

文章编号:1673-0062(2016)02-0107-04

## 铀酰-Salophen 与四氢吡咯之间氢键的量子化学研究

高 莎, 兰文波, 罗晶晶, 聂长明\*

(南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001)

**摘要:**基于密度泛函理论(DFT)计算方法,对铀酰-Salophen 与四氢吡咯及水分子之间形成的氢键进行了理论计算及分析.结果表明体系 1 和体系 2 中的氢键键长都小于 0.228 nm,键角都在  $160^\circ \sim 178^\circ$  之间,体系 1 中 Salophen 的  $O_1$  与四氢吡咯上的  $H_1$  之间的氢键相互作用能  $E_{\text{HB}} = -10.658$  kJ/mol,在体系 2 中铀酰的  $O_3$  与四氢吡咯上的  $H_3$  及  $O_1$  与  $H_1$  之间的氢键相互作用能分别为  $E_{\text{HB}} = -7.989$  kJ/mol、 $E_{\text{HB}} = -11.114$  kJ/mol,铀酰-Salophen 中的 C-O 和 U=O 均可与四氢吡咯形成氢键,且 C-O...H-N 稳定性大于 U=O...H-N.

**关键词:**密度泛函理论(DFT);铀酰-Salophen;氢键;四氢吡咯

**中图分类号:**0641.2      **文献标识码:**B

## Quantum Chemistry Study of the Hydrogen Bonds Between the Uranyl-Salophen and Tetrahydropyrrole

GAO Sha, LAN Wen-bo, LUO Jing-jing, NIE Chang-ming\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

**Abstract:** Based on density functional theory (DFT) calculation, the hydrogen bonds formed between uranyl-salophen and tetrahydropyrrole, including water molecules, were investigated theoretically. The results showed that the hydrogen bond lengths were less than 0.228 nm, bond angles were  $160^\circ \sim 178^\circ$  in system 1 and system 2, and the hydrogen bond energy ( $O_1 \cdots H_1 - N_3$ )  $E_{\text{HB}}$  was  $-10.658$  kJ/mol in the system 1. In system 2, hydrogen bond energy between the  $O_3$  and the  $H_3$ ,  $H_1$  and  $O_1$  were  $-7.989$  kJ/mol,  $-11.114$  kJ/mol, respectively. These results thus threw light on the properties of both C-O and U=O bonds in uranyl-salophen forming hydrogen bonds and the stability of the hydrogen bonding of C-

收稿日期:2015-11-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11275090);湖南省教育厅科学研究基金资助项目(12A116);湖南省自然科学基金资助项目(12JJ9006;2015JJ1012)

作者简介:高 莎(1989-),女,山东济宁人,南华大学化学化工学院硕士研究生.主要研究方向:分子设计模拟及构效关系.\* 通讯作者.

$O \cdots H-N$  was better than for  $U=O \cdots H-N$ .

**key words:** density functional theory(DFT); uranyl-salophen; hydrogen bonds; tetrahydropyrrole

氢键普遍存在,有分子间氢键,分子内部之间的氢键,而且氢键是构成许多分子体系不可缺的一个角色,如DNA螺旋结构<sup>[1]</sup>和纤维素绳索结构等<sup>[2]</sup>.随着人们对氢键的认识与探究,氢键的中所涉及的原子种类也由最初认识的N,O,F之间的氢键发展为一系列的原子之间都存在氢键,而对氢键早期的描述通过红外、核磁等,但一直以来都没有一个统一判断氢键的标准,直到Lipkowski等人<sup>[3]</sup>在Popelier<sup>[4]</sup>及Bader<sup>[5]</sup>的基础上将氢键判定标准进一步量化.他们指出只要符合下面3条标准即可判定为氢键:利用分子中原子(QTAIM)理论,在 $X-H \cdots Y$ 系统中,(1)H和Y之间存在键鞍点;(2)电子密度 $\rho(H \cdots Y)$ 值在0.002 a.u.~0.035 a.u.(1a.u.=1hartree)之间;(3)电子密度的Laplacian  $\nabla^2 \rho(H \cdots Y)$ 值在0.024 a.u.~0.139 a.u.之间.根据这一简单的方法可以非常准确的判定作用力是否是氢键.

Masci等人<sup>[6]</sup>研究了铀酰离子的杯芳烃化合物与有机胺类分子之间的氢键,但是,关于铀酰-Salophen与其他分子形成氢键的报道很少,尤其铀酰-Salophen中的铀酰上的两个氧原子参与形

成的氢键鲜有报道.本文基于前期对铀酰-Salophen的工作<sup>[7-8]</sup>,通过对分子体系进行几何结构分析,QTAIM分析及相互作用能分析,进一步从理论模拟了不对称铀酰-Salophen中C-O和U=O的氧原子与四氢吡咯之间氢键情况,为设计基于铀配合物的分子组装及与其他分子形成氢键的实验研究提供方理论指导.

## 1 理论与方法

利用Gaussian 09量子化学计算软件,采用密度泛函理论(DFT)<sup>[9-10]</sup>的B3LYP方法,选定6-311G\*\*<sup>[11]</sup>(U原子采用准相对论赝势(RECP)基组)基组,对两个铀酰-Salophen体系几何构型进行了全优化,相同基组下计算了它们的振动频率.根据Santo等人关于计算方法的研究<sup>[12]</sup>,对计算方法进行了选择.采用了QTAIM方法<sup>[13]</sup>及Multiwfn软件分析原子之间氢键,计算了不对称铀酰-Salophen与不同小分子之间的氢键相互作用能.图1给出了铀酰-Salophen配合物及单体分子的主要原子编号.

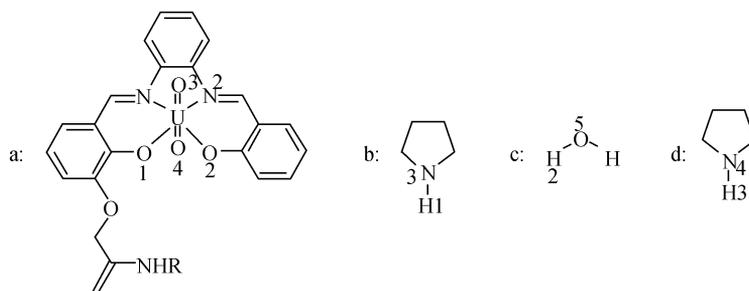


图1 铀酰-Salophen配合物及单体分子的主要原子编号

Fig.1 The numbers of major atoms of the uranyl-salophen complex and the monomers

## 2 结果与讨论

### 2.1 几何结构

在B3LYP/6-311g\*\*/RECP理论水平上,对一系列可能形成分子间氢键的复合物进行了结构优化,随后在相同水平下,进行了振动频率计算,得到简正振动模式中没有虚频的体系1和体系2,复合物处于真正的位能面上极小点,即计算所得结构为最优结构.不对称铀酰-Salophen(a),四

氢吡咯(b)及水分子(c)(图1)三个分子通过氢键连接构成体系1(图2,左边),其中四氢吡咯位于不对称铀酰-Salophen凸面的上方与铀酰-Salophen上C-O的氧原子通过氢键相连,体系2(图2,右边)由铀酰上的氧与位于不对称铀酰-Salophen凹面的四氢吡咯(d)通过氢键连接构成.表1给出了部分氢键成键参数,从表1中可以看出所有氢键的键长都小于0.228 nm,键角都在 $160^\circ \sim 178^\circ$ 之间,体系2中氢键( $N_3-H_1 \cdots O_1-C$ )

的键长小于氢键( $U=O_3 \cdots H_3-N_4$ )的键长,可见符合氢键形成的特点且氢键( $C-O \cdots H-N$ )稳定性

大于氢键( $U=O \cdots H-N$ ).

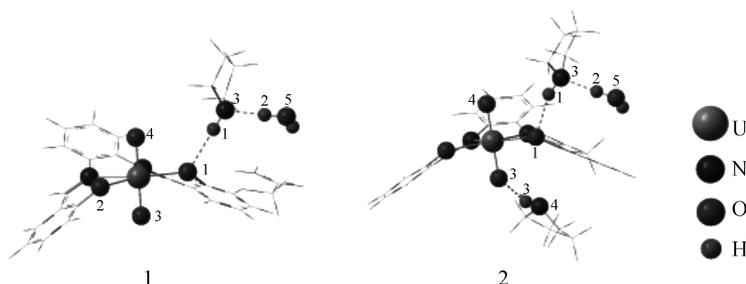


图2 体系1(左)和体系2(右)的结构

Fig.2 The structures of system 1 (left) and system 2 (right)

表1 体系1与体系2部分氢键参数

Table 1 Part of the hydrogen bonding parameters of the system 1 and the system 2

氢键参数	体系1	体系2
键长/nm		
$O_1 \cdots H_1$	0.227 4	0.225 2
$N_3 \cdots H_2$	0.179 5	0.186 8
$O_3 \cdots H_3$	-	0.234 3
键角/(°)		
$O_1 \cdots H_1-N_3$	165.40	161.38
$N_3 \cdots H_2-O_5$	175.23	177.12
$O_3 \cdots H_3-N_4$	-	164.35

## 2.2 分子中原子(QTAIM)分析

采用分子中原子理论(QTAIM)和Multiwfn软件分析了体系中原子之间的氢键,在此方法中采用电子密度拓扑性质和键格点(BCP)来描述键的

自然特性,例如采用 $\rho$ ,  $\nabla^2\rho$ 分别描述Salophen的氧和铈酰的氧与四氢吡咯的氢原子之间的氢键特征.如图3体系1和体系2中所有形成氢键的两原子间都存在键鞍点(3,-1),体系1中 $O_1 \cdots H_1$ 之间不仅存在键鞍点(3,-1)且 $\rho(O_1 \cdots H_1-N_3)$ 值为0.01 a.u.,  $\nabla^2\rho(O_1 \cdots H_1-N_3)$ 值为0.04 a.u.,  $N_3 \cdots H_2$ 之间 $\rho(N_3 \cdots H_2-O_5)$ 值为0.04 a.u.,  $\nabla^2\rho(N_3 \cdots H_2-O_5)$ 值为0.09 a.u.同样体系2中 $\rho(O_3 \cdots H_3-N_4)$ 值为0.01 a.u.,  $\nabla^2\rho(O_3 \cdots H_3-N_4)$ 值为0.03 a.u.,  $\rho(O_1 \cdots H_1-N_3)$ 值为0.01 a.u.,  $\nabla^2\rho(O_1 \cdots H_1-N_3)$ 值为0.04 a.u.,  $\rho(N_3 \cdots H_2-O_5)$ 值为0.03 a.u.,  $\nabla^2\rho(N_3 \cdots H_2-O_5)$ 值为0.09 a.u.以上结果显示键鞍点的电子密度 $\rho$ 值都比较大,  $\nabla^2\rho > 0$ ,表明以上的 $O \cdots H$ ,  $N \cdots H$ 为氢键,Salophen中氧的氢键作用大于铈酰的氧与四氢吡咯的氢键作用.

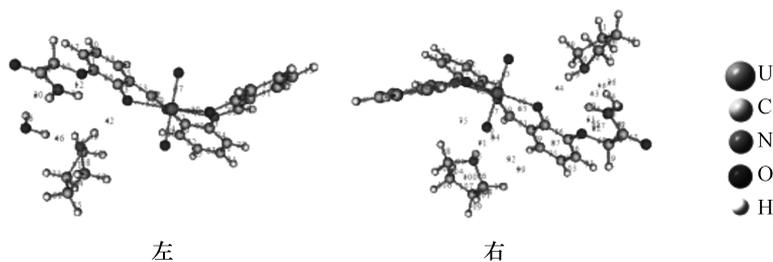


图3 体系1(左)和体系2(右)的部分键鞍点

Fig.3 Parts of the bond critical points in System 1 (left), System 2 (right)

## 2.3 相互作用能

利用QTAIM计算分析方法,得出铈酰-Salophen与四氢吡咯之间的氢键相互作用能,在体系1 Salophen中 $O_1 \cdots H_1-N_3$ 之间的氢键相互作用能 $E_{HB} = -10.658$  kJ/mol,在体系2中Salophen中 $O_1 \cdots H_1-N_3$ 之间的 $E_{HB} = -11.114$  kJ/mol而铈

酰的 $O_3$ 与四氢吡咯(d)上的 $H_3$ 之间的 $E_{HB} = -7.989$  kJ/mol.从数据看出原子之间的氢键相互作用能比较大,表明分子体系1与体系2中的氢键比较稳定,其中铈酰的氧与四氢吡咯的氢键作用小于Salophen中氧的氢键作用.

### 3 结 论

本文采用密度泛函理论,模拟了不对称铈酰-Salophen 与四氢吡咯之间形成的氢键,通过对体系 1 与体系 2 几何结构及频率分析,两个分子体系都没有虚频,所有氢键键长都小于 0.228 nm,键角都在  $160^\circ \sim 178^\circ$  之间.利用分子中原子理论(QTAIM)和 Multiwfn 软件对两个分子体系进行电子拓扑分析得出,体系 1 和体系 2 中  $O_1 \cdots H_1 - N_3$ ,  $N_3 \cdots H_2 - O_5$ ,  $O_3 \cdots H_3 - N_4$  之间都存在键鞍点(3, -1),且  $\rho$  值都在 0.002a.u. ~ 0.040a.u.,  $\nabla^2 \rho$  值在 0.024a.u. ~ 0.139a.u.,继而采用 QTAIM 计算分析了分子内氢键相互作用能,体系 1 中 Salophen 的  $O_1$  与四氢吡咯(b)的  $H_1$  之间的氢键相互作用能  $E_{\text{HB}} = -10.658$  kJ/mol,在体系 2 中铈酰的  $O_3$  与四氢吡咯(d)的  $H_3$  之间的  $E_{\text{HB}} = -7.989$  kJ/mol,  $O_1 \cdots H_1 - N_3$  之间的  $E_{\text{HB}} = -11.114$  kJ/mol. 综上可见不对称铈酰-Salophen 的 C-O 和 U=O 均可与四氢吡咯形成氢键,且具有一定的稳定性,Salophen 中 C-O 的氧与四氢吡咯形成形成氢键的能力大于铈酰中 U=O 的氧与四氢吡咯形成形成氢键能力.

#### 参考文献:

- [1] Peters M, Rozas I, Alkorta I, et al. DNA triplexes: a study of their hydrogen bonds[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 107(1): 323-330.
- [2] Meng Q, Wan J, Ma Y, et al. Effects of different deinking processes on fiber morphology, hydrogen bond models, and cellulose supramolecular structure[J]. Bioresources, 2013, 8(2): 2398-2416.
- [3] Lipkowski P, Grabowski S J, Robinson T L, et al. Properties of the C-H  $\cdots$  H dihydrogen bond: an ab initio and topological analysis[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(49): 10865-10872.
- [4] Koch U, Popelier P L A. Characterization of CHO hydrogen bonds on the basis of the charge density[J]. Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(24): 9747-9754.
- [5] Bader R W F. A quantum theory of molecular structure and its applications [J]. Chemical Reviews, 1991, 91(5): 893-928.
- [6] Masci B, Gabrielli M, Mortera S L, et al. Hydrogen bonded supramolecular assemblies from uranyl ion complexes of tetrahomodioxacalix arenes with various counterions[J]. Polyhedron, 2002, 21(11): 1125-1131.
- [7] Gao S, Lan W, Nie C, et al. Molecular Recognition of  $\alpha, \beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds and Chiral Guests by Uranyl-Salophen Receptors [J]. Acta Phys.-Chim. Sin., 2016, 32(3): 683-690.
- [8] Li X, Luo J, Nie C, et al. Density functional theory investigation of nonsymmetrically substituted uranyl-salophen complexes [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2016, 307(1): 407-417.
- [9] Elkechai A, Mani Y, Boucekkine A, Ephritikhine M. density functional theory investigation of the redox properties of tricyclopentadienyl- and phospholyuranium (IV) chloride complexes [J]. Inorganic Chemistry, 2012, 51(12): 6943-6952.
- [10] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical Review, 1965, 140(4A): A1133-A1138.
- [11] Grabowski S J. Ab initio calculations on conventional and unconventional hydrogen bonds study of the hydrogen bond strength [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(47): 10739-10746.
- [12] Santo E D, Santos M, Michelini M C, et al. Gas-phase reactions of the bare  $\text{Th}^{2+}$  and  $\text{U}^{2+}$  ions with small alkanes,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , and  $\text{C}_3\text{H}_8$ : experimental and theoretical study of elementary organoactinide chemistry [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(6): 1955-1970.
- [13] Cina F N, Shant S, Radek M. Toward a consistent interpretation of the QTAIM: tortuous link between chemical bonds, interactions, and bond/line paths [J]. Chemistry-A European Journal, 2014, 20(32): 10140-10152.