

反常蓝移单电子锂键 $Y \cdots Li-CH_3$ [$Y=CH_3, CH_2CH_3, CH(CH_3)_2, C(CH_3)_3$] 体系的结构与性质

李志锋* 朱元成 左国防 唐慧安 李红玉

(天水师范学院生命科学与化学学院化学系, 甘肃天水 741001)

摘要: 在密度泛函理论的 B3LYP/6-311++G(*d,p*)及 MP2/6-311++G(*d,p*)水平上研究了单电子锂键复合物 $Y \cdots Li-CH_3$ [$Y=CH_3, CH_2CH_3, CH(CH_3)_2, C(CH_3)_3$] 的结构与性质. 结果表明, 三种单电子锂键复合物 $H_3CH_2C \cdots Li-CH_3$ (II), $(H_3C)_2HC \cdots Li-CH_3$ (III) 和 $(H_3C)_3C \cdots Li-CH_3$ (IV) 单电子锂键弱强度依 II ($-26.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) < III ($-30.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) < IV ($-32.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的顺序递增, 相对于单体 $Li-CH_3$, 复合物 II, III 及 IV 中 $Li-CH_3$ 键虽然拉长, 但其伸缩振动频率出现了反常的蓝移, 且蓝移程度依次增大, 分别为 15.1, 18.9 和 20.5 cm^{-1} . 供电子体中甲基数目的递增, 加强了这种单电子弱键作用, 而若电子受体 LiH 中 H 被 CH_3 取代, 则减弱了弱键相互作用. 利用自然键轨道 (NBO) 及分子中原子 (AIM) 分析进一步对体系的弱键相互作用进行了探讨.

关键词: 单电子锂键; 单电子氢键; 单电子卤键; NBO; AIM

中图分类号: O641

Structures and Characteristics of the Abnormally Blue-Shifted Single-Electron Lithium Bond Complexes $Y \cdots Li-CH_3$ [$Y=CH_3, CH_2CH_3, CH(CH_3)_2, C(CH_3)_3$] System

LI Zhi-Feng* ZHU Yuan-Cheng ZUO Guo-Fang TANG Hui-An LI Hong-Yu

(Department of Chemistry, College of Life Science and Chemistry, Tianshui Normal University, Tianshui 741001, Gansu Province, P. R. China)

Abstract: Single-electron lithium bond complex systems of $Y \cdots Li-CH_3$ [$Y=CH_3, CH_2CH_3, CH(CH_3)_2, C(CH_3)_3$] were investigated at the B3LYP/6-311++G(*d,p*) and MP2/6-311++G(*d,p*) levels of density functional theory. Results showed that the strength of the complexes increased in the following order: II ($-26.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) < III ($-30.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) < IV ($-32.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). By comparison to the monomer $Li-CH_3$, the vibrational frequencies of $Li-CH_3$ in complexes II, III, and IV were abnormally blue-shifted by 15.1, 18.9, and 20.5 cm^{-1} , respectively. The $Li-CH_3$ bond was also elongated. The number of CH_3 in electron donors was more, the single-electron interactions were stronger. As the H atom in the electron acceptor LiH was replaced with CH_3 , the interaction strength weakened. Additionally, we studied the characteristics of these complexes by nature bond orbital (NBO) and atom in molecules (AIM) methods.

Key Words: Single-electron lithium bond; Single-electron hydrogen bond; Single-electron halogen bond; NBO; AIM

近年来, 人们对很多经典弱相互作用进行深入研究的同时, 许多非经典的弱相互作用相继在理

论与实验上被预示和发现^[1-6]. 在非经典的弱相互作用中, 单电子弱相互作用体系最近引起了人们的极

Received: August 11, 2009; Revised: September 14, 2009; Published on Web: November 18, 2009.

*Corresponding author. Email: zflitsnu@163.com; Tel: +86-938-8367701.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province, China (3ZS061-A25-028), Foundation of Education Committee of Gansu Province, China (0708-11) and 'QingLan' Talent Engineering Funds of Tianshui Normal University, China.

甘肃省自然科学基金(3ZS061-A25-028)、甘肃省教育厅科研基金(0708-11)和天水师范学院'青蓝'人才工程项目资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

大兴趣^[7-14], 这种弱相互作用的发现, 不但极大地丰富和发展了弱相互作用理论, 还对于人们进一步认识弱相互作用的本质及特性方面有不可低估的作用. 就单电子弱相互作用来说, 单电子氢键相互作用的研究较为充分, 例如, 人们已对 CH_3 与 HX ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)^[8,9]、 H_2O ^[10]、 CH_4 ^[11]、 HCN 及 HNC ^[12] 之间的单电子氢键弱相互作用进行了较为详尽的讨论, 有关单电子卤键复合物^[13,14]也见文献报道. 然而, 人们对非经典锂键, 尤其是单电子锂键的研究却非常有限^[15].

由于锂与氢的性质有众多相似性, Li 等^[15]将 H 用 Li 取代, 首次从理论上预测了单电子锂键的存在并指出, 在含有 π 电子的复合物体系 [$\text{CH}_3 \cdots \text{Li}-\text{Y}$ ($\text{Y}=\text{CCH}, \text{CN}, \text{NC}$)] 中, 形成的是蓝移型的单电子锂键, 而在非 π 电子的复合物体系 [$\text{CH}_3 \cdots \text{Li}-\text{Y}$ ($\text{Y}=\text{H}, \text{F}, \text{OH}$)] 中, 形成的是红移单电子锂键. 但迄今为止, 人们对单电子锂键的微观作用机制的研究并不充分. 由于在化学和生物化学领域中的重要性, 甲基自由基 (CH_3) 在单电子弱相互作用体系中常被用作单电子供体^[13,16,17]. 在文献[14]中, Li 等通过考察甲基在 $\text{H}_3\text{C} \cdots \text{BrH}$ 体系中的取代基效应指出, 甲基的非加和取代效应使得这种弱相互作用加剧. 本文中, 我们以 $\text{H}_3\text{C} \cdots \text{Li}-\text{CH}_3$, $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C} \cdots \text{Li}-\text{CH}_3$, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC} \cdots \text{Li}-\text{CH}_3$ 和 $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C} \cdots \text{Li}-\text{CH}_3$ 为模型, 在 B3LYP/6-311++G(*d,p*) 及 MP2/6-311++G(*d,p*) 水平上探讨了单电子锂键的微观作用机制和甲基的非加和取代效应, 对拓展弱键相互作用理论及进一步认识其作用本质具有重要意义.

1 计算方法

对单体及复合物在 B3LYP/6-311++G(*d,p*) 和

MP2/6-311++G(*d,p*) 两种水平上进行了优化, 相同水平上的频率分析对其稳定性进行了确认. 计算了以 Boys 等^[18]报道的方法为基础的, 经 BSSE 矫正的相互作用能 E^{BSSE} . 除 AIM 及 NBO 分析分别用 AIM2000 及 NBO5.0 软件完成外, 其它计算均在 Gaussian 03 软件下完成.

2 结果和讨论

2.1 单体及复合物的构型分析

两种水平上的单体和复合物优化构型见图 1, 斜体参数为 MP2/6-311++G(*d,p*) 水平下所得. 为了进一步确认优化构型的可信性, 我们进一步在 MP2/6-311++G(2*d*,2*p*) 及 MP2/aug-cc-pVDZ 水平上对复合物 II 及 III 进行了计算, 结果与 MP2/6-311++G(*d,p*) 水平下相吻合. 例如 MP2/6-311++G(2*d*,2*p*) 及 MP2/aug-cc-pVDZ 水平上构型 III 中弱键作用距离分别为 0.2373 和 0.2391 nm, MP2/6-311++G(2*d*,2*p*) 水平下 III 中 $\text{Li}-\text{CH}_3$ 键长较单体中拉长 0.0010 nm, 频率增大 11.78 cm^{-1} , 这和图 1 所示构型参数和表 1 中频率变化相符. B3LYP/6-311++G(*d,p*) 水平上复合物 I 和 IV 中 $\text{Li}-\text{CH}_3$ 键在拉长的同时, 其振动频率也分别增大 44.98 和 8.38 cm^{-1} . 同时考虑耗费机时和计算准确性的因素, 以下的讨论均建立在 MP2/6-311++G(*d,p*) 水平基础上.

从图 1 可以看出, 复合物 I 和 IV 具有 C_{3v} 对称性而 II 和 III 具有 C_s 对称性. 需要说明的是, 当甲基自由基 CH_3 与 $\text{Li}-\text{CH}_3$ 逐渐靠近时, 两个甲基自由基对 Li 的等效供电子作用使得单体 $\text{Li}-\text{CH}_3$ 中的 CH_3 与 Li 之间的距离逐渐拉长, 最终形成了具有两

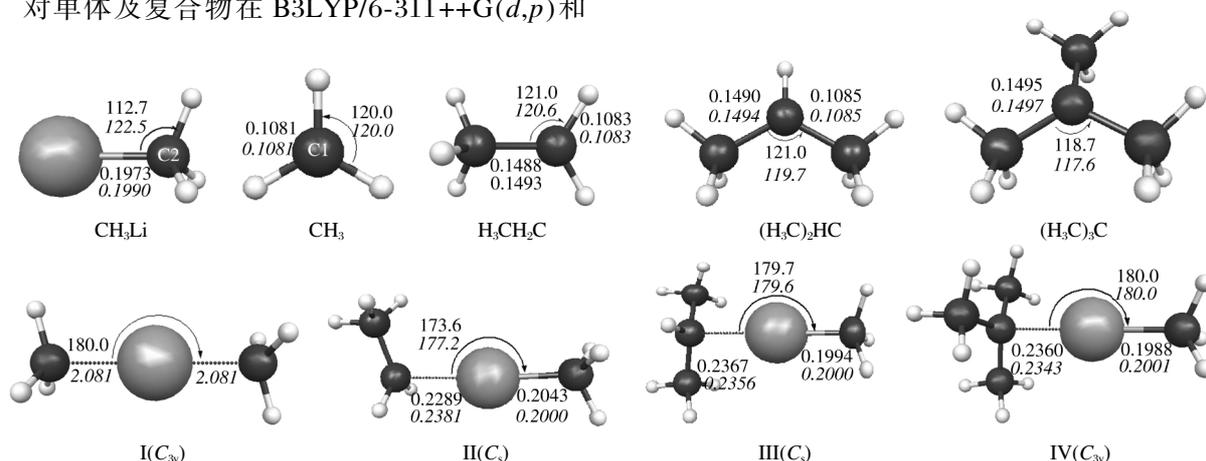


图 1 B3LYP/6-311++G(*d,p*) 及 MP2/6-311++G(*d,p*) (斜体) 水平上单体及复合物的优化结构

Fig.1 Optimized structures of monomer and complexes in B3LYP/6-311++G(*d,p*) and MP2/6-311++G(*d,p*) (italic) bond length in nm, bond angle in degree

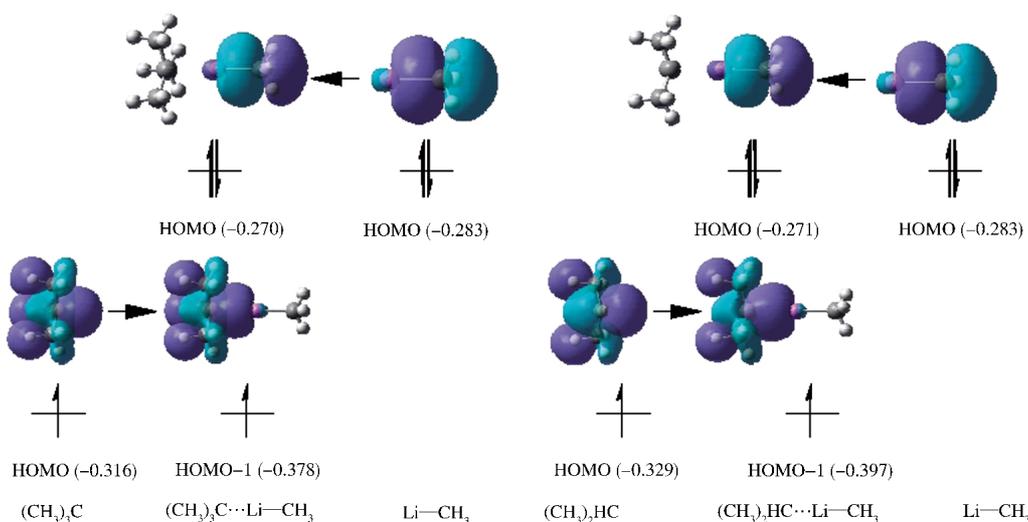


图 2 复合物 III 及 IV 的主要前线分子轨道及其能量(eV)

Fig.2 Main front molecular orbitals and corresponding energies (eV) of complexes III and IV

个单电子锂键的复合物 I, 其中锂键 $C \cdots Li$ 距离为 0.2081 nm (B3LYP/6-311++G(d,p)) 水平上构型 I 总有一 30i 左右的虚频, 故其参数未列出). 在 II、III 及 IV 中, 随着甲基取代基的增多, $C \cdots Li$ 键长逐渐缩短, 分别为 0.2381、0.2356 和 0.2343 nm, 均比 C 和 Li 原子的 van der Waals 半径之和 0.35 nm 小, 这和经典的氢键相互作用一致. 复合物 II–IV 中不含电子, 甲基取代基数目的增多, 对电子受体中 $Li-CH_3$ 键的距离影响不大, $Li-CH_3$ 键较单体中均拉长 0.0010 nm 左右, 此结果导致的通常情况是在复合物中, $Li-CH_3$ 键的伸缩振动频率向波数较小的方向发生漂移, 理应形成的是红移的单电子锂键^[15]. 但反常的是, 频率分析表明, 复合物中 $Li-CH_3$ 键的伸缩振动频率却向波数增大的方向发生了移动 (表 1), 形成的是蓝移单电子锂键. 这种不太常见的反常蓝移现象在一些经典的锂键^[14] 及含 π 电子的单电子锂键体系^[15] 中也偶有所见, 可能的原因是 $Li-CH_3$ 键及其临近键的共同振动耦合, 导致了这种反常的发生^[19].

图 2 显示了自由基 $(H_3C)_2HC$ 、 $(H_3C)_3C$ 、单体 LiH

和相应的复合物 III 及 IV 的前线分子轨道 (MOs). 可以看出, 由于单电子锂键的形成, 自由基 $(H_3C)_2HC$ 和 $(H_3C)_3C$ 稳定性增加. 二种自由基中, 单 p 电子的最高占据轨道 (HOMO) 的能量分别为 -0.329 和 -0.316 eV. NBO 分析表明, 在复合物 III 及 IV 形成时, 仅有 0.01776e 和 0.01241e 的电子从 $(H_3C)_2HC$ 和 $(H_3C)_3C$ 向 $Li-CH_3$ 发生了转移, 因此, 当复合物形成时, 复合物中某些前线占据轨道仍然保持单电子形式 (图 2). 图 2 也表明, 复合物中自由基 $(H_3C)_2HC$ 和 $(H_3C)_3C$ 的单占据分子轨道 (SOMOs) 的电子云与锂原子发生了交迭, 说明 Li 原子充当了受电子体的角色, 促使单电子锂键得以形成.

我们注意到, 在复合物 II 中, 能量较高的 HOMO (-0.273 a.u.) 为双电子占据, 而分子片 H_3CH_2C 中的单电子却填充在 HOMO-1 (-0.424 a.u.) 中, 单电子较配对电子的能量低. 当 H_3CH_2C 被 $(H_3C)_2HC$ 和 $(H_3C)_3C$ 取代时, 仍然存在与复合物 II 类似的现象. 前人述及, 在一些弱键体系中^[15,20,21], 当弱键复合物形成时, 常发生原子受体分子轨道能量降低而其供体的轨道能量升高的情况. 在复合物中, H_3CH_2C 、 $(H_3C)_2HC$ 和

表 1 作用能 (E^{BSSE}), 振动频率 (ν), 稳定化能 ($E_{ij}^{(2)}$), 自由基电荷变化 (Δq), 电子转移分数 (ΔN) 和 $C \cdots Li$ 键的离子性分数Table 1 Interaction energies (E^{BSSE}), vibrational frequencies (ν), stabilization energy ($E_{ij}^{(2)}$), radical charge change (Δq), fractional number of electrons transferred (ΔN) and the ionic character of $C \cdots Li$ bond

| Complex | $E^{BSSE}/(kJ \cdot mol^{-1})$ | $\Delta \nu_{Li-C}/cm^{-1}$ | $\Delta I_{Li-C}/(km \cdot mol^{-1})$ | ν_{Li-C}/cm^{-1} | $\frac{E_{ij}^{(2)}[LP_i(C) \rightarrow LP_j(Li)]}{(kJ \cdot mol^{-1})}$ | $\Delta q(e)$ | C2 | C1 | ΔN | Ionic character of $C \cdots Li$ bond (%) |
|---------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|----------------------|--|---------------|-------------|-------------|------------|---|
| I | -70.2 | - | - | 663.7 | 49.2 | - | - | - | - | 97.9 |
| II | -26.7 | 15.1 ^a | 17.5 ^b | 176.0 | 33.4 | 0.02104 | $sp^{3.11}$ | $sp^{2.79}$ | 0.0986 | 96.2 |
| III | -30.2 | 18.9 ^a | 41.2 ^b | 218.4 | 26.6 | 0.01776 | $sp^{3.11}$ | $sp^{2.93}$ | 0.0933 | 97.5 |
| IV | -32.8 | 20.5 ^a | 44.2 ^b | 357.3 | 17.7 | 0.01241 | $sp^{3.11}$ | $sp^{3.06}$ | 0.0899 | 97.8 |

^a compare to vibrational frequency of $Li-C$ in monomer CH_3Li , 625.2 cm^{-1} ; ^b compare to vibrational strength of $Li-C$ in monomer CH_3Li , 32.6 $km \cdot mol^{-1}$

(H₃C)₃C 自由基充当 Li 接受体, 其 SOMO 能量较单体中分别降低了 0.074、0.068 和 0.062 eV, 且程度依次减小, 单电子锂键的形成使得自由基 H₃CH₂C、(H₃C)₂HC 和 (H₃C)₃C 的稳定性增加. 同时, 复合物形成后, Li—CH₃ 的 HOMO 能量分别升高 0.010、0.012 和 0.013 eV, 且程度依次增大, 这也和图 1 中 Li—CH₃ 键的拉长及其强度减弱一致. 这种复合物形成前后轨道能量降低和升高的变化, 促使了复合物中单电子占据轨道反而比自旋配对电子能量低的结果的发生, 因而出现了自由基分子片单电子处于其他占据轨道而非复合物的 HOMO 的现象. 因此, 如图 2 所示, (H₃C)₂HC 及 (H₃C)₃C 自由基中的非成对 *p* 电子仅占据在复合物 (H₃C)₂HC···LiH 及 (H₃C)₃C···LiH 的 HOMO-1 轨道, 而其 HOMO 主要由单体 Li—CH₃ 的 HOMO 轨道衍生而来.

Hermansson^[22]指出, X—H 键振动强度的减小是蓝移氢键形成的另一典型特征. 在单电子锂键复合物 II、III 和 IV 中, Li—CH₃ 键的伸缩振动强度较单体中有所增大, 这和 Hermansson 等的结论相悖. 产生这种现象的可能原因是, 红外强度与电偶极在相应振动向量上与原子位移偏导的平方相关^[23], 在单电子锂键形成的过程中, 电荷发生转移并重新分配达到复合物中的平衡, 这种电荷的重新分配使得 Li—CH₃ 键极化加剧, 同时对于相同原子位移产生了更大的偶极, 因而其红外强度增加.

2.2 相互作用能

如文献[15]所述, 对于单电子锂键弱相互作用, 在计算相互作用能时, 进行 BSSE 的矫正是必要的. 因此, 在 MP2/6-311++G(*d,p*) 水平上对复合体系 H₃C···Li···CH₃、H₃CH₂C···Li—CH₃、(H₃C)₂HC···Li—CH₃ 和 (H₃C)₃C···Li—CH₃ 的结合能进行计算时, 进行了 BSSE 矫正, 计算结果见表 1. 结果显示, 结合能的绝对值依下列次序递增: H₃CH₂C···Li—CH₃(26.7

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) < (H₃C)₂HC···Li—CH₃ (30.2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) < (H₃C)₃C···Li—CH₃ (32.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 而双单电子锂键体系 I 中, 由于 $d_{\text{C}\cdots\text{Li}}$ 键的键长较单体中 Li—CH₃ 键拉长不大, 因此其结合能绝对值最大, 达到了 70.2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 当 Li—CH₃ 中的 CH₃ 被 H 取代时, 单电子锂键体系 H₃CH₂C···Li—H、(H₃C)₂HC···Li—H 和 (H₃C)₃C···Li—H 的相互作用能为分别为 -28.6、-32.3 和 -34.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明 Li—CH₃ 中 CH₃ 的存在减弱了这种非经典的弱相互作用, 可能的原因是 H 为吸电子基而 CH₃ 为供电子基, H 被 CH₃ 取代后不利于电子从单电子自由基向 Li—CH₃ 的传递, 从而减小了其相互作用.

从复合物 II-IV 的结合能可以看出, 随着单电子供体中甲基取代基数目的增多, 相互作用能的绝对值越大, 这表明电子供体中甲基取代基的存在加强了这种作用, 且数目愈多, 其作用程度愈强, 这与单电子卤键^[14]和单电子氢键^[24]中的相互作用类似, 同时也表明甲基自由基对单电子锂键的影响程度较大.

进一步考察了结合能 E^{BSSE} 与 $d_{\text{C}\cdots\text{Li}}$ 的关系, 从图 3(a)可以看出, 四种复合物中的相互作用能与弱相互作用原子间的距离成良好的线性关系, 相关系数达到了 0.99988, 这也进一步印证了相互作用原子间的距离 $d_{\text{C}\cdots\text{Li}}$ 越小, 相互作用能绝对值越大, 相互作用越强.

2.3 自然键轨道(NBO)及分子中原子(AIM)的分析

MP2/6-311++G(*d,p*)水平上对复合物的 NBO 分析见表 1. 与单电子卤键^[14]及单电子氢键^[24]不同的是, 四种复合物 I-IV 中分子片间的最主要电子供受作用发生在 LP₁(C)与 LP₁^{*}(Li)之间, 而非 LP₁(C)与电子受体的 σ^* 轨道之间. 随着自由基中甲基数目的增多, 从复合物 I 到 IV, 二级稳定化能 $E_{ij}^{(2)}[\text{LP}_1(\text{C})\rightarrow\text{LP}_1^*(\text{Li})]$ 逐渐减小. 图 4 表明了四种复合物中分子片

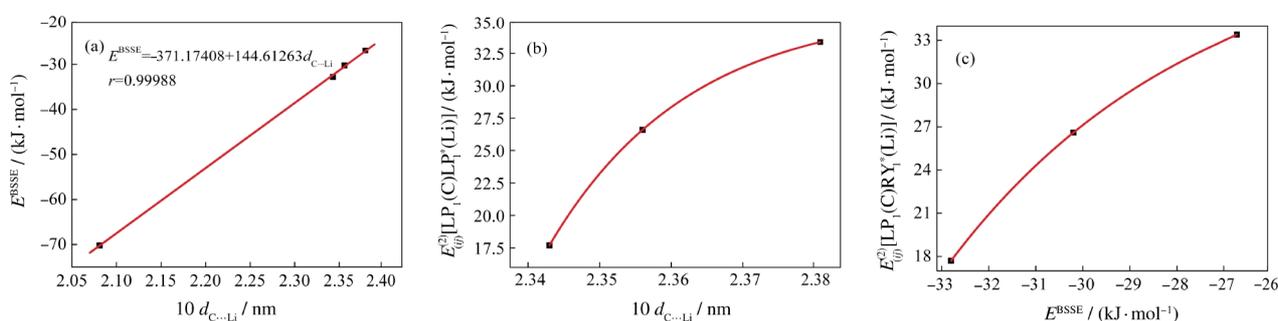


图 3 E^{BSSE} (a)、 $E_{ij}^{(2)}[\text{LP}_1(\text{C})\rightarrow\text{LP}_1^*(\text{Li})]$ 与 $d_{\text{C}\cdots\text{Li}}$ (b)及 $E_{ij}^{(2)}[\text{LP}_1(\text{C})\rightarrow\text{RY}_1(\text{Li})]$ 与 E^{BSSE} (c)的关系图

Fig.3 Relationships of E^{BSSE} and $d_{\text{C}\cdots\text{Li}}$ (a), $E_{ij}^{(2)}[\text{LP}_1(\text{C})\rightarrow\text{LP}_1^*(\text{Li})]$ and $d_{\text{C}\cdots\text{Li}}$ (b), and $E_{ij}^{(2)}[\text{LP}_1(\text{C})\rightarrow\text{RY}_1(\text{Li})]$ and E^{BSSE} (c)

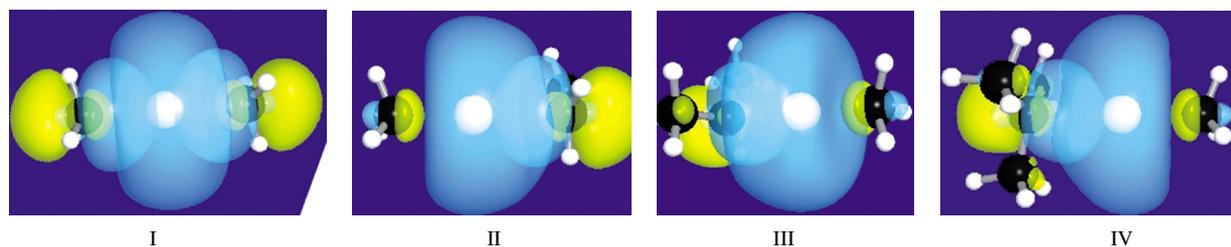
图4 四种复合物中 $LP_1(C)$ 与 $LP_1^*(Li)$ 间电子转移的三维图

Fig.4 Three-dimensional (3D) paragraph of electron transferring of four complexes

间的电子转移 $LP_1(C) \rightarrow LP_1^*(Li)$ 特征. 单电子 C1 原子的杂化类型对单电子锂键 $H_3C \cdots Li \cdots CH_3$, $H_3CH_2C \cdots Li-CH_3$, $(H_3C)_2HC \cdots Li-CH_3$ 和 $(H_3C)_3C \cdots Li-CH_3$ 的强度有重要影响(表 1). 在 $H_3CH_2C \cdots Li-CH_3$ 中, 单电子供体 C1 原子杂化形式为 $sp^{2.79}$, 而当单电子供体中 C1 原子杂化形式转化为 $(H_3C)_2HC \cdots Li-CH_3$ 中的 $sp^{2.93}$ 杂化时, 与 $H_3CH_2C \cdots Li-CH_3$ 相比, $(H_3C)_2HC \cdots Li-CH_3$ 的相互作用能绝对值增加了 13.1%. 随着单电子供体中甲基取代基数目进一步增多形成 $(H_3C)_3C \cdots Li-CH_3$ 时, 单电子供体 C1 原子的杂化形式转化为 $sp^{3.11}$, 杂化轨道中 p 成分更大, p 轨道成分和相互作用能较 $H_3CH_2C \cdots Li-CH_3$ 中分别增大了 1.8% 和 22.8%. 我们发现, 随着自由基中甲基的增多 ($H_3CH_2C \cdots Li-CH_3 \rightarrow (H_3C)_2HC \cdots Li-CH_3 \rightarrow (H_3C)_3C \cdots Li-CH_3$), $C \cdots Li$ 单电子键中 C 原子杂化轨道的 p 成分以下顺序递增: $H_3CH_2C \cdots Li-CH_3$ (73.6%) < $(H_3C)_2HC \cdots Li-CH_3$ (74.6%) < $(H_3C)_3C \cdots Li-CH_3$ (75.4%), 这和三种复合物 II、III 和 IV 中单电子锂键的结合能绝对值增加的顺序一致.

由 $E_{ij}^{(2)}[LP_1(C) \rightarrow LP_1^*(Li)]$ 与 $d_{C \cdots Li}$ 及 E^{BSSE} 之间的关系图(图 3(b)和 3(c))可见, 单电子锂键中的 $E_{ij}^{(2)}[LP_1(C) \rightarrow LP_1^*(Li)]$ 与 $d_{C \cdots Li}$ 及 E^{BSSE} 之间不再是经典氢键和锂键及卤键中的线性关系, 随着 $d_{C \cdots Li}$ 及 E^{BSSE}

的增大, $E_{ij}^{(2)}[LP_1(C) \rightarrow LP_1^*(Li)]$ 的增大趋势逐渐减小.

令人注意的是, 从表 1 数据可知, 随供电子体中甲基数目增多而相互作用能 E^{BSSE} 增大的同时, 供电子自由基所荷电荷的变化值 (Δq) 却减小, 这与 $E_{ij}^{(2)}[LP_1(C) \rightarrow LP_1^*(Li)]$ 的逐渐减小相符(图 5(a)及 5(b)). 因此, 从复合物 II 到 III, III 到 IV, 电子转移的直接超共轭作用对单电子锂键的作用强度 (E^{BSSE}) 和 Δq 的影响越来越小. 甲基在电子供体中充当的是吸电子基团, 它对单电子锂键的形成具有“正向”的贡献作用, 使得体系中单电子锂键弱相互作用能随着甲基数目的增多而增大, 作用强度增强, 这和单电子氢键体系一致.

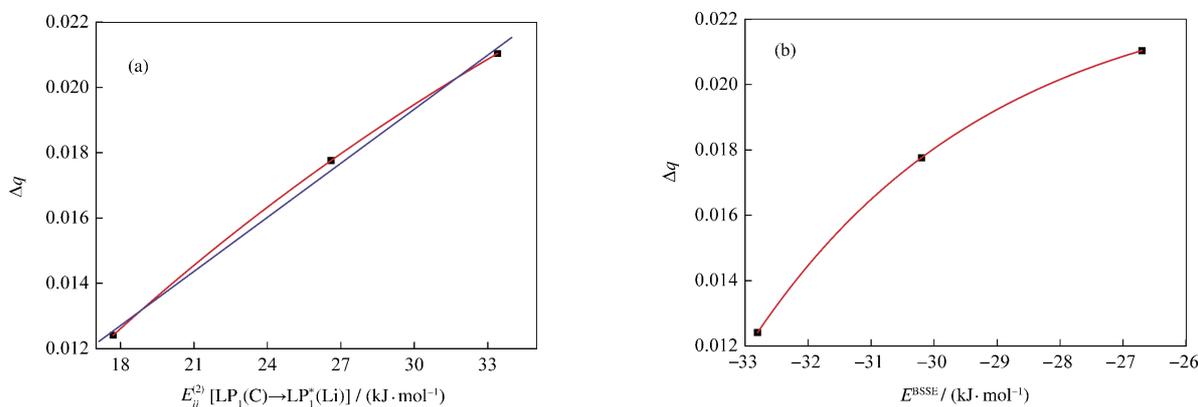
Parr 等^[24]用电子转移分数 (ΔN) 来衡量两个分子之间的作用程度, 其定义如下:

$$\Delta N = \frac{\chi_A - \chi_B}{2(\eta_A + \eta_B)}$$

μ 和 η 分别代表单体分子的化学势和化学硬度. ΔN 值越大, 越有利于 A 与 B 之间的相互作用且相互作用程度越强. 其中 $\chi = -\mu$, μ 和 η 可通过下式求得:

$$\mu = \frac{E^{LUMO} + E^{HOMO}}{2}$$

$$\eta = \frac{E^{LUMO} - E^{HOMO}}{2}$$

图5 自由基电量变化与二级稳定化能(a)及弱键作用能 E^{BSSE} (b)的关系图Fig.5 Relationships between Δq and $E_{ij}^{(2)}[LP_1(C) \rightarrow LP_1^*(Li)]$ (a), Δq and E^{BSSE} (b)

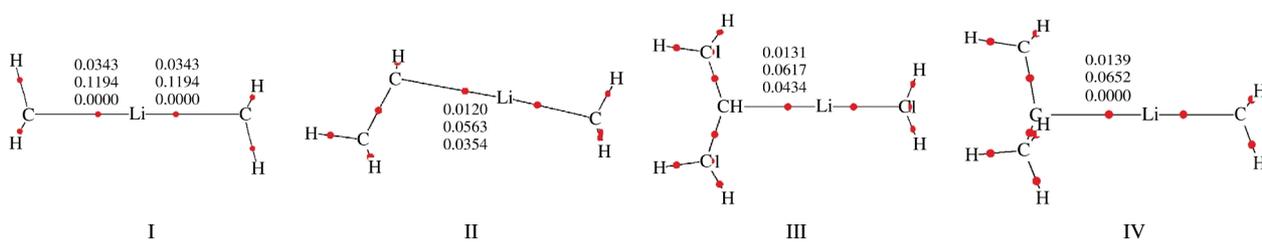


图6 复合物 I-IV 的分子图

Fig.6 Molecular graphs of I-IV complexes

The numbers from top to bottom are ρ , $\nabla^2\rho$ and ε , respectively, ρ is electronic density in a.u., $\nabla^2\rho$ is Laplacians quantity in a.u., and ε is ellipticity in a.u.

从表 1 列出的数据可见,复合物依 II \rightarrow III \rightarrow IV 的顺序, ΔN 的值依次减小(0.0986 \rightarrow 0.0933 \rightarrow 0.0899). 如果单从 ΔN 的角度考虑,似乎可以得到这样的结论,从 II 到 III, III 到 IV,复合物中相互作用分子片间的作用强度应逐渐减小,弱键相互作用能的绝对值应减小,但实际对相互作用能的计算结果显示,随着甲基数目在电子供体中的增加,其相互作用能的绝对值增大,作用强度增强.反常的是, ΔN 变化趋势与 $E_{ij}^{(2)}[\text{LP}_i(\text{C})\rightarrow\text{LP}_j^*(\text{Li})]$ 及 Δq 的变化趋势具有一致性,这是其他弱键相互作用中所不能看到的.因此, ΔN 不能很好的用来解释单电子锂键相互作用体系的相互作用能及其强度.

电子密度拓扑理论已被证明在研究弱键相互作用方面有独特优势,至今未有发现将此理论用于单电子锂键弱键体系的研究.因此,在 MP2/6-311++G(*d,p*)水平上,将 Bader^[25]的 AIM 理论用于对 C \cdots Li 及 Li-CH₃ 键的电子密度拓扑分析.根据 AIM 理论,分子图不但可以直观地体现体系的电子密度拓扑性质,还可以呈现体系中的微观成键结构.从复合物 I-IV 的分子图(图 6)可以看出,四种复合物中 C \cdots Li 键均存在表明 C 与 Li 之间相互作用的键临界点(BCP).

复合物 I-IV 中 C \cdots Li 及 Li-H 键临界点(BCPs)电子密度(ρ)和 Laplacians 量($\nabla^2\rho$)及其椭圆度(ε)列于图 6 中(参数从上到下依次为 ρ , $\nabla^2\rho$ 和 ε).Popelier^[20]指出,共价键临界点的 $\nabla^2\rho$ 值为负,而对于离子型键,则 $\nabla^2\rho$ 的值为正,氢键的 $\nabla^2\rho$ 和 ρ 值分别在 0.014-0.139 a.u.和 0.002-0.034 a.u.之间,氢键的强度与 $\nabla^2\rho$ 和 ρ 的值正相关.四种单电子锂键复合物中, C \cdots Li 临界点 $\nabla^2\rho$ 和 ρ 值分别在 0.0563-0.1194 a.u.和 0.0120-0.0343 a.u.,正好落在建议的氢键 $\nabla^2\rho$ 和 ρ 值范围之内.从图 6 可以看出,单电子锂键 BCP 处 $\nabla^2\rho$ 和 ρ 的值依下列顺序递增: H₃CH₂C \cdots Li-CH₃ (ρ : 0.0120 a.u.; $\nabla^2\rho$: 0.0563 a.u.) $<$ (H₃C)₂HC \cdots Li-CH₃

(ρ : 0.0131 a.u.; $\nabla^2\rho$: 0.0617 a.u.) $<$ (H₃C)₃C \cdots Li-CH₃ (ρ : 0.0139 a.u.; $\nabla^2\rho$: 0.0652 a.u.) $<$ (H₃C) \cdots Li \cdots CH₃ (ρ : 0.0343 a.u.; $\nabla^2\rho$: 0.1194 a.u.), 这表明了四种单电子锂键的强弱顺序.另外,体系中的单电子锂键弱相互作用均是离子成分占优势,因为 C-Li 键 BCP 处 $\nabla^2\rho$ 的值为正,这也和表 1 中所示的 NRT(natural resonance theory) 分析中 C \cdots Li 键的离子特性结果一致.

3 结论

运用多种量子化学方法,研究了新型反常蓝移单电子锂键体系 H₃C \cdots Li \cdots CH₃、H₃CH₂C \cdots Li-CH₃、(H₃C)₂HC \cdots Li-CH₃ 和 (H₃C)₃C \cdots Li-CH₃ 的结构与性质,结果表明:(1) H₃C、H₃CH₂C、(H₃C)₂HC 及 (H₃C)₃C 自由基均可与 Li-CH₃ 之间形成单电子锂键复合物 I(H₃C \cdots Li \cdots CH₃)、II(H₃CH₂C \cdots Li-CH₃)、III((H₃C)₂HC \cdots Li-CH₃)和 IV((H₃C)₃C \cdots Li-CH₃),其中复合物 I 具有双单电子锂键的特征,而 II-IV 中虽然 Li-CH₃ 键拉长且不含 π 电子,但形成的却是反常的蓝移单电子锂键;当单电子供体 CH₃ 中 H 被 CH₃ 取代时,增强了单电子锂键的相互作用,并且随 CH₃ 取代数目的增多 (H₃CH₂C \cdots Li-CH₃ \rightarrow (H₃C)₂HC \cdots Li-CH₃ \rightarrow (H₃C)₃C \cdots Li-CH₃),相互作用能的绝对值 $|E^{BSSE}|$ 、Li-C 键的振动频率蓝移程度 $\Delta\nu_{\text{Li-C}}$ 和振动强度变化 $\Delta I_{\text{Li-C}}$ 、电子供体自由基原子 C1 杂化轨道中 *p* 成分、单电子锂键的伸缩振动频率 $\nu_{\text{Li-C}}$ 、单电子锂键临界点电子密度(ρ)和拉普拉斯量 $\nabla^2\rho$ 在增大的同时,电子转移的二级稳定化能 $E_{ij}^{(2)}[\text{LP}_i(\text{C})\rightarrow\text{LP}_j^*(\text{Li})]$ 、供电子体自由基的电子转移 Δq 、电子供体自由基原子 C1 杂化轨道中 *s* 成分、电子转移分数 ΔN 及弱单电子锂键的离子成分均依次减小;(2) 当单电子受体 LiH 中 H 被取代时,单电子锂键相互作用减弱,这和单电子供体 H₃C 中 H 被 CH₃ 取代相反;(3) NBO 分析显示,单电子锂键在形成时的轨道作用方式与

其他弱键作用不同, 主要为 $LP_1(C) \rightarrow LP_1^*(Li)$, 而非电子向 σ 的转移; (5) 存在复合物形成后单电子轨道能量反而较配对电子能量低的情况. 电子转移分数判据在单电子锂键弱相互作用体现中不能重现.

References

- 1 Cybulski, H.; Tyminska, E.; Sadlej, J. *ChemPhysChem*, **2006**, *7*: 629
- 2 Hobza, P.; Havlas, Z. *Chem. Rev.*, **2000**, *100*: 4253
- 3 Xantheas, S. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*: 10373
- 4 Li, Z. R.; Wu, D.; Li, Z. S.; Huang, X. R.; Tao, F. M.; Sun, C. C. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*: 1163
- 5 Hao, X. Y.; Li, Z. R.; Wu, D.; Wang, Y.; Li, Z. S.; Sun, C. C. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*: 83
- 6 Tsurusawa, T.; Iwata, S. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*: 5705
- 7 Ammal, S. S. C.; Venuvanalingam, P. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*: 9820
- 8 Misochko, E. Y.; Benderskii, V. A.; Goldschleger, A. U.; Akimov, A. V.; Shestakov, A. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*: 11997
- 9 Chen, Y. H.; Tschuikow-Roux, E.; Rauk, A. *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*: 9832
- 10 Igarashia, M.; Ishibashia, T.; Tachikawa, H. *J. Mol. Struct.-Theochem*, **2002**, *594*: 61
- 11 Jursic, B. S. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *244*: 263
- 12 Tang, K.; Shi, F. Q. *Int. J. Quantum Chem.*, **2007**, *107*: 665
- 13 Romieu, A.; Bellon, S.; Gaparutto, D.; Cadet, J. *Org. Lett.*, **2000**, *2*: 1085
- 14 Li, Q. Z.; An, X. L.; Gong, B. A.; Cheng, J. B. *J. Mol. Struct.-Theochem*, **2008**, *866*: 11
- 15 Li, Y.; Wu, D.; Li, Z. R.; Chen, W.; Sun, C. C. *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*: 84317
- 16 Wang, Y. H.; Zou, J. W.; Lu, Y. X.; Yu, Q. S.; Xu, H. Y. *Int. J. Quantum Chem.*, **2007**, *107*: 501
- 17 Hix, S.; Kadiis, M. B.; Mason, R. P.; Augusto, O. *Chem. Res. Toxicol.*, **2000**, *13*: 1056
- 18 Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.*, **1970**, *19*: 553
- 19 Feng, Y.; Liu, L.; Wang, J. T.; Li, X. S.; Guo, Q. X. *Chem. Commun.*, **2004**: 88
- 20 Li, X. S.; Liu, L.; Schlegel, H. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*: 9639
- 21 Li, Z. F.; Shi, X. N.; Liu, Y. Z.; Tang, H. A.; Zhang, J. Y. *Chin. J. Chem. Phys.*, **2009**, *22*: 303
- 22 Hermansson, K. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*: 4695
- 23 Li, Q. Z. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*: 3985
- 24 Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*: 7512
- 25 Bader, R. F. W. *Chem. Rev.*, **1991**, *91*: 893
- 26 Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*: 1873