



多双氢键N(C)—H...H—B体系的理论研究

袁焜, 刘艳芝, 吕玲玲, 朱元成

天水师范学院生命科学与化学学院, 天水 741001

E-mail: yuankun@mail.tsnc.edu.cn

2008-04-01 收稿, 2008-07-13 接受

甘肃省教育厅研究生导师科研基金资助项目(批准号: 07-08-12)

摘要 在DFT-B3LYP/6-311++G**水平上求得 $C_4H_4NH...BH_4$ 和 $CH\equiv CH...BH_4$ 红移多双氢键复合物势能面上的稳定构型. 经MP2/6-311++G**水平的计算, 单体间含基组重叠误差BSSE校正的多双氢键相互作用能分别为-76.62和-33.79 kJ·mol⁻¹. 通过自然键轨道(NBO)理论, 详细分析了两种复合物中轨道间的相互作用, 电荷转移, 原子杂化重优及相键键长变化的本质等. 另外, 在Onsager模型下, 考察了具有不同相对介电常数(ϵ)的溶剂的溶剂化效应对单体及复合物的结构、振动频率和相互作用能的影响.

关键词

多双氢键

红移

自然键轨道理论

溶剂化效应

氢键是最早被研究的分子间弱相互作用之一, 在生物化学过程、晶体工程和催化等方面具有非常重要的作用. 近年来, 有关氢键的实验^[1-3]和理论^[4-8]研究报道较多. 此外, 文献中报道了多种类型的非传统氢键结构^[9], 其中包括非传统质子供体(如C—H等)^[10,11]或受体(如 π 键、C原子和过渡金属原子等)^[12]的氢键, p-型氢键^[13]和双氢键^[14-17]等. 与其他类型的氢键结构类似, 双氢键(dihydrogen bond, DHB)可以存在于分子内, 也可以存在于分子间, 相关的实验^[18,19]和理论研究^[20-22]也有文献报道. 双氢键被定义为E—H(δ^+)...(δ^-)H—X. 这里, E—H为典型的质子供体轨道(如O—H, N—H等), H—X是质子受体, X一般为硼原子或过渡金属原子^[16,17,23,24], 一些金属氢化物也可以作为质子受体参与形成双氢键. 光谱研究表明, 双氢键体系中H...H的距离通常在1.7~2.3 Å^[15,19,25], 最大可能达到2.7 Å. 另外, 理论计算表明, 双氢键体系的相互作用能较大, 例如, 在 $BH_4...HCN$ 复合物中, 由于质子受体 BH_4 强的离子特性, 单体间含基组重叠误差(the basis set superposition error, BSSE)校正的相互作用能高达-18.0 kcal/mol (MP2/6-31g**, 1 cal = 4.18 J)^[26].

由于乙炔分子中H原子与sp杂化态的C成键, 因此可以作为研究双氢键体系的首先质子供体分子.

Grabowski等人^[16]也报道了乙炔与LiH, BeH₂和HBeF等金属氢化物间的双氢键相互作用. 但是, 涉及以C—H为质子供体^[27]的乙炔与 BH_4 之间的多双氢键(multi dihydrogen bond, MDHB)体系还未见文献报道. 另外, 含N共轭杂环化合物(如吡咯)与其他小分子间的相互作用在生物体系中较为常见; 现代有机合成中, BH_4 也可以用作含N杂环化合物的高效还原剂^[28], 因此研究乙炔和吡咯等小分子与 BH_4 之间是否存在双氢键相互作用及其结构和本质具有理论和现实意义. 本文以乙炔和吡咯为质子供体, 通过密度泛函理论(DFT-B3LYP)和二级微扰理论(MP2)研究了它们与 BH_4 负离子之间的多双氢键体系的结构和性质.

1 计算方法

大量研究表明, 氢键体系的理论计算必须包括电子相关能, MP2和B3LYP都包括了相关能的计算, 其中MP2方法可以计算分子间的多种类型的相互作用能, 包括静电能、诱导能和色散能, 而B3LYP方法在相关能的计算中并没有完全包括色散能^[29,30], 会低估稳定化能, 但B3LYP方法被证明在几何构型优化, 包括对氢键复合物的结构计算中是非常可靠的^[31]. 而且已有报道^[32]证明极化函数和弥散函数的基组能大大降低BSSE. 所以本文所有计算均选用

6-311++G** 基组. 在计算复合物的相互作用能时, 考虑了对BSSE的校正, BSSE采用Boys-Bernardi提出的完全均衡校正法(counterpoise procedure, CP)中的单点CP法校正, 即

$$E_{CP}=E_{A...B}-E_{A(B)}-E_{B(A)}$$

其中, E_{CP} 是经CP方法校正的相互作用能, $E_{A...B}$ 是复合物的能量, $E_{A(B)}$ 是当复合物中B结构单元的所有原子核设为携带虚轨道的空原子时获得的单体A的能量, $E_{B(A)}$ 是当复合物中A结构单元的所有原子核设为携带虚轨道的空原子时获得的单体B的能量. 采用自然键轨道理论(natural bond orbital theory, NBO)^[33]分析了 $C_4H_4NH...BH_4$ 和 $CH \equiv CH...BH_4$ 多双氢键体系, 并在Onsager模型^[34]下考察了溶剂化效应对复合物结构和性质的影响. NBO分析计算用NBO 5.0^[35]程序完成. 文中单体及复合物的几何构型优化、红外光谱频率分析、相互作用能等的计算用Gaussian 98^[36]程序完成.

2 结果与讨论

2.1 几何构型

图1是B3LYP/6-311++G**水平上优化得到的单体、 $C_4H_4NH...BH_4$ 和 $CH \equiv CH...BH_4$ 多双氢键复合物势能面上可能的几何构型. 频率分析表明, 所得构型

均为无虚频率的稳定结构. 表1列出了单体及复合物的键参数. 从表中可以看出, 形成复合物后, 所有B1—H(1, 2, 3 及 4)键长均有不同程度的变化. 例如, 在单体 BH_4^- 中, 4 个 B1—H 键长基本相等, 但与 C_4H_5N 形成复合物 ($C_4H_4NH...BH_4$) 后, B1—H2 和 B1—H5 键长稍有增大, 而B1—H3 和B1—H4 键长却明显增大; 对复合物 ($CH \equiv CH...BH_4$) 来说, B1—H2(3,5) 键长均有微弱的减小, 尽管B1—H4 没有参与多双氢键的形成, 但其键长却减小最多, 达到了 0.007 Å. 在 $C_4H_4NH...BH_4$ 和 $CH \equiv CH...BH_4$ 双氢键体系中作为质子供体的N7—H6(δ^+)和C7—H6(δ^+), 其键长分别增大了 0.026 和 0.017 Å. 光谱研究表明在DHB体系中, H...H距离为 1.7~2.3 Å^[15, 19, 25]. 这里, 在MDHB体系中, H...H距离在 1.858~2.434 Å之间, 例如, 在复合物 中, H6...H2 和H6...H5 距离分别为 1.879 和 1.858 Å. 同时, 我们注意到B1—H2(5)和N7—H6 键长增大, 而B1—H3(4) 键长收缩. 相应地, 在复合物 中, H6...H2, H6...H3 和H6...H5 间的距离分别为 2.155, 2.434 和 2.285 Å, 这些距离要小于复合物 中H6...H2 和H6...H5 的距离. 事实上, 在E—H(δ^+)...(δ^-)H—X DHB体系中, E原子电负性越大, H...H距离就越小^[37]. 根据H...H距离的大小, 我们姑且认为 $C_4H_4NH...BH_4$ 体系中的相互作用能要大

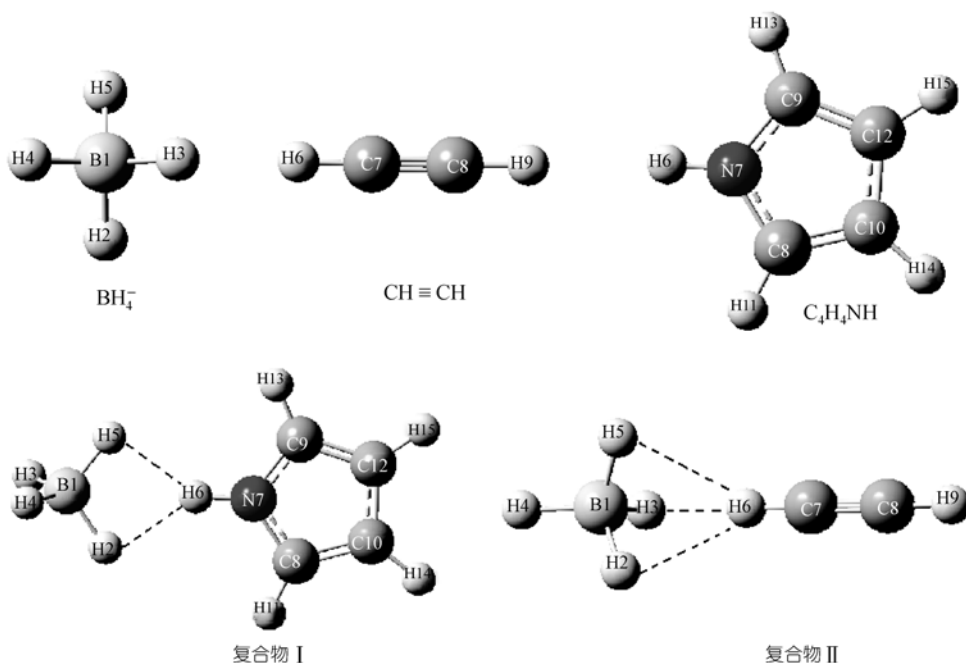


图1 B3LYP/6-311++G**水平上单体及 MDHB 复合物的几何构型

表 1 B3LYP/6-311++G**水平上单体及 MDHB 复合物的部分键参数及性质

参数	C ₄ H ₄ NH	BH ₄ ⁻	CH ≡ CH	复合物 C ₄ H ₄ NH...HBH ₃ ⁻	复合物 CH ≡ CH...HBH ₃ ⁻
键长/Å					
R(B1—H2)	—	1.238	—	1.239	1.237
R(B1—H3)	—	1.238	—	1.228	1.236
R(B1—H4)	—	1.237	—	1.228	1.230
R(B1—H5)	—	1.238	—	1.238	1.236
R(C7—H6)	—	—	1.063	—	1.080
R(C7—C8)	—	—	1.199	—	1.203
R(N7—H6)	1.006	—	—	1.032	—
R(H2—H6)	—	—	—	1.880	2.155
R(H3—H6)	—	—	—	—	2.434
R(H5—H6)	—	—	—	1.859	2.285
键角/(°)					
∠(H2B1H5)	—	109.5	—	109.7	—
∠(H5H6N7)	—	—	—	147.8	—
∠(H2H6C7)	—	—	—	—	152.6
二面角/(°)					
D(H3B1H2H5)	—	119.9	—	—	118.7
偶极距(Debye)	1.8804	0.0016	0.0347	11.9635	10.0365
虚频率	无	无	无	无	无

于CH≡CH...BH₄⁻体系中的相互作用. 另外, 双氢键键角∠(H...H—N(C))远离180°的非直线型, 这与实验结论一致^[38].

值得注意的是, 在 C₄H₄NH...BH₄⁻体系中, 形成 MDHB 复合物前后, 键角∠(H2B1H5)几乎没有改变(至少没有增大), 这说明在复合物 中存在 B1—H2(H5)...H6—NC₄H₄ 多双氢键相互作用, 而并非 B1...H6—NC₄H₄相互作用. 在 CH≡CH...BH₄⁻体系中, 二面角 D(H3B1H2H5)在形成 MDHB 复合物后, 减小了 1.2°, 这也是 C7—H6...H₃(2,3,5)—B1 多双氢键相互作用存在的重要理论证据之一.

2.2 振动频率及相互作用能

表 2 给出了 B3LYP/6-311++G**水平上计算得到

的单体及C₄H₄NH...H₂BH₂和CH≡CH...H₃BH⁻ 复合物的振动频率. 不同于BH₃NH₃...HNO 蓝移DHB体系^[17], 与单体相比, 分别在复合物 和复合物 中, H6—N7 和H6—C7 伸缩振动频率发生了明显的红移, 红移值分别为 425 和 174.4 cm⁻¹. 这也与H6—N7 和H6—C7 键长的增大变化趋势一致. 此外, 复合物 中的H3(4)—B1 键和复合物 的B1—H4 键的不对称伸缩振动频率明显蓝移, 它们的键长也相应减小. 非常有趣的是, 在复合物 中, H5—B1—H2 的剪切振动和H6—N7 的面内摇摆振动频率都发生了蓝移, 这是因为体系中MDHB相互作用的存在, 限制了这些振动方式在较低频率下发生的可能. 因此, 与H6—N7 发生红移一样, 可以认为这些蓝移现象也是

表 2 B3LYP/6-311++G**水平上 C₄H₄NH...H₂BH₂和 CH≡CH...H₃BH⁻复合物部分键的振动频率及其变化(cm⁻¹)

C ₄ H ₄ NH...HBH ₃ 体系			振动属性 ^{c)}	CH ≡ CH...HBH ₃ 体系			振动属性 ^{c)}
<i>v_m</i> ^{a)}	<i>v_c</i> ^{a)}	Δ <i>v</i> ^{b)}		<i>v_m</i> ^{a)}	<i>v_c</i> ^{a)}	Δ <i>v</i> ^{b)}	
3673.60 m	3248.60 vs	-425.00	H6—N7 str	3418.46 m	3244.06 vs	-174.4	H6—C7 str
2263.12 w	2249.17 w	-13.95	H2(5)—B1 对称 str	2230.43 vs	2293.00 s	62.57	B1—H4 str
1073.04 m	1238.12 w	165.08	H5—B1—H2 sciss	1073.43 m	1093.67 m	20.24	B1—H(2, 3, 5) rock
2228.55 s	2308.20 s	79.65	H3(4)—B1 不对称 str	2061.21 w	2024.52 m	-36.69	C7≡C8 str
1157.60 w	1176.60 w	19.00	H6—N7 平面内 rock	773.91 m	872.88 m	98.91	H6—C7 rock

a) 红外振动强度: vs, 特强; s, 强; m, 中强; w, 弱; b) Δ*v* = *v_c* - *v_m*; c) 基于理论计算的原子间位移; str, 伸缩振动; sciss, 剪切振动; rock, 摇摆

C₄H₄NH 和 BH₄⁻间存在 MDHB 相互作用的理论证据之一。当然, 在 CH≡CH...H₃BH⁻复合物中, 也存在类似的相关键相应振动频率的蓝移现象。比如, B1—H(2, 3, 5)和 H6—C7 的面内摇摆振动频率分别蓝移了 20.24 和 98.91 cm⁻¹。

表 3 中列出了单体间多双氢键总相互作用能(ΔE_{tot})和经校正BSSE的相互作用能(ΔE_{CP})。从表中可以看出, BH₄⁻与C₄H₄NH或CH≡CH间均存在较强的相互作用。由MP2 方法得到的相互作用能要大于(更负)由B3LYP方法得到的相互作用能, 这是因为, 超分子体系的相互作用能主要包括静电力、色散力和诱导力, B3LYP方法不能很好地计算色散力, 而MP2 方法在计算相互作用能时比较全面, 它能较好地计算由于诱导极化和单体自身的极化而引起的色散能^[39]。另外, 从表 3 中还可以看出, 尽管我们选择的基组 6-311++G**有利于减小BSSE, 但是, 这里对总相互作用能(ΔE_{tot})进行CP法校正还是有必要的, 校正后的相互作用能 ΔE_{CP} 比校正前的相互作用能(ΔE_{tot})有所减小。在MP2 方法下, 经CP校正BSSE后, C₄H₄NH...H₂BH₂⁻体系中的多双氢键相互作用能为-76.62 kJ·mol⁻¹, 这要明显高于普通双氢键和传统氢键体系的相互作用能, 而CH≡CH...H₃BH⁻体系中的相互作用能(-33.79 kJ·mol⁻¹)要相对小一些, 可见就本文所

研究的 MDHB 而言, C₄H₄NH...H₂BH₂⁻比 CH≡CH...H₃BH⁻更稳定, 这也与根据 H...H 距离作出的推断结论一致。

2.3 NBO 分析

为了探讨 MDHB 体系中, 相关键伸缩振动频率红移的机理, 表 4 列出了 MP2/6-311++G**水平上 NBO 分析的结果。NBO 分析表明, 在单体 C₄H₄NH 和 CH≡CH 中, H(6)原子显一定的正电性, 而单体 BH₄⁻中的 H 原子显一定的负电性, 这样在 C₄H₄NH 与 BH₄⁻及 CH≡CH 与 BH₄⁻之间容易产生 H(δ^+)...(δ^-)H 相互作用。在 NBO 分析中, 考察 X—H...H—E 双氢键体系轨道间的相互作用及电子密度转移(EDT)是非常重要的, 这两种作用可以导致 X—H 的反键轨道($\sigma^*(\text{X—H})$)上自然布局增加, 结果使得 X—H 键被削弱, 键长增大, 伸缩振动频率红移。通常, $\sigma(\text{E—H}) \rightarrow \sigma^*(\text{X—H})$ 相互作用越强, $\sigma^*(\text{X—H})$ 轨道上电子密度增加越多, X—H 键长增大也越明显。这里, 对 C₄H₄NH...H₂BH₂⁻和 CH≡CH...H₃BH⁻多双氢键体系也是如此。另外, 单体间相互作用强度的大小还可以通过 NBO 分析得到的稳定化能 $E^{(2)}$ 来解释。NBO 理论表明, 电子的供体(donor)轨道与受体(acceptor)轨道之间相互作用稳定化能 $E^{(2)}$ 值越大, 供体轨道与受体轨道之间的相互作用越强, 供体电子传给受体的倾向就越大。从表 4 中可以看出, 在复合物 I 中, 与单体相比, $\sigma^*(\text{N7—H6})$ 上的电子密度增加了 34.51 me, N7—H6 键长增大了 0.026 Å, 相应的 N7—H6 伸缩振动频率发生了明显的红移(425 cm⁻¹), 这主要源于 4 种轨道间的相互作用, 其中, $\sigma(\text{B1—H2}) \rightarrow \sigma^*(\text{H6—N7})$ 和 $\sigma(\text{B1—H5}) \rightarrow \sigma^*(\text{H6—N7})$ 轨道间的相互作用最

表 3 C₄H₄NH...H₂BH₂⁻和 CH≡CH...H₃BH⁻体系的 MDHB 相互作用能(kJ·mol⁻¹)

复合物	B3LYP/6-311++G**		MP2/6-311++G**	
	ΔE_{CP}	ΔE_{tot}	ΔE_{CP}	ΔE_{tot}
	-71.29	-68.88	-76.62	-82.94
	-33.09	-32.75	-33.79	-36.06

表 4 MP2/6-311++G**水平上 C₄H₄NH...HBH₃⁻和 CH≡CH...HBH₃⁻ MDHB 体系的 NBO 计算数据^{a)}

C ₄ H ₄ NH...HBH ₃ ⁻		CH≡CH...HBH ₃ ⁻	
$E^{(2)} \sigma(\text{B1—H2}) \rightarrow \sigma^*(\text{H6—N7})$	6.51	$E^{(2)} \sigma(\text{B1—H2(5, 3)}) \rightarrow \sigma^*(\text{H6—C7})$	2.24 (1.33, 0.69)
$E^{(2)} \sigma(\text{B1—H5}) \rightarrow \sigma^*(\text{H6—N7})$	6.51	$E^{(2)} \sigma(\text{B1—H4}) \rightarrow \sigma^*(\text{H6—C7})$	0.48
$E^{(2)} \sigma(\text{B1—H3}) \rightarrow \sigma^*(\text{H6—N7})$	0.22	$E^{(2)} \sigma(\text{H6—C7}) \rightarrow \sigma^*(\text{B1—H(2, 5, 3)})$	0.12
$E^{(2)} \sigma(\text{B1—H4}) \rightarrow \sigma^*(\text{H6—N7})$	0.22	$E^{(2)} \sigma(\text{H6—C7}) \rightarrow \sigma^*(\text{B1—H4})$	0.41
$\Delta \sigma^*(\text{H6—N7})$	34.51	$\Delta \sigma^*(\text{H6—C7})$	10.57
$\Delta R(\text{H6—N7})$	0.026	$\Delta R(\text{H6—C7})$	0.017
$\Delta q(\text{H6})$	76.56	$\Delta q(\text{H6})$	-61.73
$\Delta s\% (\text{N7})_{\text{H6—N7}}$	3.53(sp ^{2.02} ←sp ^{2.38})	$\Delta s\% (\text{C7})_{\text{H6—C7}}$	1.95(sp ^{0.98} ←sp ^{1.06})
$\Delta s\% (\text{B1})_{\text{H2(5)}}$	-0.74(sp ^{3.12} ←sp ³)	$\Delta s\% (\text{B1})_{\text{H2(5, 3)}}$	-0.35(sp ^{3.05} ←sp ³)
$\Delta s\% (\text{B1})_{\text{H3(4)}}$	0.76(sp ^{2.88} ←sp ³)	$\Delta s\% (\text{B1})_{\text{H4}}$	1.09(sp ^{2.83} ←sp ³)

a) $E^{(2)}$: 二级稳定化能(kcal·mol⁻¹); $\Delta \sigma^*$: σ 反键轨道上电子密度的改变量; ΔR : 键长变化值(Å); Δq : 自然电荷改变(me); $s\%$: s 成分改变

强, 其 $E^{(2)}$ 均为 $6.52 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相应的 3D 图如图 2(a) 所示. 从图中可以清楚地看到轨道间可以发生有效的重叠. 另外两种轨道间相互作用 $\sigma(\text{B1}-\text{H3}) \rightarrow \sigma^*(\text{H6}-\text{N7})$ 和 $\sigma(\text{B1}-\text{H4}) \rightarrow \sigma^*(\text{H6}-\text{N7})$ 均较弱(图 2(b)), 其 $E^{(2)}$ 都仅为 $0.22 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 轨道间不能明显重叠(图 2(b)). 在单体 $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$ 中, N7 以 $\text{sp}^{2.38}$ 杂化方式与 H6 成键, 但是在形成 MDHB 复合物后, N7 与 H6 成键时的杂化方式变为 $\text{sp}^{2.02}$, 其 s 成分增加了 3.53%, H6 上的正电荷增加了 76.56 me, 这样使得 H6-N7 极化进一步增强, 从而导致 $\text{H}(\delta^+) \cdots (\delta^-)\text{H}$ 相互作用加强, $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH} \cdots \text{H}_2\text{BH}_2$ 体系的 MDHB 相互作用能较大. 前文已经提到, 单体间形成复合物后, BH_4 结构单元中的 B1-H2 和 B1-H5 键长增大, 而 B1-H3 和 B1-H4 键长明显减小, 这可以从 B1 原子的再杂化得到解释. 在单体 BH_4 中, B1 以 sp^3 杂化方式与 4 个 H 原子成键. 形成复合物后, B1 以 $\text{sp}^{3.12}$ 杂化方式与 H2(5) 原子成键, 其 s 成分减少了 0.74%, 相应的 B1-H2(5) 键长有所增大; 另一方面, B1 以 $\text{sp}^{2.88}$ 杂化方式与 H3(4) 原子成键, 其 s 成分增加了 0.76%, 从而导致 B1-H3(4) 键长收缩.

对 $\text{CH} \equiv \text{CH} \cdots \text{H}_3\text{BH}^-$ MDHB 而言, 与单体 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 相比, $\sigma^*(\text{C7}-\text{H6})$ 的电子密度增加了 10.57 me, C7-H6 键长增大了 $0.017 \text{ \AA}$, 伸缩振动频率红移值为 174.4 cm^{-1} . 削弱 C7-H6 键的轨道间相互作用有两类. 第一类是质子受体轨道上的电子向 $\sigma^*(\text{C7}-\text{H6})$ 的转移, 主要为 $\sigma(\text{B1}-\text{H2}(5,3,4)) \rightarrow \sigma^*(\text{H6}-\text{C7})$, 其 $E^{(2)}$ 为 2.24(1.33, 0.69, 0.48) $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; 第二类是 $\sigma(\text{C7}-\text{H6})$ 成键轨道上的电子向质子受体的反键轨道上的转移, 但这类转移作用要弱很多, 主要包括

$\sigma(\text{H6}-\text{C7}) \rightarrow \sigma^*(\text{B1}-\text{H2}(5, 3))$ 和 $\sigma(\text{H6}-\text{C7}) \rightarrow \sigma^*(\text{B1}-\text{H4})$, 其 $E^{(2)}$ 分别仅为 0.12 和 $0.41 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. 值得注意的是, 3 个 $\sigma(\text{B1}-\text{H}_n (n=2, 5, 3)) \rightarrow \sigma^*(\text{H6}-\text{C7})$ 轨道相互作用并不等价, 其相互作用的强度大小顺序与 B1-H 键长的变化顺序 ($R_{\text{B1-H2}} > R_{\text{B1-H5}} > R_{\text{B1-H3}}$) 一致, 其中 $\sigma(\text{B1}-\text{H2}) \rightarrow \sigma^*(\text{H6}-\text{C7})$ 相互作用最强, 而 $\sigma(\text{B1}-\text{H3}) \rightarrow \sigma^*(\text{H6}-\text{C7})$ 相互作用最弱. 图 3(a) 和 (b) 分别给出了 $\sigma(\text{B1}-\text{H2}(5, 3)) \rightarrow \sigma^*(\text{H6}-\text{C7})$ 和 $\sigma(\text{B1}-\text{H4}) \rightarrow \sigma^*(\text{H6}-\text{C7})$ 轨道间相互作用的 3D 图. 从图中可以看出, $\sigma(\text{B1}-\text{H2}(5, 3))$ 和 $\sigma^*(\text{H6}-\text{C7})$ 轨道间重叠明显(图 3(a)), 而 $\sigma(\text{B1}-\text{H4})$ 和 $\sigma^*(\text{H6}-\text{C7})$ 之间的重叠非常有限(图 3(b)). 单体间形成 $\text{CH} \equiv \text{CH} \cdots \text{H}_3\text{BH}^-$ MDHB 复合物后, B1-H 键长的变化可以通过 B1 原子的再杂化效应和轨道间的相互作用来解释. 在 4 个 B1-H_n ($n=2, 3, 4, 5$) 键中, B1-H(2, 3, 5) 3 个键的键长略微有所减小, 而只有 B1-H4 键的键长明显收缩. 因为 B1 原子以 $\text{sp}^{2.83}$ 杂化方式与 H4 原子成键, 与单体 BH_4 中相比, 其 s 成分增加了 1.09%, 这样 B1-H4 键将会收缩. 但是, 轨道间的相互作用(如 $\sigma(\text{H6}-\text{C7}) \rightarrow \sigma^*(\text{B1}-\text{H4})$)会削弱 B1-H4 键, 导致键长变长. 这两种相反的作用中, 显然导致键长收缩的原子再杂化效应占主导地位. 至于 B1-H(2, 3, 5) 3 个键的键长没有明显收缩的变化趋势, 是因为 B1 与 H(2, 3, 5) 原子成键时, 杂化方式几乎没有改变, 即 s 成分几乎没有增加.

2.4 溶剂化效应对结构、振动频率及相互作用能的影响

为了考察不同溶剂对单体及复合物结构、振动频率和相互作用能的影响, 选取了相对介电常数 ϵ 为

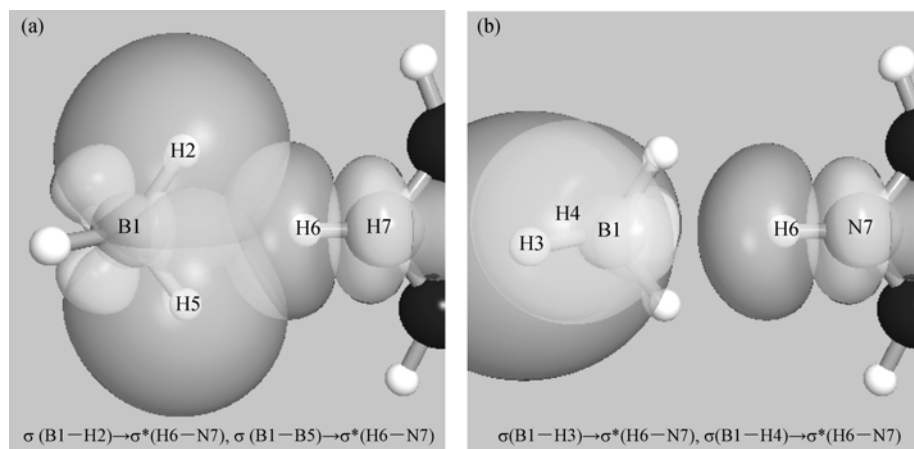


图 2 复合物 $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH} \cdots \text{H}_2\text{BH}_2$ 中供体轨道与受体轨道间相互作用的 3D 图

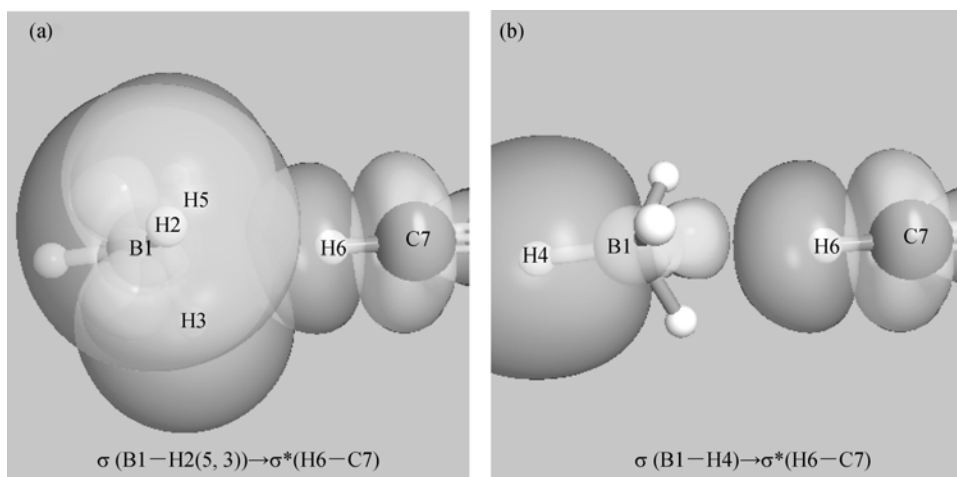


图3 复合物 $\text{CH}\equiv\text{CH}\cdots\text{BH}_4$ 中供体轨道与受体轨道间相互作用的3D图

1.92, 4.90, 8.93, 20.70 和 46.7 的 5 种溶剂, 并在 B3LYP/6-311++G**水平上计算了溶剂化效应, 相关的结果列于表 5. 溶剂化效应导致 $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}\cdots\text{BH}_4^-$ MDHB 复合物中的 N7—H6 键长收缩, 特别是当 ϵ 小于 5.0 时, 收缩更为明显; 对 $\text{CH}\equiv\text{CH}\cdots\text{H}_3\text{BH}^-$ 而言, 溶剂化效应对 C7—H6 键键长的影响较小. 从表 5 可以看出, 溶剂化效应对两种复合物中相关键振动频率的影响基本相同. N7—H6 和 C7—H6 键伸缩振动频率的红移值都随溶剂介电常数 ϵ 的增加而减小. 比如, 在 $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}\cdots\text{BH}_4^-$ 复合物中, 不考虑溶剂影响时, N7—H6 键伸缩振动频率的红移值为 -425 cm^{-1} , 而在 ϵ 为 46.7 的溶剂中, 其红移值减小为 -307.1 cm^{-1} ; 相比之下, 在 $\text{CH}\equiv\text{CH}\cdots\text{H}_3\text{BH}^-$ 复合物中, 不考虑溶

剂影响时, C6—H7 键伸缩振动频率的红移值为 -174 cm^{-1} , 而在 ϵ 为 46.7 的溶剂中, 其红移值减小为 -125.51 cm^{-1} . 另外, 在两种复合物中 MDHB 的相互作用能均随溶剂介电常数 ϵ 的增加而减小, 也就是说, 溶剂特别是具有较大介电常数的溶剂的存在, 会减弱 MDHB 相互作用的强度. 这可能是由于溶剂的存在导致单体中作为 MDHB 体系的质子供体或受体轨道的极化情况发生改变的结果.

3 结论

在 DFT-B3LYP/6-311++G**水平上求得了 $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}\cdots\text{BH}_4^-$ (复合物) 和 $\text{CH}\equiv\text{CH}\cdots\text{BH}_4^-$ (复合物) 多双氢键复合物势能面上的稳定构型. 频率分析表

表5 B3LYP/6-311++G**水平上不同溶剂中 MDHB 复合物的部分键键长参数(Å)、振动频率变化(cm^{-1})及相互作用能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

参数	$\epsilon=1.92$	$\epsilon=4.9$	$\epsilon=8.93$	$\epsilon=20.7$	$\epsilon=46.7$
复合物					
$R(\text{N7}-\text{H6})$	1.02848	1.02614	1.02548	1.02484	1.02505
$R(\text{H2}-\text{H6})$	1.86973	1.88883	1.89027	1.87488	1.88411
$R(\text{H5}-\text{H6})$	1.86071	1.86519	1.86411	1.85932	1.86386
$\Delta R(\text{N7}-\text{H6})$	0.02145	0.01762	0.01638	0.01555	0.01568
$\Delta\nu(\text{N7}-\text{H6})$	-376.75	-329.53	-315.99	-307.19	-307.11
ΔE	-28.535	-3.432	7.738	8.264	18.353
复合物					
$R(\text{C7}-\text{H6})$	1.07676	1.07579	1.07494	1.07493	1.07497
$R(\text{H2}-\text{H6})$	2.22558	2.14088	2.25598	2.14432	2.13866
$R(\text{H3}-\text{H6})$	2.20853	2.32858	2.29911	2.32657	2.36749
$R(\text{H5}-\text{H6})$	2.33992	2.32316	2.23858	2.32693	2.25927
$\Delta R(\text{C7}-\text{H6})$	0.01320	0.01150	0.01043	0.01030	0.01027
$\Delta\nu(\text{C7}-\text{H6})$	-147.69	-134.63	-123.62	-124.32	-125.51
ΔE	-6.505	7.614	11.700	13.715	14.389

明, 分别在两种复合物中, N7—H6 键和 C7—H6 键伸缩振动频率均发生显著红移, 红移值分别为 425 和 174 cm^{-1} ; 经 MP2/6-311++G**水平计算的含 BSSE 校正的相互作用能分别为 -76.62 和 -33.79 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 形成复合物前后, N7—H6 和 C7—H6 键的红移、键长变

化和 MDHB 体系相互作用的本质可以通过 NBO 计算, 从轨道间相互作用和原子再杂化得到解释; 在 Onsager 模型下, 考察了溶剂化效应, 结果表明单体及多双氢键复合物的结构、振动频率和相互作用能与溶剂的介电常数 ϵ 的大小相关。

参考文献

- 1 Ayotte P, Weddle G H, Kim J, et al. Vibrational spectroscopy of the ionic hydrogen bond: Fermi resonances and ion-molecule stretching frequencies in the binary $\text{X}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) complexes via argon predissociation spectroscopy. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(47): 12361—12362[doi]
- 2 Romano R M, Della Védova C O, Downs A. Matrix photochemistry of the chlorocarbonyl sulfenyl compounds $\text{ClC}(\text{O})\text{SY}$, with $\text{Y} = \text{Cl}$ or CH_3 . *J Phys Chem A*, 2004, 108(35): 7179—7187[doi]
- 3 Suzuki E, Yamazaki M, Shimizu K. FTIR spectra of the hydrogen-bonded complex H_2CSHCl in solid Ar, N_2 , and Xe. *J Mol Struct*, 2006, 797(1-3): 121—130[doi]
- 4 袁焜, 吕玲玲, 王云普, 等. $\text{H}_2\text{C}=\text{S} \cdots \text{HCl}$ 氢键复合物结构和性质的密度泛函及自然键轨道理论研究. *科学通报*, 2007, 52(10): 1128—1135
- 5 Cai Z L, Reimers J R. The first singlet (n, π^*) and (π, π^*) excited states of the hydrogen-bonded complex between water and pyridine. *J Phys Chem A*, 2002, 106(37): 8769—8778[doi]
- 6 Mohri F. A molecular orbital explanation of bond distance variation caused by hydrogen bond formation. *J Mol Struct (Theochem)*, 2006, 770(1-3): 179—184[doi]
- 7 Jalbout A F, El-Nahas A M. Quantum chemical predictions of structures and vibrational spectra of formaldehyde and related molecules. *J Mol Struct (Theochem)*, 2004, 671(1-3): 125—132[doi]
- 8 杨颢, 张为俊, 裴世鑫, 等. N—H $\cdots$ O 红移与蓝移氢键的理论研究. *中国科学 B 辑: 化学*, 2006, 36(3): 218—226
- 9 Grabowski S J. High-level *ab initio* calculations of dihydrogen-bonded complexes. *J Phys Chem A*, 2000, 104 (23): 5551—5557[doi]
- 10 Taylor R, Kennard O. Crystallographic evidence for the existence of C—H $\cdots$ O, C—H $\cdots$ N, and C—H $\cdots$ Cl hydrogen bonds. *J Am Chem Soc*, 1982, 104 (19): 5063—5070[doi]
- 11 李峰, 谢代前, 鄢国森. 吡喃与 HCl 和 CHCl_3 构成的分子间氢键的理论研究. *中国科学 B 辑: 化学*, 2003, 33(1): 21—25
- 12 Sumathi R, Chandra A K. Quantum chemical study of hydrogen-bonded $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O} \cdots \text{HX}$ and $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 \cdots \text{HX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{F}$) complexes. *Chem Phys Lett*, 1997, 271(4-6): 287—295[doi]
- 13 Li Z R, Wu D, Li Z S, et al. Long range π -type hydrogen bond in the dimers $(\text{HF})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_2$, and $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$. *J Phys Chem A*, 2001, 105(7): 1163—1168[doi]
- 14 Grabowski S J. Theoretical evidence for a new kind of intramolecular dihydrogen bond. *Chem Phys Lett*, 2000, 327(3-4): 203—208[doi]
- 15 王海燕, 曾艳丽, 郑世钧, 等. 吡咯与一系列小分子之间的双氢键. *物理化学学报*, 2007, 23(07): 1131—1135
- 16 Grabowski S J, Sokalski W A, Leszczynski J. Nature of $\text{X}-\text{H}^+\delta \cdots \delta^- \text{H}-\text{Y}$ Dihydrogen Bonds and $\text{X}-\text{H} \cdots \sigma$ Interactions. *J Phys Chem A*, 2004, 108 (27): 5823—5830[doi]
- 17 Yang Y, Zhang W J. Theoretical study of N—H $\cdots$ H—B blue-shifted dihydrogen bond. *J Mol Struct (Theochem)*, 2007, 814(1-3): 113—117[doi]
- 18 Wessel J, Lee J C, Peris E, et al. An unconventional intermolecular three-center N—H $\cdots$ H_2Re hydrogen bond in crystalline $[\text{ReH}_5(\text{PPh}_3)_3] \cdot \text{indole} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34(22): 2507—2509[doi]
- 19 Crabtree R H, Siegbahn P E M, Eisenstein O, et al. A new intermolecular interaction: Unconventional hydrogen bonds with element-hydride bonds as proton acceptor. *Acc Chem Res*, 1996, 29(7): 348—354[doi]
- 20 Liu Q, Hoffmann R. Theoretical aspects of a novel mode of hydrogen-hydrogen bonding. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(40): 10108—10112[doi]
- 21 Orlova G, Scheiner S, Kar T. Activation and cleavage of H—R bonds through intermolecular H $\cdots$ H bonding upon reaction of proton donors HR with 18-electron transition metal hydrides. *J Phys Chem A*, 1999, 103(4): 514—520[doi]

- 22 Kar T, Scheiner S. Comparison between hydrogen and dihydrogen bonds among H_3BNH_3 , H_2BNH_2 , and NH_3 . *J Chem Phys*, 2003, 119(3): 1473—1482[[doi](#)]
- 23 Shubina E S, Belkova N V, Krylov A N, et al. Spectroscopic evidence for *intermolecular* $\text{M}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{OR}$ hydrogen bonding: Interaction of $\text{WH}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{L}_2$ hydrides with acidic alcohols. *J Am Chem Soc*, 1996, 118 (5): 1105—1112[[doi](#)]
- 24 Custelcean R, Jackson J E. Dihydrogen bonding: Structures, energetics, and dynamics. *Chem Rev*, 2001, 101(7): 1963—1980[[doi](#)]
- 25 Lee J C, Peris E, Rheingod A L, et al. An unusual type of $\text{H}\cdots\text{H}$ interaction: $\text{Ir}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{O}$ and $\text{Ir}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{N}$ hydrogen bonding and its involvement in σ -bond metathesis. *J Am Chem Soc*, 1994, 116(24): 11014—11019[[doi](#)]
- 26 Alkorta I, Elguero J, Foces-Foces C. Dihydrogen bonds ($\text{A}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{B}$). *Chem Commun*, 1996(14): 1633—1634
- 27 Singh P C, Patwari G N. Theoretical investigation of $\text{C}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{B}$ dihydrogen bonded complexes of acetylenes with borane-trimethylamine. *Chem Phys Lett*, 2005, 419 (1-3): 5—9[[doi](#)]
- 28 Periasamy M, Thirumalaikumar M. Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis. *J Organomet Chem*, 2000, 609 (1-2): 137—151[[doi](#)]
- 29 Hobza P, Sponer J. Structure, energetics, and dynamics of the nucleic acid base pairs: Nonempirical *ab initio* calculations. *J Chem Rev*, 1999, 99(11): 3247—3276[[doi](#)]
- 30 Kriszan S, Pulay P. Can (semi) local density functional theory account for the London dispersion forces? *Chem Phys Lett*, 1994, 229(3): 175—180[[doi](#)]
- 31 Su M D, Chu S Y. Density functional study of some germylene insertion reactions. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(17): 4229—4237[[doi](#)]
- 32 King B F, Weinhold F. Structure and spectroscopy of $(\text{HCN})_n$ clusters: Cooperative and electronic delocalization effects in $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ hydrogen bonding. *J Chem Phys*, 1995, 103(1): 333—347[[doi](#)]
- 33 Reed A E, Curtiss L A, Weinhold F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem Rev*, 1988, 88(6): 899—926[[doi](#)]
- 34 Wong M W, Frisch M J, Wiberg K B. Solvent effects. 1. The mediation of electrostatic effects by solvents. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(13): 4776—4782[[doi](#)]
- 35 Glendening E D, Badenhoop J K, Reed A E, et al. Natural bond orbital program. Version 5.0. Madison, WI: Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, 2001
- 36 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98. Revision-A.3 Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc, 1998
- 37 Pakiari A H, Mohajeri A. *Ab initio* study of multi dihydrogen bonds. *J Mol Struct (Theochem)*, 2003, 620(1): 31—36[[doi](#)]
- 38 Luther T A, Heinekey D M. Determination of the $\text{H}-\text{H}$ distance in transition-metal dihydrogen complexes: Effects of high magnetic fields. *J Am Chem Soc*, 1997, 119 (28): 6688—6689[[doi](#)]
- 39 Rappe A K, Bernstein E R. *Ab initio* calculation of nonbonded interactions: Are we there yet? *J Phys Chem A*, 2000, 104 (26): 6117—6128[[doi](#)]