N—H…O红移氢键和蓝移氢键的理论研究*

杨 颙** 张为俊 裴世鑫 邵 杰 黄 伟 高晓明

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031)

摘要 用理论方法研究了复合物 HCHO…HNO, HCOOH…HNO, HCHO…NH_3, HCOOH…NH_3, HCHO…NH_2F 和 HCOOH…NH_2F 分子间氢键. 在 MP2/6-31+G(d,p), MP2/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p)和 B3LYP/6-311++G(d,p)水平上, 利用标准方法和均衡校正方法对 6 种复合物进行了几何优化和振动频率计算. 计算结果表明: 在复合物 HCHO…HNO 和 HCOOH…HNO 中, HNO 中 N—H 键强烈收缩, 存在显著的 N—H…O 蓝移氢键. 在复合物 HCHO…NH_3, HCOOH…NH_3, HCHO…NH_2F 和 HCOOH…NH_2F 中, NH_3 和 NH_2F 中 N—H 键伸长, 存在 N—H…O 红移氢键. 利用自然键轨道(NBO)分析表明, 电子供体轨道和电子受体轨道之间相互作用的稳定化能、电子密度重排、轨道再杂化和结构重组是决定氢键红移和蓝移的主要因素. 其中, 轨道间稳定化能属于键伸长效应, 电子密度重排、轨道再杂化和结构重组属于键收缩效应. 在复合物 HCHO…HNO 和 HCOOH…HNO 中, 由于键收缩效应处于优势地位导致 N—H…O 蓝移氢键存在. 在复合物 HCHO…NH_3, HCOOH…NH_3, HCHO…NH_2F 和 HCOOH…NH_2F 中, 键伸长效应居于主导地位, N—H…O 红移氢键出现.

关键词 蓝移氢键 红移氢键 电子密度拓扑分析 自然键轨道分析

由于氢键在化学、物理和生物等领域中发挥着关键的作用, 因而对其本质进行深入的研究具有重要的意义[1~3]. 量子化学计算方法为深入研究氢键的本质, 延伸氢键的概念提供了有效工具[4]. 特别是蓝移氢键在实验和理论上的发现, 更是引起了研究人员的广泛关注[5~10]. 对于蓝移氢键这一不寻常的现象, 许多理论化学工作者已经对其产生机理进行了解释[11~17]. Hobza等人[11]认为蓝移氢键和红移氢键之间存在着本质不同. 对于正常的X—H…Y红移氢键, 电子主要由电子供体内孤对电子轨道进入电子受体内X—H反键轨道, 引起X—H键的伸长并导致红移氢键的出现. 而蓝移氢键形成属于两步过程, 第一步稳定化能使电子主要进入电子受体的其他部分, 从而导致电子受体其他键伸长, 第二步电子受体内部结构

收稿日期: 2005-06-03; 接受日期: 2005-12-26
* 中国科学院知识创新方向性项目(批准号: KJCX2-SW-H08)和国家自然科学基金(批准号: 20477043)资助项目
** E-mail: yongyang@aiofm.ac.cn

重组, 促使X—H键收缩, 振动频率蓝移. 而另一些研究人员认为蓝移氢键和红移氢键之间本质上没有区别[13~17]. 最近, Alabugin等人[16]研究指出, 蓝移氢键和红移氢键形成主要是由轨道间稳定化能(伸长效应)和轨道再杂化(收缩效应)两种效应决定的, 当伸长效应处于优势地位, 则表现为红移氢键, 相反, 则表现为蓝移氢键.

此外, 值得注意的是无论是理论还是实验上, 蓝移氢键研究主要集中于C—H键, 涉及到N—H键非常少. Alabugin等人[16]从理论上预测在N—H…Y氢键中, 只有当轨道间稳定化能非常弱时(< 13 kJ •mol^{-1}), N—H蓝移氢键可能存在. Li和Hobza等人[15,18]利用理论方法分别在MP2/6-31G(d,p)和MP2/6-311+G(d,p)水平上, 预测了复合物NHF_2…HF中存在的N—H…F蓝移氢键. 然而, 他们的工作中观测到的蓝移相当小, 仅仅只有 13 和 17 cm^{-1}. 在我们的工作中, 研究复合物HCHO…HNO和HCOOH…HNO内氢键时发现轨道间稳定化能相当强时(> 21 kJ • mol^{-1})仍然存在非 常显著的N—H蓝移氢键(> 100 cm^{-1}), 这与Alabugin的理论预测不一致. 此外, 我们利用理论方法对不同复合物内N—H…O蓝移氢键和红移氢键的产生机理进行了解释.

1　计算方法

在MP2/6-31+G(d,p), MP2/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p)和B3LYP/6-311++G(d,p)水平上, 利用标准方法和均衡校正(counterpoise-corrected)[19,20]方法对复合物进行了几何优化和振动频率计算. 在MP2/6-31+G(d,p), MP2/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p)和B3LYP/6-311++G(d,p)水平上, 利用标准方法对单体进行了几何优化和振动频率计算. 分子间氢键作用能的计算采用Boys和Bernardi提出的均衡校正方法以消除基组重叠误差(BSSE)[20]. 在MP2/6-31+ G(d,p)和MP2/6-311++G(d,p)水平上, 对单体HNO进行了部分优化和振动频率计算. 对于溶剂效应的研究是基于Onsager模型的自洽反应场(SCRF)理论, 在B3LYP/6-31+G(d,p)水平上, 对单体HNO和复合物B进行溶剂存在下的SCRF全优化计算. 在MP2/6-31+G(d,p)水平上, 对系统内的氢键进行了电子密度拓扑分析(AIM)[21]和自然键轨道分析(NBO)[22], 全部计算采用Gaussian 03 程序包完成.

2　结果和讨论

2.1　构型、频率和相互间作用能

所有单体和复合物的优化构型示于图 1, 在MP2/6-31+G(d,p), MP2/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31+G(d,p)和B3LYP/6-311++G(d,p)水平上, 利用标准方法和均衡校正(CP)方法得到的优化构型参数、振动频率变化和分子间相互作用能列于表 1 和 2. 由图 1 可以看出, 所有 6 种复合物中都同时存在一个N—H…O氢键和一个X—H…Y(X=O和C, Y=F, N和O)氢键, 并通过两个氢键构成环状结构. 对于复合物**A**和**B**, MP2和B3LYP方法计算得到N2—H1 键长变化有非常好的一致性. 在复合物**C**, **D**, **E**和**F**中, 可以看到类似结果. 比较两种不同基组计算结果, 可以看到基组对优化构型影响并不明显, 一致性较好. 由于基组重叠误差(BSSE)的存在, 标准方法优化复合物时, 一般过高地估计了分子间作用力[19]. 为了消除基组重叠误差对复合物构型的影响, 我们利用均衡校正方法对本文涉及到的所有复合物进行了构型优化. 比较标准方法和均衡校正方法优化得到的复合物构型, 可以看出均衡校正方法得到的优化构型中O…H和Y…H(Y=F, N和O)键长比标准方法明显增长.

从表 2 可以看到, 在复合物**C**, **D**, **E**和**F**中, 与单体相比, N1—H2(N1—H3)键长伸长, 振动频率减小, 表现为N—H…O红移氢键. 而在复合物**A**和**B**中, 与单体相比, 电子受体HNO中的N2—H1 键强烈收缩, 振动频率增大, 表现为N—H…O蓝移氢键. 计算结果表明: 不同水平上, 复合物**A**和**B**中的N—H键振动频率蓝移最大达到 144 cm^{-1}, 最小也达到了 108 cm^{-1}. 尽管最近的理论研究已经证实复合物NHF_2…HF中存在N—H…F蓝移氢键, 然而在MP2/6-311+G(d,p)水平上该复合物中N—H键振动频率蓝移仅仅 13 cm^{-1}[15]. 表 2 列出了所有水平计算下得到的相互作用能和经CP校正, 零点能校正(ZPE)后的相互作用能, 可以看出CP校正和ZPE校正能量均较大, 表明进行相互作用能计算时实行CP校正和ZPE校正是很必要的. 计算结果显示 6 种复合物中, 复合物**D**分子间相互作用

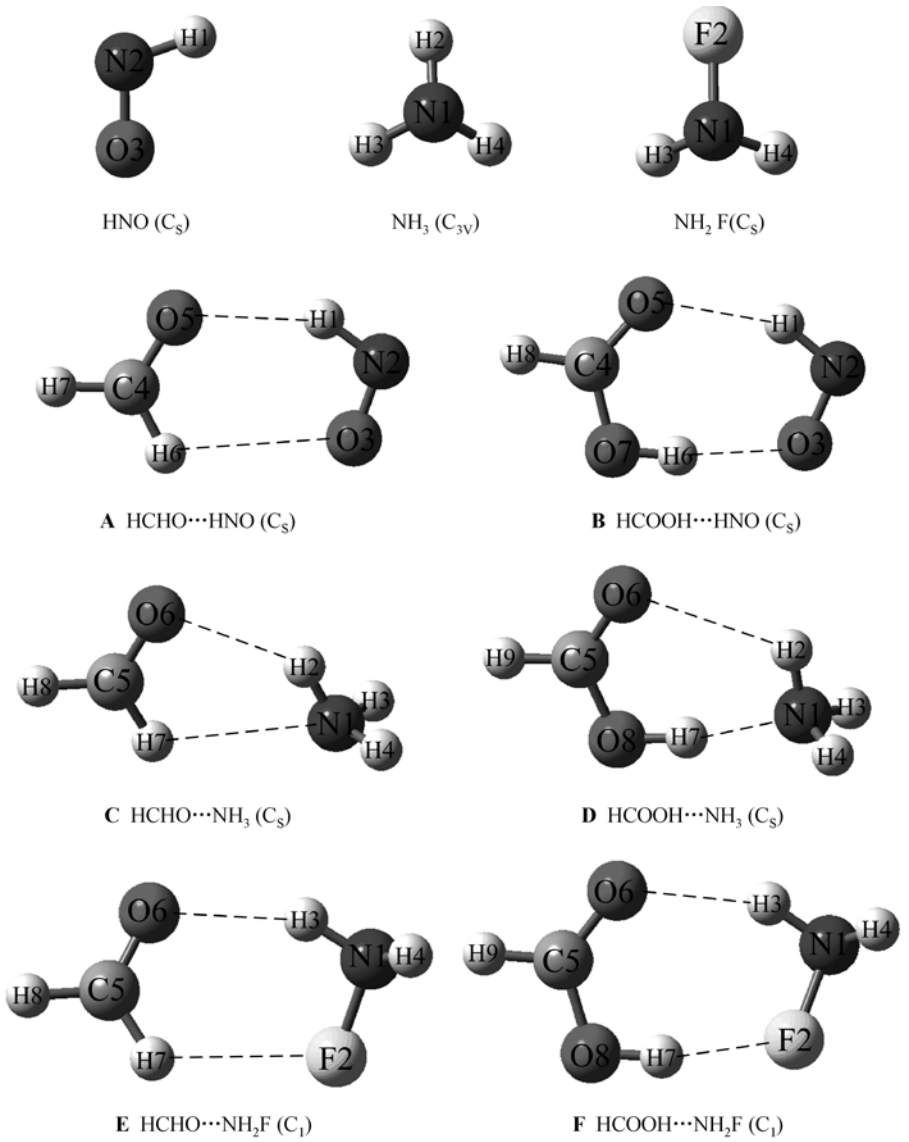

图 1 单体和复合物的优化构型

能最大, 复合物 **C** 分子间相互作用能最小.

2.2 电子密度拓扑分析(AIM)

为了更深入地洞察氢键本质, 对 6 种复合物进行了电子密度拓扑分析. 根据Bader提出的"分子内原子(AIM)"理论[21], 一个分子电子密度分布的拓扑性质取决于电子密度的梯度矢量场$\nabla\rho(r)$和Laplacian量$\nabla^2\rho(r)$. 电子密度$\rho(r)$在三维空间的 3 个方向上的二阶导数构成了电子密度的Hessian矩阵, 该矩阵的本征值个数为 3, 并且满足$\nabla^2\rho(r) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, λ_i为该点处电子密度的Hessian矩阵本征值. 如果Hessian矩阵 3 个本征值一正两负, 记做(3,–1)关键点, 称为键鞍点(BCP), 表明两原子间成键. 如果Hessian矩阵 3 个本征值两正一负, 记做(3,+1)关键点, 称为环鞍点(RCP), 表明体系内存在环状结构. 键鞍点处的$\rho(r)$通常用来描述键的强度, 一般来说, $\rho(r)$越大, 该化学键的强度越强. Laplacian量$\nabla^2\rho(r)$通常用来描述化学键的性质. Popelier等人[23,24]基于电子密度拓扑

表 1　单体和复合物优化构型的部分参数(键长: Å)

		MP2/6-31+G(d,p)		MP2/6-311++G(d,p)		B3LYP/6-31+G(d,p)		B3LYP/6-311++G(d,p)	
		标准	CP	标准	CP	标准	CP	标准	CP
HNO	*r*(N2—H1)	1.0508		1.0548		1.0638		1.0646	
	r(N2—O3)	1.2374		1.2212		1.2086		1.1997	
NH_3	*r*(N1—H2)	1.0114		1.0134		1.0157		1.0143	
NH_2F	*r*(N1—H3)	1.0195		1.0201		1.0238		1.0219	
	r(N1—F2)	1.4434		1.4193		1.4401		1.4336	
A	*r*(N2—H1)	1.0452	1.0453	1.0482	1.0486	1.0572	1.0575	1.0565	1.0570
	r(N2—O3)	1.2419	1.2415	1.2256	1.2252	1.2141	1.2141	1.2052	1.2052
	r(O5—H1)	2.2014	2.2707	2.2464	2.3117	2.1959	2.2233	2.2325	2.2336
	r(O3—H6)	2.7223	2.8168	2.7605	2.8645	2.7794	2.7946	2.7622	2.8115
B	*r*(N2—H1)	1.0457	1.0452	1.0483	1.0485	1.0577	1.0570	1.0569	1.0575
	r(N2—O3)	1.2428	1.2423	1.2270	1.2258	1.2173	1.2171	1.2088	1.2084
	r(O5—H1)	2.1024	2.1649	2.1362	2.2028	2.0445	2.0663	2.0637	2.0874
	r(O3—H6)	1.9183	1.9983	1.9196	2.0230	1.8694	1.8915	1.8859	1.9177
C	*r*(N1—H2)	1.0150	1.0142	1.0162	1.0157	1.0188	1.0186	1.0173	1.0171
	r(O6—H2)	2.3117	2.3727	2.3214	2.4072	2.3149	2.3349	2.3319	2.3446
	r(N1—H7)	2.5944	2.7366	2.6501	2.7350	2.6480	2.6809	2.6759	2.6975
D	*r*(N1—H2)	1.0163	1.0151	1.0173	1.0163	1.0196	1.0193	1.0183	1.0179
	r(O6—H2)	2.5447	2.5791	2.5794	2.6053	2.5581	2.5078	2.5517	2.5150
	r(N1—H7)	1.7427	1.8181	1.7507	1.8253	1.7116	1.7375	1.7503	1.7717
E	*r*(N1—H3)	1.0225	1.0219	1.0225	1.0220	1.0274	1.0273	1.0256	1.0253
	r(N1—F2)	1.4514	1.4509	1.4269	1.4259	1.4505	1.4501	1.4441	1.4436
	r(O6—H3)	2.1148	2.1896	2.1316	2.2171	2.0964	2.1223	2.1072	2.1301
	r(F2—H7)	2.5825	2.6855	2.6017	2.7200	2.6309	2.6467	2.5959	2.6412
F	*r*(N1—H3)	1.0236	1.0230	1.0237	1.0228	1.0298	1.0295	1.0279	1.0273
	r(N1—F2)	1.4599	1.4583	1.4353	1.4327	1.4622	1.4619	1.4554	1.4550
	r(O6—H3)	2.0907	2.1434	2.1146	2.1829	2.0379	2.0645	2.0514	2.0778
	r(F2—H7)	1.8707	1.9381	1.8801	1.9983	1.8376	1.8599	1.8630	1.8971

分析, 建议了 8 个标准用来判定体系内是否存在氢键. Lipkowski等人[25]进一步指出其中 3 个标准是最常用且本质的, 即在X—H…Y体系中, H…Y间存在键鞍点, 其电子密度和它的Laplacian量应该分别在 0.002~0.04 和 0.02~0.15 au范围内.

表 3 列出了 6 种复合物在 MP2/6-31+G(d,p)水平上电子密度拓扑分析结果, 可以看出复合物 **A** 和 **B** 中 O5…H1 和 O3…H6, 复合物 **C** 和 **D** 中 O6…H2 和 N1…H7 以及复合物 **E** 和 **F** 中 O6…H3 和 F2…H7 的 $\rho(r)$ 和 Laplacian 量 $\nabla^2\rho(r)$ 都落在建议氢键的范围内, 可以断定本文中涉及的 N—H…O 和 X—H…Y(X=O 和 C, Y=F, N 和 O)均属于氢键. 对比所有复合物 N—H…O 氢键, 拓扑分析结果表明 **B**, **E** 和 **F** 内 N—H…O 氢键较强, **C** 和 **D** 内 N—H…O 氢键较弱, 这与复合物中 O…H 键长是完全一致的. 此外可以看到 6 种复合物内都存在一个环鞍点, **A**, **D** 和 **E** 中存在六元环结构, **B** 和 **F** 中存在七元环结构, 而 **C** 中存在五元环结构.

2.3　自然键轨道分析(NBO)

为了洞察蓝移氢键和红移氢键的产生机理, 我们对本文中涉及到的单体和复合物进行了自然键轨道分析(NBO), 表 4 列出了 MP2/6-31+G(d,p)水平上单体和复合物自然键轨道分析结果. 众所周知, 在 X—H…Y 氢键中, Y 原子的孤对电子对 X—H 的反键轨

表 2 复合物键长变化、振动频率变化和相互作用能

		MP2/6-31+G(d,p)		MP2/6-311++G(d,p)		B3LYP/6-31+G(d,p)		B3LYP/6-311++G(d,p)	
		标准	CP	标准	CP	标准	CP	标准	CP
A	Δr(N2—H1) / Å	−0.0056	−0.0055	−0.0066	−0.0062	−0.0066	−0.0063	−0.0081	−0.0076
	$\Delta \nu$(N2—H1) / cm^{-1}	+112	+108	+119	+113	+117	+112	+132	+127
	Δr(N2—O3) / Å	+0.0045	+0.0041	+0.0044	+0.0040	+0.0055	+0.0055	+0.0055	+0.0055
	ΔE/kJ • mol^{-1}	−20.38	−20.17	−17.70	−17.49	−16.15	−16.15	−15.44	−15.44
	ΔE^{CP}/kJ • mol^{-1}	−15.44	−15.65	−13.47	−13.68	−14.73	−14.77	−13.72	−14.27
	$\Delta E^{CP,ZPE}$/kJ • mol^{-1}	−9.46	−9.83	−8.12	−8.16	−8.74	−8.95	−7.78	−8.49
B	Δr(N2—H1) / Å	−0.0051	−0.0056	−0.0065	−0.0063	−0.0061	−0.0068	−0.0077	−0.0071
	$\Delta \nu$(N2—H1) / cm^{-1}	+115	+120	+131	+127	+125	+132	+144	+136
	Δr(N2—O3) / Å	+0.0054	+0.0049	+0.0058	+0.0046	+0.0087	+0.0085	+0.0091	+0.0087
	ΔE/kJ • mol^{-1}	−36.94	−36.57	−33.01	−32.51	−35.23	−35.19	−33.76	−33.72
	ΔE^{CP}/kJ • mol^{-1}	−28.70	−29.08	−25.65	−26.15	−32.64	−32.51	−31.00	−31.46
	$\Delta E^{CP,ZPE}$/kJ • mol^{-1}	−19.12	−19.96	−16.99	−17.49	−22.84	−22.97	−21.42	−22.05
C	Δr(N1—H2) / Å	+0.0036	+0.0028	+0.0028	+0.0023	+0.0031	+0.0029	+0.0030	+0.0028
	$\Delta \nu$(N1—H2) / cm^{-1}	−26, −38	−19, −28	−20, −30	−14, −23	−21, −30	−18, −27	−19, −28	−18, −26
	ΔE/kJ • mol^{-1}	−17.66	−17.24	−16.28	−16.07	−13.85	−13.81	−12.80	−12.76
	ΔE^{CP}/kJ • mol^{-1}	−13.26	−13.56	−12.18	−12.38	−12.59	−12.80	−11.80	−12.01
	$\Delta E^{CP,ZPE}$/kJ • mol^{-1}	−6.49	−7.24	−5.69	−6.40	−5.82	−6.23	−5.40	−5.61
D	Δr(N1—H2) / Å	+0.0049	+0.0037	+0.0039	+0.0029	+0.0039	+0.0036	+0.0040	+0.0036
	$\Delta \nu$(N1—H2) / cm^{-1}	−31, -46	−21, −33	−24, −38	−15, −26	−18, −30	−17, −27	−21. −33	−20, −28
	ΔE/kJ • mol^{-1}	−54.52	−53.97	−51.25	−50.75	−53.18	−53.05	−49.75	−49.62
	ΔE^{CP}/kJ • mol^{-1}	−43.01	−43.56	−41.17	−41.67	−48.4`	−48.37	−45.65	−46.11
	$\Delta E^{CP,ZPE}$/kJ • mol^{-1}	−43.10	−35.02	−32.59	−33.18	−39.46	−39.83	−37.03	−37.61
E	Δr(N1—H3) / Å	+0.0030	+0.0024	+0.0024	+0.0019	+0.0036	+0.0035	+0.0037	+0.0034
	$\Delta \nu$(N1—H3) / cm^{-1}	−23, −19	−13, −13	−17, −15	−10, −9	−29, −19	−27, −18	−30, −20	−27, −18
	Δr(N1—F2) / Å	+0.0080	+0.0075	+0.0076	+0.0066	+0.0104	+0.0100	+0.0105	+0.0100
	ΔE/kJ • mol^{-1}	−23.51	−23.64	−21.51	−21.05	−19.58	−19.54	−19.37	−19.33
	ΔE^{CP}/kJ • mol^{-1}	−18.16	−18.58	−16.07	−16.57	−18.20	−18.33	−18.03	−17.87
	$\Delta E^{CP,ZPE}$/kJ • mol^{-1}	−12.64	−13.35	−10.08	−11.55	−12.68	−12.84	−12.55	−12.43
F	Δr(N1—H3) / Å	+0.0041	+0.0035	+0.0036	+0.0027	+0.0060	+0.0057	+0.0060	+0.0054
	$\Delta \nu$(N1—H3) / cm^{-1}	−28, −19	−19, −13	−23, −16	−14, −10	−53, −21	−49, −21	−50, −21	−45, −19
	Δr(N1—F2) / Å	+0.0162	+0.0145	+0.0160	+0.0134	+0.0221	+0.0218	+0.0218	+0.0214
	ΔE/kJ • mol^{-1}	−37.07	−36.65	−34.43	−33.72	−34.81	−34.73	−34.50	−34.43
	ΔE^{CP}/kJ • mol^{-1}	−29.71	−30.12	−26.36	−27.15	−32.89	−32.64	−31.51	−31.92
	$\Delta E^{CP,ZPE}$/kJ • mol^{-1}	−23.10	−23.68	−19.96	−21.09	−26.32	−36.15	−25.10	−25.61

道的稳定化能是非常重要的, 此作用能使电子转移到X—H反键轨道, X—H反键轨道电子密度增加, 导致 X—H 键伸长和振动频率红移. 一般来说, n(Y) →σ*(X—H)稳定化能越大, σ*(X—H)电子密度增加也越大, X—H 键伸长更显著. 从表 4 可以看出, 复合物 **A** 中 n(O5)→σ *(N2—H1)稳定化能明显大于复合物 **C** 中 n(O6)→σ*(N1—H2)稳定化能, 然而复合物 **A** 中 σ*(N2—H1)电子密度增加却明显小于 **C** 中σ*(N1—H2)电子密度增加. 比较单体 HNO, NH_3 和 NH_2F, 可以发现 HNO 内 n_2(O3) →σ*(N2—H1) 稳定化能达到 61.21 kJ • mol^{-1}, σ*(N2—H1)电子密度高达 0.02462e; 单体 NH_2F 内, 存在较小的 n(F2) →σ*(N1—H3)稳定化能, σ*(N1—H3)电子密度也仅仅为 0.00492e; 而单体 NH_3 的σ*(N1—H2)电子密度为 0.0e. 值得注意的是, 从表 4 中可以看到复合物 **A** 和 **B** 中电子受体 HNO 内的 n(O3)→σ*(N2—H1)稳定化能相比于单体 HNO 内的 n(O3)→σ* (N2—H1)稳定化能均有明显的下降, 这一结果表明电子受体 HNO 内存在相当强的电子密度

表 3　MP2/6-31+G(d,p)水平上复合物关键点的拓扑性质

		ρ	$\nabla^2\rho$	λ_1	λ_2	λ_3
	BCP					
A	O5—H1	0.01565	0.04824	−0.01898	−0.01804	0.08526
	O3—H6	0.00607	0.02509	−0.00572	−0.00510	0.03591
B	O5—H1	0.01905	0.05680	−0.02357	−0.02254	0.10290
	O3—H6	0.02437	0.08036	−0.03406	−0.03231	0.14670
C	O6—H2	0.01243	0.04416	−0.01359	−0.01303	0.07077
	N1—H7	0.00947	0.03196	−0.00882	−0.00708	0.04786
D	O6—H2	0.00922	0.03651	−0.00867	−0.00488	0.05006
	N1—H7	0.03854	0.11607	−0.07269	−0.07264	0.26140
E	O6—H3	0.01812	0.05664	−0.02274	−0.02102	0.10100
	F2—H7	0.00624	0.03125	−0.00650	−0.00572	0.04347
F	O6—H3	0.01867	0.05895	−0.02291	−0.02204	0.10390
	F2—H7	0.02263	0.08659	−0.03280	−0.03111	0.15050
	RCP					
A	C4—O5—H1—N2—O3—H6	0.00503	0.02701	−0.00395	0.00450	0.02646
B	C4—O5—H1—N2—O3—H6—O7	0.00648	0.03236	−0.00536	0.00743	0.03028
C	C5—O6—H2—N1—H7	0.00748	0.04044	−0.00632	0.00893	0.03782
D	C5—O6—H2—N1—H7—O8	0.00859	0.03796	−0.00726	0.00775	0.03747
E	C5—O6—H3—N1—F2—H7	0.00435	0.02875	−0.00234	0.00656	0.02453
F	C5—O6—H3—N1—F2—H7—O8	0.00616	0.03052	−0.00487	0.00678	0.02861

重排效应. 由于电子密度重排效应的存在, 在复合物 **A** 和 **B** 内, 电子供体首先通过 n(O5) →σ*(N2—H1)稳定化能使电子从 n(O5)转移到σ*(N2—H1)内, 接着σ*(N2—H1)内的电子很大一部分进一步转移到 n(O3), 使 N2—H1 键伸长效应被大大削弱. 对于复合物 **C** 和 **D**, 由于电子受体内不存在电子密度重排效应, 电子完全被转移到σ*(N1—H2)内; 对于复合物 **E** 和 **F**, 存在弱的电子密度重排效应, 电子大部分被转移到σ*(N1—H3)内, 仅有小部分被进一步转移进入 n(F2). 以上分析可以看出, 电子密度重排效应主要由电子受体本身特征决定的, 一般来说, 电子受体内σ*(X—H)电子密度越大, 电子密度重排效应就越强烈, 对 X—H 键伸长效应的抑制也更加显著. 这也解释了为什么复合物 **A** 和 **B** 内, n(O5) →σ*(N2—H1)稳定化大而σ*(N2—H1)电子密度增加小的原因.

最近, Alabugin等人[16]提出轨道再杂化是氢键蓝移的重要原因. 他们认为在X—H…Y氢键中, 由于H原子所带正电相对于单体增加, 根据Bent规则, 重新杂化后的X—H键杂化轨道内s成分增加, 同时X—H键极化增强, 进而导致X—H键收缩. 从表 4 可以看到, 我们的结果与轨道再杂化理论完全一致, 6 种复合物中N2—H1(N1—H2 和N1—H3)键上的H原子所带正电q(H)均有明显增加, N2—H1(N1—H2 和N1—H3)键杂化轨道内s成分spn(N—H)明显增加并且极化增强. 在 6 种复合物中, 复合物**A**和**B**中的N2—H1 键杂化轨道内s成分增加更为显著, 这主要是由于单体HNO, NH_3和NH_2F中, HNO的N—H键杂化轨道内s成分最低, 再杂化效应更显著, 这与Alabugin等人比较电子受体CH_4和C_2H_2得到的结论是完全一致的[16].

2.4　与其他理论模型的比较

Hobza等人[11]认为蓝移氢键和红移氢键形成机理存在本质差异, 电子受体内部结构重组是蓝移氢键产生的本质原因. 从表 2 中可以看到在复合物**A**, **B**, **E**和**F**内, 电子受体HNO中的N2—O3 键和NH_2F中的N1—F2 键均有明显的伸长, 复合物**A**和**B**内为N2—H1…O5 蓝移氢键, **E**和**F**内为N1—H3…O6 红移氢键, 由此可见电子受体内部结构重组应该不是蓝移氢键和红移氢键的本质区别. 为了更清楚地洞察结构重组对N—H键长的影响, 在MP2/6-31+G(d,p)和MP2/6-311++G(d,p)水平上, 我们将单体HNO中N2—O3 键长分别固定与复合物**A**和**B**中N2—O3 键等

表 4 MP2/6-31+G(d,p)水平上单体和复合物自然键轨道分析结果

	HNO	**A**	**B**
n_1(O5) →σ^* (N2—H1)/kJ • mol^{-1}	–	10.38	17.45
n_2(O5) →σ^* (N2—H1)/kJ • mol^{-1}	–	15.06	20.59
n_1(O3) →σ^* (N2—H1)/kJ • mol^{-1}	–	–	14.64
n_2(O3) →σ^* (N2—H1)/kJ • mol^{-1}	61.21	49.87	27.28
σ^* (N2—H1)/e	0.02462	0.02697	0.02979
$\Delta\sigma^*$ (N2—H1)/e	–	0.00235	0.00517
q(H1)/e	0.32756	0.36120	0.37174
Δq(H1)/e	–	0.03364	0.04418
spn(N2—H1)	sp3.52	sp3.11	sp3.00
% s-char	22.10%	24.27%	24.96%
pol N2%	67.23%	69.04%	69.68%
(σ_{N2-H1}), H1%	32.77%	30.96%	30.32%
	NH_3	**C**	**D**
n_1(O6) →σ^* (N1—H2)/kJ • mol^{-1}	–	2.85	1.55
n_2(O6) →σ^* (N1—H2)/kJ • mol^{-1}	–	10.08	3.56
σ^* (N1—H2)/e	0.00000	0.00455	0.00214
$\Delta\sigma^*$ (N1—H2)/e	–	0.00455	0.00214
q(H2)/e	0.39101	0.41193	0.43218
Δq(H2)/e	–	0.02092	0.04117
spn(N1—H2)	sp2.75	sp2.63	sp2.71
% s-char	26.62%	27.51%	26.90%
pol N1%	69.59%	70.83%	71.72%
(σ_{N1-H2}), H2%	30.41%	29.17%	28.28%
	NH_2F	**E**	**F**
n_1(O6) →σ^* (N1—H3)/kJ • mol^{-1}	–	11.42	9.79
n_2(O6) →σ^* (N1—H3)/kJ • mol^{-1}	–	22.97	41.55
n_2(F2) →σ^* (N1—H3)/kJ • mol^{-1}	3.97	2.18	6.61
n_3(F2) →σ^* (N1—H3)/kJ • mol^{-1}	7.78	6.36	–
σ^* (N1—H3)/e	0.00492	0.01425	0.01544
$\Delta\sigma^*$ (N1—H3)/e	–	0.00933	0.01052
q(H3)/e	0.37749	0.40665	0.41380
Δq(H3)/e	–	0.02916	0.03631
spn(N1—H3)	sp2.88	sp2.56	sp2.52
% s-char	25.70%	28.07%	28.34%
pol N1%	69.05%	70.89%	71.27%
(σ_{N1-H3}), H3%	30.95%	29.11%	28.73%

表 5 MP2/6-31+G(d,p) 和 MP2/6-311++G(d,p)水平上, 单体 HNO 部分优化后 N2—H1 键长和振动频率变化

		MP2/6-31+G(d,p)	MP2/6-311++G(d,p)
A	Δ*r*(N2—H1)/Å	–0.0011	–0.0014
	Δ*v*(N2—H1)/cm^{-1}	+15	+19
B	Δ*r*(N2—H1)/Å	–0.0012	–0.0016
	Δ*v*(N2—H1)/cm^{-1}	+16	+22

长, 对单体进行部分优化, 从表 5 中可以看出 N2—O3 键的伸长仅仅导致 N2—H1 键的轻微收缩和振动频率的小幅蓝移. 对于复合物**A**和**B**, 在MP2/6-31+G(d,p)水平上 N2—H1 键蓝移分别为 112 和 115 cm^{-1}, 而电子受体内部结构重组导致 N2—H1 键蓝移分别为 15 和 16 cm^{-1}, 因此我们认为电子受体内部结构重组不是氢键蓝移形成的本质原因.

Alabugin等人[16]认为决定氢键蓝移和红移的因素主要有两个: 稳定化能(伸长效应)和轨道再杂化(收缩效应). 当伸长效应居于主导地位时, 表现为红移氢键, 反之则表现为蓝移氢键. 并且预测只有当轨道间稳定化能相对弱时(< 13 kJ • mol^{-1}), X—H…Y蓝移氢键才可能存在. 我们的计算结果表明, 在复合物**A**和**B**内, 当稳定化能相对强时(> 21 kJ • mol^{-1}), 仍然存在非常显著的N2—H1…O5 蓝移氢键(> 100 cm^{-1}), 显然Alabugin的理论模型并不能很好地解释上述结果. 我们注意到尽管复合物**A**和**B**内轨道间稳定化能相当强, 但同时电子受体HNO内存在显著的电子密度重排效应, 使N2—H1 键伸长效应大大抑制; 另一方面, 较强的稳定化能造成轨道再杂化效应显著, N2—H1 键杂化轨道内s成分明显增加导致N2—H1 键强烈收缩. 可以看到我们的理论模型能够更清晰地解释蓝移氢键的形成机理.

根据以上分析, 我们认为影响氢键蓝移和氢键红移主要有四个效应: 轨道间的稳定化能、分子内电子密度重排、轨道再杂化和电子受体内部结构重组. 其中稳定化能属于氢键伸长效应, 分子内电子密度重排、轨道再杂化和电子受体内部结构重组属于氢键收缩效应. 值得指出的是, 一方面, 分子内电子密度重排和轨道再杂化效应与电子受体本身特性相关, 一般来说, 电子受体中σ^*(X—H)电子密度越大, 分子内电子密度重排效应越强, X—H 键杂化轨道内 s 成分越低, 轨道再杂化效应越明显. 另一方面, 随着稳定化能增加, 氢键伸长效应增强, 同时分子内电子密度重排和轨道再杂化效应也相应增强. 此外, 比较复合物 **A**, **B**, **E** 和 **F**, 可以看到轨道间的稳定化能、分子内电子密度重排、轨道再杂化和电子受体内部结构重组都对 N2—H1(N1—H3)键长变化起作用, 复合物 **A** 和 **B** 中 N2—H1…O5 为蓝移氢键, 复合物 **E** 和 **F** 中 N1—H3…O6 为红移氢键. 根据以上分析, 我们认为蓝移氢键和红移氢键形成机理并没有本质的不同, 在 6 种复合物中, 电子受体 HNO 的σ^*(N—H)电子密度更大, N—H 键杂化轨道内 s 成分最低, 因此在复合物 **A** 和 **B** 中, 收缩效应占优势, 表现为蓝移氢键. 在复合物 **C**, **D**, **E** 和 **F** 中, 由于伸长效应占优势, 表现为红移氢键.

2.5　溶剂对构型、频率和相互间作用能的影响

为了洞察溶剂对单体和复合物构型、频率和相互间作用能的影响, 本文在 B3LYP/6-31+G(d,p)水平上, 对单体HNO和复合物**B**进行溶剂存在下(相对介电常数分别为 2.23, 8.93, 24.55, 32.63, 36.64 和 78.39)的 SCRF 全优化计算. 表 6 列出了单体 HNO 和复合物 **B** 在不同溶剂中构型、频率和相互间作用能的计算结果. 对于单体 HNO, 比较气相和溶剂中的计算结果, 可以看到 N2—H1 键长随着介电常数 ε 的递增而收缩, 并且当介电常数较小时(ε<10.0), N2—H1 键长变化更加显著. 对于复合物 **B**, 与气相相比较, 溶剂对复合物的几何构型影响并不显著. 从表 6 中可以看出, 随着介电常数 ε 的增加, O5—H1 键长略有收缩而 O3—H6 键长略有伸长, N2—H1 键长随着介电常数ε的递增几乎保持不变. 由于溶剂对单体 HNO 和复合物

表 6　B3LYP/6-31+G(d,p)水平上不同溶剂中单体 HNO 和复合物 **B** 优化结构的部分参数

		ε=2.23	ε=8.93	ε=24.55	ε=32.63	ε=36.64	ε=78.39
HNO	r(N2—H1)/Å	1.0624	1.0615	1.0614	1.0614	1.0614	1.0613
B	r(N2—H1)/Å	1.0578	1.0579	1.0579	1.0579	1.0579	1.0579
	r(O5—H1)/Å	2.0292	2.0112	2.0062	2.0055	2.0052	2.0041
	r(O3—H6)/Å	1.8832	1.9006	1.9057	1.9065	1.9068	1.9080
	Δr(N2—H1)/Å	−0.0046	−0.0036	−0.0035	−0.0035	−0.0035	−0.0034
	$\Delta\nu$(N2—H1)/cm^{-1}	+103	+84	+82	+82	+82	+81
	ΔE/kJ • mol^{-1}	−32.72	−30.38	−29.75	−29.62	−29.58	−29.50

B 中 N2—H1 键长的不同影响, 从表 6 中可以看出随着介电常数ε的增加 N2—H1 键振动频率蓝移减小. 在 B3LYP/6-31+G(d,p)水平上, 复合物 **B** 中 N2—H1 键在气相时振动频率蓝移达到 125 cm^{-1}, 而在液相(ε= 78.39)中振动频率蓝移为 81 cm^{-1}. 此外, 我们注意到复合物**B**分子间相互作用能随着介电常数ε的增加稍稍减弱.

参 考 文 献

1 Jeffrey G A. An Introduction to Hydrogen Bonding. New York: Oxford University Press, 1997

2 Desiraju G R, Steiner T. The Weak Hydrogen Bond. Oxford: Oxford University Press, 1999

3 Scheiner S. Hydrogen Bonding. New York: Oxford University Press, 1997

4 Hobza P, Zahradnik R. Intermolecular interactions between medium-sized systems. Nonempirical and empirical calculations of interaction energies: Successes and failures. Chem Rev, 1988, 88: 871－897[DOI]

5 Delanoye S N, Herrebout W A, van der Veken B J. Blue shifting hydrogen bonding in the complexes of chlorofluoro haloforms with acetone-d_6 and oxirane-d_4. J Am Chem Soc, 2002, 124: 11854－11855[DOI]

6 Hobza P, Havlas Z. The fluoroform···ethylene oxide complex exhibits a C—H···O anti-hydrogen bond. Chem Phys Lett, 1999, 303: 447－452[DOI]

7 Boldeskul I E, Tsymbal I F, Ryltsev E V, Latajka Z, Barnes A. Reversal of the usual V(C-H/D) spectral shift of haloforms in some hydrogen-bonded complexes. J Mol Struct, 1997, 436: 167－171[DOI]

8 Reimann B, Buchhold K, Vaupel S, Brutschy B, Havlas Z, Hobza P. Improper, blue-shifting hydrogen bond between fluorobenzene and fluoroform. J Phys Chem A, 2001, 105: 5560－5566[DOI]

9 Wang X, Zhou G, Tian A M, Wong N B. *Ab initio* investigation on blue shift and red shift of C-H stretching vibrational frequency in NH_3···CH_nX_{4-n} (n=1, 3, X=F, Cl, Br, I) complexes. J Mol Struct (Theochem), 2005, 718: 1－6

10 李 绛, 谢代前, 鄢国森. 呋喃与 HCl 和 $CHCl_3$ 构成的分子间氢键的理论研究. 中国科学, B 辑, 2003, 33(1): 21－25

11 Hobza P, Havlas Z. Blue-shifting hydrogen bonds. Chem Rev, 2000, 100: 4253－4264[DOI]

12 van der Veken B J, Herrebout W A, Szostak R, Shchepkin D N, Havlas Z, Hobza P. The nature of improper, blue-shifting hydrogen bonding verified experimentally. J Am Chem Soc, 2001, 123: 12290－12293[DOI]

13 Gu Y, Kar T, Scheiner S. Fundamental properties of the CH···O interaction: Is it a true hydrogen bond? J Am Chem Soc, 1999, 121: 9411－9422[DOI]

14 Hermansson K. Blue-shifting hydrogen bonds. J Phys Chem A, 2002, 106: 4695－4702[DOI]

15 Li X, Liu L, Schlegel H B. On the physical origin of blue-shifted hydrogen bonds. J Am Chem Soc, 2002, 124: 9639－9647[DOI]

16 Alabugin I V, Manoharan M, Peabody S, Weinhold F. Electronic basis of improper hydrogen bonding: A subtle balance of hyperconjugation and rehybridization. J Am Chem Soc, 2003, 125: 5973－5987[DOI]

17 Yang Y, Zhang W J, Pei S X, Shao J, Huang W, Gao X M. Blue-shifted and red-shifted hydrogen bonds: Theoretical study of the CH_3CHO···NH_3 complexes. J Mol Struct (Theochem), 2005, 732: 33－37

18 Hobza P. N—H···F improper blue-shifting H-bond. Int J Quantum Chem, 2002, 90: 1071－1074[DOI]

19 Simon S, Duran M, Dannenbery J J. How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen-bonded dimers? J Chem Phys, 1996, 105: 11024－11031[DOI]

20 Boys S F, Bernardi F. Calculations of small molecular interactions by differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. Mol Phys, 1970, 19: 553－556

21 Bader R W F. A Quantum theory of molecular structure and its applications. Chem Rev, 1991, 91: 893－928[DOI]

22 Reed A E, Curtiss L A, Weinhold F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, Donor-acceptor viewpoint. Chem Rev, 1988, 88: 899－926[DOI]

23 Koch U, Popelier P L A. Characterization of C-H-O hydrogen bonds on the basis of the charge density. J Phys Chem, 1995, 99: 9747－9754[DOI]

24 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]

25 Lipkowski P, Grabowski S J, Robinson T L, Leszczynski J. Properties of the C—H···H dihydrogen bond: An *ab initio* and topological analysis. J Phys Chem A, 2004, 108: 10865－10872[DOI]