

CH₃SO与HOCl之间的弱相互作用: 氢键、氯键与氧键

李志锋, 李红玉, 刘艳芝, 施小宁, 唐慧安

天水师范学院生命科学与化学学院, 天水 741001

E-mail: zflitsnu@163.com

2008-09-08 收稿, 2009-04-08 接受

甘肃省教育厅科研基金(编号: 0708-11)和天水师范学院“青蓝”人才工程基金资助项目

摘要 在 b3lyp/6-311++g** 和 mp2/6-311++g** 水平上研究了 CH₃SO 与 HOCl 之间的弱相互作用, 分别得到了 9 种和 5 种稳定复合物 S1A~S9A(复合物 A)和 S4B~S7B 及 S10B(复合物 B), 进一步在 mp2/6-311++g** 水平下, 利用自然键轨道理论(NBO)和分子中的原子理论(AIM)对其本质进行了详细讨论, 计算了经 BSSE 校正的 mp2/6-311++g** 及 ccSD(t)/6-311++g** 相互作用能. 结果表明, 体系中除存在氢键与氯键两种弱相互作用外, 还存在新型的氧键(S6)弱相互作用(S...O—F, S...O—Cl, S...O—Br). S1A~S9A 及 S4B~S7B, S10B 的相互作用能分别在 -0.4 ~ -41.4 kJ·mol⁻¹ 和 -6.9 ~ -35.8 kJ·mol⁻¹ 之间, 且其变化规律与 ccSD(t)/6-311++g** 水平一致. 在 S6 中, 主要发生 LP1(S8)与 σ*(O5—Cl7)之间的电荷转移, 导致 O5—Cl7 拉长, 伸缩振动频率减小, 产生红移氧键复合物. 不同的是, mp2/6-311++g** 水平下的 S6B-F, S6B-Br 及 S7B 均为蓝移型复合物. S10B 兼有红移和蓝移的“双重”特性.

关键词

CH₃SO
HOCl
弱相互作用
氢键
氯键
氧键
NBO
AIM

近年来, 弱相互作用的实验及理论研究引起了人们的极大兴趣, 这不仅是因为弱相互作用广泛存在于生物、化学及物理学领域中, 另外它还在大气化学中充当着重要的角色^[1~3]. 目前, 人们发现的弱相互作用主要有以下几类: (1) 氢键相互作用, 包括了经典氢键 X—H...Y 和 4 种非经典氢键^[4]; (2) 锂键相互作用^[5,6]; (3) 阳离子-π 型键^[7,8]; (4) 卤键相互作用, 通常的表达式为: D...X—Y, X 是卤元素, Y 是电负性较强的碳、氮及卤元素等^[9], 但 D...X—O 及 S...X—O 型卤键少见报道.

已有研究指出^[10], 作为大气中的一种重要物质, HOCl 除自身及光解产物 OH 和 Cl 自由基均会引起臭氧层破坏, 也可与诸如 H₂O(冰)等多种物质间发生弱相互作用^[11,12]. CH₃SO 自由基可由海洋中最为主要的挥发性二甲基硫(DMS)氧化而得, 它不但可以和 O₂, NO₂ 及 O₃ 等一系列小分子发生反应生成 SO₂, 也可以通过自身热分解产生 SO₂, 因此 CH₃SO 在酸雨

的形成过程中可能有着重要的作用^[13,14]. Li 等^[15]通过对 CH₃SO 异构化进行一系列高水平的理论研究证实, CH₃SO 是 CH₃SO 异构化势能面中最为稳定的一种. 就我们所知, 迄今为至, 未见有关 HOCl 与 CH₃SO 间相互作用的实验及理论研究报道. HOCl 与 CH₃SO 间复合物的形成, 可降低大气中 HOCl 及 CH₃SO 的浓度, 这对缓解臭氧层的破坏和酸雨的形成均具有重要作用. 本文着重在 b3lyp/6-311++g** 及 mp2/6-311++g** 水平上考察 HOCl 与 CH₃SO 之间的相互作用. 经用 NBO 及 AIM 理论对相互作用机制、成键本质及键的特性进行的详细分析和讨论显示, HOCl 与 CH₃SO 间不但存在 O...H—O, S...H—O 型氢键和 O...Cl—O, S...Cl—O 型氯键, 还存在一类以前未见报道的新型氧键弱相互作用 S...O—X(X=F, Cl, Br).

1 计算方法

因为弱相互作用体系的准确研究与方法及基组有

引用格式: 李志锋, 李红玉, 刘艳芝, 等. CH₃SO 与 HOCl 之间的弱相互作用: 氢键、氯键与氧键. 科学通报, 2009, 54: 1866~1873

Li Z F, Li H Y, Liu Y Z, et al. The weak interaction between CH₃SO and HOCl: Hydrogen bond, chlorine bond and oxygen bond. Chinese Sci Bull, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0477-8

很大关系, 因此文中选择 b3lyp/6-311++g** 及 mp2/6-311++g** 方法对单体及复合物进行构型优化, 在此基础上运用 mp2/6-311++g** 方法得到 NBO 和 AIM 分析的波函数进行 NBO 和 AIM 的分析. 在 mp2/6-311++g** 水平上计算了复合物 A 和 B 的相互作用能, 并对 B 做了 ccscd(t)/6-311++g**//mp2/6-311++g** 相互作用能的验证计算. 文中有关 NBO 及 AIM 分析分别利用 NBO5.0 和 AIM2000 程序完成, 其他利用 Gaussian 03 完成. BSSE 校正采用 Boys 和 Bernardi^[16] 提出的完全均衡校正法中的单点 CP 法.

2 结果与讨论

2.1 构型与相互作用能

在单体 CH_3SO 中, 由于 S 及 O 原子均具有孤对电子, 因此, S 及 O 原子均可作为受质子的活性位点与单体 HOCl 中的 H6 形成氢键复合物. NPA 分析表明, 单体 HOCl 中 Cl 原子具有正电性(NPA 电荷为: 0.200). 因此, Cl 原子也可以做为质子供体与 CH_3SO

中的活性原子 S 或 O 形成卤键复合物. 考虑所有可能进行优化, b3lyp/6-311++g** 水平上 CH_3SO 与 HOCl 作用的 9 种复合物 S1A~S9A, 见图 1. 其振动频率变化, 相应的键长变化和相互作用能列于表 1. 在 S1A~S5A 中主要形成了 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 型氢键, 同时存在 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ 及 $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}$ 两种更弱的相互作用. S7A~S9A 中主要存在 $\text{O}\cdots\text{Cl}-\text{O}$ 或 $\text{S}\cdots\text{Cl}-\text{O}$ 型卤键, 而 S6A 中主要是新型的 $\text{S}\cdots\text{O}-\text{Cl}$ 型弱相互作用, 由于其与氢键具有很多相似性, 我们称其为氧键. 为了验证氧键是否具有普遍性, 对 CH_3SO 与 HOF 和 HOBr 复合物进行了优化, 得到了与 S6A 类似的 $\text{S}\cdots\text{O}-\text{F}$ 和 $\text{S}\cdots\text{O}-\text{Br}$ 氧键结构复合物 S6A_F 和 S6A_{Br}, 进一步说明氧键不是 CH_3SO 与 HOCl 进行作用的特例, 而有可能普遍存在. 从图 1 可以看出, 当单体 HOCl 从 CH_3SO 外侧与 O9 作用形成外置复合物 S1A, S2A 及 S8A 时, 对单体 CH_3SO 构型参数尤其是 $\angle 189$ 影响较大. 而在 S3A, S4A, S5A 及 S7A 中, 内置弱相互作用对 CH_3SO 单体的构型参数影响较小. S6A 和 S9A 是 S 原子作为供电子体而形成的外置键复

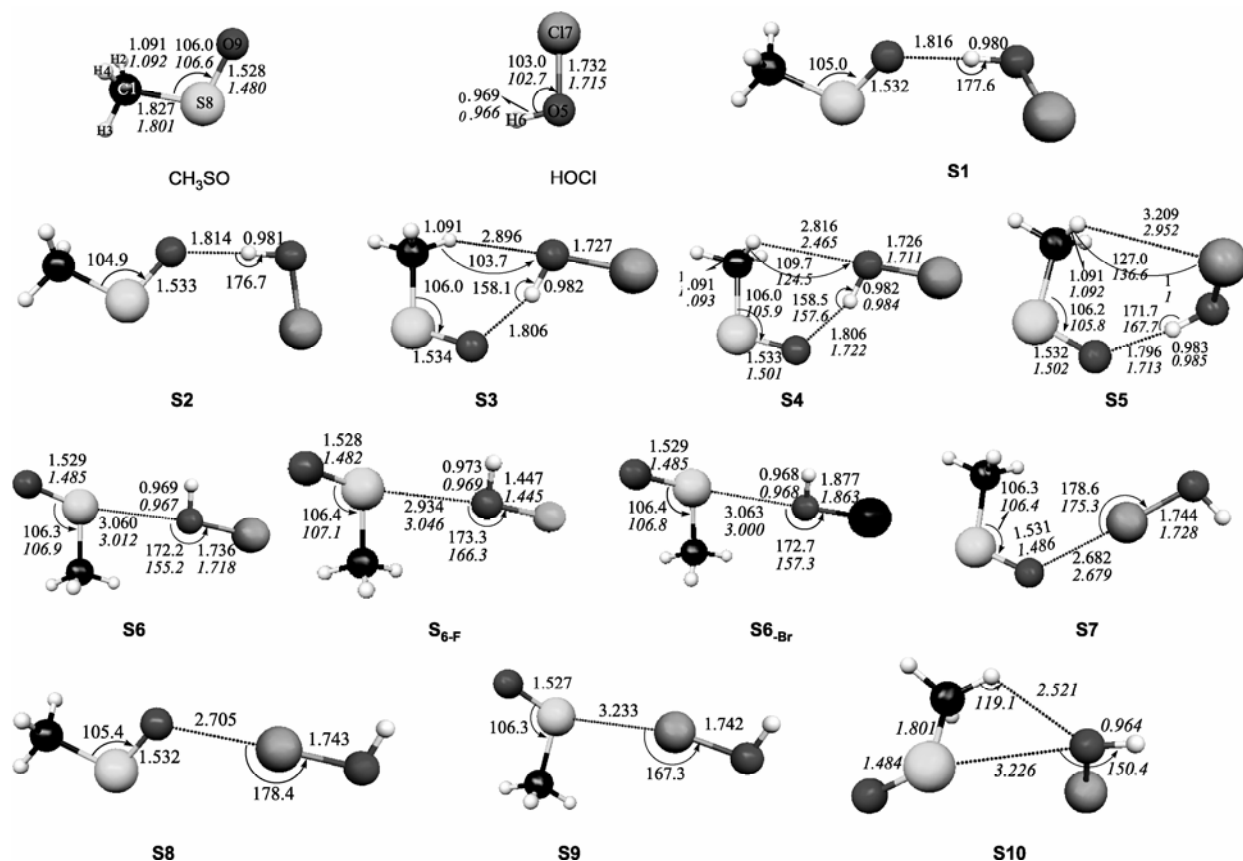


图 1 b3lyp/6-311++g** 及 mp2/6-311++g** 水平(斜体参数)上优化得到的复合物构型键长($\times 10^{-1}$ nm)和键角($^\circ$)

合物, 形成前后 $\angle \text{C1-S8-O9}$ 变化不大. **S1A**, **S2A**, **S6A**, **S7A**及**S8A**的弱相互作用键键角均接近于 180° , 体系中氯键、氧键与氢键均为线性键. 在**S3A**~**S5A**中, $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 氢键键角与 180° 有较大偏离. 复合物中的 $\text{O9}\cdots\text{H6}-\text{O5}$ 键键长均介于 O 与 H 原子的共价半径之和 0.111 nm , 而小于其范德华半径 0.26 nm , 这表明体系中确实形成了如上所述的氢键. 值得注意的是, 氯键 $\text{O9}\cdots\text{Cl7}-\text{O5}$ 和 $\text{S8}\cdots\text{Cl7}-\text{O5}$ 键长及新型键 $\text{S}\cdots\text{O}-\text{F}$, $\text{S}\cdots\text{O}-\text{Cl}$ 和 $\text{S}\cdots\text{O}-\text{Br}$ 也分别居于相应的共价半径之和及范德华半径 $0.173\sim 0.32\text{ nm}$, $0.203\sim 0.365\text{ nm}$ 及 $0.178\sim 0.325\text{ nm}$ 之间. 同时我们注意到, 从 $\text{S}\cdots\text{O}-\text{F}$, $\text{S}\cdots\text{O}-\text{Cl}$ 到 $\text{S}\cdots\text{O}-\text{Br}$, $\text{b3lyp}/6\text{-}311\text{++g}^{**}$ 水平上氧键键长呈逐渐拉长的趋势. 另外, 复合物**S3A**~**S5A**中, 还分别存在着极其微弱的 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ 及 $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}$ 型弱相互作用, 这是因为弱相互成键原子之间的距离均略大于其相应的范德华原子半径之和 0.26 nm 和 0.30 nm . 正因为有此二级氢键作用^[17], 复合物**S3A**~**S5A**中 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 作用偏离了线性方向, 在复合物中形成了扭曲的六元或七元环.

鉴于方法的原因, 我们只能得到总相互作用能, 而不能分别求得复合物**S3A**, **S4A**及**S5A**中两个氢键分别对总相互作用能的贡献. 实际上, 可以近似地认为用Boys的CP矫正法得到的**S3A**, **S4A**及**S5A**的总相互作用能分别与其主要氢键 $\text{O9}\cdots\text{H6}-\text{O5}$ 的作用能相等, 这是因为次要氢键 $\text{O5}\cdots\text{H}-\text{Cl}$ 和 $\text{Cl7}\cdots\text{H}-\text{Cl}$ 的相互作用很弱. 从表1可以看出, 氢键复合物**S1A**~**S5A**中相互作用能基本相等, 在 $-37.8\sim -41.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 主要表现为 $\text{O5}-\text{H6}$ 键拉长, 振动频率减小和红移弱相互作用 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 的形成; 复合物**S6A**中 $\text{O5}-\text{Cl7}$ 键较单体中也有 0.0004 nm 的拉长, 振动频率也向波数减小的方向移动了 23.0 cm^{-1} , 形成 $\text{S}\cdots\text{O}-\text{Cl}$ 型红移 O 键, $\text{S}\cdots\text{O}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)的相互作用能在 $-3.7\sim -9.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间; 化合物**S7A**~**S9A**中弱相互作用为红移的卤键 $\text{X}\cdots\text{Cl}-\text{O}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}$), 外观表现为 $\text{Cl}-\text{O}$ 键伸长, 振动频率减小, 其中复合物**S9A**中 $\text{S}\cdots\text{Cl}-\text{O}$ 卤键的相互作用能最小, 仅为 $-0.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 总体来看, 卤键的相互作用能小于氢键的相互能, $\text{S}\cdots\text{Cl}-\text{O}$ 卤键的相互作用能小于 $\text{O}\cdots\text{Cl}-\text{O}$ 卤键的相互作用能, 而氧键的相互作用能在 $\text{O}\cdots\text{Cl}-\text{O}$ 及 $\text{S}\cdots\text{Cl}-\text{O}$ 卤键相互作用能之间. 体系中的氢键的作用强度均大于卤键及氧键, 他们均属于较弱的弱相互作用.

对较弱的弱相互作用体系进行研究时, 运用杂化

的密度泛函理论(b3lyp)往往会给出奇异的结果, 因此, 我们进一步在同一基组水平($6\text{-}311\text{++g}^{**}$)运用二级微扰 mp2 方法进行了优化及频率分析. 计算表明, 在 $\text{mp2}/6\text{-}311\text{++g}^{**}$ 水平上除得到和**S4A**~**S7A**相对应的**S4B**~**S7B**外, 还存在另外一种稳定的复合物**S10B**. $\text{mp2}/6\text{-}311\text{++g}^{**}$ 水平上构型见图1中的斜体参数. 从图1及表1可以看出, $\text{mp2}/6\text{-}311\text{++g}^{**}$ 及 $\text{b3lyp}/6\text{-}311\text{++g}^{**}$ 水平上相应复合物的结构参数较单体具有相似的变化规律. 比如, 除形成内置的复合物**S4**, **S5**和**S7**时, $\angle \text{C1-S8-O9}$ 变化趋势不一致以外, 其他参数诸如**S4**及**S5**中的 $\text{O5}-\text{H6}$ 键均拉长, 且**S5**中的拉长程度更大, 两种水平下**S4**及**S5**中均形成红移型氢键等; 值得注意的是, 两种水平下**S6**及**S7**中的 $\text{O5}-\text{Cl7}$ 键较单体中有所拉伸, 通常的情况是两种水平下**S6**及**S7**均为红移的弱相互作用复合物, 但反常的是 $\text{mp2}/6\text{-}311\text{++g}^{**}$ 水平的复合物**S6B_F**, **S6B_{Br}**及**S7B**却形成的是蓝移弱相互作用. 在**S10B**中同时存在 $\text{O}\cdots\text{S}-\text{O}$ 及 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ 类型的弱相互作用, $\text{S8}-\text{O9}$ 和 $\text{Cl1}-\text{H3}$ 键较单体中分别拉长和缩短了 0.0004 nm 和 0.0002 nm , 相应 $\text{S8}-\text{O9}$ 键和 $\text{Cl1}-\text{H3}$ 键伸缩振动频率分别向波数减小和增大的方向移动了 2.0 cm^{-1} 和 13.8 cm^{-1} , 复合物**S10B**兼有红移和蓝移的“双重”特性. 从表1可以看出, 3种水平相互作用能 E^{BSSEa} , E^{BSSEb} 及 E^{BSSEc} 的变化趋势基本一致, 相互佐证了相互作用能计算的可靠性.

进一步在 $\text{mp2}/6\text{-}311\text{++g}^{**}$ 水平上计算得到的单体及复合物的转动常数见表2. 5种复合物**S4B**~**S7B**及**S10B**的转动常数 $>\approx$, 具有非对称扁长转子的特征. 计算得到的 HOCl 单体的转动常数与实验值具有很好的一致性.

2.2 自然键轨道(NBO)分析

用自然键轨道理论NBO对 CH_3SO 与 HOCl 复合物体系中红移氢键、卤键及氧键的产生机制进行了探讨. Alabugin等^[19]指出, 所有的红移和蓝移氢键均可以用超共轭和重杂化来解释. 表3列出了 $\text{mp2}/6\text{-}311\text{++g}^{**}$ 水平下对复合物**A**及**B**进行计算的结果. 其中 $\Delta q\{\sigma^*\}$, $\Delta q\{\text{LP}(Y)\}$, $\Delta q(X)$, EDT及 $\Delta s/\%$ 分别体现了超共轭和重杂化的相关信息.

在氢键复合物**S1A**中, 主要的超共轭作用发生在 $\text{LP}_{2,1}(\text{O9})$ 与 $\sigma^*(\text{O5}-\text{H6})$ 之间, 直接作用的结果是 $q\{\text{LP}(Y)\}$ 较单体中减少 0.0055 e , $q\{\sigma^*(\text{O5}-\text{H6})\}$ 增大

表 1 复合物形成前后的键长变化($\times 10^{-1}$ nm)和频率变化(cm^{-1})及相互作用能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^{a)}

复合物	$\Delta r_{(\text{O5-H6})}$	$\Delta \nu_{(\text{O5-H6})}$	$\Delta r_{(\text{O5-Cl7})}$	$\Delta \nu_{(\text{O5-Cl7})}$	E^{BSSEa}	E^{BSSEb}	E^{BSSEc}
S1A	0.011	-225.1	-	-	-37.8	-	-
S2A	0.012	-232.3	-	-	-38.6	-	-
S3A	0.013	-259.1	-	-	-41.4	-	-
S4A	0.013	-262.0	-	-	-41.0	-	-
S5A	0.014	-276.4	-	-	-40.9	-	-
S6A	-	-	0.012 ^{HOF} , 0.004, 0.005 ^{HOB}	-83.6 ^{HOF} , -23.0, -19.7 ^{HOB}	-3.7 ^{HOF} , -8.6, -9.4 ^{HOB}	-	-
S7A	-	-	0.012	-27.1	-15.4	-	-
S8A	-	-	0.011	-21.0	-13.3	-	-
S9A	-	-	0.010	-35.4	-0.4	-	-
S4B	0.018	-343.8	-	-	-	-35.8	-27.1
S5B	0.019	-351.0	-	-	-	-35.4	-26.6
S6B	-	-	0.014 ^{HOF} , 0.003, 0.003 ^{HOB}	836.3 ^{HOF} , -0.8, 38.0 ^{HOB}	-	-5.3 ^{HOF} , -7.7, -9.0 ^{HOB}	-5.0 ^{HOF} , -6.4, -
S7B	-	-	0.013	24.6	-	-13.6	-9.3
S10B	0.004 ^{b)}	-2.0 ^{b)}	-0.002 ^{c)}	13.8 ^{c)}	-	-6.9	-5.7

a) E^{BSSEa} 表示在 mp2/6-311++g**水平上以 b3lyp/6-311++g**优化构型计算得到的相互作用能; E^{BSSEb} , E^{BSSEc} 分别表示在 mp2/6-311++g**及 ccscd(t)/6-311++g**水平上以 mp2/6-311++g**优化构型计算得到的相互作用能; b) 代表 S8—O9 键; c) 代表 Cl—H3

表 2 mp2/6-311++g**水平上单体及复合物的转动常数(GHz)

复合物			
HOCl ^{a)}	610.81	14.75	14.41
CH ₃ SO	28.13	8.50	6.81
S4B	7.32	1.03	0.94
S5B	5.20	1.36	1.27
S6B	9.44	0.88	0.83
S7B	7.83	1.06	0.95
S10B	5.79	1.12	1.06

a) HOCl的转动常数实验值为 613.38, 15.12 和 14.73 GHz^[18]

0.00745 e, O5—H6 拉长, 伸缩振动频率减小, 产生红移氢键. 电子供体(质子受体) CH₃SO 与电子受体(质子供体) HOCl 之间电子密度转移(EDT)为 0.0157 e. 在空间取向上, LP₂(O9)为 sp^{21.39} 杂化类型, 较 LP₁(O9)的 sp^{0.41} 杂化轨道与 $\sigma^*(\text{O5—H6})$ 更为相近, LP₂(O9)与 $\sigma^*(\text{O5—H6})$ 间进行电子传递时, 轨道之间是近似的头对头有效重迭(图 2). 另外, LP₂(O9)与 $\sigma^*(\text{O5—H6})$ 之间的能差也较 LP₁(O9)与 $\sigma^*(\text{O5—H6})$ 小 0.49 a.u., 这也为 LP₂(O9)与 $\sigma^*(\text{O5—H6})$ 间进行有效电子传递提供了另一便利, 从而使 LP₂(O9)→ $\sigma^*(\text{O5—H6})$ 对体系的稳定化贡献较 LP₁(O9)→ $\sigma^*(\text{O5—H6})$ 高出 13.1 kJ·mol⁻¹.

在 3 种氢键复合物 S3A~S5A 中, 也存在与 S1A 中类似的性质, 最主要的电子供-受作用发生在 LP₂(O9)→ $\sigma^*(\text{O5—H6})$ 之间. 所不同的是 S1A 及 S2A

中 LP₂(O9)向 $\sigma^*(\text{O—H6})$ 传递电子的稳定化能比 S3A~S5A 中高出了至少 3.0 kJ·mol⁻¹, 可能的原因是在 S3A~S5A 中, 除具有 O...H—O 型氢键外, 还存在很弱的 O...H—C 或 Cl...H—C 类型的二级氢键作用 ($E_{ij}^{(2)}$ 最大不超过 0.5 kJ·mol⁻¹), 使得体系中形成了六元或七元环形电子流的缘故.

3 种氯键复合物 S7A~S9A 中, S7A 及 S8A 同属 O...Cl—O 型, 存在着 LP₂(O9)→ $\sigma^*(\text{O5—Cl7})$ 的电子转移, 但因 S8A 中 LP₂(O9)与 $\sigma^*(\text{O5—Cl7})$ 之间的作用方式更为有效, 因此, 其二级稳定化能较 S7A 中的 LP₂(O9)→ $\sigma^*(\text{O5—Cl7})$ 电子转移高出 2.6 kJ·mol⁻¹. 复合物 S9A 中的氯键为 S...Cl—O 型, 孤立地看, S9A 中的卤键超共轭作用应较 S7A 及 S8A 强, 二级稳定化能也应高, 这是因为 S 比 O 具有更强的供电子能力, 更有利于电子的传递. 但实际分析的结果是,

表 3 MP2/6-311++g**水平上自然键轨道分析结果

物种	供体(i)				受体(j)				$E_{ij}^{(2)}$ / kcal·mol ^{-1a}	$E_j E_i$ (a.u.)
	轨道	sp ⁿ	$\Delta q\{\text{LP(Y)}\}$	EDT	轨道	$\Delta q\{\sigma^*\}$	sp ⁿ (X)	$\Delta s(\%)$		
S1A	LP ₂ (O9)	sp ^{21.39}	-0.0017	0.0157	$\sigma^*(\text{O5-H6})$	0.0075	sp ^{2.69}	3.97	5.57	1.25
	LP ₁ (O9)	sp ^{0.41}	-0.0038						2.44	1.74
S2A	LP ₂ (O9)	sp ^{20.88}	-0.0018	0.0157	$\sigma^*(\text{O5-H6})$	0.0050	sp ^{2.69}	3.77	5.68	1.25
	LP ₁ (O9)	sp ^{0.41}	-0.0038						2.45	1.74
S3A	LP ₂ (O9)	sp ^{99.99}	-0.0015	0.0191	$\sigma^*(\text{O5-H6})$	0.0062	sp ^{2.66}	3.96	4.85	1.20
	LP ₁ (O9)	sp ^{0.33}	-0.0055						3.24	1.75
	LP ₂ (O5)	sp ^{99.99}	—		$\sigma^*(\text{C1-H3})$	—	—	—	0.03	1.15
S4A	LP ₂ (O9)	sp ^{99.99}	-0.0014	0.0190	$\sigma^*(\text{O5-H6})$	0.0090	sp ^{2.67}	4.11	4.79	1.20
	LP ₁ (O9)	sp ^{0.33}	-0.0056						3.25	1.75
	LP ₂ (O5)	sp ^{99.99}	—		$\sigma^*(\text{C1-H2})$	—	—	—	0.04	1.15
S5A	LP ₂ (O9)	sp ^{99.99}	-0.0064	0.0171	$\sigma^*(\text{O5-H6})$	0.0064	sp ^{2.66}	4.00	4.71	1.20
	LP ₁ (O9)	sp ^{0.34}	-0.0011						3.87	1.76
	LP ₃ (Cl7)	sp ^{99.99}	—		$\sigma^*(\text{C1-H3})$	—	—	0.30	0.10	1.08
S6A	LP ₁ (S8)	sp ^{0.49}	-0.0010	0.0044	$\sigma^*(\text{O5-Cl7})$	0.0023	sp ^{2.52}	-0.31	0.19	0.95
	$\sigma(\text{S8-O9})$	—	—						0.13	0.61
S7A	LP ₂ (O9)	sp ^{99.99}	-0.0020	0.0094	$\sigma^*(\text{O5-Cl7})$	0.0046	sp ^{7.57}	0.64	1.45	0.71
	LP ₁ (O9)	sp ^{0.32}	-0.0033						1.32	1.27
S8A	LP ₂ (O9)	sp ^{39.06}	-0.0029	0.0088	$\sigma^*(\text{O5-Cl7})$	0.0040	sp ^{7.54}	0.40	2.06	0.73
	LP ₁ (O9)	sp ^{0.36}	-0.0015						0.75	1.26
S9A	LP ₁ (S8)	sp ^{0.49}	-0.0022	0.0131	$\sigma^*(\text{O5-Cl7})$	0.0091	sp ^{8.46}		0.61	0.97
	LP ₁ (Cl7)	sp ^{0.22}	—		$\sigma^*(\text{S8-O9})$	0.0004	sp ^{99.99}	0.01	0.12	0.69
S4B	LP ₂ (O9)	sp ^{91.46}	-0.0011	0.0251	$\sigma^*(\text{O5-H6})$	0.0121	sp ^{2.59}	4.62	5.72	1.19
	LP ₁ (O9)	sp ^{0.37}	-0.0070						4.41	1.73
	LP ₂ (O5)	sp ^{99.99}	—		$\sigma^*(\text{C1-H2})$	—	—	—	0.23	1.16
S5B	LP ₁ (O9)	sp ^{0.37}	-0.0079	0.0230	$\sigma^*(\text{O5-H6})$	0.0125	sp ^{2.60}	4.51	5.19	1.74
	LP ₂ (O9)	sp ^{95.24}	-0.0021						5.14	1.20
	LP ₃ (Cl7)	sp ^{81.33}	—		$\sigma^*(\text{C1-H3})$	—	—		0.31	1.09
S6B	LP ₁ (S8)	sp ^{0.54}	-0.0010	0.0030	$\sigma^*(\text{O5-Cl7})$	0.0005	sp ^{11.99}	-0.08	0.14	0.94
	$\sigma(\text{S8-O9})$	—	—						0.10	0.63
S7B	LP ₁ (O9)	sp ^{0.37}	-0.0030	0.0086	$\sigma^*(\text{O5-Cl7})$	0.0060	sp ^{7.34}	0.45	1.30	1.27
	LP ₂ (O9)	sp ^{99.99}	0.0000						0.97	0.71
S10B	LP ₁ (O5)	sp ^{0.54}	-0.9993	0.0010	$\sigma^*(\text{C1-H3})$	0.0003	sp ^{2.79}	0.35	0.15	1.70
					$\sigma^*(\text{S8-O9})$	0.0003	sp ^{2.61}	-0.06	0.11	1.63

a) 1 cal=4.18 J

S9A 中最主要的轨道作用发生在 $\sigma(\text{S8-O9})$ 与 $\sigma^*(\text{O5-Cl7})$ 之间, 且仅有 LP₁(S8)孤对电子与 $\sigma^*(\text{O5-Cl7})$ 之间发生作用, 相互作用也只有 2.6 kJ·mol⁻¹, 这主要是因为 LP₁(Cl7)向 $\sigma^*(\text{S8-O9})$ 的转移削弱了 LP₁(S8)与 $\sigma^*(\text{O5-Cl7})$ 之间的作用, 从而致使 S9A 中氯键的相互作用较 S7A 及 S8A 中弱. 另外, 从 NPA 电荷占居的角度分析, 单体 CH₃SO 中, S 与 O 的 NPA 电荷分别为 0.7197 和 -0.6303, S 原子带有正的 NPA 电荷而 O 荷负电; 在 HOCl 中, Cl 原子带有 0.1977 的 NPA

电荷, 从卤键的静电作用本性考虑, 氯键成键原子均显一定的正电性, 这不利于氯键的形成.

另外, 在 CH₃SO 与 HOCl 复合体系中, 存在一种全新的弱相互作用复合物 S6A. 该复合物中较强的两种相互作用模式为 LP₁(S8)及 $\sigma(\text{S8-O9})$ 与 $\sigma^*(\text{O5-Cl7})$ 轨道的作用, 直接导致 $\sigma^*(\text{O5-Cl7})$ 电子占居增加了 0.0023 e, 使得 O5-Cl7 较单体中拉长 0.0004 nm, S6A 为红移型氧键复合物. 虽然 sp^{0.49}杂化型的 LP₁(S8)与 $\sigma^*(\text{O5-Cl7})$ 是完全头碰头作用, 但其有效

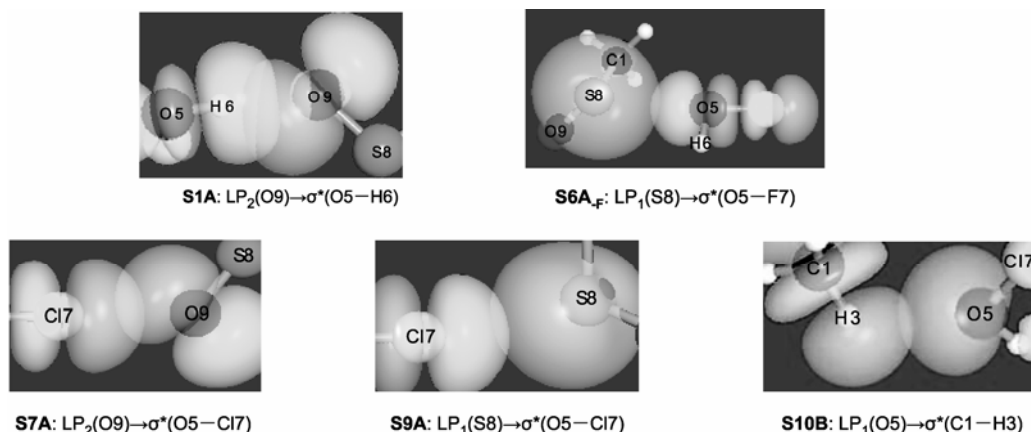


图2 部分复合物分子片间电子转移的三维图

重迭程度小, 因此其 $E_{ij}^{(2)} E_{ij}^{(2)}$ 仅有 $0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

值得注意的是, 表3显示, 复合物中电子的重新分配也导致了重杂化效应的发生, 氢键复合物 S1A~S5A 中 $\sigma(O5-H6)$ 的 O5 原子的重杂化效应达到了 3.77% 以上, 而卤键复合物 S7A~S9A 中 $\sigma(O5-Cl7)$ 中 O5 的重杂化最大不超过 0.40%. 表中数据呈现了一个超共轭效应大, 重杂化程度大, 超共轭效应小, 重杂化程度小的趋势, 但体现在每一种复合物中的结果是超共轭的拉长效应较重杂化收缩效应占优势. 有趣的是, 复合物 S6A 中 $\sigma(O5-Cl7)$ 中 Cl7 原子 s 轨道所占的成分较单体中减小了 0.31%, S6A_F 中 $\sigma(O5-F7)$ 的 F7 原子 s 轨道成分增大了 0.70%, 而 S6A_{Br} 中 $\sigma(O5-Br7)$ 的 Br7 原子的 s 轨道成分减小 0.16%, 依 $F \rightarrow Cl \rightarrow Br$ 呈现逐渐减小的趋势.

同时我们注意到, 在氢键 (S1A~S5A) 及卤键 (S7A~S9A) 复合物中存在着这样的相关性, $H-X/Cl-X$ 中 X 原子杂化轨道中 p 成分越大, 相互作用能越小, 也就是说, 杂化轨道中 s 轨道成分增加, 复合物中单体分子片之间的作用越强, 相互作用能也越大. 在复合物 S1A~S5A 中, O5 原子的杂化形式为 $sp^{2.66-2.69}$, 差别不大, 其相互作用能也相近, 在 $-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右, 而 S9 中 O5 杂化轨道中 p 轨道成分占到了 89.4%, 较 S7A 及 S8A 中 O5 原子杂化轨道中 p 轨道成分增多, 所以其较 S7A 及 S8A 的作用能小, 仅有 $-0.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

表2同时表明, B构型与其相对应的A构型的NBO分析结果基本一致, 对体系弱相互作用成键原子间的NRT^[20]键序分析表明, 弱相互作用成键原子间完

全为离子键, 限于篇幅, 没有列出相应的计算结果.

2.3 分子中的原子理论(AIM)分析

分子中的原子理论^[21,22]在研究分子之间的弱相互作用及其成键信息方面有其独特的优越性. 利用AIM理论进行弱相互作用的研究时, 涉及到3个重要参数及8个拓扑指标. 参数一: 键鞍点的电子密度 $\rho(r_c)$, 它与键的强弱正相关, $\rho(r_c)$ 越大(小), 键的强度越强(弱); 参数二: 键鞍点处的拉普拉斯量 $\nabla^2 \rho(r_c)$, 它反映了键的性质, 离子型键具有 $\nabla^2 \rho(r_c) > 0$ 的特点, 而如果 $\nabla^2 \rho(r_c) < 0$, 则表明该键是共价型; 参数三: 椭圆度 ε ($\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$), 它定性描述了键的 σ 或 π 键特性, ε 越大说明化学键的 π 性越强, $\varepsilon \rightarrow 0$ 说明化学键是典型的 σ 键. 当用AIM理论判断分子间是否有氢键存在时, Popelier^[23]提出了8个拓扑指标作为判据, 其中较重要的有: (1) 在成键原子之间存在键径及键鞍点BCP; (2) BCP处 $\rho(r_c)$ 的值在 $0.002 \sim 0.034 \text{ a.u.}$ 之间; (3) BCP处 $\nabla^2 \rho(r_c)$ 的值在 $0.024 \sim 0.139 \text{ a.u.}$ 之间等.

分子图能直观反映原子间的成键特性, 单体及部分复合物的分子图示于图3. 图中清楚地显示, 在复合物中存在两类临界点, (3, +1) 环鞍点[RCP]和 (3, -1) 键鞍点[BCP], 图上所示参数依次为对应键鞍点的电子密度 $\rho(r_c)$, 拉普拉斯量 $\nabla^2 \rho(r_c)$ 及其椭圆度 ε . 依临界点电子密度 $\rho(r_c)$ 及拉普拉斯量 $\nabla^2 \rho(r_c)$, 可将弱相互作用分为3类: 第1类 $\rho(r_c)$ 值在 $0.0313 \sim 0.0336 \text{ a.u.}$, $\nabla^2 \rho(r_c)$ 值在 $0.1166 \sim 0.1198 \text{ a.u.}$, 为 $O \cdots H-O$ 型氢键, 对应复合物 S1A~S5A; 第2类为 $X \cdots Cl-O$ ($X = O, S$) 型氯键, $\rho(r_c)$ 和 $\nabla^2 \rho(r_c)$ 值分别在 $0.0112 \sim 0.0189 \text{ a.u.}$ 和 $0.0374 \sim 0.0727$

a.u., 对应为复合物 S7A~S9A; 第 3 类为 S...O—F, S...O—Cl 和 S...O—Br 型氧键, $\rho(r_c)$ 及 $\nabla^2\rho(r_c)$ 值均最小, 分别在 0.0098~0.0126 a.u. 和 0.0350~0.0506 a.u., 对应复合物 S6A, S6A_F 和 S6A_{Br}. 这和 2.1 节中相互作用能的分类基本一致. 同时, 复合物 S3A 中的 H2 与 O5, S4A 中的 H4 与 O5 及 S5A 中的 H4 与 Cl7 之间键临界点的 $\rho(r_c)$ 值接近于 Popelier 等氢键拓扑指标下限 0.002 a.u., $\nabla^2\rho(r_c)$ 也为 9 种复合物中最小, 因此这些原子间存在的氢键非常微弱. O...H—O, X...Cl—O (X = O, S) 及 S...O—H 键键临界点的 $\nabla^2\rho(r_c)$ 均大于零, 表明体系中氢键、卤键及氧键弱相互成键原子之间主要为静电作用. 同时, 我们注意到, 虽然 9 种复合物中弱相互作用原子之间成键椭圆度接近于零, σ 键占主要成分, 但复合物 S2A~S9A 的椭圆度为 S1A 中的 3 倍以上, 这主要是因为 HOCl 单体中 3 个原子或与 CH₃SO 中骨架原子 C, S 及 O 在一个平面内, 或与 CH₃SO 单体之间经氢键作用成环, 这样有利于大 π 键的形成, 从而使弱相互作用原子之间的成键较 S1A 具有更强的 π 键特性. 值得一提的是, 氧键 S...O—H 的椭圆度是 9 种复合物中最大的. 另外, 在同种类型的复合物 S6A_F, S6A 及 S6A_{Br} 中, ε (S...O—F) 最小, 而 ε (S...O—Br) 最大, 这和 S6A_F 具有最小的相互作用能, 而 S6A_{Br} 具有最大的相互作用能相应.

3 结论

运用杂化的密度泛函 b3lyp 和二级微扰的 mp2 方法对构型进行了计算. 进一步利用自然键轨道理论(NBO)讨论了体系中分子片间的电子密度转移(EDT), 弱相互作用的 NRT 键序, 超共轭效应($E^{(2)}$), 重杂化效应等. 运用分子中的原子理论(AIM)对体系的拓扑性质进行了详细的讨论.

(1) b3lyp/6-311++g**水平上 CH₃SO 与 HOCl 之

间存在 3 种红移的弱相互作用, 氢键复合物 5 种 (S1A~S5A), 卤键复合物 3 种 (S7A~S9A), 新型氧键复合物 1 种 (S6A). 另外, CH₃SO 与 HOF 及 HOBr 相互作用时也存在与 S6A 构型相似的氧键复合物 S6A_F, S6A_{Br}. mp2/6-311++g**水平上的 B 复合物有 5 种, 其中 S4B 和 S5B 及 S6B 和 A 构型中类似, 均为红移型弱相互作用, 而氧键复合物 SB6_F 和 SB6_{Br} 及卤键复合物 S7B 均在相应 O—X (X = F, Br) 及 Cl—O 键拉长的情况下反常地形成了蓝移型复合物. S10B 复合物兼有红移及蓝移的“双重”特性.

(2) 总的来看, $E_{\text{氢键}}^{\text{BSSEa}} (-37.8 \sim -41.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > E_{\text{氯键}}^{\text{BSSEa}} (-13.3, -15.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) > E_{\text{氧键}}^{\text{BSSEa}} (-3.7 \sim -9.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$, 但 S9A 中氯键 S...Cl—O 间相互作用仅有 $-0.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 小于氧键的相互作用能. CH₃SO 与 HOF, HOCl 及 HOBr 形成的氧键复合物的相互作用能 $E_{\text{HOF}}^{\text{BSSEa}} > E_{\text{HOCl}}^{\text{BSSEa}} > E_{\text{HOBr}}^{\text{BSSEa}}$, 这与卤素原子的电负性递变规律一致, 这也通过 mp2/6-311++g**及 CCSD(T)/6-311++g**水平上的相互作用能 E^{BSSEb} 及 E^{BSSEc} 的计算得到了证实.

(3) NBO 中的 NRT 键序和 AIM 中的拉普拉斯量 $\nabla^2\rho(r_c)$ 计算均表明, 构型 A 及 B 中的弱相互作用主要为离子成分.

(4) 分子中的原子理论分析表明, 氢键、卤键及氧键弱相互作用原子间存在键径和键鞍点 BCP, 复合物 A 中氢键、氯键及氧键的电子密度 $\rho(r_c)$ 及拉普拉斯量 $\nabla^2\rho(r_c)$ 值分别为 0.0038~0.0336, 0.0112~0.0189, 0.0098~0.0126 a.u. 及 0.0113~0.1198, 0.0374~0.0762, 0.0350~0.0506 a.u.; 复合物 B 中氢键、氯键及氧键的 $\rho(r_c)$ 及 $\nabla^2\rho(r_c)$ 值分别为 0.0054~0.0384, 0.0178, 0.0091~0.0116 a.u. 及 0.0191~0.1537, 0.0762, 0.0359~0.0422 a.u..

(5) 本文所得结果尤其是氧键弱相互作用, 不但

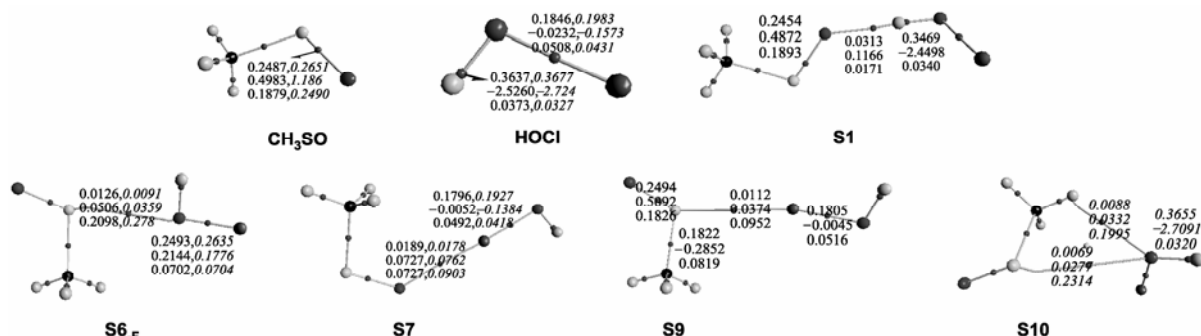


图 3 部分复合物的分子图及其键临界点处 $\rho(r_c)$, $\nabla^2\rho(r_c)$ 和 ε 值
斜体参数为相应 B 构型的拓扑数据

可以丰富和发展非键相互作用理论, 而且对于发现新的结合位点和设计新的高效探针分子均具有现实意义. 尽管我们对体系中的氧键做了较为详尽的研

究, 但对于氧键的本质和其存在的普遍性, 还需要人们从实验和理论上给予更多的关注. 对于氧键的适用性判据, 还需要人们做进一步的探讨.

参考文献

- Hobza P, Sponer J. Structure, energetics, and dynamics of the nucleic acid base pairs: Nonempirical *ab initio* calculations. *Chem Rev*, 1999, 99: 3247—3276[doi]
- 李亿保, 曾庆涛, 汪志辉, 等. 利用氢键构筑超分子纳米结构. *科学通报*, 2008, 53: 851—853
- Aloisia S, Francisco J S. Radical-water complexes in earth's atmosphere. *Acc Chem Res*, 2000, 33: 825—830[doi]
- Grabowski S J. High-level *ab initio* calculations of dihydrogen-bonded complexes. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 5551—5557[doi]
- Kollman P A, Liebman J F, Allen L C. Lithium bond. *J Am Chem Soc*, 1970, 92: 1142—1150[doi]
- Vila A, Vila E, Mosquera R A. Topological characterization of intermolecular lithium bonding. *Chem Phys*, 2006, 326: 401—408[doi]
- Ma J C, Dougherty D A. The cation- π interaction. *Chem Rev*, 1997, 97: 1303—1324[doi]
- 程家高, 朱维良, 王岩丽, 等. A 型流感病毒 M2 通道蛋白开闭机制: His37 和 Trp41 间的氢键及阳离子- π 作用的计算研究. *中国科学 B 辑: 化学*, 2008, 38: 340—346
- Dumas J M, Gornel M, Guerin M. *Molecular Interactions Involving Organic Halides*. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1983. 985—1020
- Leu M T. Laboratory studies of sticking coefficients and heterogeneous reactions important in the antarctic stratosphere. *Geophys Res Lett*, 1988, 15: 17—20[doi]
- Solimannejad M, Alkorta I, Elguero J. Stabilities and properties of O_3 -HOCl complexes: A computational study. *Chem Phys Lett*, 2007, 449: 23—27[doi]
- Zhou Y F, Liu C B T. Theoretical study of HOCl adsorption on ice surface. *J Phys Chem Sol*, 1999, 60: 2001—2004[doi]
- Turnipseed A A, Ravishankara A R. Dimethylsulfide: Oceans, atmosphere and climate. In: Restelli G ed. *Proceeding of the International Symposium Held in Belgrate, Italy, 13-15 October 1993*. New York: Kluwer Academic, 1992. 185
- Ravishankara A R, Rudich Y, Talukdar T, et al. Oxidation of atmospheric reduced sulphur compounds: Perspective from laboratory studies. *Philos Trans R Soc London Ser B*, 1997, 352: 171—182[doi]
- Li X Y, Fan H M, Meng L P, et al. Theoretical investigation on stability and isomerizations of CH_3SO isomers. *J Phys Chem*, 2007, 111: 2343—2350
- 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: 553—556[doi]
- Wu D, Li Z R, Hao X Y. An *ab initio* theoretical prediction: An antiaromatic ring π -dihydrogen bond accompanied by two secondary interactions in a “wheel with a pair of pedals” shaped complex $FH\cdots C_4H_4\cdots HF$. *J Chem Phys*, 2004, 120: 1330—1335[doi]
- NIST Standard Reference Database No. 69, March 2003 ed. <http://webbook.nist.gov/chemistry>, 2005
- Alabugin I V, Manoharan M, Peabody S, et al. Electronic basis of improper hydrogen bonding: A subtle balance of hyperconjugation and rehybridization. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 5973—5987[doi]
- Wlendingen E D, Weinhold F. Natural resonance theory I. General formalism. *J Comp Chem*, 1998, 19: 593—609[doi]
- Bader R F W. *Atom in Molecules—A Quantum Theory*. Oxford: Oxford University Press, 1990
- Bader R F W. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem Rev*, 1991, 91: 893—928[doi]
- Popelier P L A. Characterization of a dihydrogen bond on the basis of the electron density. *J Phys Chem A*, 1998, 102: 1873—1878[doi]