

硫叶立德化合物优势构型和键结构的量子拓扑研究

曾艳丽^{a, b} 郑世钧^{*, a} 孟令鹏^{a, *}

(^a 河北师范大学 化学学院计算量子化学研究所 石家庄 050091)

(^b 中国科学院研究生院化学部 北京 100039)

摘要 采用 MP4(SDTQ)/6-311++G(d,p) 和 B3LYP/6-311++G(d,p) 对所选四种化合物进行构型优化,从量子拓扑学的角度对各稳定构型进行电子密度拓扑分析,讨论了 C—S 键的特性. 研究发现:(1) 类硫叶立德自由基 (CHSH₂) 和硫叶立德 (CH₂SH₂) 基态的稳定构型都不具有 C_s 对称性;(2) 类硫叶立德自由基和硫叶立德中 C—S 键的性质类似,硫叶立德中 C—S 键由两个电子形成,类硫叶立德自由基中 C—S 键由一个电子形成,所以前者的 C—S 键性质明显,后者的 C—S 键性质不明显;(3) 类硫叶立德自由基 (CHSH₂) 中单电子 C—S 键中的电子主要在碳原子附近运动,属于单电子 (C—S) 配键,所以其 C—S 键的强度比相应的产物要弱.

关键词 硫叶立德, 类硫叶立德自由基, 电子密度拓扑分析, 化学键

Topological Studies on the C—S Bond of S-Ylide Compounds

ZENG, Yan-Li^{a, b} ZHENG, Shi-Jun^{*, a} MENG, Ling-Peng^a

(^a Institute of Quantum Chemistry at College of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050091)

(^b Department of Chemistry, Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract MP4(SDTQ)/6-311++G(d,p) and B3LYP/6-311++G(d,p) calculations were carried out to optimize the structures of S-ylide compounds. The C—S bond characters were discussed by topological analysis of the electronic density. The following conclusions are drawn: (1) Neither the S-ylide nor the S-ylide-like radical has C_s symmetry. (2) The C—S bond character of S-ylide-like radical is similar to that of S-ylide, there exist C—S bonds in both types of ylide compounds. However, there are two electrons in the C—S bond of S-ylide, while there is only one electron in the C—S bond of S-ylide-like radical. (3) The electron in the C—S bond of S-ylide-like radical appears mainly near the C atom. It has (C—S) bond character, therefore it is weaker than the C—S bond in the corresponding product.

Key words S-ylide, S-ylide-like radical, topological analysis of electronic density, chemical bonds

叶立德 (ylide) 作为一类重要的有机反应中间体,在有机化学的理论和应用上有重要价值,与其反应性能密切相关的叶立德的热力学稳定性以及 C—X (X = P, S) 键的属性研究,始终受到高度重视^[1,2]. 对 C—X (X = P, S) 键的属性,有不同的观点,目前人们对其本质的研究仍有争议. 近 20 年来人们从理论方面对磷叶立德 (CH₂PH₃) 进行了一些研究^[3~7],

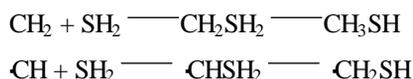
研究发现:它们 C—P 键键长较短^[4~6] (与 CH₃PH₂ 相比);结合能很大 (对 CH₂ 和 PH₃ 而言);C⁻—P⁺ 键的正负电荷相差很大^[4];C—P 键的转动势垒很小^[4,5,7]. 这些特征可以认为是磷叶立德分子结构及电子结构的主要特征. 目前对硫叶立德的理论研究较少. 文献 [8,9] 报道了类硫叶立德自由基 CHSH₂, 它是 CH 自由基与 SH₂ 加成反应的中间体,研究表

* E-mail: sjzheng@mail.hebtu.edu.cn

Received January 28, 2002; revised April 25, 2002; accepted June 1, 2002.

河北省自然科学基金资助项目.

明它在分子结构和电子结构上具有和硫叶立德 (CH_2SH_2) 类似的特征. 所以推测 $\cdot\text{CHSH}_2$ 中 $\text{C}-\text{S}$ 键可能与 CH_2SH_2 中 $\text{C}-\text{S}$ 键的性质类似.



上述两个反应机理我们已经从量子拓扑学角度进行了讨论^[10]. 本文重点讨论硫叶立德 (CH_2SH_2)、类硫叶立德自由基 ($\cdot\text{CHSH}_2$); 另外选取与此中间体相对应的产物 CH_3SH 和 $\cdot\text{CH}_2\text{SH}$ 作为比较对象. 对所选四种化合物进行构型优化和量子化学计算, 进行电子密度拓扑分析, 旨在对硫叶立德化合物和类硫叶立德自由基中 $\text{C}-\text{S}$ 键的性质进行探讨. 计算采用 B3LYP/6-311++G(d,p)//MP4(SDTQ)/6-311++G(d,p). 利用电子密度拓扑分析程序 GIA-91^[11]和 GAUSSIAN-98 程序对优化得到的各稳定构型进行了电子密度拓扑分析.

1 四种化合物的分子构型

本文采用 MP4(SDTQ)/6-311++G(d,p),

B3LYP/6-311++G(d,p)对所讨论的四种化合物构型进行优化. 两种方法优化得到的结果基本一致. MP4(SDTQ)/6-311++G(d,p)的优化结果更接近实验结果. 优化得到的构型如图 1 所示.

文献[3]认为化合物 1A, 1B 的几何构型具有 C_s 对称性, 构型优化采用的是 RHF/3-21G* 和 RHF/6-31G*, 单点计算在 6-31G* 水平上进行. 在文献[3]所给出 1A 构型的基础上, 采用与文献[3]相同的方法和基组 RHF/6-31G* 对构型重新优化并进行振动分析, 发现文献[3]所给出的具有 C_s 对称性 1A 的构型有一个虚频, 为 -260.2 cm^{-1} , 从而说明文献[3]所给 1A 构型不是稳定构型. 对中间体 1A 到产物 1B 这一段历程进行 IRC 计算, 我们发现: (1) 从过渡态到中间体 1A 方向进行反应过程跟踪, 不能得到文献[3]所给出的具有 C_s 对称性的构型, 而得到的是我们给出的 1A 的稳定构型, 进行振动分析没有发现虚频, 证明确实是稳定点. (2) 从过渡态到产物 1B 方向进行反应过程跟踪, 得到化合物 1B 的构型具有 C_s 对称性, 与文献[3]报道的构型基本一致. 优化得到的构型参数列于表 1.

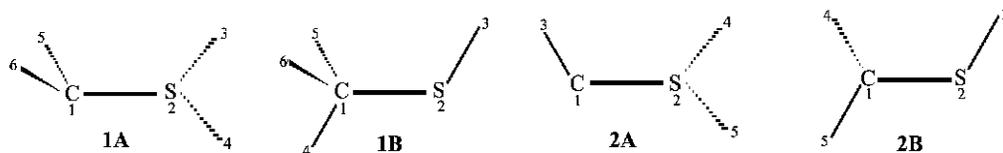


图 1 四种化合物的立体几何构型

Figure 1 Geometry structure of four compounds

表 1 化合物 1A, 2A, 1B, 2B 的主要构型参数

Table 1 Geometry parameters of 1A, 2A, 1B, 2B

1A	MP4	B3LYP	1B	MP4	B3LYP	2A	MP4	B3LYP	2B	MP4	B3LYP
R_{21}	1.678	1.674	R_{21}	1.822	1.835	R_{21}	1.768	1.756	R_{21}	1.736	1.733
				(1.814) ^a							
R_{32}	1.403	1.417	R_{32}	1.338	1.349	R_{31}	1.110	1.106	R_{32}	1.338	1.348
R_{42}	1.350	1.364	R_{41}	1.094	1.090	R_{42}	1.381	1.405	R_{41}	1.083	1.078
R_{51}	1.086	1.081	R_{51}	1.093	1.089	R_{52}	1.341	1.353	R_{51}	1.083	1.079
R_{61}	1.086	1.081									
A_{321}	119.7	118.4	A_{321}	96.1	97.0	A_{312}	103.0	104.1	A_{321}	96.2	97.9
A_{421}	106.0	106.8	A_{412}	106.7	106.1	A_{421}	120.9	121.0	A_{412}	120.7	121.7
A_{512}	118.4	119.9	A_{512}	111.6	111.3	A_{521}	101.6	102.0	A_{512}	116.2	116.7
A_{612}	109.9	111.3									
D_{4213}	-98.8	-98.6	D_{4213}	0.0	0.0	D_{4213}	-61.4	-63.3	D_{4123}	-20.1	-1.4
D_{5124}	-60.9	-58.5	D_{5123}	-61.7	-61.8	D_{5213}	-160.0	-161.9	D_{5123}	179.4	179.9
D_{6124}	170.2	156.3	D_{6123}	61.7	61.8						

R —bond length ($\times 10^{-1}$ nm), A —bond angle ($^\circ$), D —dihedral angle ($^\circ$). ^a Cited from *Structure Data of Free Polyatomic Molecules*, New Series: Vol. /23, (polyatomic molecules), Ed.: Kuchitsu, K., Landolt-Bornstein, 1995.

通过对上述四种化合物优化构型的振动分析结果说明,上述四种优化构型为分子基态稳定构型。1B 有 C_s 对称性,对于 1A, 2A 和 2B,具有 C_s 对称性的构型不是最稳定构型。研究发现:(1) 化合物 2A 的 C—H 键的位置基本上是在化合物 1A 中两条 C—H 键的角平分线的位置,2A 和 1A 中两条 S—H 键的位置变化不大。(2) 在化合物 1A 中,S(2)—H(3) 键明显地比 S(2)—H(4) 键要长一些,而在化合物 2A 中,S(2)—H(4) 键比 S(2)—H(5) 键也明显要长一些。(3) 化合物 1A 中 C—S 键键长比 1B 中 C—S 键键长要短,而化合物 2A 中 C—S 键键长比 2B 中 C—S 键键长却要略长一些。

2 硫叶立德化合物 C—S 键的特性

2.1 四种化合物中 C, S 原子上的积分电荷分布

取 MP4 优化得到的构型,采用 B3LYP/6-311 + G(d, p) 进行单点计算,加关键词 AIM = CHARGE, 得到了 C, S 原子上的积分电荷。从表 2 数据中可以看出:化合物 1A 和 2A 的碳原子上带较多的负电荷,硫原子上带较多的正电荷。对于 1B 和 2B,与 1A 和 2A 相比,碳原子上负电荷要少一些。

表 2 1A~2A, 1B~2B 中 C 和 S 原子上的积分电荷

Table 2 Integral charges on C and S atoms of 1A~2A and 1B~2B

Compound	Charge		Compound	Charge	
	C	S		C	S
1A	-0.3479	0.4303	1B	-0.0703	0.0273
2A	-0.3156	0.3804	2B	-0.2517	0.1654

2.2 四种化合物中 C—S 键的键鞍点处拓扑性质及键特性

采用电子密度拓扑分析程序 GTA-91^[11] 计算得到四种化合物中 C—S 键键鞍点处的拓扑性质,结果列于表 3。

表 3 化合物 1A~2A, 1B~2B 中 C—S 键键鞍点的拓扑性质

Table 3 Topological properties on C—S bond's critical points of 1A~2A, 1B~2B

	Eigen values of Hessian matrix ∇^2				
	1A	0.2185	-0.3453	-0.2513	0.2175
2A	0.1807	-0.2493	-0.2284	0.2618	-0.2159
1B	0.1752	-0.2692	-0.2475	0.2524	-0.2642
2B	0.2041	-0.3322	-0.2702	0.2278	-0.3745

—电子密度; ∇^2 —电子密度的 Laplacian 量; —椭圆度

根据 Bader 等人提出的分子中原子的电子密度拓扑分析理论,一个分子其电子密度分布的拓扑性质取决于电荷密度的梯度矢量场 $\nabla(r)$ 和 Laplacian 量 $\nabla^2(r_c)$ 。一般来讲, (r_c) 越大,该化学键的强度越强。电荷密度的 Laplacian 量 ∇^2 是 (r_c) 的二阶导数,并且有 $\nabla^2 = \nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2$, 此处 ∇_i 为键鞍点处电荷密度的 Hessian 矩阵本征值。如果 Hessian 矩阵的三个本征值为一正两负,记作 $(3, -1)$ 关键点,称为键鞍点(BCP),表明两原子间成键。如果相邻的两个原子之间存在着成键作用,那么一定有一条从键鞍点出发连接两原子的键径存在^[12]。

1A 中 C—S 键键鞍点处的电子密度 ρ 比相应的 1B 中大,说明 1A 中 C—S 键要比 1B 中 C—S 键要强。若键鞍点处电子密度的 Laplacian 量 $\nabla^2(r_c) < 0$, 形成共价键;若 $\nabla^2(r_c) > 0$, 形成离子键。1A 和 1B 中 C—S 键键鞍点处的 Laplacian 量均为负值,说明 1A 和 1B 中的 C—S 键都属于共价键。键的椭圆度越大,键的特性越强。1A 中 C—S 键的椭圆度比相应的 1B 要大得多,1B 中 C—S 键为共价键,而 1A 中 C—S 键除了有 ρ 的成分外,还有较强的键特性,所以 1A 中 C—S 键键长比 1B 中 C—S 键键长要短。综上所述,硫叶立德 1A 中 C—S 键共价性较强,具有明显的键性质。

2A 中 C—S 键键鞍点处的电子密度 ρ 比 2B 中 C—S 键键鞍点处的电子密度 ρ 小一些,说明 2A 中 C—S 键要比 2B 中 C—S 键弱。而 1A 中 C—S 键键鞍点处的电子密度 ρ 分别比相应的 1B 中 C—S 键键鞍点处的电子密度 ρ 要大。这与 1A 中 C—S 键键长分别比相应的 1B 中 C—S 键键长要短,而 2A 中 C—S 键键长比 2B 中 C—S 键键长略长是相对应的。2A 中 C—S 键的椭圆度 σ 比相应的 2B 中要小,说明 2A 中 C—S 键的键特性较弱,而 2B 中 C—S 键的键特性要强一些。

综合以上讨论,得到结论:(1) 2A 的 C—S 键比 2B 中 C—S 键要弱,而 1A 的 C—S 键比 1B 中 C—S 键要强。(2) 硫叶立德 1A 中 C—S 键有较强的键特性,而 2A 中 C—S 键键特性不明显,性质较强。

表 4 中 d_{C-S} 表示 C—S 键的键长, d_{r_c-C} 表示 C—S 键键鞍点到 S 原子的距离, d_{r_c-C} / d_{C-S} 表示 C—S 键键鞍点的位置。如果化合物中 C—S 键的性质不同的话,其键鞍点的位置将发生移动^[4]。表 4 列出的化合物 1A, 2A 的 C—S 键键鞍点的位置只有较小移动,1B, 2B 的 C—S 键键鞍点的位置也只有较小移动,类硫叶立德自由基 2A 中 C—S 键应具有和硫叶

立德 1A 中 C—S 键比较类似的性质但又有区别.

表 4 化合物 1A~2A, 1B~2B 中 C—S 键键鞍点的位置

Table 4 Positions of C—S bond's critical points of 1A~2A and 1B~2B

Compound	d_{C-S}	d_{r_c-C}	$(d_{r_c-C}/d_{C-S}) \times 100\%$
1A	1.678	0.7239	43.14
2A	1.7678	0.7449	42.14
1B	1.8222	0.8622	47.31
2B	1.7361	0.8318	47.91

2.3 系列化合物 C—S 键的定性解释

对 1A, 取 C 原子, S 原子及平分两条 C—H 键的平面为 xy 平面, 对 2A, 取 C, S 及 C—H 键所在平面为 xy 平面, C—S 键轴方向为 x 轴方向, 图 2, 3 分别绘出了 1A, 2A 在 xy , xz 和 yz 平面的 Laplacian 等值线图.

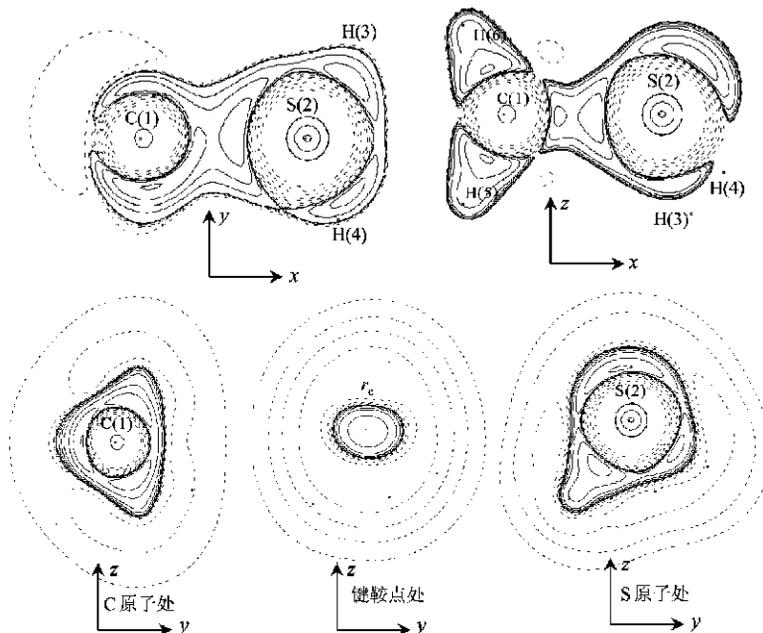
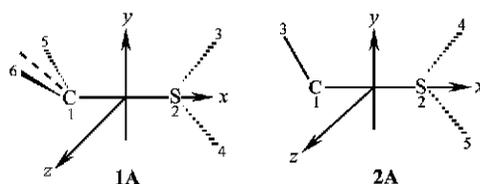


图 2 化合物 1A 电子密度 Laplacian 等值线图

Figure 2 Laplacian of electronic density of 1A

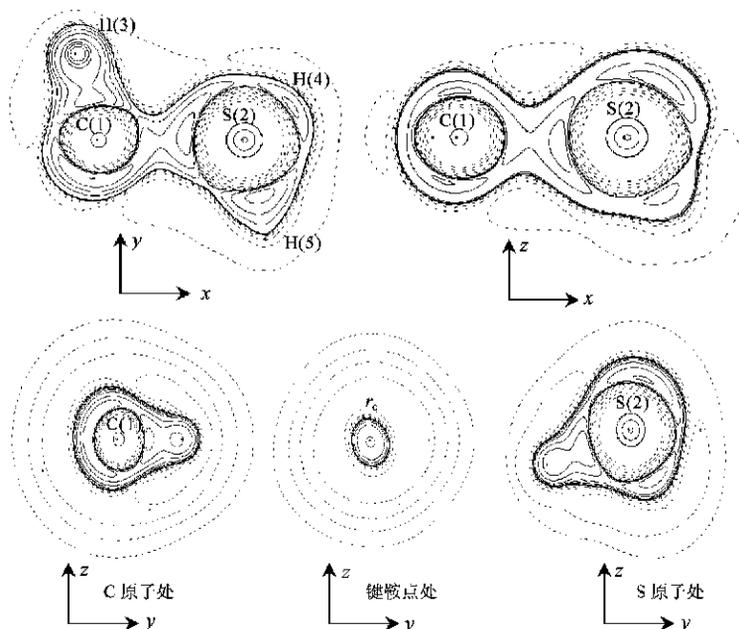


图 3 化合物 2A 电子密度 Laplacian 等值线图

Figure 3 Laplacian of electronic density of 2A

对于开壳层体系,电子总密度 ρ 为 电子密度和 电子密度之和,即 $\rho = \rho + \rho$. 两者之差 $\rho - \rho = \rho$ 称为体系的自旋电子密度. 对于闭壳层体系,体系的 $\rho = 0$,即自旋密度为零. 图 4,5 分别绘出了 2A 和 2B 在 xy , xz 和 yz 平面的自旋电子密度等值线图及自旋电子密度的 Laplacian 等值线图. 对 2B,选 C, S 及 S—H 键所在平面为 xy 平面, C—S 键键轴为 x 轴.

从图 2, 3 可以看到,化合物 1A 和 2A 中的成键情况很相似. 对于化合物 1A,在 xy 平面上碳原子处

与两个氢原子相对的位置有孤对电子;化合物 2A 在 xy 平面碳原子处与氢原子相对的位置也有孤对电子. 从化合物 1A,2A 中硫原子在 yz 平面的 Laplacian 等值线图是非常类似的,可以清楚地看出两条 S—H 键的不同,化合物 1A 中的 S(2)—H(3) 键和化合物 2A 中的 S(2)—H(4) 键的性质相似,化合物 1A 中的 S(2)—H(4) 键和化合物 2A 中的 S(2)—H(5) 键性质相似.

从化合物 2A 的自旋电子密度等值线图及自旋电子密度的 Laplacian 等值线图(图 4)可以清楚地看

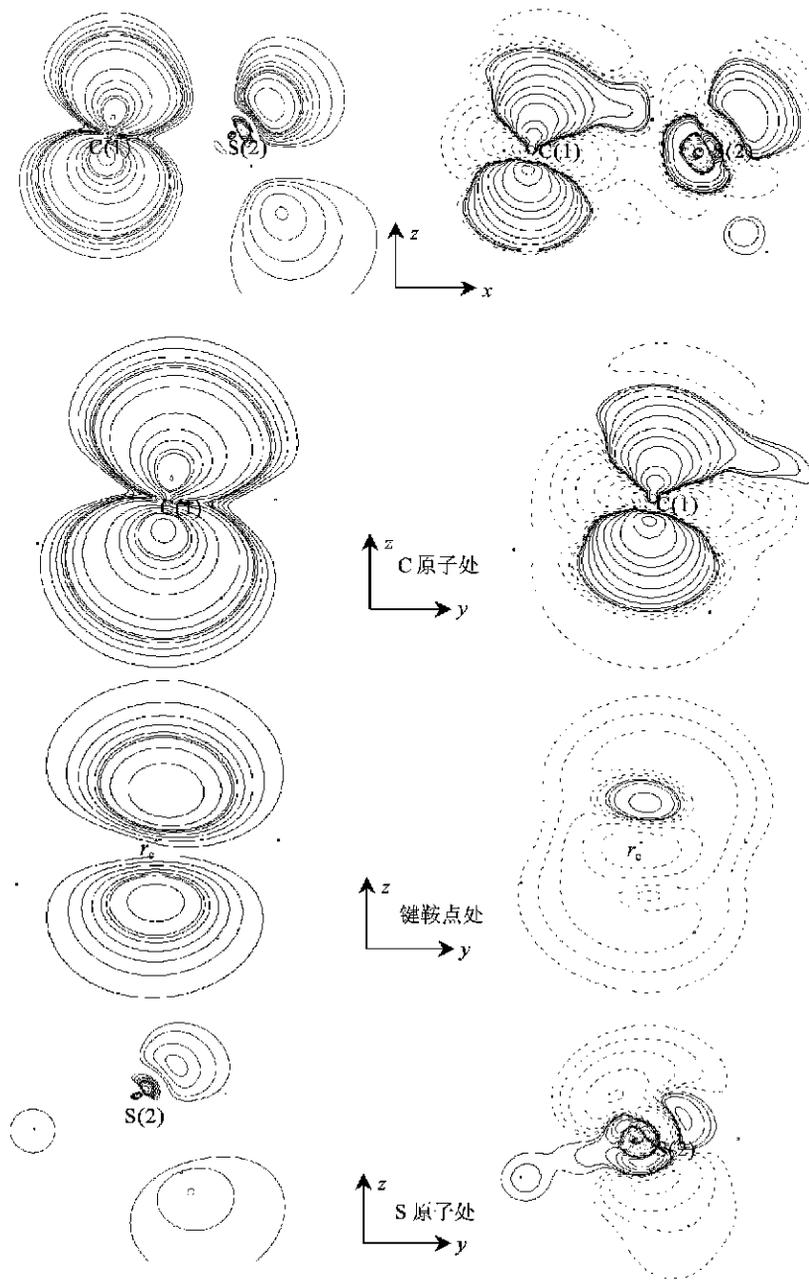


图 4 化合物 2A 自旋电子密度等值线及 Laplacian 等值线图

Figure 4 The contours of spin density and Laplacian of 2A

到键的形成,与化合物 1A 不同的是,化合物 2A 的键是由一个电子来形成的,即为单电子键,所以其椭圆度值很小.这个单电子在碳原子附近,在垂直于 xy 平面的方向上运动.这一点可以从碳原子和硫原子的积分电荷也可以看到,碳原子带有较多的负电荷.从化合物 2A 的自旋电子密度在 xz, yz 平面的等值线图及自旋电子密度的拉普拉斯量等值线图(图 4)也可以直观地看到.由于碳原子处的自旋电子密度很大,硫原子处的自旋电子密度很小,此单电

子键可以看成是由碳原子提供的配键,即 2A 中 C—S 键除了含有成分外,还含有(C—S)配键成分.

化合物 2B 中也有一个自由基电子,但它不只是在碳原子附近运动,在硫原子附近出现的电子密度也比较大.从化合物 2B 的自旋电子密度在 xz, yz 平面等值线图及自旋电子密度的拉普拉斯量等值线图(图 5)可以看到:2B 中碳原子和硫原子间形成了未配对的单电子键.

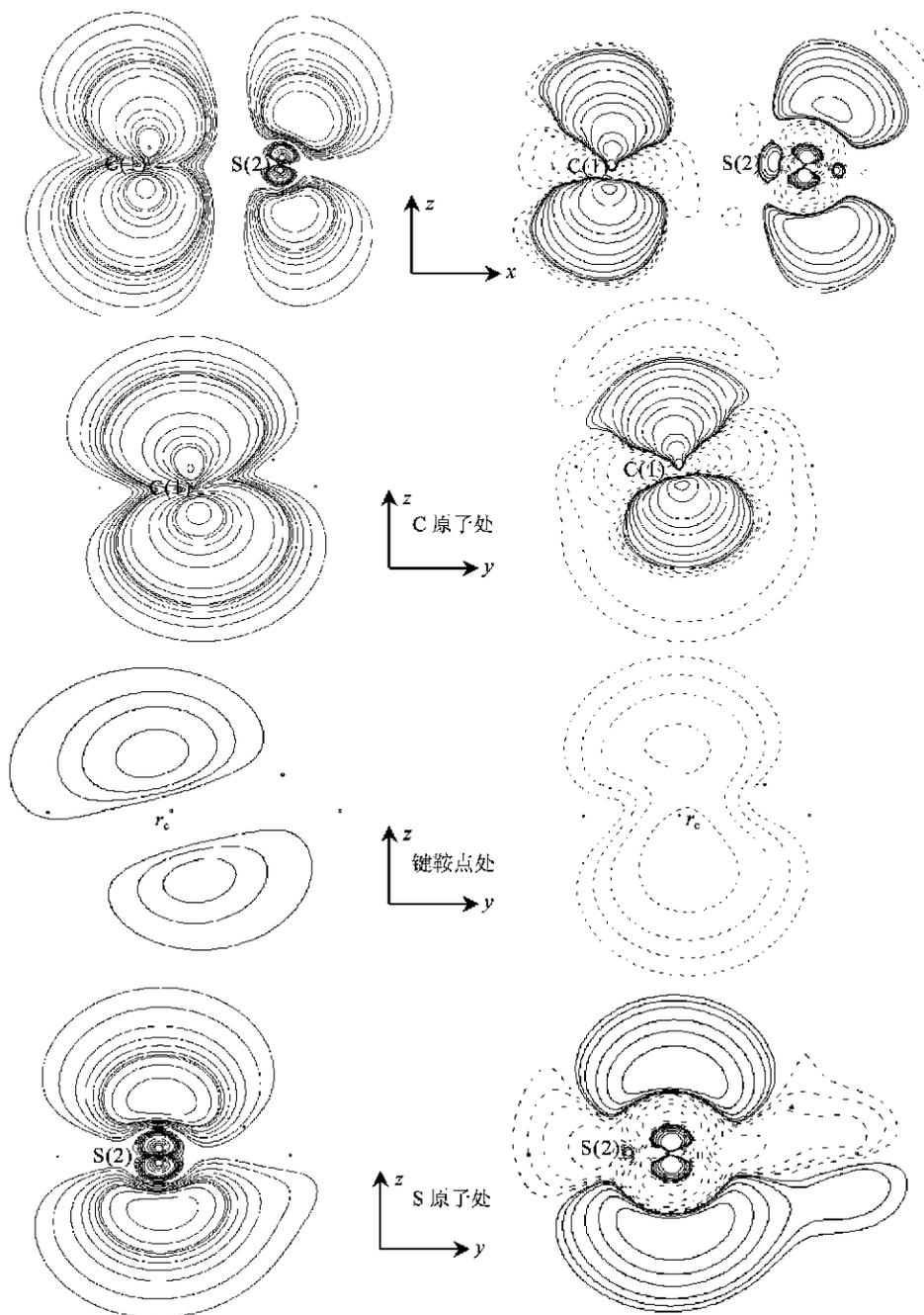


图 5 化合物 2B 自旋电子密度等值线及 Laplacian 等值线图

Figure 5 The contours of spin density and Laplacian of 2B

由于2A中的单电子配键中的电子主要在碳原子附近运动,在硫原子附近出现的几率比较小,所以2A中C—S键的键性质不明显,椭圆度较小.而2B中的单电子键中的电子不只是在碳原子附近运动,在硫原子附近出现的几率也比较大,所以其C—S键的性质比较明显,椭圆度比较大.正因为此,2A中C—S键键长比2B中C—S键键长要略长一些,也解释了化合物2A中C—S键的键鞍点处电荷密度比2B中C—S键的键鞍点处小,即2A中C—S键比2B中C—S键要弱一些的原因.

3 结论

1. 用更精密的方法和更大的基组优化了所讨论四种化合物的构型,发现MP4和DFT方法优化得到的结果基本一致,MP4的优化结果更接近于实验值.指出了与文献[3]所给构型不同之处,指出了其中的错误.得出新结论:其一,2A的构型不具有 C_s 对称性.其二,2A中C—S键键长比2B中C—S键键长要略长一些.

2. 类硫叶立德自由基2A的C—S键的性质和硫叶立德1A的C—S键的性质相似.硫叶立德1A的C—S键含有双电子键,而类硫叶立德自由基2A的C—S键含有单电子键.所以类硫叶立德自由基2A的C—S键强度较硫叶立德1A的C—S键弱,椭圆度较小,性质不明显.

3. 由于类硫叶立德自由基2A中的单电子键中的电子主要在碳原子附近运动,属于单电子(C—S)配键,而2B中的单电子键中的电子不只

是在碳原子附近运动,在硫原子附近出现的几率也比较大.所以类硫叶立德2A的C—S键比相应的产物2B中C—S键要弱.与硫叶立德1A的C—S键比相应的产物1B中C—S键要强有所不同.

References

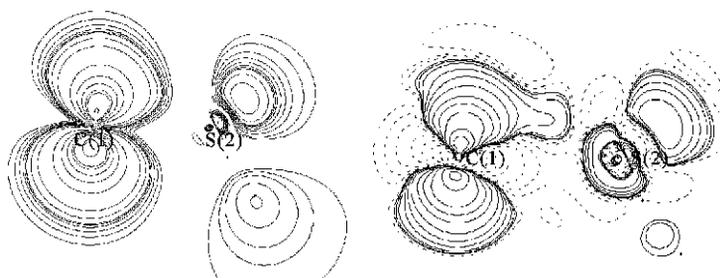
- Schlosser, M.; Jenny, S. B. *Heteroatom Chem.* **1990**, *1*, 151.
- Albright, T. A.; Gordon, D.; Freeman, W. J.; Schweizer, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6249.
- Yates, B. F.; Bouma, W. J.; Radom, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2250.
- Laszlo, N.; Tamas, V.; Jozsef, R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10142.
- Bachrach, S. J. *Org. Chem.* **1992**, *57*, 4367.
- Naito, T.; Nagase, S.; Yamataka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10080.
- Eades, R. A.; Cassman, P. C.; Dixon, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1066.
- Wang, Z.-X.; Huang, M.-B. *Chem. Commun.* **1998**, 905.
- Wang, Z.-X.; Huang, M.-B. *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 265.
- Zeng, Y.-L.; Zheng, S.-J.; Meng, L.-P. *Acta Chim. Sinica* **2001**, *59*(1), 56 (in Chinese). (曾艳丽, 郑世钧, 孟令鹏, 化学学报, **2001**, *59*(1), 56.)
- Zheng, S.-J.; Cai, X.-H.; Meng, L.-P. *QCPE Bull.* **1995**, *15*(2), 25.
- Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*(5), 893.

(A0201286 SHEN, H.; LING, J.)

Topological Studies on the C—S Bond of S-Ylide Compounds

ZENG, Yan-Li; ZHENG, Shi-Jun; MENG, Ling-Peng

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(9), 1564

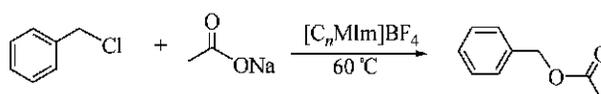


The C—S bond characters in S-ylide-like radical and S-ylide is similar, σ -bonds exist in both types of two ylide compounds. However, there are two electrons in the σ bond of S-ylide, while there is only one electron in the σ bond of S-ylide-like radical.

Catalytic Synthesis of Benzyl Acetate from Sodium Acetate and Benzyl Chloride in Room Temperature Ionic Liquid

GU, Yan-Long; YANG, Hong-Zhou; DENG, You-Quan

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(9), 1571

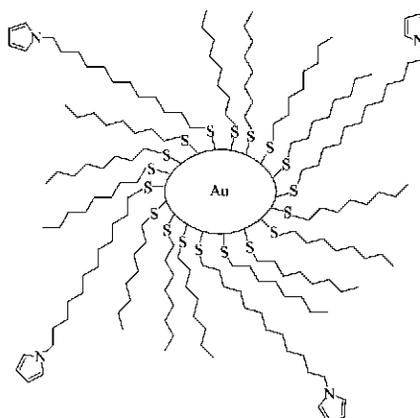


The synthesis of benzyl acetate by sodium acetate and benzyl chloride was investigated in various 1,3-dialkylimidazolium and alkylpyridium ionic liquids at 60 °C. The benzyl acetate yield was as high as 90 % with >99 % purity by using 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid as solvent and catalyst.

NMR Relaxation Times of Alkanethiol Monolayer Self-assembling on Nano-scale Gold Particles

YANG, Xiao-Rong; WANG, Tong-Xin; ZHANG, De-Qing; TANG, Ya-Lin; LI, Li-Pu; HOU, Ke-Yue

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(9), 1575

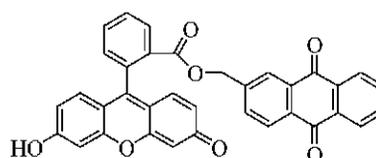


Two kinds of ligands, Py-(CH₂)₁₂SH and CH₃(CH₂)₇₅H as well as their mixtures of different mixing proportion, which self-assembling on nano-scale gold particles are studied by the measurement of NMR relaxation times of protons. NMR relaxation times of four protons at different position versus steric effect and mixing proportion in ligand mixtures are obtained.

Photophysical Properties of Fluorescein Derivatives on TiO₂ Colloid

ZHANG, Hai-Ping; ZHOU, Ya-Lin; ZHANG, Mai-Hua; SHEN, Tao; LI, Yu-Liang; ZHU, Dao-Ben

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(9), 1581



FL-AQ

The interactions of the model compound (FLA) or diad (FL-AQ) and TiO₂ colloids were studied. The mechanism of the photoinduced electron injection was also discussed through ESR spectra.