

甲醛与乙腈相互作用的理论研究*

李宝宗**

(苏州大学化学化工学院, 苏州 215006)

摘要: 在 HF/6-311G(d,p), MP2/6-311G(d,p) 和 B3LYP/6-311G(d,p) 水平上, 对 H₂CO 和 CH₃CN 以及设计的 4 种结构 H₂CO...CH₃CN 复合物等进行几何全优化和振动频率计算, 排除振动频率为负值的非局域极小点结构, 并对稳定的环状构型复合物结合能进行基组重叠误差校正和零点振动能校正. 分子间相互作用的能量分解分析显示, 静电能在 H₂CO...CH₃CN 相互作用能量中占主导地位, 电荷转移能居第二位.

关键词: 甲醛; 乙腈; 相互作用; 从头算; 密度泛函

中图分类号: O641.121 文献标识码: A

Theoretical Study on the Interaction between Formaldehyde and Acetonitril*

Li Baozong**

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

Abstract The optimization geometries and vibrational frequencies of H₂CO, CH₃CN and 4 complexes acquired between H₂CO and CH₃CN have been calculated by using the *ab initio* method and density functional method at the HF/6-311G(d,p), MP2/6-311G(d,p) and B3LYP/6-311G(d,p) levels. The non-minimum structures with negative vibrational frequencies are excluded. The lowest energy conformer of these complexes is cyclic structure with C-H...O and C-H...N hydrogen bonds on a common plane. No significant changes are observed in the geometries of the monomers in their complexed state. The most characteristic geometrical properties of the complex are the lengthening of the contacting C-X (X=O, N) bonds by 0.1~0.4 pm and the general shortening of the contacting C-H bonds by 0.1~0.4 pm with respect to the monomers. The interaction energies of cyclic structure have been corrected by the basis set superposition error (BSSE) using the full Boys-Bernardi counterpoise correction scheme and zero point energy (ZPE). The corrected complex interaction energies of cyclic structure at HF/6-311G(d,p), MP2/6-311G(d,p) and B3LYP/6-311G(d,p) levels are -8.98, -8.33 and -7.84 kJ/mol, respectively. The interaction energy at the MP2 level is more accurate and the inclusion of correlation effects is important for the description of hydrogen-bonding systems. Nevertheless, for the cases considered here, B3LYP calculations that give a good description of geometric, energetic and electronic properties as compared with MP2 calculation data can be used for investigations of hydrogen-bonded complexes where the MP2 level is not available. The interaction energy indicates that C-H...O and C-H...N are weak hydrogen bonds. Although different methods lead to different populations, one might expect that the changes of population both in the uncomplex and complex states would be similar in different methods. The results of Mulliken population analysis and natural bond orbital population analysis re-

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20171034). ** Corresponding author. E-mail: ymguo@suda.edu.cn Received 16 September 2002; in final form 20 December 2002.

veal that there is only a small charge-transfer in the process of forming the complex. The results of molecular interaction energy decomposition analysis show that the electrostatic interaction plays an essential role in stabilizing the $H_2CO \cdots CH_3CN$ complex.

Key words Formaldehyde, Acetonitril, Interaction, *ab initio*, Density functional method

1 引言

甲醛是基本的化工原料之一,乙腈是较常用的溶剂,所以进行甲醛和乙腈间相互作用的理论计算研究是件有理论和实际意义的工作. 甲醛具有质子接受体 O 和质子给予体 C-H,乙腈具有质子接受体 N 和质子给予体 C-H,甲醛和乙腈分子间相互作用时形成 C-H...X 型氢键. 虽然 C-H...X 型氢键属于一种弱的作用力^[1,2],但在晶体堆积、分子构象、分子识别过程、包合物的稳定性、生物活性分子的活性及稳定性等场合下,甚至可以起决定性作用. 同时,具有质子接受体 X 和质子给予体 C-H 的分子间能形成具有二重 C-H...X 氢键的环状结构的二聚体^[3],由于氢键的协同效应作用^[4],其作用能比单个 C-H...X 氢键大得多. 因此,环状结构的形成对物理化学性质产生重大影响. 有人采用从头算分子轨道法在 STO-3G 和 6-31G 水平上对甲醛与乙腈的相互作用方式进行了计算研究^[5],并用 MP2 方法对电子相关能进行部分校正,得到一些有意义的结果. 但采用的基组偏小且未实行基组重叠误差 (BSSE)校正和零点振动能校正,计算精度不够. 由于文献 [5]中未进行振动频率计算,因此,在结果中有许多振动频率为负值的非局域极小点的结构. 我们采用更大基组的量子化学从头算方法和密度泛函理论方法,对文献 [5]设计甲醛和乙腈形成的四种作用方式复合物结构进行几何全优化和振动频率计算. 结果发现,除环状结构外,其它三种结构均是振动频率为负值的非局域极小点结构,进一步我们对环状结构复合物的相互作用能进行 BSSE 校正和零点振动能校正,并且在 SCF 水平运用能量分解技术将总相互作用能进行分解分析以帮助理解甲醛与乙腈分子间相互作用的本质.

2 计算方法

分子间相互作用的理论研究中,通常采用超分子模型方法计算分子间复合物的相互作用能和几何构型^[6]. 在所谓的超分子法中,整个复合物作为一个超分子考虑,超分子与亚体系的能量差为相互作

用能. 对本体系即

$$\Delta E = E(H_2CO \cdots CH_3CN) - [E(H_2CO) + E(CH_3CN)] \quad (1)$$

式中 ΔE 为计算的相互作用能. 基组重叠误差 (BSSE)的存在使求得的相互作用能过大,采用 Boys 和 Bernardi 提出的均衡校正法 (Counterpoise Procedure, CP)^[7]进行校正.

在 HF/6-311G(d,p)、MP2/6-311G(d,p)和 B3LYP/6-311G(d,p)水平下,对 H_2CO 和 CH_3CN 以及 $H_2CO \cdots CH_3CN$ 环状结构复合物等进行几何全优化计算^[8,9],并对获得的相互作用能进行 BSSE 校正和零点振动能校正.

为理解相互作用能的本质,在 SCF 级计算中,按变分法处理, A、B 两个分子的相互作用能 ΔE (HF)可分解为有物理意义的能量成分^[10,11],如静电能 ES 、交换能 EX 、极化能 PL 、电荷迁移能 CT 和偶合能 MIX ,即

$$\Delta E(HF) = ES + EX + PL + CT + MIX \quad (2)$$

3 结果与讨论

我们用符号 a、b 和 c 分别代表 HF/6-311G(d,p)、MP2/6-311G(d,p)和 B3LYP/6-311G(d,p)三种理论计算水平,用 FS 和 CS 分别代表甲醛和乙腈处于自由状态和复合状态.

3.1 几何构型

$H_2CO \cdots CH_3CN$ 环状结构复合物几何全优化后构型示于图 1. 可见 N(1)、C(2)、C(3)、H(4)、O

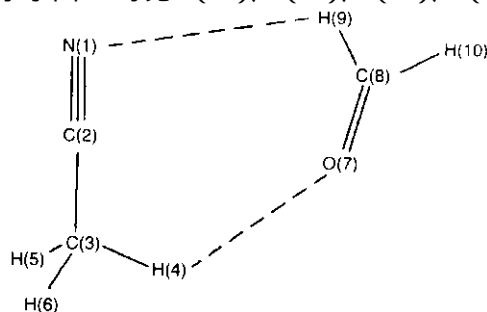


图 1 甲醛和乙腈的原子编号及优化构型

Fig. 1 Atomic numbering and optimized configuration of H_2CO and CH_3CN

(7)、C(8)和 H(9)等原子通过 N(1)...H(9)-C(8)和 O(7)...H(4)-C(3)氢键构成平面环状结构, H(10)亦处于该平面上, 而 H(5)和 H(6)处于该平面两侧. 与自由状态相比, 处于复合状态时 N(1)-C(2)键长略有增长(约 0.1 pm), C(2)-C(3)和 O(7)-H(4)键长略有缩短(约 0.1 pm), O(7)-C(8)键长增长约 0.4 pm, C(8)-H(9)键长缩短约 0.4 pm; O(7)-C(8)-H(9)键角变小大约 1°, C(2)-C(3)-H(4)键角变小大约 2°. 甲醛

和乙腈复合前后几何结构变化较小, 表明有利于形成图 1 所示的环状结构复合物. N(1)...H(9)键比 H(4)...O(7)键要长些, N(1)...H(9)-C(8)键角与 O(7)...H(4)-C(3)键角大小基本相当, 采用 MP2/6-311G(d,p)计算获得的 C(2)-N(1)...H(9)和 C(8)-O(7)...H(4)键角值大于由 HF/6-311G(d,p)和 B3LYP/6-311G(d,p)计算获得的键角值. 综合比较, 似可推断 O(7)...H(4)-C(3)氢键键强要大于 N(1)...H(9)-C(8)氢键的键强度.

表 1 H₂CO、CH₃CN 和 H₂CO...CH₃CN 全优化几何部分参数
Table 1 Part of fully optimized geometries of H₂CO, CH₃CN and H₂CO...CH₃CN

	a/FS	b/FS	c/FS	a/CS	b/CS	c/CS
Bond lengths/nm						
N(1)-C(2)	0.1129	0.1172	0.1152	0.1130	0.1172	0.1153
C(2)-C(3)	0.1465	0.1460	0.1457	0.1465	0.1459	0.1456
C(3)-H(4)	0.1082	0.1091	0.1092	0.1081	0.1090	0.1091
O(7)-C(8)	0.1179	0.1210	0.1200	0.1183	0.1213	0.1205
C(8)-H(9)	0.1095	0.1106	0.1110	0.1091	0.1102	0.1105
N(1)...H(9)	—	—	—	0.2825	0.2560	0.2646
H(4)...O(7)	—	—	—	0.2604	0.2527	0.2510
Bond angles/(°)						
O(7)-C(8)-H(9)	122.10	122.17	122.26	122.04	121.86	121.95
C(2)-C(3)-H(4)	109.69	109.96	110.24	108.67	108.55	108.55
N(1)...H(9)-C(8)	—	—	—	129.98	128.06	131.69
O(7)...H(4)-C(3)	—	—	—	133.01	126.73	132.01
C(2)-N(1)...H(9)	—	—	—	95.08	99.41	95.98
C(8)-O(7)...H(4)	—	—	—	131.78	135.77	131.04

3.2 相互作用能

表 2 列出三种理论计算水平下获得的相互作用能计算值. 由表 2 可见, BSSE 校正能量分别占 30.72%、51.80% 和 44.34%, 零点振动校正能量分别占 29.27%、26.45% 和 29.74%, 表明进行相互作用能计算时实行 BSSE 校正和零点振动校正很有必要的. 比较经 BSSE 校正和经零点振动校正后的相互作用能 $\Delta E(BSSE + ZPE)$, B3LYP/6-311G(d,p)计算值比 HF/6-311G(d,p)计算值更接近 MP2/6-311G(d,p)的计算值, 这是由于密度泛函理论(DFT)考虑了电子相关的缘故.

3.3 电荷分布

表 3 列出经 Mulliken 集居分析(MPA)和自然

表 2 相互作用能(kJ/mol)

Table 2 Interaction energies(kJ/mol)

	ΔE	$\Delta E(BSSE)$	$\Delta E(ZPE)$	$\Delta E(BSSE + ZPE)$
a	-16.75	-12.77	-12.96	-8.98
b	-21.85	-12.90	-17.28	-8.33
c	-18.28	-12.03	-14.09	-7.84

$\Delta E(BSSE)$ is the BSSE corrected interaction energy.

$\Delta E(ZPE)$ is the zero-point energy corrected interaction energy.

集居分析(NPA)所得各原子净电荷. 结果表明, 三种理论计算水平下, 两种集居分析方法均显示形成复合物过程中电子由甲醛向乙腈转移, 净电荷转移数很小(大约为 0.004e).

表3 复合物中各原子的净电荷

Table 3 Net atomic charges of the complex $\text{H}_2\text{CO}\cdots\text{CH}_3\text{CN}$

Atom	MPA			NPA		
	a	b	c	a	b	c
N(1)	-0.381	-0.392	-0.269	-0.419	-0.437	-0.376
C(2)	0.099	0.107	0.039	0.363	0.379	0.326
C(3)	-0.175	-0.177	-0.253	-0.605	-0.615	-0.686
H(4)	0.174	0.179	0.173	0.238	0.244	0.262
H(5)	0.139	0.141	0.150	0.210	0.214	0.235
H(6)	0.139	0.141	0.150	0.210	0.214	0.235
C(7)	-0.368	-0.388	-0.274	-0.590	-0.609	-0.514
C(8)	0.205	0.197	0.094	0.417	0.412	0.300
H(9)	0.098	0.114	0.107	0.100	0.116	0.123
H(10)	0.070	0.080	0.082	0.075	0.083	0.095

3.4 相互作用的能量分解

在 HF/6-311G(d,p) 水平下, 运用能量分解技术将总相互作用能进行分解分析, 获得的静电能、交换能、极化能、电荷迁移能和偶合能分别为 -17.37、7.36、-1.95、-4.48 和 -0.32 kJ/mol. 可以看出静电相互作用能是决定性的能量成分, 电荷转移能对总相互作用能量的贡献中居于第二位.

参 考 文 献

- [1] Hobza P, Havlas Z. *Chem. Rev.*, 2000, **100**:4253
 [2] Stacey D W, Robyn S, David M S, Radom L. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**:8718
 [3] Jeffery G A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford: Oxford University Press, 1997.

- [4] Scheiner S. *Molecular Interactions*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1997.
 [5] Cai Guoqiang (蔡国强), Dong Nan (董南). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1990, **3**:151
 [6] Chalasinski G, Szczesniak M. *Chem. Rev.*, 1994, **94**:1723
 [7] Boys F, Bernardi F. *Mol. Phys.*, 1970, **19**:553
 [8] Frisch M J, Frisch A, Foresman J B. *Gaussian 94 User's Reference*. Gaussian Inc., USA, 1996.
 [9] Schmidt M W, Baldrige K K, Boatz J A, et al. *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**:1347
 [10] Morokuma K. *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**:1236
 [11] Politzer P, Truhlar D G, Eds. *Chemical Applications of Electrostatic Potentials*, Plenum Press, NY, 1981. 215