

气相中开壳型(CH₃)₂S(O)...HOO红移氢键复合物的结构与性质

袁焜; 刘艳芝; 吕玲玲

天水师范学院生命科学与化学学院, 甘肃 天水 741001

摘要:

在DFT-B3LYP/6-311++G**水平上分别求得(CH₃)₂S...HOO和(CH₃)₂O...HOO开壳型氢键复合物势能面上的稳定构型. 频率分析表明, 与单体HOO自由基相比, 复合物中H10-O11键伸缩振动频率发生显著的红移, 红移值分别为424.21和374.22 cm⁻¹. 在MP2/6-311++G**水平计算得到, 含基组重叠误差(BSSE)校正和零点振动能(ZPVE)校正的相互作用能分别为-24.68和-31.01 kJ·mol⁻¹. 自然键轨道(NBO)理论分析表明, 在(CH₃)₂S...HOO复合物中, 引起H10-O11键变长的因素包括两种电荷转移: (1) LP(S1)1→σ*(H10-O11); (2) LP(S1)2→σ*(H10-O11), 其中LP(S1)2→σ*(H10-O11)占主要作用, 总的结果是使σ*(H10-O11)的自然布居数增加了37.27 me; 在(CH₃)₂O...HOO中也有相似的电荷转移的超共轭作用. AIM理论分析表明, S1...H10间和O1...H10间都存在键鞍点, ∇²p(r)分别为0.06196和0.03745, 说明这种相互作用介于共价键和离子键之间, 偏于静电作用.

关键词: 二甲基硫 氢过氧自由基 氢键复合物 自然键轨道理论 分子中原子理论

收稿日期 2007-12-07 修回日期 2008-01-07 网络版发布日期 2008-03-26

通讯作者: 袁焜 Email: yuankun@mail.tsnc.edu.cn

本刊中的类似文章

1. 袁焜; 刘艳芝; 吕玲玲; 马伟超. (CH₃)₂S与HOCl分子间的卤键和氢键相互作用[J]. 物理化学学报, 2008, 24(07): 1257-1263

扩展功能

本文信息

PDF(656KB)

服务与反馈

把本文推荐给朋友

加入我的书架

加入引用管理器

引用本文

Email Alert

文章反馈

浏览反馈信息

本文关键词相关文章

▶ 二甲基硫

▶ 氢过氧自由基

▶ 氢键复合物

▶ 自然键轨道理论

▶ 分子中原子理论

本文作者相关文章

▶ 袁焜

▶ 刘艳芝

▶ 吕玲玲