

Theoretical Study of Tetrel-Bonding Interactions between H_3XF ($X = Ge, Si$) and Aromatic Ring Compounds

Ruipeng Yan, Ranjing Zhu, Yifan Su, Junlin Li, Yishan Chen*

College of Chemistry and Environmental Science, Qujing Normal University, Qujing Yunnan
Email: *1465702301@qq.com

Received: Apr. 25th, 2019; accepted: May 10th, 2019; published: May 17th, 2019

Abstract

The tetrel-bonding complexes formed between H_3XF ($X = Ge, Si$) and the selected aromatic ring compounds (benzene, pyridine, pyrrole, furan and thiophene) have been investigated by MP2 quantum chemical method. There exist two binding modes for these complexes. The X atoms mainly interact with the carbon atoms of aromatic ring compounds for mode I complexes, while the X atoms mainly interact with the hetero atoms for binding mode II complexes. All the aromatic ring compounds can form mode I complexes with H_3XF , and the order of stability is pyrrole > thiophene > benzene > furan > pyridine. Only three aromatic ring compounds can form mode II complexes with H_3XF , and the order of stability is pyridine > thiophene > furan. All the five mode I complexes are π -type tetrel-bonding complexes, but the mode II complexes are different from each other: the mode II complex of pyridine is n-type complex; the mode II complex of furan is n/π -type complex; and the mode II complex of thiophene is π -type complex.

Keywords

Tetrel Bonding, σ -Hole, MP2, Electrostatic Potential, Interaction Energy

H_3XF ($X = Ge, Si$)与芳香环化合物间硅键作用的理论研究

颜锐朋, 朱冉靖, 苏奕帆, 李俊玲, 陈益山*

曲靖师范学院, 化学与环境科学学院, 云南 曲靖
Email: *1465702301@qq.com

*通讯作者。

文章引用: 颜锐朋, 朱冉靖, 苏奕帆, 李俊玲, 陈益山. H_3XF ($X = Ge, Si$)与芳香环化合物间硅键作用的理论研究[J]. 物理化学进展, 2019, 8(2): 47-58. DOI: 10.12677/japc.2019.82006

摘要

通过量子化学计算方法MP2对 H_3XF ($X = Ge, Si$)和五种芳香环化合物(苯、吡啶、吡咯、呋喃、噻吩)形成的硅键复合物进行了研究。复合物的结合模式可分为两类, 模式I复合物中X主要与芳香环碳原子发生硅键相互作用, 模式II则主要与芳香环杂原子发生硅键相互作用。 H_3XF 与所有芳香环化合物都能形成模式I复合物, 稳定性顺序为: 吡咯 > 噻吩 > 苯 > 呋喃 > 吡啶。 H_3XF 则只能与三种芳香环化合物形成模式II复合物, 稳定性顺序为: 吡啶 > 噻吩 > 呋喃。分析表明模式I复合物均为 π 型硅键, 而模式II复合物则各不同: 吡啶模式II复合物为n型硅键, 呋喃模式II复合物为n/ π 型硅键, 噻吩模式II复合物为 π 型硅键。

关键词

硅键, σ -Hole, MP2, 静电势, 相互作用能

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

超分子化学是研究两种以上的化学物种通过分子间相互作用缔结而成的具有特定结构和功能的分子集聚体的科学。分子间的非共价相互作用又被称为弱相互作用, 在理论和实验方面都是超分子化学研究的核心领域。当前对于超分子体系非共价相互作用的理论和应用研究主要集中在两个方面: 氢键和 σ -hole 相互作用[1]; π 相互作用[2]。氢键和 σ -hole 相互作用可采用通式 $D \cdots X-Y$ 来表达。D 为电子供体, 可以是含有孤对电子或 π 电子的中性分子, 也可以是带有负电荷的阴离子。相较于 X, Y 为具有较强吸电子能力的原子或基团。当 X 为氢原子时, $D \cdots H-Y$ 即为大家所熟知的氢键。氢键是最早实际广泛运用于超分子体系的分子间非共价相互作用。除了作为氢原子外, X 还可以是第 IV、V、VI、VII 主族元素的原子, 统称为 σ -hole 相互作用。

当 X 为第 VII 主族元素的原子时, 此分子间作用被称为卤键。类似于氢键, 卤键也已经作为超分子体系中一种常见的非共价相互作用, 广泛运用于晶体工程[3]和药物设计各领域[4]。当 X 为第 VI 主族元素的原子时, 此分子间作用被称为硫键[5]。当 X 为第 V 主族元素的原子时, 此分子间作用被称为磷键[6][7][8][9]。当 X 为第 IV 主族元素的原子时, 此分子间作用被称为硅键(tetrel bond) [10]。尽管硫键、磷键、硅键存在于分子晶体中的现象发现得较早, 但是早期研究者没有对这些非共价相互作用进行命名, 而且也没有进一步研究这些作用力的本质及其在超分子体系中的应用可能。理论化学以及超分子化学研究群体对这些被重新“发现”的相互作用进行广泛和深入的研究是最近十年的事[1]。

近两年的硅键理论计算研究已有较多发现, 这些研究包括各种电子供体: 含孤对电子的分子[11]、阴离子[12]、烯烃或炔烃[13]、金属氢化物[14]、自由基[15]。但据我们所知, 当前对于芳香环化合物作为电子供体的硅键理论计算研究还未见报道。前面的研究表明芳香环化合物作为电子供体可以有效参与形成卤键[16]和磷键[17], 那芳香环化合物作为电子供体可以有效参与形成硅键吗? 本文通过量子化学计算方法对 H_3XF ($X = Ge, Si$)和五种芳香环化合物(苯、吡啶、吡咯、呋喃、噻吩)可能形成的硅键体系进行研究,

以期进一步加深和扩展对硅键的认识。超分子化学是研究两种以上的化学物种通过分子间相互作用缔结而成的具有特定结构和功能的分子集聚体的科学。分子间的非共价相互作用又被称为弱相互作用，在理论和实验方面都是超分子化学研究的核心领域。当前对于超分子体系非共价相互作用的理论和应用研究主要集中在两个方面：氢键和 σ -hole 相互作用[1]； π 相互作用[2]。氢键和 σ -hole 相互作用可采用通式 $D \cdots X-Y$ 来表达。D 为电子供体，可以是含有孤对电子或 π 电子的中性分子，也可以是带有负电荷的阴离子。相较于 X，Y 为具有较强吸电子能力的原子或基团。当 X 为氢原子时， $D \cdots H-Y$ 即为大家所熟知的氢键。氢键是最早实际广泛运用于超分子体系的分子间非共价相互作用。除了作为氢原子外，X 还可以是第 IV、V、VI、VII 主族元素的原子，统称为 σ -hole 相互作用。

2. 计算方法

采用 MP2 方法和 aug-cc-pVDZ 基组进行结构优化和频率分析，用 aug-cc-pVTZ 基组对优化结构做单点能计算，相互作用能用 Counterpoise 方法[18]做了基组重叠误差(BSSE)矫正。所有上述计算和自然键轨道(NBO)分析[19]用 Gaussian 09 软件[20]完成。静电势图采用 GaussView 绘制[21]，静电势的极大和极小值计算、分子中的原子(AIM)分析[22] [23]、约化密度梯度函数(RDG)分析[24]使用 Multiwfn 软件[25]完成，RDG 填色等值面图采用 VMD 程序[26]进行绘制。

3. 结果与讨论

3.1. 静电势

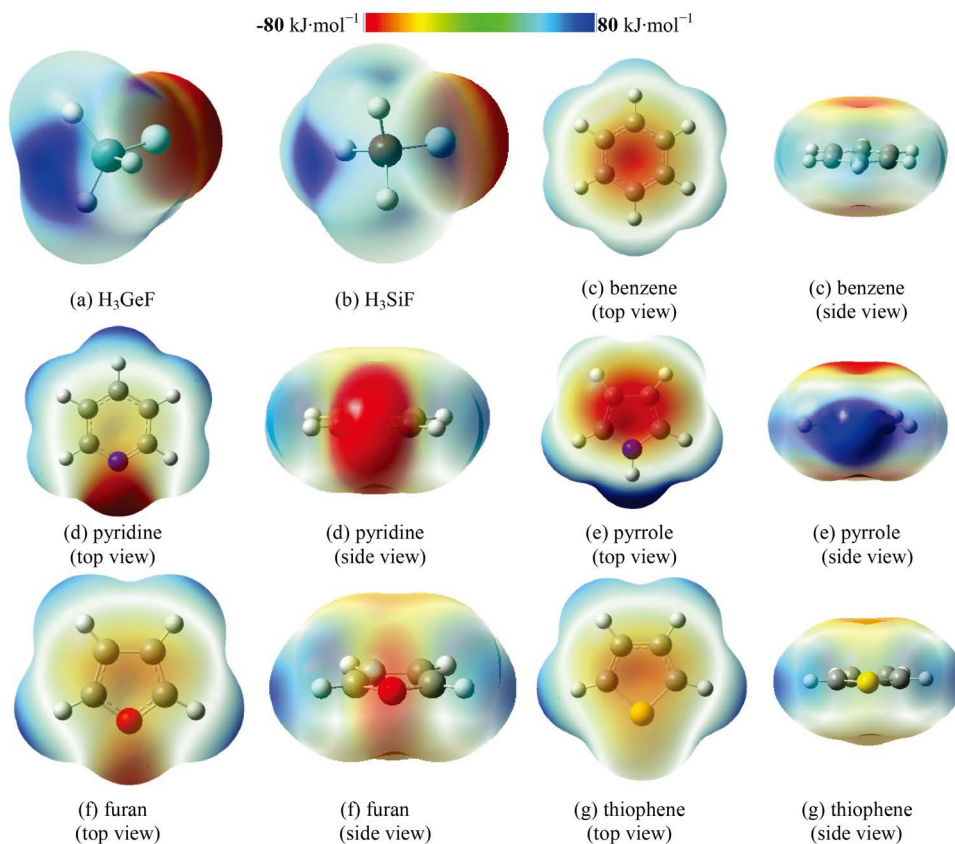


Figure 1. Electrostatic potential surfaces of H_3XF and aromatic ring compounds

图 1. H_3XF 和芳香环化合物的静电势

图 1 显示了 H_3GeF 、 H_3SiF 和芳香环化合物的分子表面静电势图。图 1(a)和图 1(b)分别为 H_3GeF 和 H_3SiF 的静电势图, 由图可看出沿着 F-Ge 和 F-Si σ 键延长线, 在 Ge 和 Si 原子附近存在呈蓝色的正静电势区域(σ -hole)。仔细观察还可发现, H_3GeF 的 σ -hole 区域比 H_3SiF 的 σ -hole 区域大一些, 且颜色深一些。进一步的计算表明 H_3GeF 和 H_3SiF 的 σ -hole 区域最大正静电势值分别为 190 和 173 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

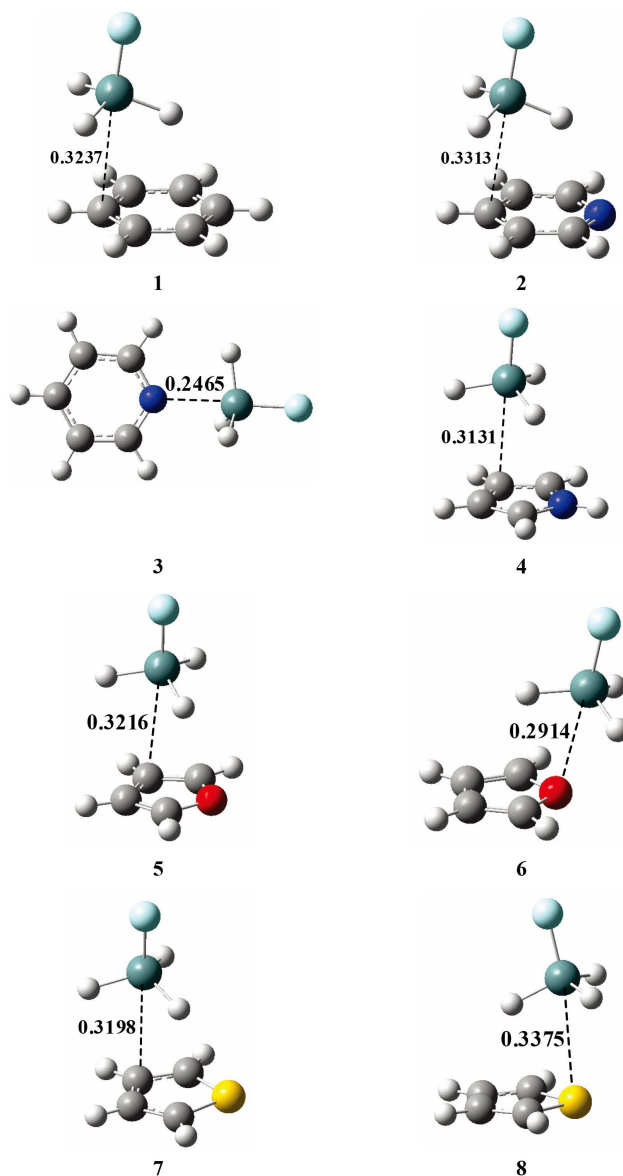


Figure 2. Structures of complexes 1-8
图 2. 复合物 1-8 的结构

五种芳香环化合物的静电势图大体上可分为两类。第一类为苯、吡咯、噻吩, 分别如图 1(c)、图 1(e)、图 1(g)所示。这一类的特点是在芳香环上、下方对称分布着一片呈红色的负静电势区域(来源于芳香环离域 π 电子), 且颜色深度为吡咯 > 苯 > 噻吩, 三者的最小负静电势值分别为 -98 、 -67 、 -64 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。第二类为吡啶和呋喃, 这一类的特点是除了在芳香环上、下方存在负静电势区域外, 在杂原子(N 和 O)附近的环侧面方向还存在另一负静电势区域(来源于芳香环杂原子未参与成键的孤对电子)。吡啶的静电势

如图 1(d)所示, 环侧面(深红色区域)和环上、下方(浅黄色区域)的最小负静电势值相差很大: 分别为 -152 和 $-32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。呋喃的静电势如图 1(f)所示, 环侧面(浅红色区域)和环上、下方(微红色区域)的最小负静电势值则较为接近: 分别为 -77 和 $-60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

Table 1. Structural parameters and interaction energies of complexes

表 1. 复合物的结构参数和相互作用能

Complexes	Binding mode	R_{X-Y}/nm	$\angle\text{FXY}/^\circ$	$\Delta R_{F-X}/\text{nm}$	$\Delta E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1 ($\text{H}_3\text{GeF} + \text{benzene}$)	I	0.3237	177.0	0.0011	-17.38
2 ($\text{H}_3\text{GeF} + \text{pyridine}$)	I	0.3313	178.8	0.0007	-13.81
3 ($\text{H}_3\text{GeF} + \text{pyridine}$)	II	0.2465	179.1	0.0041	-34.19
4 ($\text{H}_3\text{GeF} + \text{pyrrole}$)	I	0.3131	174.4	0.0016	-21.86
5 ($\text{H}_3\text{GeF} + \text{furan}$)	I	0.3216	172.2	0.0011	-16.61
6 ($\text{H}_3\text{GeF} + \text{furan}$)	II	0.2914	175.2	0.0010	-15.17
7 ($\text{H}_3\text{GeF} + \text{thiophene}$)	I	0.3198	172.4	0.0011	-17.96
8 ($\text{H}_3\text{GeF} + \text{thiophene}$)	II	0.3375	172.8	0.0010	-16.35
9 ($\text{H}_3\text{SiF} + \text{benzene}$)	I	0.3280	177.3	0.0006	-15.50
10 ($\text{H}_3\text{SiF} + \text{pyridine}$)	I	0.3347	179.1	0.0003	-12.80
11 ($\text{H}_3\text{SiF} + \text{pyridine}$)	II	0.2367	179.2	0.0035	-34.09
12 ($\text{H}_3\text{SiF} + \text{pyrrole}$)	I	0.3179	174.7	0.0010	-19.44
13 ($\text{H}_3\text{SiF} + \text{furan}$)	I	0.3258	172.3	0.0006	-15.30
14 ($\text{H}_3\text{SiF} + \text{furan}$)	II	0.2939	175.9	0.0005	-14.08
15 ($\text{H}_3\text{SiF} + \text{thiophene}$)	I	0.3240	172.2	0.0006	-16.22
16 ($\text{H}_3\text{SiF} + \text{thiophene}$)	II	0.3387	173.3	0.0006	-14.64

3.2. 结构及其相互作用能

图 2 显示了 H_3GeF 与芳香环化合物形成的 8 个硅键复合物结构(1-8), 这些复合物结构的一些重要结构参数和相互作用能列在表 1 中。 H_3SiF 与芳香环化合物形成的复合物(9-16)的结构参数和相互作用能也列在表 1 中, 仔细观察可以发现 H_3GeF 的 8 个硅键复合物的相互作用能比相应的 H_3SiF 复合物的作用能要大一些(例如结构 1 和 9 的作用能分别为 -17.39 和 $-15.50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 这与我们前面提到的图 1(a)和图 1(b)的静电势分布相一致(H_3GeF 的 σ -hole 区域最大正静电势值要比 H_3SiF 大一些)。由于 H_3SiF 复合物的结构特征和相互作用能变化规律与相应的 H_3GeF 复合物极其相似, 因此下面主要以 H_3GeF 复合物为例进行分析。

为了便于讨论, 先对表 1 中的结构参数进行说明。 R_{X-Y} 为复合物的平衡距离, X 代表 H_3GeF 、 H_3SiF 分子中的 Ge 或 Si, Y 则为芳香环化合物中与 X 距离最近的原子, 图 2 用虚线标出了 8 个 H_3GeF 硅键复合物的 R_{X-Y} 。按照 Y 原子的种类, 可以将复合物的结合模式分为两类: 若 Y 为碳原子, 则命名为结合模式 I; 若 Y 为杂原子(N、O、S), 则命名为结合模式 II。按照结合模式 I 形成的复合物中, Ge 或 Si 主要与碳原子发生硅键相互作用, 模式 II 则主要与杂原子发生硅键相互作用。 $\angle\text{FXY}$ 体现了复合物中硅键作用的方向性。 ΔR_{F-X} 为 H_3GeF 、 H_3SiF 与芳香环化合物形成硅键复合物前后, F-Ge 或 F-Si 的键长改变值。下面我们首先概述 8 个 H_3GeF 硅键复合物结构, 然后再结合静电势对复合物结构和相互作用能进行分析。

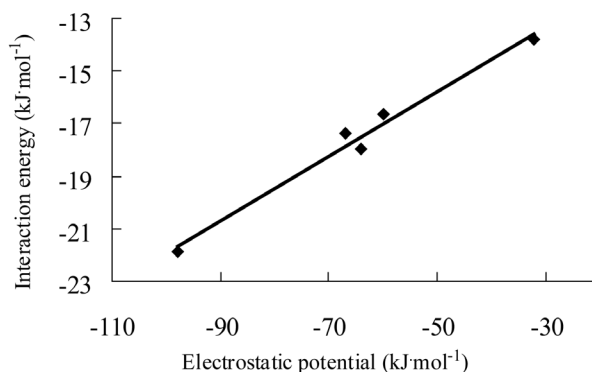


Figure 3. Correlation between the interaction energies of H_3GeF complexes (mode I) and the electrostatic potential of corresponding aromatic ring compounds

图 3. H_3GeF 的模式 I 复合物的结合能与对应的芳香环化合物静电势的相关图

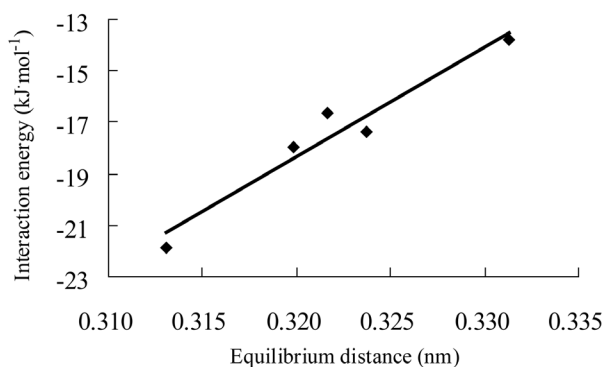


Figure 4. Correlation between the interaction energies of H_3GeF complexes (mode I) and equilibrium distances

图 4. H_3GeF 的模式 I 复合物的结合能与平衡距离的相关图

由于苯只有碳原子而没有杂原子，所以只能按照模式 I 与 H_3GeF 形成硅键复合物(图 2 中的 1)。与苯不同，吡啶可以形成两种模式的复合物(图 2 中的 2 和 3)，模式 II 的复合物(3)中， H_3GeF 处于环的侧面。尽管吡咯与吡啶都是含氮原子的芳香杂环化合物，但吡咯只能形成模式 I 复合物(图 2 中的 4)。与吡啶的状况类似，呋喃也可形成两种模式的复合物(图 2 中的 5 和 6)，但在模式 II 的复合物(6)中， H_3GeF 处于环上方偏外的方向而不是环的侧面。噻吩也可形成两种模式的复合物(图 2 中的 7 和 8)，在模式 II 的复合物(8)中， H_3GeF 处于环上方偏内的方向。

上述结构大多数可以通过芳香环静电势进行合理解释，但是也有一些结构得不到明晰解释：1) 如同下面 NBO 分析一节讨论中所指出的那样，结合模式 I 的电子供体为碳碳 π 键，碳碳 π 键参与构成芳香环离域大 π 键，而离域大 π 键是芳香环上、下方的负静电势区域产生的根源，图 1 显示五种芳香环上、下方都存在负静电势区域，与五种芳香环都能形成模式 I 复合物相一致。2) 如图 1(e)所示，吡咯负静电势区域主要集中于碳原子而不是氮原子，所以吡咯只能形成模式 I 复合物。3) 吡啶在芳香环上、下方和环侧面方向各存在一负静电势区域，故吡啶在这两个方向上分别形成了两种模式的复合物。4) 与吡啶不同，呋喃的模式 II 复合物中， H_3GeF 不在环侧面而在环上方偏外方向，这可能与呋喃两个负静电势区域的最小值差别不大有关(吡啶则有显著差异)， H_3GeF 在呋喃模式 II 复合物中的取向似乎是呋喃两个负静电势区域综合影响的结果。5) 噻吩虽然只有一个负静电势区域，但也存在两种复合物。从上面的分析可以看

到, 静电势虽然对于理解复合物结合模式有很大帮助, 但是单从静电势出发还不能精准预测所有复合物的结构特征。静电势不但能解释复合物结合模式, 静电势的数值还与复合物的相互作用能紧密相关。图 3 显示了 5 个 H_3GeF 模式 I 复合物的结合能与对应的芳香环负静电势区域(环上、下方区域)的最小负静电势值之间呈现明显相关, 线性相关系数 $R^2 = 0.979$ 。

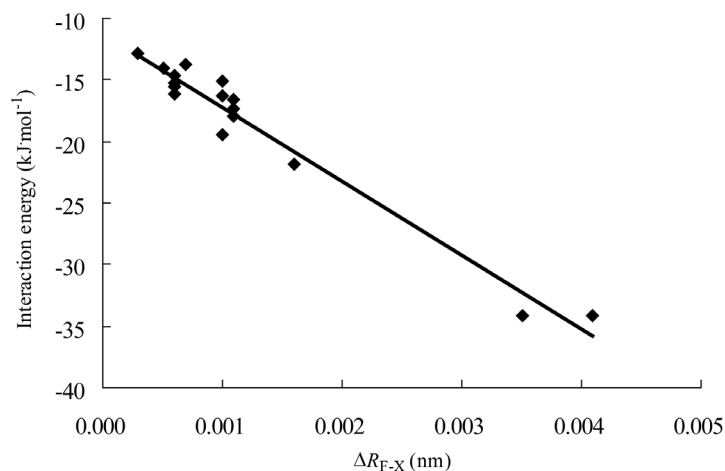


Figure 5. Correlation between the interaction energies of complexes and ΔR_{F-X}

图 5. 复合物的结合能与 ΔR_{F-X} 的相关图

由表 1 所列各复合物相互作用能可看出一些重要结果。 H_3GeF 和 H_3SiF 与五种芳香环化合物形成模式 I 复合物, 稳定性顺序为: 吡咯 > 噻吩 > 苯 > 呋喃 > 吡啶。 H_3GeF 和 H_3SiF 只与三种芳香环化合物形成模式 II 复合物, 稳定性顺序为: 吡啶 > 噻吩 > 呋喃。呋喃和噻吩的两种复合物稳定性顺序为模式 I > 模式 II, 而吡啶的两种复合物稳定性顺序为模式 II > 模式 I。在所有的复合物中, 吡啶模式 II 复合物稳定性最强而吡啶模式 I 复合物稳定性最弱。

16 个复合物的平衡距离在 0.23 至 0.34 nm 之间, 其中两个吡啶模式 II 复合物(3 和 11)的平衡距离明显小于其它复合物, 而它们的结合能明显大于其它复合物。图 4 显示了 5 个 H_3GeF 模式 I 复合物的结合能与对应的平衡距离之间呈现线性相关, $R^2 = 0.937$ 。所有 16 个复合物的 $\angle\text{FX Y}$ 均大于 172° , 表明硅键作用具有接近直线的方向性。复合物的 ΔR_{F-X} 均为正值, 表明 H_3GeF 、 H_3SiF 形成硅键复合物后, F-Ge 或 F-Si 都增长, 其中两个吡啶模式 II 复合物增加值最为显著。图 5 显示了 16 个复合物的结合能与对应的 ΔR_{F-X} 值之间呈现较高线性相关, $R^2 = 0.962$ 。

3.3. NBO、AIM 和 RDG 分析

表 2 列出了 8 个 H_3GeF 复合物的 NBO 分析结果: 复合物的主要供 - 受体轨道及其对应的二阶稳定化能($E^{(2)}$)、Wiberg 键级(WBI)和电荷转移量(q_{CT})。需要说明的是复合物 6 的稳定化能为两组供 - 受体轨道作用值之和, 对于这点我们还会进行详细讨论。所有 8 个复合物的受体轨道均为 $\sigma^*(\text{F-Ge})$, 形成复合物意味着 $\sigma^*(\text{F-Ge})$ 反键轨道会有部分占据, $\sigma(\text{F-Ge})$ 成键轨道削弱, 这与我们前面提到复合物中 F-Ge 都增长相一致。

从表中还可以看出所有模式 I 复合物的供体轨道均为 C=C π 轨道, 而所有模式 II 复合物的供体轨道均为孤对电子, 因此按照 NBO 分析结果, 可笼统的将模式 I 称为 π 型作用, 而将模式 II 称为 n 型作用。但是 NBO 分析是一种定域化的分析, 对于我们本文所涉及到的离域体系还需要结合具体复合物结构进行

分析才能得到准确结果。将复合物 **3** 划为 n 型作用显然是准确的, 因为参与构成复合物的电子是侧面氮原子孤对电子, 而参与形成离域大 π 键的那对电子没有参与构成复合物。但是将复合物 **8** 划为 n 型作用却明显与事实不符, 复合物 **8** 中参与构成复合物的电子是硫原子参与形成离域大 π 键的那对电子, 而侧面的硫原子孤对电子没有参与构成复合物。对于类似于 **8** 这样的复合物结构, 实际文献报道也的确有分歧, 有人将其划为 π 型[16]作用的也有人将其划为 n 型[17]作用。我们认为还是根据实际结构特征将其划为 π 型作用为宜。将噻吩的两种复合物(**7** 和 **8**)都划分为 π 型作用, 也与噻吩的静电势分布一致: 只有源于芳香环离域 π 电子的负静电势区域(环上、下方), 而没有源于未参与成键孤对电子的负静电势区域(环侧面)。

Table 2. NBO analysis results of H_3GeF complexes

表 2. H_3GeF 复合物的 NBO 分析结果

Complexes	Binding mode	Orbital interaction	$E^{(2)}/kJ\cdot mol^{-1}$	WBI	q_{CT}/e
1 (H_3GeF + benzene)	I	$\pi(C=C)\rightarrow\sigma^*(F-Ge)$	10.8	0.0146	0.0128
2 (H_3GeF + pyridine)	I	$\pi(C=C)\rightarrow\sigma^*(F-Ge)$	8.3	0.0104	0.0087
3 (H_3GeF + pyridine)	II	$LP(N)\rightarrow\sigma^*(F-Ge)$	81.5	0.1207	0.0657
4 (H_3GeF + pyrrole)	I	$\pi(C=C)\rightarrow\sigma^*(F-Ge)$	18.7	0.0238	0.0227
5 (H_3GeF + furan)	I	$\pi(C=C)\rightarrow\sigma^*(F-Ge)$	17.7	0.0184	0.0173
6 (H_3GeF + furan)	II	$LP(O)\rightarrow\sigma^*(F-Ge)$	16.1	0.0236	0.0147
7 (H_3GeF + thiophene)	I	$\pi(C=C)\rightarrow\sigma^*(F-Ge)$	14.6	0.0167	0.0179
8 (H_3GeF + thiophene)	II	$LP(S)\rightarrow\sigma^*(F-Ge)$	17.4	0.0358	0.0266

咪喃模式 II 复合物 **6** 的情况更为复杂一些, NBO 分析表明结构 **6** 中, 咪喃环氧原子的两对孤对电子对复合物的形成有大致相当的贡献: 两对孤对电子与 $\sigma^*(F-Ge)$ 作用的二阶稳定化能分别为 8.0 和 8.1 $kJ\cdot mol^{-1}$ 。而结构 **3** 和 **8** 中氮原子和硫原子只有一对孤对电子对复合物的形成有显著贡献。也就是说, 与吡啶和噻吩不同, 咪喃参与形成离域 π 键和未参与成键的孤对电子都对复合物的形成有相当的贡献。因此我们建议将结构 **6** 划分为 n/π 混合型。将复合结构 **6** 归为 n/π 型也与我们前面根据静电势进行分析得到的结果一致: 咪喃两个负静电势区域的最小值差别不大, H_3GeF 在咪喃模式 II 复合物中的取向可能是咪喃两个负静电势区域综合影响的结果。此外, 对比图 1 中复合物结构 **3**、**6**、**8** 的 H_3GeF 取向(环侧面、环上方偏外、环上方偏内)也的确能看出从 n 型到 n/π 型再到 π 型的过渡。

Table 3. AIM analysis results of H_3GeF complexes

表 3. H_3GeF 复合物的 AIM 分析结果

Complexes	Binding mode	$\rho/a.u.$	$\nabla^2 \rho/a.u.$	$H/a.u.$
1 (H_3GeF + benzene)	I	0.0089	0.0239	0.0007
2 (H_3GeF + pyridine)	I	0.0077	0.0215	0.0007
3 (H_3GeF + pyridine)	II	0.0349	0.0954	-0.0041
4 (H_3GeF + pyrrole)	I	0.0115	0.0283	0.0005
5 (H_3GeF + furan)	I	0.0104	0.0261	0.0007
6 (H_3GeF + furan)	II	0.0125	0.0395	0.0003
7 (H_3GeF + thiophene)	I	0.0099	0.0260	0.0007
8 (H_3GeF + thiophene)	II	0.0100	0.0271	0.0008

复合结构 3 的电子密度(ρ)和电子密度的拉普拉斯量($\nabla^2\rho$)均比其它结构明显大很多,这与它的相互作用能明显更大相一致。相互作用能与 $E^{(2)}$ 、WBI 和 q_{CT} 都有一定相关性,线性相关系数 R^2 分别为 0.906、0.861 和 0.901。如图 6、图 7、图 8 所示。

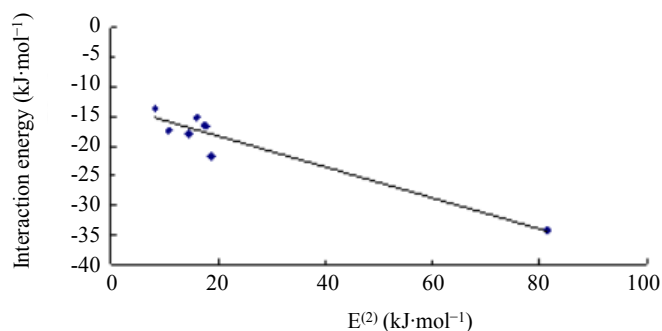


Figure 6. Correlation between the interaction energies of complexes and $E^{(2)}$

图 6. 复合物的结合能与 $E^{(2)}$ 的相关图

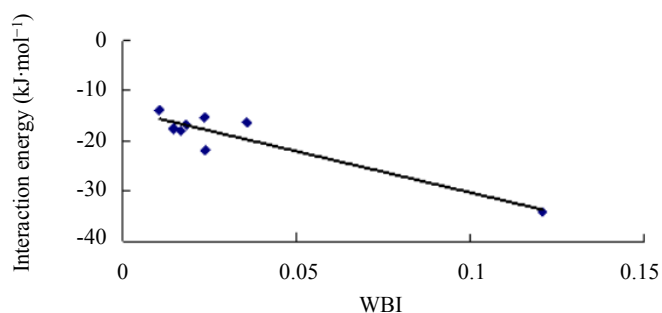


Figure 7. Correlation between the interaction energies of complexes and WBI

图 7. 复合物的结合能与 WBI 的相关图

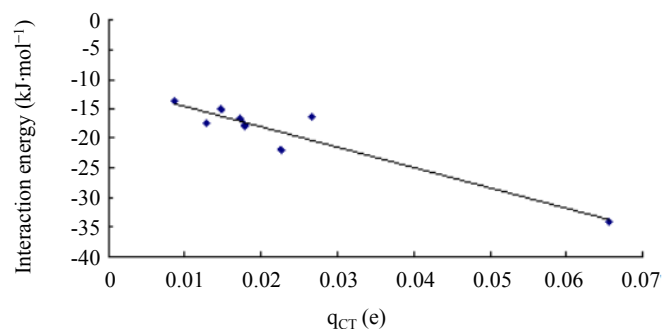


Figure 8. Correlation between the interaction energies of complexes and q_{CT}

图 8. 复合物的结合能与 q_{CT} 的相关图

表 3 列出了 8 个 H_3GeF 复合物的 AIM 分析结果:复合物键临界点的电子密度(ρ)、电子密度的拉普拉斯量($\nabla^2\rho$)和总能量密度(H)。复合物的 ρ 值在 0.007 至 0.035 之间,符合弱相互作用的特征。 ρ 值常用于表征相互作用的强度,对比表 1 和表 3,可以看到相互作用能最大(3)和最小(2)的两个复合物,其 ρ 值也分别为最大和最小。8 个复合物的相互作用能与 ρ 值有一定相关性,线性相关系数 R^2 为 0.889。复

合物的 $\nabla^2\rho$ 值为正, 表明复合物的硅键相互作用属于闭壳层相互作用。8 个复合物中只有结构 **3** 的 H 值为负, 这意味着结构 **3** 的硅键相互作用具有一定共价特征, 这与结构 **3** 具有较大的相互作用能和较短的平衡距离一致。

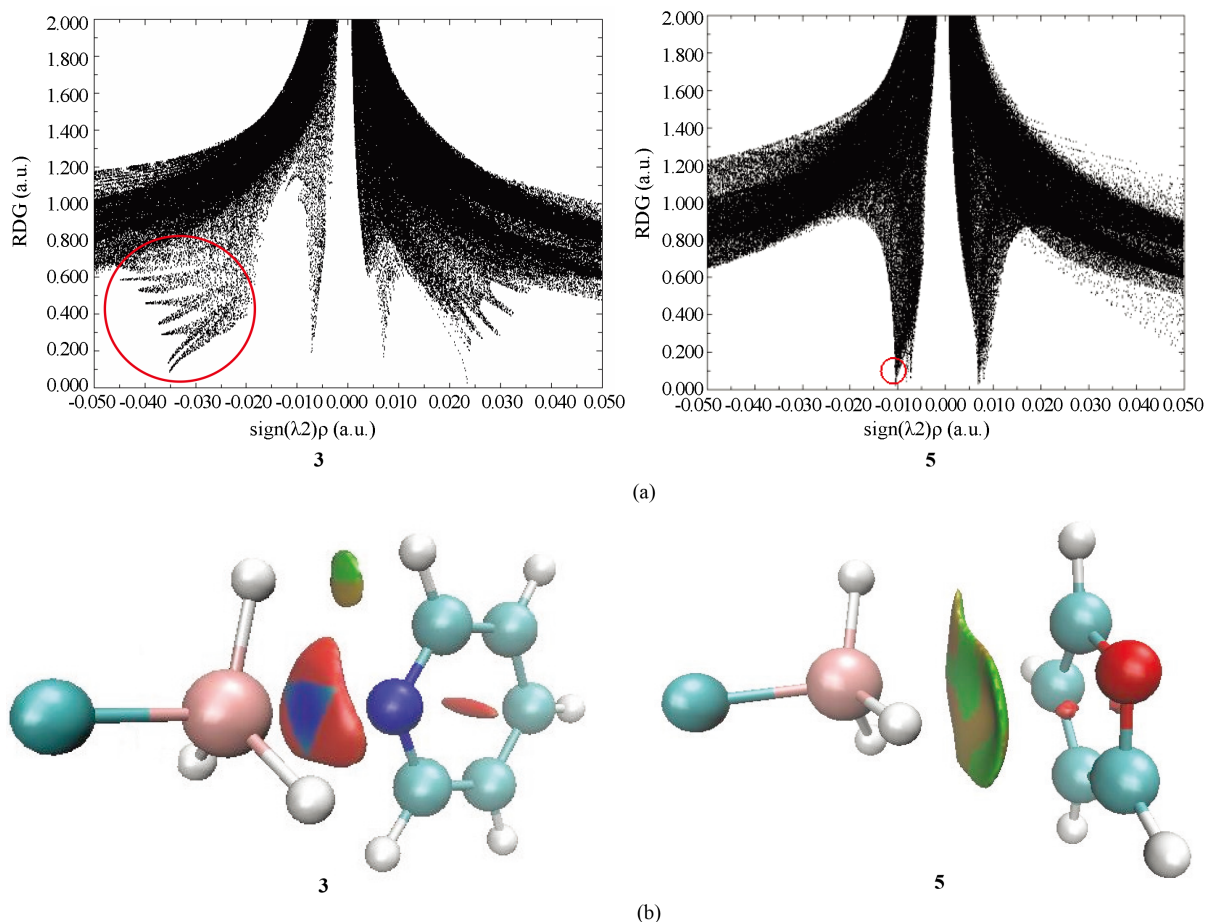


Figure 9. The scatter diagram (a) and color-filled isosurface (b) of RDG analysis for complexes **3** and **5**
图 9. 复合物 **3** 和 **5** 的 RDG 分析散点图(a)和填色等值面图(b)

RDG 分析能形象显示非共价相互作用, 这里我们以复合物结合能较大的 **3** 和复合物结合能较小的 **5** 为例进行说明, 图 9 显示了复合物 **3** 和 **5** 的 RDG 散点图和填色等值面图。RDG 散点图中, 左侧($\text{sign}(\lambda_2)\rho < 0$)突起部分代表非共价相互作用, 且数值越小, 相互作用越强, 右侧($\text{sign}(\lambda_2)\rho > 0$)突起代表排斥作用, 中间突起代表范德华相互作用。图中圈出了代表复合物 **3** 和 **5** 的硅键相互作用的近似区域, 复合物 **3** 在 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 为 -0.02 至 -0.04 a.u. 之间有明显突起, 而复合物 **5** 在 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 为 -0.01 a.u. 处有突起, 表明复合物 **3** 的硅键相互作用强于 **5**, 与它们的相互作用能数值相符。RDG 填色等值面图主要有蓝、绿、红三色, 蓝色意味着较强吸引作用, 绿色意味着较弱吸引作用, 红色意味着较强排斥作用。结构 **3** 在锆原子和氮原子之间存在蓝色区域, 表明此结构中锆原子和氮原子之间有较弱的硅键相互作用, 结构 **5** 在锆原子和碳原子之间主要为绿色区域, 表明此结构中锆原子和碳原子之间有较弱的硅键相互作用。注意复合物 **3** 在蓝色区域外还存在大片红色区域, 意味着有较强排斥作用的存在, 这显然是因为在复合物 **3** 中 H_3GeF 与吡啶分子距离较近的缘故。这些红色区域在复合物 **3** 的散点图中, 则对应着右侧区域那些代表排斥作用的大面积突起。

4. 结论

本文通过量子化学计算方法对 H_3GeF 和 H_3SiF 与五种芳香环化合物形成的硅键体系进行了研究。静电势分析表明 H_3GeF 和 H_3SiF 具有被称为“ σ -hole”的正静电势区域，而五种芳香环化合物则各具有一个或两个负静电势区域。 H_3SiF 复合物的结构特征和相互作用能变化规律与相应的 H_3GeF 复合物相似，但 H_3GeF 复合物的相互作用能比相应的 H_3SiF 复合物略大。复合物的结合模式可分为两类，模式 I 复合物中 Ge 或 Si 主要与碳原子发生硅键相互作用，模式 II 则主要与杂原子发生硅键相互作用。 H_3GeF 和 H_3SiF 与五种芳香环化合物都能形成模式 I 复合物，稳定性顺序为：吡咯 > 噻吩 > 苯 > 呋喃 > 吡啶。 H_3GeF 和 H_3SiF 只可与三种芳香环化合物形成模式 II 复合物，稳定性顺序为：吡啶 > 噻吩 > 呋喃。呋喃和噻吩的两种复合物稳定性顺序为模式 I > 模式 II，而吡啶的两种复合物稳定性顺序为模式 II > 模式 I。在所有的复合物中，吡啶模式 II 复合物稳定性最强而吡啶模式 I 复合物稳定性最弱。通过具体考察复合物结构并结合 NBO 分析，发现所有模式 I 复合物均为 π 型作用，而模式 II 复合物则各不同：吡啶模式 II 复合物为 n 型作用，呋喃模式 II 复合物为 n/π 型作用，噻吩模式 II 复合物为 π 型作用。AIM 分析表明吡啶模式 II 复合物的硅键相互作用具有部分共价特征而其它复合物则无共价特征。RDG 分析形象化的展示了吡啶模式 II 复合物和呋喃模式 I 复合物分别存在较强和较弱的硅键相互作用。

基金项目

云南省大学生创新创业训练计划项目(2077360152)，云南省教育厅科学基金资助项目(2015Y434)。

参考文献

- [1] Politzer, P., Murray, J.S. and Clark, T. (2013) Halogen Bonding and Other σ -Hole Interactions: A Perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 11178-11189. <https://doi.org/10.1039/c3cp00054k>
- [2] Frontera, A., Quiñero, D. and Deyà, P.M. (2011) Cation- π and Anion- π Interactions. *Molecular Sciences*, **1**, 440-459. <https://doi.org/10.1002/wcms.14>
- [3] Metrangolo, P., Meyer, F., Pilati, T., Resnati, G. and Terraneo, G. (2008) Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 6114-6127. <https://doi.org/10.1002/anie.200800128>
- [4] Hernandez, M.Z., Cavalcanti, S.M.T., Moreira, D.R.M., de Azevedo Jr., W.F. and Leite, A.C.L. (2010) Halogen Atoms in the Modern Medicinal Chemistry: Hints for the Drug Design. *Current Drug Targets*, **11**, 303-314. <https://doi.org/10.2174/138945010790711996>
- [5] Wang, W., Ji, B. and Zhang, Y. (2009) Chalcogen Bond: A Sister Noncovalent Bond to Halogen Bond. *The Journal of Physical Chemistry A*, **113**, 8132-8135. <https://doi.org/10.1021/jp904128b>
- [6] Zahn, S., Frank, R., Hey-Hawkins, E. and Kirchner, B. (2011) Barbara Kirchner. *Chemistry—A European Journal*, **17**, 6034-6038. <https://doi.org/10.1002/chem.201002146>
- [7] Li, Q.Z., Li, R., Liu, X.F., Li, W.Z. and Cheng, J.B. (2012) Concerted Interaction between Pnicogen and Halogen Bonds in $\text{XCl-FH}_2\text{P-NH}_3$ ($\text{X} = \text{F, OH, CN, NC, and FCC}$). *ChemPhysChem*, **13**, 1205-1212. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100860>
- [8] Li, Q.Z., Li, R., Liu, X.F., Li, W.Z. and Cheng, J.B. (2012) Pnicogen-Hydride Interaction between FH_2X ($\text{X} = \text{P and As}$) and HM ($\text{M} = \text{ZnH, BeH, MgH, Li, and Na}$). *The Journal of Physical Chemistry A*, **116**, 2547-2553. <https://doi.org/10.1021/jp211435b>
- [9] 刘玉震, 黎安勇. $\text{H}_2\text{XP}\cdots\text{SHY}$ 复合物中磷键与硫键的理论研究[J]. 物理化学学报, 2015, 31(3): 435-440.
- [10] Bauza, A., Mooibroek, T.J. and Frontera, A. (2013) Tetrel-Bonding Interaction: Rediscovered Supramolecular Force? *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 12317-12321. <https://doi.org/10.1002/anie.201306501>
- [11] Dong, W.B., Niu, B.B., Liu, S.F., Cheng, J.B., Liu, S.L. and Li, Q.Z. (2019) Comparison of σ -/ π -Hole Tetrel Bonds between $\text{TH}_3\text{F/F}_2\text{TO}$ and H_2CX ($\text{X} = \text{O, S, Se}$). *ChemPhysChem*, **20**, 627-635.
- [12] Wei, Y.X., Li, Q.Z. and Steve, S. (2018) The π -Tetrel Bond and Its Influence on Hydrogen Bonding and Proton Transfer. *ChemPhysChem*, **19**, 736-743. <https://doi.org/10.1002/cphc.201701136>
- [13] Mo, L.X., Zeng, Y.L., Li, X.Y. and Meng, L.P. (2017) The Enhancing Effects of Molecule X ($\text{X} = \text{PH}_2\text{Cl, SHCl, ClCl}$)

- on Chalcogen-Chalcogen Interactions in Cyclic Trimers $Y\cdots Y\cdots X$ ($Y = \text{SHCl}, \text{SeHCl}$). *International Journal of Quantum Chemistry*, **117**, e25354. <https://doi.org/10.1002/qua.25354>
- [14] Mehdi, D., Esrafil, S.A. and Parisasadat, M. (2018) Anionic Tetrel Bonds: An *Ab Initio* Study. *Chemical Physics Letters*, **691**, 394-400. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.11.051>
- [15] Xu, H.L., Cheng, J.B., Yang, X., Liu, Z.B., Li, W.Z. and Li, Q.Z. (2017) Comparison of σ -Hole and π -Hole Tetrel Bonds Formed by Pyrazine and 1,4-Dicyanobenzene: The Interplay between Anion- π and Tetrel Bonds. *ChemPhys-Chem*, **18**, 2442-2450. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700660>
- [16] Wu, J.Y. (2014) Investigations into the Nature of Halogen- and Hydrogen-Bonding Interactions of Some Heteroaromatic Rings with Dichlorine Monoxide. *Journal of Molecular Modeling*, **20**, 2424. <https://doi.org/10.1007/s00894-014-2424-0>
- [17] 许惠英, 王维, 邹建卫. PH_2X 与五元杂环体系磷键相互作用的理论研究[J]. 化学学报, 2013, 71(8): 1175-1182.
- [18] Boys, S.F. (1970) The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors. *Molecular Physics*, **19**, 553-566. <https://doi.org/10.1080/00268977000101561>
- [19] Reed, A.E., Weinhold, F., Curtiss, L.A. and Pochatko, D.J. (1988) Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint. *Chemical Reviews*, **88**, 899-926. <https://doi.org/10.1021/cr00088a005>
- [20] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., et al. (2009) Gaussian 09. Revision C.01. Gaussian Inc., Wallingford.
- [21] Dennington, R., Keith, T. and Millam, J.S. (2009) GaussView, Version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission.
- [22] Grabowski, S.J. (2001) *Ab Initio* Calculations on Conventional and Unconventional Hydrogen Bonds Study of the Hydrogen Bond Strength. *The Journal of Physical Chemistry A*, **105**, 10739-10746. <https://doi.org/10.1021/jp011819h>
- [23] Scheiner, S., Grabowski, S.J. and Kar, T.J. (2001) Influence of Hybridization and Substitution on the Properties of the $\text{CH}\cdots\text{O}$ Hydrogen Bond. *The Journal of Physical Chemistry A*, **105**, 10607-10612. <https://doi.org/10.1021/jp0131267>
- [24] Johnson, E.R., Keinan, S., Mori-Sánchez, P., Contreras-García, J., Cohen, A.J. and Yang, W.T. (2010) Revealing Noncovalent Interactions. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 6498-6506. <https://doi.org/10.1021/ja100936w>
- [25] Lu, T. and Chen, F.W. (2012) A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, **33**, 580-592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
- [26] Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K. (1996) VMD—Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, **14**, 33-38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2168-6122, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: japc@hanspub.org