

H₂C=S⋯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

袁焜^① 吕玲玲^① 王云普^② 刘艳芝^①

(① 天水师范学院生命科学与化学学院, 天水 741001; ② 西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070.)

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

摘要 在 DFT-B3LYP/6-311++G**水平上求得 H₂C=S⋯HCl 氢键复合物势能面上的唯一稳定构型, 频率分析表明复合物中 H—Cl 键伸缩振动频率发生显著的红移, 红移值为 378.3 cm⁻¹, 与实验值 362.3 cm⁻¹ 吻合. 经 MP2/6-311++G**水平计算的含 BSSE 校正的相互作用能为 -13.59 kJ·mol⁻¹. 自然键轨道理论(NBO)分析表明, 引起 H—Cl 键变长的因素包括 3 种电荷转移: (1) n₁(S)(sp^{0.31}) → σ*(H-Cl); (2) n₂(S) (sp^{40.46}) → σ*(H-Cl); (3) σ(H-Cl) → RY*(3)(S)(sp^{3.22}d^{9.32}), 其中 n₂(S) → σ*(H-Cl)的转移占主要作用, 总的结果是 σ*(H-Cl)的自然布居数增加了 50.23 me. NBO 程序中自然共振理论(NRT)对复合物的键序分析表明 H—Cl 键被削弱, 与红外光谱频率计算分析和电荷转移的结论一致. 同时还计算并讨论了 H₂C=O⋯HCl 氢键复合物的结构和性质.

关键词 硫代甲醛 氢键复合物 自然键轨道理论 密度泛函理论 键序分析

氢键是广泛存在于自然界的一种弱相互作用, 一直为生物和化学领域众多学者研究的热点之一 [1~11]. 硫代甲醛是最早被研究的具有很高反应活性的含硫有机化合物之一, 有关这种化合物的实验和理论研究近几十年来已经有多篇文献报道 [12~21]. 最近, Romano 等人 [22] 报道了低温基体中紫外-可见光光解碳硫化合物 ClC(O)SCH₃ 可以产生硫代甲醛-氯化氢氢键复合物, 并通过实验和密度泛函理论(DFT)研究了复合物中 H—Cl 键的红外光谱; Suzuki 等人 [23] 又详细研究报道了固态 Ar, N₂ 和 Xe 等基体中 H₂C=S⋯HCl 复合物及其单体的红外光谱, 包括复合物中氢键(S⋯H)的实验和理论研究的红外光谱数据. 但文献中都没有对该复合物的红移现象作本质上的探讨, 也未对单体间的相互作用和电荷转移情况进行深入的研究. 本文试图通过量子化学理论计算对 H₂C=S⋯HCl 氢键复合物的性质进行全面的, 以期对硫碳有机化合物化学的研究提供一些有价值的信息.

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所有相互作用能, 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 [24,25], 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 [26,27]. 因此, 本文对 H₂C=S⋯HCl 氢键复合物在 B3LYP 构型优化的基础上, 经完全均衡校正法(counterpoise procedure, CP)校正基组叠加误差(BSSE)作单点计算, 求得相互作用能. 采用自然键轨道理论(NBO) [28] 分析计算, 对红外光谱红移的本质、电荷转移和自然键键序等进行了全面的讨论, 并将 H₂C=O⋯HCl 氢键复合物与 H₂C=S⋯HCl 氢键复合物进行对比计算研究, 讨论了两者的共性和差异, 得到了一些有意义的结论.

1 计算方法

根据分子间相互作用的本质, 氢键复合物体系计算结果的优劣与基函数密切相关, 基组的选择必须包括极化函数和弥散函数, 而且已有报道 [29] 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, BSSE 采用 Boys 和 Bernardi [30] 提出的完全均衡校正法中的单点 CP 法校正, 即:

$$\Delta E^{\text{CP}} = E_{\text{A} \cdots \text{B}} - E_{\text{A(B)}} - E_{\text{B(A)}},$$

其中 $E_{\text{A} \cdots \text{B}}$ 是复合物的能量; $E_{\text{A(B)}}$ 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傀儡原子时获得的单体 A 的能量, $E_{\text{B(A)}}$ 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傀儡原子时获得的单体 B 的能量.

文中单体及复合物的几何构型、红外光谱频率分析和相互作用能的计算用 Gaussian 98^[31] 程序完成; NBO 分析计算用 NBO 5.0^[32] 程序完成.

2 结果与讨论

2.1 几何构型和氢键结构

图 1(a) 是 B3LYP/6-311++G** 水平上优化得到的单体 $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ 及 $\text{H}_2\text{C}=\text{O} \cdots \text{HCl}$ 氢键复合物唯一稳定构型, 该水平上氢键复合物的势能剖面图见图 1(b). 由图 1(a) 可以看出, 在 $\text{H}_2\text{C}=\text{S} \cdots \text{HCl}$ 氢键复合物中, $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ 分子中的 S4 是质子接受体(电子供体), HCl 分子中的 H5 是质子提供体(电子受体). 这样在两个分子间就形成 $\text{S4} \cdots \text{H5}$ 氢键, 同样, 在 $\text{H}_2\text{C}=\text{O} \cdots \text{HCl}$ 氢键复合物中存在类似的情况. 以上两个氢键复合物均属于 C_1 点群, 无对称性, 且为平面构型. 单体及复合物的所有构型参数及其他特性参数列于

表 1, 其中 $\text{S4} \cdots \text{H5}$ 氢键键长为 2.31097 Å; 键角 $\angle(\text{C-S4-H5})$ 为 92.5° , 接近直角, 而 $\text{H}_2\text{C}=\text{O} \cdots \text{HCl}$ 氢键复合物中键角 $\angle(\text{C-O4-H5})$ 为远离直角的 117.66° , 这与 S 和 O 原子上孤对电子的轨道空间形状不同有关. 另外, 分别在两个氢键复合物中, $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ 和 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ 结构单元的构型参数值与其单体单独计算相比都基本没有变化, 而 HCl 结构单元的 $\text{H5}-\text{Cl6}$ 键长变化显著, $R_{(\text{H}-\text{Cl})}$ 分别增大了 0.02712 和 0.01962 Å, 事实上这个参数的变化是影响氢键红外性质的主要因素, 也是 $\text{H}-\text{Cl}$ 伸缩振动发生红移的直接原因.

2.2 红外光谱红移及振动频率分析

表 2 给出了各种单体及氢键复合物红外光谱的一些实验值和 B3LYP/6-311++G** 水平上的理论计算值, 并对各种振动方式进行了归属. 从表中数据可以看出, $\text{H}_2\text{C}=\text{S} \cdots \text{HCl}$ 复合物中, $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ 结构单元红外光谱的计算数据与单体 $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ 红外光谱的计算数据相比没有显著变化, 这与相应的实验数据的变化趋势一致, 也与复合物中 $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ 的各键键长等几何构型参数基本没有改变的结果相一致. 变化最为显著的是复合物中 $\text{H5}-\text{Cl6}$ 伸缩振动的频率数据, 其红外光谱发生明显红移, 红移值达 378.3 cm^{-1} , 这与实

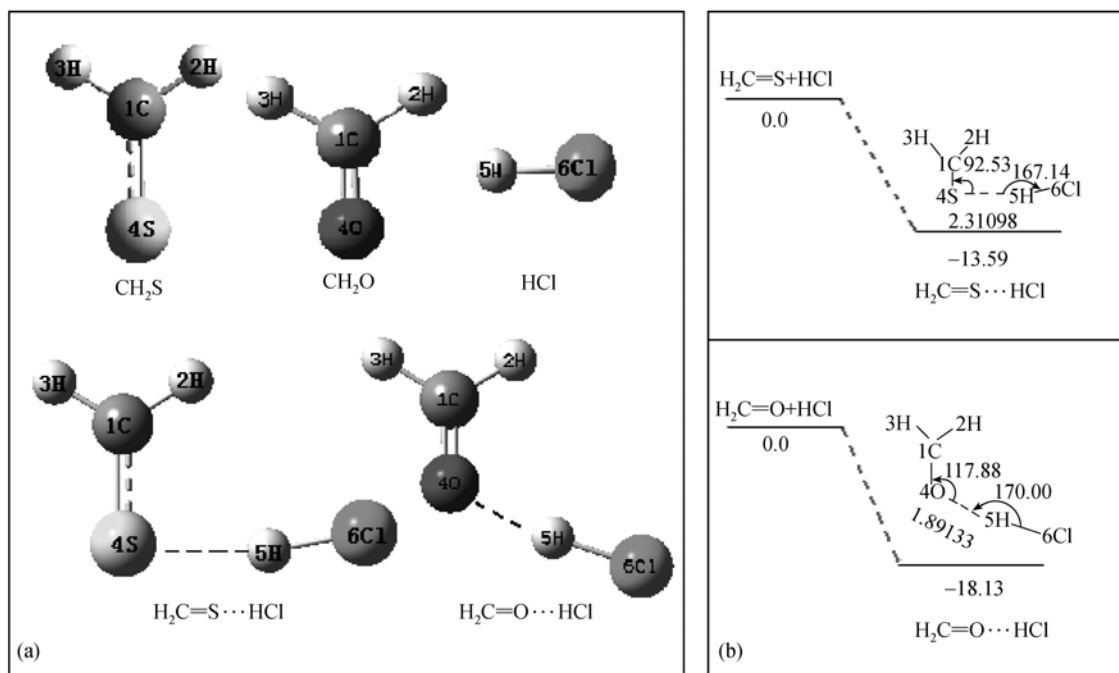


图 1

(a) 单体, $\text{H}_2\text{C}=\text{S} \cdots \text{HCl}$ 及 $\text{H}_2\text{C}=\text{O} \cdots \text{HCl}$ 氢键复合物的结构; (b) B3LYP/6-311++G** 水平上 $\text{H}_2\text{C}=\text{S} \cdots \text{HCl}$ 及 $\text{H}_2\text{C}=\text{O} \cdots \text{HCl}$ 氢键复合物的势能剖面图($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

表 1 B3LYP/6-311++G**水平上单体 HCl, H₂C=S, H₂C=O 及 H₂C=S⋯HCl, H₂C=O⋯HCl 氢键复合物的
结构参数、对称性和偶极距

构型参数	HCl	H ₂ C=S	H ₂ C=O	H ₂ C=S⋯HCl	H ₂ C=O⋯HCl
键长/Å					
<i>R</i> (H5-Cl6)	1.28683	—	—	1.31395	1.30645
<i>R</i> (C-S4)	—	1.61551	—	1.61674	—
<i>R</i> (C-O4)	—	—	1.20163	—	1.20670
<i>R</i> (C-H2)	—	1.09006	1.10842	1.08970	1.10508
<i>R</i> (C-H3)	—	1.09002	1.10842	1.08877	1.10403
<i>R</i> (S4-H5)	—	—	—	2.31098	—
<i>R</i> (O4-H5)	—	—	—	—	1.89133
键角/(°)					
∠(H2-C-H3)	—	115.81727	115.99797	116.36515	116.89265
∠(H2-C-S)	—	122.09955	—	122.10019	—
∠(H2-C-O)	—	—	122.00260	—	121.83374
∠(H3-C-S)	—	122.08314	—	121.53465	—
∠(H3-C-O)	—	—	121.99914	—	121.27361
∠(C-S4-H5)	—	—	—	92.53380	—
∠(C-O4-H5)	—	—	—	—	117.65992
∠(S4-H5-Cl6)	—	—	—	167.14148	—
∠(O4-H5-Cl6)	—	—	—	—	170.00230
二面角/(°)					
<i>D</i> (H2-C-S4-H3)	—	179.91959	—	179.98368	—
<i>D</i> (H3-C-S4-H5)	—	—	—	179.91554	—
<i>D</i> (C-S4-H5-Cl6)	—	—	—	-0.27228	—
<i>D</i> (H2-C-O4-H3)	—	—	179.79592	—	179.99508
<i>D</i> (H3-C-O4-H5)	—	—	—	—	179.90662
<i>D</i> (C-O4-H5-Cl6)	—	—	—	—	-1.76190
对称性	C*V	C ₁	C ₁	C ₁	C ₁
偶极距/deb ^{a)}	1.4037	1.7995	2.4595	3.1313	4.1629
虚频率	—	—	—	无	无

a) 1 deb = 3.3356 × 10⁻³⁰ C · m

表 2 B3LYP/6-311++G**水平上 H₂C=S⋯HCl, H₂C=O⋯HCl 氢键复合物及其单体的相关振动频率 $\nu(\text{cm}^{-1})$ 和
频率变化 $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$

振动模式 α'	实验值			B3LYP/6-311++G**			振动属性 ^{c)}
	$\nu_{\text{m}}^{\text{a)}$	$\nu_{\text{c}}^{\text{a) b)}$	$\Delta\nu^{\text{c)}$	$\nu_{\text{m}}^{\text{d)}$	$\nu_{\text{c}}^{\text{d)}$	$\Delta\nu^{\text{c)}$	
H ₂ C=S⋯HCl							
ν_1	2870.5	2508.2 vs	-362.3	2927.4(31.7)	2549.1(1164.4)	-378.3	H—Cl 伸缩
ν_2	1052	1051.5 m	-0.5	1083.4(13.8)	1078.2(16.5)	-5.2	S=C 伸缩
ν_3	—	—	—	—	54.5(4.7)	—	C=S⋯H 变形
ν_4	—	—	—	—	127.9(19.2)	—	S⋯H 伸缩
ν_5	988	990 m	2.0	1010.3(6.8)	1011.2(5.8)	0.9	CH ₂ 面内摇摆
ν_6	1447	1450.7 w	3.7	1496.9(4.5)	1496.7(2.1)	-0.2	CH ₂ 剪切
ν_7	2965	2964.2 m	-0.8	3059.9(30.4)	3073.3(14.4)	13.4	CH ₂ 对称伸缩
ν_8	3017	3029.3 w	12.3	3144.9(8.2)	3166.4(1.2)	21.5	CH ₂ 不对称伸缩
H ₂ C=O⋯HCl							
ν_1	—	—	—	2927.4 (31.7)	2663.1(799.2)	-264.3	H—Cl 伸缩
ν_2	—	—	—	1815.4(123)	1795.8(159)	-19.6	O=C 伸缩
ν_3	—	—	—	—	54.2(8.2)	—	C=O⋯H 变形
ν_4	—	—	—	—	166.8(36.5)	—	O⋯H 伸缩

a) H₂C=S⋯HCl, H₂C=S和HCl的振动频率的实验值分别来自文献 [23]、[33]和 [34]; b) 红外强度的缩写: vs, 强; m, 中; w, 弱; c) $\Delta\nu=\nu_{\text{c}}-\nu_{\text{m}}$, 其中 ν_{c} 表示复合物中键的振动频率, ν_{m} 表示单体中键的振动频率; d) 括号中为红外强度 ($\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$); e) 基于理论计算的原子间位移

验值的 362.3 cm^{-1} 相吻合. 在 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{HCl}$ 氢键复合物中 $\text{H5}-\text{Cl6}$ 键振动的红外光谱也发生了明显红移, 红移值为 264.3 cm^{-1} . 同时我们还注意到, $\text{H}_2\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCl}$ 氢键复合物中 $\text{H5}-\text{Cl6}$ 伸缩振动的强度为 $1164\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而单体 $\text{H}-\text{Cl}$ 伸缩振动的强度仅为 $31.7\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$, 要远远小于前者, 在 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{HCl}$ 氢键复合物中也存在类似的情况, 这是因为红外强度与电偶极在相应振动向量上对原子位移偏导的平方相关^[35], 由于复合物中氢键的存在, 电荷发生重新分布, 使 $\text{H5}-\text{Cl6}$ 键进一步极化, 这种极化对于相同原子位移产生了更大的偶极, 因而使红外强度急剧增加. 另外, 表 2 中还列出了理论计算分别得到的两种复合物中与氢键结构和性质密切相关的 $\text{S4}\cdots\text{H5}$ 和 $\text{O4}\cdots\text{H5}$ 键的面内变形振动和伸缩振动的频率.

2.3 单体间的相互作用能及电荷转移情况

表 3 给出了由 MP2/6-311++G** 方法计算得到的单体及复合物的 Hartree-Fock 能量 E_{HF} 和 Møller-Plesset 能量 E_{MP2} , 同时还列出了总氢键相互作用能

($\Delta E_{\text{HF}}^{\text{tot}}$, $\Delta E_{\text{MP2}}^{\text{tot}}$) 和经 BSSE 校正后的氢键相互作用能. 从表 3 中数据可以看出, BSSE 校正前的总相互作用能 $\Delta E_{\text{MP2}}^{\text{tot}}$ 比 $\Delta E_{\text{HF}}^{\text{tot}}$ 更大(更负), BSSE 校正后的相互作用能 $\Delta E_{\text{MP2}}^{\text{CP}}$ 也同样比 $\Delta E_{\text{HF}}^{\text{CP}}$ 更大(更负), 说明 MP2 方法更好地估算了单体间的色散能(来自于诱导偶极和部分极化), 且单体间由于氢键的形成而产生的经 BSSE 校正后的相互作用能($\Delta E_{\text{MP2}}^{\text{CP}}$)分别为 -13.59 和 $-18.13\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明两种复合物中的氢键相互作用均较强.

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)轨道之间相互作用和稳定化能 $E^{(2)}$ 值越大, 供体轨道与受体轨道之间的相互作用越强, 供体电子传给受体倾向就越大.

表 4 是 $\text{H}_2\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCl}$ 和 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{HCl}$ 氢键复合物的 NBO 计算结果, 从表 4 中可以看出, 使两种复合物中 $\text{H5}-\text{Cl6}$ 键增长都有 3 种电荷转移. 对 $\text{H}_2\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCl}$ 氢键复合物而言, 首先是 S 的两对孤对电子

表 3 MP2/6-311++G**水平上 $\text{H}_2\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCl}$ 和 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{HCl}$ 氢键复合物的总能量及含 BSSE 校正的单体间相互作用能

	HCl	$\text{H}_2\text{C}=\text{S}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCl}$	HCl	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{HCl}$
$E_{\text{HF}}(\text{a.u.})$	-460.09548	-436.54111	-896.63933	-460.09548	-113.90069	-574.00212
$E_{\text{MP2}}(\text{a.u.})$	-460.24492	-436.81598	-897.06830	-460.24492	-114.24177	-574.49520
$E_{\text{A(B)}}^{\text{HF}}(\text{a.u.})$	-460.09477	-436.54130		-460.09529	-113.90161	
$E_{\text{A(B)}}^{\text{MP2}}(\text{a.u.})$	-460.24514	-436.81798		-460.24567	-114.24263	
$\Delta E_{\text{HF}}^{\text{tot}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-	-	-7.1863	-	-	-15.622
$\Delta E_{\text{MP2}}^{\text{tot}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-	-	-19.425	-	-	-22.349
$\Delta E_{\text{HF}}^{\text{CP}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-	-	-8.566	-	-	-13.700
$\Delta E_{\text{MP2}}^{\text{CP}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-	-	-13.595	-	-	-18.134

表 4 MP2/6-311++G**水平上 $\text{H}_2\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCl}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{HCl}$ 氢键复合物的自然键轨道计算结果

$\text{H}_2\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCl}$		$\text{H}_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{HCl}$	
$E^{(2)}_{\text{n1}}(\text{S})\rightarrow\sigma^*(\text{H-Cl})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	6.55	$E^{(2)}_{\text{n1}}(\text{O})\rightarrow\sigma^*(\text{H-Cl})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	18.98
$E^{(2)}_{\text{n2}}(\text{S})\rightarrow\sigma^*(\text{H-Cl})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	84.76	$E^{(2)}_{\text{n2}}(\text{O})\rightarrow\sigma^*(\text{H-Cl})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	42.38
$E^{(2)}_{\sigma}(\text{H-Cl})\rightarrow\text{RY}^*(3)(\text{S})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.55	$E^{(2)}_{\sigma}(\text{H-Cl})\rightarrow\text{RY}^*(2)(\text{O})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	2.94
$\Delta\sigma^*(\text{H-Cl})/\text{me}$	50.23	$\Delta\sigma^*(\text{H-Cl})/\text{me}$	23.49
$\Delta q_{\text{H5}}/\text{me}$	10.97	$\Delta q_{\text{H5}}/\text{me}$	45.33
$\Delta q_{\text{Cl6}}/\text{me}$	65.44	$\Delta q_{\text{Cl6}}/\text{me}$	68.36
$\Delta R_{\text{Cl6H5}}/\text{\AA}$	0.02712	$\Delta R_{\text{Cl6H5}}/\text{\AA}$	0.01962
$\Delta\text{pol}_{\text{H}}(\%)$	2.46	$\Delta\text{pol}_{\text{H}}(\%)$	3.14
$\Delta s_{\text{Cl}}(\%)$	$2.61(\text{sp}^{4.93}\leftarrow\text{sp}^{6.02})$	$\Delta s_{\text{Cl}}(\%)$	$2.44(\text{sp}^{4.99}\leftarrow\text{sp}^{6.02})$

向 $\sigma^*(\text{H5-Cl6})$ 轨道上转移,使体系能量降低.而S本身的两对孤对电子并不等价,其能量、对称性和空间构型都不相同,而这些都是由孤对电子所占轨道的杂化状态决定的.通过NBO程序计算,可以直接得到S的两对孤对电子分别为 $\text{sp}^{0.31}$ 杂化型的 $n_1(\text{S})$ 和 $\text{sp}^{40.46}$ 杂化型的 $n_2(\text{S})$, $n_1(\text{S})$ 的 $\text{sp}^{0.31}$ 杂化型轨道与 $\sigma^*(\text{H-Cl})$ 交盖时,由于从侧面发生交盖,轨道之间只存在较小的重叠(如图2(a)所示), $n_1(\text{S}) \rightarrow \sigma^*(\text{H-Cl})$ 转移的稳定化能 $E^{(2)}$ 仅为 $6.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;而 $\text{sp}^{40.46}$ 杂化型的 $n_2(\text{S})$ 孤对电子,其性质已接近p型轨道的性质,在空间构型上与 $\sigma^*(\text{H-Cl})$ 有相近的对称性,轨道相互作用时是“头对头”的正面交盖(如图2(b)所示),另外, $n_2(\text{S})$ 的 $\text{sp}^{40.46}$ 杂化型与 $\sigma^*(\text{H-Cl})$ 轨道间的能差(0.74 a.u.)也较小,可发生较强的相互作用,使 $\sigma^*(\text{H-Cl})$ 轨道极化加强,而且反键轨道极化时与成键轨道相反,即电负性较小的H原子周围电子云密度增加(如图3所示),由单体HCl分子中的62.50%增加到64.96%,这样H原子上电子云更趋向S原子,加强了 $n_2(\text{S})$ 与 $\sigma^*(\text{H-Cl})$ 的有效重叠,更有利于 $n_2(\text{S}) \rightarrow$

$\sigma^*(\text{H-Cl})$ 之间的电荷转移,增强了S原子与HCl分子的相互作用,其 $E^{(2)}$ 值高达 $84.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $n_1(\text{S})$ 和 $n_2(\text{S})$ 向 $\sigma^*(\text{H-Cl})$ 轨道转移的总结果表现为 $\sigma^*(\text{H-Cl})$ 上的自然布居数由0增加到50.23 me.对 $\text{H}_2\text{C}=\text{O} \cdots \text{HCl}$ 氢键复合物而言,同样存在O的两对孤对电子向 $\sigma^*(\text{H-Cl})$ 轨道的转移(图2(c)和(d)),电荷转移量为23.49 me,要少于 $\text{H}_2\text{C}=\text{S} \cdots \text{HCl}$ 氢键复合物中的情况.这是因为作为主要电子供体轨道的 $n_2(\text{O})$,其杂化方式为 $\text{sp}^{99.99}$,可以认为是纯粹的p轨道,当它与 $\sigma^*(\text{H-Cl})$ 轨道重叠时,已经不是“头对头”交盖(如图2(d)所示),而是侧向了一定的角度,其实这也是 $\text{H}_2\text{C}=\text{S} \cdots \text{HCl}$ 和 $\text{H}_2\text{C}=\text{O} \cdots \text{HCl}$ 氢键复合物几何构型不同的主要原因.除了S或O原子的两对孤对电子分别向 $\sigma^*(\text{H-Cl})$ 转移之外,氢键复合物中还存在少见文献报道的第3种电荷转移: $\sigma(\text{H-Cl})$ 成键轨道上的电子向能量较高的 RY^* 轨道的微弱转移(如图4(a)和(b)所示),其 $E^{(2)}$ 值和转移的电荷量都较少,这种转移在基态下难以实现.因此, $n_2(\text{S/O}) \rightarrow \sigma^*(\text{H-Cl})$ 的电荷转移而得到的稳定化能是单体间相互作用能的主

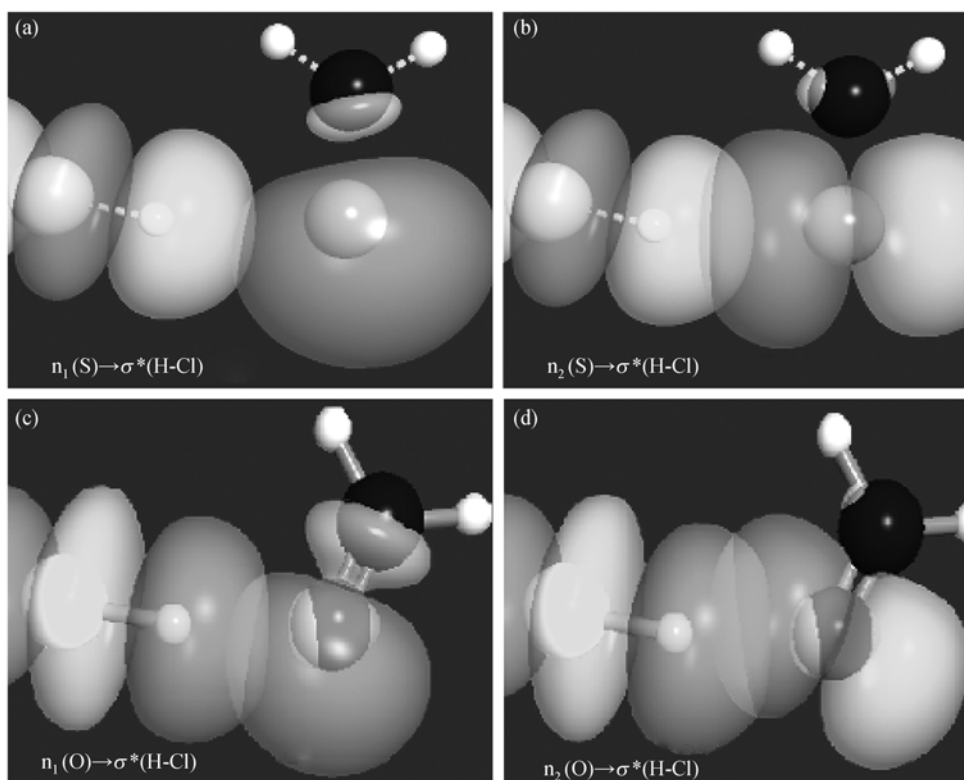


图2

(a)和(b)为 $\text{H}_2\text{C}=\text{S} \cdots \text{HCl}$ 氢键复合物中S原子上两对孤对电子分别向 $\sigma^*(\text{H5-Cl6})$ 转移的三维图;(c)和(d)为 $\text{H}_2\text{C}=\text{O} \cdots \text{HCl}$ 氢键复合物中O原子上两对孤对电子分别向 $\sigma^*(\text{H5-Cl6})$ 转移的三维图

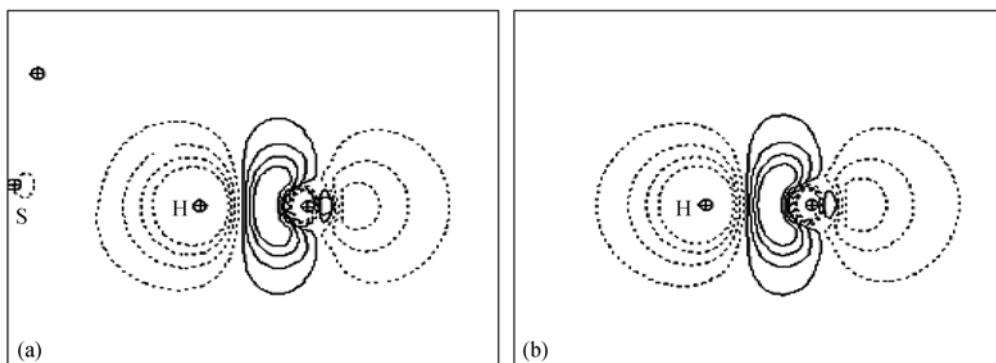


图 3 $\text{H}_2\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCl}$ 复合物中 $\sigma^*(\text{H5-Cl6})$ 轨道形状(a)和 HCl 分子中 $\sigma^*(\text{H-Cl})$ 轨道形状(b)的二维图

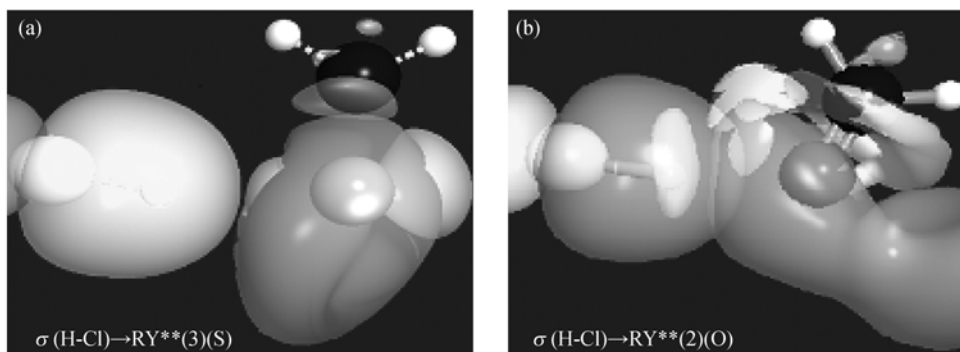


图 4 $\text{H}_2\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCl}$ 氢键复合物中 $\sigma(\text{H-Cl})$ 电子向 S 原子上 $\text{RY}^*(3)$ 的转移三维图(a)和 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{HCl}$ 氢键复合物中 $\sigma(\text{H-Cl})$ 电子向 O 原子上 $\text{RY}^*(2)$ 的转移三维图(b)

要贡献. 总之, 以上 3 种电荷转移都削弱了 $\sigma(\text{H-Cl})$ 成键轨道, 使 H-Cl 键松弛变长, 相应的应力常数变小, 导致振动光谱红移.

NBO 分析还表明, Cl6 与 H5 成键时, 其杂化方式在单体 HCl 分子中为 $\text{sp}^{6.02}$, 而在 $\text{H}_2\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCl}$ 氢键复合物中为 $\text{sp}^{4.93}$, 即 Cl 杂化轨道中 s 成分由 14.15% 增加到 16.76%, 增加了 2.61%, 即 Cl 原子发生了杂化重优. 按照分子杂化轨道理论, 复合物中 H-Cl 键应该有所“收缩”, 而实验和理论计算都是 H-Cl 键被“拉长”. 在 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{HCl}$ 氢键复合物中 Cl6 杂化方式也有相似的变化, 只是在杂化重优后, s 成分增加了 2.44%, 要略小于前者的 2.61%. 因此, 我们认为该氢键复合体系中, H-Cl 键长的变化是前述 3 种电荷转移的“拉长效应”和 Cl 原子杂化重优的“收缩效应”共同作用的结果, 只是电荷转移的“拉长效应”占居主导作用, 总的结果是 H-Cl 键增长, 振动光谱红移.

2.4 键序分析

表 5 是 NBO 5.0 程序中自然共振理论(nature

resonance theory, NRT)^[36]的键序分析结果. 从表 5 中数据可以看出, 复合物中 $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ 及 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ 结构单元上各键的键序值与单体分子 $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ 和 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ 分子中相应各键的键序值相比, 虽然共价成分略有减小, 离子成分略有增大, 但总的键序值几乎没有改变. 对复合物中 HCl 结构单元的 H5-Cl6 键而言, 其共价成分明显减小, 离子成分明显增大, 这与表 4 中给出的 H5 原子的自然电荷变化(Δq_{H})和 Cl6 原子的自然电荷变化(Δq_{Cl})情况相互佐证, 而两种氢键复合物中 H5-Cl6 键总键序值则由单体 HCl 键序的 1.0000 分别减小到 0.9737 和 0.9866, 分别减小了 0.0263 和 0.0134, 这与 H5-Cl6 键长变化情况一致. 另外, 由于 $\text{H}_2\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCl}$ 复合物中 $\text{S4}\cdots\text{H5}$ 氢键的形成, S4 与 H5 之间也存在 0.0085 的键序值, 其中离子成分为 0.0083, 远大于共价成分的 0.0002, 而 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{HCl}$ 复合物中 $\text{O4}\cdots\text{H5}$ 氢键为“单纯”的离子键, 其键序值为 0.0018, 这种差异是由 O 和 S 的电负性大小不同所致.

表5 MP2/6-311++G**水平上 $\text{H}_2\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCl}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{HCl}$ 氢键复合物的键序分析^{a)}

键名	共价成分	离子成分	键序总和
$\text{H}_2\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCl}$			
C1—H2	0.7918(0.7996)	0.1923(0.1833)	0.9842(0.9829)
C1—H3	0.7942(0.7996)	0.1905(0.1833)	0.9847(0.9829)
C1—S4	1.6789(1.7063)	0.3522(0.3279)	2.0311(2.0342)
S4 $\cdots$ H5	0.0002	0.0083	0.0085
H5—Cl6	0.6824(0.7500)	0.2913(0.2500)	0.9737(1.0000)
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{HCl}$			
C1—H2	0.8525(0.8615)	0.1234(0.1116)	0.9759(0.9731)
C1—H3	0.8528(0.8615)	0.1230(0.1116)	0.9758(0.9731)
C1—O4	1.2778(1.3233)	0.7646(0.7232)	2.0424(2.0465)
O4 $\cdots$ H5	0.0000	0.0018	0.0018
H5—Cl6	0.6783(0.7500)	0.3082(0.2500)	0.9866(1.0000)

a) 括号内为单体中相应键的键序值

3 结论

硫代甲醛分子和甲醛分子都可与 HCl 分子间形成唯一稳定构型的氢键复合物, 在氢键复合物中, $\text{H}-\text{Cl}$ 明显被“拉长”, 且其伸缩振动频率发生显著的红移, 其中在 $\text{H}_2\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCl}$ 复合物中, 红移值为 378.3 cm^{-1} ; 在 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{HCl}$ 复合物中, 红移值为 264.3 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 -13.59 和 $-18.13\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明复合物中均存在明显的氢键作用.

NBO 分析表明, 在 $\text{H}_2\text{C}=\text{S}\cdots\text{HCl}$ 氢键复合物中, 引起 $\text{H}-\text{Cl}$ 键变长的因素包括 3 种电荷转移: (1) $n_1(\text{S})(\text{sp}^{0.31})\rightarrow\sigma^*(\text{H}-\text{Cl})$; (2) $n_2(\text{S})(\text{sp}^{40.46})\rightarrow\sigma^*(\text{H}-\text{Cl})$; (3) $\sigma(\text{H}-\text{Cl})\rightarrow\text{RY}^*(3)(\text{S})(\text{sp}^{3.22}\text{d}^{9.32})$, 总的结果是使 $\sigma^*(\text{H}-\text{Cl})$ 的自然布居数增加了 50.23 me , 其中 $n_2(\text{S})\rightarrow\sigma^*(\text{H}-\text{Cl})$ 转移占主要作用, 而第 3 种转移 $\sigma(\text{H}-\text{Cl})\rightarrow\text{RY}^*(3)(\text{S})$ 比较微弱, 基态下不易进行; 在 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{HCl}$ 氢键复合物中也存在类似的电荷转移. NBO 程序中 NRT 理论对复合物的键序分析表明 $\text{H}-\text{Cl}$ 键被削弱, 与红外光谱频率计算分析和电荷转移情况的结论一致.

参 考 文 献

- Hriaoka K, Mizuse S, Yamabe S. Solvation of halide ions with water and acetonitrile in the gas phase. *J Phys Chem*, 1988, 92(13): 3943—3952[DOI]
- Sim F, Aamant A S, Papai I, et al. Gaussian density functional calculations on hydrogen-bonded systems. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(11): 4391—4400[DOI]

- Latajka Z, Bouteiller Y. Application of density functional methods for the study of hydrogen-bonded systems: The hydrogen fluoride dimer. *J Chem Phys*, 1994, 101(11): 9793—9799[DOI]
- Scheiner M Y S. Proton transfer between phenol and ammonia in ground and excited electronic states. *Chem Phys Lett*, 1996, 262(5): 567—572[DOI]
- 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 $\text{X}-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) complexes via argon predissociation spectroscopy. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(47): 12361—12362[DOI]
- 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]
- 李金山, 肖鹤鸣. 叠氮化氢二聚体的分子间相互作用. *物理化学学报*, 2000, 16(1): 36—40
- 李权, 黄方千. 邻二氮杂苯-水复合物的氢键结构与性质. *物理化学学报*, 2005, 21(1): 52—56
- Blanco S, López J C, Lesarri A, et al. Microsolvation of formamide: A rotational study. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(37): 12111—12121[DOI]
- Szafran M, Koput J, Dega-Szafran Z, et al. X-ray and *ab initio* studies of the structure and vibrational spectra of 4-carboxy-1-methylpyridinium chloride. *J Mol Struct*, 2006, 797(1-3): 66—81[DOI]
- 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]
- Solouki B, Rosmus P, Bock H. Unstable intermediates. 4. Thioformaldehyde. *J Am Chem Soc*, 1976, 98(19): 6054—6055
- Cox A P, Hubbard S D, Kato H. The microwave spectrum of thioformaldehyde, CD_2S , and CH_2S : Average structure, dipole moments, and 33S quadrupole coupling. *J Mol Spectrosc*, 1982, 93(1): 196—208[DOI]
- Clouthier D J, Kerr C M L, Ramsay D A. Single rotational level

- resonance fluorescence of thioformaldehyde. *Chem Phys*, 1981, 56(1): 73—80[DOI]
- 15 Hobza P, Havlas Z. The fluoroform...ethylene oxide complex exhibits a C—H...O anti-hydrogen bond. *Chem Phys Lett*, 1999, 303(3-4): 447—452[DOI]
- 16 Ha T K, Nguyen M T, Vanquickenbrone L G. *Ab initio* calculations of the molecular structures and the electronic properties of sulphur-containing compounds: Part II. Thiocarbonyls; $\text{RH}\cdots\text{C}=\text{S}$ ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 , NH_2 and OH). *J Mol Struct (Theochem)*, 1982, 90(1-2): 107—114[DOI]
- 17 Kwiatkowski J S, Leszczyński J. *Ab initio* Hartree-Fock and post-Hartree-Fock studies of molecular structures and vibrational spectra of thioformaldehyde and its fluoro, chloro, and bromo derivatives. *J Phys Chem*, 1993, 97(9): 1845—1849[DOI]
- 18 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]
- 19 Platts J A, Howard S T, Bracke B R F. Directionality of hydrogen bonds to sulfur and oxygen. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(11): 2726—2733[DOI]
- 20 Ammal S S C, Venuvanalingam P. Origin and nature of lithium and hydrogen bonds to oxygen, sulfur, and selenium. *J Phys Chem A*, 2000, 104(46): 10859—10867[DOI]
- 21 杨颢, 张为俊, 裴世鑫, 等. N—H...O 红移氢键和蓝移氢键的理论研究. *中国科学 B 辑: 化学*, 2006, 36(3): 218—226
- 22 Romano R M, Della Védova C O, Downs A. Matrix photochemistry of the chlorocarbonyl sulfonyl compounds ClC(O)SY , with $\text{Y} = \text{Cl}$ or CH_3 . *J Phys Chem A*, 2004, 108(35): 7179—7187[DOI]
- 23 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]
- 24 Hobza P, Poner J. Structure, energetics, and dynamics of the nucleic acid base pairs: Nonempirical *ab initio* calculations. *Chem Rev*, 1999, 99(11): 3247—3276[DOI]
- 25 Simon S, Bertran J, Sodup M. Dynamics study of the $\text{OH} + \text{O}_2$ branching atmospheric reaction. 2. Influence of reactants internal energy in HO_2 and O_3 formation. *J Phys Chem A*, 2001, 105(18): 4395—4402[DOI]
- 26 Su M D, Chu S Y. Density functional study of some germylene insertion reactions. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(17): 4229—4237[DOI]
- 27 Dkhissi A, Adamowicz L, Maes G. Density functional theory study of the hydrogen-bonded pyridine- H_2O complex: A comparison with RHF and MP2 methods and with experimental data. *J Phys Chem A*, 2000, 104(10): 2112—2119[DOI]
- 28 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]
- 29 King B F, Weinhold F. Structure and spectroscopy of $(\text{HCN})_n$ clusters: Cooperative and electronic delocalization effects in C—H...N hydrogen bonding. *J Chem Phys*, 1995, 103(1): 333—347[DOI]
- 30 Boys S F, Bernardi F. Calculation of small molecular interactions by differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol Phys*, 1970, 19(4): 553—556
- 31 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1998
- 32 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
- 33 Torres M, Safarik I, Clement A, et al. The generation and vibrational spectrum of matrix isolated thioformaldehyde and dideuterothioformaldehyde. *Can J Chem*, 1982, 60(10): 1187—1191[DOI]
- 34 Maillard D, Schriver A, Perchard J P, et al. Study of hydracids trapped in monatomic matrices. I. Near infrared spectra and aggregate structures. *J Chem Phys*, 1979, 71(1): 505—516
- 35 Vorobyov I, Yappert M C, Dupré D B. Hydrogen bonding in monomers and dimers of 2-aminoethanol. *J Phys Chem A*, 2002, 106(4): 668—679[DOI]
- 36 Wlendingen E D, Weinhold F. Natural resonance theory: I. General formalism. *J Comp Chem*, 1998, 19(6): 593—609[DOI]