

甲醛与甲酰胺相互作用的从头算研究*

李宝宗**

(苏州大学化学化工学院, 苏州 215006)

摘要: 在 MP2/6-31G(d) 和 MP2(FC)/6-311++G(d,p) 水平上, 对 H₂CO 和 HCONH₂ 以及设计的 3 种构型 H₂CO...HCONH₂ 复合物等进行几何全优化计算, 经振动频率分析, 确认它们为势能超曲面上的稳定驻点. 然后在 MP2/6-311++G(2df,3p) 水平上进行单点能计算和基组重叠误差(BSSE)校正以获得相互作用能. 并利用自然键轨道理论和分子中的原子理论探讨 H₂CO 和 HCONH₂ 相互作用的本质. 分子间相互作用的能量分解分析显示, 静电能在 H₂CO...HCONH₂ 相互作用能中占主导地位.

关键词: 甲醛; 甲酰胺; 相互作用; 从头算

中图分类号: O641.121 文献标识码: A

Ab initio Study on the Interaction between Formaldehyde and Formamide*

Li Baozong**

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

Abstract The optimizations geometries and vibrational frequencies of H₂CO, HCONH₂ and acquired 3 complexes between H₂CO...HCONH₂ have been calculated by using the *ab initio* method at the MP2/6-31G(d) and MP2(FC)/6-311++G(d,p) level. The non-minimum structures with negative vibrational frequencies are excluded. The lowest energy conformer of these complexes is a cyclic structure with N-H...O and C-H...O hydrogen bonds in 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 N-H bonds by 0.4~1.1 pm, and the general shortening of the contacting C-H bonds by 0.3~0.4 pm with respect to the monomers. The interaction energies of complexes have been corrected by the basis set superposition error (BSSE) using the full Boys-Bernardi counterpoise correction scheme. The corrected complex interaction energies of 3 structures at MP2/6-311++G(2df,3p)/MP2(FC)/6-311++G(d,p) level are -29.94, -16.10 and -18.45 kJ/mol, respectively. The interaction energies indicate that C-H...O is a weak hydrogen bond. The results of natural bond orbital population analysis reveals that there is only a small charge-transfer in the process of forming the complexes. The results of natural bond orbital analysis and atom in the molecule scheme appear quite significant in view of their importance for understanding the mechanisms of intermolecular interaction leading to hydrogen bonding. The results of molecular interaction energy decomposition analysis show that the electrostatic interaction plays an essential role in stabilizing the H₂CO...HCONH₂ complexes.

Keywords Formaldehyde, Formamide, Interaction, *Ab initio*

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20171034).

** Corresponding author, E-mail: ymguo@suda.edu.cn Received 22 April 2003; in final form 10 July 2003.

1 引言

氢键在决定分子构象和晶体结构以及生物分子特别是核酸的结构中扮演着重要的角色,故近年来愈加受到人们的重视,已经成为理论计算研究的热点之一^[1-3]. 甲醛是最简单的羰基化合物,甲酰胺是最简单的酰胺类化合物,对甲醛和甲酰胺分子间相互作用进行理论计算是一项基础性工作,这有助于人们总结分子间相互作用的规律,解释超分子体系的构筑机理. 关于甲醛二聚体的理论计算研究已有多篇报道^[4,5],但甲醛与甲酰胺分子间相互作用理论计算研究未见报道. 分子间相互作用理论计算研究结果表明^[6,7],Hartree-Fock(HF)水平上的计算只能获得较为精确的分子几何结构和能量参数,密度泛函方法(DFT)不能正确计算存在于分子间的色散力. 尽管这两种方法的计算工作量相对较小,但计算精度不能满足要求. 本工作在电子相关校正水平上,用二级 Møller-Plesser 微扰理论(MP2),对 H₂CO...HCONH₂ 复合物可能存在的多种构型进行全自由度能量梯度优化,得到 3 种经频率分析验证无虚频的稳定构型(见图 1). 为理解甲醛与甲酰胺分子间相互作用的本质,除进行了自然键轨道(NBO)分析和 AIM(atom in molecular)分析计算外,还在 SCF 水平进行了相互作用能的能量分解分析计算.

2 计算方法

考虑到电子相关效应对单体和复合物几何构型的影响,用 MP2 理论,首先在 MP2/6-31G(d)电子相关校正水平上,然后在 MP2(FC)/6-311++G(d,p)水平上,进行全自由度能量梯度优化,对所有的优化构型点进行谐振子振动频率计算,得到的振动频率无负值,表明构型点为势能面上的稳定驻点. 分子间相互作用能 ΔE_{CP} 的计算采用 Boys 和 Bernardi 的补偿方法^[8]以消除基组重叠误差(BSSE),其表达式为:

$$\Delta E_{CP} = E(A-B)_{AB} - E(A)_{AB} - E(B)_{AB}$$

其中 $E(A)_{AB}$ 和 $E(B)_{AB}$ 为使用 A 和 B 的基组计算的单体能量.

为理解相互作用的本质,除进行了 NBO 和 AIM 分析计算外,还在 SCF 级计算中,按变分法处理, A、B 两个分子的相互作用能 $\Delta E(HF)$ 可分解为有物理意义的能量成分^[9,10],如静电能 ES 、交换能

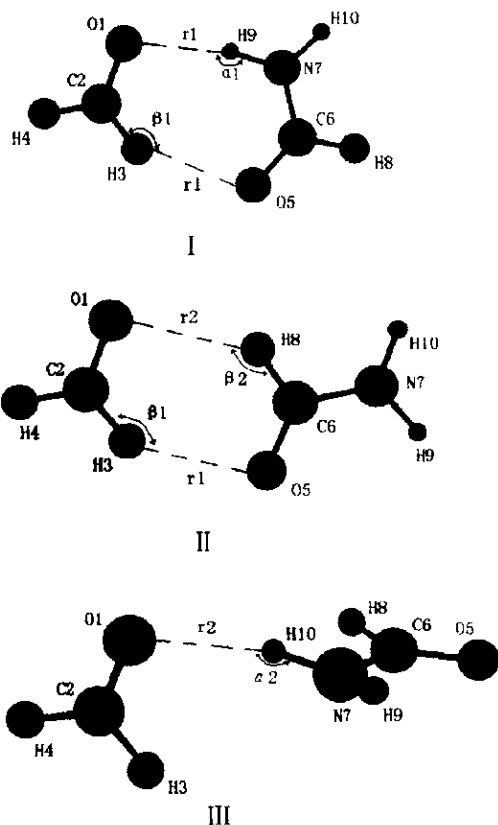


图 1 3 种复合物的优化构型

Fig. 1 The optimized structures of three complexes

EX 、极化能 PL 、电荷迁移能 CT 和偶合能 MIX ,其表达式为:

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

全部计算采用 Gaussian98^[11]和 Gamess^[12]程序在 P IV 微机上完成.

3 结果与讨论

3.1 构型和作用能

表 1 中列出 MP2(FC)/6-311++G(d,p)优化构型的部分几何参数,在相同理论水平下获得的相互作用能 ΔE_{CP1} ,以及 MP2/6-311++G(2df,3p)水平上单点能计算并经 BSSE 校正得到的相互作用能 ΔE_{CP2} . 由图 1 可见,构型 I 和 II 均包含两个氢键,分别形成七员环和六员环,构型 I 中 N7 偏离 C6、H9 和 O1 平面 2.6°. 与自由的甲醛和甲酰胺相比,在构型 I 中,当形成 N7-H9...O1 氢键时,N7-H9 键伸长 0.1 pm,而形成 C2-H3...O5 氢键时,C2-H3 键缩短 0.4 pm. 在构型 II 中,形成 C6-H8...O1 氢键和 C2-H3...O5 氢键时,C6-H8 和 C2-H3 键分别缩短 0.3 和 0.4 pm. 在构型 III 中,形成 N7-

H10...O1 氢键时, N7 - H10 键伸长 0.4 pm. 由形成氢键 X - H...Y 时 X - H 键长的变化情况可知, 上述构型中涉及的 N - H...O 型氢键和 C - H...O 型氢键属于两种不同类型的氢键. 通过比较表 1 中的距离 R 和 r 值以及角度 α 和 β 值的大小, 亦能得出此结论. 相互作用能结果显示 N - H...O 型氢键比 C - H...O 型氢键要强得多. 从表 1 中 ΔE_{CP1} 和 ΔE_{CP2} 数据可知, 构型的稳定性顺序为 I > III > II.

表 1 H₂CO...HCONH₃ 全优化几何部分参数和相互作用能 ΔE_{CP}

Table 1 Part of fully optimized geometries and interaction energies of H₂CO...HCONH₂

	R1/pm	R2/pm	r1/pm	r2/pm	$\alpha1/^\circ$	$\alpha2/^\circ$	$\beta1/^\circ$	$\beta2/^\circ$	$\Delta E_{CP1}/(kJ/mol)$	$\Delta E_{CP2}/(kJ/mol)$
I	202.11		240.56		165.55		138.02		-25.12	-29.94
II			246.20	253.18			134.83	131.65	-13.17	-16.10
III		207.79				161.59			-15.89	-18.45

表 2 复合物中各原子的净电荷

Table 2 Net atomic charges of complex H₂CO...HCONH₂

	O1	C2	H3	H4	O5	C6	N7	H8	H9	H10
H ₂ CO	-0.580	0.397	0.092	0.092						
HCONH ₃					-0.696	0.697	-0.871	0.090	0.386	0.395
I	-0.636	0.413	0.141	0.090	-0.738	0.702	-0.881	0.090	0.434	0.383
II	-0.616	0.400	0.131	0.085	-0.726	0.690	-0.868	0.122	0.394	0.388
III	-0.611	0.414	0.103	0.103	-0.709	0.696	-0.891	0.087	0.389	0.418

3.3 NBO 分析和 AIM 分析

三种复合物自然键轨道(NBO)分析结果列于表 3. 从表 3 数据可见, O 原子的孤电子对(LP)与 N - H 反键轨道(BD*)的二阶稳定化相互作用能 $E(2)$ 比 O 原子的孤电子对(LP)与 C - H 反键轨道(BD*)的 $E(2)$ 要大得多, 表明 N - H...O 型氢键比 C - H...O 型氢键强. 各氢键 X - H...Y 的 $E(2)$ 与 H...Y 距离有良好的线性相关性(相关系数达 0.983), 故可以通过比较各 X - H...Y 氢键中 H...Y 距离的大小来初步判断氢键的相对强弱.

表 4 列出了 AIM 分析结果. 通过 AIM 计算, 在发生相互作用的原子之间我们一定能够得到一个成键临界点(bond critical point), 其电荷密度的拉普拉斯值 ∇^2_ρ 有助于我们判断其作用性质. 由表 4 可见, ∇^2_ρ 均为正值表明, 表 4 所列的原子之间相互作用均属弱相互作用.

3.4 相互作用的能量分解分析

采用 MP2/6-31G(d)水平上优化获得的几何构

3.2 自然键轨道布居分析

表 2 列出 MP2(FC)/6-311++G(d,p)水平上经 NBO 集居分析(NPA)所得各原子净电荷. 氢键形成时通常会有一定数量的电荷从质子受体转移到质子供体. 同时, 各单体内的电荷密度进行重排. 由表 2 可见, 在复合物中仅两子体系相近的原子电荷变化较大. 在形成复合物 I、II 和 III 过程中, 电子由甲醛向甲酰胺转移的净电荷转移数分别为 8、0 和 9 me.

型, 在 HF/6-31G(d)水平上, 我们运用能量分解技术将总相互作用能进行能量分解分析, 将获得的 ES、EX、PL 和 CT 等能量项列于表 5 中. Morokuma

表 3 NBO 分析得到的稳定化相互作用能

Table 3 The stabilization interaction energies obtained by NBO analysis

	Complex		$E(2)/(kJ/mol)$	
I	Donor	LP	O1	23.89
	Acceptor	BD*	N7 - H9	
	Donor	LP	O5	4.44
	Acceptor	BD*	C2 - H3	
II	Donor	LP	O1	2.51
	Acceptor	BD*	C6 - H8	
	Donor	LP	O5	4.06
	Acceptor	BD*	C2 - H3	
III	Donor	LP	O1	17.70
	Acceptor	BD*	N7 - H10	

能量分解技术不包括色散能量项,这是 HF 方法局限性造成的,与能量分解技术无关.有人提议用相关相互作用能(*CORR*)来近似估算色散能量项^[13],即 $CORR = \Delta E(\text{MP2}) - \Delta E(\text{HF})$,结果见表5.从表5可以看出,*EX*为正值,而*ES*、*PL*、*CT*和*CORR*均为负值.从各能量项的贡献来看,静电相互作用能是决定性的能量成分.经各能量项与 ΔE_{CP2} 的相

关分析,发现*ES*能量项与 ΔE_{CP2} 的线性相关性最好 ($R = 0.998$).

参 考 文 献

表4 AIM分析得到的成键临界点电荷密度 ρ 和拉普拉斯值 ∇_{ρ}^2

Table 4 Charge density ρ and Laplacian ∇_{ρ}^2 at the hydrogen bonding critical points obtained by AIM analysis

Complex		ρ	∇_{ρ}^2
I	H9...O1	0.0213	0.0755
	H3...O5	0.0114	0.0347
II	H8...O1	0.0088	0.0275
	H3...O5	0.0103	0.0313
III	H10...O1	0.0189	0.0676

表5 相互作用的能量分解分析结果(kJ/mol)

Table 5 The results of energy decomposition analysis (kJ/mol)

Complex	<i>ES</i>	<i>EX</i>	<i>PL</i>	<i>CT</i>	<i>CORR</i>
I	-46.15	33.14	-6.36	-14.31	-5.80
II	-25.02	16.32	-2.85	-9.04	-2.02
III	-27.32	19.12	-2.68	-8.62	-5.94

- [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] Li Baozong (李宝宗). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**:375
- [4] Ford T A, Glasser L. *J. Molecular Structure* (Theochem), 1997, **398-399**:381
- [5] Kovacs A, Szabo A, Nemcsok K. *et al. J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**:5671
- [6] Rappe A K, Bernstein E R. *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**:6117
- [7] Rablen P R, Lockman J W, Jorgensen W L. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**:3782
- [8] Boys F, Bernardi F. *Mol. Phys.*, 1970, **19**:553
- [9] Morokuma K J. *Chem. Phys.*, 1971, **55**:1236
- [10] Politzer P, Truhlar D G. Eds. *Chemical Applications of Electrostatic Potentials*, Plenum Press, NY, 1981. 215
- [11] Frisch M J, Frisch A, Foresman J B. *Gaussian 94 User's Reference*, Gaussian Inc., USA, 1996.
- [12] Schmidt M W, Baldrige K K, Boatz J A, *et al. J. Comput. Chem.*, 1993, **14**:1347
- [13] Gu Y, Kar T, Scheiner S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**:9411