



论文

NCO/NCS 自由基与 XY(X=H, Cl; Y=F, Cl, Br)间 σ -型弱作用的理论研究

李晓艳, 曾艳丽, 张雪英, 郑世钧, 孟令鹏*

河北师范大学化学与材料科学学院计算量化研究所, 石家庄 050016

*通讯作者, E-mail: menglp@mail.hebtu.edu.cn

收稿日期: 2011-07-25; 接受日期: 2011-08-25; 网络版发表日期: 2012-06-21

doi: 10.1007/s11426-012-4611-0

摘要 NCO 和 NCS 是大气化学中非常引人关注的自由基, 它们均有三个原子并且两个端基原子均可作为电子给体形成 σ -型氢/卤键. 本文在 MP2/aug-cc-pVDZ 水平上研究了 NCO/NCS...XY (X = H, Cl; Y = F, Cl, Br) 体系中的弱化学键. 计算结果表明, 氢/卤原子与 N 原子相连形成的复合物比与 O/S 原子相连形成的复合物稳定; 氢/卤键的稳定性由分子静电势决定, 而非原子电负性; 对相同的电子给体 B(B = N, O/S) 和相同的卤原子来说, 化学键的强度按 Y = F, Cl, Br 的顺序逐渐减弱. 在氢/卤键形成过程中, 自旋电子密度在电子给体和电子受体间的转移较少, 但它在自由基内部发生重排, 就本文研究的所有复合物而言, 自旋电子密度均转移向 XY 分子的相反位置.

关键词

NCO/NCS 自由基

氢键

卤键

自旋电子密度

1 引言

氢键作为一种作用最强且最常见的弱相互作用, 在自然界起着非常重要的作用^[1-3]. 氢键一般定义为 X-H...Y 作用, 其中 X、Y 均为高电负性的原子, 并且 Y 原子还含有一对甚至更多的孤对电子. 氢键是指带正电荷的 H 原子与带负电荷的路易斯碱(Y 原子)间的相互作用. 卤键指的是短距离的 RX...YZ 作用, 其中 X 是卤原子, Y 一般具有孤对电子^[4-6]. Brinck^[6]及 Politizer 等人^[7-9]的研究表明, 在“RX”分子中, X 原子的外表面具有一定的正电势区(在 R-X 键的延伸方向), 因此卤键可以解释为卤素原子的正电势区与另一个分子负电势区间的静电吸引作用^[10-12].

大量关于闭壳层^[13-15]或开壳层^[16, 17]体系间的氢/卤键的研究已被发表. 大多数氢/卤键是在两个中性分子或一个中性分子与一个离子之间形成的. 然而,

由于自由基与中性分子间形成的氢键复合物在大气化学^[18-21]及生物系统^[22, 23]内起着重要作用, 而且已经证实这些复合物在许多大气反应动力学行为中也非常重要, 它们还可以通过大气污染蔓延或形成气溶胶, 因此自由基与分子间的氢键也越来越引起人们的广泛关注.

异氰酸基(NCO)及异氰硫基(NCS)自由基是燃烧过程中的重要中间体^[24, 25]. 另外, 它们对减少燃烧过程中 NO_x 的排放也起着重要作用^[26, 27]. 目前已有大量关于 NCO/NCS 自由基电子态和光谱的实验及理论研究^[28-33]. 对 NCO 和 NCS 来说, 形成氢键的过程比较复杂, 因为其两端的原子均可以作为电子给体. 以往的研究^[34]表明在氢键的形成过程中, 当电子给体不止一个时, 氢键更倾向于与电负性小的位置结合. 然而, Ting 和 Peters^[35]的研究表明, FNO 分子中 F 更倾向于做电子给体, 这与前面电负性较小的原子

更容易形成氢键的结论矛盾, 但与质子亲和势一致.

本工作中我们通过理论计算对 NCO/NCS 与 XY(X = H, Cl; Y = F, Cl, Br)间形成的复合物进行了对比研究, 确定了 NCO/NCS 中更容易形成氢/卤键的位置, 探讨了决定氢/卤键复合物稳定性的因素, 分析了弱键的性质及其在弱键形成过程中的自旋电子密度转移.

2 计算方法

利用 GAUSSIAN-03 程序包^[36]在 MP2/aug-cc-pVDZ 水平上, 对标题复合物及相应单体进行几何构型全优化和频率计算, 所得平衡构型均没有虚频, 表明这些平衡构型对应势能面上的极小点, 是基态稳定构型. 考虑到基组重叠误差(BSSE)对体系几何构型及能量的影响, 计算采用均衡校正法^[37]来校正 BSSE. 自然轨道分析(NBO)采用^[38] GAUSSIAN-03 程序包的 NBO 计算模块完成.

根据 Bader 等人^[39-41]提出的“分子中的原子”理论(QTAIM), 应用 AIM2000 程序^[42]对复合物中的弱键进行电子密度拓扑分析, 讨论弱键键鞍点处的电子密度拓扑性质. 因为 6-311++G(d, p)基组比 aug-cc-pVDZ 计算得到的拓扑结果更合理^[43], 因此波函数的计算采用 MP2/6-311++G(d, p)方法.

3 结果与讨论

3.1 构型、作用能及分子静电势

NCO/NCS 自由基中的 N 原子和 O/S 原子均可以作为电子受体形成 σ -型的氢/卤键, 因此可以形成两类构型的复合物: (a) 是 XY(X = H, Cl; Y = F, Cl, Br)分子中的 X 原子与 NCO/NCS 自由基中的 N 原子作用, 标记为 OCN/SCN $\cdots$ XY; (b) 是 X 原子与 NCO/NCS 中的 O/S 原子作用, 标记为 NCO/NCS $\cdots$ XY. 图 1 为 MP2/aug-cc-pVDZ 水平上计算得到的单体和复合物的构型. 计算得到的构型及振动频率与实验结果^[31]及 CASSCF 和 CASPT2 水平上的计算结果^[33]一致, 由此说明 MP2/aug-cc-pVDZ 方法对所研究的体系是比较适合的. 表 1 列出了复合物中各化学键键长及形成复合物后的键长变化.

表 1 的数据表明, 与单体相比, 在所有的复合物中 X-Y 键键长均变长. 对比两类构型可以看出, 当

XY 相同时, OCN/SCN $\cdots$ XY 中 X-Y 键的键长变化大于 NCO/NCS $\cdots$ XY 中 X-Y 键长变化. 表 1 还列出了弱键键能 $E_{\text{HB/XB}}$ 、弱键键长 $d_{\text{HB/XB}}$ 及伸缩振动频率 $\nu_{\text{HB/XB}}$, 这些参数均显示出相同的变化规律: OCN/SCN $\cdots$ XY 的 $E_{\text{HB/XB}}$ 和 $\nu_{\text{HB/XB}}$ 大于相应的 NCO/NCS $\cdots$ XY 的 $E_{\text{HB/XB}}$ 和 $\nu_{\text{HB/XB}}$; 这些结果均表明 X 原子与 NCO/NCS 自由基中的 N 原子结合形成的复合物比与 O/S 原子结合形成的复合物稳定.

图 2 为 NCO、NCS 及 XY 的分子静电势图(MEP).

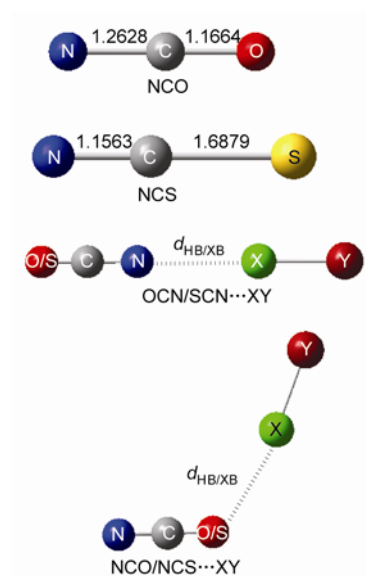


图 1 研究复合物及单体的构型

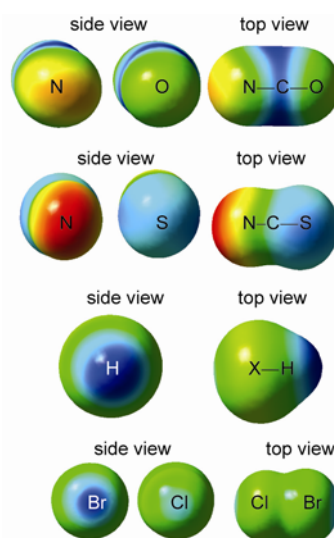


图 2 单体的静电势图(红色为负, 蓝色为正)

表1 计算得到的研究复合物的作用能、键长及频率及其变化

Complexes	$E_{\text{HB/XB}}$ (kJ/mol)	$\Delta d_{\text{N-C}}$ (Å)	$\Delta d_{\text{C-O/S}}$ (Å)	$\Delta d_{\text{X-Y}}$ (Å)	$d_{\text{HB/XB}}$ (Å)	$\nu_{\text{HB/XB}}$ (cm ⁻¹)	$\Delta \nu_{\text{X-Y}}$ (cm ⁻¹)	$\Delta \nu_{\text{N-C}}$ (cm ⁻¹)	$\Delta \nu_{\text{C-O/S}}$ (cm ⁻¹)
OCN...HF	10.6	-0.0012	-0.0051	0.0058	2.0076	123.3	-128.9	9.5	24.4
OCN...HCl	7.5	-0.0001	-0.0035	0.0050	2.2250	81.1	-58.7	1.3	14.8
OCN...HBr	6.5	0.0002	-0.0029	0.0039	2.3108	61.9	-36.6	0.5	12.1
OCN...ClF	10.0	-0.0006	-0.0031	0.0066	2.8015	81.75	-9.37	5.0	39.5
OCN...Cl ₂	6.6	-0.0001	-0.0016	0.0045	3.0122	62.88	-5.8	1.2	23.3
OCN...ClBr	5.5	-0.0001	-0.0011	0.0032	3.0799	53.51	-2.95	0.9	18.3
NCO...HF	5.1	-0.0050	0.0053	0.0030	2.0561	112.6	-61.8	47.6	-39.4
NCO...HCl	4.0	-0.0032	0.0035	0.0025	2.2633	78.0	-23.8	30.9	-23.1
NCO...HBr	3.6	-0.0026	0.0030	0.0019	2.3439	62.6	-12.5	25.7	-19.3
NCO...ClF	5.8	-0.0028	0.0032	0.0034	2.8464	71.13	-6.89	14.7	-14.4
NCO...Cl ₂	4.4	-0.0016	0.0018	0.0026	3.0195	71.60	-3.43	7.7	0.3
NCO...ClBr	3.6	-0.0009	0.0014	0.0016	3.1092	61.31	-0.97	3.2	5.7
SCN...HF	20.4	-0.0038	0.0046	0.0112	1.8972	146.7	-251.5	73.4	2.0
SCN...HCl	14.2	-0.0023	0.0034	0.0105	2.0914	93.2	-135.8	46.6	-0.4
SCN...HBr	12.1	-0.0019	0.0030	0.0085	2.1704	68.8	-92.3	36.8	-1.0
SCN...ClF	17.2	-0.0025	0.0032	0.0140	2.6647	90.75	-22.85	52.7	-0.5
SCN...Cl ₂	10.3	-0.0013	0.0017	0.0084	2.9085	67.92	-11.76	26.0	0.1
SCN...ClBr	3.6	-0.0009	0.0012	0.0056	2.9859	56.11	-6.15	19.2	0.1
NCS...HF	0.2	-0.0015	0.0007	0.0028	2.6265	73.2	-71.4	23.3	0.6
NCS...HCl	3.9	-0.0007	-0.0001	0.0023	2.8321	53.6	-34.9	9.0	0.8
NCS...HBr	1.8	-0.0004	-0.0007	0.0022	2.9164	42.5	-26.3	3.8	1.3
NCS...ClF	5.6	-0.0011	-0.0005	0.0085	3.1125	74.12	-20.52	18.5	2.8
NCS...Cl ₂	4.5	-0.0004	-0.0003	0.0053	3.3868	40.11	-11.09	6.8	0.9
NCS...ClBr	4.3	-0.0002	-0.0003	0.0046	3.4457	53.27	-7.36	4.4	0.6

(Δd 和 $\Delta \nu$ 代表复合物和单体间键长和振动频率的差值)

由图2可见,在NCO和NCS自由基中,负的静电势区均位于N原子的顶端,静电势最小值分别为-43.2和-30.9 kcal/mol; NCO/NCS中的O/S原子的表面静电势为正,静电势最大值分别为29.2和29.4 kcal/mol. 由于氢键的本质是氢原子的正的静电势区与另外一个分子的负的静电势区间的相互作用,因此XY分子更倾向于与NCO/NCS中的N原子相结合. 静电势的分析结果与能量及构型结果相一致,此结果同时也表明复合物的构型和稳定性由分子静电势决定,而非电负性.

在所有研究的复合物中,电子给体B(N或O/S)相同时,弱键的强度顺序为B...HF/ClF > B...HCl/Cl₂ > B...HBr/ClBr,此顺序与键长、频率的变化顺序一致. 图3给出了 $E_{\text{HB/XB}}$, $d_{\text{HB/XB}}$, $\nu_{\text{HB/XB}}$ 及键长变化间的关系图. 由图3可以看出, $E_{\text{HB/XB}}$ 越大, $d_{\text{HB/XB}}$ 越短, $\nu_{\text{HB/XB}}$ 越大,相关系数均大于0.99. 图3也显示 $E_{\text{HB/XB}}$ 与X-Y、N-C、C-O/S键振动频率变化值间也有良好线性关系,即 $E_{\text{HB/XB}}$ 越大, $\Delta \nu_{\text{XY}}$ 、 $\Delta \nu_{\text{N-C}}$ 及 $\Delta \nu_{\text{C-O/S}}$ 也越大.

3.2 电子密度拓扑分析

按QTAIM理论^[39-41],若两原子间存在化学键,则肯定存在(3, -1)关键点,即键鞍点. 由键鞍点(BCP)出发有且仅有两条分别终止到两个核(或吸引子)的梯度径,这一对梯度径构成连接两个原子核的键径. 一般地,H/X原子与路易斯碱间是否存在键鞍点是氢/卤键是否存在的判据.

图4为OCN/SCN...XY和NCO/NCS...XY的分子图及拉普拉斯量的等值线图. 表2列出了弱键键鞍点处的电子密度拓扑性质.

3.2.1 拓扑结构及其键鞍点处的电荷密度(ρ)

分子图显示在OCN/SCN...XY中XY的X原子与NCO/NCS的N原子之间由两条键径相连接,在NCO/NCS...XY中X原子与O/S原子也由两条键径相连. 拉普拉斯量等值线图表明X原子的原子核、X原子的电子发散区、N, O/S原子的电子浓集区以及N, O/S原子的电子发散区在同一条直线上. 此拓扑结构说明在研究的复合物中确实存在氢/卤键. 另外, N-H

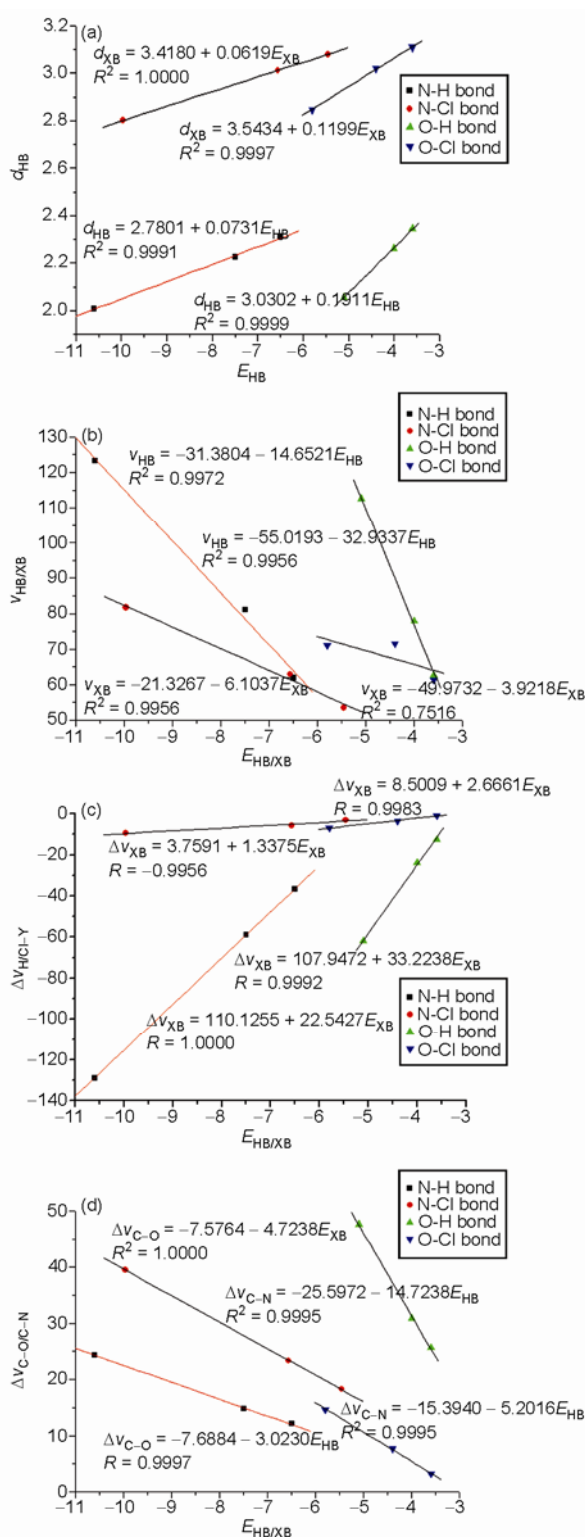


图 3 (a) 弱键键能与键长间的关系; (b) 弱键键能与振动频率间的关系; (c) 键能与 H/Cl-X 键振动频率改变值间的关系; (d) 键能与 C-O/C-N 键振动频率改变值间的关系

键键鞍点处的电荷密度在 0.0110~0.0242 a.u. 之间, O/S-H 键键鞍点处的电荷密度在 0.0070~0.0129 a.u. 之间, 这些数值均在 Cremer 提出的氢键标准^[45, 46] 0.002~0.040 a.u. 之间. 对比氢键和卤键可以发现, 对相同的电子给体 B 和相同 Y 原子, 卤键键鞍点处的电荷密度 ρ_c 小于氢键键鞍点处的 ρ_c .

对比不同弱键键鞍点处的电荷密度可以看出, 对相同的 XY, N-X 键键鞍点处的电荷密度 ρ_c 大于 O-X 键键鞍点处的 ρ_c . 电荷密度 ρ_c 越大, 作用越强, 因此 XY 更倾向于与 N 原子结合. 对于相同的电子给体, XY 与 N (或 O/S) 原子间的作用按 Y = F, Cl, Br 的顺序逐渐减弱. 这些结论与能量及构型讨论结果相一致. 键能与键鞍点处电荷密度的线性关系见图 5. $E_{HB/XB}$ 越大, 键鞍点处的电荷密度 ρ_c 也越大. N-H, N-Cl, O-H 和 O-Cl 键键鞍点处的 ρ_c 与 $E_{HB/XB}$ 间的相关系数分别为 0.9999, 0.9989, 0.9997 和 0.9306.

3.2.2 键鞍点处的拉普拉斯量及能量密度

根据 Bader 的 AIM 理论, 拓扑参数如拉普拉斯量 $\nabla^2\rho(r_c)$ 、能量密度 H_c (动能密度 G_c 与势能密度 V_c 之和), $-G_c/V_c$ 等可以用来描述化学键类型. 表 2 列出了键鞍点处的 $\nabla^2\rho(r_c)$, G_c , V_c , H_c 和 $-G_c/V_c$ 值. 表 2 显示了 OCN/SCN...XY 中 N-X 键和 NCO/NCS...XY 中 O/S-X 键键鞍点处的 $\nabla^2\rho(r_c)$ 和 H_c 均为正值, 且 $-G_c/V_c$ 大于 1. 根据 Bader^[39] 和 Cremer^[47] 的标准, NCO/NCS 自由基与 XY 间的作用属于非共价相互作用. 对比 OCN/SCN...XY 和 NCO/NCS...XY, N...X 键键鞍点处的 $\nabla^2\rho(r_c)$ 和 H_c 均大于 O/S...X 键键鞍点处的 $\nabla^2\rho(r_c)$ 和 H_c , 说明 N...X 键的离子特性更突出. 当电子给体和 X 原子相同时, 按 Y = F, Cl, Br 的顺序离子性逐渐减弱.

3.3 自然轨道分析(NBO)

典型氢键体系的 NBO 分析表明, 在形成氢键的过程中存在着电子由电子给体到电子受体的转移, 二级微扰稳定化能 Δ^2E 可以作为氢键强弱的量度^[40].

表 3 列出电子给体和电子受体的轨道类型、轨道中的电子占据数、从电子给体到电子受体的电荷转移量 (q_{CT}) 以及电子给体与电子受体间作用的二级微扰稳定化能 (Δ^2E). 因为 NCO 和 NCS 为自由基, 因此 α 和 β 轨道的性质分别列出. 以 OCN...HF 为例, N 原子的孤对电子轨道 (其中 α 轨道的电子占据数为 0.9874e,

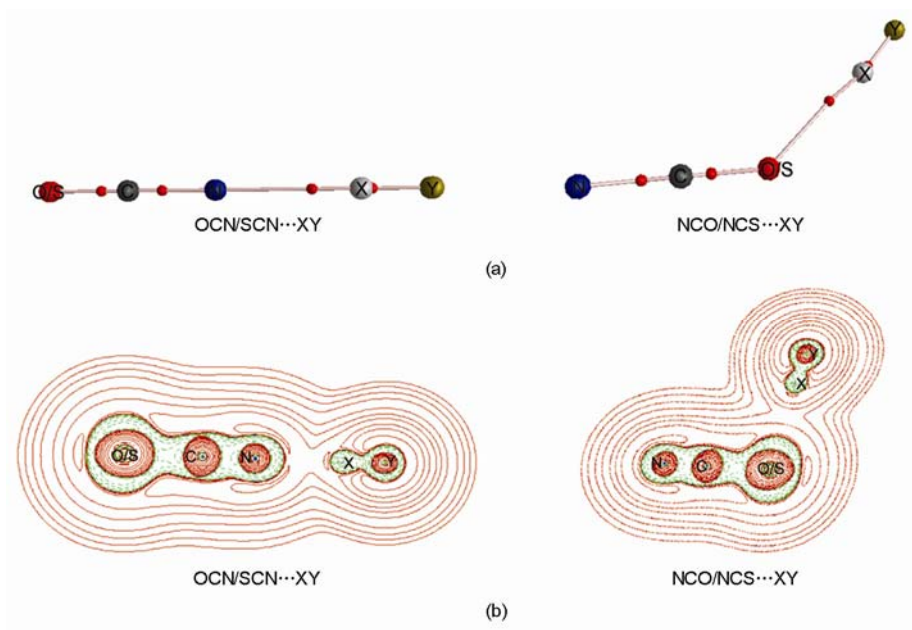


图 4 所研究分子的分子图和拉普拉斯量等值线图. (a) 分子图; (b) 拉普拉斯量等值线图

表 2 弱键键鞍点处的电子密度拓扑性质及能量密度性质(单位: a.u.)

Complexes	ρ_c	$\nabla^2 \rho(r_c)$	G_c	V_c	H_c	$-G_c/V_c$
OCN...HF	0.0172	0.0822	0.0162	-0.0119	0.0043	1.3613
OCN...HCl	0.0126	0.0491	0.0096	-0.0069	0.0027	1.3913
OCN...HBr	0.0110	0.0399	0.0079	-0.0059	0.0020	1.3390
OCN...ClF	0.0131	0.0601	0.0127	-0.0104	0.0023	1.2214
OCN...Cl ₂	0.0091	0.0417	0.0085	-0.0066	0.0019	1.2912
OCN...ClBr	0.0081	0.0367	0.0074	-0.0056	0.0018	1.3147
NCO...HF	0.0129	0.0681	0.0130	-0.0090	0.0040	1.4444
NCO...HCl	0.0102	0.0393	0.0080	-0.0063	0.0017	1.2698
NCO...HBr	0.0091	0.0320	0.0068	-0.0056	0.0012	1.2143
NCO...ClF	0.0085	0.0446	0.0092	-0.0073	0.0019	1.2606
NCO...Cl ₂	0.0081	0.0078	0.0077	-0.0063	0.0015	1.2356
NCO...ClBr	0.0072	0.0066	0.0066	-0.0053	0.0013	1.2443
SCN...HF	0.0242	0.1044	0.0227	-0.0193	0.0034	1.1762
SCN...HCl	0.0177	0.0688	0.0139	-0.0105	0.0034	1.3238
SCN...HBr	0.0160	0.0512	0.0115	-0.0086	0.0029	1.3372
SCN...ClF	0.0183	0.0813	0.0179	-0.0152	0.0027	1.1776
SCN...Cl ₂	0.0116	0.0490	0.0111	-0.0090	0.0021	1.2333
SCN...ClBr	0.0095	0.0291	0.0073	-0.0056	0.0017	1.3036
NCS...HF	0.0093	0.0278	0.0058	-0.0036	0.0022	1.6111
NCS...HCl	0.0077	0.0207	0.0042	-0.0033	0.0009	1.2727
NCS...HBr	0.0068	0.0177	0.0038	-0.0030	0.0008	1.2667
NCS...ClF	0.0138	0.0498	0.0110	-0.0095	0.0027	1.1579
NCS...Cl ₂	0.0086	0.0286	0.0058	-0.0045	0.0021	1.2889
NCS...ClBr	0.0078	0.0256	0.0052	-0.0040	0.0017	1.3000

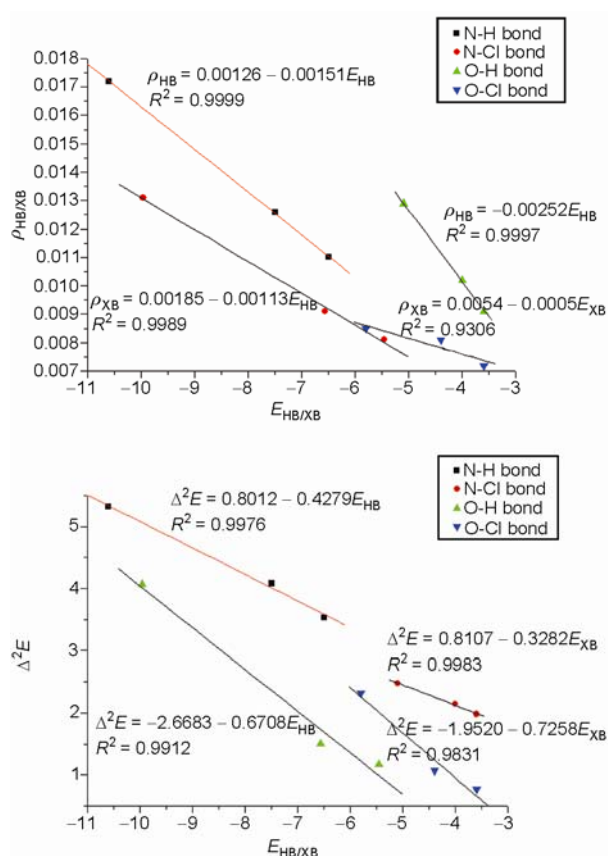


图 5 (a) 键能与键鞍点处电荷密度的关系; (b) 键能与二级微扰稳定化能的关系

β 轨道的电子占据数为 0.9848e) 为给体轨道, HF 分子中的 H-F 反键轨道为受体轨道. 在 $OCN \cdots HF$ 形成过程中, 电荷从 NCO 向 HF 转移, 转移的电荷数为

0.0064e, $\Delta^2 E$ 分别为 2.06 和 3.26 kcal/mol. 由表 3 可以看出, 在所有的 $NCO/NCS \cdots XY$ 形成过程中, 电荷均由 O/S 的孤对电子轨道转移到 X-Y 的反键轨道上; 在 $OCN/SCN \cdots XY$ 复合物中, 电荷由 N 的孤对电子轨道也转移到 X-Y 的反键轨道上. 总的来说, 电荷均由 NCO/NCS 自由基移向 XY . 对比两类构型, $OCN/SCN \cdots XY$ 形成过程中的 q_{CT} 和 $\Delta^2 E$ 的值均大于 $OCN/SCN \cdots XY$ 形成中的 q_{CT} 和 $\Delta^2 E$ 的值; 对相同的电子给体 B 和相同的 X 原子, q_{CT} 和 $\Delta^2 E$ 按 $Y = F, Cl, Br$ 的顺序逐渐增大, 此顺序与键能顺序一致. 图 5 给出了 $E_{HB/XB}$ 和 $\Delta^2 E$ 间的线性关系图, 可以看出, 二者间存在较好的线性关系. 由此我们可以得出结论: 在氢/卤键形成过程中, 电荷转移起着比较重要的作用, 它决定着氢/卤键体系的稳定性.

3.4 自旋电子密度转移

对一个体系而言, 总电荷密度为 α 和 β 电荷密度之和, $\rho(\text{total}) = \rho(\alpha) + \rho(\beta)$; α 和 β 电荷密度之差 ($\Delta\rho = \rho(\alpha) - \rho(\beta)$) 定义为自旋电子密度. XY 分子的 $\Delta\rho$ 等于零, NCO 和 NCS 为自由基, 因此自旋电子密度为 1. 计算结果表明, NCO 自由基中 N、C 和 O 原子的自旋电子密度分别为 0.9182、-0.2894 和 0.3712. NCS 自由基中 N、C 和 S 原子分别为 1.1436、-0.8588 和 0.7152. 由此可见, 在 NCO 和 NCS 中, 自旋电子密度主要集中在 N 原子. 为了说明氢/卤键形成过程中的自旋电子密度转移, 表 4 列出了弱键形成前后自旋电子密度的改变值.

计算结果表明, 在氢/卤键形成过程中, 自旋电

表 3a 复合物 $OCN/NCO \cdots XY$ 中的 NBO 结果^{a)}

Complexes	Donor NBOs	δ	Acceptor NBOs	δ	q_{CT}	$\Delta^2 E$ ^{b)}
$OCN \cdots HF$	N lone pair	0.9874	H-F anti-bond	0.0025	-0.0064	2.06
		0.9848		0.0046		3.26
$OCN \cdots HCl$	N lone pair	0.9869	H-Cl anti-bond	0.0025	-0.0063	1.65
		0.9847		0.0042		2.43
$OCN \cdots HBr$	N lone pair	0.9869	H-Br anti-bond	0.0026	-0.0061	1.44
		0.9848		0.0041		2.09
$OCN \cdots ClF$	N lone pair	0.9855	Cl-F anti-bond	0.0040	-0.0068	1.68
		0.9826		0.0062		2.39
$OCN \cdots ClCl$	N lone pair	0.9874	Cl-Cl anti-bond	0.0025	-0.0019	0.61
		0.9858		0.0026		0.89
$OCN \cdots ClBr$	N lone pair	0.9876	Cl-Br anti-bond	0.0013	-0.0011	0.47
		0.9863		0.0021		0.70
$NCO \cdots HF$	O lone pair	0.9906	H-F anti-bond	0.0012	-0.0024	0.47
		0.9847				0.74
		0.9898				0.61
		0.8878				0.66

附表 3(a)

Complexes	Donor NBOs	δ	Acceptor NBOs	δ	q_{CT}	$\Delta^2 E^b$
NCO...HCl	O lone pair	0.9903	H-Cl anti-bond	0.0013	-0.0024	0.57
		0.8693				0.48
		0.9895				0.67
		0.8840				0.42
NCO...HBr	O lone pair	0.9903	H-Br anti-bond	0.0015	-0.0026	0.53
		0.8660				0.44
		0.9895				0.63
		0.8829				0.38
NCO...ClF	O lone pair	0.9898	H-F anti-bond	0.0022	-0.0033	0.57
		0.8737				0.53
		0.9890				0.65
		0.8832				0.57
NCO...ClCl	O lone pair	0.9904	H-Cl anti-bond	0.0011	-0.0007	0.20
		0.8695				0.32
		0.9897				0.24
		0.8803				0.31
NCO...ClBr	O lone pair	0.9906	H-Br anti-bond	0.0009	-0.0001	0.11
		0.8709				0.26
		0.9899				0.14
		0.8793				0.26

a) 上行为 α 轨道数据, 下行为 β 轨道数据; b) $\Delta^2 E$ 单位(kcal mol⁻¹)

表 3b 复合物 SCN/NCS...XY 中的 NBO 结果

Geometry (a)	Donor NBOs	δ	Acceptor NBOs	δ	q_{CT}	$\Delta^2 E$ (kcal mol ⁻¹)
SCN...HF	N lone pair	0.9823	H-F anti-bond	0.0058	-0.0137	4.51
		0.9792		0.0082		5.76
SCN...HCl	N lone pair	0.9821	H-Cl anti-bond	0.0053	-0.0115	3.42
		0.9794		0.0070		4.30
SCN...HBr	N lone pair	0.9823	H-Br anti-bond	0.0051	-0.0106	2.97
		0.9797		0.0070		3.73
SCN...ClF	N lone pair	0.9791	H-F anti-bond	0.0078	-0.0149	3.21
		0.9753		0.0106		4.01
SCN...ClCl	N lone pair	0.9836	H-Cl anti-bond	0.0029	-0.0043	1.02
		0.9816		0.0041		1.29
SCN...ClBr	N lone pair	0.9876	H-Br anti-bond	0.0013	-0.0011	0.47
		0.9862		0.0021		0.70
NCS...HF	S lone pair	0.9930	H-F anti-bond	0.0024	-0.0067	0.08
		0.9398				1.24
		0.9924				0.11
		0.9477				1.44
NCS...HCl	S lone pair	0.9929	H-Cl anti-bond	0.0028	-0.0068	0.07
		0.9376				1.15
		0.9925				0.09
		0.9454				1.35
NCS...HBr	S lone pair	0.9929	H-Br anti-bond	0.0030	-0.0068	0.03
		0.9370				1.05
		0.9926				0.05
		0.9448				1.23
NCS...ClF	S lone pair	0.9923	H-F anti-bond	0.0112	-0.0109	0.39
		0.9308				3.09
		0.9917				0.41
		0.9356				3.89
NCS...ClCl	S lone pair	0.9928	H-Cl anti-bond	0.0043	-0.0034	0.05
		0.9354				1.12
		0.9925				0.06
		0.9426				1.36
NCS...ClBr	S lone pair	0.9928	H-Br anti-bond	0.0036	-0.0065	0.03
		0.9358				0.91
		0.9925				0.04
		0.9431				1.10

表 4 所研究复合物中的自旋电子密度转移

Complexes	$\Delta\rho(\text{N})$	$\Delta\rho(\text{C})$	$\Delta\rho(\text{O/S})$	$\Delta\rho(\text{X})$	$\Delta\rho(\text{Y})$
OCN...HF	0.0016	-0.0117	0.0122	-0.0002	-0.0018
OCN...HCl	0.0012	-0.0073	0.0076	0.0007	-0.0022
OCN...HBr	0.0012	-0.0060	0.0062	0.0009	-0.0023
OCN...ClF	0.0014	-0.0082	0.0083	-0.0028	0.0022
OCN...Cl ₂	0.0005	-0.0022	0.0023	-0.0014	0.0010
OCN...ClBr	0.0005	-0.0008	0.0008	0.0009	-0.0012
NCO...HF	0.0039	0.0227	-0.0261	0.0000	-0.0005
NCO...HCl	0.0025	0.0156	-0.0176	0.0002	-0.0006
NCO...HBr	0.0021	0.0612	-0.0147	0.0002	-0.0006
NCO...ClF	0.004	0.0123	-0.0157	0.0079	-0.0094
NCO...Cl ₂	0.0015	0.0042	-0.0054	0.0039	-0.0044
NCO...ClBr	0.0011	0.0015	-0.0023	0.0038	-0.0043
SCN...HF	-0.0287	0.0189	0.0123	-0.0007	-0.0017
SCN...HCl	-0.0204	0.0133	0.0091	0.0003	-0.0023
SCN...HBr	-0.0175	0.0114	0.0080	0.0006	-0.0025
SCN...ClF	-0.0188	0.012	0.0089	0.0084	-0.0105
SCN...Cl ₂	-0.0094	0.0058	0.0044	0.0039	-0.0048
SCN...ClBr	-0.0063	0.0039	0.0031	0.0038	-0.0045
NCS...HF	0.0139	0.0181	-0.0005	-0.0006	-0.0009
NCS...HCl	0.0093	-0.0074	-0.0007	-0.0003	-0.0010
NCS...HBr	0.0082	-0.0062	-0.0008	-0.0001	-0.0010
NCS...ClF	0.0138	-0.0118	0.0017	-0.0128	0.0091
NCS...Cl ₂	0.0052	-0.0044	0.0006	-0.0042	0.0028
NCS...ClBr	0.0038	-0.0033	0.0006	0.0028	-0.0039

子密度发生重排. 虽然所有复合物中 X 和 Y 原子的自旋电子密度不为零, 但二者之和均小于 0.0020, 说明自旋电子密度在电子给体和电子受体间的转移可以忽略. 在 OCN...XY 中, C 原子处的自旋电子密度减少而 N、O 原子处自旋电子密度增加, 且 O 原子的自旋密度增加值大于 N 原子处的增加值, 由此可以说明, 自旋电子密度主要由 C 原子转向 O 原子, O 原子位于 XY 分子的反方向; 在 NCO...XY 中, 自旋电子密度主要由 O 原子转向 N 原子和 C 原子, CN 原子位于 XY 分子的反方向. NCS 中的自旋电子密度转移与 NCO...XY 中类似.

总的来说, 在氢/卤键形成过程中, 自旋电子密度在电子给体和电子受体间的转移比较少, 但它在自由基内部发生重排, 对本文中研究的所有复合物来说, 自旋电子密度均向 XY 分子相反的位置

转移.

4 结论

本论文从理论角度研究了 NCO/NCS 自由基与 XY 分子间的 σ -型氢/卤键, 对比讨论了两类氢/卤键的性质, 主要得到以下结论:

(1) 氢/卤原子与 N 原子相连形成的复合物要比与 O/S 原子相连形成的复合物稳定; 氢/卤键的稳定性由分子静电势决定, 而非原子电负性;

(2) 对相同的电子给体 B(B = N, O/S)和相同的 X 原子来说, 化学键的强度顺序为 B...HF/ClF > B...HCl/Cl₂ > B...HBr/ClBr.

(3) 拓扑分析表明, NCO/NCS 与 XY 间的作用属于非共价相互作用, N...X 键的离子性比 O/S...X 键

明显.

(4) 在氢/卤键形成过程中, 电荷由 NCO/NCS 向 XY 转移. 自旋电子密度在电子给体和电子受体间的

转移比较少, 但它在自由基内部发生重排, 对本文中研究的所有复合物来说, 自旋电子密度均向 XY 分子相反的位置转移.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20973053, 21073051, 21102033, 21171047)、河北省自然科学基金(B2010000371, B2011205058)及河北省教育厅基金(ZD2010126)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Jeffrey GA. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. New York : Oxford University Press, 1997
- 2 Desiraju GR, Steiner T. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. USA: Oxford University Press, 2001
- 3 Hadži D. *Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding*. Chichester: John Wiley & Sons, 1997
- 4 Metrangolo P, Neukirsch J, Pilati T, Resnati G. Halogen bonding based recognition processes: A world parallel to hydrogen bonding. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 386–395
- 5 Metrangolo P, Resnati G. *Halogen Bonding: Fundamentals and Applications (Structure and Bond)*. Berlin: Springer, 2008
- 6 Brinck T, Murray JS, Politzer, P. Surface electrostatic potentials of halogenated methanes as indicators of directional intermolecular interactions. *Int J Quantum Chem*, 1992, 19: 57–64
- 7 Politizer P, Lane P, Concha MC, Ma Y, Murray JS. An overview of halogen bonding. *J Mol Model*, 2007, 13: 305–311
- 8 Politizer P, Lane P, Concha MC, Ma Y, Murray JS. Halogen bonding and the design of new materials: Organic bromides, chlorides and perhaps even fluorides as donors. *J Mol Model*, 2007, 13: 643–650
- 9 Scheiner S. *Hydrogen Bonding—A Theoretical Perspective*, Oxford: Oxford University Press, 1997
- 10 Politizer P, Murray JS, Lane P. σ -Hole bonding and hydrogen bonding: Competitive interactions. *Int J Quantum Chem*, 2007, 27: 3046–3052
- 11 Riley KE, Murray JS, Politzer P, Concha MC, Hobza P. Br...O complexes as probes of factors affecting halogen bonding: Interactions of bromobenzenes and bromopyrimidines with acetone. *J Chem Theor Comp*, 2009, 5: 155–163
- 12 Murray JS, Lane P, Politizer P. Expansion of the sigma-hole concept. *J Mol Model*, 2009, 15: 723–729
- 13 Hobza P, Havlas Z. Blue-shifting hydrogen bonds. *Chem Rev*, 2000, 100: 4253–4264
- 14 Solimannejad M, Scheiner S. Weak hydrogen bonds in complexes pairing monohalomethanes with neutral formic acid. *Chem Phys Lett*, 2006, 424: 1–6
- 15 Solimannejad M, Scheiner S. Hydrogen bonding of radicals: Interaction of dimethyl ether with HOO, HOOH, and HOO⁻. *Chem Phys Lett*, 2006, 429: 38–42
- 16 Solimannejad M, Scheiner S. Stabilities and properties of complexes pairing hydroperoxyl radical with monohalomethanes. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 5948–5951
- 17 Solimannejad M, Azimi GPL. Characterization of hydrogen bonds in the interactions between HO₂ radical and amides. *Chem Phys Lett*, 2004, 400: 185–190
- 18 Aloisio S, Francisco JS. Complexes of hydroxyl and hydroperoxyl radical with formaldehyde, acetaldehyde, and acetone. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 3211–3224
- 19 Solimannejad M, Massahi S, Scheinerb S. Existence and characterization of HOO–HOOH radical-molecule complexes: A computational study. *J Mol Struct: Theochem*, 2009, 913: 50–53
- 20 Parreira RLT, Galembeck SE. Characterization of hydrogen bonds in the interactions between the hydroperoxyl radical and organic acids. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 15614–15622
- 21 Torrent SM, Anglada, JM. The gas-phase hydrogen bond complexes between formic acid with hydroxyl: A theoretical study. *Chem Phys Chem*, 2004, 2: 183–191
- 22 Wang B, Hou H. Theoretical investigations on the SO₂ + HO₂ reaction and the SO₂–HO₂ radical complex. *Chem Phys Lett*, 2005, 410: 235–241
- 23 Espinosa GJ. Theoretical study of the trapping of the OOH radical by coenzyme Q. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 920–927
- 24 Lissianski VV, Zamansky VM, Gardiner JWC. *Gas Phase Combustion Chemistry*, New York: Springer-Verlag, GmbH & Co. kGaA, 2000.

- 25 Miller JA, Bowman CT. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. *Prog Energy Combust Sci*, 1989, 15: 287–338
- 26 Perry RA, Siebers DL. Rapid reduction of nitrogen oxides in exhaust gas streams. *Nature*, 1986, 324: 657–658
- 27 Miller JA, Bowman CT. Kinetic modeling of the reduction of nitric oxide in combustion products by isocyanic acid. *Int J Chem Kinet*, 1991, 23: 289–313
- 28 Becker KH, Schmidt F, Wiesen P. Temperature and pressure dependence of the $\text{NCO} + \text{C}_2\text{H}_2$ reaction. *Chem Phys Lett*, 1995, 235: 230–234
- 29 Gao, Y, Macdonald RG. Determination of the rate constant for the $\text{NCO}(\text{X}^2\Pi) + \text{O}(\text{P})$ reaction at 292 K. *J Phys Chem*, 2003, 107: 4625–4635
- 30 Holland R, Style DWG, Dixon RN, Ramsay DA. Emission and absorption spectra of NCO and NCS. *Nature*, 1958, 182: 336–337
- 31 Misra P, Mathews CW, Ramsay DA. Analysis of the $00^0_1 \text{A}^2\Sigma^+-00^0_0 \text{X}^2\Pi$ Band of ^{14}NCO and ^{15}NCO . *J Mol Spectrosc*, 1988, 130: 419–423
- 32 Li Y, Iwata S. Potential energy surfaces of the ground and low-lying states of HCCS and NCS: CASSCF, MRCI and CCSD(T) studies. *Chem Phys Lett*, 1997, 273: 91–97
- 33 Rajendra P. A Theoretical study of fine and hyperfine interactions in NCO and CNO radicals. *J Chem Phys*, 2004, 120: 10089–10100
- 34 Arunan E. Hydrogen bonding and other molecular interactions. *Curr Sci*, 2008, 92: 17–18
- 35 Ting M, Peters NJS. Hydrogen bonding between FNO and H_2O : Structure and energetics. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 11316–11317
- 36 Gaussian 03, Revision D.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc, 2004
- 37 Boys SF, Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol Phys*, 1970, 19: 553–566
- 38 Reed AE, Curtiss LA, Weinhold F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem Rev*, 1988, 88: 899–923
- 39 Bader RFW. *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*. Oxford: Oxford University Press, 1990
- 40 Popelier P. *Atoms in Molecules: An Introduction*. London: Pearson Education, 2000
- 41 Matta CF, Boyd RJ. An introduction to the quantum theory of atoms in molecules. In: Matta CF, Boyd RJ, Eds. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. kGaA, 2007
- 42 Biegler-König F. AIM 2000, Version 1.0. Germany, Bielefeld: University of Applied Science, 2000
- 43 Jabłoński M, Palusiak M. Basis set and method dependence in atoms in molecules calculations. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 2240–2244
- 44 Hobza PZ. Intermolecular interactions between medium-sized systems. Nonempirical and empirical calculations of interaction energies. Successes and failures. *Chem Rev*, 1988, 88: 871–897
- 45 Sanz P, Yanez M, Mó O. Competition between $\text{X}\cdots\text{H}\cdots\text{Y}$ intramolecular hydrogen bonds and $\text{X}\cdots\text{Y}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$, and $\text{Y} = \text{Se}, \text{Te}$) chalcogen-chalcogen interactions. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 4661–4668
- 46 Hazra AB, Pal S. Weak interaction between HCHY ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}$) and LiCl : A theoretical study. *J Mol Struct: Theochem*, 2000, 497: 157–163
- 47 Cremer D, Kraka E. Chemical bonds without bonding electron density — does the difference electron density analysis suffice for a description of the chemical bond? *Angew Chem Int Ed*, 1984, 23: 627–628

Computational studies on the σ -type interactions between NCO/NCS radical and XY(X = H, Cl; Y = F, Cl, and Br)

LI XiaoYan, ZENG YanLi, ZHANG XueYing, ZHENG ShiJun, MENG LingPeng*

Institute of Computational Quantum Chemistry, College of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China

*Corresponding author (email: menglp@mail.hebtu.edu.cn)

Abstract: The triatomic radicals NCO and NCS are of interest in atmospheric chemistry, and both the ends of these radicals can potentially serve as electron donors during the formation of σ -type hydrogen/halogen bonds with electron acceptors XY (X = H, Cl; Y = F, Cl, and Br). The geometries of the weakly bonded systems NCO/NCS $\cdots$ XY were determined at the MP2/aug-cc-pVDZ level of calculation. The results obtained indicate that the geometries in which the hydrogen/halogen atom is bonded at the N atom are more stable than those where it is bonded at the O/S atom, and that it is the molecular electrostatic potential (MEP)—not the electronegativity—that determines the stability of the hydrogen/halogen bond. For the same electron donor (N or O/S) in the triatomic radical and the same X atom in XY, the bond strength decreases in the order Y = F > Cl > Br. In the hydrogen/halogen bond formation process for all of the complexes studied in this work, transfer of spin electron density from the electron donor to the electron acceptor is negligible, but spin density rearranges within the triatomic radicals, being transferred to the terminal atom not interacting with XY.

Keywords: NCO/NCS radical, hydrogen bond, halogen bond, spin electron density