

气相中开壳型 $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\cdots\text{HOO}$ 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 $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{HOO}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots\text{HOO}$ 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 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 自然键轨道(NBO)理论分析表明, 在 $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{HOO}$ 复合物中, 引起 H10–O11 键变长的因素包括两种电荷转移: (1) $\text{LP}(\text{S}1)^1\rightarrow\sigma^*(\text{H}10-\text{O}11)$; (2) $\text{LP}(\text{S}1)^2\rightarrow\sigma^*(\text{H}10-\text{O}11)$, 其中 $\text{LP}(\text{S}1)^2\rightarrow\sigma^*(\text{H}10-\text{O}11)$ 占主要作用, 总的结果是使 $\sigma^*(\text{H}10-\text{O}11)$ 的自然布居数增加了37.27 me; 在 $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots\text{HOO}$ 中也有相似的电荷转移的超共轭作用. AIM 理论分析表明, S1 \cdots H10 间和 O1 \cdots H10 间都存在键鞍点, $\nabla^2\rho(r)$ 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
中图分类号: O641

Red Shift Hydrogen Bond of Open-Shell $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\cdots\text{HOO}$ Complexes in Gas Phase: Structures and Properties

YUAN Kun* LIU Yan-Zhi LÜ Ling-Ling

(College of Life Science and Chemistry, Tianshui Normal University, Tianshui 741001, Gansu Province, P. R. China)

Abstract: The optimized stable $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{HOO}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots\text{HOO}$ hydrogen bond complexes were found on the potential energy surface at B3LYP/6-311++G** level. The obvious red shifts of the H10–O11 stretch vibration in the two hydrogen bond complexes were obtained by frequency analysis, and the red shift values were 424.21 and 374.22 cm^{-1} , respectively. The hydrogen bond of S1(O1) \cdots H10 interaction energy were -24.68 and 31.01 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, which was calculated with basis set superposition error (BSSE) and zero point vibrational energy (ZPVE) correction at MP2 level. Natural bond orbit (NBO) theory analysis showed that two kinds of charge transfer exist in $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{HOO}$ hydrogen bond complex: (1) $\text{LP}(\text{S}1)^1\rightarrow\sigma^*(\text{H}10-\text{O}11)$; (2) $\text{LP}(\text{S}1)^2\rightarrow\sigma^*(\text{H}10-\text{O}11)$, and the natural population of the $\sigma^*(\text{H}10-\text{O}11)$ increased by 37.27 me. Analogous charge transfers existed in $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots\text{HOO}$ hydrogen bond complex. Bond order analysis with nature resonance theory (NRT) showed that H10–O11 bond order decreased both in $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{HOO}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots\text{HOO}$ hydrogen bond complexes. This agreed with the charge transfer discussion and frequency analysis. The topological properties of the hydrogen bond structures were also investigated by the atom-in-molecules (AIM) theory, and the results showed that there exist bond critical points between S1(O1) and H10.

Key Words: $(\text{CH}_3)_2\text{S}$; HOO; Hydrogen bond complexes; NBO theory; AIM theory

生源硫化物二甲基硫(DMS)是海洋中最主要的一种挥发性有机硫化物,也是大气中硫化物的重要来源^[1],它在大气中的氧化产物为非海盐硫酸盐

(NSS-SO_4^{2-}),关系着酸雨形成、全球气候变化等问题^[2]. 氢过氧自由基(HOO)是大气中会破坏臭氧层的一种重要物质,最近有关 HOO 开壳型复合物的研究

Received: December 7, 2007; Revised: January 7, 2008; Published on Web: March 26, 2008.

*Corresponding author. Email: yuankun@mail.tsnc.edu.cn; Tel: +86938-3660864.

甘肃省教育厅自然科学基金(07-08-12)资助项目

已有多篇报道, 如 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdots \text{HOO}^{[3]}$ 、 $\text{HNO}_3 \cdots \text{HOO}^{[4]}$ 、 $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HOO}^{[5]}$ 、 $\text{HOO} \cdots \text{HClO}_4^{[6]}$ 、 $\text{HOO} \cdots \text{HOCl}^{[7]}$ 、 $\text{O}_3 \cdots \text{HOO}^{[8]}$ 和 $\text{HOO} \cdots \text{CHClO}^{[9]}$ 等复合物. 有关二甲基硫与氢过氧自由基氢键相互作用的理论和实验研究还未见文献报道, 而该类氢键复合物的形成, 不但能有效降低大气中挥发性有机硫化化合物的浓度, 而且在大气中浮质对 HOO 自由基的吸收过程中起重要作用^[9], 因此研究二甲基硫与氢过氧自由基的相互作用是有必要的.

在 MP2 和 B3LYP 水平的氢键体系的理论计算一般包括电子相关能, 其中 MP2 方法可以计算分子间的所有相互作用能, 包括静电能、诱导能和色散能, 而 B3LYP 方法在相关能的计算中并没有完全包括色散能^[10,11], 这样会低估稳定化能, 但 B3LYP 方法被证明在几何构型优化, 包括对氢键复合物的结构计算中是非常可靠的^[12,13]. 因此, 本文在 B3LYP 构型优化的基础上, 经 MP2 校正基组重叠误差(basis set superposition error, BSSE) 作单点计算, 求得相互作用能. 采用自然键轨道理论(NBO)^[14]和分子中的原子理论(AIM)计算, 对 $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdots \text{HOO}$ 氢键复合物的振动光谱、电荷转移、自然键键序及氢键结构和性质等进行了全面的讨论, 以期为大气中硫碳有机化合物化学的研究提供一些有价值的信息. 同时也对二甲基醚与氢过氧自由基之间的氢键相互作用进行了理论上的研究.

1 计算方法

根据分子间相互作用的本质, 氢键复合物体系计算结果的优劣与基函数密切相关, 基组的选择必须包括极化函数和弥散函数, 而且已有报道^[15]证明, 极化函数和弥散函数的基组能大大降低 BSSE. 所以本文所有计算均选用 6-311++G** 基组.

在计算复合物的相互作用能时, 考虑了对 BSSE 和零点振动能(ZPVE)的校正, BSSE 采用 Boys-Bernardi 提出的完全均衡校正法(counterpoise procedure, CP)中的单点 CP 法校正, 即

$$\Delta E^{\text{CP}} = E_{\text{A-B}} - E_{\text{A(B)}} - E_{\text{B(A)}}$$

其中, ΔE^{CP} 是经 CP 方法校正的相互作用能, $E_{\text{A-B}}$ 是复合物的能量, $E_{\text{A(B)}}$ 是当复合物中 B 结构单元的所有原子核设为携带虚轨道的傀儡原子时获得的单体 A 的能量, $E_{\text{B(A)}}$ 是当复合物中 A 结构单元的所有原子核设为携带虚轨道的傀儡原子时获得的单体 B 的能量.

文中单体及复合物的几何构型优化, 红外光谱频率分析, 相互作用能和分子中原子理论的计算用 Gaussian 03^[16]程序完成; NBO 及键序分析计算用 NBO 5.0^[17]程序完成.

2 结果与讨论

2.1 几何构型和氢键结构

图 1 是在 B3LYP/6-311++G** 水平上优化得到的单体及开壳型 $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdots \text{HOO}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdots \text{HOO}$ 氢键复合物的稳定构型. 由图 1 可看出, 在 $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdots \text{HOO}$ 氢键复合物中, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 分子中的 S1 是质子接受体(电子供体), HOO 分子中的 H10-O11 是质子提供体(电子受体). 这样在两个分子间就形成 S1 \cdots H10-O11 氢键. Solimannejad 等^[18]报道, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 和 HOO 之间除了存在 O1 \cdots H10 氢键外, 还存在 O11 \cdots H4-C2 微弱蓝移氢键相互作用. 但是本文研究发现, 与 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 结构类似的 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 和 HOO 单体间只存在 S1 \cdots H10 氢键, 而不存在 O11 \cdots H4-C2 蓝移氢键, 这可能是在 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 中, C2 与 H4 成键时其电负性较弱, 因此, H4-C2 键已经不能够作为质子供体与 O11 形成氢键.

表 1 给出了利用标准方法和 CP 校正方法得到的单体及复合物的部分构型参数, 可以看出, 理论计算的各单体的构型参数与实验值基本吻合. 因此, 可以认为在 B3LYP/6-311++G** 水平上优化得到的单体及 $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O}) \cdots \text{HOO}$ 复合物的构型是可靠的. 以上两个氢键复合物中二面角 $\angle \text{H10O11O12S1}$ 和 $\angle \text{O12O11H10O1}$ 都为 0.0° (表 1 中未给出), 说明 S1 和 O1 都在单体 HOO 所在的平面上. Bondi^[19]报道

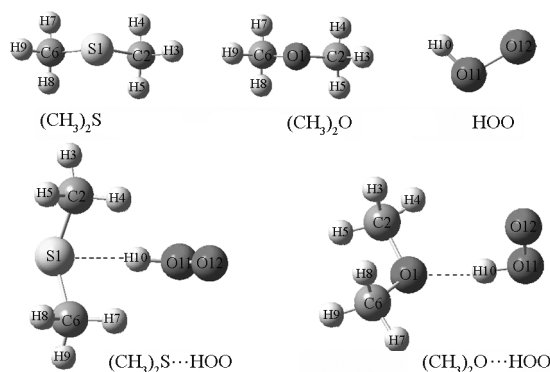


图 1 单体及开壳型 $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdots \text{HOO}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdots \text{HOO}$ 氢键复合物的优化几何构型

Fig.1 Optimized geometries of monomer and open-shell $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdots \text{HOO}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdots \text{HOO}$ hydrogen bond complexes

了 S 原子的 van der Waals 半径为 0.180 nm, O 原子的半径为 0.152 nm, Rowland^[20]报道了 H 原子的 van der Waals 半径为 0.109 nm, 本文 S1⋯H10 氢键键长为 0.2199 nm, O1⋯H10 氢键键长为 0.1693 nm, 可见, 这两个距离都明显小于它们所对应的两个原子的 van der Waals 半径之和. (CH₃)₂O⋯HOO 氢键复合物中键角 ∠O11H10O1 为 173.5°, 而 (CH₃)₂S⋯HOO 氢键复合物中键角 ∠O11H10S1 为偏离平角的 164.9°, 可见直接参与氢键形成的 S1、H10 和 O11 三个原子不在同一直线上, 这与质子供体和受体上相关的轨道空间形状及对称性不同有关. 另外, 在两个氢键复合物中, (CH₃)₂S 和 (CH₃)₂O 结构单元的构型参数值与其单体相比都没有明显的变化, 而 HOO 结构单元中 H10–O11 键长变化显著, R_(H10–O11) 分别增大了 0.0022 和 0.0021 nm, 事实上这个参数的变化是红移氢键复合物形成的直接证据, 也是影响氢键红外性质的主要因素.

2.2 红外光谱、振动频率及氢键相互作用能

表 2 给出了 B3LYP/6-311++G** 水平上计算的单体和氢键复合物的部分振动光谱, 并对各种振动方式进行了归属. 从表中可以看出, (CH₃)₂S⋯HOO 复合物中, S1–C2 和 S1–C6 键的伸缩振动频率与单体的值相比没有显著变化, 这与复合物中 (CH₃)₂S 单元的 S1–C2 和 S1–C6 键键长只发生了微小改变的结果相一致. 与单体 HOO 相比, 变化最为显著的是复合物中 H10–O11 伸缩振动的频率数据, 其红外光谱发生明显红移, 红移值高达 424.21 cm⁻¹. 在 (CH₃)₂O⋯HOO 氢键复合物中, H10–O11 键伸缩振动的频率也发生了明显红移, 红移值为 374.22 cm⁻¹. 同时还注意到, (CH₃)₂S⋯HOO 氢键复合物中 H10–O11 伸缩振动的强度为 997.4 km·mol⁻¹, 而单体 H10–O11 伸缩振动的强度仅为 27 km·mol⁻¹, 要远远小于前者, 在 (CH₃)₂O⋯HOO 氢键复合物中也存在类似的情况, 这是因为红外强度与电偶极在相应振动向量上对原子位移偏导的平方相关, 由于复合物中氢键的存在, 原子要重新杂化, 电荷发生重新分布, 使 H10–O11 键进一步极化, 这种极化对于相同原子位移产生了更大的偶极, 因而使红外强度急剧增加. 另外, 表 2 中还列出了两种复合物中与氢键结构和性质密切相关的 H10–O11 键在 H10O11O12 平面内摇摆振动的频率. 有趣的是, 与单体 HOO 相比, 它们都明显发生频率蓝移, 蓝移值分别是 96.33 和 121.56 cm⁻¹. 这是由于 S⋯H 和 O⋯H 氢键的存

在, 增大了 H10–O11 在分子平面内摇摆振动的力常数, 从而发生频率蓝移, 这也可以被认为是单体间存在氢键相互作用的理论证据之一.

表 3 给出了分别由 B3LYP/6-311++G** 和 MP2/6-311++G** 方法计算得到的复合物中总氢键相互作用能(ΔE^{tot})和经 BSSE 校正及零点振动能校正后的氢键相互作用能(ΔE^{CP}, ΔE^{CP+ZPVE}). MP2 方法能更好地估算单体间的色散能(来自于诱导偶极和部分极化). 从表 3 可以看出, 未经 BSSE 校正时, 由 B3LYP 方法得到的氢键相互作用能比 MP2 方法得到的氢键相互作用能小, 这与 Hobza^[10]等报道的结论一致. 与校正前相比, 经 BSSE 校正后, 由 B3LYP 方法得到的相互作用能(ΔE^{CP})变化不大, 而由 MP2 方法得到的氢键相互作用能(ΔE^{CP})明显变小, 说明计算相互作用能时, 进行 BSSE 校正是十分必要的. 尽管

表 1 B3LYP/6-311++G** 水平上单体及(CH₃)₂S(O)⋯HOO 氢键复合物的构型参数

Table 1 Optimized geometrical parameters of the monomer and (CH₃)₂S⋯HOO complex at B3LYP/6-311++G** level

Compound	Bond length or bond angle ^a	B3LYP 6-311++G**	Opt-BSSE ^b	Exp.
(CH ₃) ₂ S	S1–C2	0.1825	–	0.181
	S1–C6	0.1825	–	0.181
	∠C2S1C6	99.7	–	98.9
((CH ₃) ₂ O	O1–C2	0.1413	–	0.141
	O1–C6	0.1413	–	0.141
	∠C2O1C6	112.7	–	111.7
HOO	H10–O11	0.0977	–	–
	O11–O12	0.1328	–	–
	∠H10O11O12	105.9	–	–
(CH ₃) ₂ S⋯HOO	H10–O11	0.0999	0.1000	–
	O11–O12	0.1328	0.1328	–
	S1–C2	0.1828	0.1828	–
	S1–C6	0.1828	0.1828	–
	S1⋯H10	0.2199	0.2214	–
	∠H10O11O12	104.8	104.9	–
(CH ₃) ₂ O⋯HOO	∠O11H10S1	164.9	165.5	–
	∠C2S1C6	100.1	100.9	–
	H10–O11	0.0998	0.0996	–
	O11–O12	0.1329	0.1329	–
	O1–C2	0.1426	0.1424	–
	O1–C6	0.1426	0.1424	–
	O1⋯H10	0.1693	0.1719	–
	∠H10O11O12	104.8	105.1	–
∠O11H10O1	173.5	175.3	–	
∠C2O1C6	113.2	113.3	–	

^afor atomic number, see Fig.1; ^bOpt-BSSE are the results of the complexes obtained by the CP-corrected gradient optimization method at B3LYP/6-311++G** level. bond length in nm, bond angle in degree

表 2 B3LYP/6-311++G** 水平上(CH₃)₂S⋯HOO、(CH₃)₂O⋯HOO 氢键复合物及其单体的相关振动频率 $\nu(\text{cm}^{-1})$
Table 2 Calculated stretching frequencies of monomer, the (CH₃)₂S⋯HOO and (CH₃)₂O⋯HOO complexes at B3LYP/6-311++G** level

Complex	Vibrational mode	ν_m^a	ν_c^a	$\Delta\nu^b$	Approximate description ^c
(CH ₃) ₂ S⋯HOO	ν_1	3600.67(27)	3176.46(997.4)	-424.21	H10-O11 stretch
	ν_2	-	636.12(73.3)	-	O11-H10 rock out plane
	ν_3	677.76(3.23)	672.32(3.36)	-5.44	S1-C2 stretch
	ν_4	1156.49(28.89)	1180.62(17.2)	30.13	O11-O12 stretch
	ν_5	1422.7(30.03)	1519.03 (27.08)	96.33	O11-H10 rock in plane
(CH ₃) ₂ O⋯HOO	ν_1	3600.67(27)	3226.45(1041.58)	-374.22	H10-O11 stretch
	ν_2	-	797.66(83.79)	-	O11-H10 rock out plane
	ν_3	934.44(42.28)	915.08(63.32)	-19.36	O1-C2 stretch
	ν_4	1156.49(28.89)	1183.24(19.96)	26.75	O11-O12 stretch
	ν_5	1422.7(30.03)	1544.26(23.06)	121.56	O11-H10 rock in plane

^aInfrared intensities ($\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$) are in parentheses. ^b $\Delta\nu = \nu_{\text{complex}} - \nu_{\text{monomer}}$; ^cbased on the calculated atomic displacements

BSSE 校正和零点振动能校正后, MP2 方法得到的氢键相互作用能 ($\Delta E^{\text{CP+ZPVE}}$) 明显减小, 但 (CH₃)₂S⋯HOO 和 (CH₃)₂O⋯HOO 氢键复合物中的氢键相互作用能 ($\Delta E^{\text{CP+ZPVE}}$, MP2) 分别达到了 -24.68 和 -31.01 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明两种复合物中的氢键相互作用均较强。

另外, 单体间相互作用强度的大小还可以通过 NBO 分析得到的稳定化能 $E^{(2)}$ 来解释. NBO 理论表明, 质子供体(donor)轨道与受体(acceptor)轨道之间相互作用二级微扰稳定化能 $E^{(2)}$ 值越大, 供体轨道与受体轨道之间相互作用越强, 供体电子传给受体的倾向就越大, 具体将在下文讨论。

2.3 NBO 及键序分析

表 4 是 (CH₃)₂S⋯HOO 和 (CH₃)₂O⋯HOO 氢键复合物的 NBO 计算结果. 从表中可以看出, 两种复合物中都有两种电荷转移. 对 (CH₃)₂S⋯HOO 氢键复合物, 首先是 S 的两对孤对电子向 $\sigma^*(\text{H10-O11})$ 轨道上转移, 使体系能量降低. 而 S 本身的两对孤对电子并不等价, 其能量和对称性都不相同, 而这些都是由孤对电子所占轨道的杂化状态决定的. 通过 NBO 计算可知, S1 的两对孤对电子分别为 $sp^{0.59}$ 杂化型的 LP(S1)¹ 和 $sp^{14.27}$ 杂化型的 LP(S1)², LP(S1)¹ 的 $sp^{0.59}$ 杂化型轨道与 $\sigma^*(\text{H10-O11})$ 重叠时, 从侧面发生重叠, 轨道之间只存在较小的重叠(图 2(a)), LP(S1)¹→ $\sigma^*(\text{H10-O11})$ 转移的二级微扰稳定化能 $E^{(2)}$ 仅

为 2.73 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 而 $sp^{14.27}$ 杂化型的 LP(S1)² 孤对电子, 其性质已接近 p 型轨道的性质, 轨道相互作用时是“头对头”的正面重叠(图 2(b)). 另外, LP(S1)² 的 $sp^{14.27}$ 杂化型与 $\sigma^*(\text{H-Cl})$ 轨道间的能差(0.65a.u.) 也较小, 可发生较强的相互作用, 其 $E^{(2)}$ 值高达 49.73 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. LP(S1)¹ 和 LP(S1)² 向 $\sigma^*(\text{H10-O11})$ 轨道转移的总结果使得 $\sigma^*(\text{H-O})$ 上的自然布居数增加了 37.27 me. 对 (CH₃)₂O⋯HOO 氢键复合物, 同样存在 O1 上的两对孤对电子向 $\sigma^*(\text{H10-O11})$ 轨道的转移(图 3(a, b)), 这两对孤对电子分别是 $sp^{2.73}$ 型的 LP(O1)¹ 和 $sp^{4.95}$ 型的 LP(O1)², 它们与 $\sigma^*(\text{H10-O11})$ 轨道相互作用的二级微扰稳定化能 $E^{(2)}$ 分别为 10.42 和 45.74 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 总的电荷转移量为 24.78 me. 总之, 以上两种电荷转移都削弱了 $\sigma^*(\text{H10-O11})$ 键, 使其键松弛变长, 即表现出“拉长效应”, 相应的力常数变小, 导致振动频率红移。

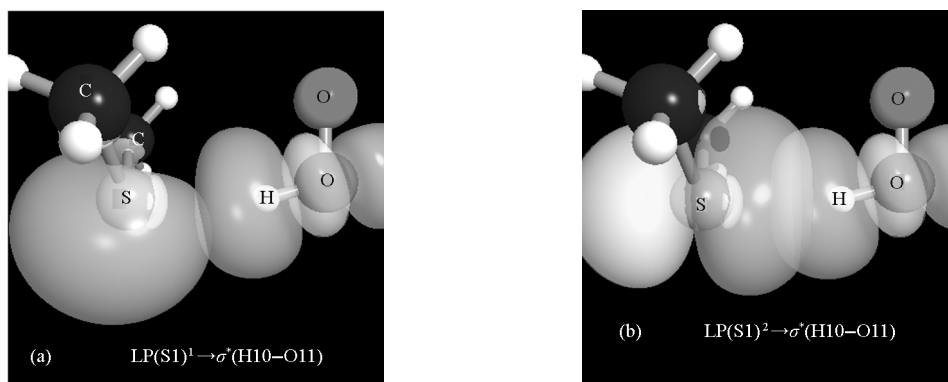
NBO 分析还表明, S1 与 C2 及 C6 成键时, 其杂化方式在单体 (CH₃)₂S 分子中为 $sp^{5.47}$, 在 (CH₃)₂S⋯HOO 氢键复合物中为 $sp^{5.46}$, 即 S1 杂化方式没有发生明显的改变, 其 s 成分仅仅增加了 1.34%, 因而 S1-C2(C6) 键长几乎没有改变. 而在 (CH₃)₂O⋯HOO 氢键复合物中, O1 杂化方式由单体 (CH₃)₂O 中的 $sp^{2.53}$ 重新杂化为 $sp^{3.89}$, 其 s 成分减少了 7.84%, 相应的 O1-C1(C2) 键大约增长了 0.0013 nm. 另外, 在两

表 3 (CH₃)₂S⋯HOO 及 (CH₃)₂O⋯HOO 复合物中单体间氢键相互作用能

Table 3 The interaction energies of the the (CH₃)₂S⋯HOO and (CH₃)₂O⋯HOO hydrogen bond complexes

Complex	B3LYP/6-311++G**			MP2/6-311++G**		
	ΔE^{tot}	ΔE^{CP}	$\Delta E^{\text{CP+ZPVE}}$	ΔE^{tot}	ΔE^{CP}	$\Delta E^{\text{CP+ZPVE}}$
(CH ₃) ₂ S⋯HOO	-35.12	-35.11	-29.15	-37.26	-29.88	-24.68
(CH ₃) ₂ O⋯HOO	-43.20	-43.02	-34.22	-48.15	-38.51	-31.01

ΔE^{tot} is the total interaction energy, ΔE^{CP} is the interaction energy with BSSE corrections, and $\Delta E^{\text{CP+ZPVE}}$ is the interaction energy with both BSSE and ZEP corrections. The energies are all in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

图2 (CH₃)₂S⋯HOO 氢键复合物中 LP(S1)¹→σ*(H10-O11)相互作用的 3D 图Fig.2 3D images of the interactions between natural bond orbitals of (CH₃)₂S and HOO in hydrogen bond complex

个氢键复合物中, O11 与 H10 成键时, O11 原子发生了杂化重优, 其杂化方式由单体 HOO 中的 $sp^{3.61}$ 分别重新杂化为 $sp^{2.73}$ 和 $sp^{2.61}$, 其 s 成分分别增加了 5.05% 和 6.01%, 这种 s 成分增加的杂化重优会产生 H10-O11 键长的“收缩效应”. 而理论计算的结果是 H10-O11 键被“拉长”. 因此, 可以认为这两个氢键复合体系中, H10-O11 键长的变化是前述两种电荷转移的“拉长效应”和 O11 原子杂化重优的“收缩效应”共同作用的结果, 只是电荷转移的“拉长效应”占居主导作用, 总的结果是 H10-O11 键增长, 伸缩振动频率红移. O11 与 O12 成键时, O11 原子的杂化方式很小, 其 s 成分几乎没有改变, O11-O12 键长也没有明显变化. 另外, 值得注意的是, 在单体(CH₃)₂S 中, C2 与 H4 成键时的杂化状态为 sp^3 , 而在单体(CH₃)₂O 中, C2 与 H4 成键时的杂化状态为 $sp^{2.09}$, 可见(CH₃)₂O 中 C2 的电负性大于(CH₃)₂S 中 C2 的电负性, 这样(CH₃)₂O 就可以以 C2-H4 作为质子供体与 OOH 中的 O11 之间形成氢键, 而(CH₃)₂S 则不能

通过 C2-H4 与 OOH 中的 O11 之间形成氢键.

表 5 是 NBO 5.0 程序中自然共振理论(nature resonance theory, NRT)^[21]键序计算结果. 从表中可以看出, 复合物(CH₃)₂S⋯HOO 中(CH₃)₂S 结构单元中的 S1-C2 键的键序值与其单体分子中 S1-C2 键的键序值相比, 其共价成分和离子成分都有减小, 总的键序也由 1.0142 减小到 0.5070. 在复合物(CH₃)₂O⋯HOO 中也存在类似的情况. 对质子供体 HOO 而言, O11-O12 的键序几乎没有变化, 而 O11-H10 键的共价成分明显减小, 离子成分明显增大, 总键序值则由单体 HOO 中的 0.4952 分别减小到 0.4776 和 0.4842 a.u., 分别减小了 0.0176 和 0.0110 a.u., 这与 H10-O11 键长变化情况一致. 另外, 由于两个复合物中 S1⋯H10 和 O1⋯H10 较强氢键的形成, S1 与 H10 之间存在 0.0160 a.u. 的键序值, 其中离子成分为 0.0152 a.u., 远大于共价成分的 0.0008 a.u.; O1 与 H10 之间也存在 0.0007 a.u. 的键序值, 其中离子成分为 0.0006 a.u., 而其共价成分为 0.0001 a.u..

表 4 MP2/6-311++G** 水平上(CH₃)₂S⋯HOO 及(CH₃)₂O⋯HOO 氢键复合物的 NBO 分析Table 4 Natural bond orbit analysis for the (CH₃)₂S⋯HOO and (CH₃)₂O⋯HOO hydrogen bond complexes at MP2/6-311++G** level

(CH ₃) ₂ S⋯HOO		(CH ₃) ₂ O⋯HOO	
$E^{(2)}$ LP(S1) ¹ →σ*(H10-O11)	2.73	$E^{(2)}$ LP(O1) ¹ →σ*(H10-O11)	10.42
$E^{(2)}$ LP(S1) ² →σ*(H10-O11)	49.73	$E^{(2)}$ LP(O1) ² →σ*(H10-O11)	45.74
$\Delta\sigma^*(\text{H10-O11})$	37.27	$\Delta\sigma^*(\text{H10-O11})$	24.78
Δq_{H10}	-255.4	Δq_{H10}	13.92
$\Delta R_{\text{H10-O11}}$	0.0022	$\Delta R_{\text{H10-O11}}$	0.0020
$\Delta\%s(\text{S1})$	1.34($sp^{5.46} \leftarrow sp^{5.47}$)	$\Delta\%s(\text{O1})$	-7.84($sp^{3.09} \leftarrow sp^{2.53}$)
$\Delta\%s(\text{O11})_{\text{O11-H10}}$	5.05($sp^{2.73} \leftarrow sp^{3.61}$)	$\Delta\%s(\text{O11})_{\text{O11-H10}}$	6.01($sp^{2.61} \leftarrow sp^{3.61}$)
$\Delta\%s(\text{O11})_{\text{O11-O12}}$	-0.69($sp^{4.65} \leftarrow sp^{4.44}$)	$\Delta\%s(\text{O11})_{\text{O11-O12}}$	-0.9($sp^{4.72} \leftarrow sp^{4.44}$)

LP represents lone pair electrons; the stabilization energies ($E^{(2)}$) are in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta\sigma^*$ is the occupancy increase (me); the nature charge change (Δq) is in me ; the change of H10-O11 bond length (ΔR) is in nm; $\Delta\%s(\text{S1})$ and $\Delta\%s(\text{O1})$ are percentage changing in s -character; $\Delta\%s(\text{O11})_{\text{O11-H10}}$ is the percentage changing s -character of O11 hybrid orbital in $\sigma^*(\text{O11-H10})$ on the complexation; $\Delta\%s(\text{O11})_{\text{O11-O12}}$ is the percentage changing s -character of O11 hybrid orbital in $\sigma^*(\text{O11-O12})$ on the complexation.

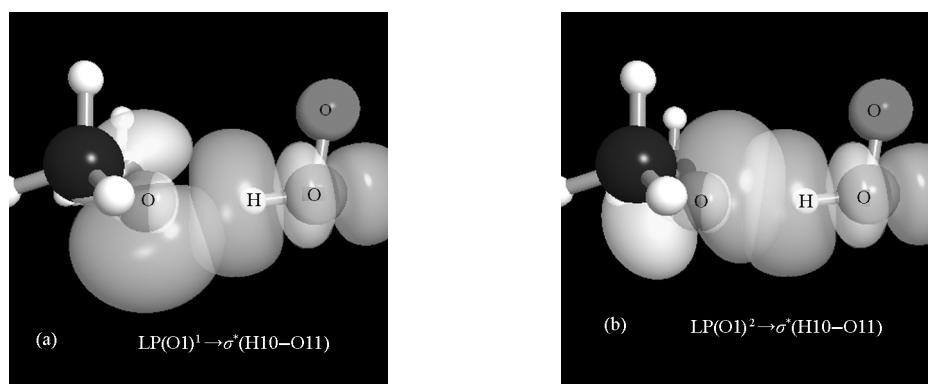


图3 $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots\text{HOO}$ 氢键复合物中 $\text{LP}(\text{O}1) \rightarrow \sigma^*(\text{H}10-\text{O}11)$ 相互作用的 3D 图

Fig.3 3D images of the interactions between natural bond orbitals of $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ and HOO in hydrogen bond complex

2.4 电子密度拓扑分析

为了更深入地考察开壳型 $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{HOO}$ 及 $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots\text{HOO}$ 氢键复合物的本质, 对两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^[22], 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是 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 矩阵的本征值. 如果 Hessian 矩阵的 3 个本征值为一正两负, 记为(3, -1)关键点, 称为键鞍点(BCP), 表明两原子间成键. 如果 Hessian 矩阵的 3 个本征值为两正一负, 记为(3, +1)关键点, 称为环鞍点(RCP), 表明体系存在环状结构. 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, 若 $\nabla^2\rho(r) < 0$, 键鞍点的电荷浓集, 并且该值越负, 化学键的共价性越强; 若 $\nabla^2\rho(r) > 0$, 键鞍点的电荷发散, 并

且该值越大, 化学键的离子性越强. AIM 理论已经被成功地应用于多种类型的分子间弱相互作用体系的研究中^[23,24], Popelier 等^[25,26]基于电子密度拓扑分析, 建议了 8 个标准用来判定体系内是否存在氢键. Lipkowsky 等^[27]进一步指出其中 3 个标准是最常用且本质的, 即在 $\text{X}\cdots\text{H}\cdots\text{Y}$ 体系中, $\text{H}\cdots\text{Y}$ 间存在键鞍点, 其电子密度和 Laplacian 量 $\nabla^2\rho(r)$ 应该分别在 0.002–0.04 和 0.02–0.15 a.u. 范围内.

表 6 列出了 $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{HOO}$ 及 $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots\text{HOO}$ 复合物中氢键的电子密度拓扑性质. 从表可以看出, 两个复合物中 $\text{S}1\cdots\text{H}10$ 和 $\text{O}1\cdots\text{H}10$ 的电子密度的 Hessian 矩阵本征值都为两正一负, 因此可以认为 $\text{S}1\cdots\text{H}10$ 间和 $\text{O}1\cdots\text{H}10$ 间都存在键鞍点, 而且 $\text{S}1\cdots\text{H}10$ 和 $\text{O}1\cdots\text{H}10$ 的 $\rho(r)$ 和 Laplacian 量都落在 Lipkowsky 等人建议的氢键范围内, 可以断定开壳型 $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\cdots\text{HOO}$ 复合物中存在氢键相互作用. $\text{S}1\cdots\text{H}10$ 和 $\text{O}1\cdots\text{H}10$ 氢键的 Laplacian 量 $\nabla^2\rho(r)$ 分别为 0.06196 和 0.03745 a.u., 都是很小的正值, 说明这种相互作用介于共价键和离子键之间, 偏于静电

表 5 B3LYP/6-311++G** 水平上 $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{HOO}$ 及 $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots\text{HOO}$ 氢键复合物的键序分析

Table 5 The natural bond order analysis for $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{HOO}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots\text{HOO}$ hydrogen bond complexes at B3LYP/6-311++G** level

Complex	Bond	Covalent content	Ionic content	Total
$(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{HOO}$	S1—C2	0.4809(0.9354)	0.0261(0.0787)	0.5070 (1.0142)
	S1—C6	0.4809(0.9354)	0.0261(0.0787)	0.5070 (1.0142)
	O11—O12	0.7439(0.7103)	0.2596 (0.2932)	1.0035(1.0035)
	O11—H10	0.2199(0.2484)	0.2577(0.2467)	0.4776(0.4952)
	S1 \cdots H10	0.0008	0.0152	0.0160
$(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdots\text{HOO}$	O1—C2	0.3116(0.6468)	0.1993(0.3797)	0.5109(1.0265)
	O1—C6	0.3116(0.6468)	0.1993(0.3797)	0.5109(1.0265)
	O11—O12	0.7400(0.7103)	0.2628 (0.2932)	1.0028(1.0035)
	O11—H10	0.2150(0.2484)	0.2692(0.2467)	0.4842(0.4952)
	O1 \cdots H10	0.0001	0.0006	0.0007

Bond orders of monomers are in parentheses.

表 6 (CH₃)₂S···HOO 及(CH₃)₂O···HOO 复合物中氢键鞍点的拓扑性质
 Table 6 The topological properties on hydrogen bonds' critical points of the (CH₃)₂S···HOO and (CH₃)₂O···HOO complexes

Complex	Atom pair	$\rho(r)$	λ_1	λ_2	λ_3	$\nabla^2\rho(r)$	ε
(CH ₃) ₂ S···HOO	S1···H10	0.029319	-0.03678	-0.03626	0.1350	0.06196	0.01447
(CH ₃) ₂ O···HOO	O1···H10	0.013419	-0.01505	-0.01482	0.06732	0.03745	0.01562

$\rho(r)$ is electron density of hydrogen bond's critical point; λ_i is Hessian eigen value; $\nabla^2\rho(r)$ is density Laplacian; ε is ellipticity of hydrogen bond; $\rho(r)$ and $\nabla^2\rho(r)$ are in atom unit (a.u.)

作用,这与前文键序分析的结果一致.另外,在 AIM 理论中, ε 被定义为椭圆率,且有 $\varepsilon=(\lambda_1/\lambda_2)-1$. ε 越小, σ 键特性越强,这里两个氢键的 ε 都较小,分别为 0.01447 和 0.01562,说明它们都有一定程度的共价 σ 键特性.

3 结论

(1) (CH₃)₂S 及(CH₃)₂O 都可以与 HOO 自由基形成稳定的开壳型红移氢键复合物;经 MP2/6-311++G** 水平计算的含 BSSE 和零点振动能校正的相互作用能分别为-24.68 和-31.01 kJ·mol⁻¹,说明复合物中均存在较强的氢键相互作用.

(2) NBO 分析表明,在(CH₃)₂S···HOO 和(CH₃)₂O···HOO 氢键复合物中,与单体 HOO 相比, $\sigma^*(\text{H10}-\text{O11})$ 的自然布居数增加了 37.27 me 和 24.78 me; NRT 理论对复合物的键序分析也表明, H10—O11 键被削弱.

(3) AIM 理论分析表明,在两个氢键复合物中, S1···H10 间和 O1···H10 间都存在键鞍点,而且 S1···H10 和 O1···H10 氢键的 Laplacian 量 $\nabla^2\rho(r)$ 分别为 0.06196 和 0.03745a.u., 都是很小的正值,说明这种氢键相互作用介于共价键和离子键之间,偏于静电作用.

References

- 1 Andreae, M. O. *Mar. Chem.*, **1990**, **30**: 1
- 2 Charlson, R. J.; Lovelock, J. E.; Andrea, M. O.; Warren, S. G. *Nature*, **1987**, **326**: 655
- 3 Miller, C. E.; Francisco, J. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**(42): 10387
- 4 Aloisis, S.; Francisco, J. S. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**(11): 1899
- 5 Aloisis, S.; Francisco, J. S. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**(30): 6049
- 6 Jalbout, A. F.; Solimannejad, M.; Labanowski, J. K. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **379**(5-6): 503
- 7 Jalbout, A. F.; Li, X. H.; Solimannejad, M. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, **420**(1-3): 204
- 8 Alex, M.; Josep, M. A. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**(5): 976
- 9 Jalbout, A. F.; Hameed, A. J.; Trzaskowski, B. *J. Mol. Struct. - Thermochem*, **2007**, **816**(1-3): 1
- 10 Hobza, P.; Poner, J. *Chem. Rev.*, **1999**, **99**(11): 3247
- 11 Simon, S.; Bertran, J.; Sodup, M. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**(18): 4395
- 12 Su, M. D.; Chu, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**(17): 4229
- 13 Dkhissi, A.; Adamowicz, L.; Maes, G. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**(10): 2112
- 14 Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.*, **1988**, **88**(6): 899
- 15 King, B. F.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **103**(1): 333
- 16 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03. Pittsburgh: Gaussian Inc., 2003
- 17 Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; *et al.* Nature bond orbital program. Version 5.0. Madison, WI: Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, 2001
- 18 Solimannejad, M.; Scheiner, S. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, **429**: 38
- 19 Bondi, A. *J. Phys. Chem.*, **1964**, **68**(3): 441
- 20 Rowland, R. S.; Taylor, R. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**(18): 7384
- 21 Wlendingen, E. D.; Weinhold, F. *J. Comp. Chem.*, **1998**, **19**(6): 593
- 22 Bader, R. W. F. *Chem. Rev.*, **1991**, **91**(5): 893
- 23 Zhao, Y.; Zeng, Y. L.; Zhang, X. Y.; Zheng, S. J.; Meng, L. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(12): 1526 [赵影, 曾艳丽, 张雪英, 郑世均, 孟令鹏. 物理化学学报, **2006**, **22**(12): 1526]
- 24 Liu, H.; Chen, Y. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(12): 1974 [刘红, 陈燕芹. 物理化学学报, **2007**, **23**(12): 1974]
- 25 Koch, U.; Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**(24): 9747
- 26 Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**(10): 1873
- 27 Lipkowski, P.; Grabowski, S. J.; Robinson, T. L.; Leszczynski, J. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**(49): 10865