

文章编号: 0529-6579 (2000) 01-0040-06

DMF-CH_nCl_{4-n} 电荷转移复合物从头计算研究^{*}

郑康成, 毛淑才, 余向阳, 沈 勇

(中山大学 化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘 要: 在 HF/6-31G 基组水平上对 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 与氯代甲烷 (CH_nCl_{4-n}, $n=0\sim3$) 形成的电荷转移复合物进行从头计算研究, 把复合物看作是一个超分子, 探讨该系列复合物的择型性、稳定性、几何构型及电荷转移规律. 结果表明, DMF 与 CH_nCl_{4-n} 可形成一系列稳定的电荷转移复合物, 其稳定性次序为 DMF-CHCl₃> DMF-CH₂Cl₂> DMF-CH₃Cl> DMF-CCl₄, 在形成复合物的过程中包含着负电荷由电子供体 DMF 向电子受体 CH_nCl_{4-n} 的转移, 其电荷转移量与稳定性次序相一致, 复合物的键长也有明显的变化规律. 计算结果能较好地解释实验现象.

关键词: 电荷转移复合物; N, N-二甲基甲酰胺; 氯代甲烷; 从头计算

中图分类号: O641.121 **文献标识码:** A

2 个价态饱和的分子通过电荷转移 (包括氢键) 可形成电荷转移复合物 (CTC). 许多生命现象及物质的光、电、磁等性质都与分子间的电荷转移有关, 人们对 CTC 的研究越来越感兴趣^[1~3]. 已经发现 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 与氯代甲烷 (CH_nCl_{4-n}, $n=0\sim3$) 可形成一系列的电荷转移复合物, 并在低温条件下以固体形式析出^[4~9], 但不易用通常 X 光衍射的方法测定其结构. 因此, 应用量子化学计算的方法研究该系列电荷转移复合物的结构特征及其与性质关系, 对与电荷转移相联系的催化或生化作用机理分析是有意义的理论研究工作.

本文报道 DMF 与 CH_nCl_{4-n} ($n=0\sim3$) 形成的一系列电荷转移复合物从头计算研究的结果. 把复合物看作是一个超分子^[7~9], 从形成复合物前后的分子总能量、分子轨道能量、分子间的电荷转移、分子中原子电荷、几何参数等方面探讨该系列复合物的择型性、稳定性及电荷转移等规律.

1 计算与研究方法

计算模型如图 1 所示. 酰胺中的 O 与氯代甲烷中的 H 或 Cl 通过电荷转移而形成弱化学键, 整个复合物分子保持镜面 (C_s) 对称性. 采用 G94W 量子化学程序包^[10], 在 HF/6-

^{*} 基金项目: 国家自然科学基金 (29671035) 资助项目

收稿日期: 1999-01-03 作者简介: 郑康成 (1944~), 男, 副教授.

31G 基组水平上进行从头计算, 并进行全几何优化及电荷布居分析. 全部计算在 Pentium 微机上完成.

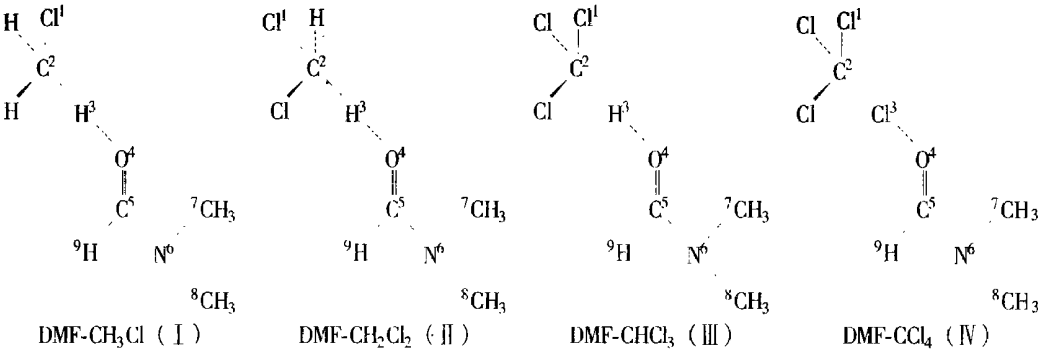


图 1 DMF-CH_nCl_{4-n} 复合物的计算模型

Fig.1 The calculation models of DMF-CH_nCl_{4-n} complexes

2 计算结果与讨论

2.1 复合物稳定性与择型性规律

电荷转移复合物的稳定性与其稳定化能及占据的分子轨道能量有关. 复合物的稳定化能是形成复合物前后的能量差 ΔE . 对于 DMF-CH_nCl_{4-n} ($n=0\sim3$) 体系, ΔE 是形成复合物之前的 DMF 与 CH_nCl_{4-n} 的能量和减去复合物的能量 (E_{comp}). 因此, ΔE 越正则表示复合物稳定化能越大, 复合物越稳定. 另一方面, 占据的分子轨道能量必定为负值, 复合物的分子状态才能稳定, 而且其稳定性与其 HOMO 能量有密切关系. 按图 1 的键合模型, DMF 中的 O 与 CH_nCl_{4-n} 中的 H ($n=1\sim3$) 或 Cl ($n=0$) 弱键合, 计算得到的 DMF-CH_nCl_{4-n} 系列复合物的稳定化能和一些前沿分子轨道能量分别如表 1 和表 2 所示.

表 1 按图 1 模型计算的 DMF-CH_nCl_{4-n} 复合物的稳定化能¹⁾

Tab 1 The stabilization energies of DMF-CH_nCl_{4-n} complexes calculated from the models in Fig 1

复合物	E (DMF)	E (CH _n Cl _{4-n})	E_{comp}	ΔE
I	-246 875 0	-499 056 6	-745 938 9	0 007 3
II	-246 875 0	-957 922 0	-1 204 807 7	0 010 7
III	-246 875 0	-1 416 778 4	-1 663 667 2	0 013 7
IV	-246 875 0	-1 875 626 1	-2 122 501 1	0 003 3

1) E 的单位为 27. 21 eV

由表 1 可见, 计算得到的稳定化能都是正值, 表明按图 1 模型键合能够形成相对稳定的复合物, 而且, 稳定化能的大小表明该系列复合物的稳定性次序为 III> II> I> IV. 同时, 由表 2 可知, 该系列复合物中占据的分子轨道能量都为负值, 也说明复合物中的电子状态是稳定的. 而且, HOMO 能量的绝对值为 III> II> I> IV, 与复合物稳定化能的次序相一致, 说明在该系列电荷转移复合物中, 占据的分子轨道能量越低, 则复合物分子越稳定. 计算结果得到近代物理化学实验的证实, 固液相平衡实验^[4,5] 表明这些复合物在低温

条件下都可以固相形态析出，而且是按 1:1 的化学式量形成。

表 2 DMF-CH_nCl_{4-n} 复合物 一些前沿分子轨道的能量¹⁾

Tah 2 Some frontier molecular orbital energies of DMF-CH_nCl_{4-n} complexes

I	orbitals	5a''	24a'	25a'	6a''	26a'	7a'' (H) *	8a'' (L)	Δε _(L-H)
	ε _i	-0.537 2	-0.493 0	-0.431 7	-0.417 9	-0.416 4	-0.376 8	0.181 3	0.558 1
II	orbitals	11a''	26a'	27a'	28a'	12a''	13a'' (H)	29a' (L)	Δε _(L-H)
	ε _i	-0.453 5	-0.449 9	-0.443 0	-0.429 2	-0.429 0	-0.385 2	0.148 5	0.533 7
III	orbitals	32a'	33a'	13a''	34a'	14a''	15a'' (H)	35a' (L)	Δε _(L-H)
	ε _i	-0.454 1	-0.447 7	-0.447 5	-0.440 0	-0.439 0	-0.392 0	0.114 6	0.506 6
IV	orbitals	14a''	15a''	39a'	16a''	40a'	17a'' (H)	41a' (L)	Δε _(L-H)
	ε _i	-0.474 6	-0.463 2	-0.460 2	-0.460 1	-0.427 6	-0.375 3	0.073 0	0.448 3

1) E 的单位为 27.21 eV; H 为 HOMO; L 为 LUMO

在 DMF 与 CH_nCl_{4-n} 形成复合物的过程中，存在着 2 种可能的受电中心，即 H 和 Cl。为了确定复合物应择型于何种受电中心，有必要对 Cl 作为受电中心时复合物的稳定化能进行计算以作比较，按类似图 1 的 O—Cl 键合模型的计算结果如表 3 所示。

表 3 按 O—Cl 键合模型计算的 DMF-CH_nCl_{4-n} (n=1~3) 复合物稳定化能¹⁾

Tah 3 The stabilization energies of DMF-CH_nCl_{4-n} complexes calculated from O—Cl bonding models

复合物	E (DMF)	E (CH _n Cl _{4-n})	E _{comp}	ΔE	R _{O-Cl} /nm
I	-246.875 0	-499.056 6	-745.931 6	0.000	2.477
II	-246.875 0	-957.922 0	-1 204.797 0	0.000	3.579
III	-246.875 0	-1 416.778 4	-1 663.500 3	-0.153 1	0.549

1) E 的单位为 27.21 eV

表 3 表明，在形成 DMF—CH_nCl_{4-n} 复合物中，当存在着 H 和 Cl 受电中心时，若择型于 Cl 则稳定化能为 0，甚至为负值，而且 O—Cl 之间的距离 R_{O-Cl} 无穷远 (0.5 nm 以上)。而择型于 H 则稳定化能为正值，且 O—H 之间的距离为 0.194~0.222 nm (见表 5)，处于弱化学键相互作用的距离范围内。因此，复合物应择型于 H 受电中心，按图 1 模型进行深入研究是合理的。下面将按这种择型 (图 1) 进行有关规律的探讨。

2.2 电荷转移规律

按 Mulliken 布居分析，DMF-CH_nCl_{4-n} 复合物 (I ~ IV) 中 DMF 的净电荷布居分别为 0.016 5, 0.029 1, 0.035 0, 0.015 0 e; CH_nCl_{4-n} 的净电荷布居分别为 -0.016 5, -0.029 1, -0.035 0, -0.015 0 e。表 4 进一步列出形成复合物前后主要的原子净电荷布居及其变化 ΔQ。形成复合物后发生了明显的电荷转移，DMF 是电子给体，CH_nCl_{4-n} 是电子受体，电荷转移量 III> II> I> IV，与复合物的稳定性次序相一致。由表 4 可知，与复合物成键关系密切的 O4、C5、H3 (或 Cl3) 电荷变化规律明显，O4 的负电荷增多，C5、H3 (或 Cl3) 的正电荷增多，增多的顺序均为 III> II> I> IV，也与复合物稳定性次序相一致。其它原子受复合物成键的影响较小，规律性不很明显。

表 4 形成 DMF-CH_nCl_{4-n} 复合物前后一些主要原子的净电荷布居及其变化¹⁾

Tab 4 The net charge populations and their change of some main atoms before and after forming DMF-CH_nCl_{4-n} complexes

形成复合物前后	O(4)	C(5)	N(6)	H(9)	H or Cl(3)	Cl(1)	C(2)
DMF CH ₃ Cl	-0.603 8	0.572 1	-0.788 0	0.161 3	0.219 2	-0.096 6	-0.561 1
I	-0.630 1	0.585 7	-0.783 4	0.165 4	0.300 9	-0.151 4	-0.578 2
ΔQ	-0.026 3	0.013 6	0.004 6	0.004 1	0.081 7	-0.054 8	-0.017 1
DMF CH ₂ Cl ₂	-0.603 8	0.572 1	-0.788 0	0.161 3	0.273 3	0.019 0	-0.584 5
II	-0.643 7	0.593 7	-0.783 8	0.181 3	0.361 1	-0.024 5	-0.600 5
ΔQ	-0.039 9	0.021 6	0.004 2	0.020 0	0.087 8	-0.043 5	-0.016 0
DMF CHCl ₃	-0.603 8	0.572 1	-0.788 0	0.161 3	0.320 9	0.109 8	-0.650 3
III	-0.656 2	0.602 7	-0.783 1	0.181 2	0.421 3	0.069 7	-0.671 9
ΔQ	-0.052 4	0.030 6	0.004 9	0.019 9	0.100 4	-0.040 1	-0.021 6
DMF CCl ₄	-0.603 8	0.572 1	-0.788 0	0.161 3	0.179 9	0.179 9	-0.719 7
IV	-0.613 1	0.579 6	-0.786 5	0.167 0	0.244 5	0.157 0	-0.736 2
ΔQ	-0.009 3	0.007 5	0.001 5	0.005 7	0.064 6	-0.022 8	-0.016 5

1) 单位为 e

2.3 几何参数变化规律

DMF-CH_nCl_{4-n} 复合物主要几何参数变化如表 5 所示(表中的原子标号见图 1)。

表 5 形成 DMF-CH_nCl_{4-n} 复合物前后一些主要的键长、键角¹⁾

Tab 5 Some main bond lengths, bond angles before and after forming DMF-CH_nCl_{4-n} complexes

形成复合物前后	R(4, 3)	R(5, 4)	R(6, 5)	R(9, 5)	R(3, 2)	A(3, 4, 5)	A(4, 5, 6)
DMF CH ₃ Cl	—	0.121 8	0.140 9	0.110 4	0.107 3	—	125.44
I	0.222 1	0.122 8	0.134 3	0.108 2	0.107 3	158.94	125.75
ΔR(或 A)	—	0.001 0	-0.006 6	-0.002 2	0.000 0	—	0.31
DMF CH ₂ Cl ₂	—	0.121 8	0.140 9	0.110 4	0.106 9	—	125.44
II	0.206 3	0.123 1	0.134 1	0.108 1	0.107 1	132.65	125.17
ΔR(或 A)	—	0.001 3	-0.006 8	-0.002 3	0.000 2	—	-0.27
DMF CHCl ₃	—	0.121 8	0.140 9	0.110 4	0.106 7	—	125.44
III	0.194 4	0.123 1	0.133 9	0.108 1	0.107 1	152.33	125.13
ΔR(或 A)	—	0.001 3	-0.007 0	-0.002 3	0.000 4	—	-0.31
DMF CCl ₄	—	0.121 8	0.140 9	0.110 4	0.106 7	—	125.44
IV	0.304 0	0.122 7	0.134 6	0.108 2	0.181 4	135.39	125.32
ΔR(或 A)	—	0.000 9	-0.006 3	-0.002 2	0.074 7	—	-0.12

1) R/nm, A/°

由表 5 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。

首先, 复合物中供电中心 O 与受电中心 H (或 Cl) 之间的距离 R (4, 3) 是在 0.19 ~ 0.30 nm 之间, 比正常的化学键距长, 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 (4, 3) 次序为 III < II < I < IV, 与复合物的稳定性次序正好

相反, $R(4, 3)$ 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. 另外, 复合物(IV)中的受电中心是 Cl, 其原子半径远大于 H, 故 $R(4, 3)$ 最大.

其次, 电子供体 DMF 中 $C=O$ 和 $C-N$ 的键长 $R(5, 4)$ 和 $R(6, 5)$ 呈现出规律性的变化. 在形成复合物后, $R(5, 4)$ 增大, 且增大的次序是 $IV < I < II < III$ 而 $R(6, 5)$ 变小, 且变小的次序也是 $IV < I < II < III$. 这说明发生电荷转移时, 对 π 键体系影响最大. 作为电子供体的酰胺存在着三中心四电子的大 π 键体系 (π_3^4). 在 $C=O$ 之间被转移的是部份成键电子, 而在 $C-N$ 之间被转移的是部份反键电子, 故前者键长增加, 而后者键长缩短. 其 $C=O$ 键长增加及 $C-N$ 键长缩小的规律与电荷转移量及稳定性规律相一致.

再次, 电子受体 CH_nCl_{4-n} 中与受电中心 H (或 Cl) 直接相连的键 $C-H$ (或 $C-Cl$) 也产生不同程序的削弱, 致使它们的键长都相应增大. 当受电中心是 H 时, $C-H$ 键长只是稍微增大, 但规律性仍然明显, 增大的次序为 $III > II > I$. 当受电中心是 Cl 时增大的幅度特别大 (0.075 nm, 而前者都小于 0.001 nm), 这与它们之间键长 (前者约为 0.10 nm, 后者约为 0.18 nm) 和键的稳定性有关.

最后, 复合物成键键角 $A(3, 4, 5)$ 在 $130 \sim 160^\circ$ 之间, 没有很明显的规律性, 这也许与受体的分子组成等因素有关. 但键角 $A(4, 5, 6)$ 却有明显的规律性, 即 $I > II > III$ 这可解释为复合物分子间成键作用越强, 分子彼此越接近, 对 $A(4, 5, 6)$ 压缩作用越强, 从而呈现以上次序.

综上所述, DMF 与 CH_nCl_{4-n} ($n=0 \sim 3$) 可形成稳定的电荷转移复合物, 复合物的稳定性次序为 $III > II > I > IV$. 在形成复合物的过程中包含着负电荷由电子供体 DMF 向电子受体 CH_nCl_{4-n} 的转移, 其电荷转移量大小与该系列复合物的稳定性次序密切相关. 当卤代甲烷含有 H 原子时, 受电中心是 H 原子而不是 Cl 原子. 形成复合物时, 供电中心 O 与受电中心 H (或 Cl) 之间的距离、酰胺中的 $C=O$ 等键长的变化都存在着与稳定性次序相一致的规律.

参考文献:

- [1] 英柏宁, 宋化灿, 苏镜娱. 电荷转移络合物理论在有机化学中的作用 [J]. 化学通报, 1996 (7): 20~23.
- [2] 云逢存, 吴周新, 陈志行. 电荷转移复合物的量子化学研究 (1) 列-1, 3, 5-三硝基苯与对位取代苯酚钾系 [J]. 化学研究与应用, 1990, 2 (1): 88~90.
- [3] SCHMITT S, BAUMGARTEN M, SIMON J, et al. 2, 4, 4'-8-Tetracyanoazulene: Building Block for "Organic Metals" [J]. Angew Chem Int K, 1998, 37 (8): 1078~1081.
- [4] 彭文烈. 低温有机物二元系固液平衡及溶液中分子间弱相互作用研究 [D]. 广州: 中山大学化学与化学工程学院, 1997.
- [5] CHE G Q, PENG W L, AND CHE B. (Solid+liquid) phase equilibria and solid-compound formation in (trichloromethane + N, N-dimethylformamide, or pyridine, or N, N-dimethylaniline) [J]. J Chem Thermodynamics, 1997, 29: 557~563.
- [6] CHE G Q, PENG W L, CHE B. Solid and liquid phase equilibria in mixtures of N, N-dimethylacetamide with chlorinated hydrocarbons [J]. Chinese Science Bulletin, 1997, 42 (11): 918~922.
- [7] 严继民. 电子施受复合物的量子理论 [J]. 化学通报, 1983, 11: 1~29.
- [8] KOLIMAN P, DEARING A, KOCHANSKI E. Ab initio self-consistent field calculations on I_2-NH_3 [J]. J

Phys Chem, 1982, 86 (9): 1607~1610.

- [9] 余敬曾, 倪健. 氨、甲胺、二甲胺、三甲胺与卤素的电荷转移配合物的量子化学研究 [A] . 见: 庆祝唐敖庆教授执教 50 年学术论文专集 [C], 1990. 182~186.
- [10] FRISCH M J, FRISCH A, FORESMAN J B. Gaussian 94 User' s Reference [M] . Second Printing. USA: Gaussian Inc. 1996.

Charge-transfer Complexes from DMF and CH_nCl_{4-n} with *ab initio* Calculation

ZHENG Kang-cheng^{*}, MAO Shu-cai, YU Xiang-yang, SHEN Yong

Abstract: The study on charge-transfer complexes (considered as super moleculars) from DMF and CH_nCl_{4-n} ($n=0\sim3$) was carried out with *ab initio* calculation at HF/6-31G basis set level by taking G94W package. The regularities of the structural selectivity, the stability, the charge transfer between the donor and acceptor and the change of geometric parameters of the complexes were investigated. The results show that some stable complexes can form from DMF and CH_nCl_{4-n} ($n=0\sim3$) via charge-transfer. The stability of the complexes is regularly in order of DMF-CHCl₃> DMF-CH₂Cl₂> DMF-CH₃Cl> DMF-CCl₄. The results also show that there is an obvious charge-transfer in the process of forming the complexes, and the order of the charge-transfer amounts from DMF to CH_nCl_{4-n} is consistent with the order of the stability. In addition, there are some obvious regularities for the change of the bonding lengths of the complexes. The calculation results can satisfactorily explain some experimental regularities.

Keywords: charge-transfer complex; N, N-dimethylformamide; chloromethane; *ab initio* calculation

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China