



系列氰化物与双卤分子间卤键的结构和性质

张雪英, 曾艳丽, 李晓艳, 孟令鹏, 郑世钧*

河北师范大学化学与材料科学学院计算量子化学研究所, 石家庄 050016

* 联系人, E-mail: sjzheng@mail.hebtu.edu.cn

2010-12-17 收稿, 2011-06-22 接受

国家自然科学基金(20973053, 20801017, 21073051)、河北省自然科学基金(B2010000371, B2011205058)、河北省教育厅重点基金(ZD2010126)和河北师范大学基金(L2009Y06, L2010Y04)资助项目

摘要 在 MP2/aug-cc-pVDZ 理论水平上对一系列卤键复合物 $R-C\equiv N\cdots BrY$ ($R=F, Cl, Br, C\equiv CH, CH=CH_2, CH_3, C_2H_5$; $Y=F, Cl, Br$)进行了系统的理论研究, 采用量子化学从头算、电子密度拓扑分析方法, 从分子静电势、复合物的稳定构型、振动频率、电子密度拓扑性质等方面, 探讨了卤键作用的本质和性质特征. 研究表明, RCN 与 BrY 之间形成 n 型卤键, 属于闭壳层静电相互作用. 复合物与单体相比, 电子受体 Br-Y 键的键长增加, 振动频率红移. 氰化物上取代基的诱导效应对复合物的几何构型、卤键强度、电子密度拓扑性质和原子积分性质等都产生显著影响. 分子静电势与卤键强度、键鞍点处电子密度拓扑参数值($\rho(r_c)$, $\nabla^2\rho(r_c)$, G_c , H_c , $-G_c/V_c$)等密切相关. 在卤键复合物形成过程中, 电荷从 RCN 向 BrY 转移, BrY 总积分净电荷减小, 溴原子能量降低, 溴原子偶极矩和原子体积均变小.

关键词

分子间相互作用
卤键
诱导效应
电子密度拓扑分析
原子积分性质

分子间相互作用在超分子化学、分子物理、材料科学等领域发挥着非常重要的作用, 对气相、液相和固相中化合物的结构和一些反应过程的机理具有很大影响. 多年来, 科学家们从实验和理论方面对分子间相互作用进行了广泛而深入的研究^[1-5]. 在分子间相互作用中, 氢键和卤键是常见的作用类型, 氢键常表示为 $X-H\cdots Y$, 其中 X 和 Y 是电负性较大的原子或基团, Y 含孤电子对或 π 电子. 卤键常表示为 $R-X\cdots Y$, 其中 X 是卤原子, Y 为高电负性的原子或基团. 通过对 $R-X$ 分子静电势的研究发现^[6], 虽然卤原子周围的大部分区域静电势是负值, 但是在 $R-X$ 键轴方向卤原子的最外层中心有一部分静电势为正值区域, 因此卤原子可以作为电子受体与含孤对电子或 π 电子的电子供体 Y(路易斯碱)发生静电作用形成卤键. 通常将卤原子表面的正静电势区域称为“ σ -hole”, 因此卤原子表面的“ σ -hole”与电子供体 Y 中的孤电子对或 π 电子发生静电作用形成卤键. 卤键与氢键既有很多相似性又有各自的特征^[7-9]. 近年来, 卤键已成为

越来越多的科学工作者关注的热点课题, 卤键在晶体材料的研究中, 为设计具有某种特定物理化学性质的功能性分子和高性能材料提供理论指导. 在生物科学及药物设计中, 卤键对生物大分子的稳定性和底物与配体的识别起着关键作用. 卤键还在催化剂研制、超分子组装、手性拆分和分子识别等许多方面发挥着重要作用^[10-13].

氰化物是对生态环境具有严重破坏性的剧毒类物质, 也是天体物理和化学中的一类重要化合物. 氰基($-C\equiv N$)不仅是强的电子给体, 而且在晶体工程中起着重要的作用^[14]. 氰化氢(HCN)可以形成氢键的二聚体及多聚体, 还可以与许多物质如 HCl , H_2O , $BrCl$ 等形成分子间氢键和卤键^[15-18]. 在无机和有机化学中, 双卤分子 $XY(XY=ClF, BrF, BrCl)$ 与简单路易斯碱 $B(B=HCN, SO_2, C_2H_2, C_6H_6, 吡喃等)$ 之间的反应有着重要的意义, 对作为反应中间体的前导复合物 $B\cdots XY$ 的结构和性质的研究, 有助于理解这些反应的机理^[19]. 本文采用量子化学从头算方法和

分子中原子的量子理论,对一系列氰化物 $R-C\equiv N$ ($R=F, Cl, Br, C\equiv CH, CH=CH_2, CH_3, C_2H_5$)与双卤分子 BrY ($Y=F, Cl, Br$)之间的卤键作用进行研究,分析分子静电势、几何构型、分子间相互作用能、电子密度拓扑性质以及取代基的诱导效应对分子间相互作用的影响,探讨卤键的作用本质和性质特征,本工作对进一步丰富和发展分子间相互作用理论具有重要作用.

1 计算方法

研究表明,二级 Møller-Plesset 微扰方法 MP2 包含电子相关和色散能,能够对非共价复合物的构型和能量进行很好的估算,MP2 方法结合 aug-cc-pVD/TZ 基组已成功地用于揭示卤键相互作用的性质^[20,21].因此本文在 MP2/aug-cc-pVDZ 理论水平下对卤键复合物 $R-C\equiv N\cdots BrY$ ($R=F, Cl, Br, C\equiv CH, CH=CH_2, CH_3, C_2H_5$; $Y=F, Cl, Br$)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,表明这些平衡构型为势能面上的极小点,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,计算采用完全均衡校正 CP(Counterpoise Procedure)方法来校正 BSSE^[22].分子间相互作用能是在零点能和 BSSE 校正基础上,由复合物的能量减去单体能量之和得到的.研究体系的几何构型优化、相互作用能计算均采用 Gaussian 03 程序包^[23]完成.应用分子中原子的量子理论(QTAIM)^[24,25]对卤键体系进行电子密度拓扑分析,讨论电子密度、能量密度、原子积分性质等.电子密度拓扑计算使用 AIMAll 程序^[26]和本课题组自行编写的电子密度拓扑分析程序 GTA 2010^[27].使用 ADF2008.01 程序^[28]对相互作用能进行能量分解分析.

2 结果和讨论

2.1 构型、频率和相互作用能

在 MP2/aug-cc-pVDZ 理论水平上,对 RCN ($R=F, Cl, Br, C\equiv CH, CH=CH_2, CH_3, C_2H_5$)和 BrY ($Y=F, Cl, Br$)形成的分子间复合物的几何构型进行 CP 校正的梯度优化,得到最优化稳定构型,并在此构型基础上进行电子密度拓扑计算,绘制了分子图和电子密度 Laplacian(拉普拉斯)量等值线图.图 1 以 $CH_3CN\cdots BrF$ 为代表给出了复合物的最优化稳定构型、分子图和电

子密度 Laplacian 量等值线图.可以看出, CH_3CN 分子中的 N 原子与 BrF 分子中的 Br 原子之间存在 1 个键鞍点,且有 2 条键径分别与 N, Br 两原子相连接,说明 N 与 Br 之间存在成键作用.观察电子密度 Laplacian 量($\nabla^2\rho(r_c)$)等值线图可以看到,在 $-C\equiv N$ 键轴方向 N 原子外侧中心(图中红线所围区域)集中着 N 原子核外价层电子,而 Br 原子核外价层电子主要集中在以 Br-F 为轴 Br 原子核上下,在 Br 原子外侧正对 N 原子的位置是电子发散点,图中标出了电子浓集点($\nabla^2\rho(r_c)<0$)和电子发散点($\nabla^2\rho(r_c)>0$).N 原子核、N 原子的核外电子浓集点、Br 原子核外电子发散点以及 Br 原子核都在一条直线上,符合 Popelier 提出的氢键的几何结构特征^[29],进一步说明了 N 与 Br 之间存在成键作用.因此卤键的成键是在 N 原子的孤对电子(n -pair)(电子浓集点)和 Br 原子核外电子发散点之间发生作用,二者之间形成了 n -型卤键.

表 1 给出了经零点能和 BSSE 校正后的分子间相互作用能 ΔE^{CP} ,在 -12.5 到 -34.1 kJ/mol 之间.当电子受体相同时,分子间相互作用能数值大小顺序为 $FCN\cdots BrY < ClCN\cdots BrY < BrCN\cdots BrY < CH\equiv CCN\cdots BrY < CH_2=CHCN\cdots BrY < CH_3CN\cdots BrY < C_2H_5CN\cdots BrY$.根据诱导效应,与氰基相连的原子或原子团,使得分子中电子云密度分布发生变化,吸电子诱导效应($-I$ 效应)大小次序为 $F > Cl > Br > CH\equiv C > CH_2=CH$,给电子诱导效应($+I$ 效应)的次序为 $C_2H_5 > CH_3$.分子间相互作用能大小顺序与 $-I$ 效应相反、 $+I$ 效应一致,即 $-I$ 效应越弱、 $+I$ 效应越强、分子间相互作用越强.

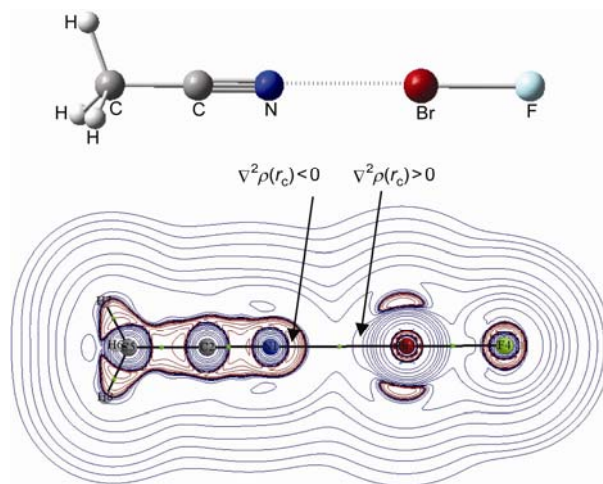


图 1 MP2/aug-cc-pVDZ 水平优化得到的 $CH_3CN\cdots BrF$ 稳定构型、分子图和电子密度 Laplacian 量等值线图

表 1 RCN...BrY 复合物分子间相互作用能(kJ/mol)、键长(Å)、频率(cm⁻¹)及其变化值

复合物	ΔE^{CP}	$d(\text{N}\cdots\text{Br})$	$\Delta d(\text{N}\cdots\text{Br})^{\text{a})}$	$d(\text{Br}-\text{Y})$	$\Delta d(\text{Br}-\text{Y})^{\text{b})}$	$\nu(\text{Br}-\text{Y})$	$\Delta \nu(\text{Br}-\text{Y})^{\text{b})}$
FCN...BrF	-22.27	2.661	-0.739	1.808	0.015	657.6	-22.8
ClCN...BrF	-25.54	2.611	-0.789	1.812	0.018	651.7	-28.7
BrCN...BrF	-26.60	2.596	-0.804	1.813	0.020	650.4	-30.0
HCCCN...BrF	-27.25	2.580	-0.820	1.814	0.020	648.4	-32.0
H ₂ CCHCN...BrF	-31.61	2.543	-0.857	1.817	0.024	642.9	-37.5
CH ₃ CN...BrF	-33.02	2.535	-0.865	1.819	0.026	640.5	-39.9
C ₂ H ₅ CN...BrF	-34.06	2.524	-0.876	1.820	0.027	638.7	-41.7
FCN...BrCl	-14.82	2.879	-0.521	2.192	0.013	420.6	-11.8
ClCN...BrCl	-16.92	2.837	-0.563	2.194	0.015	417.8	-14.6
BrCN...BrCl	-17.61	2.824	-0.576	2.195	0.016	416.8	-15.6
HCCCN...BrCl	-17.94	2.813	-0.587	2.196	0.017	416.0	-16.4
H ₂ CCHCN...BrCl	-20.67	2.774	-0.626	2.199	0.020	412.8	-19.6
CH ₃ CN...BrCl	-21.52	2.765	-0.635	2.200	0.021	411.9	-20.5
C ₂ H ₅ CN...BrCl	-22.24	2.754	-0.646	2.201	0.022	410.9	-21.5
FCN...Br ₂	-12.47	2.954	-0.446	2.333	0.009	310.3	-6.2
ClCN...Br ₂	-14.24	2.913	-0.487	2.335	0.011	308.6	-8.0
BrCN...Br ₂	-14.84	2.901	-0.499	2.335	0.011	308.1	-8.5
HCCCN...Br ₂	-15.09	2.893	-0.507	2.336	0.012	307.5	-9.0
H ₂ CCHCN...Br ₂	-17.32	2.855	-0.545	2.338	0.014	305.9	-10.6
CH ₃ CN...Br ₂	-17.94	2.845	-0.555	2.339	0.016	304.8	-11.8
C ₂ H ₅ CN...Br ₂	-18.56	2.835	-0.565	2.340	0.016	304.4	-12.2

a) $\Delta d(\text{N}\cdots\text{Br})$ 表示复合物中 $d(\text{N}\cdots\text{Br})$ 键长与 N 原子和 Br 原子范德华半径之和的差值; b) $\Delta d(\text{Br}-\text{Y})$, $\Delta \nu(\text{Br}-\text{Y})$ 表示复合物与单体中 Br-Y 键长和频率的差值

表 1 中 $d(\text{N}\cdots\text{Br})$ 表示分子间相互作用距离即卤键键长, $\Delta d(\text{N}\cdots\text{Br})$ 表示此距离与相应两原子的范德华半径之和(N 和 Br 原子的范德华半径之和为 3.4 Å)的差值, $\Delta d(\text{Br}-\text{Y})$ 和 $\Delta \nu(\text{Br}-\text{Y})$ 表示复合物中 Br-Y 键的键长和伸缩振动频率与单体相比的差值. 可以看出, 复合物中卤键键长小于相应两原子的范德华半径之和, 说明两分子间发生相互作用. 形成卤键后, 电子受体 Br-Y 键的键长增加、伸缩振动频率减小, 发生红移, 这主要是由于卤键的形成削弱了 Br-Y 键的强度, 使得键长伸长、频率减小. 研究发现, 随着氰化物中取代基的不同, 键长、频率及其与单体相比的变化值呈现规律性的变化: 当电子受体相同时, $d(\text{N}\cdots\text{Br})$ 和 $\nu(\text{Br}-\text{Y})$ 按照 FCN...BrY, ClCN...BrY, BrCN...BrY, CH₃CCN...BrY, CH₂=CHCN...BrY, CH₃CN...BrY, C₂H₅CN...BrY 的顺序依次减小, $\Delta d(\text{N}\cdots\text{Br})$, $d(\text{Br}-\text{Y})$, $\Delta d(\text{Br}-\text{Y})$ 和 $\Delta \nu(\text{Br}-\text{Y})$ 数值大小顺序与上述顺序相反. 可见, 诱导效应对卤键复合物的几何构型和振动频

率产生显著影响, -I 效应越弱、+I 效应越强, 分子间相互作用距离越近, 从而 Br-Y 键的键长越长、伸缩振动频率越小、这些参数的变化越大.

比较相互作用能、键长和频率的大小可以发现, 卤键键长越短, 相互作用能越大; Br-Y 键的键长越长, 振动频率越小, 键长和频率变化程度越大, 相互作用能越大. 当电子受体相同时, $d(\text{N}\cdots\text{Br})$, $d(\text{Br}-\text{Y})$, $\Delta d(\text{Br}-\text{Y})$, $\nu(\text{Br}-\text{Y})$ 和 $\Delta \nu(\text{Br}-\text{Y})$ 与相互作用能之间具有很好的线性相关性, 线性相关系数均大于 0.99. 因此可以通过这些构型和频率参数判断卤键作用的强度.

2.2 分子静电势分析

我们选取分子的电子密度为 0.001 a.u., 分别计算了氰化物和双卤分子表面的静电势. 图 2 给出了 CH₃CN 和 BrF 的静电势图, 图中的颜色由红色、绿色到蓝色的转变, 表示静电势由负值到正值的逐渐

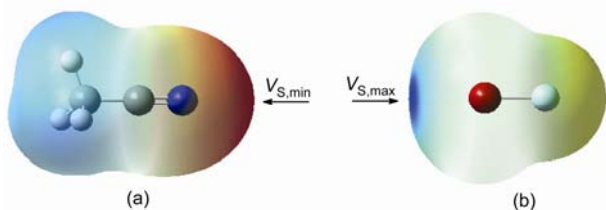


图 2 分子表面电子密度为 0.001 a.u. 的静电势图
(a) CH₃CN; (b) BrF

变化. 可以看出, 在氰化物中, 氮原子周围的红色区域为负的静电势区, 静电势最小值($V_{S,min}$)位置如图 2 中箭头所示; 在 BrF 中, 溴原子附近沿 Br-F 键轴方向有一部分蓝色区域, 即正静电势的“ σ -hole”, 静电势最大值($V_{S,max}$)位置如图 2 中箭头所示. 因此卤键的成键是在 N 原子的孤对电子(最负静电势区)和 Br 原子的“ σ -hole” (最正静电势区)之间作用. 计算得到 FCN, ClCN, BrCN, CH $\equiv$ CCN, CH₂=CHCN, CH₃CN 和 C₂H₅CN 分子表面 $V_{S,min}$ 分别为 -28.2, -30.9, -31.6, -31.9, -38.6, -39.6 和 -40.4 kcal/mol, $V_{S,min}$ 数值大小顺序为 FCN < ClCN < BrCN < CH $\equiv$ CCN < CH₂=CHCN < CH₃CN < C₂H₅CN. BrF, BrCl 和 Br₂ 分子表面 $V_{S,max}$ 分别为 56.3, 37.8 和 31.8 kcal/mol. $V_{S,min}$ 大小与取代基诱导效应密切相关, -I 效应越弱、+I 效应越强, 氮原子上电子云密度越大, $V_{S,min}$ 越负. 比较分子静电势和相互作用能数据发现, 静电势大小顺序与分子间相互作用能顺序一致: $V_{S,min}$ 越负, 分子间相互作用越强. 图 3 给出了氰化物分子表面静电势最小值与分子间

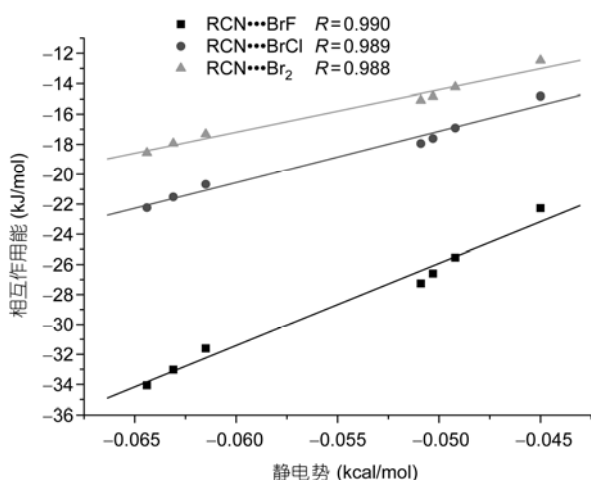


图 3 氰化物分子表面静电势最小值与分子间相互作用能之间的关系

相互作用能之间的线性关系, 因此静电相互作用在卤键复合物的形成过程中起着重要作用.

2.3 电子密度拓扑分析

QTAIM^[24,25]描述了分子体系中电子密度的拓扑性质, 可以定量、合理、清晰地描述化学键的本质, 电子密度拓扑分析方法是分析氢键、卤键等分子间相互作用的有用工具^[29-31]. 根据 QTAIM, 一个分子的电子密度分布的拓扑性质取决于电荷密度的梯度矢量场 $\nabla\rho(r_c)$ 和 Laplacian 量 $\nabla^2\rho(r_c)$. $\nabla^2\rho(r_c)$ 是 $\rho(r_c)$ 的二阶导数, 并且有 $\nabla^2\rho(r_c) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, 此处 λ_i 为键鞍点处电荷密度 Hessian 矩阵的本征值. 如果 Hessian 矩阵的 3 个本征值为 1 正 2 负, 记作 (3, -1) 关键点, 称为键鞍点, 表明两原子间成键. $\nabla^2\rho(r_c) < 0$ 表示电荷浓集, $\nabla^2\rho(r_c) > 0$ 表示电荷发散, 键鞍点处的拓扑性质通常表征了一对原子间相互作用的类型.

(i) 电子密度拓扑参数和卤键的本质. 分子间相互作用有闭壳层相互作用如离子键、范德华相互作用或氢键, 另外还有共价键相互作用. 根据 QTAIM, 键鞍点处的电子密度拓扑性质与化学键的性质有着密切联系, 电子密度 Laplacian 量 $\nabla^2\rho(r_c)$ 、电子能量密度 H_c (动能密度 G_c 与势能密度 V_c 之和)、 $-G_c/V_c$ 标志着相互作用的类型^[24,25,32,33]. 表 2 给出了计算得到的卤键复合物中 N $\cdots$ Br 键鞍点处的 $\rho(r_c)$, $\nabla^2\rho(r_c)$, G_c , V_c , H_c 和 $-G_c/V_c$. 可以看出, N $\cdots$ Br 键鞍点处的 $\nabla^2\rho(r_c) > 0$, $H_c > 0$, $-G_c/V_c > 1$, 表明本文所研究的卤键相互作用均属于闭壳层静电相互作用, 强度为弱卤键.

键鞍点处电子密度拓扑性质的大小与化学键的强度也有着密切联系, 一般地, $\rho(r_c)$ 值越大, 化学键的强度越大^[24]. 由表 2 和表 1 可见, N $\cdots$ Br 键鞍点处的 $\rho(r_c)$ 和 $\nabla^2\rho(r_c)$ 值越大, ΔE^{CP} 越大, 卤键的强度越大, 它们之间的线性相关系数分别为 0.993 和 0.982 (图 4). 卤键复合物的生成, 还引起 Br-Y 键鞍点处电子密度的减小, $\rho(\text{Br-Y})$ 越小, 与单体相比电子密度的变化 $\Delta\rho(\text{Br-Y})$ 越大, 分子间相互作用越强, ΔE^{CP} 与 $\rho(\text{Br-Y})$ 和 $\Delta\rho(\text{Br-Y})$ 之间均具有很好的线性关系, 线性相关系数均大于 0.99. 分析表 2 中数据还可看出, 氰化物中的取代基影响着键鞍点处电子密度拓扑性质, 与氰基相连的原子或原子团吸电子诱导效应越小, 给电子诱导效应越大, 电子密度拓扑参数 ($\rho(r_c)$, $\nabla^2\rho(r_c)$), G_c , H_c 和 $-G_c/V_c$ 越大. 当电子受体相同时, N $\cdots$ Br 键鞍点处的 $\rho(r_c)$, $\nabla^2\rho(r_c)$, G_c , H_c 和 $-G_c/V_c$ 按照

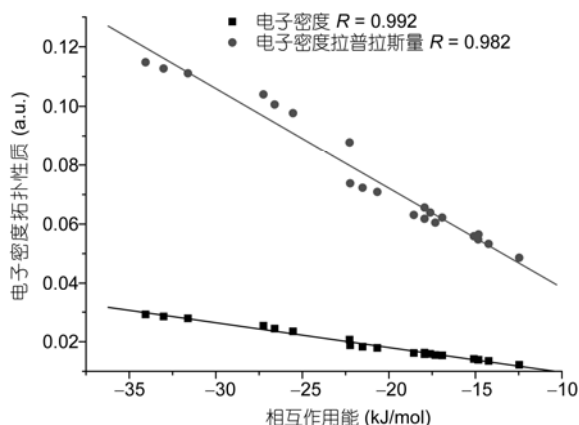


图4 RCN...BrY 复合物中卤键键鞍点处的电子密度拓扑性质与相互作用能之间的线性关系

FCN...BrY, ClCN...BrY, BrCN...BrY, CH₃CCN...BrY, CH₂=CHCN...BrY, CH₃CN...BrY, C₂H₅CN...BrY 顺序依次增加, 此顺序与氰化物分子表面 $V_{S,min}$ 大小顺序一致. 卤键键鞍点处电子密度拓扑参数与氰化物分

子表面静电势有较好的正相关性, $V_{S,min}$ 越负, $\rho(r_c)$ 越大, $\nabla^2\rho(r_c)$ 越大, 卤键的静电作用越强. 由以上分析可看出, 静电作用在分子间卤键作用中发挥着重要的作用.

(ii) 原子积分性质. 按照 QTAIM^[24,25], 零流面可以把分子中的各个原子划分为不同的区域, 对每个原子的区域进行积分, 可以得到原子净电荷、原子能量、原子体积和原子偶极矩等原子积分性质, 据此可以分析化学键的性质.

Koch 和 Popelier^[29]提出了一套氢键相互作用性质的判据, 氢键中氢原子的积分性质包括氢原子的净电荷增加、原子能量增加、偶极极化率和原子体积减小. 本文利用 GTA2010 程序包对卤键复合物及单体进行原子积分计算, 得到了原子的积分电荷、能量、偶极矩、体积. 表 3 列出了形成卤键复合物前后原子积分净电荷、原子偶极矩、原子能量和原子体积的变化值(Δq , ΔM , ΔE , ΔV).

表 3 中积分净电荷的变化值 Δq (Br) 为正, Δq (Y)

表 2 RCN...BrY 复合物中 N...Br 及 Br-Y(Y=F, Cl, Br)键鞍点处电子密度拓扑性质(a.u.)

复合物	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	G_c	V_c	H_c	$-G_c/V_c$	$\rho(\text{Br-Y})$	$\Delta\rho(\text{Br-Y})^a)$
FCN...BrF	0.0207	0.0878	0.0192	-0.0027	0.0165	7.0293	0.1415	-0.0058
ClCN...BrF	0.0235	0.0977	0.0218	-0.0027	0.0191	8.1767	0.1403	-0.0070
BrCN...BrF	0.0244	0.1006	0.0225	-0.0026	0.0199	8.6692	0.1399	-0.0074
HCCCN...BrF	0.0254	0.1040	0.0236	-0.0024	0.0212	9.7801	0.1396	-0.0077
H ₂ CCHCN...BrF	0.0279	0.1111	0.0256	-0.0021	0.0235	11.9720	0.1381	-0.0092
CH ₃ CN...BrF	0.0285	0.1127	0.0261	-0.0021	0.0240	12.5990	0.1376	-0.0097
C ₂ H ₅ CN...BrF	0.0292	0.1148	0.0267	-0.0020	0.0248	13.5685	0.1372	-0.0101
FCN...BrCl	0.0139	0.0565	0.0119	-0.0023	0.0096	5.2203	0.1176	-0.0025
ClCN...BrCl	0.0154	0.0622	0.0131	-0.0024	0.0107	5.4937	0.1169	-0.0031
BrCN...BrCl	0.0159	0.0639	0.0135	-0.0024	0.0111	5.5967	0.1167	-0.0034
HCCCN...BrCl	0.0163	0.0656	0.0140	-0.0024	0.0116	5.8292	0.1166	-0.0034
H ₂ CCHCN...BrCl	0.0179	0.0709	0.0153	-0.0025	0.0128	6.2327	0.1156	-0.0044
CH ₃ CN...BrCl	0.0183	0.0723	0.0156	-0.0025	0.0132	6.3496	0.1154	-0.0047
C ₂ H ₅ CN...BrCl	0.0188	0.0738	0.0160	-0.0025	0.0135	6.5000	0.1151	-0.0049
FCN...Br ₂	0.0122	0.0486	0.0101	-0.0021	0.0080	4.9220	0.1022	-0.0008
ClCN...Br ₂	0.0135	0.0533	0.0111	-0.0022	0.0090	5.1055	0.1019	-0.0011
BrCN...Br ₂	0.0139	0.0548	0.0115	-0.0022	0.0093	5.1712	0.1018	-0.0012
HCCCN...Br ₂	0.0142	0.0559	0.0118	-0.0022	0.0096	5.3455	0.1018	-0.0012
H ₂ CCHCN...Br ₂	0.0155	0.0605	0.0128	-0.0023	0.0106	5.6070	0.1014	-0.0016
CH ₃ CN...Br ₂	0.0158	0.0618	0.0131	-0.0023	0.0108	5.6840	0.1012	-0.0019
C ₂ H ₅ CN...Br ₂	0.0162	0.0631	0.0134	-0.0023	0.0111	5.7931	0.1011	-0.0019

a) $\Delta\rho(\text{Br-Y})$ 表示复合物与单体中 Br-Y 键鞍点处电子密度的差值

表 3 复合物与单体中溴原子积分性质的变化^{a)}

复合物	$\Delta q(\text{Br})$	$\Delta q(\text{Y})$	$\Delta q(\text{BrY})$	$\Delta M(\text{Br})$	$\Delta E(\text{Br})$	$\Delta V(\text{Br})$
FCN $\cdots$ BrF	0.0209	-0.0384	-0.0174	-0.1766	-0.3928	-12.4502
ClCN $\cdots$ BrF	0.0227	-0.0446	-0.0220	-0.1986	-0.1203	-13.2271
BrCN $\cdots$ BrF	0.0232	-0.0464	-0.0232	-0.2057	-0.0334	-13.6951
HCCCN $\cdots$ BrF	0.0249	-0.0483	-0.0234	-0.2122	-0.5250	-14.2220
H ₂ CCHCN $\cdots$ BrF	0.0252	-0.0572	-0.0320	-0.2434	-0.4303	-14.9404
CH ₃ CN $\cdots$ BrF	0.0248	-0.0583	-0.0335	-0.2486	-0.3582	-14.8100
C ₂ H ₅ CN $\cdots$ BrF	0.0248	-0.0601	-0.0353	-0.2562	-0.3995	-15.1308
FCN $\cdots$ BrCl	0.0491	-0.0545	-0.0054	-0.1272	-0.4946	-10.9574
ClCN $\cdots$ BrCl	0.0549	-0.0627	-0.0078	-0.1385	-0.2905	-12.1499
BrCN $\cdots$ BrCl	0.0570	-0.0652	-0.0082	-0.1430	-0.3082	-12.2107
HCCCN $\cdots$ BrCl	0.0583	-0.0668	-0.0085	-0.1456	-0.6168	-12.7744
H ₂ CCHCN $\cdots$ BrCl	0.0680	-0.0812	-0.0131	-0.1662	-0.5634	-14.2068
CH ₃ CN $\cdots$ BrCl	0.0695	-0.0835	-0.0140	-0.1701	-0.4908	-14.3553
C ₂ H ₅ CN $\cdots$ BrCl	0.0713	-0.0863	-0.0150	-0.1741	-0.5319	-14.5033
FCN $\cdots$ Br ₂	0.0553	-0.0577	-0.0024	-0.1115	-0.5737	-10.8423
ClCN $\cdots$ Br ₂	0.0618	-0.0664	-0.0046	-0.1192	-0.4900	-12.1762
BrCN $\cdots$ Br ₂	0.0639	-0.0691	-0.0052	-0.1216	-0.5106	-12.4957
HCCCN $\cdots$ Br ₂	0.0648	-0.0701	-0.0053	-0.1241	-0.7003	-12.7220
H ₂ CCHCN $\cdots$ Br ₂	0.0771	-0.0860	-0.0088	-0.1403	-0.7692	-14.6838
CH ₃ CN $\cdots$ Br ₂	0.0792	-0.0888	-0.0096	-0.1442	-0.7211	-14.8163
C ₂ H ₅ CN $\cdots$ Br ₂	0.0814	-0.0918	-0.0103	-0.1469	-0.7676	-15.1376

a) q , 原子积分净电荷; E , 原子能量; M , 原子偶极矩; V , 原子体积

为负, $\Delta q(\text{BrY})$ 为负, 表示形成卤键复合物后溴原子的积分净电荷增加, Y 原子的积分净电荷减小, 电子受体 BrY 总净电荷减小. 说明形成卤键后, 电子供体的一部分电荷向电子受体转移, 使得 BrY 得到电子, BrY 得到电子后, 又进行了电荷的重新分配. 当电子受体相同时, $\Delta q(\text{BrY})$ 数值按着 FCN $\cdots$ BrY, ClCN $\cdots$ BrY, BrCN $\cdots$ BrY, CH $\equiv$ CCN $\cdots$ BrY, CH₂=CHCN $\cdots$ BrY, CH₃CN $\cdots$ BrY, C₂H₅CN $\cdots$ BrY 顺序增加, 这与氰化物上取代基的诱导效应大小顺序一致: 吸电子诱导效应越小, 给电子诱导效应越大, BrY 得到更多的电子. 分析 $\Delta q(\text{BrY})$ 与相互作用能的数据发现, BrY 得到的电子越多, 相互作用能越大, $\Delta q(\text{BrY})$ 与 ΔE^{CP} 具有很好的线性关系, 线性相关系数为 0.997. 因此电荷转移也是影响卤键键能大小的重要因素之一.

分析偶极矩数据 $\Delta M(\text{Br})$ 发现, 形成卤键后, 电子受体中溴原子的偶极矩均减小, 而且溴原子偶极矩变化越大, 相应的卤键强度越大. 这是因为形成卤键后, 溴原子周围的电子受到与之相连的 Y 原子和 N

原子的吸引, 而使正负电荷的中心变得趋于平衡, 从而使偶极矩变小.

由表 3, 溴原子的能量和体积变化值 $\Delta E(\text{Br})$, $\Delta V(\text{Br})$ 均为负值, 表示在形成卤键复合物后, 溴原子的能量和体积与单体相比都有不同程度的减小, 说明卤键的形成使得溴原子在能量上更加稳定, 伴随着原子体积的收缩.

表 4 卤键相互作用能的能量分解^{a)}

复合物	ΔE_{int}	E_{elstat}	E_{Pauli}	E_{oi}
FCN $\cdots$ BrF	-21.66	-42.54	54.58	-33.71
ClCN $\cdots$ BrF	-25.30	-51.33	67.44	-41.41
BrCN $\cdots$ BrF	-26.62	-53.72	71.30	-44.20
HCCCN $\cdots$ BrF	-26.37	-55.40	75.89	-46.86
H ₂ CCHCN $\cdots$ BrF	-32.52	-67.02	89.28	-54.78
CH ₃ CN $\cdots$ BrF	-34.40	-70.78	92.77	-56.40
C ₂ H ₅ CN $\cdots$ BrF	-35.66	-73.32	96.59	-58.93

a) $\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{Pauli}} + E_{\text{elstat}} + E_{\text{oi}}$. 单位: kJ/mol

2.4 相互作用的能量分解

Morokuma 等人^[34,35]认为分子间相互作用包含静电相互作用、泡利排斥作用和轨道相互作用,而轨道相互作用是由电荷转移和极化作用形成.为了了解复合物中各种能量成分对相互作用能的贡献,使用 ADF2008.01 程序^[28]在 BLYP-DZP(无冻芯)水平下,以复合物 RCN $\cdots$ BrF(R= F, Cl, Br, C $\equiv$ CH, CH=CH₂, CH₃, C₂H₅)为代表进行了能量分解分析,结果列于表 4 中.可以看出,静电相互作用能(E_{elstat})和轨道相互作用能(E_{oi})为负值,泡利排斥能(E_{Pauli})为正值,因此复合物的稳定性主要是由静电和轨道相互作用决定的.比较 E_{elstat} 和 E_{oi} 数值的大小可见, E_{elstat} 比 E_{oi} 的绝对值更大,可见在卤键复合物的形成过程中,静电相互作用比电荷转移和极化作用起着更重要的作用^[36].

3 结论

在 MP2/aug-cc-pVDZ 理论水平上,采用量子化学从头算和电子密度拓扑分析方法,对系列氰化物 R-C $\equiv$ N (R=F, Cl, Br, C $\equiv$ CH, CH=CH₂, CH₃, C₂H₅)与双卤分子 BrY (Y=F, Cl, Br)间形成的 n 型卤键进行了系统的理论研究,探讨了几何构型、振动频率、相互作用能、静电势、电子密度拓扑性质等,分析了卤键

作用的本质和性质特征.

(i) 电子密度拓扑分析表明,卤键键鞍点处 $\nabla^2\rho(r_c)>0$, $H_c>0$, $-G_c/V_c>1$, RCN 与 BrY 间属于闭壳层静电相互作用,其强度为弱卤键.

(ii) 氰化物上取代基的诱导效应影响分子静电势、几何构型、相互作用能和电子密度拓扑性质等.给电子诱导效应越大、吸电子诱导效应越小,使得 N 原子上电子密度越大、静电势越负、N $\cdots$ Br 键鞍点处电子密度拓扑参数($\rho(r_c)$, $\nabla^2\rho(r_c)$, G_c , H_c 和 $-G_c/V_c$)越大、分子间相互作用越强.

(iii) 卤键复合物的键长($d(\text{N}\cdots\text{Br})$, $d(\text{Br}-\text{Y})$)、频率($\nu(\text{Br}-\text{Y})$)和电子密度拓扑性质($\rho(r_c)$, $\nabla^2\rho(r_c)$, $\rho(\text{Br}-\text{Y})$, $\Delta q(\text{BrY})$)等与分子间相互作用能具有较好的线性相关性,这些物理量可以作为卤键强度的判据.

(iv) 在卤键复合物形成过程中,电荷从 RCN 向 BrY 转移,使得 BrY 积分净电荷减小;溴原子能量降低;溴原子偶极矩和原子体积均变小.

(v) 氰化物分子表面的静电势对相互作用能和电子密度拓扑性质等有明显影响,静电势最小值越负,分子间相互作用越强,卤键键鞍点处电子密度及其 Laplacian 量越大.静电作用在分子间卤键相互作用中发挥着重要的作用.

致谢 非常感谢烟台大学李庆忠副教授在相互作用能的能量分解分析方面给予的热情帮助.

参考文献

- 1 Chein J C W. Polyacetylene: Chemistry, Physics and Material Science. New York: Academic, 1984
- 2 Kirby A. Advances in Physical Organic Chemistry. New York: Academic, 1994
- 3 Müller-Dethlefs K, Hobza P. Noncovalent interactions: A challenge for experiment and theory. Chem Rev, 2000, 100: 143–168
- 4 Jeffrey G A, Saenger W. Hydrogen Bonding in Biological Structures. Berlin: Springer, 1991
- 5 Metrangolo P, Resnati G. Halogen Bonding: Fundamentals and Applications of Structural Bonds. Berlin: Springer, 2007
- 6 Clark T, Hennemann M, Murray J S, et al. Halogen bonding: The σ -hole. J Mol Model, 2007, 13: 291–296
- 7 Metrangolo P, Neukirch H, Pilati T, et al. Halogen bonding based recognition processes: A world parallel to hydrogen bonding. Acc Chem Res, 2005, 38: 386–395
- 8 Aakeröy C B, Fasulo M, Schultheiss N, et al. Structural competition between hydrogen bonds and halogen bonds. J Am Chem Soc, 2007, 129: 13772–13773
- 9 Wang W Z, Zhang Y, Ji B M. On the difference of the properties between the blue-shifting halogen bond and the blue-shifting hydrogen bond. J Phys Chem A, 2010, 114: 7257–7260
- 10 Nguyen H L, Horton P N, Hursthouse M B, et al. Halogen bonding: A new interaction for liquid crystal formation. J Am Chem Soc, 2004, 126: 16–17
- 11 Voth A R, Hays F A, Ho P S. Directing macromolecular conformation through halogen bonds. Proc Natl Acad Sci USA, 2007, 104: 6188–6193
- 12 Metrangolo P, Meyer F, Pilati T, et al. Halogen bonding in supramolecular chemistry. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 6114–6127

- 13 Sarwar M G, Dragisic B, Salsberg L J, et al. Thermodynamics of halogen bonding in solution: Substituent, structural, and solvent effects. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 1646–1653
- 14 Desiraju G R, Steiner T. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. New York: Oxford University Press, 1999
- 15 Hinds K, Legon A C. The geometry and intermolecular binding of $\text{HCN}\cdots\text{BrCl}$ probed by rotational spectroscopy. *Chem Phys Lett*, 1995, 240: 467–473
- 16 Galabov B, Bobadova-Parvanova P. Molecular electrostatic potential as reactivity index in hydrogen bond formation: An HF/6-31+G(d) study of hydrogen-bonded $(\text{HCN})_n$ clusters, $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$. *J Mol Struct*, 2000, 550-551: 93–98
- 17 Rivelino R, Canuto S. An *ab initio* study of the hydrogen-bonded $\text{H}_2\text{O}:\text{HCN}$ and $\text{HCN}:\text{H}_2\text{O}$ isomers. *Chem Phys Lett*, 2000, 322: 207–212
- 18 Li Q Z, Hu T, An X L, et al. Theoretical study of the interplay between lithium bond and hydrogen bond in complexes involved with HLi and HCN. *Chem Phys Chem*, 2009, 10: 3310–3315
- 19 Legon A C. Prereactive complexes of dihalogens XY with lewis bases B in the gas phase: A systematic case for the halogen analogue $\text{B}\cdots\text{XY}$ of the hydrogen bond $\text{B}\cdots\text{HX}$. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 2686–2714
- 20 Riley K E, Murray J S, Politzer P, et al. $\text{Br}\cdots\text{O}$ complexes as probes of factors affecting halogen bonding: Interactions of bromobenzenes and bromopyrimidines with acetone. *J Chem Theory Comput*, 2009, 5: 155–163
- 21 An X L, Jing B, Li Q Z. Novel halogen-bonded complexes $\text{H}_3\text{NBH}_3\cdots\text{XY}$ ($\text{XY}=\text{ClF}, \text{ClCl}, \text{BrF}, \text{BrCl}$ and BrBr): Partially covalent character. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 6438–6443
- 22 Boys S F, Bernardi F. The calculations of small molecular interaction by the difference of separate total energies. Some procedures with reduced error. *Mol Phys*, 1970, 19: 553–566
- 23 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 03, Revision D.01*. Pittsburgh: Gaussian, Inc, 2004
- 24 Bader R F W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. New York: Oxford University Press, 1990
- 25 Matta C F, Boyd R J. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*. New York: Wiley-VCH, 2007
- 26 Keith T A. AIMAll program. Version 10.07.01. 2010
- 27 Zheng S J, Cai X H, Meng L P. General topological analysis program. Bloomington: Quantum Chemistry Program Exchange Bulletin, 1995, 15: 25
- 28 Baerends E J, Autschbach J, Bérces A, et al. ADF2008.01 program. Scientific Computing & Modelling, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, 2008
- 29 Koch U, Popelier P L A. Characterization of $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds on the basis of the charge density. *J Phys Chem*, 1995, 99: 9747–9754
- 30 Grabowski S J, Ugalde J M. Bond paths show preferable interactions: *Ab initio* and QTAIM studies on the $\text{X}-\text{H}\cdots\pi$ hydrogen bond. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 7223–7229
- 31 Zeng Y L, Zhang X Y, Li X Y, et al. The role of molecular electrostatic potentials in the formation of halogen bond in furan $\cdots\text{XY}$ and thiophene $\cdots\text{XY}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Y}=\text{F}, \text{Cl}$ and Br) complexes. *Chem Phys Chem*, 2011, 12: 1080–1087
- 32 Bone R G A, Bader R F W. Identifying and analyzing intermolecular bonding interactions in van der Waals molecules. *J Phys Chem*, 1996, 100: 10892–10911
- 33 Rozas I, Alkorta I, Elguero J. Behavior of ylides containing N, O, and C atoms as hydrogen bond acceptors. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 11154–11161
- 34 Kitaura K, Morokuma K. A new energy decomposition scheme for molecular interactions within Hartree-Fock approximation. *Int J Quantum Chem*, 1976, 10: 325–340
- 35 Huang Z G, Yu L, Dai Y M. Combined DFT with NBO and QTAIM studies on the hydrogen bonds in $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ ($n = 2-8$) clusters. *Struct Chem*, 2010, 21: 565–572
- 36 Li Q Z, Dong X, Jing B, et al. A new unconventional halogen bond $\text{C}-\text{X}\cdots\text{H}-\text{M}$ between HCCX ($\text{X}=\text{Cl}$ and Br) and HMH ($\text{M}=\text{Be}$ and Mg): An *ab initio* study. *J Comput Chem*, 2010, 31: 1662–1669

Structures and properties of halogen bonds between cyanide and dihalogen molecules

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

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

A systematic theoretical study of halogen-bonded complexes $R-C\equiv N\cdots BrY$ ($R=F, Cl, Br, C\equiv CH, CH=CH_2, CH_3, C_2H_5$; $Y=F, Cl, Br$) was performed at the MP2/aug-*cc*-pVDZ level of theory. The nature and characteristics of the halogen bonds were studied by *ab initio* calculations and the quantum theory of “atoms in molecules” (QTAIM). Electrostatic potentials, equilibrium geometries, vibrational frequencies, and topological properties of the electron densities were investigated systematically. The results show that *n*-type halogen bonds are formed between RCN and BrY and that the studied halogen-bonding interactions are all “closed-shell” electrostatic interactions. Complex formation results in elongation of the Br–Y bond and a red-shift of its vibrational frequencies. The inductive effects of substituents on the cyanide significantly influence the complex geometries, strengths of the halogen-bonding interactions, topological properties of the electron densities, and atom basin integral properties. The electrostatic potentials correlate well with the strengths of the halogen-bonding interactions and the electron-density topological parameters ($\rho(r_c)$, $\nabla^2\rho(r_c)$, G_c , H_c , $-G_c/V_c$). Charge transfers were observed from RCN to BrY in the formation of the halogen-bonded complexes. The energy, dipolar polarization, and atomic volume of the bromine atom all decrease upon complex formation.

intermolecular interaction, halogen bond, inductive effect, topological analysis of electron density, atom basin integral properties

doi: 10.1360/972010-2375