[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201203261

www.whxb.pku.edu.cn

过渡金属 M (M=Cu, Ag, Au)对 X···Cl (X = F, Cl, Br) 卤键相互作用强度的影响

赵 强^{1,*} 冯大诚²(1 淄博职业学院化学工程系, 山东 淄博 255314; ² 山东大学理论化学研究所, 济南 250100)

摘要: 采用量子化学方法, 通过 MCH₂X···ClF (M = Cu, Ag, Au; X = F, Cl, Br)和 CH₃X···ClF 两类复合物的对比, 探讨了过渡金属对卤键相互作用强度的影响. CH₃X···ClF 复合物只有卤键相互作用, 而优化 MCH₂X···ClF 复合物除了得到一种只含有卤键相互作用的构型外, 还得到一种含有过渡金属和 Cl 原子相互作用的稳定构型. 含有过渡金属的复合物稳定性明显增加, Ag 取代的复合物稳定性增加最为明显, Cu 次之, Au 最不明显. X 原子最负分子表面静电势(MEP)减小是复合物稳定性增加的根本原因. 利用自然键轨道(NBO)及分子中原子(AIM)分析进一步对体系的分子间相互作用进行了探讨. 二阶稳定化能与键鞍点处拓扑性质的计算结果与相互作用能符合得很好.

关键词: 卤键; 过渡金属; 增强效应; 稳定性

中图分类号: O641

Influence of Transition Metal M (M=Cu, Ag, Au) on the Strength of Halogen Bonding Interaction X···Cl (X=F, Cl, Br)

ZHAO Qiang^{1,*} FENG Da-Cheng²

(1 Department of Chemical Engineering, Zibo Vocational Institute, Zibo 255314, Shandong Province, P. R. China;

² Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100, P. R. China)

Abstract: Intermolecular complexes of MCH₂X···ClF (M=Cu, Ag, Au; X = F, Cl, Br) and CH₃X···ClF were investigated using by quantum chemistry method. Only one stable structure containing a halogen bond was obtained for the CH₃X···ClF complexes. For the MCH₂X···ClF complexes, as well as the halogen-bonded complex, another optimized structure containing both a halogen bond and M···Cl interaction was determined. The stability of the MCH₂X···ClF complexes was greater than that of the CH₃X···ClF complexes. Substitution with M improves the stability of the resulting complex with the order Ag>Cu>Au. The most negative molecular electrostatic potential of X in MCH₂X and CH₃X was calculated, and the decrease of this value is the main reason for the enhanced stability of these complexes. The characteristics of these complexes were also studied by natural bond orbital and atoms in molecules methods. The second-order perturbation energy and topological properties of the saddle points were calculated and the results were consistent with the interaction energy.

Key Words: Halogen bond; Transition metal; Enhancing effect; Stability

1 引言

分子间相互作用在化学的诸多领域引起了人们越来越广泛的关注, 氢键相互作用已经被广泛研

究.^{1,2} 另外, 由卤原子(路易斯酸)和中性或带负电的路易斯碱之间形成的相互作用也成了研究的热点. 为了强调和传统氢键的相似性, 这种以卤原子为电

Received: January 28, 2012; Revised: March 23, 2012; Published on Web: March 26, 2012.

*Corresponding author. Email: qzhaochem@yahoo.cn; Tel: +86-13864428619

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

子受体的相互作用被称为卤键.³⁻⁹ Politzer 等⁶用分子静电势解释了共价卤原子最外层正的静电势区域产生的原因,他们称之为“ σ -hole”,并且发现这个区域随着卤原子的半径增大而增大.另外, R-X (X=F, Cl, Br, I)分子的R基团所连原子基团吸电子能力越强,此正静电势区域越大.由于它的强度、选择性和方向性,卤键已经成为设计新功能材料的一个有力工具.¹⁰⁻¹²

最近,一种特殊的卤键相互作用, C—X $\cdots$ X'—M (M通常是过渡金属元素)被大量报道.¹³⁻²⁰与传统卤键 C—X $\cdots$ Y (Y是电子给体)不同的是,这类卤键相互作用由有机卤化物 C—X和无机卤化物 X'—M组成.研究表明,这类复合物的强度比一般卤键复合物大,并且呈现出特殊的物理性质,比如导电性、磁性以及非线性光学性质等. Brammer 等¹⁵发现,当卤原子作为电子给体时, *trans*-[PdCl₂(Me)(PH₃)₂]中 Cl 原子的最负静电势为 $-221.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而在 CH₃Cl 中,此值仅为 $-79.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Xu 等²¹用量子化学方法研究了 PyCl $\cdots$ X (PyCl=NC₅H₄Cl-4; X=F⁻, Cl⁻, Br⁻)和 MPyCl $\cdots$ X (M=Cu⁺, Zn²⁺)的卤键相互作用,他们发现,引入的过渡金属元素对卤键相互作用有很大的加强.他们从分子静电势、电子密度差以及轨道组成等几个方面分析了过渡金属元素对卤原子的影响,得出了相似的结论. Bertani 等²²认为,可以通过改变 X'—M 中过渡金属的种类,从而改变分子间相互作用的强度,进而达到调控超分子结构的目的.

以上研究结果表明,无论卤原子作为电子给体还是电子受体,过渡金属的引入都会使卤键增强.鉴于含有过渡金属元素的卤键相互作用的理论研究目前还较少,²¹本文系统研究了 MCH₂X $\cdots$ ClF (M=Cu, Ag, Au; X=F, Cl, Br)的卤键相互作用.通过与不含有过渡金属的复合物 CH₃X $\cdots$ ClF 进行对比,从几何结构、相互作用能和静电势几个方面探讨了过渡

金属对卤键强度的影响.我们还对这些体系进行了自然键轨道(NBO)和分子中的原子(AIM)分析,揭示了卤键增强的化学本质.

2 计算方法

所有单体和复合物的几何结构都用 MP2 方法进行优化,频率计算在相同的水平下进行,以确保得到的结构是势能面上的最小点.基组的选择如下:非金属原子采用 6-311++G(*d*, *p*)基组, Cu 原子采用 Wachter + *f* 基组,²³ Ag 和 Au 采用赝势基组 LANL2DZ.²⁴复合物的能量在相应的计算水平下进行了基组重叠误差(BSSE)校正.²⁵以上的计算都是在 Gaussian 03 程序²⁶中完成的. NBO 计算²⁷利用 Gaussian 03 中的 NBO3.0 程序完成. AIM 计算在 AIMAll 程序²⁸中进行,输入的是在 Gaussian 03 程序中产生的 MP2 计算水平下的波函数.

3 结果与讨论

3.1 几何结构

首先优化不含有过渡金属元素的 CH₃X (X=F, Cl, Br) $\cdots$ ClF 复合物,只得到了一种稳定结构,如图 1 所示.这种复合物属于 C_s点群, CH₃X 分子中的两个 H 原子朝向 ClF 分子中的 Cl 原子.三种复合物的相互作用能分别为 -13.052 、 -12.801 和 $-12.985 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, X $\cdots$ Cl 之间的距离分别为 0.267、0.307 和 0.316 nm.

随后优化了含有过渡金属 Cu、Ag 和 Au 的 MCH₂X $\cdots$ ClF 复合物.与不含有过渡金属元素的卤键复合物只有一种能量最小的结构相比,含有过渡金属元素的复合物有两种稳定结构,相应的示意图和定义的几何量在图 2 中给出.所得到的两种结构同样具有 C_s点群对称性.其中, structure I 的结构与 CH₃X $\cdots$ ClF 类似,即两个 H 原子朝向 Cl 原子,而金属原子远离 Cl 原子. Structure II 则与 structure I 有着

图 1 优化得到的 CH₃X $\cdots$ ClF (X=F, Cl, Br)复合物的几何结构、分子间相互作用距离和相互作用能
Fig.1 Optimized geometries, intermolecular interaction distances, and the interaction energies for complexes CH₃X $\cdots$ ClF (X=F, Cl, Br)

图2 $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) 复合物的二种几何结构示意图及定义参数

Fig.2 Schematic map for the two structures of the $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) complexes and the defined parameters

明显的不同. 第二种结构中除了传统的 $\text{X}\cdots\text{Cl}$ 卤键相互作用外, 还有过渡金属原子 M 与 Cl 原子的 $\text{M}\cdots\text{Cl}$ 相互作用. 这类分子间相互作用是非常特殊的, 因为金属原子和 Cl 原子所带电荷皆为正, 也就是两个带正电荷原子之间的相互作用. Wang 等²⁹研究了 FBr 双分子形成的复合物, 发现可以形成 $\text{FBr}\cdots\text{BrF}$ 的稳定结构. 其中, Br 原子都带正电荷, 但是正电荷与正电荷的相互作用却能稳定存在, 这与本文的 $\text{M}\cdots\text{Cl}$ 相互作用类似. 值得注意的是, 对于含有 Cu 和 Ag 的复合物, 两种结构都是势能面上的稳定结构, 而对于含有 Au 的复合物来说, 只有 structure I 是稳定结构, structure II 有一个虚频, 继续优化以后转化为 structure I. 因此, 在后面的讨论中, 我们不分析含有 Au 复合物的第二种结构.

表 1 列出了 $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ 复合物中相应的几何参数, 其中, R_1 和 R_2 分别是 structure I 和 structure II 中 $\text{X}\cdots\text{Cl}$ 的距离, R_3 是 structure II 中 $\text{M}\cdots\text{Cl}$ 的距离. 从表 1 中可以看到, 相对于 $\text{CH}_3\text{X}\cdots\text{ClF}$ 复合物, 在 $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ 复合物中, $\text{X}\cdots\text{Cl}$ 的距离都缩短了. 例如, $\text{CH}_3\text{Cl}\cdots\text{ClF}$ 中 $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ 的距离是 0.307 nm, 当一个 H 原子被金属原子取代后, 所形成的 structure I 复合物 $\text{CuCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}$ 、 $\text{AgCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}$ 和 $\text{AuCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}$

ClF 中 $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ 的距离分别为 0.297、0.293 和 0.303 nm. 对于 structure II 复合物, 这个距离缩小得更为显著. 与氢键类似, 同类卤键的强度也与原子间距离有着非常好的线性关系, 一般来说, 距离越小, 强度越大. 这说明, 当 CH_3X 中的一个 H 原子被过渡金属原子取代后, 卤键的强度变大了. 再来看过渡金属种类对卤键强度的影响. 对于 X 原子相同的复合物来说, Ag 取代的结构 R_2 相比 R_1 减小的幅度最大, 其次是 Cu, Au 的最小. 例如, $\text{CH}_3\text{F}\cdots\text{ClF}$ 复合物中 $\text{F}\cdots\text{Cl}$ 的距离是 0.267 nm, $\text{AgCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}(\text{I})$ 中 $\text{F}\cdots\text{Cl}$ 的距离是 0.254 nm, 减小了 0.013 nm, $\text{CuCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}(\text{I})$ 中 $\text{F}\cdots\text{Cl}$ 的距离是 0.257 nm, 减小了 0.010 nm, 而 $\text{AuCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}(\text{I})$ 中 $\text{F}\cdots\text{Cl}$ 的距离是 0.263 nm, 只减小了 0.004 nm. 从表 1 中还可以看出, 对于同一类复合物, R_2 要比 R_1 小, 也就是说, structure II 中的卤键要比 structure I 中的强. 这说明, structure II 复合物中 $\text{M}\cdots\text{Cl}$ 的分子间相互作用使卤键 $\text{X}\cdots\text{Cl}$ 得到了加强.

表 2 列出了 $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ 复合物中 C—X 键与

表 1 优化得到的 $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ 复合物的几何参数
Table 1 Optimized geometric parameters for the $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ complexes

Complex	R_1/nm	R_2/nm	R_3/nm
$\text{CuCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}$	0.257	0.254	0.325
$\text{CuCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}$	0.297	0.283	0.277
$\text{CuCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}$	0.304	0.279	0.248
$\text{AgCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}$	0.254	0.252	0.348
$\text{AgCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}$	0.293	0.281	0.322
$\text{AgCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}$	0.300	0.273	0.304
$\text{AuCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}$	0.263	—	—
$\text{AuCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}$	0.303	—	—
$\text{AuCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}$	0.310	—	—

R_1 , R_2 , and R_3 are defined in Fig.2.

表 2 $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ 复合物中 C—X 键与 C—M 键在形成复合物前后的变化值

Table 2 Variation of the bond lengths of C—X and C—M bonds before and after the formation of $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ complexes

Complex	$\Delta r(\text{C—X})(\text{I})/\text{nm}$	$\Delta r(\text{C—M})(\text{I})/\text{nm}$	$\Delta r(\text{C—X})(\text{II})/\text{nm}$	$\Delta r(\text{C—M})(\text{II})/\text{nm}$
$\text{CuCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}$	0.0014	−0.0000	0.0021	0.0005
$\text{CuCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}$	0.0005	0.0001	0.0015	0.0016
$\text{CuCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}$	0.0002	0.0002	0.0025	0.0026
$\text{AgCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}$	0.0015	−0.0002	0.0020	0.0006
$\text{AgCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}$	0.0004	0.0001	0.0008	0.0019
$\text{AgCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}$	0.0002	0.0001	0.0005	0.0035
$\text{AuCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}$	0.0012	−0.0002	—	—
$\text{AuCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}$	0.0007	−0.0001	—	—
$\text{AuCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}$	0.0006	−0.0000	—	—

$\Delta r(\text{C—X})(\text{I})$ is the variation of the bond length of C—X bond in the structure I complex, and $\Delta r(\text{C—M})(\text{I})$ is the variation of the bond length of C—M bond in the structure I complex. $\Delta r(\text{C—X})(\text{II})$ is the variation of the bond length of C—X bond in the structure II complex, and $\Delta r(\text{C—M})(\text{II})$ is the variation of the bond length of C—M bond in the structure II complex.

C—M 键的键长在形成复合物前后的变化值. 在 structure I 复合物中, C—X 键的键长都变大了, 但是 C—M 键的变化方向却不确定; 而在 structure II 复合物中, C—X 键和 C—M 键都伸长了. 这与上文的结果是一致的. 当过渡金属原子取代 H 原子后, structure I 复合物的分子间距离减小, 但是此时金属原子并没有直接参与分子间相互作用. 在 structure II 复合物中, C—X 键和 C—M 键同时参与分子间相互作用, 加上卤键强度的增加, 所以变化趋势相同. 另外, $\Delta r(\text{C—X})(\text{II})$ 大于 $\Delta r(\text{C—X})(\text{I})$, 这与上文“ $\text{M}\cdots\text{Cl}$ 的分子间相互作用使卤键得到了加强”的观点也是一致的.

3.2 相互作用能

MCH_2X 与 ClF 形成的复合物的 BSSE 校正的相互作用能列在表 3 中. 其中, ΔE_{I} 是 structure I 复合物的相互作用能, ΔE_{II} 是 structure II 的相互作用能. 很明显可以看出, 与 $\text{CH}_3\text{X}\cdots\text{ClF}$ 复合物相比, $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ 复合物更加稳定. 从表 3 中还可以看出, structure II 复合物要比 structure I 复合物更为稳定, 这与前文提到过的 structure II 中存在两种弱相互作用是一致的. 对于 X 原子相同的 structure I 复合物来说, Ag 取代的卤键复合物最稳定, 其次是 Cu, Au 取代的复合物稳定性最差. 这与前文得到的键长变化的结果是一致的. 值得注意的是, 以上提到的复合物稳定性顺序与三种过渡金属离子化能从大到小的顺序正好相反(实验上测定的 Au 离子化能最大, Cu 次之, Ag 最小³⁰). 对于 structure II 复合物来

表3 $\text{CH}_3\text{X}\cdots\text{ClF}$ 及两种不同结构的 $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ 复合物的相互作用能

Complex	$\Delta E_{\text{I}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta E_{\text{II}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{F}\cdots\text{ClF}$	-13.052	-
$\text{CH}_3\text{Cl}\cdots\text{ClF}$	-12.801	-
$\text{CH}_3\text{Br}\cdots\text{ClF}$	-12.985	-
$\text{CuCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}$	-18.870	-22.847
$\text{CuCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}$	-18.301	-27.062
$\text{CuCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}$	-18.896	-35.003
$\text{AgCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}$	-22.102	-24.735
$\text{AgCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}$	-21.198	-27.598
$\text{AgCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}$	-21.905	-33.136
$\text{AuCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}$	-16.417	-
$\text{AuCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}$	-15.898	-
$\text{AuCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}$	-16.782	-

ΔE_{I} is the interaction energy of the complex of structure I,

ΔE_{II} is the interaction energy of the complex of structure II.

说, 情况有些复杂, $\text{AgCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}$ 和 $\text{AgCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}$ 复合物的稳定性比相应的 Cu 取代复合物强, 但 $\text{CuCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}$ 的相互作用能却比 $\text{AgCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}$ 的更负.

Politzer 等³¹指出, 与氢键相互作用类似, 卤键相互作用也是由静电相互作用驱动分子间相互作用. 他们通过计算相应成键原子上的分子表面静电势(MEP), 发现复合物的稳定性与静电势的大小有很好的-致性. 本文分别计算了 CH_3X 和 MCH_2X 分子中 X 原子在 0.001 a.u. 电子密度等值面上的最负分子表面静电势. 此电子密度等值面被 Politzer 等⁶证实可以包含 90% 以上的电子, 所以本文也采用这样的等值面进行计算. 所得结果示于图 3. 从图 3 中可以看出, 随着过渡金属取代 H 原子, 卤原子上负静电势都有不同程度的减小, 这与前文中的 $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ 复合物稳定性增加是一致的. 由图中还可以看出, AgCH_2X 分子中 X 原子的负静电势减小的最多, 而 AuCH_2X 分子中 X 原子的负静电势减小的最少, 几乎与 CH_3X 分子一样. 这与前文得到的键长和相互作用能数据是一致的, 也从另外一个角度解释了为什么 AuCH_2X 与 ClF 不能形成 structure II 结构的复合物. 由以上两个方面可以看出, $\text{CH}_3\text{X}\cdots\text{ClF}$ 和 $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ 的 structure I 复合物中的卤键相互作用仍然是由静电相互作用驱动分子间相互作用.

3.3 自然键轨道分析

氢键和卤键的强弱还可以用电子给体的孤对电子轨道和电子受体的反键轨道之间的相互作用来描述.²⁷ 本文采用 NBO 方法分析了 $\text{CH}_3\text{X}\cdots\text{ClF}$ 和

图3 MCH_2X 分子中 X 原子最负分子表面静电势(MEP) 随 M 变化的关系图

Fig.3 Relationship between the types of M and the most negative molecular electrostatic potential (MEP) of X atom in MCH_2X

$\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ 复合物中的轨道相互作用. 分析结果表明, 对于 $\text{CH}_3\text{X}\cdots\text{ClF}$ 和 $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ 中的 structure I 复合物来说, 轨道相互作用主要发生在 X 的孤对电子轨道(LP_X)和 F—Cl 键的反键轨道 $\sigma^*(\text{F—Cl})$ 之间. 在 $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ 中的 structure II 复合物中, 除了 X 的孤对电子轨道(LP_X)和 F—Cl 键的反键轨道 $\sigma^*(\text{F—Cl})$ (F—Cl)之间存在轨道相互作用外, FCl 分子中 Cl 原子的孤对电子轨道(LP_Cl)与 MCH_2X 分子中 C—M 键的反键轨道 $\sigma^*(\text{C—M})$ 之间也存在相互作用. Wang 等²⁹用 NBO 方法分析了 $\text{FBr}\cdots\text{BrF}$ 复合物, 发现之所以两个带正电荷的原子存在稳定的相互作用, 是 Br 原子的孤对电子与 F—Br 键的反键轨道之间存在强烈的相互作用所致, 这与 structure II 复合物中 M $\cdots\text{Cl}$ 相互作用的分析是一致的.

表 4 列出了这些轨道相互作用的二阶稳定化能 ($E(2)$). 从表 4 中可以看出, 相比于 $\text{CH}_3\text{X}\cdots\text{ClF}$ 复合物来说, $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ 复合物中 $E(2)[\text{LP}_\text{X}\rightarrow\sigma^*(\text{F—Cl})]$ 的值都增大了. 例如, $\text{CH}_3\text{F}\cdots\text{ClF}$ 复合物中 $E(2)[\text{LP}_\text{F}\rightarrow\sigma^*(\text{F—Cl})]$ 为 $17.204 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而 $\text{CuCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}$ 、 $\text{AgCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}$ 和 $\text{AuCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}$ 的 structure I 复合物中 $E(2)[\text{LP}_\text{F}\rightarrow\sigma^*(\text{F—Cl})]$ 分别为 26.121 、 28.423 和 $19.214 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 从相对增加值来看, Ag 系列复合物的 $E(2)$ 增加的最多, Cu 次之, Au 列复合物的 $E(2)$ 增加的最少. 这样的结果与前面得到的键长、相互作用能和表面静电势的结果符合得非常好. 为了更好地表达复合物之间的轨道相互作用, 图 4 以 $\text{CuCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}$ 的两种复合物为例, 给出了 NBO 图. 从图中可以清晰地看到, 在 structure I 复合物中, Br 原子的孤对电子轨道与 F—Cl 键的反键轨道之间存在明显的轨道相互作用. 而在 structure II 复合物中, 除了这种相互作用外, Cl 原子的孤对电子轨道与

C—Cu 键的反键轨道之间也有很强的作用, 这与上文得到的二阶稳定化能是一致的.

从表 3 中可以看出, 对于 $\text{CuCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ 和 $\text{AgCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ 的 structure I 复合物, 当 X 原子变化时, 相互作用能的数值变化不大. 但是 structure II 复合物的情况明显不同: 当 X 原子变化时, 三种复合物相互作用能差距较大. 例如 $\text{CuCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}(\text{I})$ 、 $\text{CuCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}(\text{I})$ 和 $\text{CuCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}(\text{I})$ 的相互作用能

表 4 $\text{CH}_3\text{X}\cdots\text{ClF}$ 和 $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ 复合物的二阶稳定化能

Table 4 The second-order perturbation energies of the $\text{CH}_3\text{X}\cdots\text{ClF}$ and $\text{MCH}_2\text{X}\cdots\text{ClF}$ complexes

Complex	$E(2)[\text{LP}_\text{X}\rightarrow\sigma^*(\text{F—Cl})]$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$E(2)[\text{LP}_\text{Cl}\rightarrow\sigma^*(\text{C—M})]$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\text{CH}_3\text{F}\cdots\text{ClF}$	17.204	—
$\text{CH}_3\text{Cl}\cdots\text{ClF}$	24.656	—
$\text{CH}_3\text{Br}\cdots\text{ClF}$	30.558	—
$\text{CuCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}(\text{I})$	26.121	—
$\text{CuCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}(\text{II})$	31.018	7.577
$\text{CuCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}(\text{I})$	37.507	—
$\text{CuCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}(\text{II})$	69.236	36.293
$\text{CuCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}(\text{I})$	49.939	—
$\text{CuCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}(\text{II})$	149.817	78.404
$\text{AgCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}(\text{I})$	28.423	—
$\text{AgCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}(\text{II})$	28.339	5.065
$\text{AgCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}(\text{I})$	42.613	—
$\text{AgCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}(\text{II})$	72.962	12.600
$\text{AgCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}(\text{I})$	57.223	—
$\text{AgCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}(\text{II})$	171.710	19.256
$\text{AuCH}_2\text{F}\cdots\text{ClF}$	19.214	—
$\text{AuCH}_2\text{Cl}\cdots\text{ClF}$	28.046	—
$\text{AuCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}$	36.879	—

$E(2)[\text{LP}_\text{X}\rightarrow\sigma^*(\text{F—Cl})]$ is the second-order perturbation energy between LP_X in the CH_3X molecules and $\sigma^*(\text{F—Cl})$, and $E(2)[\text{LP}_\text{Cl}\rightarrow\sigma^*(\text{C—M})]$ is the second-order perturbation energy between LP_Cl in the ClF molecule and $\sigma^*(\text{C—M})$. LP: lone pair

图 4 $\text{CuCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}$ 复合物的 NBOs 间的轨道相互作用

Fig.4 Orbital interaction between the NBOs of the $\text{CuCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}$ complex

(a) NBO interaction between LP_Br and $\sigma^*(\text{F—Cl})$ for the structure I complex of $\text{CuCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}$, (b) NBO interaction between LP_Br and $\sigma^*(\text{F—Cl})$ for the structure II complex of $\text{CuCH}_2\text{Br}\cdots\text{ClF}$, (c) NBO interaction between LP_Cl and $\sigma^*(\text{C—Cu})$

分别是 -18.870 、 -18.301 和 -18.896 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 $\text{CuCH}_2\text{F} \cdots \text{ClF}(\text{II})$ 、 $\text{CuCH}_2\text{Cl} \cdots \text{ClF}(\text{II})$ 和 $\text{CuCH}_2\text{Br} \cdots \text{ClF}(\text{II})$ 的相互作用能则分别为 -22.847 、 -27.062 和 -35.003 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 这样的计算结果可以从二阶稳定化能方面得到很好的解释. 如表 4 所示, 上述三种 Cu 取代的 structure I 复合物的 $E(2)[\text{LP}_\text{X} \rightarrow \sigma^*(\text{F}-\text{Cl})]$ 分别为 26.121 、 37.507 和 49.939 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 变化幅度不是很大. 反观 structure II 复合物, 对应的数值分别为 31.018 、 69.236 和 149.817 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 变化幅度非常大. 另外, structure II 复合物还有 $\text{LP}_{\text{Cl}} \rightarrow \sigma^*(\text{C}-\text{M})$ 的稳定作用.

3.4 分子中的原子分析

AIM 理论已经成为一种有效的工具来理解化学键的概念和化学键的强度.³² 由于现有的 AIM 软件都不能很好地支持赝势基组. 因此我们只对 $\text{CuCH}_2\text{X} \cdots \text{ClF}$ 复合物进行了分析. 图 5 显示了 $\text{CuCH}_2\text{X} \cdots \text{ClF}$ 复合物的 AIM 分子图, 其中左边是 structure I 的分子图, 右边是 structure II 的分子图. 根据 Bader 的理论,³² 如果相邻的两个原子之间存在着成键作用, 那么一定有一条从键鞍点 (BCP) 出发连接两原子的键径存在. 从图 5 中可以看出, 在 structure I 复合物中 X 原子与 Cl 原子之间有一个键鞍点且有两条键径分别与 X 原子和 Cl 原子相连. Structure II 复合物的情况明显与 structure I 有所不同. 在 structure II 复合物中, 除了 X 原子与 Cl 原子之间的键鞍点外, Cu 原子和 Cl 原子之间也有一个键鞍点. 这个键鞍点的存在表明, 除了卤键相互作用以外, 还存在着另外一种弱相互作用, 这与前面的讨论是

图 5 $\text{CuCH}_2\text{X} \cdots \text{ClF}$ 复合物的分子图

Fig.5 Molecular graphs for the $\text{CuCH}_2\text{X} \cdots \text{ClF}$ complexes

表 5 $\text{CuCH}_2\text{X} \cdots \text{ClF}$ (structure I) 复合物卤键键鞍点的拓扑性质(单位为 a.u.)

Table 5 Topological properties (in a.u.) for the critical point of the halogen bond in the $\text{CuCH}_2\text{X} \cdots \text{ClF}$ (structure I) complex

Complex	ρ_b	L	V_b	G_b	H_b
$\text{CuCH}_2\text{F} \cdots \text{ClF}$	0.02018	0.08467	-0.01866	0.01991	0.00125
$\text{CuCH}_2\text{Cl} \cdots \text{ClF}$	0.01657	0.06195	-0.01126	0.01336	0.00210
$\text{CuCH}_2\text{Br} \cdots \text{ClF}$	0.01387	0.04843	-0.00869	0.01040	0.00171

ρ_b : electron density at the bond critical point; L : electron density Laplacians; V_b : potential energy density; G_b : kinetic energy density; H_b : energy density

表 6 $\text{CuCH}_2\text{X} \cdots \text{ClF}$ (structure II) 复合物键鞍点的拓扑性质(单位为 a.u.)

Table 6 Topological properties (in a.u.) for the $\text{CuCH}_2\text{X} \cdots \text{ClF}$ (structure II) complex

BCP	ρ_b	L	V_b	G_b	H_b
$\text{F} \cdots \text{Cl}$	0.02184	0.09129	-0.02021	0.02152	0.00131
$\text{Cu} \cdots \text{Cl}(\text{F})$	0.01005	0.03282	-0.00592	0.00706	0.00114
$\text{Cl} \cdots \text{Cl}$	0.02321	0.07807	-0.01581	0.01766	0.00185
$\text{Cu} \cdots \text{Cl}(\text{Cl})$	0.02562	0.06575	-0.02554	0.02099	-0.00455
$\text{Br} \cdots \text{Cl}$	0.03267	0.08159	-0.02088	0.02064	-0.00024
$\text{Cu} \cdots \text{Cl}(\text{Br})$	0.04423	0.14213	-0.05098	0.04326	-0.00772

吻合的. 值得注意的是, structure II 复合物中, 还有一个由 C、Cu、Cl 和 X 原子组成的环鞍点, 这个稳定点的出现也是复合物更加稳定的一个有力证据.

为了更好地考察键鞍点的性质, 表 5 和表 6 分别给出了 structure I 和 II 键鞍点的电子密度(ρ_b)、电子密度的拉普拉斯量(L)、动能密度(G_b)、势能密度(V_b)和能量密度(H_b). 其中, $H_b = G_b + V_b$. Popelier³³ 认为, 氢键形成的条件是键鞍点的 ρ_b 在 $0.002-0.04$ a.u. 之间, L 在 $0.024-0.139$ a.u. 之间. 从表 5 和表 6 可以看出, 不管是哪种类型的复合物, 这两个条件都基本符合. 能量密度 H_b 被认为是理解分子间相互作用的一个更准确的指标. 当 H_b 大于零时, 相互作用属于静电相互作用; 当 H_b 小于零时, 相互作用属于共价相互作用. Lu 等³⁴ 结合电子密度的拉普拉斯量, 发展了一种新的卤键分类方法: 弱卤键的 L 和 H_b 均为正; 强卤键的 L 为正, H_b 为负. 从表 6 中可以看出, 对于 structure II 来说, $\text{CuCH}_2\text{F} \cdots \text{ClF}$ 复合物的两个键鞍点的 H_b 皆为正; 在 $\text{CuCH}_2\text{Cl} \cdots \text{ClF}$ 复合物中, $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ 之间的键鞍点的 H_b 为正, 而 $\text{Cu} \cdots \text{Cl}$ 之间的键鞍点的 H_b 为负; $\text{CuCH}_2\text{Br} \cdots \text{ClF}$ 复合物的两个键鞍点的 H_b 皆为负. 前文中的计算结果表明, structure II 的 $\text{CuCH}_2\text{F} \cdots \text{ClF}$ 、 $\text{CuCH}_2\text{Cl} \cdots \text{ClF}$ 和 $\text{CuCH}_2\text{Br} \cdots \text{ClF}$ 复合物的稳定性按照 X 原子的原子序数增大而逐渐加强, 这与相应键鞍点处 H_b 的符号是相符的.

4 结 论

采用量子化学方法系统研究了 $MCH_2X \cdots ClF$ ($M=Cu, Ag, Au$; $X=F, Cl, Br$) 的卤键相互作用, 并与不含有过渡金属的复合物 $CH_3X \cdots ClF$ 进行了对比. $CH_3X \cdots ClF$ 复合物只有一种稳定结构, CH_3X 分子中的两个 H 原子朝向 ClF 分子的 Cl 原子. $CuCH_2X \cdots ClF$ 和 $AgCH_2X \cdots ClF$ 复合物有两种稳定结构, $AuCH_2X \cdots ClF$ 复合物只有一种稳定结构. 在发现的另一种稳定结构中, 除了 $X \cdots Cl$ 之间的卤键相互作用外, 还有 $M (M=Cu, Ag) \cdots Cl$ 之间的相互作用.

相对于 $CH_3X \cdots ClF$ 复合物, $MCH_2X \cdots ClF$ 复合物中 $X \cdots Cl$ 之间的距离都有所缩短, 稳定性也提高了. 对于 X 原子相同的 $MCH_2X \cdots ClF$ 复合物, Ag 原子取代的增强效应最显著, Cu 次之, Au 最不明显. 计算了 MCH_2X 分子中 X 原子上的最负静电势, 结果表明这些卤键相互作用与静电势的变化有一致的关系. 运用 NBO 和 AIM 分析方法讨论了轨道相互作用、键鞍点以及键鞍点处的拓扑性质, 得到的结果与相互作用距离和相互作用能一致.

References

- (1) Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*; Oxford University Press: Oxford, 1997.
- (2) Sun, T.; Wang, Y. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 2553. [孙 涛, 王一波. 物理化学学报, **2011**, *27*, 2553.]
- (3) Legon, A. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7746.
- (4) Auffinger, P.; Hays, F. A.; Westhof, E.; Ho, P. S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 16789.
- (5) Clark, T.; Hennemann, M.; Murray, J. S.; Politzer, P. *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 291.
- (6) Politzer, P.; Lane, P.; Concha, M. C.; Ma, Y. G.; Murray, J. S. *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 305.
- (7) Zhao, Y.; Zeng, Y. L.; Zhang, X. Y.; Zheng, S. J.; Meng, L. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2006**, *22*, 1526. [赵 影, 曾艳丽, 张雪英, 郑世钧, 孟令鹏. 物理化学学报, **2006**, *22*, 1526.]
- (8) Zhao, Y.; Zeng, Y. L.; Sun, Z.; Zheng, S. J.; Meng, L. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 502. [赵 影, 曾艳丽, 孙 政, 郑世钧, 孟令鹏. 物理化学学报, **2008**, *24*, 502.]
- (9) Yuan, K.; Liu, Y. Z.; Lü, L. L.; Ma, W. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 1257. [袁 焜, 刘艳芝, 吕玲玲, 马伟超. 物理化学学报, **2008**, *24*, 1257.]
- (10) Metrangolo, P.; Meyer, F.; Pilati, T.; Resnati, G.; Terraneo, G. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 6114.
- (11) Metrangolo, P.; Neukirch, H.; Pilati, T.; Resnati, G. *Accounts Chem. Res.* **2005**, *38*, 386.
- (12) Metrangolo, P.; Resnati, G. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2511.
- (13) Espallargas, G. M.; Brammer, L.; Allan, D. R.; Pulham, C. R.; Robertson, N.; Warren, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9058.
- (14) Smart, P.; Espallargas, G. M.; Brammer, L. *Cryst. Eng. Commun.* **2008**, *10*, 1335.
- (15) Brammer, L.; Espallargas, G. M.; Libri, S. *Cryst. Eng. Commun.* **2008**, *10*, 1712.
- (16) Espallargas, G. M.; Zordan, F.; Marin, L. A.; Adams, H.; Shankland, K.; van de Streek, J.; Brammer, L. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7554.
- (17) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Espallargas, G. M.; Adams, H.; Brammer, L. *Cryst. Eng. Commun.* **2010**, *12*, 2339.
- (18) Espallargas, G. M.; Brammer, L.; Sherwood, P. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, *45*, 435.
- (19) Zordan, F.; Espallargas, G. M.; Brammer, L. *Cryst. Eng. Commun.* **2006**, *8*, 425.
- (20) Brammer, L.; Espallargas, G. M.; Adams, H. *Cryst. Eng. Commun.* **2003**, *5*, 343.
- (21) Xu, L.; Lv, J.; Sang, P.; Zou, J. W.; Yu, Q. S.; Xu, M. B. *Chem. Phys.* **2011**, *379*, 66.
- (22) Bertani, R.; Sgarbossa, P.; Venzo, A.; Lelj, F.; Amati, M.; Resnati, G.; Pilati, T.; Metrangolo, P.; Terraneo, G. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 677.
- (23) Wachters, A. J. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033.
- (24) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- (25) Boys, S. F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- (26) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. *Gaussian 03*, Revision C.02; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (27) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- (28) Keith, T. A. *AIMAll*, Version 10.05.04; TK Gristmill Software: Overland Park KS, USA, 2010; <http://aim.tkgristmill.com>.
- (29) Wang, F. F.; Hou, J. H.; Li, Z. R.; Wu, D.; Li, Y.; Lu, Z. Y. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 144301.
- (30) Tsipis, A. C. *Organometallics* **2010**, *29*, 354.
- (31) Politzer, P.; Murray, J. S.; Clark, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7748.
- (32) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, 1990.
- (33) Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1873.
- (34) Lu, Y. X.; Zou, J. W.; Wang, Y. H.; Yu, Q. S. *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107*, 1479.