

芳香氮化物-CHCl₃系列复合物密度泛函法研究

郑康成^{a*} 毛淑才^{a, b} 匡代彬^a 沈勇^a

(a. 中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

(b. 信阳师范学院化学系 信阳 464000)

摘要: 报道对芳香氮化物吡咯(C₄H₅N)、苯胺(C₆H₅NH₂)、对位氯代吡啶(C₅H₄NCl)、吡啶(C₅H₅N)及吡咯负离子(C₄H₄N⁻)与三氯甲烷(CHCl₃)形成的系列弱作用复合物的理论计算结果。把复合物看作是一个超分子,在密度泛函B3LYP/6-311G(d, p)的水平上进行计算,探讨该系列复合物的稳定性规律、电荷转移及主要几何参数变化等规律。计算结果表明:此类芳香氮化物与三氯甲烷(CHCl₃)可形成一系列弱化学作用复合物,特别是带负电荷的芳香氮化物可与CHCl₃形成较稳定的复合物。形成复合物的过程包含着电荷转移,该系列复合物的稳定性与广义H键距离的变化规律相一致,与电荷转移量的变化规律大体一致。

关键词: 芳香氮化物; 三氯甲烷; 弱化学作用; 氢键; 密度泛函

中图分类号: O641.121 **文献标识码:** A

1 引言

分子间弱化学作用已引起人们越来越大的关注^[1-4]。这不但因为这些弱作用可形成众多复合物,在合成化学及晶体化学上有重要意义,而且这些弱作用与生命科学及环境治理关系密切。我们对芳香氮化物与三卤甲烷分子通过弱作用形成的复合物感兴趣,因为芳香氮化物是蛋白质和核苷酸分子中常含的结构单元,而三氯甲烷又是饮用水中的有机污染物^[5]。这些分子间弱作用而形成的复合物,大多是在低温条件下才以固体形式析出,不易通过仪器分析测定其结构,故用量子化学方法对它们进行结构与性质研究是一项有意义的工作。

本文报道芳香氮化物 C₄H₅N、C₆H₅NH₂、C₅H₄NCl、C₅H₅N 及 C₄H₄N⁻ 等与 HCCl₃ 形成的系列复合物的密度泛函(DFT)法研究结果,探讨该系列复合物的稳定性、电荷转移及几何参数变化等规律,以为合成化学、生化、催化作用机理分析及环境治理提供理论参考。

2 计算与研究方法

把弱作用形成的复合物当作一个整体(超分子),设想芳香氮化物中的供电中心 N 与 CHCl₃ 中的受电中心 H 通过弱化学作用相连,复合物分子保持镜面(Cs)对称性,如图 1 所示。在密度泛函 B3LYP/6-311G(d, p)的水平上进行量子化学计算^[6],并进行全几何优化及电荷布居分析,全部计算在 Pentium 微机上进行。

* 通讯联系人, Email: ceszkc@zsu.edu.cn

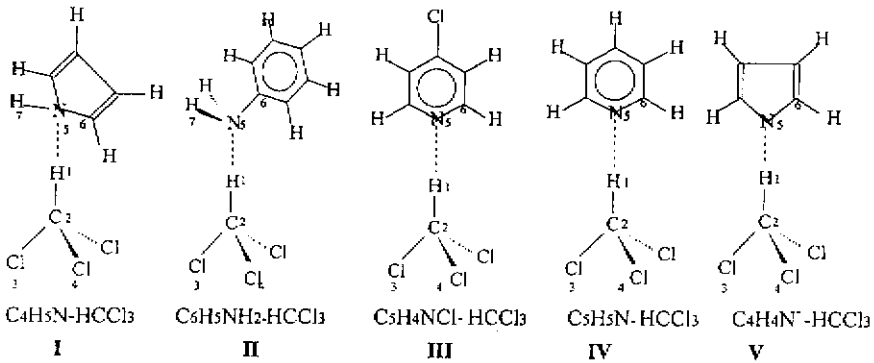


图 1 复合物的计算模型

Fig. 1 The calculation models of complexes

3 计算结果与讨论

3.1 复合物的稳定性

复合物的稳定性可以用稳定化能 ΔE 来表示, ΔE 定义为形成复合物之前两分子的能量和与该复合物的能量之差, 即 $\Delta E = E_D + E_A - E_{\text{comp}}$, 如果 ΔE 越正则表示复合物稳定化能越大, 复合物越稳定。按图 1 模型计算得到的复合物的稳定化能如表 1 所示,

表 1 按图 1 模型计算得到的复合物的稳定化能 ($\Delta E/\text{eV}$)

Table 1 The stabilization energies (eV) of the complexes calculated from the models of Fig. 1

Complexes	E_D	E_A	E_{comp}	ΔE
I	-5720.252	-38621.207	-44341.609	0.150
II	-7827.814	-38621.207	-46449.239	0.218
III	-19263.820	-38621.207	-57885.281	0.253
IV	-6757.519	-38621.207	-45379.004	0.278
V	-5704.005	-38621.207	-44326.223	1.011

* D: doner, A: acceptor.

从表 1 可见, 5 种复合物的稳定化能都是正值, 其大小为 0.15 ~ 1.01 eV, 说明这些复合物是能够形成的, 其稳定化能来源于广义 H 键, 是一种分子间的弱化学作用, 强度介于共价键能 (约 3.0 eV) 与范德华引力 (约 0.10 eV)^[2] 之间, 除了负离子复合物 V 的稳定化能较大外, 其余几个电中性复合物的稳定化能都比较小, 且差距不大, 在 0.15 ~ 0.28 eV 内。该系列复合物分子的稳定性次序为 V > IV > III > II > I, 其规律与芳香氮化物的结构特征有关。在芳香氮化物 V、IV、III 中 N 是以 sp^2 杂化轨道上的电子与 CHCl_3 上的 H 形成广义 H 键的, 形成复合物时没有涉及芳香环上的共轭电子, 而芳香氮化物 II 和 I 中 N 是以 sp^3 杂化轨道上的电子与 CHCl_3 上的 H 形成广义 H 键的, 形成复合物前后 N 原子的杂化轨道类型发生了变化, 由原来的 sp^2 轨道转化为 sp^3 轨道来进行配位, 在该转化过程中, 涉及到共轭体系上 π 电子的调整, 需要一些额外的能量, 因此前者比后者相对稳定, 至于 V, 其芳香氮化物单体是负离子, 形成复合物时涉及较多的电荷转移 (见 3.3 节), 因此它的稳定化能比其它几个电中性复合物的要大得多,

这说明芳香氮化物的负离子较易与 CHCl₃ 形成稳定的电荷转移复合物。

固液相平衡实验^[9]表明 CHCl₃ 在低温条件下可与吡啶、HCON(CH₃)₂ 等含 N 化合物形成 1:1 的复合物, 虽然还未提供其它芳香氮化物-CHCl₃ 复合物的信息, 但计算可以预测上述 I、II、III 种电中性复合物是可以形成的, 只是作用强度稍弱些罢了。另外, 由芳香氮化物负离子形成的复合物可达到正常 H 键^[9]复合物的作用强度, 因而其复合物比较稳定。

3.2 复合物主要几何参数的变化规律

形成复合物主要几何参数的变化如表 2 所示(表中的原子标号见图 1)。由表 2 可见, 形成复合物后, 一些几何参数发生了明显的有规律的变化。

表 2 形成复合物前后一些主要的键长 R (nm)、键角 A (°) 及其变化 δ

Table 2 Some main bond lengths R (nm), bond angles (°) and their changes δ before and after forming the complexes

	$R(5, 1)$	$R(2, 1)$	$R(3, 2)$	$R(6, 5)$	$R(7, 5)$	$A(1, 2, 3)$	$A(1, 2, 4)$	$A(1, 5, 6)$	$A(1, 5, 7)$
D A	-	0.1082	0.1787	0.1374	0.1005	107.47	107.47	-	-
C ₆ H ₅ NH-A	0.2892	0.1084	0.1787	0.1374	0.1006	107.55	107.93	72.43	120.93
δ	-	0.0002	0.0000	0.0000	0.0001	0.08	0.46	-	-
D A	-	0.1082	0.1787	0.1397	0.1009	107.47	107.47	-	-
C ₆ H ₅ NH ₂ -A	0.2183	0.1089	0.1795	0.1414	0.1012	106.99	108.09	115.45	102.08
δ	-	0.0007	0.0008	0.0017	0.0003	-0.48	0.62	-	-
D A	-	0.1082	0.1787	0.1335	-	107.47	107.47	-	-
C ₂ H ₅ NCl-A	0.2133	0.1089	0.1793	0.1337	-	107.64	107.88	121.59	-
δ	-	0.0007	0.0006	0.0002	-	0.17	0.41	-	-
D A	-	0.1082	0.1787	0.1337	-	107.47	107.47	-	-
C ₂ H ₅ N-A	0.2112	0.1090	0.1793	0.1338	-	107.67	107.93	121.65	-
δ	-	0.0008	0.0006	0.0001	-	0.20	0.46	-	-
D A	-	0.1082	0.1787	0.1362	-	107.47	107.47	-	-
C ₂ NH ₄ ⁻ -A	0.1689	0.1154	0.1809	0.1365	-	109.10	109.38	27.11	-
δ	-	0.0072	0.0022	0.0003	-	1.63	1.91	-	-

首先, 复合物中供电中心 N 与受电中心 H 之间的距离 $R(5, 1)$ 是在 0.17 ~ 0.29 nm, 比正常的化学键距离长, 而比通常的范德华引力的距离短。表明它们之间形成了弱的化学键。复合物键长 $R(5, 1)$ 次序为 V < IV < III < II < I, 与复合物的稳定性次序正好相反。 $R(5, 1)$ 越短, 表明供电中心与受电中心之间的相互作用越强烈, 复合物越稳定。值得注意的是在这五种复合物中 V 的 $R(5, 1)$ 最短(0.169 nm), 与水中的 H 键距离(0.177 nm)^[10] 相近, 表明带负电荷的芳香氮化物与 CHCl₃ 形成的广义 H 键可达到正常 H 键甚至更强的强度。

其次, 形成复合物后, 与广义氢键相邻的键长 $R(2, 1)$ 、 $R(3, 2)$ 、 $R(6, 5)$ 、 $R(7, 5)$ 都相应地伸长, 即这几个键由于形成复合物而被削弱。

再次, 复合物中角 $A(1, 5, 6)$ 大小次序为 I < II < III < IV < V, 与复合物稳定性规律也相一致, 而角 $A(1, 2, 3)$ 除了 II 外, 也显示出同样的规律。在 II 中角 $A(1, 2, 3)$ 反而变小的原因可能是 Cl(3) 与 NH₂ 中的两个 H 有远程作用所致。

3.3 电荷转移规律

按 分子数据 分析, 表 3 列出了复合物以及芳香氮化物和 CHCl₃ 的净电荷布居。

表 3 在复合物中电子供体与受体的净电荷布居 (Q/e)

Table 3 Net charge populations of donor and acceptor in the complexes

Complexes	I	II	III	IV	V
D	0.0216	0.0665	0.0623	0.0664	-0.7950
A _{CHCl₃}	-0.0216	-0.0665	-0.0623	-0.0664	-0.2050

表 3 表明形成复合物时发生了一定程度的电荷转移,芳香氮化合物是电子给体, CHCl₃ 是电子受体。复合物的稳定性与电荷转移量有关,但并非完全线性关系,还与复合物的结构参数的变化有关。在该系列复合物中,除了 II 之外,复合物的稳定性规律与电荷转移量的大小变化规律相一致,即电荷转移量 I < III < IV < V,而复合物的稳定性也是这个次序。II 的电荷转移量大于 III,与 IV 相近,但稳定性却小于 III,其原因也许如上所述,形成广义 H 键时, N 的价电子轨道杂化形式由 sp² 转化为 sp³,配位时涉及到 π 电子向 σ 电子的转化,需要付出一些额外的能量,因此出现不一致的情况,但在结构参数变化不大的情况下,该系列复合物的稳定性次序与电荷转移量的大小变化规律是相一致的。值得注意的,当芳香氮化合物单体带有负电荷时,形成复合物时电荷转移量明显较大,因而形成的复合物也明显稳定。

3.4 形成复合物前后前线轨道能量及其变化

复合物的稳定性规律与电子结构,特别是前线轨道能量密切相关,同时,可见紫外光谱性质也与它们的前线轨道能量密切相关。芳香氮化物的前线轨道一般都是 π 型分子轨道,比 σ 型分子轨道能量较高,与 HClCl₃ 形成复合物后,其前线轨道能量发生了相应的变化。表 4 列出了吡咯、苯胺、对位氯代吡啶、吡啶 4 个芳香氮化物分子与 HClCl₃ 形成复合物前后的前线轨道能量、能量差及其变化情况。

表 4 形成复合物前后前线轨道能量、能量差及其变化 δ (eV)

Table 4 The frontier molecular orbital energies (ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO}), $\Delta\epsilon_{\text{L-H}}$, and their change δ (eV) before and after forming the complexes

Complexes	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	$\Delta\epsilon_{\text{L-H}}$	Complexes	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	$\Delta\epsilon_{\text{L-H}}$
I C ₄ H ₅ N	-5.779	0.996	6.775	II C ₆ H ₅ NH ₂	-5.619	-0.093	5.526
D...A	-6.245	-1.244	5.001	D...A	-6.190	-1.219	4.971
δ	-0.466	-2.240	-1.774	δ	-0.571	-1.126	-0.555
III C ₅ H ₄ NCl	-7.466	-1.265	6.201	IV C ₅ H ₄ N	-7.069	-0.906	6.163
D...A	-7.983	-1.712	6.271	D...A	-7.662	-1.393	6.269
δ	-0.517	-0.447	0.070	δ	-0.593	-0.487	0.106

表 4 显示了该系列复合物的一些重要的结构特征。形成复合物后最高占据轨道 (HOMO) 能量都不同程度地降低了,这就是该系列复合物能够形成的结构本质。而且 HOMO 轨道能量的降低 (δ) 规律大体上与复合物的稳定性规律相一致,即一般地说,形成复合物时, HOMO 能量下降量越大则复合物越稳定。在该系列复合物中,苯胺的 HOMO 能量下降量 (-0.571 eV) 比氯代吡啶的能量下降量 (-0.517 eV) 还要大,其原因也如上 (3.3 节) 所述的那样,形成复合物时 N 的杂化轨道形式发生了转变,由 sp² 轨道转化为 sp³ 轨道,相应的富 π 电子结构 π₁⁸ 转化为正常 π 电子结构⁶。

表4还显示了一些与光谱性质有关的规律。形成I或II复合物时,其前线轨道的能量差 $\Delta\epsilon_{L-H}$ 的变化 δ 是负值,即缩小,可以预示其紫外光谱应向红移;而形成III或IV复合物时其前线轨道的能量差 $\Delta\epsilon_{L-H}$ 的变化 δ 是正值,即增大,可以预示其紫外光谱应向紫移。关于复合物电子结构与光谱性质的关系有待于实验的验证。

综上所述,理论计算表明,芳香氮化物吡咯(C₄H₅N)、苯胺(C₆H₅NH₂)、对位氯代吡啶(C₅H₄NCl)、吡啶(C₅H₅N)及吡咯负离子(C₄H₄N⁻)与三氯甲烷(CHCl₃)可形成一系列弱化学作用复合物,特别是带负电荷的芳香氮化物可与CHCl₃形成较稳定的复合物,形成复合物的过程包含着电荷转移,即负电荷由电子供体芳香氮化物转移向电子受体CHCl₃。该系列复合物的稳定性与广义H键距离的变化规律相一致,与电荷转移量的变化规律大体一致。

参 考 文 献

- [1] Jin S S, Zheng X M. Selective Intermolecular Force and Adaptability of Group Structure, Hangzhou University Press, China, 1993; 1
- [2] Schmitt S, Baumgarten M, Simon J, Hafner K. *Angew. Chem.Int. Ed.*, 1998, **37**: 1078
- [3] Ott J B. *J. Chem. Thermodynamics*, 1990, **22**: 1129
- [4] Ying Bening (英柏宁), Song Huacan (宋化灿), Su Jingyu (苏镜娱). *Chemistry* (化学通报), 1996, **7**: 20
- [5] Xu Jianhua (许建华), Yang Renjun (杨人隽), Wang Jiabao (王嘉宝). *Special Treatment of Water* (水的特处理), Tongji University Press (同济大学出版社), Shanghai (上海), 1989: 3
- [6] Frisch M J, Frisch A, Foresman J B. *Gaussian 94 User's Reference*, Gaussian Inc., USA, 1996
- [7] Zhou Gongdu (周公度), Duan Lianyun (段连云). *Structure Chemistry* (结构化学), Beijing University Press (北京大学出版社), Beijing (北京), 1997, 262: 265
- [8] Che Guanquan, Peng Wenlie, Che Biao. *Chinese Science Bulletin*, 1997, **42**: 918; *J. Chem. Thermodynamics*, 1997, **29**: 557
- [9] Xu Guangxian (徐光宪), et al. *Elemental Course for Substance Structure* (物质结构简明教程), Higher Education Press (高等教育出版社), Beijing (北京), 1965: 316
- [10] Beijing Shifan Daxue (北京师范大学), Huazhong Shifan Daxue (华中师范大学), Nanjing Shifan Daxue (南京师范大学). *Inorganic Chemistry* (无机化学), Higher Education Press (高等教育出版社), Beijing (北京), 1992: 95

Study on Complexes between Nitrogenous Aromatic Compounds and CHCl_3 with DFT Method

Zheng Kangcheng^{a*} Mao Shucan^{a, b} Kuang Daibin^a Shen Yong^a

(a. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(b. Department of Chemistry, Xinyang Teacher College, Xinyang 464000)

Abstract The theoretical study on a series of complexes between nitrogenous aromatic compounds ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{NCl}$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ and $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^-$) and CHCl_3 via weak chemical interaction was carried out. The complexes were considered as super molecules and calculated with DFT method at B3LYP/6-311G(d, p) level. The regularities of the stability, the charge transfer between the doner and acceptor and the change of geometric parameters of the complexes were investigated. The results show that a series complexes can be formed from nitrogenous aromatic compounds ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{NCl}$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ and $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$) and CHCl_3 via a weak chemical interaction. Especially, the one with negative charge ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^-$) can form a more stable complex with CHCl_3 . The calculation results also show that there is an obvious charge transfer in the complex-forming process. In addition, the regularity of stabilities of the complexes is well consistent with that of the developed hydrogen-bonding lengths, and basically consistent with that of amount of the charge transfer too.

Key words Nitrogenous aromatic compound, Methane trichloride, Weak chemical interaction, Hydrogen-bonding, DFT method

* To whom correspondence should be addressed.