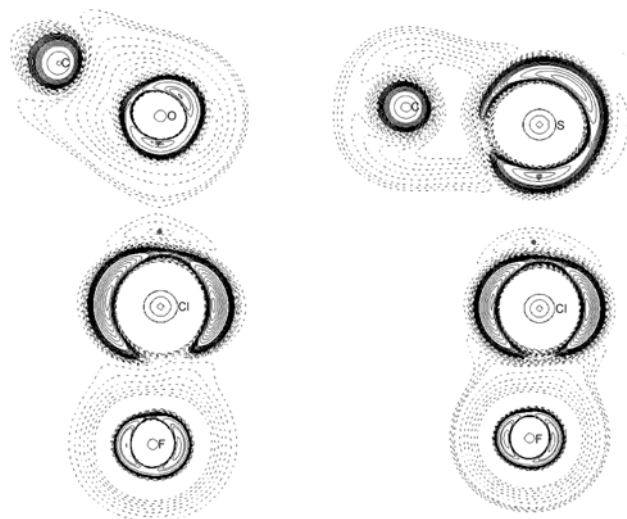


图3 卤键复合物 $(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{CIF}$ 及 $(\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{CIF}$ 的电子密度Laplacian量等值线图

Figure 3 The contours of Laplacian of electronic density for the halogen-bonded complexes $(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{CIF}$ and $(\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{CIF}$

▼—indicates electronic concentration point; ●—indicates electronic emanation point

2.2.2 键鞍点处的拓扑性质

按 Bader 等的观点, 键鞍点的存在表明两原子之间存在成键作用, 键鞍点处的电子密度拓扑性质与化学键的性质有着密切联系. 一般地, 键鞍点处的电子密度 $\rho(r_c)$ 与原子之间的成键强度有关, $\rho(r_c)$ 值越大, 说明该化学键的强度越大; 反之, 则越小. 键鞍点处的 $\nabla^2\rho(r_c)$ 与键的性质有关, $\nabla^2\rho(r_c) < 0$, r_c 点的电荷浓集, 并且该值越负, 化学键的共价性越强; $\nabla^2\rho(r_c) > 0$, r_c 点的电荷发散, 并且该值越正, 化学键的离子性越强.

表 3 和 4 列出了在 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平上计算得到的各双卤分子 XY 单体及卤键复合物中 X—Y

键、O...X 键、S...X 键键鞍点处的电子密度 $\rho(r_c)$ 和 Laplacian 量 $\nabla^2\rho(r_c)$ 值. 从表 3 的计算数据可看出, 所有复合物的电子受体 X—Y 键鞍点的 $\rho(r_c)$ 值与单体相比都有所减少, 表明 X—Y 键强度被削弱了, X—Y 键长变长. 分别比较 $(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$ 和 $(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{CIF}$, 以及 $(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$, $(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{BrCl}$, $(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{BrF}$ 复合物的数据可发现, X—Y 键的 $\nabla^2\rho(r_c)$, $\rho(r_c)$ 及 $\Delta\rho(r_c)$ 值大小均与双卤分子的电负性的强弱一致, 电负性越强, $\nabla^2\rho(r_c)$, $\rho(r_c)$ 及 $\Delta\rho(r_c)$ 值越大, 这与前面键长变化结果相一致. 对于 $(\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{XY}$ 体系也具有相同的变化规律.

依据 Popelier 等^[22,23]提出的氢键存在的标准, 氢键临界点处的电子密度 $\rho(r_c)$ 值在 0.002~0.035 之间, 电子密度的 Laplacian 量 $\nabla^2\rho(r_c)$ 值在 0.024~0.139 之间. 表 4 中的数据 displays, 卤键键鞍点处的电子密度 $\rho(r_c)$ 值在 0.025~0.051 之间, 电子密度的 Laplacian 量 $\nabla^2\rho(r_c)$ 值在 0.067~0.135 之间, 键鞍点处的电子密度拓扑性质符合 Popelier 等的结论, 这说明卤键与氢键类似, 也是一种较弱的化学键, 这种化学键介于共价键与离子键之间, 偏于静电作用成分为主. 从表 4 的数据还发现, 卤键键鞍点处的 $\rho(r_c)$ 及 $\nabla^2\rho(r_c)$ 值的大小符合前述的规律, 即 $(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{CIF} > (\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$, $(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{BrF} > (\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{BrCl} > (\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$, $(\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{CIF} > (\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{Cl}_2$, $(\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{BrF} > (\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{BrCl} > (\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{Br}_2$. 而且 $(\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{XY}$ 体系的 $\rho(r_c)$ 值大于 $(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{XY}$ 体系, 与卤键键能的大小顺序一致, 这主要是由于硫原子与氧原子相比, 硫原子的半径大, 电负性小, 给电子的能力比氧原子更强些, 所以 $(\text{CH}_2)_2\text{S}$ 与双卤分子间相互作用大于 $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ 与双卤分子间相互作用.

表3 单体及卤键复合物中 X—Y 键键鞍点电子密度拓扑性质^a

Table 3 The topological properties at the bond critical points of X—Y in monomers and halogen-bonded complexes

Complex	Monomer		Complex		
	$\nabla^2\rho(r_c)$	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	$\rho(r_c)$	$\Delta\rho(r_c)^b$
$(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$	0.0219	0.1341	0.0428	0.1256	-0.0085
$(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{CIF}$	0.0608	0.1821	0.1417	0.1638	-0.0183
$(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$	0.0078	0.0989	0.0158	0.0940	-0.0049
$(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{BrCl}$	0.0207	0.1128	0.0341	0.1053	-0.0075
$(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{BrF}$	0.2604	0.1404	0.2532	0.1287	-0.0117
$(\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{Cl}_2$	0.0219	0.1341	0.0909	0.1021	-0.032
$(\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{CIF}$	0.0608	0.1821	0.2367	0.1366	-0.0455
$(\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{Br}_2$	0.0078	0.0989	0.0381	0.0824	-0.0165
$(\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{BrCl}$	0.0207	0.1128	0.0616	0.0902	-0.0226
$(\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{BrF}$	0.2604	0.1404	0.2428	0.1142	-0.0262

^a All values are in a.u.; ^b $\Delta\rho(r_c)$ represents the difference between the complexes and the monomer molecules.

表 4 卤键键鞍点处的电子密度拓扑性质

Table 4 The topological properties at the bond critical points of halogen bonds (all values in a.u.)

Complex	Eigen.of the Hess. Matrix			$\nabla^2\rho(r_c)$	$\rho(r_c)$
	λ_1	λ_2	λ_3		
(CH ₂) ₂ O...Cl ₂	-0.0231	-0.0228	0.1367	0.0908	0.0255
(CH ₂) ₂ O...ClF	-0.0366	-0.0363	0.2072	0.1343	0.0380
(CH ₂) ₂ O...Br ₂	-0.0215	-0.0214	0.1256	0.0827	0.0256
(CH ₂) ₂ O...BrCl	-0.0244	-0.0244	0.1423	0.0935	0.0288
(CH ₂) ₂ O...BrF	-0.0348	-0.0346	0.1946	0.1252	0.0394
(CH ₂) ₂ S...Cl ₂	-0.0318	-0.0306	0.1445	0.0821	0.0374
(CH ₂) ₂ S...ClF	-0.0463	-0.0448	0.1848	0.0937	0.0507
(CH ₂) ₂ S...Br ₂	-0.0269	-0.0260	0.1195	0.0666	0.0343
(CH ₂) ₂ S...BrCl	-0.0314	-0.0303	0.1317	0.0700	0.0390
(CH ₂) ₂ S...BrF	-0.0421	-0.0409	0.1590	0.0760	0.0503

表 5 单体及复合物的原子偶极矩数据

Table 5 Atomic dipole moment of monomers and complexes (CH₂)₂O...XY and (CH₂)₂S...XY (all values in a.u.)

Complex	Monomer		Complex		$M(O\cdots X)$
	$M(O)$	$M(X)$	$M(O)$	$M(X)$	
(CH ₂) ₂ O...Cl ₂	0.0430	0.3202	0.0493	0.1918	0.0231
(CH ₂) ₂ O...ClF	0.0430	0.6606	0.0567	0.4777	0.1795
(CH ₂) ₂ O...Br ₂	0.0430	0.2373	0.0280	0.0843	0.0051
(CH ₂) ₂ O...BrCl	0.0430	0.3908	0.0320	0.2199	0.0389
(CH ₂) ₂ O...BrF	0.0430	0.7572	0.0399	0.5383	0.2526
	$M(S)$	$M(X)$	$M(S)$	$M(X)$	$M(S\cdots X)$
(CH ₂) ₂ S...Cl ₂	0.7648	0.3202	0.6472	0.2143	0.3942
(CH ₂) ₂ S...ClF	0.7648	0.6606	0.6199	0.4707	0.4538
(CH ₂) ₂ S...Br ₂	0.7648	0.2373	0.6417	0.1659	0.4252
(CH ₂) ₂ S...BrCl	0.7648	0.3908	0.6257	0.2700	0.4289
(CH ₂) ₂ S...BrF	0.7648	0.7572	0.6092	0.5891	0.6602

2.2.3 卤键复合物中的原子积分性质

用 AIM2000 程序对单体及复合物中的原子进行了原子积分. 表 5 中是卤键复合物及单体中氧原子、硫原子、卤原子 X 的偶极矩数据, 表 6 列出了复合物的原子积分净电荷 q 、偶极矩 M 及体积 V 与单体相比的变化情况.

分析卤原子 X 的偶极矩变化数据 ΔM 发现, 形成卤键后, 电子受体中卤原子 X 的偶极矩的数值减小. 这是因为形成卤键后, 卤原子 X 周围的电子受到与之相连的 Y 原子和氧原子或硫原子的相互影响, 而使正负电荷的中心变得趋于平衡, 从而使偶极矩变小. 可见电子受体

卤原子的偶极矩数值的减小也说明了分子间相互作用的存在. 表 5 中 $M(O\cdots X)$ 及 $M(S\cdots X)$ 是指考虑到偶极矩的大小和方向时得到的两原子相互作用的偶极矩的数值, 可以看出, 偶极矩 $M(O\cdots X)$, $M(S\cdots X)$ 及卤原子 X 的偶极矩变化值 ΔM 的大小与卤键键能的顺序一致, 即 (CH₂)₂O...ClF > (CH₂)₂O...Cl₂, (CH₂)₂O...BrF > (CH₂)₂O...BrCl > (CH₂)₂O...Br₂, (CH₂)₂S...ClF > (CH₂)₂S...Cl₂, (CH₂)₂S...BrF > (CH₂)₂S...BrCl > (CH₂)₂S...Br₂, 而且 (CH₂)₂S...XY 体系的 $M(S\cdots X)$ 值大于 (CH₂)₂O...XY 体系的偶极矩.

净电荷是指原子核带的正电荷与聚集在该原子上

表 6 (CH₂)₂O...XY 及 (CH₂)₂S...XY 复合物中的原子积分性质^{a,b}
Table 6 Atomic basin integrated properties in (CH₂)₂O...XY and (CH₂)₂S...XY complexes^{a,b}

Complex	Atom	Δq	ΔM	ΔV	Complex	Atom	Δq	ΔM	ΔV
(CH ₂) ₂ O...Cl ₂	O	0.0179	0.0063	-12.0869	(CH ₂) ₂ S...Cl ₂	S	0.1223	-0.1176	-31.9790
(CH ₂) ₂ O...ClF	O	0.0170	0.0137	-16.8167	(CH ₂) ₂ S...ClF	S	0.1542	-0.1449	-38.2619
(CH ₂) ₂ O...Br ₂	O	0.0030	-0.0150	-12.2013	(CH ₂) ₂ S...Br ₂	S	0.0962	-0.1231	-30.4243
(CH ₂) ₂ O...BrCl	O	0.0006	-0.0110	-13.5489	(CH ₂) ₂ S...BrCl	S	0.1047	-0.1391	-32.8968
(CH ₂) ₂ O...BrF	O	0.0114	-0.0031	-17.3242	(CH ₂) ₂ S...BrF	S	0.1542	-0.1556	-38.5486
(CH ₂) ₂ O...Cl ₂	Cl	-0.0159	-0.1284	-7.2940	(CH ₂) ₂ S...Cl ₂	Cl	-0.0978	-0.0970	-6.8756
(CH ₂) ₂ O...ClF	Cl	-0.0540	-0.1829	-10.2240	(CH ₂) ₂ S...ClF	Cl	-0.2024	-0.1906	-6.8857
(CH ₂) ₂ O...Br ₂	Br	0.0089	-0.1530	-11.5634	(CH ₂) ₂ S...Br ₂	Br	-0.0584	-0.0714	-11.2733
(CH ₂) ₂ O...BrCl	Br	0.0062	-0.1709	-9.5182	(CH ₂) ₂ S...BrCl	Br	-0.0648	-0.1238	-10.3317
(CH ₂) ₂ O...BrF	Br	-0.0392	-0.2189	-12.6484	(CH ₂) ₂ S...BrF	Br	-0.1826	-0.1681	-8.5630
(CH ₂) ₂ O...Cl ₂	Cl	-0.1058	-0.0178	7.1226	(CH ₂) ₂ S...Cl ₂	Cl	-0.1978	-0.0339	18.0771
(CH ₂) ₂ O...ClF	F	-0.0582	0.0202	4.4094	(CH ₂) ₂ S...ClF	F	-0.1021	0.0448	10.7112
(CH ₂) ₂ O...Br ₂	Br	-0.1063	-0.0161	6.0938	(CH ₂) ₂ S...Br ₂	Br	-0.1931	-0.0275	14.2491
(CH ₂) ₂ O...BrCl	Cl	-0.1017	0.0011	9.9528	(CH ₂) ₂ S...BrCl	Cl	-0.1429	0.0054	17.6827
(CH ₂) ₂ O...BrF	F	-0.0629	0.0224	4.3797	(CH ₂) ₂ S...BrF	F	-0.1047	0.0473	9.4911

^a Δq , ΔM , ΔV represent the difference of the properties between the complexes and the monomer molecules; ^b All values are in a.u.

的电子带的负电荷之和, 从复合物与单体的相应原子的积分净电荷的差值分析, 复合物中卤原子 X, Y 的净电荷比单体小, 说明卤原子得到电子; 电子供体中 O, S 原子的净电荷与单体相比均增大, 说明氧原子或硫原子失去电子. 另外通过比较形成卤键前后 XY 所带总电荷的数值可看出, 形成卤键后 XY 所带总电荷更多, 说明复合物中电子受体 XY 得到了电子, 电子供体的一部分电荷转移到电子受体上.

从原子体积的变化看, 复合物中所有 X, O, S 的原子体积与单体相比都减小, 说明卤键的形成伴随着相应原子体积的收缩, 氧原子和硫原子因失去电子, 原子体积的收缩程度更大.

3 结论

采用 B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法, 对 $(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{XY}$ 及 $(\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{XY}$ 卤键复合物进行了详细的研究. 结果表明:

(1) $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ 和 $(\text{CH}_2)_2\text{S}$ 与双卤分子之间具有分子间相互作用, 存在 $\text{O}(\text{S})\cdots\text{X}-\text{Y}$ 型卤键, 即 n 型卤键. 形成卤键后, 复合物中 C—O, C—S, X—Y 键长增长, X—Y 键振动频率减小, 发生红移.

(2) $(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{XY}$ 和 $(\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{XY}$ 体系中的卤键键能及 $\rho(r_c)$ 值接近于氢键, 是一种较弱的化学键, 卤键键鞍点处的 $\nabla^2\rho(r_c)$ 值表明复合物体系中的卤键介于共价键与离子键之间, 偏于静电作用成分为主, 卤键键能的大小与双卤分子的电负性强弱有关, 顺序为 $(\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{ClF} > (\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2, (\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{BrF} > (\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{BrCl} > (\text{CH}_2)_2\text{O}\cdots\text{Br}_2, (\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{ClF} > (\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{Cl}_2, (\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{BrF} > (\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{BrCl} > (\text{CH}_2)_2\text{S}\cdots\text{Br}_2$.

(3) 形成卤键后, 原子积分性质发生改变, 电子受体中的卤原子 X 得到电子, 偶极矩及原子体积均减小, 而电子供体中氧原子或硫原子积分净电荷增加, 失去电子, 原子体积减小.

References

- Price, S. L.; Stone, A. J.; Lucas, J.; Rowland, R. S.; Thornley, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4910.
- Ruiz, E.; Salahub, D. R.; Vela, A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12265.
- (a) Legon, A. C. *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 197.
(b) Legon, A. C.; Lister, D. G.; Thorn, J. C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 3205.
(c) Bloemink, H. I.; Legon, A. C. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 876.
(d) Legon, A. C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1881.
(e) Legon, A. C. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1890.
(f) Legon, A. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2686.
- Metrangolo, P.; Resnati, G. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2511.
- Auffinger, P.; Hays, F. A.; Westhof, E.; Ho, P. S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 16789.
- Metrangolo, P.; Neukirch, H.; Pilati, T.; Resnati, G. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 386.
- Zou, J. W.; Jiang, Y. J.; Guo, M.; Hu, G. X.; Zhang, B.; Liu, H. C.; Yu, Q. S. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 740.
- Metrangolo, P.; Resnati, G.; Pilati, T.; Liantonio, R.; Meyer, F. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1.
- Oleg, V. S. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *458*, 96.
- Natalie, D. C.; Andreas, S.; Simon, A. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 449.
- Wang, Z. X.; Zheng, B. S.; Yu, X. Y.; Yi, P. G. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2008**, *857*, 13.
- Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- Simon, S.; Duran, M.; Dannenberg, J. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1024.
- Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules-A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, UK, **1990**.
- 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. 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.; 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.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision D. 01, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2004**.
- Biegler-König, F. J.; Derdau, R.; Bayles, D.; Bader, R. F. W. *AIM2000*, Version1, **2000**.
- Zheng, S. J.; Cai, X. H.; Meng, L. P. *QCPE Bull.* **1995**, *15*, 25.
- Bloemink, H. I.; Evans, C. M.; Holloway, J. H.; Legon, A. C. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 275.
- Evans, C. M.; Holloway, J. H.; Legon, A. C. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 119.
- Bader, R. F. W.; Tal, Y.; Anderson, S. G.; Nguyen-Dang, T. *Israel J. Chem.* **1980**, *19*, 8.
- Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- Koch, U.; Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747.
- Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1873.